

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6266322号
(P6266322)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 F 1/32 (2012.01)

G 0 3 F 1/32

G 0 3 F 1/58 (2012.01)

G 0 3 F 1/58

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

C 2 3 C 14/06

A

C 2 3 C 14/06

L

C 2 3 C 14/06

G

請求項の数 14 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-242209 (P2013-242209)
 (22) 出願日 平成25年11月22日(2013.11.22)
 (65) 公開番号 特開2015-102633 (P2015-102633A)
 (43) 公開日 平成27年6月4日(2015.6.4)
 審査請求日 平成27年12月9日(2015.12.9)

(73) 特許権者 000113263
 H O Y A 株式会社
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置製造用の位相シフトマスクブランク、表示装置製造用の位相シフトマスク及びその製造方法、並びに表示装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウェットエッチングにより透明基板上に位相シフト膜パターンが形成されている表示装置製造用の位相シフトマスクを作製するための位相シフトマスクブランクにおいて、

透明基板と、

該透明基板上に形成された位相シフト膜と

を備え、

前記位相シフト膜は、金属とケイ素の比率が、金属：ケイ素 = 1：1以上1：9以下である金属とケイ素と窒素とからなる金属シリサイドの窒化物の金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する積層膜からなり、

前記位相シフト膜は、

波長365nmにおける透過率が、3.5%以上8%以下の範囲であり、

波長365nmにおける位相差が、160度以上200度以下の範囲であり、

波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、5.5%以内であり、

波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率が、5%以上45%以下である

ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項2】

前記金属シリサイド系材料層は、窒素含有量が25原子%以上55原子%以下であるこ

とを特徴とする請求項 1 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 3】

前記位相シフト膜は、

波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、20% 以内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 4】

前記位相シフト膜は、

波長 365 nm において付与される位相差と、波長 436 nm において付与される位相差の差が、30 度以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれかーに記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 5】

前記位相シフト膜は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の、波長に依存する変化量が、5% 以内であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれかーに記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 6】

前記位相シフト膜は、少なくとも一層の金属シリサイド系材料層と、少なくとも一層のクロム系材料層とから構成されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のうちいずれかーに記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 7】

前記位相シフト膜は、前記透明基板側に形成される最下層が、クロム系材料層であることを特徴とする請求項 6 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 8】

前記位相シフト膜は、最上層がクロム系材料層であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 9】

前記クロム系材料層は、クロムの窒化物及びクロムの酸化窒化物のうち少なくとも一種の材料から構成されることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のうちいずれかーに記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 10】

前記金属シリサイド系材料層の膜厚は、前記クロム系材料層の膜厚より大きいことを特徴とする請求項 6 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 11】

前記位相シフト膜上に形成された遮光膜を備えることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のうちいずれかーに記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 12】

表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法において、

請求項 1 乃至 10 のいずれかーに記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上に、レジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、

前記レジストパターンをマスクにして前記位相シフト膜をウェットエッチングして位相シフト膜パターンを形成する位相シフト膜パターン形成工程と

を有することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 13】

表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法において、

請求項 11 記載の位相シフトマスクブランクの遮光膜上に、レジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、

前記レジストパターンをマスクにして前記遮光膜をウェットエッチングして遮光膜パターンを形成する遮光膜パターン形成工程と、

前記遮光膜パターンをマスクにして位相シフト膜をウェットエッチングして位相シフト膜パターンを形成する位相シフト膜パターン形成工程と

10

20

30

40

50

を有することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 1 4】

表示装置の製造方法において、

基板上にレジスト膜が形成されたレジスト膜付き基板に対して、請求項 1 2 又は 1 3 記載の位相シフトマスクの製造方法によって得られた位相シフトマスクを、前記レジスト膜に対向して配置する位相シフトマスク配置工程と、

i 線、h 線及び g 線を含む複合露光光を前記位相シフトマスクに照射して、前記レジスト膜を露光するレジスト膜露光工程と

を有することを特徴とする表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、表示装置製造用の位相シフトマスクブランク、この位相シフトマスクブランクを用いた表示装置製造用の位相シフトマスク及びその製造方法、並びにこの位相シフトマスクを用いた表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液晶表示装置に採用されている方式として、V A (Vertical alignment) 方式や I P S (In Plane Switching) 方式がある。これらの方式により、高精細、高速表示性能、広視野角の液晶表示装置の実現が図られている。これらの方式を適用した液晶表示装置では、透明導電膜を、例えば、フォトリソグラフィ工程によってパターンニングして、ラインアンドスペースパターンの画素電極を形成することによって、応答速度、視野角を改善することができる。最近では、応答速度及び視野角の更なる向上や、液晶表示装置の光利用効率の向上、すなわち、液晶表示装置の低消費電力化やコントラスト向上の観点から、ラインアンドスペースパターンのピッチ幅の微細化が求められている。例えば、ラインアンドスペースパターンのピッチ幅を 6 μm から 5 μm へ、さらに 5 μm から 4 μm へと狭くすることが望まれている。

20

【0003】

また、液晶表示装置や有機 E L 表示装置の製造の際には、必要なパターンニングが施された、複数の導電膜や絶縁膜を積層することによってトランジスタなどの半導体素子を形成する。その際、積層される個々の膜のパターンニングにも、フォトリソグラフィ工程を利用することが多い。例えば、これらの表示装置に用いられる薄膜トランジスタや L S I には、フォトリソグラフィ工程によって、絶縁層にコンタクトホールを形成し、上層のパターンと下層のパターンとを接続する構成を有するものがある。最近では、このような表示装置において、明るく、精細な像を、十分な動作速度を持って表示し、かつ、消費電力を低減させるニーズが高まっている。こうした要求を満たすために、表示装置の構成素子を、微細化し、高集積化することが求められている。例えば、コンタクトホールの径を 3 μm から 2 . 5 μm 、2 μm 、1 . 5 μm へと小さくすることが望まれている。

30

【0004】

このような背景から、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホールの微細化に対応できる表示装置製造用のフォトマスクが望まれている。

40

【0005】

ラインアンドスペースパターンやコンタクトホールの微細化を実現するに当たり、従来のフォトマスクでは、表示装置製造用の露光機の解像限界が 3 μm であるため、十分な工程尤度 (Process Margin) なしに、解像限界に近い最小線幅の製品を生産しなければならない。このため、表示装置の不良率が高くなる問題があった。

【0006】

例えば、コンタクトホールを形成するためのホールパターンを有するフォトマスクを使用し、これを被転写体に転写することを考えた場合、直径が 3 μm を超えるホールパターンであれば従来のフォトマスクで転写することができた。しかしながら、直径が 3 μm 以

50

下のホールパターン、特に、直径が $2.5\mu\text{m}$ 以下のホールパターンを転写することは非常に困難であった。直径が $2.5\mu\text{m}$ 以下のホールパターンを転写するためには、例えば高NAを持つ露光機へ転換することも考えられるが、大きな投資が必要となる。

【0007】

そこで、解像度を向上させて、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホールの微細化に対応するため、表示装置製造用のフォトマスクとして、位相シフトマスクが注目されている。

【0008】

最近、液晶表示装置製造用のフォトマスクとして、クロム系位相シフト膜を備えた位相シフトマスクが開発された。

10

特許文献1には、透明基板と、透明基板上に形成された遮光層と、遮光層の周囲に形成され、 300nm 以上 500nm 以下の波長領域のいずれかの光に対して 180 度の位相差をもたせることが可能な酸化窒化クロム系材料からなる単層の位相シフト層とを備えたハーフトーン型位相シフトマスクが記載されている。この位相シフトマスクは、透明基板上の遮光層をパターンニングし、遮光層を被覆するように位相シフト層を透明基板上に形成し、位相シフト層上にフォトレジスト層を形成し、フォトレジスト層をフォトリソグラフィ工程において露光及び現像することでレジストパターンを形成し、レジストパターンをエッチングマスクとして位相シフト層をパターンニングすることにより製造される。

尚、この単層のクロム系位相シフト層は、窒素(N_2)ガスと二酸化炭素(CO_2)ガスを含む混合ガスからなるスパッタガス雰囲気中で成膜される(特許文献1の図2のサンプルNo.1~5を参照)。このため、当該位相シフト層は、クロム酸化窒化物(CrON)のみならず、クロム酸化炭化窒化物(CrOCN)から形成される場合もあると推定される。

20

【0009】

このような位相シフトマスクは、種々の露光機から出力される、様々な波長の露光光を受ける。

【0010】

例えば、液晶表示装置製造用の位相シフトマスクの場合、フォトリソグラフィ工程に使用される露光機として、例えば、i線(365nm)、h線(405nm)及びg線(436nm)にそれぞれピーク強度をもつ複合光を出力する光源(超高圧UVランプ)を備えたものが知られている。例えば、近年の液晶表示装置の大型化に伴ってサイズが拡大しつつあるマザーガラス基板の主表面上に位相シフトマスクのマスクパターンを転写する場合の露光光として、その複合光を用いると、光量を稼ぐことができ、タクトタイムの短縮化を図ることが可能となる。

30

【0011】

また、一般に、ある波長の光において、ある程度の透過率を示す膜は、その透過率を含む光学特性が波長に依存して変化すること、すなわち波長依存性をもつことが知られている。

位相シフト膜は、露光光の位相を変える性質を有する膜であるから、その性質上、その露光光において、ある程度の透過率を示す。このため、上記知見によれば、位相シフト膜は、露光光における透過率、反射率及び位相差に波長依存性が存在することになる。

40

そして特許文献2では、位相差偏差や透過率偏差を抑えた位相シフト膜を有するフォトマスクが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2011-13283号公報

【特許文献2】特開2012-230379号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 3 】

しかし、上述の特許文献 1、2 に具体的に記載されている位相シフト膜は、いずれも単層のクロム系位相シフト膜の場合であった。したがって、このような位相シフト膜材料により得られる位相シフトマスクを用いて、例えば、コンタクトホール径が $2.5\ \mu\text{m}$ や $2\ \mu\text{m}$ といった微細なパターンを転写する場合に、露光光における透過率等の波長依存性が十分でなかったり、または、位相シフト膜パターンの断面形状が垂直化できないことにより、解像性が十分に得られないという問題があった。

また、マスク作製の描画機や、表示装置製造時に使用される露光機には、マスクに設けられたアライメントマークを認識するためにアライメント用光源が備えられている。アライメント光として、例えば、波長 $365\sim700\text{nm}$ の光が使用されるが、そのアライメント光における透明基板とアライメントマークとの透過率の差を利用して、アライメントマークを検知する。アライメント光（波長 $365\sim700\text{nm}$ ）における透過率の差が大きいほど、アライメントの認識が容易となり、アライメント精度が向上するため、位相シフトマスクの取扱い性を向上させることが可能となる。しかし、上述の特許文献 1、2 の位相シフトマスクは、取扱い性において必ずしも十分な特性を有していると言えなかった。

また、マスク検査装置として、例えば、波長 365nm 又は 546nm の光を出力する光源を備えたものが知られている。そのマスク検査装置の検査光における透明基板とマスクパターンとの反射率の差や透過率の差を利用して、マスクパターンを識別するものが知られている。このようなマスク検査装置を用いると、例えば、マスクパターンの形状不良欠陥や、マスクパターン上の付着異物の有無を把握することが可能となる。しかし、上述の特許文献 1、2 の位相シフトマスクは、マスク検査における位相シフト膜の光学特性として必ずしも十分な特性を有しているとは言えなかった。

【 0 0 1 4 】

このため、本発明は、上述した問題点に鑑みてなされたものであり、露光光に対する各光学特性の波長依存性が抑制された光学特性を示す位相シフト膜を備えた、表示装置製造用の位相シフトマスクブランク、この位相シフトマスクブランクを用いた位相シフトマスク及びその製造方法、並びにこの位相シフトマスクを用いた表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

上述した課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

【 0 0 1 6 】

（構成 1）表示装置製造用の位相シフトマスクブランクにおいて、

透明基板と、

該透明基板上に形成された位相シフト膜と

を備え、

前記位相シフト膜は、金属とケイ素と、窒素及び / 又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜からなり、

前記位相シフト膜は、

波長 365nm の光における透過率が、 3.5% 以上 8% 以下の範囲であり、

波長 365nm の光における位相差が、 160 度以上 200 度以下の範囲であり、

波長 365nm 以上 436nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、 5.5% 以内である

ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【 0 0 1 7 】

（構成 2）前記位相シフト膜は、

波長 365nm 以上 700nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、 20% 以内であることを特徴とする構成 1 記載の位相シフトマスクブランク。

【 0 0 1 8 】

(構成 3) 前記位相シフト膜は、

波長 365 nm において付与される位相差と、波長 436 nm において付与される位相差の差が、30 度以下である

ことを特徴とする構成 1 又は 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【0019】

(構成 4) 前記位相シフト膜は、

波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率が、5%以上 45%以下であることを特徴とする構成 1 乃至 3 のうちいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

【0020】

10

(構成 5) 前記位相シフト膜は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の、波長に依存する変化量が、5%以内であることを特徴とする構成 4 記載の位相シフトマスクブランク。

【0021】

(構成 6) 前記位相シフト膜は、少なくとも一層の金属シリサイド系材料層と、少なくとも一層のクロム系材料層とから構成されることを特徴とする構成 1 乃至 5 のうちいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

【0022】

(構成 7) 前記金属シリサイド系材料層は、金属シリサイドの窒化物、金属シリサイドの酸化物、金属シリサイドの酸化窒化物、金属シリサイドの炭化窒化物、金属シリサイドの酸化炭化物、及び、金属シリサイドの酸化炭化窒化物のうち少なくとも一種の材料から構成されることを特徴とする構成 1 乃至 6 のうちいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

20

【0023】

(構成 8) 前記クロム系材料層は、クロムの窒化物、クロムの酸化物、クロムの炭化物、クロムの酸化窒化物、クロムの炭化窒化物、クロムの酸化炭化物、及び、クロムの酸化炭化窒化物のうち少なくとも一種の材料から構成されることを特徴とする構成 6 記載の位相シフトマスクブランク。

【0024】

(構成 9) 前記金属シリサイド系材料層の膜厚は、前記クロム系材料層の膜厚より大きいことを特徴とする構成 6 記載の位相シフトマスクブランク。

30

【0025】

(構成 10) 前記位相シフト膜上に形成された遮光膜を備えることを特徴とする構成 1 乃至 9 のうちいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

【0026】

(構成 11) 表示装置製造用の位相シフトマスクにおいて、

透明基板と、

該透明基板上に形成された位相シフト膜パターンと

を備え、

前記位相シフト膜パターンは、金属とケイ素と、窒素及び / 又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜からなり、

40

前記位相シフト膜パターンは、

波長 365 nm の光における透過率が、3.5%以上 8%以下の範囲であり、

波長 365 nm の波長光における位相差が、160 度以上 200 度以下の範囲であり、

、

波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、5.5%以内である

ことを特徴とする位相シフトマスク。

【0027】

50

(構成 12) 前記位相シフト膜パターンは、

波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、20% 以内であることを特徴とする構成 11 記載の位相シフトマスク。

【0028】

(構成 13) 前記位相シフト膜パターンは、

波長 365 nm において付与される位相差と、波長 436 nm において付与される位相差の差が、30 度以下であることを特徴とする構成 11 又は 12 記載の位相シフトマスク。

【0029】

(構成 14) 前記位相シフト膜パターンは、

波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率が、15% 以上 30% 以下であることを特徴とする構成 11 乃至 13 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【0030】

(構成 15) 前記位相シフト膜パターンは、

波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の、波長に依存する変化量が、5% 以内であることを特徴とする構成 14 記載の位相シフトマスク。

【0031】

(構成 16) 前記位相シフト膜パターン上に形成された遮光膜パターンを備えることを特徴とする構成 11 乃至 15 のうちいずれかに記載の位相シフトマスク。

【0032】

(構成 17) 前記位相シフト膜パターンの下に形成された遮光膜パターンを備えることを特徴とする構成 11 乃至 16 のうちいずれかに記載の位相シフトマスク。

【0033】

(構成 18) 表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法において、

構成 1 乃至 9 のいずれかに記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上に、レジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、

前記レジストパターンをマスクにして前記位相シフト膜をウェットエッチングして位相シフト膜パターンを形成する位相シフト膜パターン形成工程と

を有することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【0034】

(構成 19) 表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法において、

構成 10 記載の位相シフトマスクブランクの遮光膜上に、レジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、

前記レジストパターンをマスクにして前記遮光膜をウェットエッチングして遮光膜パターンを形成する遮光膜パターン形成工程と、

前記遮光膜パターンをマスクにして位相シフト膜をウェットエッチングして位相シフト膜パターンを形成する位相シフト膜パターン形成工程と

を有することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【0035】

(構成 20) 表示装置の製造方法において、

基板上にレジスト膜が形成されたレジスト膜付き基板に対して、構成 11 乃至 17 のうちいずれかに記載の位相シフトマスク、又は、構成 18 又は 19 記載の位相シフトマスクの製造方法によって得られた位相シフトマスクを、前記レジスト膜に対向して配置する位相シフトマスク配置工程と、

i 線、h 線及び g 線を含む複合露光光を前記位相シフトマスクに照射して、前記レジスト膜を露光するレジスト膜露光工程と

を有することを特徴とする表示装置の製造方法。

【発明の効果】

【0036】

上述したように、本発明に係る表示装置製造用の位相シフトマスクブランクによれば、

10

20

30

40

50

透明基板と、該透明基板上に形成された位相シフト膜とを備えている。位相シフト膜は、金属とケイ素と、窒素及び／又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜からなる。位相シフト膜は、波長 365 nm の光における透過率が 3.5 % 以上 8 % 以下の範囲であり、波長 365 nm の光における位相差が 160 度以上 200 度以下の範囲であり、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が 5.5 % 以内である。このような位相シフト膜は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲の光における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示す。

このため、当該波長範囲の露光光を受けた際に、位相シフト効果を十分に発揮でき、解像度の向上を図ることができる位相シフト膜を備えた位相シフトマスクブランクを得ることができる。また、パターン境界部分の光強度傾斜を強くし、解像度を向上させ、良好な CD 特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる位相シフト膜パターンへのパターンニングが可能な位相シフト膜を備えた位相シフトマスクブランクを得ることができる。

10

【0037】

また、本発明に係る表示装置製造用の位相シフトマスクによれば、透明基板と、該透明基板上に形成された位相シフト膜パターンとを備えている。位相シフト膜パターンは、金属とケイ素と、窒素及び／又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜からなる。位相シフト膜パターンは、波長 365 nm の光における透過率が 3.5 % 以上 8 % 以下の範囲であり、波長 365 nm の光における位相差が 160 度以上 200 度以下の範囲であり、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が 5.5 % 以内である。このような位相シフト膜パターンは、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲の光における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示す。

20

このため、当該波長範囲の露光光を受けた際に、位相シフト効果を十分に発揮でき、パターン境界部分の光強度傾斜を強くすることができ、良好な CD 特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる位相シフト膜パターンを備えた位相シフトマスクを得ることができる。この位相シフトマスクは、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホールを微細化に対応することができる。

【0038】

30

また、本発明に係る表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法によれば、上述した位相シフトマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造する。このため、露光光に対する波長依存性が抑制された光学特性を示す位相シフト膜パターンを備えた位相シフトマスクを製造することができる。この位相シフトマスクによれば、位相シフト効果を十分に発揮でき、パターン境界部分の光強度傾斜を強くことができ、良好な CD 特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる。

【0039】

また、本発明に係る表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法によれば、上述した位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上に形成された遮光膜を備えた位相シフトマスクブランクを用いて、位相シフト膜パターン上に形成された遮光膜パターンを備えた位相シフトマスクを製造する。このため、露光光に対する波長依存性が抑制された光学特性を示す位相シフト膜パターンを備えた位相シフトマスクを製造することができる。この位相シフトマスクによれば、位相シフト効果を十分に発揮でき、遮光膜パターンが積層していない位相シフト膜パターンのパターン境界部分の光強度傾斜を強くことができ、良好な CD 特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる。

40

【0040】

また、本発明に係る表示装置の製造方法によれば、上述した位相シフトマスクまたは上述した位相シフトマスクの製造方法によって得られた位相シフトマスクを用いて表示装置を製造することで、微細なラインアンドスペースパターンやコンタクトホールを有する表示装置を製造することができる。さらに、表示装置のラインアンドスペースパターンやコン

50

タクトホールの正確な位置合わせが可能となり、表示装置の製造歩留りも向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の実施の形態1による表示装置製造用の位相シフトマスクブランクの構成を示す断面図である。

【図2】本発明の実施の形態2による表示装置製造用の位相シフトマスクの構成を説明するための断面図である。

【図3】位相シフトマスクブランクを使用した位相シフトマスクの製造方法を説明するための工程図である。

10

【図4】位相シフトマスクブランク（実施例1、2、5、6及び9、比較例1及び2）の各位相シフト膜の透過率スペクトルである。

【図5】位相シフトマスクブランク（実施例3、4、7、8及び9、比較例1及び2）の各位相シフト膜の透過率スペクトルである。

【図6】位相シフトマスクブランク（実施例1、2、5、6及び9、比較例1及び2）の各位相シフト膜の反射率を示す反射率スペクトルである。

【図7】位相シフトマスクブランク（実施例3、4、7、8及び9、比較例1及び2）の各位相シフト膜反射率を示す反射率スペクトルである。

【図8】位相シフトマスクブランクの位相シフト膜の光学特性を示す表である。

【図9】位相シフトマスク（実施例1、3、7及び9、比較例2）を通過した光の空間像のシミュレーション結果（光強度分布）である。

20

【図10】位相シフトマスク（実施例2、4、6及び8、比較例1）を通過した光の空間像のシミュレーション結果（光強度分布）である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下、本発明の実施の形態に係る表示装置製造用の位相シフトマスクブランク、この位相シフトマスクブランクを用いた表示装置製造用の位相シフトマスク及びその製造方法、並びにこの位相シフトマスクを用いた表示装置の製造方法を詳細に説明する。

【0043】

実施の形態1.

30

実施の形態1では、表示装置製造用の位相シフトマスクブランク及びその製造方法について説明する。

【0044】

先ず、実施の形態1の表示装置製造用の位相シフトマスクブランクについて説明する。

図1は、本発明の実施の形態1による表示装置製造用の位相シフトマスクブランクの構成を示す断面図である。

実施の形態1による位相シフトマスクブランク1は、透明基板2と、この透明基板2上に形成された位相シフト膜3とを備えている。尚、位相シフト膜3上に遮光膜4を形成した構成であってもよい。また、位相シフト膜3又は遮光膜4上にレジスト膜5を形成した構成であってもよい。

40

【0045】

透明基板2は、使用する露光光に対して透光性を有するものである。透明基板2の材料は、使用する露光光に対して透光性を有する材料であれば、特に制限されない。透光性を有する材料として、例えば、合成石英ガラス、ソーダライムガラス、無アルカリガラスが挙げられる。

【0046】

位相シフト膜3は、金属とケイ素と、窒素及び/又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜からなるものである。位相シフト膜3全体の光学特性は、位相シフト膜3が単層膜からなる場合、その位相シフト膜3を構成する材料層を構成する材料の種類や膜厚などによって決まる材料層の、

50

例えば、屈折率、透過率及び反射率などの光学特性によって定まり、位相シフト膜3が積層膜からなる場合、その位相シフト膜3を構成する複数の材料層を構成する材料の種類や膜厚などによって決まる当該光学特性の組み合わせ、並びに、各材料層の積層順及び積層数などの構成によって定まる。ここで、位相シフト膜3が単層膜からなる場合における、その単層膜とは、単一の材料から形成された膜である。このため、単一の材料からなる積層構造の膜も、単層膜である。また、位相シフト膜3が積層膜からなる場合における、その積層膜とは、単一の材料又は同種の材料から形成された膜と、この膜とは異なる材料から形成された膜との組み合わせによって構成された膜である。

このような位相シフト膜3は、位相シフト膜3を構成する材料層の選択により、特定波長の光における透過率が以下のような範囲に制御され、また、特定波長の光における透過率及び位相差が以下のような範囲に制御され、さらに特定の波長範囲の光における透過率、位相差及び反射率の、波長に依存する変化量が以下のような範囲に抑制される。

【0047】

具体的には、位相シフト膜3は、波長365nmにおける透過率（以下、 $T\%(365)$ ）という場合がある）が3.5%以上8%以下の範囲である。このため、パターン境界部分の光強度傾斜が強くなり、解像度の向上を図ることが可能となる。 $T\%(365)$ が3.5%未満では、所望の位相シフト効果を十分に発揮するのに必要な透過光の光量を稼ぐことが困難となる。また、 $T\%(365)$ が8%を超えると、パターン境界部分の光強度傾斜が弱くなり、解像度の向上を図ることが困難となる。

また、位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量（以下、 $T\%(436-365)$ ）という場合がある）が5.5%以内である。当該波長範囲における透過率の波長依存性が抑制されているので、パターン境界部分の光強度傾斜が強くなり、解像度の向上を図ることが可能となる。 $T\%(436-365)$ が5.5%を超えると、i線（365nm）以外のピーク強度をもつh線（405nm）及びg線（436nm）の透過光の影響を受け、パターン境界部分の光強度傾斜が弱くなり、解像度の向上を図ることが困難となる。尚、位相シフト膜3はg線（436nm）の透過率が10%未満の場合、特に解像性が向上するので望ましい。

また、位相シフト膜3は、波長365nmにおける位相差（以下、 $P(365)$ ）という場合がある）が160度以上200度以下の範囲である。このため、略180度付近の位相差を得ることができ、位相シフト効果を十分に発揮することが可能となる。 $P(365)$ が160度未満の場合や200度を超える場合、略180度付近の位相差を得ることができず、位相シフト効果を発揮することが困難となる。

【0048】

また、位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量（以下、 $T\%(700-365)$ ）という場合がある）が20%以内であることが好ましい。この場合、位相シフト膜3は、当該波長範囲においても、透過率の波長依存性が抑制されているので、表示装置製造時の露光機において、マスクに設けられたアライメントマークの認識が容易となり、アライメント精度が向上する。また、マスク検査装置において、透明基板とマスクパターンとの透過率の差を利用して、マスクパターンを識別する検査装置の場合、マスクパターンの形状不良欠陥等の欠陥を認識しやすくなるので好ましい。

また、位相シフト膜3は、波長365nmにおいて付与される位相差と波長436nmにおいて付与される位相差との差（ $P(365-436)$ ）が30度以下である。当該波長範囲における位相差の波長依存性が抑制されているので、さらに位相シフト効果を十分に発揮することができ、パターン境界部分の光強度傾斜が強くなり、解像度の向上を図ることが可能となる。

【0049】

また、位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率（以下、 $R\%(700-365)$ ）という場合がある）が5%以上45%以下であることが好ましい。さらに、位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における

反射率 ($R\%$ ($700 - 365$)) が 5% 以上 45% 以下であって、且つ波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の、波長に依存する変化量 (以下、 $R\%$ ($700 - 365$) という場合がある) が 5% 以内であることが好ましい。この場合、位相シフト膜 3 は、位相シフト膜 3 上にレジスト膜を形成して、レーザー描画機などによりパターン描画を行う際、描画に使用する光とその反射光が重なり合うことによって生じる定在波の影響を受けることが少ない。このため、パターン描画時において、位相シフト膜 3 上のレジストパターン断面のエッジ部分のラフネスを抑制でき、パターン精度を向上させることが可能となる。また、パターン描画時のアライメントの取得が容易となり、長寸法 (MMS) 測定によるマスクパターン計測が容易となるため、マスクパターンを精度よく認識することが可能となる。また、位相シフトマスクを使用してパターン転写を行って表示装置を製造する場合、透明基板とアライメントマークとの反射率の差を利用してアライメントマークを検知する場合には、マスクアライメントの認識が容易となり、アライメント精度が向上する。また、位相シフトマスクを使用してパターン転写を行って表示装置を製造する場合、フレア現象の影響を抑制できるので、良好な CD 特性を得ることができ、解像度の向上を図ることができ、所望の転写パターン形状を得ることができる。

10

【 0050 】

このような光学特性を示す位相シフト膜 3 は、上述のように、金属とケイ素と、窒素及び / 又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜から構成されている。

所定の波長範囲において、位相シフト膜 3 の透過率、位相差、反射率の波長依存性を抑制するため、さらに好ましくは、光学特性が異なる複数の材料層から構成される積層膜とするのが良い。光学特性が異なる複数の材料層としては、少なくとも一層の金属シリサイド系材料層と、少なくとも一層のクロム系材料層とから構成されることが好ましい。そしてこの場合において、位相シフト膜 3 全体の光学特性は、金属シリサイド系材料層やクロム系材料層を構成する材料の種類や膜厚などによって決まる当該各材料層の、例えば、屈折率、透過率及び反射率などの光学特性の組み合わせ、並びに、当該各材料層の積層順及び積層数などの構成によって定まる。

20

【 0051 】

具体的には、位相シフト膜 3 は、透明基板 2 上に形成された金属シリサイド系材料層と、この金属シリサイド系材料層上に形成されたクロム系材料層とから構成される二層構造を有する積層膜とすることができる。また、そのクロム系材料層上に形成された二層目の金属シリサイド系材料層とから構成される三層構造を有する積層膜とすることができる。尚、この場合、クロム系材料層や金属シリサイド系材料層をさらに積層して、位相シフト膜 3 を四層以上としてもよい。

30

また、位相シフト膜 3 は、透明基板 2 上に形成されたクロム系材料層と、このクロム系材料層上に形成された金属シリサイド系材料層とから構成される二層構造を有する積層膜とすることができる。また、その金属シリサイド系材料層上に形成された二層目のクロム系材料層とから構成される三層構造を有する積層膜とすることができる。尚、この場合、金属シリサイド系材料層やクロム系材料層をさらに積層して、位相シフト膜 3 を四層以上としてもよい。

40

このような構成の位相シフト膜 3 は、所定の波長範囲における透過率、位相差、反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示す。このため、当該波長範囲の露光光を受けた際に、位相シフト効果を十分に発揮することができ、解像度の向上を図ることができる。

また、位相シフト膜 3 を構成する金属シリサイド系材料層及びクロム系材料層は、いずれも、それぞれ、一層から形成されたものでもよく、又は、複数の層から形成されたものでもよい。金属シリサイド系材料層及びクロム系材料層をそれぞれ、複数の層から形成する場合、各材料層の各層を構成する材料は、層ごとに異なってよく、又は、各層とも同一であってもよい。

位相シフト膜 3 が、少なくとも一層の金属シリサイド系材料層と、少なくとも一層のクロム系材料層とから構成する場合において、透明基板 2 側に形成される位相シフト膜 3 の

50

最下層としては、クロム系材料層とすることが、透過率、位相差、反射率の波長依存性の抑制効果、並びに、位相シフト膜3をパターンニングする際の透明基板2へのダメージ抑制の点で好ましい。また、位相シフト膜3上にレジスト膜5を形成する場合において、位相シフト膜3の最上層としては、クロム系材料層とすることが、レジスト膜の密着性が向上し、位相シフト膜3のパターン形状を垂直化できる点で好ましい。

【0052】

このような位相シフト膜3の膜厚は、その位相シフト効果を発揮するために必要とされる、露光光において付与される所望の位相差、露光光における所望の透過率や反射率を得るために、位相シフト膜3を構成する金属シリサイド系材料層やクロム系材料層の各形成材料、積層順、膜厚などに応じて、適宜決められる。

また、位相シフト膜3を構成する金属シリサイド系材料層の厚さは、その金属シリサイド系材料層、若しくは金属シリサイド系材料層、及びその下又は上に形成されるクロム系材料層との組み合わせにおいて、位相シフト膜3が所望の位相差や透過率を示すことを考慮して適宜決められる。位相シフト膜3における金属シリサイド系材料層の厚さは、例えば、90nm以上140nm以下の範囲であることが好ましいが、これに限定されるものではない。

また、位相シフト膜3が、少なくとも金属シリサイド系材料層とクロム系材料層とを有する構成の場合に、クロム系材料層の厚さは、そのクロム系材料層の下又は上に形成される金属シリサイド系材料層との組み合わせにおいて、位相シフト膜3が所望の位相差や透過率を示すことを考慮して適宜決められ、例えば、2.5nm以上15nm以下の範囲であることが好ましいが、これに限定されるものではない。クロム系材料層を2.5nm未満の厚さで成膜することが実質的に困難である。また、15nmを超える厚さでクロム系材料層を成膜すると、透過率が低下し、例えば、波長365nmにおける位相シフト膜3の透過率が3.5%を下回る可能性がある。

【0053】

金属シリサイド系材料層を構成する金属シリサイド系材料は、金属と、ケイ素(Si)とを含むものであれば、特に制限されない。金属シリサイド系材料層を構成する金属とケイ素(Si)の組成は、位相シフト膜3全体の光学特性の観点から調整する。金属とケイ素の比率は、金属の種類や金属シリサイド系材料層に要求される光学特性に応じて、適宜選択され、金属：ケイ素=1：1以上1：9以下が好ましい。

金属として、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、チタン(Ti)などの遷移金属が挙げられる。金属シリサイド系材料層を構成する金属シリサイド系材料として、例えば、金属シリサイドの窒化物、金属シリサイドの酸化物、金属シリサイドの酸化窒化物、金属シリサイドの炭化窒化物、金属シリサイドの酸化炭化物、及び、金属シリサイドの酸化炭化窒化物のうち少なくとも一種の材料が挙げられる。

本発明のような表示装置製造用に使われる位相シフトマスクブランクは一般に、一辺が350mm以上の大型の位相シフトマスクブランクであるため、位相シフトマスク作製においてはウェットエッチングが採用されている。また、大型の位相シフトマスクにおける欠陥修正の観点からも、位相シフトマスクブランクにおける位相シフト膜の欠陥品質において、ある品質以上のものが要求されている。位相シフト膜の欠陥品質と、ウェットエッチングによる位相シフト膜パターンの断面形状の制御性、位相シフト膜の透過率、位相差の制御性の観点から、金属シリサイド系材料は、窒素を含む材料とすることが好ましい。金属シリサイド系材料としては、金属シリサイドの窒化物、金属シリサイドの酸化窒化物、金属シリサイドの酸化炭化窒化物が好ましく、特に、金属シリサイドの窒化物が好ましい。

位相シフト膜パターンの断面形状が垂直に制御されていると、位相シフト膜パターンと透明基板とのパターン境界部分について十分なコントラストをとることができるので、パターン境界部分の光強度傾斜を強くしやすくなる。

【0054】

以下、金属シリサイド系材料を具体的に挙げる。

モリブデンシリサイド (MoSi) の場合には、モリブデンシリサイド (MoSi) の窒化物、モリブデンシリサイド (MoSi) の酸化物、モリブデンシリサイド (MoSi) の酸化窒化物、モリブデンシリサイド (MoSi) の炭化窒化物、モリブデンシリサイド (MoSi) の酸化炭化物、モリブデンシリサイド (MoSi) の酸化炭化窒化物が挙げられる。

タンタルシリサイド (TaSi) の場合には、タンタルシリサイド (TaSi) の窒化物、タンタルシリサイド (TaSi) の酸化物、タンタルシリサイド (TaSi) の酸化窒化物、タンタルシリサイド (TaSi) の炭化窒化物、タンタルシリサイド (TaSi) の酸化炭化物、タンタルシリサイド (TaSi) の酸化炭化窒化物が挙げられる。

タングステンシリサイド (WSi) の場合には、タングステンシリサイド (WSi) の窒化物、タングステンシリサイド (WSi) の酸化物、タングステンシリサイド (WSi) の酸化窒化物、タングステンシリサイド (WSi) の炭化窒化物、タングステンシリサイド (WSi) の酸化炭化物、タングステンシリサイド (WSi) の酸化炭化窒化物が挙げられる。

チタンシリサイド (TiSi) の場合には、チタンシリサイド (TiSi) の窒化物、チタンシリサイド (TiSi) の酸化物、チタンシリサイド (TiSi) の酸化窒化物、チタンシリサイド (TiSi) の炭化窒化物、チタンシリサイド (TiSi) の酸化炭化物、チタンシリサイド (TiSi) の酸化炭化窒化物が挙げられる。

【0055】

尚、このような金属シリサイド系材料には、上述したように、ウェットエッチングによる位相シフト膜パターンの断面形状の制御性の観点から、金属シリサイド系材料層のウェットエッチング速度を遅くする成分が含まれていることが好ましい。金属シリサイド系材料層のウェットエッチング速度を遅くする成分として、例えば、上述した、窒素 (N) が挙げられる。この場合、金属シリサイド系材料層を構成する金属とケイ素 (Si) と窒素の組成は、位相シフト膜 3 全体の光学特性の観点から調整する。窒素を含める場合の窒素含有量は、25 原子% 以上 55 原子% 以下、さらに好ましくは、30 原子% 以上 50 原子% 以下が好ましい。また、金属シリサイド系材料には、本発明の効果を逸脱しない範囲で、上記に挙げた以外の元素が含まれてもよい。

【0056】

クロム系材料層を構成するクロム系材料として、クロム (Cr) と、酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C) から選ばれる少なくとも一種とを含むクロム化合物を使用する。クロム化合物としては、例えば、クロム (Cr) の窒化物、クロムの酸化物、クロムの炭化物、クロムの酸化窒化物、クロムの炭化窒化物、クロムの酸化炭化物、及び、クロムの酸化炭化窒化物のうち少なくとも一種の材料が挙げられる。

このようなクロム系材料のうち、クロムの窒化物、又は、クロムの酸化窒化物は、透過率の波長依存性を制御しやすい点で好ましい。

また、クロム系材料には、本発明の効果を逸脱しない範囲で、上記に挙げた以外の元素が含まれていてもよい。

【0057】

また、上述で説明したように、実施の形態 1 による位相シフトマスクブランク 1 は、透明基板 2 と、この透明基板 2 上に形成された位相シフト膜 3 と、この位相シフト膜 3 上に遮光膜 4 を形成した構成であってもよい。

遮光膜 4 は、一層から構成される場合及び複数の層から構成される場合のいずれであってもよい。

遮光膜 4 が複数の層から構成される場合には、例えば、位相シフト膜 3 側に形成される遮光層と遮光層上に形成される反射防止層とから構成される二層構造を有する場合や、位相シフト膜 3 と接するように形成される絶縁層と絶縁層上に形成される遮光層と遮光層上に形成される反射防止層とから構成される三層構造を有する場合がある。

遮光層は、一層から構成される場合及び複数の層から構成される場合のいずれであってもよい。遮光層として、例えば、クロム窒化膜 (CrN)、クロム炭化膜 (CrC)、ク

10

20

30

40

50

ロム炭化窒化膜 (CrCN)、モリブデンシリサイド膜 (MoSi)、モリブデンシリサイド窒化膜 (MoSiN) などが挙げられる。

反射防止層は、一層から構成される場合及び複数の層から構成される場合のいずれであってもよい。反射防止層として、例えば、クロム酸化窒化膜 (CrON)、モリブデンシリサイド酸化膜 (MoSiO)、モリブデンシリサイド酸化窒化膜 (MoSiON) などが挙げられる。

絶縁層は、例えば、Crを50原子%未満含むCrCO又はCrOCNから構成され、10nm以上50nm以下の厚さを有する。金属シリサイド系材料層を最表層に有する位相シフト膜3上に、クロム系材料から構成される遮光膜4を形成した位相シフトマスクブランクの場合において、クロム系材料から構成される遮光膜4をウェットエッチングするとき、金属シリサイド系材料層を最表層に有する位相シフト膜3から金属イオンが溶け出す。その際、電子が生じる。位相シフト膜3と接するように絶縁層を形成する場合、位相シフト膜3から金属イオンが溶け出す際に生じた電子が遮光膜に供給されることを防止することができる。このため、遮光膜4をウェットエッチングする際の面内でのエッチング速度を均一にすることができる。また、遮光膜4としては、クロム炭化膜 (CrC) の遮光層とクロム酸化窒化膜 (CrON) の反射防止層の組み合わせ、又は、モリブデンシリサイド膜 (MoSi) の遮光層とモリブデンシリサイド酸化窒化膜 (MoSiON) の反射防止層の組み合わせが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0058】

上述した構成を有する位相シフトマスクブランク1における位相シフト膜3、遮光膜4は、公知の成膜方法により形成することができる。成膜方法としては、一般にスパッタリング法が挙げられる。スパッタリング装置としては、クラスター型のスパッタリング装置、インライン型のスパッタリング装置の何れであっても構わない。

位相シフト膜3や遮光膜4を構成する金属シリサイド系材料層やクロム系材料層は、例えば、以下のようなスパッターターゲット、スパッタガス雰囲気により成膜することができる。

このような位相シフト膜3や遮光膜4を備えた位相シフトマスクブランク1を用いて位相シフトマスクを製造する場合、位相シフト膜パターン上に位相シフト膜パターンより狭い遮光膜パターンを設けることにより、例えば、露光の位相を略180度変える位相シフト部を、遮光膜パターンが積層していない位相シフト膜パターンの部分により構成し、遮光部を、位相シフト膜パターンと遮光膜パターンとが積層している部分により構成し、光透過部を、透明基板2が露出している部分により構成した位相シフトマスクを得ることができる。

【0059】

金属シリサイド系材料層の成膜に使用されるスパッターターゲットとしては、金属と、ケイ素 (Si) を含むものが選択される。具体的には、金属シリサイド、金属シリサイドの窒化物、金属シリサイドの酸化物、金属シリサイドの炭化物、金属シリサイドの酸化窒化物、金属シリサイドの炭化窒化物、金属シリサイドの酸化炭化物、及び、金属シリサイドの酸化炭化窒化物が挙げられる。

金属シリサイド系材料層の成膜時におけるスパッタガス雰囲気は、窒素 (N₂) ガス、一酸化窒素 (NO) ガス、二酸化窒素 (NO₂) ガス、亜酸化窒素 (N₂O) ガス、一酸化炭素 (CO) ガス、二酸化炭素 (CO₂) ガス及び酸素 (O₂) ガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む活性ガスと、ヘリウム (He) ガス、ネオン (Ne) ガス、アルゴン (Ar) ガス、クリプトン (Kr) ガス及びキセノン (Xe) ガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む不活性ガスとの混合ガスからなる。

上述したスパッターターゲットの形成材料とスパッタガス雰囲気中の活性ガスと不活性ガスとの混合割合は、金属シリサイド系材料層を構成する金属シリサイド系材料の種類や組成に応じて、適宜決められる。

【0060】

クロム系材料層の成膜に使用されるスパッターターゲットとしては、クロム (Cr) 又は

10

20

30

40

50

クロム化合物を含むものが選択される。具体的には、クロム（Cr）、クロムの窒化物、クロムの酸化物、クロムの炭化物、クロムの酸化窒化物、クロムの炭化窒化物、クロムの酸化炭化物、及び、クロムの酸化炭化窒化物が挙げられる。

クロム系材料層の成膜時におけるスパッタガス雰囲気は、窒素（N₂）ガス、一酸化窒素（NO）ガス、二酸化窒素（NO₂）ガス、亜酸化窒素（N₂O）ガス、一酸化炭素（CO）ガス、二酸化炭素（CO₂）ガス、酸素（O₂）ガス、炭化水素系ガス及びフッ素系ガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む活性ガスと、ヘリウム（He）ガス、ネオン（Ne）ガス、アルゴン（Ar）ガス、クリプトン（Kr）ガス及びキセノン（Xe）ガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む不活性ガスとの混合ガスからなる。炭化水素系ガスとしては、例えば、メタンガス、ブタンガス、プロパンガス、スチレンガスが挙げられる。

10

上述したスパッタターゲットの形成材料とスパッタガス雰囲気中の活性ガスと不活性ガスとの混合割合は、クロム系材料層を構成するクロム系材料の種類や組成に応じて、適宜決められる。

【0061】

上述で説明した実施の形態1の表示装置製造用の位相シフトマスクブランク1は、透明基板2と、透明基板2の主表面上に形成された、金属とケイ素と、窒素及び/又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜から構成される位相シフト膜3とを備えている。位相シフト膜3は、上述したように、波長365nmの光における透過率が3.5%以上8%以下の範囲であり、波長365nmの光における位相差が160度以上200度以下の範囲であり、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が5.5%以内である。この位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲の光における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示す。

20

このため、当該波長範囲の露光光を受けた際に、位相シフト効果を十分に発揮でき、解像度の向上を図ることができる位相シフト膜を備えた位相シフトマスクブランクを得ることができる。また、パターン境界部分の光強度傾斜を強くし、解像度を向上させ、良好なCD特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる位相シフト膜パターンへのパターンニングが可能な位相シフト膜3を備えた位相シフトマスクブランクを得ることができる。

30

【0062】

また、実施の形態1の表示装置製造用の位相シフトマスクブランク1は、波長365nm以上700nm以下の範囲における位相シフト膜3の透過率の、波長に依存する変化量が20%以内である場合、当該波長範囲においても、位相シフト膜3の透過率の波長依存性が抑制されているので、表示装置製造時の露光機において、マスクに設けられたアライメントマークの認識が容易となり、アライメント精度が向上する。また、マスク検査装置において、透明基板とマスクパターンとの透過率の差を利用して、マスクパターンを識別する検査装置の場合、マスクパターンの形状不良欠陥等の欠陥を認識しやすくなる。

また、実施の形態1の表示装置製造用の位相シフトマスクブランク1は、波長365nmにおいて付与される位相差と波長436nmにおいて付与される位相差との差が30度以下である場合、当該波長範囲における位相差の波長依存性が抑制されているので、さらに位相シフト効果を十分に発揮することができ、パターン境界部分の光強度傾斜が強くなり、解像度の向上を図ることが可能となる。

40

【0063】

また、実施の形態1の表示装置製造用の位相シフトマスクブランク1は、波長365nm以上700nm以下の範囲における位相シフト膜3の反射率が5%以上45%以下であり、さらに好ましい実施の形態1の表示装置製造用の位相シフトマスクブランク1は、波長365nm以上700nm以下の範囲における位相シフト膜3の反射率が5%以上45%以下であって、且つ、波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率の、波長に依存する変化量が5%以内である場合、位相シフト膜3上にレジスト膜を形成して、

50

レーザー描画機などによりパターン描画を行う際、描画に使用する光とその反射光が重なり合うことによって生じる定在波の影響を受けることが少ない。このため、パターン描画時において、位相シフト膜 3 上のレジストパターン断面のエッジ部分のラフネスを抑制でき、パターン精度を向上させることが可能となる。また、パターン描画時のアライメントの取得が容易となり、長寸法 (M M S) 測定によるマスクパターン計測が容易となるため、マスクパターンを精度よく認識することが可能となる。また、位相シフトマスクを使用してパターン転写を行って表示装置を製造する場合、透明基板とアライメントマークとの反射率の差を利用してアライメントマークを検知する場合には、マスクアライメントの認識が容易となり、アライメント精度が向上する。また、位相シフトマスクを使用してのパターン転写を行って表示装置を製造する場合、フレア現象の影響を抑制できるので、良好な C D 特性を得ることができ、解像度の向上を図ることができ、所望の転写パターン形状を得ることができる。

10

また、実施の形態 1 の表示装置製造用の位相シフトマスクブランク 1、及び後述する実施の形態 2 の表示装置製造用の位相シフトマスク 3 0 は、等倍露光のプロジェクション露光に使用される位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクに特に効果を発揮する。特に、その露光環境としては、開口数 (N A) は、好ましくは 0 . 0 6 ~ 0 . 1 5、より好ましくは 0 . 0 8 ~ 0 . 1 0 であり、コヒーレンスファクター () は好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 0 である。

【 0 0 6 4 】

実施の形態 2 .

20

実施の形態 2 では、表示装置製造用の位相シフトマスク及びその製造方法について、図 2、図 3 を用いて説明する。図 2 は、本発明の実施の形態 2 による表示装置製造用の位相シフトマスクの構成を示す断面図である。図 3 は、位相シフト膜 3 上に遮光膜 4 を形成した位相シフトマスクブランクを使用した位相シフトマスクの製造方法を説明するための工程図である。図 2 と図 3 において、図 1 と同一の構成要素には同一符号を付して重複説明を省略する。

【 0 0 6 5 】

実施の形態 2 による位相シフトマスク 3 0 は、透明基板 2 と、この透明基板 2 上に形成された位相シフト膜パターン 3 ' とを備えている (図 2 (a)、以下、第 1 のタイプの位相シフトマスクという場合がある)。尚、位相シフト膜パターン 3 ' の上に遮光膜パターン 4 ' を形成した構成であってもよい (図 2 (b)、以下、第 2 のタイプの位相シフトマスクという場合がある)。また、位相シフト膜パターン 3 ' の下に遮光膜パターン 4 ' を形成した構成であってもよい (図 2 (c)、以下、第 3 のタイプの位相シフトマスクという場合がある)。

30

第 1 のタイプの位相シフトマスク 3 0 は、位相シフト膜パターン 3 ' から構成される位相シフト部と、透明基板 2 が露出している部分から構成される光透過部により構成される。

第 2、第 3 のタイプの位相シフトマスク 3 0 は、位相シフト膜パターン 3 ' の上、又は下に遮光膜パターン 4 ' が形成されていない位相シフト膜パターン 3 ' の部分の位相シフト部と、位相シフト膜パターン 3 ' の上、又は下に遮光膜パターン 4 ' が形成された積層部分の遮光部と、透明基板 2 が露出している部分が光透過部とにより構成される。第 2、第 3 のタイプの位相シフトマスク 3 0 は、位相シフト部を透過した露光光による被転写体に形成されたレジスト膜の減膜を防止することができる。

40

【 0 0 6 6 】

上述した第 1 のタイプ、第 2 のタイプ又は第 3 のタイプの位相シフトマスク 3 0 において、位相シフト膜パターン 3 ' は、金属とケイ素と、窒素及び / 又は酸素のいずれか一つの元素を含む金属シリサイド系材料層を少なくとも一層有する単層膜若しくは積層膜からなるものである。位相シフト膜パターン 3 ' 全体の光学特性は、位相シフト膜パターン 3 ' が単層膜からなる場合、その位相シフト膜パターン 3 ' を構成する材料層を構成する材料の種類や膜厚などによって決まる各材料層の、例えば、屈折率、透過率及び反射率など

50

の光学特性によって定まり、位相シフト膜パターン3'が積層膜からなる場合、その位相シフト膜パターン3'を構成する複数の材料層を構成する材料の種類や膜厚などによって決まる当該光学特性の組み合わせ、並びに、各材料層の積層順及び積層数などの構成によって定まる。

このような位相シフト膜パターン3'は、位相シフト膜パターン3'を構成する材料層の組み合わせにより、特定波長の光における透過率が以下のような範囲に制御され、また、特定波長の光における透過率及び位相差が以下のような範囲に制御され、さらに特定の波長範囲の光における透過率、位相差及び反射率の、波長に依存する変化量が以下のような範囲に抑制される。

【0067】

10

具体的には、位相シフト膜パターン3'は、波長365nmにおける透過率が3.5%以上8%以下の範囲であり、波長365nmにおける位相差が、160度以上200度以下の範囲であり、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が、5.5%以内である。このような位相シフト膜パターン3'は、波長365nm以上436nm以下の範囲の光における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示す。

このため、位相シフト膜パターン3'が、当該波長及び当該波長範囲の光を受けた際に、位相シフト効果を十分に発揮でき、パターン境界部分の光強度傾斜を強くすることができるので、良好なCD特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる位相シフト膜パターン3'を備えた位相シフトマスク30を得ることができる。この位相シフトマスク30は、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホールの微細化に対応することができる。

20

【0068】

また、上述した第1のタイプ、第2のタイプ又は第3のタイプの位相シフトマスク30において、位相シフト膜パターン3'が、波長365nm以上700nm以下の範囲における透過率の、波長に依存する変化量が20%以内である場合、当該波長範囲においても、透過率の波長依存性が抑制されているので、表示装置製造時の露光機において、マスクに設けられたアライメントマークの認識が容易となり、アライメント精度が向上する。また、マスク検査装置において、透明基板とマスクパターンとの透過率の差を利用して、マスクパターンを識別する検査装置の場合、マスクパターンの形状不良欠陥等の欠陥を認識しやすくなる。

30

【0069】

また、上述した第1のタイプ、第2のタイプ又は第3のタイプの位相シフトマスク30において、位相シフト膜パターン3'が、波長365nmにおいて付与される位相差と波長436nmにおいて付与される位相差との差($P(365 - 436)$)が30度以下である場合、当該波長範囲における位相差の波長依存性が抑制されているので、さらに位相シフト効果を十分に発揮することができ、パターン境界部分の光強度傾斜が強くなり、解像度の向上を図ることが可能となる。

【0070】

また、上述した第1のタイプ、第2のタイプ又は第3のタイプの位相シフトマスク30において、位相シフト膜パターン3'が、波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率が5%以上45%以下、さらに、位相シフト膜パターン3'が、波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率が5%以上45%以下であって、且つ波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率の、波長に依存する変化量($R\%(700 - 365)$)が5%以内である場合に、長寸法(MMS)測定によるマスクパターン計測が容易となるため、マスクパターンを精度よく認識することが可能となる。また、位相シフトマスクを使用してパターン転写を行って表示装置を製造する場合、透明基板とアライメントマークとの反射率の差を利用してアライメントマークを検知する場合には、マスクアライメントの認識が容易となり、アライメント精度が向上する。また、位相シフトマスクを使用してパターン転写を行って表示装置を製造する場合、フレア現象の影響を

40

50

抑制できるので、良好なCD特性を得ることができ、解像度の向上を図ることができ、所望の転写パターン形状を得ることができる。

【0071】

次に、図3を用いて実施の表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法について説明する。図3に示す位相シフトマスクの製造方法は、上述の第1のタイプ、第2のタイプの位相シフトマスク30の製造方法である。

第1のタイプ、第2のタイプの表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法では、先ず、実施の形態1による表示装置製造用の位相シフトマスクブランク1の遮光膜4上にレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程を行う。

詳細には、このレジストパターン形成工程では、先ず、図3(a)に示すように、遮光膜4上にレジスト膜5を形成する。その後、レジスト膜5に対して所定のサイズのパターンを描画する。その後、レジスト膜5を所定の現像液で現像して、図3(b)に示すように、レジストパターン5'を形成する。

レジスト膜5に描画するパターンとして、ラインアンドスペースパターンやホールパターンが挙げられる。

【0072】

次に、図3(c)に示すように、レジストパターン5'をマスクにして遮光膜4をウェットエッチングして遮光膜パターン4'を形成する遮光膜パターン形成工程を行う。

遮光膜4をウェットエッチングするエッチング液は、遮光膜4を形成するクロム系材料や金属シリサイド系材料を選択的にエッチングできるものであれば、特に制限されない。遮光膜4の形成材料がクロム系材料である場合は、例えば、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むエッチング液が挙げられる。また、遮光膜4の形成材料が金属シリサイド系材料である場合は、例えば、フッ化水素酸、珪フッ化水素酸、及びフッ化水素アンモニウムから選ばれた少なくとも一つのフッ素化合物と、過酸化水素、硝酸、及び硫酸から選ばれた少なくとも一つの酸化剤とを含むエッチング液が挙げられる。具体的には、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素の混合溶液を純水で希釈したエッチング液が挙げられる。

【0073】

次に、図3(d)に示すように、レジストパターン5'を剥離した後、図3(e)に示すように、遮光膜パターン4'をマスクにして位相シフト膜3をウェットエッチングして位相シフト膜パターン3'を形成する位相シフト膜パターン形成工程を行う。

位相シフト膜3をウェットエッチングするエッチング液は、位相シフト膜3を構成するクロム系材料層及び金属シリサイド系材料層をそれぞれ、選択的にエッチングできるものであれば、特に制限されない。例えば、クロム系材料層をウェットエッチングするエッチング液として、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むエッチング液が挙げられる。また、金属シリサイド系材料層をウェットエッチングするエッチング液として、フッ化水素酸、珪フッ化水素酸、及びフッ化水素アンモニウムから選ばれた少なくとも一つのフッ素化合物と、過酸化水素、硝酸、及び硫酸から選ばれた少なくとも一つの酸化剤とを含むエッチング液が挙げられる。

尚、金属シリサイド系材料層上にクロム系材料層が形成された位相シフト膜3の場合、クロム系材料層をウェットエッチングするとき、その下層の金属シリサイド系材料層から金属イオンが溶け出し、電子がクロム系材料層に供給され、クロム系材料層のウェットエッチングが遅くなるという現象が生じる。しかし、クロム系材料層上に金属シリサイド系材料層が形成された位相シフト膜3の場合、そのような現象は生じない。このため、位相シフト膜3をウェットエッチングする際の面内でのエッチング速度を均一にすることができる。

【0074】

次に、位相シフト膜パターン3'から構成される位相シフト部と、透明基板2が露出している部分から構成される光透過部を有するタイプの位相シフトマスク30(第1のタイプの位相シフトマスク)を製造する場合には、位相シフト膜パターン形成工程後、図3(

10

20

30

40

50

f) に示すように、遮光膜パターン 4' を剥離する。

また、位相シフト膜パターン 3' 上に位相シフト膜パターン 3' より狭い遮光膜パターン 4' が設けられ、遮光膜パターン 4' が積層していない位相シフト膜パターン 3' の部分から構成される位相シフト部と、位相シフト膜パターン 3' と遮光膜パターン 4' とが積層している部分から構成される遮光部と、透明基板 2 が露出している部分から構成される光透過部を有するタイプの位相シフトマスク 30 (第 2 のタイプの位相シフトマスク) を製造する場合には、位相シフト膜パターン形成工程後、図 3 (g) に示すように、遮光膜パターン 4' を、位相シフト膜パターン 3' より狭い所定のパターンにパターンニングする。

【0075】

このようなレジストパターン形成工程と、遮光膜パターン形成工程と、位相シフト膜パターン形成工程とにより、表示装置製造用の位相シフトマスク 30 が製造される。

尚、上述の第 1 のタイプ、第 2 のタイプの位相シフトマスク 30 の製造方法は、上述の方法に限定されない。第 1 のタイプの位相シフトマスク 30 では、実施の形態 1 による表示装置製造用の位相シフトマスクブランク 1 として、遮光膜 4 が形成されていない構成のものを使用し、位相シフト膜 3 上に、レジストパターン 5' を形成するレジストパターン形成工程を行い、その後、レジストパターン 5' をマスクにして、位相シフト膜 3 をウェットエッチングして位相シフト膜パターン 3' を形成する位相シフト膜パターン形成工程を行い、最後にレジストパターン 5' を剥離して、第 1 のタイプの位相シフトマスク 30 を得ることができる。

【0076】

また、実施の形態 2 の表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法によれば、実施の形態 1 の位相シフトマスクブランク 1 を用いて位相シフトマスクを製造する。このため、位相シフト効果を十分に発揮でき、パターン境界部分の光強度傾斜を強くすることができ、良好な CD 特性をもつ所望の転写パターン形状を得ることができる位相シフト膜パターン 3' を備えた位相シフトマスク 30 を製造することができる。

【0077】

尚、上述では、第 1 のタイプ、第 2 のタイプの位相シフトマスク 30 の製造方法について説明したが、主表面上の一部に遮光膜パターンが既に形成された透明基板 2 の主表面上に位相シフト膜パターン 3' を形成した位相シフトマスク 30 (第 3 のタイプの位相シフトマスク) についても本発明を適用できる。この場合、位相シフト膜パターン 3' が、主表面上の一部に既に形成された遮光膜パターン 4' を覆うように、あるいは、遮光膜パターン 4' が形成されていない主表面上に形成されることで、その遮光膜パターンと位相シフト膜パターン 3' とが積層していない部分を位相シフト部とすることができ、その位相シフト部において、位相シフト効果を発揮することができる。

このような、主表面上の一部に遮光膜パターン 4' が既に形成された透明基板 2 の主表面上に位相シフト膜パターン 3' を形成した第 3 のタイプの位相シフトマスク 30 は、例えば、透明基板 2 の主表面上に、スパッタリングにより、遮光膜を形成する遮光膜形成工程と、この遮光膜形成工程後に、ウェットエッチングにより、その遮光膜をパターンニングして遮光膜パターンを形成する遮光膜パターン形成工程と、この遮光膜パターン形成工程後に、透明基板 2 の主表面上に、その遮光膜パターンを覆うように位相シフト膜 3 を形成する位相シフト膜形成工程と、この位相シフト膜形成工程後に、ウェットエッチングにより、その位相シフト膜 3 をパターンニングして位相シフト膜パターン 3' を形成する位相シフト膜パターン形成工程により製造される。

【0078】

実施の形態 3 .

実施の形態 3 では、実施の形態 2 による位相シフトマスクを用いた、表示装置の製造方法について説明する。

【0079】

実施の形態 3 の表示装置の製造方法では、まず、基板上にレジスト膜が形成されたレジ

10

20

30

40

50

スト膜付き基板に対して、実施の形態 2 に説明した表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法によって得られた位相シフトマスク 30 又は実施の形態 2 に説明した表示装置製造用の位相シフトマスク 30 を、レジスト膜に対向して配置する位相シフトマスク配置工程を行う。

次に、露光光を位相シフトマスク 30 に照射して、レジスト膜を露光するレジスト膜露光工程を行う。

【0080】

露光光は、例えば、300nm 以上 700nm 以下の波長範囲の光を含む複合光である。具体的には、i 線、h 線及び g 線を含む複合光である。露光光に使用される複合光における i 線、h 線及び g 線の強度比は、表示装置の製造に応じて、i 線：h 線：g 線の強度比率を 1：1：1 や、2：1：1 等、適宜変更することができる。

10

【0081】

この実施の形態 3 の表示装置の製造方法によれば、実施の形態 2 で説明した表示装置製造用の位相シフトマスクの製造方法により得られた位相シフトマスク 30、又は、実施の形態 2 で説明した表示装置製造用の位相シフトマスク 30 を用いて表示装置を製造する。このため、微細なラインアンドスペースパターンやコンタクトホールを有する表示装置を製造することができる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。

20

尚、以下において、合成石英ガラス基板の略称を QZ とする。また、QZ / A / B / C と表記したときは、QZ 上に A 層、B 層、C 層がこの順に成膜された構成であることを示すものとする。

【0083】

実施例 1 .

実施例 1 では、QZ / CrON / MoSiN 構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0084】

A . 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

上述した構成の位相シフトマスクブランク 1 を製造するため、まず、透明基板 2 として、3345 サイズ (330mm × 450mm × 5mm) の合成石英ガラス基板を準備した。

30

【0085】

その後、透明基板 2 をクロムからなるスパッターゲットと、モリブデンシリサイド (Mo : Si = 1 : 4) からなるスパッターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置 (図示せず) に導入し、透明基板 2 の主表面上にクロム酸化窒化物 (CrON) からなるクロム系材料層 (膜厚 : 10nm) と、クロム系材料層上にモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚 : 120nm) を成膜し、位相シフト膜 3 (合計膜厚 : 130nm) が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

40

尚、クロム系材料層は、クロムターゲット付近に、アルゴン (Ar) ガスと一酸化窒素 (NO) ガスを含む混合ガス (Ar : 30sccm、NO : 30sccm) を導入し、スパッタパワー 4 . 0kW、透明基板 2 の搬送速度を 400mm / 分として反応性スパッタリングにより、透明基板 2 の主表面上に成膜した。

また、金属シリサイド系材料層は、モリブデンシリサイドターゲット付近に、アルゴン (Ar) ガスと窒素 (N₂) ガスとの混合ガス (Ar : 30sccm、N₂ : 70sccm) を導入し、スパッタパワー 8 . 0kW、透明基板 2 の搬送速度を 400mm / 分として反応性スパッタリングにより、クロム系材料層上に成膜した。尚、金属シリサイド系材料層は、所望の膜厚 120nm を得るために同条件で複数回積層した。

【0086】

50

このようにして、透明基板 2 上に、位相シフト膜 3 が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

【0087】

得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、日立ハイテクノロジー社製の分光光度計 U - 4100 により透過率を測定し、レーザーテック社製の MPM - 100 により位相差を測定した。以下の実施例、比較例において、透過率や位相差の測定には、それぞれ同じ装置を用いた。尚、以下の実施例、比較例における透過率の値は、いずれも Air 基準の値である。

位相シフト膜 3 の透過率、位相差の測定には、同一の基板ホルダー（図示せず）にセットされた 6025 サイズ（152 mm × 152 mm）の透明基板 2 の主表面上に、クロム酸化窒化物（CrON）からなるクロム系材料層とモリブデンシリサイド窒化物（MoSiN）からなる金属シリサイド系材料層とから構成された積層構造の位相シフト膜 3（合計膜厚 130 nm）が成膜された位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を用いた。

その結果、図 4 に示すように、波長 200 nm ~ 800 nm における実施例 1 の透過率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例 1 の具体的な透過率の測定結果を図 8 に示す。波長 365 nm における透過率（以下、T%（365）という場合がある）は 4.41% であり、T%（436 - 365）は 3.91% であった。このため、実施例 1 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図 8 に示すように、T%（700 - 365）は 13.35% であった。このため、実施例 1 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図 8 に示す。波長 365 nm において付与される位相差（以下、P（365）という場合がある）は 181.7 度であり、P（365 - 436）は 28.7 度であった。このため、実施例 1 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0088】

また、得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、日立ハイテクノロジー社製の分光光度計 U - 4100 により反射率を測定した。以下の実施例、比較例及び参考例において、反射率の測定には、同じ装置を用いた。

その結果、図 6 に示すように、波長 200 nm ~ 800 nm における実施例 1 の反射率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例 1 の具体的な反射率の測定結果を図 8 に示す。波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率（以下、R%（700 - 365）という場合がある）は 17.9% 以上 22.4% 以下であり、700 nm から 365 nm の範囲におけるレンジ（最大値と最小値の差）は 4.5% であった。このため、実施例 1 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0089】

B. 位相シフトマスク及びその製造方法

上述のようにして製造された位相シフトマスクブランク 1 を用いて位相シフトマスク 30 を製造するため、先ず、位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 上に、レジスト塗布装置を用いてレジスト材料を塗布した。

その後、加熱・冷却工程を経て、膜厚 1000 nm のレジスト膜 5 を形成した。

その後、レーザー描画装置を用いてレジスト膜 5 を描画し、現像・リンス工程を経て、位相シフト膜 3 上に、2.5 μm 四方のコンタクトホールパターン（図示せず）を有するレジストパターン 5' を形成した。

【0090】

その後、レジストパターン 5' をマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素

10

20

30

40

50

との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜 3 のモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層をウェットエッチングした。

【0091】

その後、レジストパターン 5' をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により位相シフト膜 3 のクロム酸化窒化物 (CrON) からなるクロム系材料層をウェットエッチングして位相シフト膜パターン 3' を形成した。

その後、レジストパターン 5' を剥離した。

【0092】

このようにして、透明基板 2 上に、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン 3' が形成された位相シフトマスク 30 を得た。

【0093】

上述の位相シフト膜パターンを有する位相シフトマスクの位相シフト効果について、シミュレーションを行った。シミュレーションは、開口数 (NA) = 0.1、コヒーレンスファクター () = 0.5、露光光として、i 線 (365 nm)、h 線 (405 nm) 及び g 線 (436 nm) を含み、i 線 : h 線 : g 線 = 2 : 1 : 1 の光強度比をもつ複合光とした。

$2.5\text{ }\mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした結果 (光強度分布) を図 9 に示す。

図 9 の横軸は、被転写体上のレジスト膜に転写されるコンタクトホールパターンのコンタクトホール中心からの位置 (μm) であり、縦軸は、強度比 (位相シフトマスクから透過される最大光量を 1 としたときの強度比) である。図 9 の光強度分布曲線は、コンタクトホール中心において透過光の光強度がピークとなり、その中心から離れるにつれて透過光の光強度が徐々に低くなる。図 9 の光強度分布曲線において、ピーク強度を示すコンタクトホール中心から $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$ の位置が、被転写体上のレジスト膜に形成される $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンの境界部分 (コンタクトホールパターンの直線部分) に相当する。このパターン境界部分における光強度傾斜は、パターン境界部分の近傍の光強度の差から得ることができる。

図 9 に示すように、実施例 1 の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜 (解像度) は、0.446 であった。このため、実施例 1 の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【0094】

実施例 2 .

実施例 2 では、QZ / CrN / MoSiN 構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0095】

A . 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板 2 として、実施例 1 と同じサイズの透明基板 2 を準備した。

その後、透明基板 2 をクロムからなるスパッタターゲットと、モリブデンシリサイド (Mo : Si = 1 : 4) からなるスパッタターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置 (図示せず) に導入し、透明基板 2 の主表面上にクロム窒化物 (CrN) からなるクロム系材料層 (膜厚 : 10 nm) と、クロム系材料層上にモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚 : 120 nm) を成膜し、位相シフト膜 3 (合計膜厚 : 130 nm) が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

【0096】

尚、クロム系材料層は、クロムターゲット付近に、アルゴン（Ar）ガスと窒素（N₂）ガスを含む混合ガス（Ar：30 sccm、N₂：70 sccm）を導入し、スパッタパワー4.0 kW、透明基板2の搬送速度を400 mm/分として反応性スパッタリングにより、透明基板2の主表面上に成膜した。

また、金属シリサイド系材料層は、実施例1と同条件（所望の膜厚120 nmを得るために同条件で複数回積層）で成膜した。

【0097】

このようにして、透明基板2上に、位相シフト膜3が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

【0098】

得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/CrN/MoS₂/SiN構成の位相シフト膜3（合計膜厚130 nm）を成膜した位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図4に示すように、波長200 nm～800 nmにおける実施例2の透過率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例2の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。T%（365）は3.34%であり、T%（436-365）は3.28%であった。このため、実施例2の位相シフト膜3は、波長365 nm以上436 nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図8に示すように、T%（700-365）は12.68%であった。このため、実施例2の位相シフト膜3は、波長365 nm以上700 nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図8に示す。P（365）は182.7度であり、P（365-436）は27.7度であった。このため、実施例2の位相シフト膜3は、波長365 nm以上436 nm以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0099】

また、得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図6に示すように、波長200 nm～800 nmにおける実施例2の反射率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例2の具体的な反射率の測定結果を図8に示す。R%（700-365）は16.6%以上24.8%以下であり、700 nmから365 nmの範囲におけるレンジ（最大値と最小値の差）は8.2%であった。このため、実施例2の位相シフト膜3は、波長365 nm以上700 nm以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0100】

B. 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例1と同様の方法により、透明基板2上に、2.5 μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン3'が形成された位相シフトマスク30を得た。

【0101】

実施例1と同様の方法により、位相シフトマスク30の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

2.5 μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図10に示す。

図10に示すように、実施例2の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

10

20

30

40

50

パターン境界部分の光強度傾斜は、0.447であった。このため、実施例2の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【0102】

実施例3.

実施例3では、QZ/CrON/MoS₂/CrON構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0103】

A. 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板2として、実施例1と同じサイズの透明基板2を準備した。

10

【0104】

その後、透明基板2をクロムからなるスパッタターゲットと、モリブデンシリサイド(Mo:Si=1:4)からなるスパッタターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置(図示せず)に導入し、透明基板2の主表面上にクロム酸化窒化物(CrON)からなるクロム系材料層(膜厚:5nm)と、クロム系材料層上にモリブデンシリサイド窒化物(MoS₂)からなる金属シリサイド系材料層(膜厚:120nm)と、金属シリサイド系材料層上に、クロム酸化窒化物(CrON)からなるクロム系材料層(膜厚:5nm)を成膜し、位相シフト膜3(合計膜厚:130nm)が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

尚、クロム系材料層は、透明基板2の搬送速度を800mm/分とした以外は、実施例1と同条件で成膜した。また、金属シリサイド系材料層も、実施例1と同条件(所望の膜厚120nmを得るために同条件で複数回積層)で成膜した。

20

【0105】

このようにして、透明基板2上に、位相シフト膜3が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

【0106】

得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/CrON/MoS₂/CrON構成の位相シフト膜3(合計膜厚130nm)を成膜した位相シフト膜付き基板(ダミー基板)を透過率、位相差の測定に用いた。

30

その結果、図5に示すように、波長200nm~800nmにおける実施例3の透過率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例3の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。T%(365)は4.03%であり、T%(436-365)は3.32%であった。このため、実施例3の位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図7に示すように、T%(700-365)は12.49%であった。このため、実施例3の位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図7に示す。P(365)は181.0度であり、P(365-436)は28.3度であった。このため、実施例3の位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

40

【0107】

また、得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図7に示すように、波長200nm~800nmにおける実施例3の反射率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例3の具体的な反射率の測定結果を図8に示す。R%(700-365)は26.4%以上30.0%以下であり、700nmから365nmの範囲におけるレンジ(最大値

50

と最小値の差)は3.5%であった。このため、実施例3の位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0108】

B. 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例1と同様の方法により、上述のようにして製造された位相シフトマスクブランク1を用いて位相シフトマスク30を製造するため、先ず、位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3上に、2.5μm四方のコンタクトホールパターンを有するレジストパターン5'を形成した。

【0109】

その後、レジストパターン5'をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により位相シフト膜3の二層目のクロム酸化窒化物(CrON)からなるクロム系材料層をウェットエッチングした。

【0110】

その後、レジストパターン5'をマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜3のモリブデンシリサイド窒化物(MoSiN)からなる金属シリサイド系材料層をウェットエッチングした。

【0111】

その後、レジストパターン5'をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により位相シフト膜3の一層目のクロム酸化窒化物(CrON)からなるクロム系材料層をウェットエッチングして位相シフト膜パターン3'を形成した。

その後、レジストパターン5'を剥離した。

【0112】

このようにして、透明基板2上に、2.5μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン3'が形成された位相シフトマスク30を得た。

【0113】

実施例1と同様の方法により、位相シフトマスク30の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

2.5μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図9に示す。

図9に示すように、実施例3の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、0.447であった。このため、実施例3の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【0114】

実施例4.

実施例4では、QZ/CrN/MoSiN/CrN構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0115】

A. 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板2として、実施例1と同じサイズの透明基板2を準備した。

【0116】

その後、透明基板2をクロムからなるスパッターゲットと、モリブデンシリサイド(Mo:Si=1:4)からなるスパッターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置(図示せず)に導入し、透明基板2の主表面上にクロム窒化物(CrN)からな

10

20

30

40

50

るクロム系材料層（膜厚：5 nm）と、クロム系材料層上にモリブデンシリサイド窒化物（MoSiN）からなる金属シリサイド系材料層（膜厚：120 nm）と、金属シリサイド系材料層上に、クロム窒化物（CrN）からなるクロム系材料層（膜厚：5 nm）を成膜し、位相シフト膜3（合計膜厚：130 nm）が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

尚、クロム系材料層は、透明基板2の搬送速度を800 mm/分とした以外は、実施例1と同条件で成膜した。また、金属シリサイド系材料層も、実施例1と同条件（所望の膜厚120 nmを得るために同条件で複数回積層）で成膜した。

【0117】

このようにして、透明基板2上に、位相シフト膜3が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

【0118】

得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/CrN/MoSiN/CrN構成の位相シフト膜3（合計膜厚130 nm）を成膜した位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図5に示すように、波長200 nm～800 nmにおける実施例4の透過率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例4の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。T%（365）は3.82%であり、T%（436-365）は3.33%であった。このため、実施例4の位相シフト膜3は、波長365 nm以上436 nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図8に示すように、T%（700-365）は14.64%であった。このため、実施例4の位相シフト膜3は、波長365 nm以上700 nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図7に示す。P（365）は180.2度であり、P（365-436）は26.8度であった。このため、実施例4の位相シフト膜3は、波長365 nm以上436 nm以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0119】

また、得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図7に示すように、波長200 nm～800 nmにおける実施例4の反射率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例4の具体的な反射率の測定結果を図8に示す。R%（700-365）は22.4%以上27.5%以下であり、700 nmから365 nmの範囲におけるレンジ（最大値と最小値の差）は5.0%であった。このため、実施例4の位相シフト膜3は、波長365 nm以上700 nm以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0120】

B．位相シフトマスク及びその製造方法

実施例3と同様の方法により、透明基板2上に、2.5 μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン3'が形成された位相シフトマスク30を得た。

【0121】

実施例1と同様の方法により、位相シフトマスク30の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。2.5 μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図10に示す。

図10に示すように、実施例4の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パ

10

20

30

40

50

ターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、0.447であった。このため、実施例4の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【0122】

実施例5.

実施例5では、QZ/MoS₂/SiN/CrN構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0123】

A. 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

10

透明基板2として、実施例1と同じサイズの透明基板2を準備した。

【0124】

その後、透明基板2をモリブデンシリサイド(Mo:Si=1:4)からなるスパッタターゲットと、クロムからなるスパッタリングターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置(図示せず)に導入し、透明基板2の主表面上にモリブデンシリサイド窒化物(MoS₂SiN)からなる金属シリサイド系材料層(膜厚:120nm)と、金属シリサイド系材料層上にクロム窒化物(CrN)からなるクロム系材料層(膜厚:10nm)を成膜し、位相シフト膜3(合計膜厚:130nm)が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

尚、金属シリサイド系材料層は、モリブデンシリサイドターゲット付近に、アルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスとの混合ガス(Ar:30sccm、N₂:70sccm)を導入し、スパッタパワー8.0kW、透明基板2の搬送速度を400mm/分として反応性スパッタリングにより、透明基板2の主表面上に成膜した。所望の膜厚120nmを得るために同条件で複数回積層した。

20

また、クロム系材料層は、クロムターゲット付近に、アルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスを含む混合ガス(Ar:30sccm、N₂:70sccm)を導入し、スパッタパワー4.0kW、透明基板2の搬送速度を800mm/分として反応性スパッタリングにより、金属シリサイド系材料層上に成膜した。

【0125】

このようにして、透明基板2上に、位相シフト膜3が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

30

【0126】

得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/MoS₂/SiN/CrN構成の位相シフト膜3(合計膜厚130nm)を成膜した位相シフト膜付き基板(ダミー基板)を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図4に示すように、波長200nm~800nmにおける実施例5の透過率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例5の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。T%(365)は3.16%であり、T%(436-365)は2.88%であった。このため、実施例5の位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

40

また、図8に示すように、T%(700-365)は12.21%であった。このため、実施例5の位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図8に示す。P(365)は178.4度であり、P(365-436)は26.6度であった。このため、実施例5の位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0127】

50

また、得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図 6 に示すように、波長 200 nm ~ 800 nm における実施例 5 の反射率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例 5 の具体的な反射率の測定結果を図 8 に示す。R % (700 - 365) は 33.6 % 以上 44.6 % 以下であり、700 nm から 365 nm の範囲におけるレンジ (最大値と最小値の差) は 11.0 % であった。このため、実施例 5 の位相シフト膜 3 は、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【 0 1 2 8 】

10

B . 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例 5 と同様の方法により、透明基板 2 上に、2.5 μ m 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン 3 ' が形成された位相シフトマスク 30 を得た。

【 0 1 2 9 】

実施例 1 と同様の方法により、位相シフトマスク 30 の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

2.5 μ m 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図 10 に示す。

図 10 に示すように、実施例 5 の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

20

パターン境界部分の光強度傾斜は、0.448 であった。このため、実施例 5 の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【 0 1 3 0 】

実施例 6 .

実施例 6 では、Q Z / M o S i N / C r O N 構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【 0 1 3 1 】

30

A . 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板 2 として、実施例 1 と同じサイズの透明基板 2 を準備した。

【 0 1 3 2 】

その後、透明基板 2 をモリブデンシリサイド (M o : S i = 1 : 4) からなるスパッタターゲットと、クロムからなるスパッタリングターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置 (図示せず) に導入し、透明基板 2 の主表面上にモリブデンシリサイド窒化物 (M o S i N) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚 : 120 nm) と、金属シリサイド系材料層上にクロム酸化窒化物 (C r O N) からなるクロム系材料層 (膜厚 : 10 nm) を成膜し、位相シフト膜 3 (合計膜厚 : 130 nm) が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

40

尚、金属シリサイド系材料層は、実施例 5 と同条件で成膜した。

また、クロム系材料層は、クロムターゲット付近に、アルゴン (A r) ガスと一酸化窒素 (N O) ガスを含む混合ガス (A r : 30 s c c m , N O : 30 s c c m) を導入し、スパッタパワー 4.0 kW、透明基板 2 の搬送速度を 800 mm / 分として反応性スパッタリングにより、金属シリサイド系材料層上に成膜した。

【 0 1 3 3 】

このようにして、透明基板 2 上に、位相シフト膜 3 が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

【 0 1 3 4 】

得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方

50

法により、透過率及び位相差を測定した。

Q Z / M o S i N / C r O N構成の位相シフト膜3（合計膜厚130nm）を成膜した位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図4に示すように、波長200nm～800nmにおける実施例6の透過率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例6の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。T%（365）は4.21%であり、T%（436-365）は3.5%であった。このため、実施例6の位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図8に示すように、T%（700-365）は12.88%であった。このため、実施例6の位相シフト膜3は、波長365nm以上700nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図8に示す。P（365）は178.8度であり、P（365-436）は28度であった。このため、実施例6の位相シフト膜3は、波長365nm以上436nm以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0135】

また、得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図6に示すように、波長200nm～800nmにおける実施例6の反射率スペクトルは、後述の比較例1及び2と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例6の具体的な反射率の測定結果を図8に示す。R%（700-365）は30.7%以上39.4%以下であり、700nmから365nmの範囲におけるレンジ（最大値と最小値の差）は8.7%であった。このため、実施例6の位相シフト膜3は、後述の比較例1及び2と比べて、波長365nm以上700nm以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0136】

B．位相シフトマスク及びその製造方法

上述のようにして製造された位相シフトマスクブランク1を用いて位相シフトマスク30を製造するため、まず、位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3上に、レジスト塗布装置を用いてレジスト材料を塗布した。

その後、加熱・冷却工程を経て、膜厚1000nmのレジスト膜5を形成した。

その後、レーザー描画装置を用いてレジスト膜5を描画し、現像・リンス工程を経て、位相シフト膜3上に、2.5μm四方のコンタクトホールパターン（図示せず）を有するレジストパターン5'を形成した。

その後、レジストパターン5'をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により位相シフト膜3のクロム酸化窒化物（CrON）からなるクロム系材料層をウェットエッチングした。

その後、レジストパターン5'をマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜3のモリブデンシリサイド窒化物（MoSiN）からなる金属シリサイド系材料層をウェットエッチングして位相シフト膜パターン3'を形成した。

その後、レジストパターン5'を剥離した。

【0137】

このようにして、透明基板2上に、2.5μm四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン3'が形成された位相シフトマスク30を得た。

【0138】

実施例1と同様の方法により、位相シフトマスク30の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

その結果、パターン境界部分の光強度傾斜は、実施例5と同等であった。このため、実

10

20

30

40

50

施例 6 の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【 0 1 3 9 】

実施例 7 .

実施例 7 では、 $QZ / MoSiN / CrON / MoSiN$ 構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【 0 1 4 0 】

A . 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板 2 として、実施例 1 と同じサイズの透明基板 2 を準備した。

【 0 1 4 1 】

その後、透明基板 2 をモリブデンシリサイド ($Mo : Si = 1 : 4$) からなるスパッタターゲットとクロムからなるスパッタターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置 (図示せず) に導入し、透明基板 2 の主表面上にモリブデンシリサイド窒化物 ($MoSiN$) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚: 60 nm) と、金属シリサイド系材料層上に、クロム酸化窒化物 ($CrON$) からなるクロム系材料層 (膜厚: 10 nm) と、クロム系材料層上にモリブデンシリサイド窒化物 ($MoSiN$) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚: 60 nm) を成膜し、位相シフト膜 3 (合計膜厚: 130 nm) が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

尚、金属シリサイド系材料層は、透明基板 2 の搬送速度を約 800 mm / 分 とした以外は、実施例 6 と同条件で成膜した。また、クロム系材料層も、実施例 6 と同条件で成膜した。

【 0 1 4 2 】

このようにして、透明基板 2 上に、位相シフト膜 3 が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

【 0 1 4 3 】

得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

$QZ / MoSiN / CrON / MoSiN$ 構成の位相シフト膜 3 (合計膜厚 130 nm) を成膜した位相シフト膜付き基板 (ダミー基板) を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図 5 に示すように、波長 $200\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ における実施例 7 の透過率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例 7 の具体的な透過率の測定結果を図 8 に示す。 $T\% (365)$ は 4.49% であり、 $T\% (436 - 365)$ は 3.92% であった。このため、実施例 7 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図 8 に示すように、 $T\% (700 - 365)$ は 23.78% であった。このため、実施例 7 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図 8 に示す。 $P (365)$ は 178.8 度であり、 $P (365 - 436)$ は 24 度であった。このため、実施例 7 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【 0 1 4 4 】

また、得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果を図 7 に示す。また、実施例 7 の具体的な反射率の測定結果を図 8 に示す。 $R\% (700 - 365)$ は 5.4% 以上 24.4% 以下であり、 700 nm から 365 nm の範囲におけるレンジ (最大値と最小値の差) は 19.0% であった。

【 0 1 4 5 】

B . 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例 1 と同様の方法により、上述のようにして製造された位相シフトマスクブランク 1 を用いて位相シフトマスク 30 を製造するため、先ず、位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 上に、 $2.5\ \mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有するレジストパターン 5' を形成した。

その後、レジストパターン 5' をマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜 3 のモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層をウェットエッチングした。

その後、レジストパターン 5' をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により位相シフト膜 3 の一層目のクロム酸化窒化物 (CrON) からなるクロム系材料層をウェットエッチングした。

その後、レジストパターン 5' をマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜 3 のモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層をウェットエッチングして位相シフト膜パターン 3' を形成した。

その後、レジストパターン 5' を剥離した。

【0146】

このようにして、透明基板 2 上に、 $2.5\ \mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン 3' が形成された位相シフトマスク 30 を得た。

【0147】

実施例 1 と同様の方法により、位相シフトマスク 30 の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

$2.5\ \mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図 9 に示す。

図 9 に示すように、実施例 7 の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、 0.446 であった。このため、実施例 7 の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【0148】

実施例 8 .

実施例 8 では、 $\text{QZ} / \text{MoSiN} / \text{CrN} / \text{MoSiN}$ 構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0149】

A . 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板 2 として、実施例 1 と同じサイズの透明基板 2 を準備した。

【0150】

その後、透明基板 2 をモリブデンシリサイド ($\text{Mo} : \text{Si} = 1 : 4$) からなるスパッタターゲットとクロムからなるスパッタターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置 (図示せず) に導入し、透明基板 2 の主表面上にモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚: $59\ \text{nm}$) と、金属シリサイド系材料層上に、クロム窒化物 (CrN) からなるクロム系材料層 (膜厚: $10\ \text{nm}$) と、クロム系材料層上にモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる金属シリサイド系材料層 (膜厚: $59\ \text{nm}$) を成膜し、位相シフト膜 3 (合計膜厚: $128\ \text{nm}$) が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

尚、金属シリサイド層は、透明基板 2 の搬送速度を約 $800\ \text{mm} / \text{分}$ とした以外は、実施例 5 と同じ条件で成膜した。また、クロム系材料層も、実施例 5 と同条件で成膜した。

【0151】

このようにして、透明基板 2 上に、位相シフト膜 3 が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

【0152】

得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/MoS₂/SiN/CrN/MoS₂/SiN 構成の位相シフト膜 3 (合計膜厚 128 nm) を成膜した位相シフト膜付き基板 (ダミー基板) を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図 5 に示すように、波長 200 nm ~ 800 nm における実施例 8 の透過率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例 8 の具体的な透過率の測定結果を図 8 に示す。T% (365) は 3.55% であり、T% (436 - 365) は 3.65% であった。このため、実施例 8 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

10

また、図 8 に示すように、T% (700 - 365) は 23.62% であった。このため、実施例 8 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図 8 に示す。P (365) は 178.3 度であり、P (365 - 436) は 22 度であった。このため、実施例 8 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

20

【0153】

また、得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図 7 に示す。また、実施例 8 の具体的な反射率の測定結果を図 8 に示す。R% (700 - 365) は 5.1% 以上 24.8% 以下であり、700 nm から 365 nm の範囲におけるレンジ (最大値と最小値の差) は 19.7% であった。

【0154】

B. 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例 7 と同様の方法により、透明基板 2 上に、2.5 μm 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン 3' が形成された位相シフトマスク 30 を得た。

30

【0155】

実施例 1 と同様の方法により、位相シフトマスク 30 の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

2.5 μm 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図 10 に示す。

図 10 に示すように、実施例 8 の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクトホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、0.447 であった。このため、実施例 8 の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

40

【0156】

実施例 9.

実施例 9 では、QZ/MoS₂/SiN 構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0157】

A. 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板 2 として、実施例 1 と同じサイズの透明基板 2 を準備した。

【0158】

その後、透明基板 2 をモリブデンシリサイド (Mo:Si = 1:4) からなるスパッタ

50

ターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置（図示せず）に導入し、透明基板 2 の主表面上にモリブデンシリサイド窒化物（ MoSiN ）からなる金属シリサイド系材料層（膜厚：120 nm）を成膜して位相シフトマスクブランク 1 を得た。

尚、金属シリサイド系材料層は、モリブデンシリサイドターゲット付近に、アルゴン（ Ar ）ガスと窒素（ N_2 ）ガスとの混合ガス（ Ar ：30 sccm、 N_2 ：70 sccm）を導入し、スパッタパワー 8.0 kW、透明基板 2 の搬送速度を 400 mm/分として反応性スパッタリングにより、透明基板 2 上に成膜した。所望の膜厚 120 nm を得るために同条件で複数回積層した。

【0159】

このようにして、透明基板 2 上に、位相シフト膜 3 が形成された位相シフトマスクブランク 1 を得た。

【0160】

得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/MoSiN 構成の位相シフト膜 3（膜厚 110 nm）を成膜した位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図 4 に示すように、波長 200 nm ~ 800 nm における実施例 9 の透過率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、透過率変化が小さい特性を有している。実施例 9 の具体的な透過率の測定結果を図 8 に示す。T% (365) は 4.36 % であり、T% (436 - 365) は 3.97 % であった。このため、実施例 9 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

また、図 8 に示すように、T% (700 - 365) は 21.60 % であった。このため、実施例 9 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

位相差の測定結果を図 8 に示す。P (365) は 180.00 度であり、P (365 - 436) は 24.00 度であった。このため、実施例 9 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0161】

また、得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図 6 に示すように、波長 200 nm ~ 800 nm における実施例 9 の反射率スペクトルは、後述の比較例 1 及び 2 と比べて、反射率変化が小さい特性を有している。実施例 9 の具体的な反射率の測定結果を図 8 に示す。R% (700 - 365) は 18.0 % 以上 28.3 % 以下であり、700 nm から 365 nm の範囲におけるレンジ（最大値と最小値の差）は 10.4 % であった。このため、実施例 9 の位相シフト膜 3 は、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における反射率の波長依存性が抑制された光学特性を示すことが分かった。

【0162】

B. 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例 1 と同様の方法により、透明基板 2 上に、2.5 μm 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン 3' が形成された位相シフトマスク 30 を得た。

【0163】

実施例 1 と同様の方法により、位相シフトマスク 30 の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

2.5 μm 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図 9 に示す。

図 9 に示すように、実施例 9 の光強度分布曲線は、後述の比較例と比べて、コンタクト

10

20

30

40

50

ホール中心に鋭いピーク強度をもち、パターン境界部分では、光強度変化が大きく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が小さいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、0.444であった。このため、実施例9の位相シフトマスクでは、後述の比較例と比べて、強い光強度傾斜を示し、解像度を向上させることが分かった。

【0164】

比較例1.

比較例1では、CrON構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

【0165】

A. 位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板2として、実施例1と同じサイズの透明基板2を準備した。

【0166】

その後、透明基板2をクロムからなるスパッタターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置(図示せず)に導入し、透明基板2の主表面上にクロム酸化窒化物(CrON)からなるクロム系材料層(膜厚157nm)を成膜して位相シフトマスクブランク1を得た。

尚、クロム系材料層は、クロムターゲット付近に、アルゴン(Ar)ガスと一酸化窒素(NO)ガスを含む混合ガス(Ar:46sccm、NO:70sccm)を導入し、スパッタパワー8.0kw、透明基板2の搬送速度を約400mm/分として反応性スパッタリングにより、透明基板2上に成膜した。所望の膜厚157nmを得るために同条件で複数回積層した。

【0167】

このようにして、透明基板2上に、位相シフト膜3が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

【0168】

得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

QZ/CrON構成の位相シフト膜3(膜厚157nm)を成膜した位相シフト膜付き基板(ダミー基板)を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図4及び図5に示すように、波長200nm~800nmにおける比較例1の透過率スペクトルは、透過率変化が、波長300nmを超えた辺りから急激に大きくなり、波長700nmを超えた辺りから透過率変化が小さくなる略S字曲線を示す。比較例1の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。T%(365)は7.73%であり、T%(436-365)は9.82%である。このため、比較例1の位相シフト膜3は、上述の実施例と比べて、波長365nm以上436nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すとはいえないことが分かった。

また、図8に示すように、T%(700-365)は48.00%であった。このため、比較例1の位相シフト膜3は、上述の実施例と比べて、波長365nm以上700nm以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すとはいえないことが分かった。

位相差の測定結果を図8に示す。P(365)は181.3度であり、P(365-436)は32.5度であった。このため、比較例1の位相シフト膜3は、上述の実施例と比べて、波長365nm以上436nm以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すとはいえないことが分かった。

【0169】

また、得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図6及び図7、並びに図8の具体的な反射率の測定結果に示すように、R%(700-365)は7.60%以上18.45%以下であり、700nmから365nmの範囲におけるレンジ(最大値と最小値の差)は、10.8%となり、上述の実施例6

10

20

30

40

50

と大差なく良好であった。

【0170】

B．位相シフトマスク及びその製造方法

実施例1と同様の方法により、透明基板2上に、 $2.5\mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン3'が形成された位相シフトマスク30を得た。

【0171】

実施例1と同様の方法により、位相シフトマスク30の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

$2.5\mu\text{m}$ 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図10に示す。

10

図10に示すように、比較例1の光強度分布曲線は、上述の実施例と比べて、コンタクトホール中心の光強度のピークがそれほど鋭くなく、パターン境界部分では、光強度変化がそれほど小さくなく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が大きいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、 0.432 であった。このため、比較例1の位相シフトマスクでは、上述の実施例と比べて、弱い光強度傾斜を示すことが分かった。

【0172】

比較例2．

比較例2では、CrOCN構成の位相シフトマスクブランクについて説明する。

20

【0173】

A．位相シフトマスクブランク及びその製造方法

透明基板2として、実施例1と同じサイズの透明基板2を準備した。

【0174】

その後、透明基板2をクロムからなるスパッターターゲットが配置されたインライン型スパッタリング装置（図示せず）に導入し、透明基板2の主表面上にクロム酸化炭化窒化物（CrOCN）からなるクロム系材料層（膜厚 117nm ）を成膜して位相シフトマスクブランク1を得た。

尚、クロム系材料層は、クロムターゲット付近に、アルゴン（Ar）ガスと二酸化炭素（ CO_2 ）ガスと窒素（ N_2 ）ガスを含む混合ガス（Ar： 46sccm 、 CO_2 ： 35sccm 、 N_2 ： 46sccm ）を導入し、スパッタパワー 8.0kw 、透明基板2の搬送速度を約 400mm/分 として反応性スパッタリングにより、透明基板2上に成膜した。所望の膜厚 117nm を得るために同条件で複数回積層した。

30

【0175】

このようにして、透明基板2上に、位相シフト膜3が形成された位相シフトマスクブランク1を得た。

【0176】

得られた位相シフトマスクブランク1の位相シフト膜3について、実施例1と同様の方法により、透過率及び位相差を測定した。

40

QZ/CrOCN構成の位相シフト膜3（膜厚 117nm ）を成膜した位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を透過率、位相差の測定に用いた。

その結果、図4及び図5に示すように、波長 $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$ における比較例2の透過率スペクトルは、透過率変化が、波長 300nm を超えた辺りから急激に大きくなり、波長 600nm を超えた辺りから透過率変化が小さくなる略S字曲線を示す。比較例2の具体的な透過率の測定結果を図8に示す。 $T\%(365)$ は 5.10% であり、 $T\%(436-365)$ は 7.58% であった。このため、比較例2の位相シフト膜3は、上述の実施例と比べて、波長 365nm 以上 436nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すとはいえないことが分かった。

また、図8に示すように、 $T\%(700-365)$ は 50.63% であった。このた

50

め、比較例 2 の位相シフト膜 3 は、上述の実施例と比べて、波長 365 nm 以上 700 nm 以下の範囲における透過率の波長依存性が抑制された光学特性を示すとはいえないことが分かった。

位相差の測定結果を図 8 に示す。P (365) は 182 . 1 度であり、 P (365 - 436) は 31 . 0 度であった。このため、比較例 2 の位相シフト膜 3 は、上述の実施例と比べて、波長 365 nm 以上 436 nm 以下の範囲における位相差の波長依存性が抑制された光学特性を示すとはいえないことが分かった。

【 0 1 7 7 】

また、得られた位相シフトマスクブランク 1 の位相シフト膜 3 について、実施例 1 と同様の方法により、反射率を測定した。

その結果、図 6 及び図 7、並びに図 8 の具体的な反射率の測定結果に示すように、R % (700 - 365) は 11 . 4 % 以上 28 . 7 % 以下であり、700 nm から 365 nm の範囲におけるレンジ (最大値と最小値の差) は 17 . 3 % となり、上述の実施例 5 と大差なく良好であった。

【 0 1 7 8 】

B . 位相シフトマスク及びその製造方法

実施例 1 と同様の方法により、透明基板 2 上に、2 . 5 μ m 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターン 3 ' が形成された位相シフトマスク 30 を得た。

【 0 1 7 9 】

実施例 1 と同様の方法により、位相シフトマスク 30 の位相シフト効果についてシミュレーションを行った。

2 . 5 μ m 四方のコンタクトホールパターンを有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを通過した光の空間像をシミュレーションした光強度分布曲線を図 9 に示す。

図 9 に示すように、比較例 2 の光強度分布曲線は、上述の実施例と比べて、コンタクトホール中心の光強度のピークがそれほど鋭くなく、パターン境界部分では、光強度変化がそれほど大きくなく、パターン境界部分の外側の周辺領域では、光強度変化が大きいことを示している。

パターン境界部分の光強度傾斜は、0 . 440 であった。このため、比較例 2 の位相シフトマスクでは、上述の実施例と比べて、弱い光強度傾斜を示すことが分かった。

【 0 1 8 0 】

尚、上述の実施例では、位相シフト膜 3 を構成する金属シリサイド系材料層の材料としてモリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) の例を説明したが、これらに限られない。金属シリサイド系材料層の材料としてモリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO)、モリブデンシリサイド炭化窒化物 (MoSiCN)、モリブデンシリサイド酸化炭化物 (MoSiOC) であってもよい。また、モリブデンシリサイド以外の金属シリサイド系材料の場合でも上述と同等の効果が得られる。

また、上述の実施例では、位相シフト膜 3 を構成するクロム系材料層の材料としてクロム窒化物 (CrN)、クロム酸化窒化物 (CrON) の例を説明したが、これらに限られない。クロム系材料層の材料としてクロム酸化物 (CrO)、クロム炭化物 (CrC)、クロム炭化窒化物 (CrCN)、クロム酸化炭化物 (CrCO)、クロム酸化炭化窒化物 (CrOCN) であってもよい。

【 0 1 8 1 】

また、上述の実施例では、透明基板 2 上に位相シフト膜 3 のみを形成した位相シフトマスクブランク 1、及び透明基板 2 上に位相シフト膜パターン 3 ' のみを形成した位相シフトマスク 30 の例を説明したが、これに限られない。透明基板 2 上に位相シフト膜 3 と遮光膜 4 とを有する位相シフトマスクブランクであってもよく、また、透明基板 2 上に位相シフト膜パターン 3 ' と遮光膜パターン 4 ' とを有する位相シフトマスクであっても上記実施例と同様の効果を奏する。

また、上述で説明した透明基板 2 上に位相シフト膜 3、遮光膜 4 とを有する位相シフト

10

20

30

40

50

マスクブランクにおいて、位相シフト膜 3 上に形成する遮光膜としては、遮光層、遮光層及び反射防止層の積層構造、絶縁層、遮光層及び反射防止層の積層構造としてもよい。

また、上述の実施例では、ウェットエッチングにより位相シフトマスク 30 を作製する製造方法について説明したが、これに限られない。位相シフトマスクブランク 1 を構成する材料として金属シリサイド系材料層の場合は、フッ素系ガス（例えば、 CF_4 ガス、 CHF_3 ガス、 SF_6 ガスや、これらのガスに O_2 ガスを混合したもの）を用いたドライエッチングによりパターンニングしてもよく、また、クロム系材料層の場合は、塩素系ガス（例えば、 Cl_2 ガスと O_2 ガスとの混合ガス）によるドライエッチングによりパターンニングすることができる。

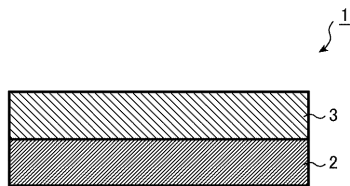
【符号の説明】

10

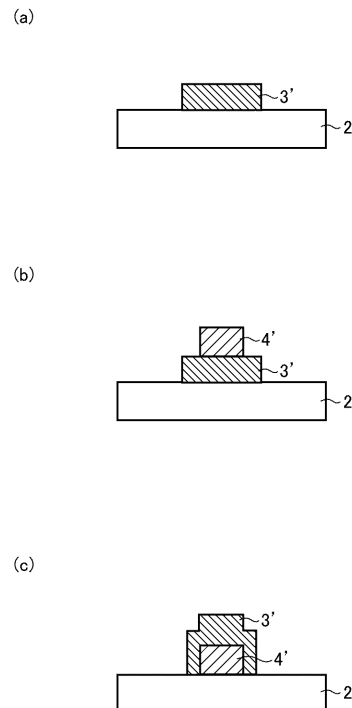
【0182】

- 1 位相シフトマスクブランク、 2 透明基板、 3 位相シフト膜、
 4 遮光膜、 5 レジスト膜、 3' 位相シフト膜パターン、
 4' 遮光膜パターン、 5' レジスト膜パターン、
 30 位相シフトマスク。

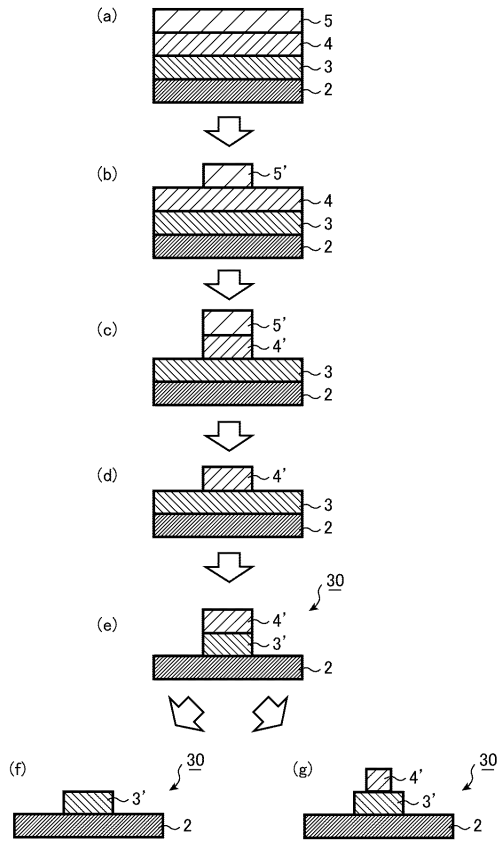
【図 1】



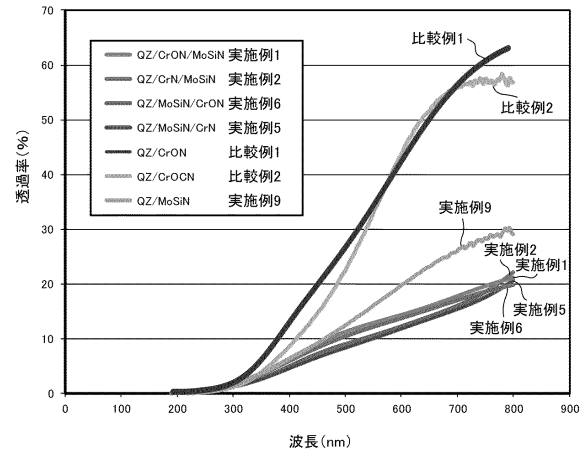
【図 2】



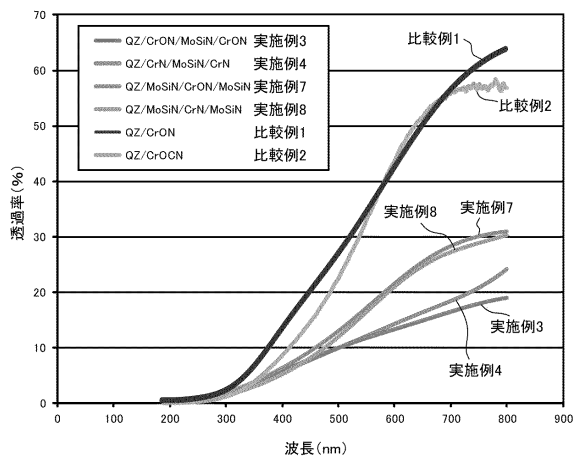
【図 3】



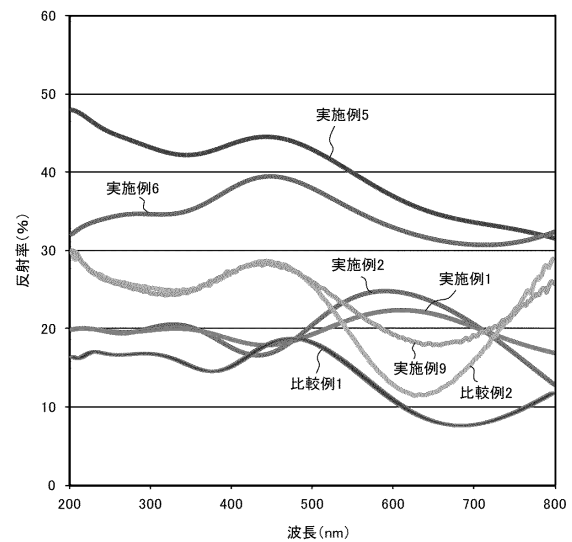
【図 4】



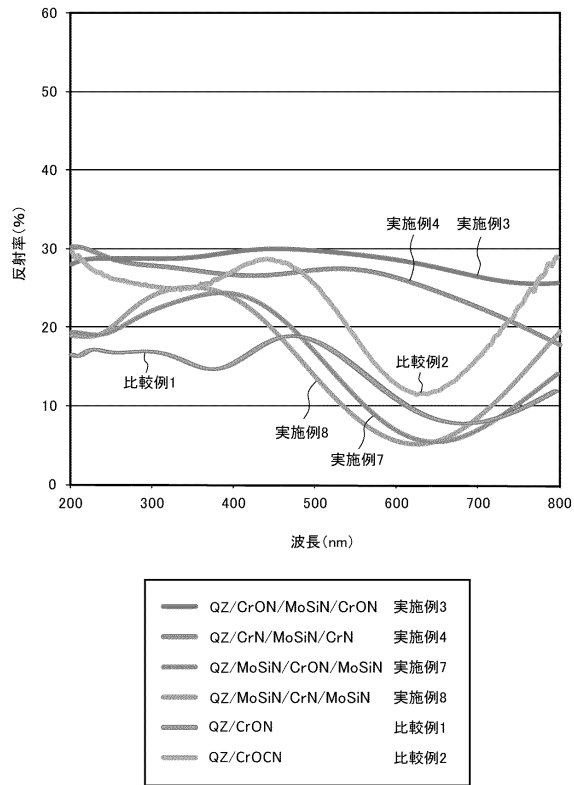
【図 5】



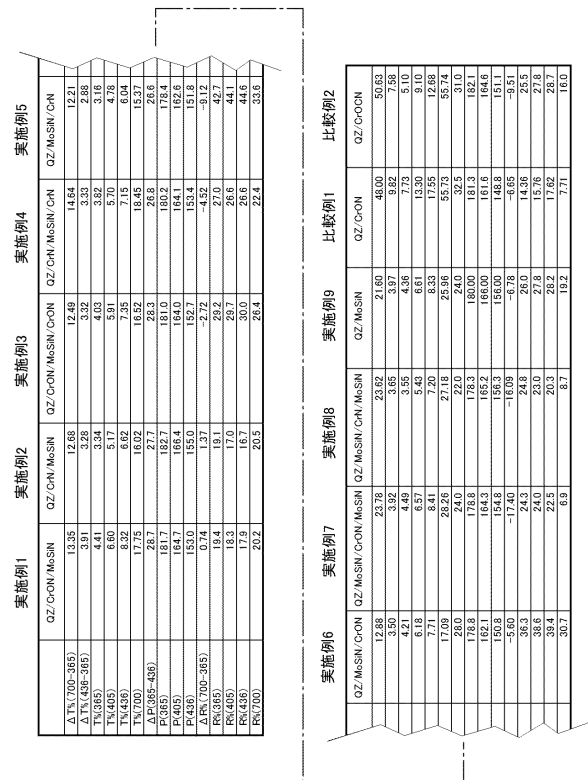
【図 6】



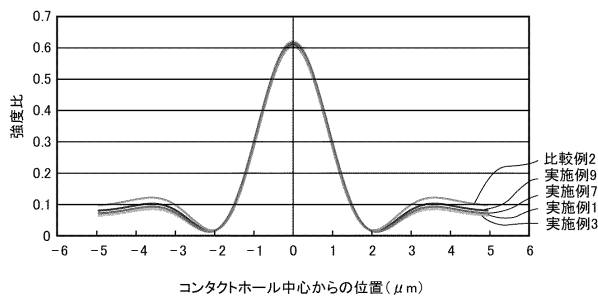
【図 7】



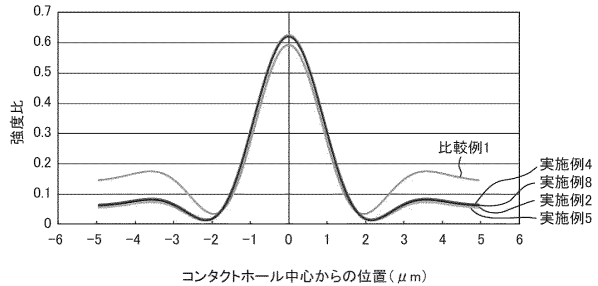
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 14/06 P

(73)特許権者 506107689

ホーヤ エレクトロニクス マレーシア センドリアン ベルハッド
HOYA ELECTRONICS MALAYSIA SENDIRIAN BERHAD
マレーシア、ケダ、クリム 09000、クリム ハイテック パーク、ジャラン ハイテック
4、フェース1、ロット28&29
Lot 28&29, Phase 1, Jalan Hi-Tech 4, Kulim Hi-Tech
Park, 09000 Kulim, Kedah, Malaysia

(74)代理人 100101890

弁理士 押野 宏

(74)代理人 100130384

弁理士 大島 孝文

(72)発明者 坪井 誠治

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

(72)発明者 吉川 裕

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

(72)発明者 牛田 正男

マレーシア、ケダ、クリム 09000、クリム ハイテック パーク、ジャラン ハイテック
4、フェース1、ロット28&29 ホーヤ エレクトロニクス マレーシア センドリアン ベ
ルハッド内

審査官 赤尾 隼人

(56)参考文献 特開2011-215614(JP,A)
特開2013-068967(JP,A)
特開2007-271696(JP,A)
国際公開第97/015866(WO,A1)
特開2012-230379(JP,A)
特開2005-157407(JP,A)
特開2004-258463(JP,A)
国際公開第2012/043695(WO,A1)
特開2013-225139(JP,A)
特開2010-044274(JP,A)
特開2009-042742(JP,A)
特開2011-164200(JP,A)
特開2010-198006(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 1 / 0 0 - 1 / 8 6