



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월03일

(11) 등록번호 10-2505733

(24) 등록일자 2023년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 1/26 (2012.01) G03F 1/66 (2012.01)

G03F 1/80 (2012.01) G03F 7/09 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 1/26 (2013.01)

G03F 1/66 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0001708

(22) 출원일자 2018년01월05일

심사청구일자 2020년12월08일

(65) 공개번호 10-2018-0084636

(43) 공개일자 2018년07월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2017-004875 2017년01월16일 일본(JP)

JP-P-2017-230282 2017년11월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050039663 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

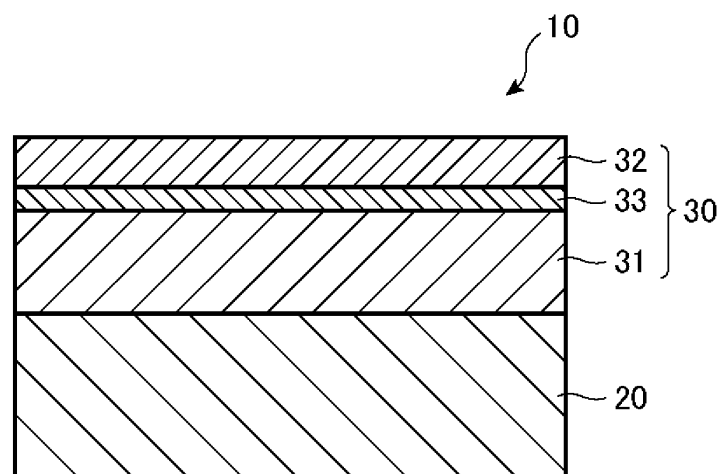
심사관 : 민경구

(54) 발명의 명칭 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이것을 사용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법, 및 표시 장치의 제조 방법

## (57) 요약

우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크의 형성에 사용하는 위상 시프트 마스크 블랭크를 제공한다. 투명 기판 상에 위상 시프트막을 구비하고, 위상 시프트막은, 금속계 재료 또는 금속 실리사이드계 재료를 포함하고, 위상 시프트막은, 위상 시프트층과, 해당 위상 시프트층의 상측에 배치된 반사율 저감층 사이에 배치되는 중간층을 갖고, 중간층은, 반사율 저감층의 금속 함유율보다도 높은 금속 함유율을 갖는 금속계 재료이거나 반사율 저감층의 금속과 규소의 합계 함유율보다도 높은 합계 함유율을 갖는 금속 실리사이드계 재료이고, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이고 투명 기판측으로부터 입사되는 광에 대한 위상 시프트막의 이면 반사율이 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*G03F 1/80* (2013.01)

*G03F 7/091* (2013.01)

*G03F 7/70958* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150077309 A

JP2000181049 A

JP06342205 A

KR1020160094999 A

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투명 기관 상에 위상 시프트막을 구비하는 위상 시프트 마스크 블랭크로서,

상기 위상 시프트막은, 1종 이상의 금속과, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속계 재료, 또는, 1종 이상의 금속과, 규소와, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속 실리사이드계 재료 중 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 위상 시프트막은, 노광광에 대한 투과율과 위상차를 조정하는 기능을 주로 갖는 위상 시프트층과, 해당 위상 시프트층의 상측에 배치되며, 상기 위상 시프트막측으로부터 입사되는 광에 대한 반사율을 저감시키는 기능을 주로 갖는 반사율 저감층과, 상기 위상 시프트층과 상기 반사율 저감층 사이에 배치되는 중간층을 갖고,

상기 중간층은, 상기 반사율 저감층의 금속 함유율보다도 높은 금속 함유율을 갖는 금속계 재료이거나, 또는, 상기 반사율 저감층의 상기 금속 함유율 혹은 상기 반사율 저감층의 금속과 규소의 합계 함유율보다도 높은 합계 함유율을 갖는 금속 실리사이드계 재료이고,

상기 위상 시프트층, 상기 중간층 및 상기 반사율 저감층의 적층 구조에 의해, 노광광에 대한 상기 위상 시프트막의 투과율과 위상차가 소정의 광학 특성을 갖고,

상기 위상 시프트막측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 위상 시프트막의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이고, 또한 상기 투명 기관측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 동일한 예천트로 에칭 가능한 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속은 크롬인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 위상 시프트층 및 상기 반사율 저감층은, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 크롬계 재료를 포함하고, 크롬이 30~70원자%, 산소가 20~60원자%, 질소가 0.4~30원자%이며, 상기 위상 시프트층에 포함되는 질소의 함유율은, 상기 반사율 저감층에 포함되는 질소의 함유율과 동일하거나 또는 그것보다도 많고, 상기 반사율 저감층에 포함되는 산소의 함유율은, 상기 위상 시프트층에 포함되는 산소의 함유율보다도 많고,

상기 중간층은, 크롬과 탄소를 함유하고 크롬의 함유율이 55~90원자%, 탄소의 함유율이 10~45원자%이며, 상기 중간층에 포함되는 크롬의 함유율은, 상기 위상 시프트층, 상기 반사율 저감층에 포함되는 크롬 함유율보다도 많은 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 위상 시프트층은, 1질화크롬 또는 질화2크롬을 포함하고,

상기 반사율 저감층은, 크롬과 산소가 결합한 산화크롬(III)을 포함하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크

크 블랭크.

#### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 중간층은, 산소를 더 함유하는 크롬계 재료를 포함하고,

상기 위상 시프트층, 상기 중간층 및 상기 반사율 저감층은, 크롬과 산소가 결합한 산화크롬(III)을 포함하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 위상 시프트층은, 산소 또는 질소 중 적어도 하나를 함유하는 금속 실리사이드계 재료를 포함하고, 상기 반사율 저감층은, 산소 또는 질소 중 적어도 하나를 함유하는 금속계 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속 실리사이드계 재료는, 몰리브덴실리사이드계 재료, 지르코늄실리사이드계 재료, 티타늄실리사이드계 재료, 몰리브덴지르코늄실리사이드계 재료인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 위상 시프트층, 상기 중간층, 상기 반사율 저감층 중 1 또는 2개의 층이, 다른 층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 위상 시프트층 및 상기 중간층은, 크롬계 재료를 포함하는 재료를 포함하고, 상기 반사율 저감층은, 상기 위상 시프트층, 상기 중간층과 에칭 선택성을 갖는 금속계 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 반사율 저감층은, 티타늄과, 산소, 질소 중 어느 1개를 포함하는 티타늄계 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 투명 기판과 상기 위상 시프트막 사이에, 차광성막 패턴을 구비하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 투명 기판측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 차광성막 패턴의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 위상 시프트막 상에 차광성막을 구비하고, 상기 차광성막의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

#### 청구항 15

제1항 또는 제2항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 위상 시프트막 상에 레지스트막을 형성하고, 해당 레지스트막에 묘화 처리 및 현상 처리에 의해, 레지스트막 패턴을 형성하는 공정과,

해당 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 위상 시프트막을 에칭하여, 상기 투명 기판 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

#### 청구항 16

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 위상 시프트막 상에 레지스트막을 형성하고, 해당 레지스트막에 레이저광을 사용한 묘화 처리 및 현상 처리에 의해, 레지스트막 패턴을 형성하는 공정과,

해당 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 반사율 저감층을 에칭하여, 반사율 저감층 패턴을 형성하는 공정과,

상기 반사율 저감층 패턴을 마스크로 하여 상기 중간층 및 상기 위상 시프트층을 에칭하여, 상기 투명 기판 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

#### 청구항 17

제14항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 차광성막 상에, 레지스트막을 형성하고, 해당 레지스트막에 묘화 처리 및 현상 처리에 의해, 레지스트막 패턴을 형성하는 공정과,

해당 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 차광성막을 에칭하여, 상기 위상 시프트막 상에 차광성막 패턴을 형성하는 공정과,

상기 차광성막 패턴을 마스크로 하여 상기 위상 시프트막을 에칭하여, 상기 투명 기판 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

#### 청구항 18

제15항에 기재된 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하는 공정과,

상기 위상 시프트 마스크에 노광광을 조사하여, 표시 장치 기판 상에 형성된 레지스트막에 상기 위상 시프트막 패턴을 전사하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치의 제조 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 노광광은, 313nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 복수의 파장의 광을 포함하는 복합광인 것을 특징으로 하는 표시 장치의 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이것을 사용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법, 및 표시 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 근년, FPD(Flat Panel Display) 등의 표시 장치의 고해상도화, 고정밀화에 수반하여, 우수한 패턴 단면 형상 및

우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크가 요구되고 있다.

[0003] 또한, FPD 등의 표시 장치의 저가격화의 영향을 받아, 위상 시프트 마스크의 제조 비용의 삭감이 필요로 되고 있다. 위상 시프트막 상에 차광성막이 형성되어 있는 종래의 위상 시프트 마스크 블랭크의 경우, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 차광성막을 에칭하여 차광성막 패턴을 형성하고, 그 후, 차광성막 패턴을 마스크로 하여 위상 시프트막을 에칭하여 위상 시프트막 패턴을 형성하고, 그 후, 레지스트막 패턴을 박리하고, 또한, 차광성막 패턴을 박리하여 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크를 제조한다. 한편, 위상 시프트막 상에 차광성막이 형성되어 있지 않은 위상 시프트 마스크 블랭크의 경우, 위상 시프트막 상의 차광성막 패턴의 형성 공정 및 박리 공정이 불필요하게 되어, 제조 비용을 삭감할 수 있다.

[0004] 이와 같은 근년의 상황에 대응하여, 위상 시프트막 상에 차광성막이 형성되어 있지 않은 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여 제조되는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크가 요구되고 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 투명 기판 상에, 2층 이상의 박막이 적층된 구성의 위상 시프트막을 구비한 표시 장치용의 위상 시프트 마스크 블랭크가 제안되어 있다. 이 위상 시프트막을 구성하는 각 박막은, 서로 다른 조성을 갖지만, 모두 동일한 에칭액에 의해 에칭 가능한 물질을 포함하고, 조성이 상이함으로써 상이한 에칭 속도를 갖는다. 특허문헌 1에서는, 위상 시프트막의 패턴링 시에 위상 시프트막 패턴의 에치 부분의 단면 경사가 험하게 형성되도록, 위상 시프트막을 구성하는 각 박막의 에칭 속도가 조정되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 1에서는, 위상 반전막의 상부 또는 하부에, 차광성막, 반투과막, 에칭 저지막 및 하드 마스크막을 비롯하여 전사용 패턴에 필요한 막 중 1개 이상의 막을 포함하는 기능성막이 배치된 표시 장치용의 위상 시프트 마스크 블랭크도 제안되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-26281호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 종래 제안되어 있는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크에 사용되는 위상 시프트막은, 위상 시프트막 패턴을 형성하기 위해 사용하는 레지스트막의 패턴링 시에 사용하는 레이저 묘화광의 반사에 의한 레지스트막에의 영향을 고려하여 설계되어 있지 않다. 이 때문에, 레이저 묘화광에 대한 위상 시프트막의 막면 반사율이 20%를 초과해 버린다. 그 결과, 레지스트막 중에 정재파가 발생하고, 이것에 수반하여 레지스트막 패턴의 CD 균일성이 악화되고, 나아가서는, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 패턴링하여 형성되는 위상 시프트막 패턴의 CD 균일성이, 근년 요구되는 값을 만족시킬 수 없는 경우가 있다.

[0009] 게다가, 종래 제안되어 있는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크에 사용되는 위상 시프트막은, 노광기의 광학계와의 반사나, 위상 시프트 마스크에 접촉되는 펠리클이나 표시 장치 기판과의 반사의 영향을 고려하여 설계되어 있지 않다. 이 때문에, 표시 장치용의 위상 시프트 마스크를 사용하여, 위상 시프트 마스크에 형성되어 있는 패턴을 전사할 때에, 표시 장치 기판으로부터의 반사광에 기인하는 전사 패턴의 희미해짐(플래어)이 발생하여, 전사 정밀도가 악화되어 버리거나, 표시 장치 기판에 전사되는 전사 패턴의 CD 에러가 발생할 위험성이 있다는 과제가 있다.

[0010] 이 때문에, 본 발명은 상술한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 레이저 묘화광으로서 사용되는 350nm~436nm의 파장 영역의 광에 대한 막면 반사율 및 노광광으로서 사용되는 365nm~436nm의 파장 영역의 광에 대한 이면 반사율을 저감시킨 위상 시프트막을 구비함으로써, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크의 형성에 사용하는 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이것을 사용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 표시 장치용의 위상 시프트 마스크를 사용함으로써, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치의

제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자는, 상술한 목적을 달성하기 위해 예의 검토하고, 위상 시프트막을 적어도 3층으로 구성하고, 위상 시프트막을 구성하는 각 층의 조성이나 막 두께를 공리함으로써, 노광광에 대한 위상 시프트막의 투과율과 위상차가 위상 시프트막으로서 필요한 소정의 광학 특성을 만족시키면서, 350nm~436nm의 파장 영역의 광에 대한 위상 시프트막의 막면 반사율 및 365nm~436nm의 파장 영역의 광에 대한 이면 반사율을 저감시킬 수 있다는 지견을 얻기에 이르렀다.
- [0012] 본 발명은 이 지견에 기초하여 이루어진 것이며, 이하의 구성을 갖는다.
- [0013] (구성 1)
- [0014] 투명 기판 상에 위상 시프트막을 구비하는 위상 시프트 마스크 블랭크로서,
- [0015] 상기 위상 시프트막은, 1종 이상의 금속과, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속계 재료, 또는, 1종 이상의 금속과, 규소와, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속 실리사이드계 재료 중 적어도 어느 하나를 포함하고,
- [0016] 상기 위상 시프트막은, 노광광에 대한 투과율과 위상차를 조정하는 기능을 주로 갖는 위상 시프트층과, 해당 위상 시프트층의 상측에 배치되며, 상기 위상 시프트막측으로부터 입사되는 광에 대한 반사율을 저감시키는 기능을 주로 갖는 반사율 저감층과, 상기 위상 시프트층과 상기 반사율 저감층 사이에 배치되는 중간층을 갖고,
- [0017] 상기 중간층은, 상기 반사율 저감층의 금속 함유율보다도 높은 금속 함유율을 갖는 금속계 재료이거나, 또는, 상기 반사율 저감층의 상기 금속 함유율 혹은 상기 반사율 저감층의 금속과 규소의 합계 함유율보다도 높은 합계 함유율을 갖는 금속 실리사이드계 재료이고,
- [0018] 상기 위상 시프트층, 상기 중간층 및 상기 반사율 저감층의 적층 구조에 의해, 노광광에 대한 상기 위상 시프트막의 투과율과 위상차가 소정의 광학 특성을 갖고,
- [0019] 상기 위상 시프트막측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 위상 시프트막의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이고, 또한 상기 투명 기판측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0020] (구성 2)
- [0021] 상기 위상 시프트막은, 동일한 예천트로 에칭 가능한 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0022] (구성 3)
- [0023] 상기 금속은 크롬인 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0024] (구성 4)
- [0025] 상기 위상 시프트층 및 상기 반사율 저감층은, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 크롬계 재료를 포함하고, 크롬이 30~70원자%, 산소가 20~60원자%, 질소가 0.4~30원자%이며, 상기 위상 시프트층에 포함되는 질소의 함유율은, 상기 반사율 저감층에 포함되는 질소의 함유율과 동일하거나 또는 그것보다도 많고, 상기 반사율 저감층에 포함되는 산소의 함유율은, 상기 위상 시프트층에 포함되는 산소의 함유율보다도 많고,
- [0026] 상기 중간층은, 크롬과 탄소를 함유하고 크롬의 함유율이 55~90원자%, 탄소의 함유율이 10~45원자%이며, 상기 중간층에 포함되는 크롬의 함유율은, 상기 위상 시프트층, 상기 반사율 저감층에 포함되는 크롬 함유율보다도 많은 것을 특징으로 하는 구성 3에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0027] (구성 5)
- [0028] 상기 위상 시프트층은 1질화크롬 또는 질화2크롬을 포함하고,
- [0029] 상기 반사율 저감층은, 크롬과 산소가 결합한 산화크롬(III)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 3 또는 4에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.

- [0030] (구성 6)
- [0031] 상기 중간층은 산소를 더 함유하는 크롬계 재료를 포함하고,
- [0032] 상기 위상 시프트층, 상기 중간층 및 상기 반사율 저감층은, 크롬과 산소가 결합한 산화크롬(III)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 3 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0033] (구성 7)
- [0034] 상기 위상 시프트층은, 산소 또는 질소 중 적어도 하나를 함유하는 금속 실리사이드계 재료를 포함하고, 상기 반사율 저감층은, 산소 또는 질소 중 적어도 하나를 함유하는 금속계 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0035] (구성 8)
- [0036] 상기 금속 실리사이드계 재료는, 몰리브덴실리사이드계 재료, 지르코늄실리사이드계 재료, 티타늄실리사이드계 재료, 몰리브덴지르코늄실리사이드계 재료인 것을 특징으로 하는 구성 7에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0037] (구성 9)
- [0038] 상기 위상 시프트층, 상기 중간층, 상기 반사율 저감층 중 1 또는 2개의 층이, 다른 층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0039] (구성 10)
- [0040] 상기 위상 시프트층 및 상기 중간층은, 크롬계 재료를 포함하는 재료를 포함하고, 상기 반사율 저감층은, 상기 위상 시프트층, 상기 중간층과 에칭 선택성을 갖는 금속계 재료를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 9에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0041] (구성 11)
- [0042] 상기 반사율 저감층은, 티타늄과, 산소, 질소 중 어느 1개를 포함하는 티타늄계 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 10에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0043] (구성 12)
- [0044] 상기 투명 기판과 상기 위상 시프트막 사이에, 차광성막 패턴을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0045] (구성 13)
- [0046] 상기 투명 기판측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 차광성막 패턴의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하인 것을 특징으로 하는 구성 12에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0047] (구성 14)
- [0048] 상기 위상 시프트막 상에 차광성막을 구비하고, 상기 차광성막의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0049] (구성 15)
- [0050] 구성 1 내지 8, 12, 13 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 위상 시프트막 상에 레지스트막을 형성하고, 해당 레지스트막에 묘화 처리 및 현상 처리에 의해, 레지스트막 패턴을 형성하는 공정과,
- [0051] 해당 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 위상 시프트막을 에칭하여, 상기 투명 기판 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.
- [0052] (구성 16)
- [0053] 구성 9 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 위상 시프트막 상에 레지스트막을 형성하고, 해당 레지스트막에 레이저광을 사용한 묘화 처리 및 현상 처리에 의해, 레지스트막 패턴을 형성하는 공정과,
- [0054] 해당 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 반사율 저감층을 에칭하여, 반사율 저감층 패턴을 형성하는



공정과,

- [0055] 상기 반사율 저감층 패턴을 마스크로 하여 상기 중간층 및 상기 위상 시프트층을 에칭하여, 상기 투명 기관 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.
- [0056] (구성 17)
- [0057] 구성 14에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 차광성막 상에, 레지스트막을 형성하고, 해당 레지스트막에 묘화 처리 및 현상 처리에 의해, 레지스트막 패턴을 형성하는 공정과,
- [0058] 해당 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 차광성막을 에칭하여, 상기 위상 시프트막 상에 차광성막 패턴을 형성하는 공정과,
- [0059] 상기 차광성막 패턴을 마스크로 하여 상기 위상 시프트막을 에칭하여, 상기 투명 기관 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.
- [0060] (구성 18)
- [0061] 구성 15 내지 17 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하는 공정과,
- [0062] 상기 위상 시프트 마스크에 노광광을 조사하여, 표시 장치 기관 상에 형성된 레지스트막에 상기 위상 시프트막 패턴을 전사하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치의 제조 방법.
- [0063] (구성 19)
- [0064] 상기 노광광은, 313nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 복수의 파장의 광을 포함하는 복합광인 것을 특징으로 하는 구성 18에 기재된 표시 장치의 제조 방법.

### 발명의 효과

- [0065] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 위상 시프트 마스크 블랭크는, 투명 기관 상에 위상 시프트막을 구비하는 위상 시프트 마스크 블랭크이며, 상기 위상 시프트막은, 1종 이상의 금속과, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속계 재료, 또는, 1종 이상의 금속과, 규소와, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속 실리사이드계 재료 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 위상 시프트막은, 노광광에 대한 투과율과 위상차를 조정하는 기능을 주로 갖는 위상 시프트층과, 해당 위상 시프트층의 상측에 배치되며, 상기 위상 시프트막측으로부터 입사되는 광에 대한 반사율을 저감시키는 기능을 주로 갖는 반사율 저감층과, 상기 위상 시프트층과 상기 반사율 저감층 사이에 배치되는 중간층을 갖고, 상기 중간층은, 상기 반사율 저감층의 금속 함유율보다도 높은 금속 함유율을 갖는 금속계 재료이거나, 또는, 상기 반사율 저감층의 상기 금속 함유율 혹은 상기 반사율 저감층의 금속과 규소의 합계 함유율보다도 높은 합계 함유율을 갖는 금속 실리사이드계 재료이고, 상기 위상 시프트층, 상기 중간층 및 상기 반사율 저감층의 적층 구조에 의해, 노광광에 대한 상기 위상 시프트막의 투과율과 위상차가 소정의 광학 특성을 갖고, 상기 위상 시프트막측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 위상 시프트막의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이고, 또한 상기 투명 기관측으로부터 입사되는 광에 대한 상기 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하이다. 이 때문에, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다. 또한, 이 위상 시프트 마스크를 사용하여, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0066] 도 1은 위상 시프트 마스크 블랭크의 막 구성을 도시하는 모식도.
- 도 2는 위상 시프트 마스크 블랭크의 다른 막 구성을 도시하는 모식도.
- 도 3은 위상 시프트 마스크 블랭크의 다른 막 구성을 도시하는 모식도.
- 도 4는 실시예 1, 2, 비교예 1에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 막면 반사율 스펙트럼.

도 5는 실시예 1, 2, 비교예 1에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 이면 반사율 스펙트럼.

도 6은 실시예 1에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대한 깊이 방향의 조성 분석 결과를 나타내는 그래프.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태는, 본 발명을 구체화할 때의 일 형태로서, 본 발명을 그 범위 내에 한정하는 것은 아니다. 또한, 도면 중, 동일 또는 동등한 부분에는 동일한 부호를 붙이고 그 설명을 간략화 내지 생략하는 경우가 있다.
- [0068] 실시 형태 1(실시 형태 1-1, 1-2, 1-3).
- [0069] 실시 형태 1에서는, 위상 시프트 마스크 블랭크에 대하여 설명한다.
- [0070] 도 1은 실시 형태 1-1에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 막 구성을 도시하는 모식도이다. 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 노광광에 대하여 투명한 투명 기관(20)과, 투명 기관(20) 상에 배치된 위상 시프트막(30)을 구비한다. 투명 기관(20)은 표면 반사 손실이 없는 것으로 하였을 때에, 노광광에 대하여 85% 이상의 투과율, 바람직하게는 90% 이상의 투과율을 갖는 것이다.
- [0071] 위상 시프트막(30)은 1종 이상의 금속과, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속계 재료, 또는, 1종 이상의 금속과, 규소와, 산소, 질소, 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는 금속 실리사이드계 재료를 포함한다.
- [0072] 금속계 재료에 함유되는 금속으로서는, 크롬(Cr), Zr(지르코늄), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 티타늄(Ti) 등의 전이 금속, 알루미늄(Al) 등의 전형 금속을 들 수 있다.
- [0073] 금속 실리사이드계 재료로서는, 예를 들어 금속 실리사이드의 질화물, 금속 실리사이드의 산화물, 금속 실리사이드의 산화질화물, 금속 실리사이드의 탄화질화물, 금속 실리사이드의 산화탄화물, 및, 금속 실리사이드의 산화탄화질화물을 들 수 있다. 금속 실리사이드계 재료에 함유되는 금속으로서는, 상술한 전이 금속 및 전형 금속을 들 수 있다.
- [0074] 위상 시프트막(30)은 투명 기관(20)측으로부터, 위상 시프트층(31)과, 중간층인 메탈층(33)과, 반사율 저감층(32)을 갖고 있다.
- [0075] 위상 시프트막(30)은 실시예에 있어서 상세하게 설명하는 바와 같이, 위상 시프트층(31)과, 반사율 저감층(32)과, 메탈층(33) 모두를 금속계 재료로 구성해도 되고(실시예 1, 2), 또한, 위상 시프트층(31)과, 반사율 저감층(32)과, 메탈층(33) 중 어느 1층 혹은 2층을 금속계 재료로 구성하고 다른 층을 금속 실리사이드계 재료로 구성해도 된다(실시예 3).
- [0076] 위상 시프트층(31)은 투명 기관(20)의 주표면 상에 배치된다. 위상 시프트층(31)은 노광광에 대한 투과율과 위상차를 주로 조정하는 기능을 갖는다. 위상 시프트층(31)은 위상 시프트막(30)에 있어서, 반사율 저감층(32), 메탈층(33)의 막 두께와 비교하여 가장 막 두께가 두꺼운 층이다. 또한, 후술하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33), 반사율 저감층(32)을 구성하는 각 원소의 함유율은, X선 광전자 분광법(XPS, ESCA)에 의해 측정된 값으로 한다.
- [0077] 위상 시프트층(31)은 금속계 재료 또는 금속 실리사이드계 재료를 포함한다.
- [0078] 위상 시프트막(30) 전체가 크롬(Cr)계 재료를 포함하는 경우, 위상 시프트층(31)은 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)를 함유하는 크롬계 재료를 포함하고, 각 원소의 평균 함유율은, 크롬이 30~70원자%, 산소가 20~60원자%, 질소가 0.4~30원자%인 것이 바람직하다. 또한, 위상 시프트층(31)은 해당 위상 시프트층(31)을 구성하는 성분의 결합 상태(화학 상태)로서, 크롬과 질소가 결합한 크롬질화물을 포함하고, 특히 1질화크롬(CrN) 또는 질화2크롬(Cr<sub>2</sub>N)을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 위상 시프트층(31)은 탄소(C) 및 불소(F) 중 적어도 1종을 포함하는 크롬계 재료를 가져도 된다. 예를 들어, 위상 시프트층(31)을 형성하는 재료로서, CrON, CrOCN, CrFCON을 들 수 있다.
- [0079] 또한, 위상 시프트막(30)을 구성하는 금속 실리사이드계 재료의 금속에 몰리브덴(Mo)이나 지르코늄(Zr)이나 티타늄(Ti)이 포함되는 경우, 위상 시프트층(31)은 몰리브덴(Mo)과, 규소(Si)와, 질소(N) 및/또는 산소(O)를 함유

하는 몰리브덴실리사이드계 재료나, 지르코늄(Zr)과 규소(Si)와 질소(N) 및/또는 산소(O)를 함유하는 지르코늄실리사이드계 재료나, 티타늄(Ti)과 규소(Si)와 질소(N) 및/또는 산소(O)를 함유하는 티타늄실리사이드계 재료를 포함한다. 몰리브덴실리사이드계 재료의 경우, 각 원소의 평균 함유율은, 몰리브덴(Mo)이 5~20원자%, 규소(Si)가 15~45원자%, 질소(N)가 0~75원자%, 산소(O)가 0~45원자%인 것이 바람직하다. 또한, 지르코늄실리사이드계 재료의 경우, 각 원소의 평균 함유율은, 지르코늄(Zr)이 5~35원자%, 규소(Si)가 5~45원자%, 질소(N)가 0~70원자%, 산소(O)가 0~70원자%인 것이 바람직하다. 또한, 티타늄실리사이드계 재료의 경우, 각 원소의 평균 함유율은, 티타늄(Ti)이 5~30원자%, 규소(Si)가 10~45원자%, 질소(N)가 0~70원자%, 산소(O)가 0~60원자%인 것이 바람직하다. 또한, 위상 시프트층(31)은 탄소(C)를 포함하는 몰리브덴실리사이드계 재료나 탄소(C)를 포함하는 지르코늄실리사이드계 재료를 가져도 된다.

[0080] 위상 시프트층(31)은 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.

[0081] 반사율 저감층(32)은 위상 시프트층(31)의 상측에 배치된다. 반사율 저감층(32)은 위상 시프트막(30)측[즉, 반사율 저감층(32)의 투명 기관(20)측과는 반대측]으로부터 입사되는 광에 대한 반사율을 저감시키는 기능을 주로 갖는다. 반사율 저감층(32)은 메탈층(33)과 반사율 저감층(32)의 계면에 의한 반사와 반사율 저감층(32) 표면에 의한 반사에 의한 간섭 효과에 의해 위상 시프트막(30)의 반사율을 저감하기 위해 막 두께 조정되어 있는 층이다.

[0082] 반사율 저감층(32)은 금속계 재료 또는 금속 실리사이드계 재료를 포함한다.

[0083] 위상 시프트막(30) 전체가 크롬(Cr)계 재료를 포함하는 경우, 반사율 저감층(32)은 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)를 함유하는 크롬계 재료를 포함하고, 각 원소의 평균 함유율은, 크롬이 30~70원자%, 산소가 20~60원자%, 질소가 0.4~30원자%이다. 또한, 반사율 저감층(32)은 해당 반사율 저감층(32)을 구성하는 성분의 결합 상태(화학 상태)로서, 크롬과 산소가 결합한 크롬산화물을 포함하고, 특히 산화크롬(III)(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 주로 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 반사율 저감층(32)은 탄소(C) 및 불소(F) 중 적어도 1종을 포함하는 크롬계 재료를 가져도 된다. 예를 들어, 반사율 저감층(32)을 형성하는 재료로서, CrON, CrOCN, CrFON을 들 수 있다. 이 경우, 위상 시프트막측[반사율 저감층(32)의 표면측]으로부터 입사되는 광에 대한 반사율의 저감 효과와, 위상 시프트막(30) 전체로서, 웨트 에칭에 의해 우수한 패턴 단면 형상을 형성하는 관점에서, 위상 시프트층(31)에 포함되는 질소(N)의 평균 함유율은, 반사율 저감층(32)에 포함되는 질소(N)의 평균 함유율과 동일하거나, 또는 그것보다도 많고, 반사율 저감층(32)에 포함되는 산소(O)의 평균 함유율은, 위상 시프트층(31)에 포함되는 산소(O)의 평균 함유율보다도 많은 상태로 한다. 또한, 반사율 저감층(32)에 포함되는 산소(O)의 평균 함유율은, 위상 시프트층(31)에 포함되는 산소(O)의 평균 함유율보다도 적어도 1원자% 이상, 바람직하게는 5원자% 이상 많게 하는 것이, 막면 반사율의 저감 효과의 점에서 바람직하다.

[0084] 또한, 위상 시프트막(30)을 구성하는 금속 실리사이드계 재료의 금속에 몰리브덴(Mo)이나 지르코늄(Zr)이나 티타늄(Ti)이 포함되는 경우, 반사율 저감층(32)은 티타늄(Ti)과 질소(N)와 산소(O)를 함유하는 티타늄계 재료나, 티타늄(Ti)과 산소(O)를 함유하는 티타늄계 재료를 포함하고, 각 원소의 평균 함유율은, 티타늄(Ti)이 15~45원자%, 질소(N)가 20~50원자%, 산소(O)가 15~65원자%인 것이 바람직하다. 또한, 위상 시프트막(30)을 구성하는 금속 실리사이드계 재료의 경우, 반사율 저감층(32)은 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)와 질소(N)와 산소(O)를 함유하는 몰리브덴실리사이드계 재료, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)와 산소(O)를 함유하는 몰리브덴실리사이드계 재료, 지르코늄(Zr)과 규소(Si)와 질소(N)와 산소(O)를 함유하는 지르코늄실리사이드계 재료, 지르코늄(Zr)과 규소(Si)와 산소(O)를 함유하는 지르코늄실리사이드계 재료, 티타늄(Ti)과 규소(Si)와 질소(N)와 산소(O)를 함유하는 티타늄실리사이드계 재료, 티타늄(Ti)과 규소(Si)와 산소(O)를 함유하는 티타늄실리사이드계 재료를 포함하도록 해도 되지만, 표면에 형성되는 레지스트막(도시하지 않음)과의 밀착성을 확보하기 위해, HMDS(hexamethyldisilazane) 등의 표면 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0085] 반사율 저감층(32)은 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.

[0086] 메탈층(33)은 위상 시프트층(31)과 반사율 저감층(32) 사이에 배치된다. 메탈층(33)은 노광광에 대한 투과율을 조정하는 기능을 가짐과 함께, 반사율 저감층(32)과 조합되어, 위상 시프트막(30)측으로부터 입사되는 광에 대한 반사율을 저감시키는 기능을 갖는다. 또한, 위상 시프트층과 조합되어, 투명 기관(20)측으로부터 입사되는 광에 대한 반사율을 저감시키는 기능을 갖는다.

[0087] 메탈층(33)은 반사율 저감층(32)의 금속 평균 함유율보다도 높은, 금속의 평균 함유율을 갖는 금속계 재료이거나, 또는, 반사율 저감층(32)의 금속과 규소의 합계 평균 함유율보다도, 높은 합계의 평균 함유율을 갖는 금속

실리사이드계 재료를 포함한다.

[0088] 위상 시프트막(30) 전체가 크롬(Cr)계 재료를 포함하는 경우, 또는, 위상 시프트막(30)을 구성하는 금속 실리사이드계 재료의 금속에 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti)이 포함되는 경우, 메탈층(33)은 크롬(Cr)과 탄소(C)를 함유하고, 각 원소의 평균 함유율은, 크롬(Cr)의 함유율이 55~90원자%, 탄소(C)의 함유율이 10~45원자%이고, 메탈층(33)에 포함되는 크롬의 평균 함유율은, 위상 시프트층(31), 반사율 저감층(32)에 포함되는 크롬의 평균 함유율보다도 많다. 위상 시프트막(30) 전체를 동일한 에칭트로 에칭하는 경우, 탄소(C)의 평균 함유율을 10원자% 이상으로 함으로써, 메탈층(33)의 단면 형상이 테이퍼 형상으로 되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 메탈층(33)에 포함되는 탄소(C)의 평균 함유율을 45원자% 이하로 함으로써, 메탈층(33)의 단면 형상이 테이퍼 형상으로 되는 것을 억제할 수 있다. 메탈층(33)에 포함되는 탄소(C)의 평균 함유율을 상기 적절한 범위로 함으로써, 적절한 마스크 프로세스에 의해 메탈층(33)에 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 메탈층(33)은 질소(N), 산소(O) 및 불소(F) 중 적어도 1종을 포함하는 크롬계 재료를 더 가져도 된다. 예를 들어, 메탈층(33)을 형성하는 재료로서, CrC, CrCN, CrCO, CrCF, CrCON을 들 수 있다. 그 중에서도, 메탈층(33)은 크롬(Cr)과 탄소(C)와 산소(O)를 함유한 크롬계 재료로 하는 것이 바람직하다. 그리고, 위상 시프트층(31), 반사율 저감층(32) 및 메탈층(33)을 구성하는 성분의 결합 상태(화학 상태)로서, 웨트 에칭에 의한 우수한 패턴 단면 형상을 얻는다는 관점에서, 이들 모든 층에 산화크롬(III)(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0089] 또한, 위상 시프트막(30)을 구성하는 금속계 재료의 금속에 티타늄(Ti)이 포함되고 금속 실리사이드계 재료의 금속에 몰리브덴(Mo)이나, 지르코늄(Zr)이나, 티타늄(Ti)이 포함되는 경우, 메탈층(33)은 몰리브덴(Mo)과, 규소(Si)와, 탄소(C) 및/또는 질소(N)를 함유하는 몰리브덴실리사이드계 재료나, 지르코늄(Zr)과, 규소(Si)와, 탄소(C) 및/또는 질소(N)를 함유하는 지르코늄실리사이드계 재료나, 티타늄(Ti)과 규소(Si)와, 탄소(C) 및/또는 질소(N)를 함유하는 티타늄실리사이드계 재료를 포함한다. 몰리브덴실리사이드계 재료의 경우, 각 원소의 평균 함유율은, 몰리브덴(Mo)이 5~20원자%, 규소(Si)가 15~70원자%, 탄소(C)가 0~20원자%, 질소(N)가 0~30원자%인 것이 바람직하다. 또한, 지르코늄실리사이드계 재료의 경우, 각 원소의 평균 함유율은, 지르코늄(Zr)이 5~35원자%, 규소(Si)가 5~70원자%, 탄소(C)가 0~20원자%, 질소(N)가 0~20원자%인 것이 바람직하다. 또한, 티타늄실리사이드계 재료의 경우, 각 원소의 평균 함유율은, 티타늄(Ti)이 5~35원자%, 규소(Si)가 5~70원자%, 탄소(C)가 0~20원자%, 질소(N)가 0~20원자%인 것이 바람직하다. 메탈층(33)에 포함되는 몰리브덴실리사이드의 평균 함유율, 지르코늄실리사이드의 평균 함유율, 티타늄실리사이드의 평균 함유율은, 위상 시프트층(31), 반사율 저감층(32)에 포함되는 몰리브덴실리사이드의 평균 함유율, 지르코늄실리사이드의 평균 함유율, 티타늄실리사이드의 평균 함유율보다도 많다. 또한, 메탈층(33)은 탄소(C), 질소(N)와 산소(O) 중 적어도 1종을 포함하는 몰리브덴실리사이드계 재료나 지르코늄실리사이드계 재료나 티타늄실리사이드계 재료여도 된다. 예를 들어, 메탈층(33)을 형성하는 재료로서, MoSiC, MoSiN, MoSiCN, MoSiCO, MoSiCON, ZrSiC, ZrSiN, ZrSiCN, ZrSiCO, ZrSiCON, TiSiC, TiSiN, TiSiCN, TiSiCO, TiSiCON을 들 수 있다.

[0090] 메탈층(33)을 구비함으로써, 위상 시프트막(30)의 시트 저항이 내려가기 때문에, 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크의 차지 업을 방지할 수 있다. 메탈층(33)을 구비하고 있지 않은 경우, 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크를 케이스로부터 출납할 때 발생하는 전기가 빠져나가지 않고 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크에 전기가 축적되기 때문에, 이물을 부착시키기 쉽다. 또한, 위상 시프트 마스크에 작은 패턴이 형성되어 있을 때, 패턴으로부터 패턴에 전기가 튀어, 정전기 파괴가 일어나기 쉽다.

[0091] 메탈층(33)은 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.

[0092] 메탈층(33)은 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 반사율 저감층(32)의 소외 계수보다도 높은 소외 계수를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 반사율 저감층(32)의 소외 계수보다도 높은 소외 계수를 갖는 것이 바람직하다.

[0093] 메탈층(33)의 소외 계수와 반사율 저감층(32)의 소외 계수의 차는, 바람직하게는 1.5~3.5이고, 보다 바람직하게는 1.8~3.5이다. 소외 계수의 차가 1.5~3.5이면, 메탈층(33)과 반사율 저감층(32)의 계면의 상기 파장 영역(350nm~436nm의 파장 영역, 또는, 313nm~436nm의 파장 영역)에 있어서의 반사율을 높일 수 있으므로, 반사율 저감 효과가 보다 발휘되므로 바람직하다.

[0094] 또한, 메탈층(33)은, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 위상 시프트층(31)의 소외 계수보다도 높은 소외 계수를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 위상 시프트층(31)의 소외 계수보다도 높은 소외 계수를 갖는 것이 바람직하다.



- [0095] 소의 계수는, n&k 애널리라이저나 엘립소미터 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0096] 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)이 크롬계 재료를 포함하는 경우, 메탈층(33)은 반사율 저감층(32)의 크롬(Cr) 평균 함유율(원자%)보다도 높은 크롬(Cr) 평균 함유율(원자%)을 갖는다.
- [0097] 메탈층(33)의 Cr 평균 함유율과 반사율 저감층(32)의 Cr 평균 함유율의 차는, 바람직하게는 10~80원자%이고, 보다 바람직하게는 15~80원자%이다. Cr 평균 함유율의 차가 10~80원자%이면, 메탈층(33)과 반사율 저감층(32)의 계면의 상기 파장 영역(350nm~436nm의 파장 영역 또는, 313nm~436nm의 파장 영역)에 있어서의 반사율을 높일 수 있으므로, 반사율 저감 효과가 보다 발휘되므로 바람직하다. 또한, 메탈층(33)의 에칭 속도는, 크롬(Cr)에 질소(N), 산소(O), 탄소(C), 불소(F)를 함유시켜 크롬계 재료로 함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 크롬(Cr)에 탄소(C)나 불소(F)를 함유시킴으로써, 웨트 에칭 속도를 느리게 할 수 있고, 크롬(Cr)에 질소(N)나 산소(O)를 함유시킴으로써, 웨트 에칭 속도를 빠르게 할 수 있다. 메탈층(33)의 상하에 형성되어 있는 위상 시프트층(31), 반사율 저감층(32)과의 웨트 에칭 속도를 고려하여, 크롬에 상술한 원소를 첨가한 크롬계 재료로 함으로써, 에칭 후의 위상 시프트막(30)의 단면 형상을 양호하게 할 수 있다.
- [0098] 또한, 메탈층(33)은 위상 시프트층(31)의 크롬(Cr) 평균 함유율보다도 높은 크롬(Cr) 평균 함유율을 갖고 있다.
- [0099] 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각은, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 2.0 이상의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 2.0 이상의 굴절률을 가지면, 원하는 광학 특성(투과율 및 위상차)을 얻기 위해 필요한 위상 시프트막(30)의 막 두께를 박막화할 수 있다. 따라서, 해당 위상 시프트막(30)을 구비한 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 사용하여 제작되는 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖는 위상 시프트막 패턴을 구비할 수 있다.
- [0100] 굴절률은, n&k 애널리라이저나 엘립소미터 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0101] 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 적층 구조에 의해, 노광광에 대한 위상 시프트막(30)의 투과율 및 위상차는 소정의 광학 특성을 갖는다.
- [0102] 위상 시프트막(30)은 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32) 중 어느 층도 동일한 에천트로 에칭 가능한 재료를 포함하고 있어도 되고, 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32) 중 1 또는 2개의 층이, 다른 층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하고 있어도 된다.
- [0103] 노광광에 대한 위상 시프트막(30)의 투과율은, 위상 시프트막(30)으로서 필요한 값을 만족시킨다. 위상 시프트막(30)의 투과율은, 노광광에 포함되는 소정 파장의 광(이하, 대표 파장이라 함)에 대하여, 바람직하게는 1%~70%이고, 보다 바람직하게는 2%~60%이며, 더욱 바람직하게는 3%~50%이다. 즉, 노광광이 313nm 이상 436nm 이하의 파장 범위의 광을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막(30)은 그 파장 범위에 포함되는 대표 파장의 광에 대하여 상술한 투과율을 갖는다. 예를 들어, 노광광이 j선(파장 : 313nm), i선(파장 : 365nm), h선(파장 : 405nm) 및 g선(파장 : 436nm)을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막(30)은 j선, i선, h선 및 g선 중 어느 하나에 대하여 상술한 투과율을 갖는다.
- [0104] 노광광에 대한 위상 시프트막(30)의 위상차는, 위상 시프트막(30)으로서 필요한 값을 만족시킨다. 위상 시프트막(30)의 위상차는, 노광광에 포함되는 대표 파장의 광에 대하여, 바람직하게는 160°~200°이고, 보다 바람직하게는 170°~190°이다. 이 성질에 의해, 노광광에 포함되는 대표 파장의 광의 위상을 160°~200°로 변화시킬 수 있다. 이 때문에, 위상 시프트막(30)을 투과한 대표 파장의 광과 투명 기판(20)만을 투과한 대표 파장의 광 사이에 160~200°의 위상차가 발생한다. 즉, 노광광이 313nm 이상 436nm 이하의 파장 범위의 광을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막(30)은 그 파장 범위에 포함되는 대표 파장의 광에 대하여 상술한 위상차를 갖는다. 예를 들어, 노광광이 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막(30)은 j선, i선, h선 및 g선 중 어느 하나에 대하여 상술한 위상차를 갖는다.
- [0105] 위상 시프트막(30)의 투과율 및 위상차는, 위상 시프트막(30)을 구성하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 조성 및 두께를 조정함으로써 제어할 수 있다. 이 때문에, 이 실시 형태에서는, 위상 시프트막(30)의 투과율 및 위상차가 상술한 소정의 광학 특성을 갖도록, 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 조성 및 두께가 조정되어 있다. 또한, 위상 시프트막(30)의 투과율은, 주로, 위상 시프트층(31) 및 메탈층(33)의 조성 및 두께에 영향을 받는다. 위상 시프트막(30)의 굴절률은, 주로, 위상 시프트층(31)의 조성 및 두께에 영향을 받는다.
- [0106] 투과율 및 위상차는, 위상 시프트량 측정 장치 등을 사용하여 측정할 수 있다.

- [0107] 위상 시프트막(30)측으로부터 입사되는 광에 대한 위상 시프트막(30)의 막면 반사율은, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이다. 또한, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 22.5% 이하인 것이 바람직하다. 즉, 위상 시프트막(30)측으로부터 입사되는 광에 대한 위상 시프트막(30)의 막면 반사율은, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이고, 파장 영역을 313nm~436nm로 확대해도, 22% 이하인 것이 바람직하다. 위상 시프트막(30)의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이면, 레이저 묘화광에 대한 막면 반사율이 저감되기 때문에, 우수한 CD 균일성을 갖는 위상 시프트 마스크를 형성할 수 있다. 또한, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율이 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 22.5% 이하이면, 노광광에 대한 막면 반사율이 저감되기 때문에, 위상 시프트 마스크에 형성되어 있는 패턴을 전사할 때에, 표시 장치 기관으로부터의 반사광에 기인하는 전사 패턴의 희미해짐(플레이어)을 방지할 수 있다. 위상 시프트막(30)의 막면 반사율은, 313nm~436nm에 있어서, 바람직하게는 20% 이하, 더욱 바람직하게는 15% 이하가 바람직하다.
- [0108] 위상 시프트막(30)의 막면 반사율의 변동폭은, 바람직하게는 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 9% 이하, 더욱 바람직하게는 8.5% 이하이다. 또한, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 12.5% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 12% 이하이다. 즉, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율의 변동폭은, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 9% 이하, 나아가 8.5% 이하인 것이 바람직하고, 파장 영역을 313nm~436nm으로 확대해도, 12.5% 이하, 나아가 12% 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] 투명 기관(20)측으로부터 입사되는 광에 대한 위상 시프트막(30)의 이면 반사율은, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하이다. 또한, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서도 20% 이하인 것이 바람직하다. 위상 시프트막(30)의 이면 반사율을 상기 범위로 함으로써, 위상 시프트막(30)의 노광광에 대한 이면 반사율이 저감되기 때문에, 위상 시프트 마스크에 형성되어 있는 패턴을 전사할 때에, 노광기의 광학계와의 반사광에 기인하는 전사 정밀도의 악화를 억제할 수 있다. 위상 시프트막(30)의 이면 반사율의 요건에 더하여, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하이면, 노광기의 광학계와의 반사나, 위상 시프트 마스크에 접촉되는 펄리클이나 표시 장치 기관과의 반사의 영향을 저감할 수 있기 때문에, 전사 정밀도가 양호해지고, 또한 표시 장치 기관에 전사되는 전사 패턴의 CD 에러를 방지하는 위상 시프트 마스크를 형성할 수 있다.
- [0110] 위상 시프트막(30)의 이면 반사율의 변동폭은, 바람직하게는 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 18% 이하, 더욱 바람직하게는 16% 이하이다. 또한, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 18% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 16% 이하이다. 즉, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율의 변동폭은, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 9% 이하, 나아가 8.5% 이하인 것이 바람직하고, 또한 파장 영역을 313nm~436nm에 있어서, 12.5% 이하, 나아가 12% 이하인 것이 바람직하다.
- [0111] 위상 시프트막(30)의 막면 반사율, 이면 반사율 및 그들의 변동폭은, 위상 시프트막(30)을 구성하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 굴절률, 소외 계수 및 두께를 조정함으로써 제어할 수 있다. 소외 계수 및 굴절률은, 조성을 조정함으로써 제어할 수 있기 때문에, 이 실시 형태에서는, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율, 이면 반사율 및 그들의 변동폭이 상술한 소정의 물성을 갖도록, 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 조성 및 두께가 조정되어 있다. 또한, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율, 이면 반사율 및 그들의 변동폭은, 주로, 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 조성 및 두께에 영향을 받는다.
- [0112] 막면 반사율 및 이면 반사율은, 분광 광도계 등을 사용하여 측정할 수 있다. 막면 반사율의 변동폭은, 350nm~436nm 또는 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서의 최대의 반사율과 최소의 반사율의 차로부터 구해진다.
- [0113] 위상 시프트층(31)은 조성이 균일한 단일의 막을 포함하는 경우여도 되고, 조성이 상이한 복수의 막을 포함하는 경우여도 되고, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화되는 단일의 막을 포함하는 경우여도 된다. 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)에 대해서도 마찬가지이다.
- [0114] 또한, 위상 시프트층(31)과 메탈층(33)의 계면, 메탈층(33)과 반사율 저감층(32)의 계면에, 각 위상 시프트층(31), 메탈층(33), 반사율 저감층(32)을 구성하는 각 원소가 연속적으로 조성 경사한 조성 경사 영역을 갖고 있어도 상관없다.
- [0115] 도 2는 실시 형태 1-2에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 다른 막 구성을 도시하는 모식도이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 투명 기관(20)과 위상 시프트막(30) 사이에 차광성막 패턴(40)을 구비하는 것이어도 된다. 실시 형태 1-2에 있어서의 위상 시프트막(30)은 실시 형태 1-1과 동일하

여 설명은 생략한다.

- [0116] 위상 시프트 마스크 블랭크(10)가 차광성막 패턴(40)을 구비하는 경우, 차광성막 패턴(40)은 투명 기관(20)의 주표면 상에 배치된다. 차광성막 패턴(40)은 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는다.
- [0117] 차광성막 패턴(40)을 형성하는 재료는, 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는 재료이면, 특별히 제한되지 않는다. 필요에 따라서, 차광성막 패턴(40)의 투명 기관(20)측에, 투명 기관(20)측으로부터 입사되는 광에 대한 차광성막 패턴(40)의 이면 반사율을 저감하기 위한 이면 반사율 저감층(41)을 형성해도 상관없다. 이 경우, 차광성막 패턴(40)은 투명 기관(20)측으로부터 이면 반사율 저감층(41)과, 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는 차광층(42)을 구비한 구성으로 된다. 예를 들어, 차광성막 패턴의 재료로서는, 크롬계 재료 등의 금속계 재료나, 금속 실리사이드계 재료를 들 수 있다. 크롬계 재료로서, 크롬(Cr) 또는, 크롬(Cr)과, 탄소(C) 및 질소(N) 중 적어도 1종을 포함하는 크롬계 재료를 들 수 있다. 그 밖에, 크롬(Cr)과, 산소(O) 및 불소(F) 중 적어도 1종을 포함하는 크롬계 재료, 또는, 크롬(Cr)과, 탄소(C) 및 질소(N) 중 적어도 1종을 포함하고, 또한, 산소(O) 및 불소(F) 중 적어도 1종을 포함하는 크롬계 재료를 들 수 있다. 예를 들어, 차광성막 패턴(40)을 형성하는 재료로서, Cr, CrC, CrN, CrCN, CrO, CrON, CrCO, CrCON을 들 수 있다.
- [0118] 금속 실리사이드계 재료로서는, 금속 실리사이드, 금속 실리사이드의 질화물, 금속 실리사이드의 산화물, 금속 실리사이드의 산화질화물, 금속 실리사이드의 탄화질화물, 금속 실리사이드의 산화탄화물 및 금속 실리사이드의 산화탄화질화물을 들 수 있다. 금속 실리사이드계 재료에 함유되는 금속으로서, 상술한 전이 금속 및 전형 금속을 들 수 있다.
- [0119] 또한, 차광성막 패턴(40)이 이면 반사율 저감층(41)을 구비하는 경우, 이면 반사율 저감층(41)은 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되는 특성을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 이면 반사율 저감층(41)은 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되는 특성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0120] 차광성막 패턴(40)은 스퍼터링법에 의해 성막한 차광성막을, 에칭에 의해 패터닝함으로써 형성할 수 있다.
- [0121] 위상 시프트막(30)과 차광성막 패턴(40)이 적층되는 부분에 있어서, 노광광에 대한 광학 농도는, 바람직하게는 3 이상이며, 보다 바람직하게는 3.5 이상이다.
- [0122] 광학 농도는, 분광 광도계 혹은 OD 미터 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0123] 차광성막 패턴(40)은 조성이 균일한 단일의 막을 포함하는 경우에도 되고, 조성이 상이한 복수의 막을 포함하는 경우에도 되고, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 단일의 막을 포함하는 경우에도 된다.
- [0124] 차광성막 패턴(40)의 재료는, 위상 시프트막(30)[위상 시프트층(31), 메탈층(33), 반사율 저감층(32)]에 대하여 에칭 선택성을 갖는 재료로 해도 되고, 에칭 선택성을 갖지 않는 재료로 해도 된다.
- [0125] 다음에, 도 3은 실시 형태 1-3에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 다른 막 구성을 도시하는 모식도이다. 도 3에 도시한 바와 같이, 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 투명 기관(20)과 위상 시프트막(30)과 차광성막(45)을 구비하는 것이어도 된다. 차광성막(45)은 조성이 균일한 단일의 막을 포함하는 경우에도 되고, 조성이 상이한 복수의 막을 포함하는 경우에도 되고, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 단일의 막을 포함하는 경우에도 된다. 실시 형태 1-3에 있어서의 위상 시프트막(30)은 실시 형태 1-1과 동일하여 설명은 생략한다. 또한, 차광성막(45)을 형성하는 재료는, 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는 재료이면, 특별히 제한되지 않는다. 필요에 따라서, 차광성막(45)의 표면측에 입사되는 광에 대한 차광성막(45)의 막면 반사율을 저감하기 위한 표면 반사율 저감층(47)을 형성해도 상관없다. 이 경우, 차광성막(45)은 위상 시프트막(30)측으로부터 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는 차광층(46)과, 표면 반사율 저감층(47)을 구비한 구성으로 된다. 예를 들어, 차광성막(45)의 재료로서는, 상술한 차광성막 패턴(40)과 마찬가지로의 재료를 사용할 수 있다. 또한, 차광성막(45)이 표면 반사율 저감층(47)을 구비하는 경우, 표면 반사율 저감층(47)은 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되는 특성을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 표면 반사율 저감층(47)은 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 22.5% 이하로 되는 특성을 갖는 것이 더 바람직하다. 또한, 차광층(46) 및 표면 반사율 저감층(47)은 각각 단일의 층이어도 되고, 또는 적어도 어느 한쪽이 복수의 적층 구조여도 된다.
- [0126] 차광성막(45)은 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.
- [0127] 실시 형태 1-3에 있어서, 차광성막(45)의 재료는, 위상 시프트막(30)[위상 시프트층(31), 메탈층(33), 반사율 저감층(32)]에 대하여 에칭 선택성을 갖는 재료로 해도 되고, 에칭 선택성을 갖지 않는 재료로 해도 된다. 위상 시프트 마스크의 제조 프로세스를 고려하면, 차광성막(45)의 재료는, 위상 시프트막(30)에 대하여 에칭 선택

성을 갖는 재료로 하는 것이 바람직하다.

- [0128] 또한, 실시 형태 1-2나 실시 형태 1-3의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)에 있어서, 필요에 따라서, 위상 시프트 막(30)과 차광성막 패턴(40) 사이, 위상 시프트막(30)과 차광성막(45) 사이, 차광성막(45) 상에 다른 기능막을 형성할 수도 있다. 상기 기능막으로서는, 에칭 저지막이나 에칭 마스크막 등을 들 수 있다.
- [0129] 또한, 실시 형태 1-1이나 실시 형태 1-2의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 위상 시프트막(30) 상에 레지스트 막을 구비하는 것이어도 되고, 실시 형태 1-3의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 차광성막(45) 상에 레지스트 막을 구비하는 것이어도 된다.
- [0130] 다음에, 상술한 실시 형태 1-1, 1-2의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 이하의 준비 공정과 위상 시프트막 형성 공정을 행함으로써 제조된다.
- [0131] 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.
- [0132] 1. 준비 공정
- [0133] 준비 공정에서는, 우선, 투명 기관(20)을 준비한다. 투명 기관(20)의 재료는, 사용하는 노광광에 대하여 투광 성을 갖는 재료이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 합성 석영 유리, 소다 석회 유리, 무알칼리 유리를 들 수 있다.
- [0134] 실시 형태 1-2의 차광성막 패턴(40)을 구비하는 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 제조하는 경우, 그 후, 투명 기관(20) 상에 스퍼터링법에 의해, 예를 들어 크롬계 재료를 포함하는 차광성막을 형성한다. 그 후, 차광성막 상에 레지스트막 패턴을 형성하고, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 차광성막을 에칭하여, 차광성막 패턴(40)을 형성한다. 그 후, 레지스트막 패턴을 박리한다. 또한, 차광성막 패턴(40)이 투명 기관(20)측으로부터 입사 되는 광에 대한 어떤 반사율을 저감하는 기능을 갖는 경우, 투명 기관(20) 상에 스퍼터링법에 의해, 예를 들어 크롬과 산소를 함유하는 산화크롬을 포함하는 어떤 반사율 저감층(41)과, 어떤 반사율 저감층(41) 상에 크롬을 함유하는 크롬계 재료의 차광층(42)을 형성하여 차광성막을 형성한다. 그 후, 차광성막 상에 레지스트막 패턴을 형성하고, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 차광성막을 에칭하여, 차광성막 패턴(40)을 형성한다. 그 후, 레지스트막 패턴을 박리하여, 투명 기관(20) 상에 차광성막 패턴(40)을 얻는다.
- [0135] 2. 위상 시프트막 형성 공정
- [0136] 위상 시프트막 형성 공정에서는, 투명 기관(20) 상에 스퍼터링법에 의해, 금속계 재료 또는 금속 실리사이드계 재료를 포함하는 위상 시프트막(30)을 형성한다. 여기서, 투명 기관(20) 상에 차광성막 패턴(40)이 형성되어 있는 경우, 차광성막 패턴(40)을 덮도록, 위상 시프트막(30)을 형성한다.
- [0137] 위상 시프트막(30)은 투명 기관(20)의 주표면 상에 위상 시프트층(31)을 성막하고, 위상 시프트층(31) 상에 메탈층(33)을 성막하고, 메탈층(33) 상에 반사율 저감층(32)을 성막함으로써 형성된다. 이하에 있어서는, 위상 시프트막(30)을 크롬계 재료로 형성하는 경우에 대하여 설명한다. 또한, 위상 시프트막(30)을 다른 금속계 재료 또는 금속 실리사이드계 재료로 형성하는 경우도, 스퍼터 타겟의 재료와 스퍼터링 분위기를 조정함으로써, 마찬가지로 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.
- [0138] 위상 시프트층(31)의 성막은, 크롬 또는 크롬계 재료를 포함하는 스퍼터 타겟을 사용하여, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함 하는 불활성 가스와, 산소 가스, 질소 가스, 일산화질소 가스, 이산화질소 가스, 이산화탄소 가스, 탄화수소계 가스, 불소계 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 가스의 혼합 가스를 포함하는 스 퍼터 가스 분위기에서 행해진다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스, 스티 렌 가스 등을 들 수 있다. 스퍼터 타겟으로서, 크롬 금속 외에, 산화크롬, 질화크롬, 산화질화 크롬, 산화질 화탄화크롬 등의 크롬계 재료를 사용할 수 있다.
- [0139] 마찬가지로, 메탈층(33)의 성막은, 크롬 또는 크롬계 재료를 포함하는 스퍼터 타겟을 사용하여, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함 하는 불활성 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기, 또는, 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 가스와, 산소 가스, 질소 가스, 일산화질소 가스, 이산화질소 가스, 이산화탄소 가스, 탄화수소계 가스, 불소계 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 가스의 혼합 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기에서 행해진다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스, 스티렌 가스 등을 들 수 있다. 스퍼터 타겟으로서,



크롬 금속 외에, 산화크롬, 질화크롬, 산화질화크롬, 산화질화탄화크롬 등의 크롬계 재료를 사용할 수 있다.

[0140] 마찬가지로, 반사율 저감층(32)의 성막은, 크롬 또는 크롬계 재료를 포함하는 스퍼터 타깃을 사용하여, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 가스와, 산소 가스, 질소 가스, 일산화질소 가스, 이산화질소 가스, 이산화탄소 가스, 탄화수소계 가스, 불소계 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 가스의 혼합 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기에서 행해진다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스, 스티렌 가스 등을 들 수 있다. 스퍼터 타깃으로서, 크롬 금속 외에, 산화크롬, 질화크롬, 산화질화크롬, 산화질화탄화크롬 등의 크롬계 재료를 사용할 수 있다.

[0141] 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)을 성막할 때, 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 조성 및 두께는, 위상 시프트막(30)의 투과율 및 위상차가 상술한 소정의 광학 특성을 갖고, 또한, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율, 이면 반사율 및 그들의 변동폭이 상술한 소정의 물성·광학 특성을 갖도록 조정된다. 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 조성은, 스퍼터 가스의 조성 및 유량 등에 의해 제어할 수 있다. 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 두께는, 스퍼터 파워, 스퍼터링 시간 등에 의해 제어할 수 있다. 또한, 스퍼터링 장치가 인라인형 스퍼터링 장치인 경우, 기관의 반송 속도에 의해서도, 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각의 두께를 제어할 수 있다.

[0142] 위상 시프트층(31)이 조성이 균일한 단일의 막을 포함하는 경우, 또는 복수의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 변화시키지 않고 1회만, 또는 복수회 행한다.

[0143] 위상 시프트층(31)이, 조성이 상이한 복수의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 성막 프로세스마다 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 변화시켜 복수회 행하거나, 스퍼터 타깃의 재료나 조성을 변화시켜 복수회 행하거나, 또는 그들의 조합을 복수회 행한다.

[0144] 예를 들어, 위상 시프트층(31)이 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 단일의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 변화시키면서 1회만 행한다. 메탈층(33)의 성막 및 반사율 저감층(32)의 성막에 대해서도 마찬가지이다. 성막 프로세스를 복수회 행하는 경우, 스퍼터 타깃에 인가하는 스퍼터 파워를 작게 할 수 있다. 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32) 중 적어도 어느 하나의 조성이 위상 시프트층(31)과 상이한 경우에도, 상이한 조성이 C, N, O 등의 비금속의 조성이면, 상술한 성막 프로세스를, 성막 프로세스마다 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 변화시켜 행함으로써, 성막할 수 있다. 또한, 상이한 조성이 금속(Cr, Si, Zr)인 경우에는, 타깃의 변경이 필요로 된다. 이 경우에는, 미리 복수의 조성이 상이한 타깃을 설치해 두고, 목적의 조성에 따라 방전시키는 타깃의 위치를 변경한다.

[0145] 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)은 인라인형 스퍼터링 장치를 사용하여, 투명 기관(20)을 장치 외부로 취출함으로써 대기에 노출시키지 않고, 연속하여 성막하는 것이 바람직하다. 장치 외부로 취출하지 않고, 연속하여 성막함으로써, 의도하지 않은 각 층의 표면 산화나 표면 탄화를 방지할 수 있다. 각 층의 의도하지 않은 표면 산화나 표면 탄화는, 위상 시프트막(30) 상에 형성된 레지스트막을 묘화할 때에 사용하는 레이저광이나 표시 장치 기관 상에 형성된 레지스트막에 위상 시프트막 패턴을 전사할 때에 사용하는 노광광에 대한 반사율을 변화시키거나, 또한, 산화 부분이나 탄화 부분의 에칭 레이트를 변화시킬 우려가 있다.

[0146] 또한, 레지스트막을 구비하는 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 제조하는 경우, 다음에 위상 시프트막 상에 레지스트막을 형성한다.

[0147] 이 실시 형태 1-1의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는 투명 기관(20) 상에 형성된 금속계 재료 또는 금속 실리콘계 재료를 포함하는 위상 시프트막(30)이, 위상 시프트층(31)과, 반사율 저감층(32)과, 위상 시프트층(31)과 반사율 저감층(32) 사이에 형성된, 반사율 저감층(32)의 크롬 평균 함유율보다도 높은 평균 크롬 함유율을 갖는 메탈층(33)을 갖고 있고, 노광광에 대한 위상 시프트막(30)의 투과율과 위상차가 위상 시프트막(30)으로서 필요한 소정의 광학 특성을 만족시키면서, 위상 시프트막(30)의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하이고, 위상 시프트막(30)의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하이다. 이 때문에, 이 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.

[0148] 다음에, 실시 형태 1-3에 있어서의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 상술에서 설명한 실시 형태 1-3의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 제조 방법은, 상술한 「1. 준비 공정」, 「2. 위상

시프트막 형성 공정」은 동일하므로 설명은 생략하고, 이하, 차광성막 형성 공정에 대하여 설명한다.

### [0149] 3. 차광성막 형성 공정

[0150] 차광성막 형성 공정에서는, 위상 시프트막(30) 상에 스퍼터링법에 의해, 금속계 또는 금속 실리사이드계 재료를 포함하는 차광성막(45)을 형성한다.

[0151] 차광성막(45)은 위상 시프트막(30) 상에 차광층(46), 필요에 따라서 차광층(46) 상에 표면 반사율 저감층(47)을 성막함으로써 형성된다. 이하에 있어서는, 위상 시프트막(30)이 금속 실리사이드계 재료로 되고, 차광성막(45)을 크롬계 재료로 형성하는 경우에 대하여 설명한다. 또한, 위상 시프트막(30)이 금속계 재료(예를 들어, 크롬계 재료)인 경우에, 차광성막(45)을 금속 실리사이드계 재료로 형성하는 경우나, 위상 시프트막(30)과 차광성막(45)이 금속계 재료(예를 들어, 크롬계 재료)인 경우에, 위상 시프트막(30)과 차광성막(45) 사이에 에칭 선택성을 갖는 재료(예를 들어, 금속 실리사이드계 재료)로 형성하는 경우도, 스퍼터링 타겟의 재료와 스퍼터링 분위기를 조정함으로써, 마찬가지로 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.

[0152] 차광층(46)의 성막은, 크롬 또는 크롬계 재료를 포함하는 스퍼터 타겟을 사용하여, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 가스와, 산소 가스, 질소 가스, 일산화질소 가스, 이산화질소 가스, 이산화탄소 가스, 탄화수소계 가스, 불소계 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 가스의 혼합 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기에서 행해진다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스, 스티렌 가스 등을 들 수 있다. 스퍼터 타겟으로서, 크롬 금속 외에, 산화크롬, 질화크롬, 탄화크롬, 산화질화크롬, 산화탄화크롬, 질화탄화크롬, 산화질화탄화크롬 등의 크롬계 재료를 사용할 수 있다.

[0153] 마찬가지로, 표면 반사율 저감층(47)의 성막은, 크롬 또는 크롬계 재료를 포함하는 스퍼터 타겟을 사용하여, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 가스와, 산소 가스, 질소 가스, 일산화질소 가스, 이산화질소 가스, 이산화탄소 가스, 탄화수소계 가스, 불소계 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 가스의 혼합 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기에서 행해진다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스, 스티렌 가스 등을 들 수 있다. 스퍼터 타겟으로서, 크롬 금속 외에, 산화크롬, 질화크롬, 탄화크롬, 산화질화크롬, 산화탄화크롬, 질화탄화크롬, 산화질화탄화크롬 등의 크롬계 재료를 사용할 수 있다.

[0154] 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)을 성막할 때, 차광층(46) 및 표면 반사율 저감층(47)의 각각의 조성 및 두께는, 차광성막(45)의 광학 농도, 막면 반사율이, 상술한 소정의 물성·광학 특성[위상 시프트막(30)과 차광성막(45)의 조합에 있어서, 광학 농도가 3.0 이상이며, 차광성막(45)의 막면 반사율이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하]을 갖도록 조정된다. 차광성막(45)의 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)의 각각의 조성은, 스퍼터 가스의 조성 및 유량 등에 의해 제어할 수 있다. 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)의 각각의 두께는, 스퍼터 파워, 스퍼터링 시간 등에 의해 제어할 수 있다. 또한, 스퍼터링 장치는 인라인형 스퍼터링 장치인 경우, 기관의 반송 속도에 의해서도, 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)의 각각의 두께를 제어할 수 있다.

[0155] 실시 형태 2(실시 형태 2-1, 2-2).

[0156] 실시 형태 2에서는, 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 대하여 설명한다. 실시 형태 2-1은, 실시 형태 1-1, 1-2의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법이다. 실시 형태 2-2는, 실시 형태 1-3의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법이다. 실시 형태 2-1의 위상 시프트 마스크의 제조 방법은, 실시 형태 1-1, 1-2의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 이하의 레지스트막 패턴을 형성하는 공정(레지스트막 패턴 형성 공정)과 위상 시프트막 패턴을 형성하는 공정(위상 시프트막 패턴 형성 공정)을 갖고, 실시 형태 2-2의 위상 시프트 마스크의 제조 방법은, 실시 형태 1-3의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 이하의 레지스트막 패턴 형성 공정과, 차광성막 패턴을 형성하는 공정(차광성막 패턴 형성 공정)과, 위상 시프트막 패턴 형성 공정을 갖는다.

[0157] 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.

[0158] 실시 형태 2-1의 위상 시프트 마스크의 제조 방법

### [0159] 1. 레지스트막 패턴 형성 공정

[0160] 레지스트막 패턴 형성 공정에서는, 우선, 실시 형태 1-1, 1-2의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 위상 시프트막(30) 상에 레지스트막을 형성한다. 단, 위상 시프트 마스크 블랭크(10)가 위상 시프트막(30) 상에 레지스트

막을 구비하는 것인 경우, 레지스트막의 형성은 행하지 않는다. 사용하는 레지스트막 재료는, 특별히 제한되지 않는다. 후술하는 350nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 어느 파장을 갖는 레이저광에 대하여 감광하는 것이면 된다. 또한, 레지스트막은 포지티브형, 네가티브형 중 어느 것이어도 상관없다.

[0161] 그 후, 350nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 어느 파장을 갖는 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 소정의 패턴을 묘화한다. 레지스트막에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤드 스페이스 패턴이나 홀 패턴을 들 수 있다.

[0162] 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 위상 시프트막(30) 상에 레지스트막 패턴을 형성한다.

## [0163] 2. 위상 시프트막 패턴 형성 공정

[0164] 위상 시프트막 패턴 형성 공정에서는, 우선, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 위상 시프트막(30)을 에칭하여, 위상 시프트막 패턴을 형성한다. 위상 시프트막(30)을 에칭하는 에칭 매질(에칭 용액, 에칭 가스)은 위상 시프트막(30)을 구성하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각을 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 위상 시프트막(30)을 구성하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각이, 크롬(Cr)을 포함하는 크롬계 재료를 포함하는 경우, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭 용액이나, 염소 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 포함하는 에칭 가스를 들 수 있다. 또한, 위상 시프트막(30)을 구성하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각이, 금속 실리콘사이드계 재료를 포함하는 경우, 불화수소산, 규불화수소산 및 불화수소암모늄으로부터 선택된 적어도 하나의 불소 화합물과, 과산화수소, 질산 및 황산으로부터 선택된 적어도 하나의 산화제를 포함하는 에칭 용액이나, 과산화수소와 불화암모늄과, 인산, 황산, 질산으로부터 선택된 적어도 하나의 산화제를 포함하는 에칭 용액이나, CF<sub>4</sub> 가스, CHF<sub>3</sub> 가스, SF<sub>6</sub> 가스 등의 불소계 가스나, 이들 가스에 O<sub>2</sub> 가스를 혼합한 에칭 가스를 들 수 있다.

[0165] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 또는, 애싱에 의해, 레지스트막 패턴을 박리한다.

[0166] 또한, 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32) 중 1 또는 2개의 층이 다른 층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하고 있는 경우, 에칭 매질을 층에 따라서 변경함으로써, 원하는 에칭을 행할 수 있다.

[0167] 이 실시 형태 2-1의 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의하면, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.

## [0168] 실시 형태 2-2의 위상 시프트 마스크의 제조 방법

### [0169] 1. 제1 레지스트막 패턴 형성 공정

[0170] 제1 레지스트막 패턴 형성 공정에서는, 우선, 실시 형태 1-3의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 차광성막(45) 상에 레지스트막을 형성한다. 단, 위상 시프트 마스크 블랭크(10)가 차광성막(45) 상에 레지스트막을 구비하는 것인 경우, 레지스트막의 형성은 행하지 않는다. 사용하는 레지스트막 재료는, 특별히 제한되지 않는다. 후술하는 350nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 어느 파장을 갖는 레이저광에 대하여 감광하는 것이면 된다. 또한, 레지스트막은 포지티브형, 네가티브형 중 어느 것이어도 상관없다.

[0171] 그 후, 350nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 어느 파장을 갖는 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 소정의 패턴을 묘화한다. 레지스트막에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤드 스페이스 패턴이나 홀 패턴을 들 수 있다.

[0172] 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 차광성막(45) 상에 제1 레지스트막 패턴을 형성한다.

### [0173] 2. 위상 시프트막 패턴 형성용의 마스크 패턴 형성 공정(제1 차광성막 패턴 형성 공정)

[0174] 마스크 패턴 형성 공정은, 제1 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 차광성막(45)을 에칭하여, 위상 시프트막 패턴 형성용의 마스크 패턴을 형성한다. 차광성막(45)을 에칭하는 에칭 매질(에칭 용액, 에칭 가스)은 차광성막(45)을 구성하는 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)의 각각을 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 차광성막(45)을 구성하는 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)의 각각이, 크롬(Cr)을 포함하는 크롬계 재료를 포함하는 경우, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭 용액이나, 염소 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 포함하는 에칭 가스를 들 수 있다. 또한, 차광성막(45)을 구성하는 차광층(46), 표면 반사율 저감층(47)의 각각이, 금속 실리콘사이드계 재료를 포함하는 경우, 불화수소산, 규불화수소산 및 불화수소암모늄으로부터 선택된 적어도 하나의 불소 화합물과, 과산화수소, 질산 및 황산으로부터 선택된 적어도 하나의 산화제를 포함하는 에칭 용액이나, 과산화수소와 불화암모늄과, 인산, 황산, 질산으로부터 선택된 적어도 하나의 산화제를 포함하는 에칭 용액이나, CF<sub>4</sub> 가스, CHF<sub>3</sub> 가스, SF<sub>6</sub> 가스 등의 불소계 가스나, 이들 가스에 O<sub>2</sub> 가스를 혼합한

에칭 가스를 들 수 있다.

[0175] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 또는, 애싱에 의해, 레지스트막 패턴을 박리한다.

[0176] 3. 위상 시프트막 패턴 형성 공정

[0177] 위상 시프트막 패턴 형성 공정은, 상술한 마스크 패턴(제1 차광성막 패턴)을 마스크로 하여 위상 시프트막(30)을 에칭하여, 위상 시프트막 패턴을 형성한다. 위상 시프트막(30)을 에칭하는 에칭 매질(에칭 용액, 에칭 가스)은 위상 시프트막(30)을 구성하는 위상 시프트층(31), 메탈층(33) 및 반사율 저감층(32)의 각각을 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 에칭 매질에 대해서는, 실시 형태 2-1과 동일하므로, 설명은 생략한다.

[0178] 4. 제2 레지스트막 패턴 형성 공정

[0179] 제2 레지스트막 패턴 형성 공정은, 위상 시프트막 패턴 상에 소정의 차광성막 패턴을 형성하기 위한 것이며, 제1 차광성막 패턴(상술한 마스크 패턴) 상에 제2 레지스트막 패턴을 형성하는 공정이다. 상술한 공정에서 얻어진 위상 시프트막 패턴, 제1 차광성막 패턴을 덮도록 레지스트막을 형성한다.

[0180] 그 후, 350nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 어느 파장을 갖는 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 소정의 패턴을 묘화한다. 레지스트막에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤드 스페이스 패턴이나 홀 패턴을 들 수 있다.

[0181] 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 제1 차광성막 패턴 상에 제2 레지스트막 패턴을 형성한다.

[0182] 5. 차광성막 패턴 형성 공정

[0183] 제2 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 제1 차광성막 패턴을 에칭하여, 위상 시프트막 패턴 상에 차광성막 패턴을 형성한다. 제1 차광성막 패턴을 에칭하는 에칭 매질(에칭 용액, 에칭 가스)은 상술에서 설명한 차광성막(45)을 에칭하는 에칭 매질과 동일하므로 설명은 생략한다.

[0184] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 또는, 애싱에 의해, 제2 레지스트막 패턴을 박리한다.

[0185] 이 실시 형태 2-2의 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의하면, 위상 시프트막 패턴 상에 차광성막 패턴이 형성된 위상 시프트 마스크로서, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.

[0186] 실시 형태 3.

[0187] 실시 형태 3에서는, 표시 장치의 제조 방법에 대하여 설명한다. 표시 장치는, 이하의 마스크 적재 공정과 패턴 전사 공정을 행함으로써 제조된다.

[0188] 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.

[0189] 1. 적재 공정

[0190] 적재 공정에서는, 실시 형태 2-1, 2-2에서 제조된 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재한다. 여기서, 위상 시프트 마스크는, 노광 장치의 투영 광학계를 통해 표시 장치 기판 상에 형성된 레지스트막에 대향하도록 배치된다.

[0191] 2. 패턴 전사 공정

[0192] 패턴 전사 공정에서는, 위상 시프트 마스크에 노광광을 조사하여, 표시 장치 기판 상에 형성된 레지스트막에 위상 시프트막 패턴을 전사한다. 노광광은, 313nm~436nm의 파장 영역으로부터 선택되는 복수의 파장의 광을 포함하는 복합광이나, 313nm~436nm의 파장 영역으로부터 어떤 파장 영역을 필터 등에 의해 커트하여 선택된 단색광이다. 예를 들어, 노광광은, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광이나, j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 혼합광이나, i선의 단색광이다. 노광광으로서 복합광을 사용하면, 노광광 강도를 높게 하여 스루풋을 향상시킬 수 있기 때문에, 표시 장치의 제조 비용을 내릴 수 있다.

[0193] 또한, 위상 시프트막의 이면 반사율이 365~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되는 위상 시프트 마스크이기 때문에, 노광 장치측에의 반사의 영향을 억제할 수 있어, 표시 장치 기판 상에 형성된 레지스트막에 대하여 고정밀도의 패턴 전사를 행할 수 있다. 또한, 위상 시프트막의 막면 반사율이 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서 22.5% 이하로 되는 위상 시프트 마스크에 있어서는, 표시 장치 기판측으로부터의 반사광에 기인하는 전사 패턴의 희미해짐(플레어)을 방지할 수 있고, 또한, 표시 장치 기판 상에 형성된 레지스트막에 대하여 고정밀



도의 패턴 전사를 행할 수 있다.

- [0194] 상술한 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의해 제조된 위상 시프트 마스크는, 등배 노광의 프로젝션 노광용의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크로 사용되는 것이 바람직하다. 특히, 개구수(NA)가 0.06~0.15인 등배 노광의 프로젝션 노광의 노광 환경에서 사용되는 것이 좋다.
- [0195] 이 실시 형태 3의 표시 장치의 제조 방법에 의하면, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있다.
- [0196] [실시예]
- [0197] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 실시예는 본 발명의 일례이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0198] 실시예 1~5 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 투명 기판과, 투명 기판 상에 배치된 위상 시프트막을 구비한다. 투명 기판으로서, 크기가 800mm×920mm이고, 두께가 10mm인 합성 석영 유리 기판을 사용하였다.
- [0199] 이하, 실시예 1~5 및 비교예 1에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0200] 실시예 1.
- [0201] 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막은, 투명 기판측으로부터 순서대로 배치된, 위상 시프트층과 메탈층과 반사율 저감층을 포함하고, 또한 위상 시프트층과 메탈층의 계면, 메탈층과 반사율 저감층의 계면에, 조성 경사 영역이 형성되어 있다(도 6 참조).
- [0202] 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 이하의 방법에 의해 제조하였다.
- [0203] 우선, 투명 기판인 합성 석영 유리 기판을 준비하였다. 투명 기판의 양쪽 주표면은 경면 연마되어 있다. 실시예 2~5 및 비교예 1에 있어서 준비한 투명 기판의 양쪽 주표면도 마찬가지로 경면 연마되어 있다.
- [0204] 다음에, 투명 기판을 인라인형 스퍼터링 장치에 반입하였다. 인라인형 스퍼터링 장치에는 스퍼터실이 설치되어 있다.
- [0205] 다음에, 스퍼터실에 배치된 크롬 타겟에 2.7kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 N<sub>2</sub> 가스와 CO<sub>2</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 200mm/분의 속도로 투명 기판을 반송시켰다. 여기서, 혼합 가스는, Ar이 35sccm, N<sub>2</sub>가 35sccm, CO<sub>2</sub>가 13sccm, O<sub>2</sub>가 10sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다. 투명 기판이 크롬 타겟 부근을 통과할 때에, 투명 기판 상에 Cr과 C와 O와 N을 포함하는 크롬계 재료(CrCON)를 포함하는 위상 시프트층을 성막하였다.
- [0206] 다음에, 크롬 타겟에 0.6kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 CH<sub>4</sub> 가스의 혼합 가스(Ar 가스 중에 4%의 농도로 CH<sub>4</sub> 가스가 포함되어 있는 혼합 가스)를 스퍼터실 내에 도입하면서, 400mm/분의 속도로 투명 기판을 반송시켰다. 투명 기판이 크롬 타겟 부근을 통과할 때에, 위상 시프트층 상에 Cr과 C를 포함하는 크롬계 재료(CrC)를 포함하는 메탈층을 성막하였다.
- [0207] 다음에, 크롬 타겟에 3.3kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 N<sub>2</sub> 가스와 CO<sub>2</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 400mm/분의 속도로 투명 기판을 반송시켰다. 투명 기판이 크롬 타겟 부근을 통과할 때에, 메탈층 상에 Cr과 C와 O와 N을 포함하는 크롬계 재료(CrCON)를 포함하는 반사율 저감층을 성막하였다. 여기서, 혼합 가스는, Ar이 35sccm, N<sub>2</sub>가 35sccm, CO<sub>2</sub>가 13sccm, O<sub>2</sub>가 9sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0208] 다음에, 위상 시프트층과 메탈층과 반사율 저감층을 포함하는 위상 시프트막이 형성된 투명 기판을 인라인형 스퍼터링 장치로부터 취출하여, 세정을 행하였다.
- [0209] 또한, 위상 시프트층의 성막, 메탈층의 성막 및 반사율 저감층의 성막은, 투명 기판을 인라인형 스퍼터링 장치 외부로 취출함으로써 대기 중 노출시키지 않고, 인라인형 스퍼터링 장치 내에서 연속하여 행하였다.
- [0210] 실시예 1의 위상 시프트층, 메탈층, 반사율 저감층을 포함하는 위상 시프트막은, 인라인형 스퍼터링 장치로 성막하고 있으므로, 위상 시프트층과 메탈층의 계면, 메탈층과 반사율 저감층의 계면에, 각 층을 구성하는 원소가

연속적으로 조성 경사져 있는 조성 경사 영역이 형성되어 있다.

- [0211] 실시예 1의 위상 시프트막에 대하여, 깊이 방향의 조성을 X선 광전자 분광법(ESCA)에 의해 측정된 결과를, 도 6에 도시한다.
- [0212] 위상 시프트층은, 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)와 탄소(C)를 포함하는 크롬계 재료를 포함하고 있고, 각 원소의 평균 함유율은, Cr : 49.8원자%, O : 40.0원자%, N : 8.2원자%, C : 2.0원자%이었다. 또한, 메탈층은, 크롬(Cr)과 탄소(C)와 산소(O)를 포함하는 크롬계 재료를 포함하고 있고, 각 원소의 평균 함유율은, Cr : 69.9원자%, C : 22.7원자%, O : 7.4원자%이었다. 또한, 반사율 저감층은, 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)와 탄소(C)를 포함하는 크롬계 재료를 포함하고 있고, 각 원소의 평균 함유율은, Cr : 48.5원자%, O : 47.4원자%, N : 3.7원자%, C : 0.4원자%이었다. 또한, 위상 시프트층과 메탈층 사이, 메탈층과 반사율 저감층 사이에는, 연속적으로 각 원소가 감소 또는 증가한 조성 경사 영역을 갖고 있었다.
- [0213] 또한, 각 층의 Cr, O, N의 스펙트럼으로부터, 원소의 결합 상태(화학 상태)를 평가하였다. 그 결과, 위상 시프트층은, 주로 1질화크롬(CrN)을 포함하고, 또한 산화크롬(III)(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0214] 또한, 메탈층을 구성하는 원소의 결합 상태(화학 상태)는 주로 크롬(Cr)을 포함하고, 또한 산화크롬(III)(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0215] 또한, 반사율 저감층을 구성하는 원소의 결합 상태(화학 상태)는 주로 산화크롬(III)(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 포함하고, 1질화크롬(CrN)과 질화2크롬(Cr<sub>2</sub>N)이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0216] 위상 시프트막은, 상술한 3층 구조에 의해, 365nm의 광에 대한 투과율은 4.9% 및 위상차는 187°를 갖고 있었다.
- [0217] 또한, 투과율 및 위상차는, 레이저텍크사제의 MPM-100(상품명)을 사용하여 측정하였다. 실시예 2~5 및 비교예 1에 있어서도 마찬가지로 측정하였다.
- [0218] 도 4 중의 곡선 a는, 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 막면 반사율 스펙트럼을 나타낸다. 도 5 중의 곡선 a는, 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 이면 반사율 스펙트럼을 나타낸다.
- [0219] 도 4에 보이는 바와 같이, 위상 시프트막은, 막면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 13.3%이고, 350nm에 있어서 9.6%이며, 365nm의 파장에 있어서 8.3%이고, 405nm의 파장에 있어서 7.1%이며, 413nm 파장에 있어서 7.3%이고, 436nm의 파장에 있어서 8.1%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 2.5%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 1.2%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 6.2%이었다.
- [0220] 도 5에 보이는 바와 같이, 위상 시프트막은, 이면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 9.7%이고, 350nm에 있어서 8.8%이며, 365nm의 파장에 있어서 9.0%이고, 405nm의 파장에 있어서 12.3%이며, 413nm 파장에 있어서 13.2%이고, 436nm의 파장에 있어서 16.1%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 7.3%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 7.1%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 7.3%이었다.
- [0221] 이와 같이, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하로 되어 있고, 또한, 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되어 있으므로, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.
- [0222] 또한, 막면 반사율 및 이면 반사율은, 시마즈 세이사쿠쇼사제의 SolidSpec-3700(상품명)을 사용하여 측정하였다. 실시예 2~5 및 비교예 1에 있어서도 마찬가지로 측정하였다.
- [0223] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 이하의 방법에 의해 위상 시프트 마스크를 제조하였다.
- [0224] 우선, 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막 상에, 노볼라계의 포지티브형의 포토레지스트를 포함하는 레지스트막을 형성하였다.
- [0225] 그 후, 레이저 묘화기에 의해, 파장 413nm의 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 소정의 패턴을 묘화하였다.

- [0226] 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 위상 시프트막 상에 레지스트막 패턴을 형성하였다.
- [0227] 그 후, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 위상 시프트막을 에칭하여, 위상 시프트막 패턴을 형성하였다. 위상 시프트막을 구성하는 위상 시프트층, 메탈층 및 반사율 저감층의 각각은, 크롬(Cr)을 포함하는 크롬계 재료로 형성된다. 이 때문에, 위상 시프트층, 메탈층 및 반사율 저감층은, 동일한 에칭 용액에 의해 에칭할 수 있다. 여기에서는, 위상 시프트막을 에칭하는 에칭 용액으로서, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭 용액을 사용하였다.
- [0228] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 레지스트막 패턴을 박리하였다.
- [0229] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여 제조된 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴 단면은, 위상 시프트막 패턴의 막 두께 방향의 중앙부에 위치하는 메탈층에 있어서 약간의 침식이 발생하였지만, 마스크 특성에 영향을 주지 않을 정도의 것이었다.
- [0230] 또한, 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴 단면은, 전자 현미경(니혼덴시 가부시끼가이샤제의 JSM7401F(상품명))을 사용하여 관찰하였다. 실시예 2~3 및 비교예 1에 있어서도 마찬가지로 측정하였다.
- [0231] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여 제조된 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 변동(CD 균일성)은 70nm이며, 양호하였다. CD 변동(CD 균일성)은 목표로 하는 라인 앤드 스페이스 패턴(라인 패턴의 폭 : 2.0 $\mu$ m, 스페이스 패턴의 폭 : 2.0 $\mu$ m)으로부터의 어긋남폭이다.
- [0232] 또한, 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 변동은, 세이코 인스트루먼트 나노테크놀로지사제 SIR8000을 사용하여 측정하였다. 실시예 2~5 및 비교예 1에 있어서도 마찬가지로 측정하였다.
- [0233] 상술한 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성, 양호한 전사 정밀도를 갖고, 또한, 노광광에 대한 위상 시프트막 패턴의 막면 반사율 및 이면 반사율이 낮고, 위상 시프트막 패턴의 이면 반사율도 낮기 때문에, 상술한 위상 시프트 마스크를 사용하여, 표시 장치를 제조한바, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있었다. 또한, 표시 장치의 제조 공정에 있어서의 위상 시프트 마스크를 사용한 패턴 전사 공정은, 개구수(NA)가 0.1인 등배 노광의 프로젝션 노광이며, 노광광은 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광으로 하였다.
- [0234] 실시예 2.
- [0235] 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막은, 투명 기판층으로부터 순서대로 배치된, 위상 시프트층과 메탈층과 반사율 저감층을 포함한다.
- [0236] 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트층, 메탈층, 반사율 저감층의 각 층은 이하의 성막 조건에 의해 성막하였다.
- [0237] 위상 시프트층은, 혼합 가스로서, Ar이 35sccm, N<sub>2</sub>가 35sccm, CO<sub>2</sub>가 100sccm, O<sub>2</sub>가 35sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 투명 기판 상에 Cr과 O와 N을 포함하는 크롬계 재료(CrON)를 포함하는 위상 시프트층을 성막하였다.
- [0238] 다음에, 메탈층은, 스퍼터실에 배치된 크롬 타겟에 0.5kW의 스퍼터 파워를 인가한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 위상 시프트층 상에 Cr과 C를 포함하는 크롬계 재료(CrC)를 포함하는 메탈층을 성막하였다.
- [0239] 다음에, 반사율 저감층은, 혼합 가스로서, Ar이 35sccm, N<sub>2</sub>가 35sccm, CO<sub>2</sub>가 100sccm, O<sub>2</sub>가 35sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 메탈층 상에 Cr과 O와 N을 포함하는 크롬계 재료(CrON)를 포함하는 반사율 저감층을 성막하였다.
- [0240] 실시예 2의 위상 시프트막에 대하여, 깊이 방향의 조성을 X선 광전자 분광법(ESCA)에 의해 측정한 결과, 위상 시프트층은, 주로 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)를 포함하는 크롬계 재료를 포함하고 있고, 각 원소의 평균 함유율은, Cr : 45.5원자%, O : 53.8원자%, N : 0.6원자%, C : 0.1원자%이었다. 또한, 메탈층은, 크롬(Cr)과 탄소(C)와 산소(O)를 포함하는 크롬계 재료를 포함하고 있고, 각 원소의 평균 함유율은, Cr : 74.7원자%, C : 15.8원자%, O : 8.8원자%, N : 0.7원자%이었다. 또한, 반사율 저감층은, 주로 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)를 포함하는 크롬계 재료를 포함하고 있고, 각 원소의 평균 함유율은, Cr : 44.4원자%, O : 55.0원자%, N : 0.5원자%, C : 0.1원자%이었다. 또한, 위상 시프트층과 메탈층 사이, 메탈층과 반사율 저감층 사이에는, 연속적으로 각 원소가 감소 또는 증가한 조성 경사 영역을 갖고 있었다.

- [0241] 또한, 각 층의 Cr, O, N의 스펙트럼으로부터, 원소의 결합 상태(화학 상태)를 평가하였다. 그 결과, 위상 시프트층은, 주로 질화2크롬( $\text{Cr}_2\text{N}$ )을 포함하고, 또한 산화크롬(III)( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )과 산화크롬(VI)( $\text{CrO}_3$ )이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0242] 또한, 메탈층을 구성하는 원소의 결합 상태(화학 상태)는 주로 크롬(Cr)을 포함하고, 또한 산화크롬(III)( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0243] 또한, 반사율 저감층을 구성하는 원소의 결합 상태(화학 상태)는 주로 산화크롬(III)( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )을 포함하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0244] 위상 시프트막은, 상술한 3층 구조에 의해, 365nm의 광에 대한 투과율 4.9% 및 위상차  $187^\circ$  를 갖고 있었다.
- [0245] 도 4 중의 곡선 b는, 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 막면 반사율 스펙트럼을 나타낸다. 도 5 중의 곡선 b는, 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 이면 반사율 스펙트럼을 나타낸다.
- [0246] 도 4에 보이는 바와 같이, 위상 시프트막은, 막면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 21%이고, 350nm에 있어서 14.7%이며, 365nm의 파장에 있어서 12.8%이고, 405nm의 파장에 있어서 10.2%이며, 413nm 파장에 있어서 9.8%이고, 436nm의 파장에 있어서 9.0%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 5.7%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 3.8%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 12.0%이었다.
- [0247] 도 5에 보이는 바와 같이, 위상 시프트막은, 이면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 7.5%이고, 350nm에 있어서 8.3%이며, 365nm의 파장에 있어서 9.8%이고, 405nm의 파장에 있어서 14.9%이며, 413nm 파장에 있어서 15.9%이고, 436nm의 파장에 있어서 18.2%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 9.9%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 8.3%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 11.0%이었다.
- [0248] 이와 같이, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하로 되어 있고, 또한, 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되어 있으므로, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.
- [0249] 또한, 막면 반사율 및 이면 반사율은, 시마즈 세이사쿠쇼사제의 SolidSpec-3700(상품명)을 사용하여 측정하였다.
- [0250] 상술한 실시예와 마찬가지로 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 위상 시프트 마스크를 제조하였다. 얻어진 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 변동(CD 균일성)은 65nm이며, 양호하였다. CD 변동(CD 균일성)은 목표로 하는 라인 앤드 스페이스 패턴(라인 패턴의 폭 :  $2.0\mu\text{m}$ , 스페이스 패턴의 폭 :  $2.0\mu\text{m}$ )으로부터의 어긋남폭이다.
- [0251] 상술한 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성, 양호한 전사 정밀도를 갖고, 또한, 노광광에 대한 위상 시프트막 패턴의 막면 반사율이 낮고, 위상 시프트막 패턴의 이면 반사율도 낮기 때문에, 상술한 위상 시프트 마스크를 사용하여, 표시 장치를 제조한바, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있었다. 또한, 표시 장치의 제조 공정에 있어서의 위상 시프트 마스크를 사용한 패턴 전사 공정은, 개구수(NA)가 0.1인 등배 노광의 프로젝션 노광이며, 노광광은 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광으로 하였다.
- [0252] 실시예 3.
- [0253] 실시예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막은, 투명 기판측으로부터 순서대로 배치된, 위상 시프트층과 메탈층과 반사율 저감층을 포함한다. 실시예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서, 위상 시프트층 및 메탈층(중간층)이 물리브덴실리사이드계 재료를 포함하고, 반사율 저감층이 위상 시프트층 및 메탈층과 에칭 선택성을 갖는 티타늄계 재료를 포함하였다.
- [0254] 실시예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트층, 메탈층 및 반사율 저감층은, 이하의 성막 조건에 의해 성막하였다.



- [0255] 위상 시프트층은, 몰리브덴실리사이드 타깃(Mo : Si=1 : 4)에 6.0kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 O<sub>2</sub> 가스와 N<sub>2</sub> 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 투명 기판 상에 Mo와 Si와 O와 N을 포함하는 몰리브덴실리사이드계 재료(MoSiON)를 포함하는 위상 시프트층(막 두께 : 100nm)을 성막하였다. 여기서, Ar 가스가 50sccm, O<sub>2</sub> 가스가 40sccm, N<sub>2</sub> 가스가 50sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0256] 메탈층(중간층)은 (Mo : Si=1: 4)에 1.5kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 N<sub>2</sub> 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 투명 기판 상에 Mo와 Si와 N을 포함하는 몰리브덴실리사이드계 재료(MoSiN)를 포함하는 메탈층(중간층)(막 두께 : 30nm)을 성막하였다. 여기서, Ar 가스가 60sccm, N<sub>2</sub> 가스가 40sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0257] 반사율 저감층은, 티타늄 타깃에 2.0kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 O<sub>2</sub> 가스와 N<sub>2</sub> 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 메탈층 상에 Ti와 O와 N을 포함하는 티타늄계 재료(TiON)를 포함하는 반사율 저감층(막 두께 : 60nm)을 성막하였다. 여기서, Ar 가스가 100sccm, O<sub>2</sub> 가스가 60sccm, N<sub>2</sub> 가스가 60sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0258] 실시예 3의 위상 시프트막에 대하여, 깊이 방향의 조성을 X선 광전자 분광법(ESCA)에 의해 측정된 결과, 위상 시프트층은, Mo : 10원자%, Si : 40원자%, O : 25원자%, N : 25원자%, 메탈층(중간층)은 Mo : 15원자%, Si : 60원자%, N : 25원자%, 반사율 저감층은 Ti : 50.5원자%, O : 40.5원자%, N : 9.0원자%이었다. 또한, 위상 시프트층과 메탈층 사이, 메탈층과 반사율 저감층 사이에는, 연속적으로 각 원소가 감소 또는 증가한 조성 경사 영역을 갖고 있었다.
- [0259] 위상 시프트막은, 상술한 3층 구조에 의해, 365nm의 광에 대한 투과율 6.60% 및 위상차 183.3°를 갖고 있었다.
- [0260] 위상 시프트막은, 막면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 7.60%이고, 350nm에 있어서 0.79%이며, 365nm의 파장에 있어서 0.05%이고, 405nm의 파장에 있어서 4.34%이며, 413nm의 파장에 있어서 5.53%이고, 436nm의 파장에 있어서 8.74%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 8.69%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 8.69%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 8.69%이었다.
- [0261] 위상 시프트막은, 이면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 12.52%이고, 350nm에 있어서 15.87%이며, 365nm의 파장에 있어서 17.36%이고, 405nm의 파장에 있어서 19.17%이며, 413nm의 파장에 있어서 19.07%이고, 436nm의 파장에 있어서 18.10%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 3.30%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 1.81%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 6.65%이었다.
- [0262] 이와 같이, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하로 되어 있고, 또한, 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되어 있으므로, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.
- [0263] 또한, 막면 반사율 및 이면 반사율은, 시마즈 세이사쿠쇼사제의 SolidSpec-3700(상품명)을 사용하여 측정하였다.
- [0264] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 위상 시프트막 상에 레지스트막 패턴을 형성하였다. 그리고, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여, 티타늄계 재료를 포함하는 반사율 저감층을, 불화수소암모늄과 과산화수소의 혼합 용액을 순수로 희석한 에칭액으로 웨트 에칭하여, 반사율 저감층에 패턴을 형성하였다. 또한, 몰리브덴실리사이드계 재료를 포함하는 위상 시프트층 및 메탈층을, 불화수소암모늄과 과산화수소의 혼합 용액을 순수로 희석한 에칭액으로 웨트 에칭하여, 위상 시프트층 및 메탈층에 패턴을 형성하였다. 또한, 이 웨트 에칭에 의해, 반사율 저감층 상에 잔존하고 있던 레지스트막 패턴도 제거되었다. 이와 같이 하여, 위상 시프트층, 메탈층, 반사율 저감층에 위상 시프트막 패턴을 형성함으로써, 위상 시프트 마스크를 제조하였다.
- [0265] 얻어진 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 변동(CD 균일성)은 58.0nm이며, 양호하였다. CD 변동

(CD 균일성)은 목표로 하는 라인 앤드 스페이스 패턴(라인 패턴의 폭 :  $2.0\mu\text{m}$ , 스페이스 패턴의 폭 :  $2.0\mu\text{m}$ )으로부터의 어긋남폭이다.

- [0266] 상술한 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성, 양호한 전사 정밀도를 갖고, 또한, 노광광에 대한 위상 시프트막 패턴의 막면 반사율이 낮기 때문에, 표시 장치를 제조한바, 상술한 위상 시프트 마스크를 사용하여, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있었다. 또한, 표시 장치의 제조 공정에 있어서의 위상 시프트 마스크를 사용한 패턴 전사 공정은, 개구수(NA)가 0.1인 등배 노광의 프로젝션 노광이며, 노광광은 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광으로 하였다.
- [0267] 게다가, 이 위상 시프트 마스크는, 위상 시프트층 및 메탈층(중간층)이 물리브텐실리사이드계 재료를 포함함과 함께 반사율 저감층을 티타늄계 재료를 포함하고 있기 때문에, 레지스트막과의 밀착성을 향상시킬 수 있어, 미세한 패턴 형성에 유리하다.
- [0268] 비교예 1.
- [0269] 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막은, 위상 시프트층(CrOCN, 막 두께 122nm)만을 포함한다. 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 위상 시프트막이 메탈층과 반사율 저감층을 구비하고 있지 않은 점에서 상술한 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크와 상이하다.
- [0270] 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트층은, 이하의 성막 조건에 의해 성막하였다.
- [0271] 위상 시프트층은, 스퍼터실에 배치된 크롬 타겟에 3.5kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와  $\text{N}_2$  가스와  $\text{CO}_2$  가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 200mm/분의 속도로 투명 기판을 반송시켰다. 투명 기판이 크롬 타겟 부근을 통과할 때에, 투명 기판의 주표면 상에 CrOCN을 포함하는 막 두께 122nm의 위상 시프트층을 성막하였다. 여기서, 혼합 가스는, Ar이 46sccm,  $\text{N}_2$ 가 32sccm,  $\text{CO}_2$ 가 18.5sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0272] 비교예 1의 위상 시프트막에 대해서는, 깊이 방향의 조성을 X선 광전자 분광법(ESCA)에 의해 측정하였다. 위상 시프트막은 깊이 방향으로 균일하고, Cr : 44원자%, C : 8원자%, O : 30원자%, N : 18원자%이었다.
- [0273] 위상 시프트막은, 상술한 1층 구조에 의해, 365nm의 광에 대한 투과율 4.5% 및 위상차  $181^\circ$  를 갖고 있었다.
- [0274] 도 4 중의 곡선 c는, 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 막면 반사율 스펙트럼을 나타낸다. 도 5 중의 곡선 c는, 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 이면 반사율 스펙트럼을 나타낸다.
- [0275] 도 4에 보이는 바와 같이, 위상 시프트막은, 막면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 21.0%이고, 350nm에 있어서 23.9%이며, 365nm의 파장에 있어서 24.0%이고, 405nm의 파장에 있어서 25.1%이며, 413nm 파장에 있어서 25.3%이고, 436nm의 파장에 있어서 26.0%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 2.1%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 2.0%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 12.0%이었다.
- [0276] 도 5에 보이는 바와 같이, 위상 시프트막은, 이면 반사율이, 313nm의 파장에 있어서 7.5%이고, 350nm에 있어서 17.1%이며, 365nm의 파장에 있어서 17.9%이고, 405nm의 파장에 있어서 19.9%이며, 413nm 파장에 있어서 20.2%이고, 436nm의 파장에 있어서 20.3%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 3.2%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 2.4%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 11.0%이었다.
- [0277] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 위상 시프트 마스크를 제조하였다.
- [0278] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여 제조된 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴 단면은 수직이었다.
- [0279] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여 제조된 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 변동은 90nm이며, 고해상도, 고정밀의 표시 장치의 제조에 사용되는 위상 시프트 마스크에 요구되는 레벨을 도달하지 못했다.
- [0280] 상술한 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상을 갖고 있지만, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~

436nm의 파장 영역에 있어서, 15%를 초과하고 있기 때문에, CD 변동이 크고(CD 균일성이 나쁘고), 또한 노광광에 대한 위상 시프트막 패턴의 막면 반사율이 높고, 위상 시프트막 패턴의 이면 반사율도 실시예와 비교하여 높기 때문에, 상술한 위상 시프트 마스크를 사용하여, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 없었다. 또한, 표시 장치의 제조 공정에 있어서의 위상 시프트 마스크를 사용한 패턴 전사 공정은, 개구수(NA)가 0.1인 등배 노광의 프로젝션 노광이며, 노광광은 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광으로 하였다.

- [0281] 실시예 4.
- [0282] 실시예 4의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 실시예 3의 위상 시프트막 상에 차광성막이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크이다.
- [0283] 상술한 실시예 3과 마찬가지로 투명 기판 상에 위상 시프트막을 성막한 후, 이하의 성막 조건에 의해 차광성막을 성막하였다. 차광성막은, 위상 시프트막측으로부터, 차광층과 표면 반사율 저감층을 구비하는 구성으로 하고 있고, 차광층은 하층 차광층과 상층 차광층의 적층 구조로 하고, 표면 반사율 저감층은 제1 표면 반사율 저감층과 제2 표면 반사율 저감층의 적층 구조로 하였다.
- [0284] 하층 차광층은, 스퍼터실에 배치된 크롬 타겟에 1.5kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 N<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 400mm/분의 반송 속도로 투명 기판을 반송시켜, Cr과 N을 포함하는 CrN을 포함하는 하층 차광층을 성막하였다. 또한, 혼합 가스는, Ar이 65sccm, N<sub>2</sub>가 15sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0285] 다음에, 하층 차광층 상에, 스퍼터실 내에 배치된 크롬 타겟에 8.5kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 CH<sub>4</sub> 가스의 혼합 가스인 Ar/CH<sub>4</sub>(4.9%) 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 400mm/분의 반송 속도로 투명 기판을 반송시켜, Cr과 C를 포함하는 CrC를 포함하는 상층 차광층을 성막하였다. 또한, 혼합 가스인 Ar/CH<sub>4</sub>(4.9%)는 31sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0286] 다음에, 상층 차광층 상에, 스퍼터실 내에 배치된 크롬 타겟에 1.5kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 CH<sub>4</sub> 가스의 혼합 가스인 Ar/CH<sub>4</sub>(5.5%) 가스와 N<sub>2</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 400mm/분의 반송 속도로 투명 기판을 반송시켜, Cr과 C와 O와 N을 포함하는 CrCON을 포함하는 제1 표면 반사율 저감층을 성막하였다. 또한, 혼합 가스는, Ar/CH<sub>4</sub>(5.5%)는 31sccm, N<sub>2</sub>는 8sccm, O<sub>2</sub>는 3sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0287] 마지막으로, 제1 표면 반사율 저감층 상에, 스퍼터실 내에 배치된 크롬 타겟에 1.95kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 CH<sub>4</sub> 가스의 혼합 가스인 Ar/CH<sub>4</sub>(5.5%) 가스와 N<sub>2</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 400mm/분의 반송 속도로 투명 기판을 반송시켜, Cr과 C와 O와 N을 포함하는 CrCON을 포함하는 제2 표면 반사율 저감층을 성막하여, 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다. 또한, 혼합 가스는, Ar/CH<sub>4</sub>(5.5%)는 31sccm, N<sub>2</sub>는 8sccm, O<sub>2</sub>는 3sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.
- [0288] 투명 기판 상에 위상 시프트막과 차광성막이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크의 차광성막의 막면 반사율은, 313nm의 파장에 있어서 17.2%, 350nm의 파장에 있어서 12.1%, 365nm에 있어서 11.0%, 405nm의 파장에 있어서 8.2%, 413nm의 파장에 있어서 7.5%, 436nm의 파장에 있어서 8.4%이었다. 또한, 위상 시프트막과 차광성막의 적층막에 있어서의 365nm의 광학 농도는 4.0 이상이였다. 또한, 이 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막의 이면 반사율은, 313nm의 파장에 있어서 12.5%, 365nm의 파장에 있어서, 17.4%, 405nm의 파장에 있어서 19.2%, 436nm의 파장에 있어서 18.1%이었다.
- [0289] 이와 같이, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하로 되어 있고, 차광성막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하로 되어 있고, 또한, 위상 시프트막의 이면 반사율이, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되어 있으므로, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.
- [0290] 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 이하의 방법에 의해 위상 시프트 마스크를 제조하였다. 우선, 차광성막 상에 제1 레지스트막 패턴을 형성하였다. 그리고, 제1 레지스트막 패턴을 마스크로 하여, 차광성막을

질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액으로 웨트 에칭하여, 위상 시프트막 상에 차광성막 패턴을 포함하는 마스크 패턴을 형성하였다.

[0291] 다음에, 상기 마스크 패턴을 마스크로 하여, 위상 시프트막을 불화수소암모늄과 과산화수소의 혼합 용액을 순수로 희석한 에칭액으로 웨트 에칭하여, 위상 시프트막 패턴을 형성하였다. 또한, 이 웨트 에칭액에 의해, 마스크 패턴 상에 잔존하고 있던 레지스트막 패턴도 제거되었다.

[0292] 다음에, 상술한 위상 시프트막 패턴의 중심부에 차광성막 패턴을 형성하기 위해, 상술한 마스크 패턴 및 위상 시프트막 패턴 상에 레지스트막을 형성하고, 상술과 마찬가지로 마스크 패턴 상에 제2 레지스트막 패턴을 형성하였다. 그리고, 제2 레지스트막 패턴을 마스크로 하여, 차광성막을 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액으로 웨트 에칭하여, 위상 시프트막 상의 중앙부에 차광성막 패턴을 형성하고, 마지막으로 레지스트 박리액을 사용하여, 레지스트막 패턴을 박리하여 위상 시프트 마스크를 제조하였다.

[0293] 이 얻어진 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 변동(CD 균일성)은 57.0nm이며, 양호하였다. CD 변동(CD 균일성)은 목표로 하는 라인 앤드 스페이스 패턴(라인 패턴의 폭 : 2.0 $\mu$ m, 스페이스 패턴의 폭 : 2.0 $\mu$ m)으로부터의 어긋남폭이다.

[0294] 상술한 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성, 양호한 전사 정밀도를 갖고, 또한, 노광광에 대한 위상 시프트막 패턴 및 차광성막 패턴의 막면 반사율이 낮고, 위상 시프트막 패턴의 이면 반사율도 낮기 때문에, 상술한 위상 시프트 마스크를 사용하여, 표시 장치를 제조한바, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있었다. 또한, 표시 장치의 제조 공정에 있어서의 위상 시프트 마스크를 사용한 패턴 전사 공정은, 개구수(NA)가 0.1인 등배 노광의 프로젝션 노광이며, 노광광은 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광으로 하였다.

[0295] 실시예 5.

[0296] 실시예 5의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 투명 기판 상에, 이면 반사율 저감층과 차광층의 적층막을 포함하는 차광성막 패턴 상에 위상 시프트막이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크이다.

[0297] 상술한 차광성막 패턴에 있어서의 이면 반사율 저감층과 차광층은, 이하의 성막 조건에 의해 차광성막을 성막하고, 패터닝한 것이다.

[0298] 이면 반사율 저감층은, 스퍼터실에 배치된 크롬 타겟에 4.0kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 N<sub>2</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 350mm/분의 반송 속도로 투명 기판을 반송시켜, Cr과 O와 N을 포함하는 CrON을 포함하는 이면 반사율 저감층을 성막하였다. 또한, Ar은 100sccm, N<sub>2</sub>는 45sccm, O<sub>2</sub>는 25sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.

[0299] 다음에, 이면 반사율 저감층 상에, 스퍼터실 내에 배치된 크롬 타겟에 5.0kW의 스퍼터 파워를 인가하고, Ar 가스와 N<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스를 스퍼터실 내에 도입하면서, 200mm/분의 반송 속도로 투명 기판을 반송시켜, Cr과 N을 포함하는 CrN을 포함하는 차광층을 성막하였다. 또한, Ar은 130sccm, N<sub>2</sub>는 30sccm의 유량으로 되도록 스퍼터실 내에 도입하였다.

[0300] 상술한 바와 같이 투명 기판 상에 형성한 이면 반사율 저감층과 차광층의 적층막을 포함하는 차광성막의 이면 반사율은, 313nm의 파장에 있어서 10.4%, 365nm의 파장에 있어서 6.2%, 405nm의 파장에 있어서 4.7%, 436nm의 파장에 있어서 4.8%이었다.

[0301] 그리고, 상술한 차광성막을 에칭에 의해 패터닝함으로써, 투명 기판 상에 차광성막 패턴을 형성하였다.

[0302] 다음에, 차광성막 패턴 상에 실시예 1의 위상 시프트막을 형성하여 위상 시프트 마스크 블랭크를 제조하였다. 이 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 막면 반사율은, 실시예 1과 마찬가지로 광학 특성을 갖고 있고, 막면 반사율은, 313nm의 파장에 있어서 13.3%이고, 350nm에 있어서 9.6%이며, 365nm의 파장에 있어서 8.3%이고, 405nm의 파장에 있어서 7.1%이며, 413nm 파장에 있어서 7.3%이고, 436nm의 파장에 있어서 8.1%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 2.5%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 1.2%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 6.2%이었다. 또한, 차광성막 패턴이 형성되어 있지 않은 위상 시프트막의 이면 반사율도 실시예 1과 마찬가지로 광학 특성을 갖고 있고, 이면 반사율은, 313nm의 파장에 있어서 9.7%이고, 350nm에 있어서 8.8%이며, 365nm의 파장에 있어서 9.0%이고,

405nm의 파장에 있어서 12.3%이며, 413nm 파장에 있어서 13.2%이고, 436nm의 파장에 있어서 16.1%이었다. 또한, 위상 시프트막은, 막면 반사율의 변동폭이, 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 7.3%이고, 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 7.1%이며, 313nm~436nm의 파장 영역에 있어서, 7.3%이었다.

[0303] 이와 같이, 위상 시프트막의 막면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하로 되어 있고, 또한, 차광성막 패턴의 이면 반사율이 350nm~436nm의 파장 영역에 있어서 15% 이하, 위상 시프트막의 이면 반사율이 365nm~436nm의 파장 영역에 있어서 20% 이하로 되어 있으므로, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성을 갖고, 미세한 패턴이 형성되어 있어 전사 정밀도가 양호해지는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다.

[0304] 또한, 상술한 실시예 1과 마찬가지로, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여 위상 시프트 마스크를 제조하였다. 그 결과, 위상 시프트막 패턴의 CD 변동(CD 균일성)은 70nm로 양호하였다.

[0305] 상술한 위상 시프트 마스크는, 우수한 패턴 단면 형상 및 우수한 CD 균일성, 양호한 전사 정밀도를 갖고, 또한, 노광광에 대한 위상 시프트막 패턴의 막면 반사율 및 이면 반사율이 낮고, 위상 시프트막 패턴의 이면 반사율도 낮기 때문에, 상술한 위상 시프트 마스크를 사용하여, 표시 장치를 제조한바, CD 에러가 발생하지 않는, 고해상도, 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있었다. 또한, 표시 장치의 제조 공정에 있어서의 위상 시프트 마스크를 사용한 패턴 전사 공정은, 개구수(NA)가 0.1인 등배 노광의 프로젝션 노광이며, 노광광은 j선, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광으로 하였다.

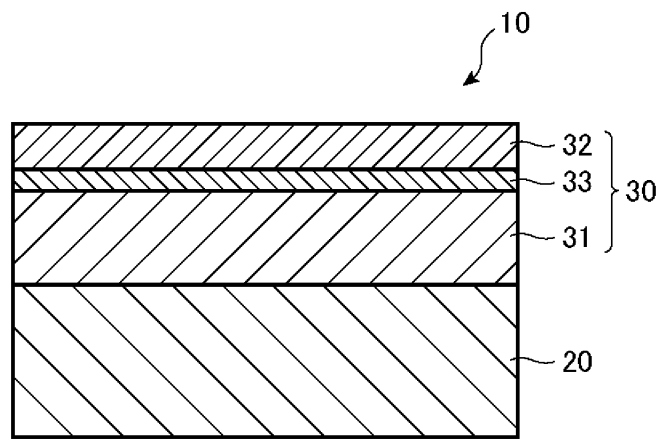
[0306] 이상과 같이, 본 발명을 실시 형태 및 실시예에 기초하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 해당 분야에 있어서의 통상의 지식을 갖는 자이면, 본 발명의 기술적 사상 내에서의 변형이나 개량이 가능한 것은 명백하다.

### 부호의 설명

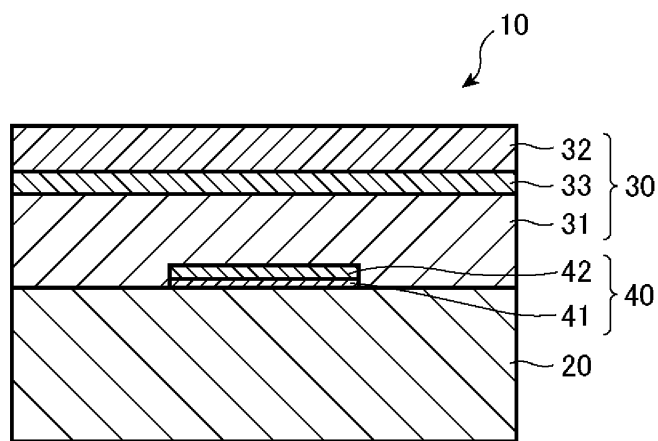
- [0307] 10 : 위상 시프트 마스크 블랭크  
20 : 투명 기판  
30 : 위상 시프트막  
31 : 위상 시프트층  
32 : 반사율 저감층  
33 : 메탈층  
40 : 차광성막 패턴  
41 : 이면 반사율 저감층  
42 : 차광층  
45 : 차광성막  
46 : 차광층  
47 : 표면 반사율 저감층

도면

도면1

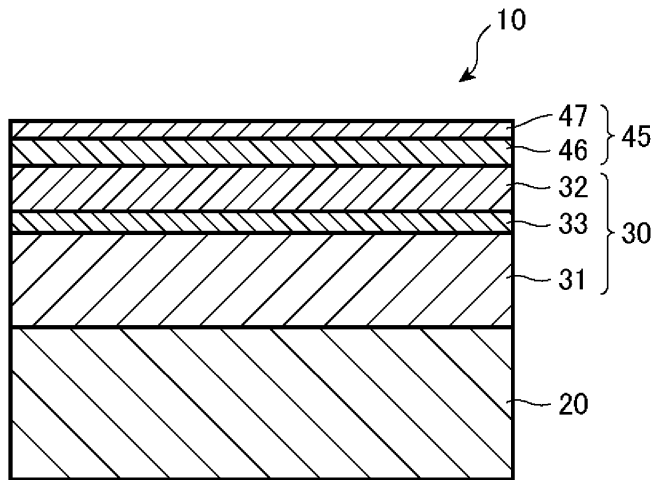


도면2

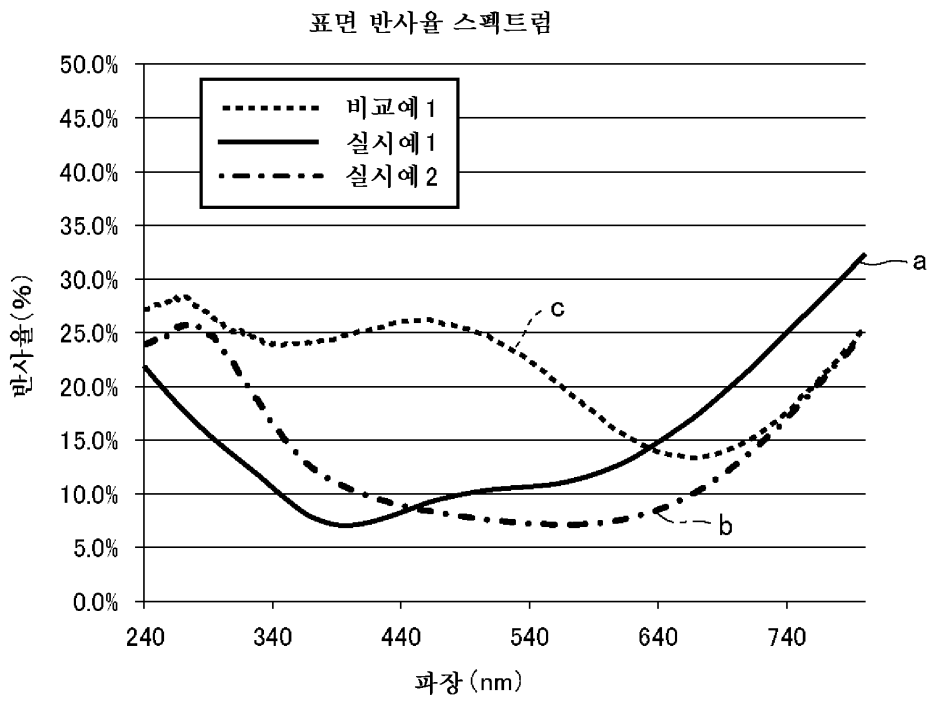




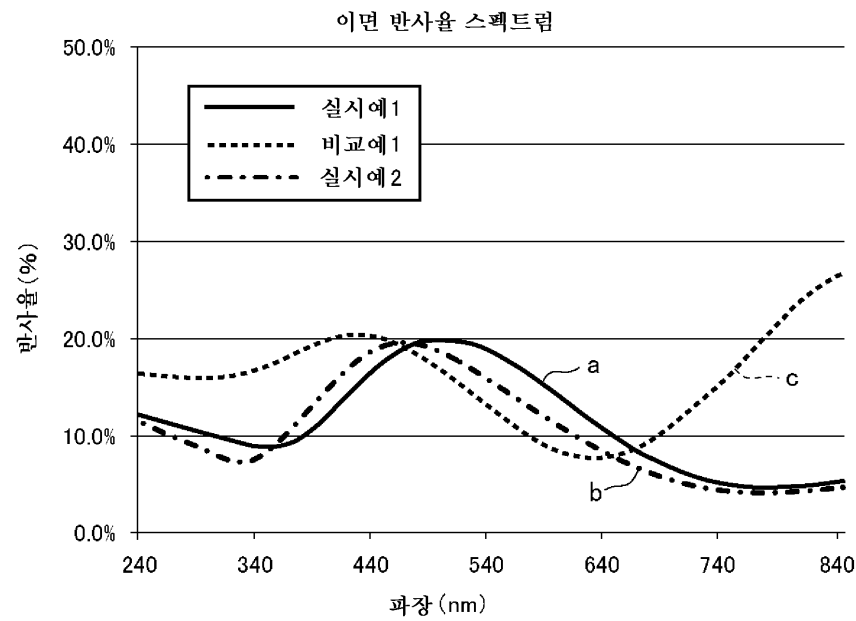
도면3



도면4



도면5



도면6

