

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-108598

(P2023-108598A)

(43)公開日 令和5年8月4日(2023.8.4)

(51)国際特許分類

G 0 3 F 1/32 (2012.01)

F I

G 0 3 F 1/32

テーマコード(参考)

2 H 1 9 5

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全34頁)

(21)出願番号	特願2022-198509(P2022-198509)	(71)出願人	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
(22)出願日	令和4年12月13日(2022.12.13)	(74)代理人	100098268 弁理士 永田 豊
(31)優先権主張番号	特願2022-9301(P2022-9301)	(74)代理人	100130384 弁理士 大島 孝文
(32)優先日	令和4年1月25日(2022.1.25)	(74)代理人	100150865 弁理士 太田 司
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	田辺 勝 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内
		(72)発明者	浅川 敬司 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内

最終頁に続く

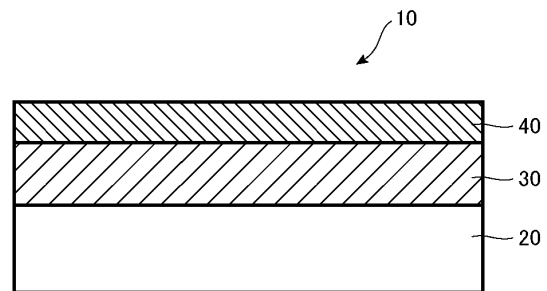
(54)【発明の名称】 マスクブランク、転写用マスク、転写用マスクの製造方法、及び表示装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】紫外線領域の波長を含む露光光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、良好な転写パターンを形成できるマスクブランクを提供する。

【解決手段】透光性基板と、透光性基板の主表面上に設けられたパターン形成用の薄膜とを備えるマスクブランクであって、薄膜は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、薄膜の内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したT i 2 pナロースペクトルは、結合エネルギーが4 5 5 e Vでの光電子強度をP_N、結合エネルギーが4 5 4 e Vでの光電子強度をP_Tとしたとき、P_N/P_Tが1 . 5 2よりも大の関係を満たし、内部領域は、薄膜の前記透光性基板側の近傍領域と透光性基板とは反対側の表層領域を除いた領域である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性基板と、前記透光性基板の主表面上に設けられたパターン形成用の薄膜とを備えるマスクブランクであって、

前記薄膜は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、

前記薄膜の内部領域に対して X 線光電子分光法で分析を行って取得した Ti 2p ナロースペクトルは、結合エネルギーが 455 eV での光電子強度を P_N 、結合エネルギーが 454 eV での光電子強度を P_T としたとき、 P_N / P_T が 1.52 よりも大の関係を満たし、

前記内部領域は、前記薄膜の前記透光性基板側の近傍領域と前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた領域であることを特徴とするマスクブランク。 10

【請求項 2】

前記 Ti 2p ナロースペクトルは、結合エネルギーが 461 eV での光電子強度を P_{NU} 、結合エネルギーが 460 eV での光電子強度を P_{TU} としたとき、 P_{NU} / P_{TU} が 1.10 よりも大の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。

【請求項 3】

前記内部領域におけるチタンおよびケイ素の合計含有量に対するチタンの含有量の比率は、0.05 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。

【請求項 4】

前記内部領域における窒素の含有量は、30 原子% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。 20

【請求項 5】

前記内部領域におけるチタン、ケイ素、および窒素の合計含有量は、90 原子% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。

【請求項 6】

前記内部領域の酸素含有量は、7 原子% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。

【請求項 7】

前記透光性基板側とは反対側の表層領域は、前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって 10 nm の深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。 30

【請求項 8】

前記透光性基板側の近傍領域は、前記透光性基板側の表面から前記透光性基板とは反対側に向かって 10 nm の深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。

【請求項 9】

前記薄膜は、位相シフト膜であり、

前記位相シフト膜は、波長 365 nm の光に対する透過率が 1% 以上であり、かつ波長 365 nm の光に対する位相差が、150 度以上 210 度以下であることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。 40

【請求項 10】

前記薄膜上に、前記薄膜に対してエッチング選択性が異なるエッチングマスク膜を備えていることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク。

【請求項 11】

前記エッチングマスク膜は、クロムを含有していることを特徴とする請求項 10 記載のマスクブランク。

【請求項 12】

透光性基板と、前記透光性基板の主表面上に設けられ、転写パターンを有する薄膜とを備える転写用マスクであって、

前記薄膜は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、

前記薄膜の内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi 2pナロースペクトルは、結合エネルギーが455 eVでの光電子強度を P_N 、結合エネルギーが454 eVでの光電子強度を P_T としたとき、 P_N / P_T が1.52よりも大の関係を満たし、

前記内部領域は、前記薄膜の前記透光性基板側の近傍領域と前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた領域である

ことを特徴とする転写用マスク。

【請求項13】

前記Ti 2pナロースペクトルは、結合エネルギーが461 eVでの光電子強度を P_{NU} 、結合エネルギーが460 eVでの光電子強度を P_{TU} としたとき、 P_{NU} / P_{TU} が1.10よりも大の関係を満たすことを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。 10

【請求項14】

前記内部領域におけるチタンおよびケイ素の合計含有量に対するチタンの含有量の比率は、0.05以上であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。

【請求項15】

前記内部領域における窒素の含有量は、30原子%以上であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。

【請求項16】

前記内部領域におけるチタン、ケイ素、および窒素の合計含有量は、90原子%以上であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。 20

【請求項17】

前記内部領域の酸素含有量は、7原子%以下であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。

【請求項18】

前記透光性基板側とは反対側の表層領域は、前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって10 nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。

【請求項19】

前記透光性基板側の近傍領域は、前記透光性基板側の表面から前記透光性基板とは反対側に向かって10 nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。 30

【請求項20】

前記薄膜は、位相シフト膜であり、

前記位相シフト膜は、波長365 nmの光に対する透過率が1%以上であり、かつ波長365 nmの光に対する位相差が、150度以上210度以下であることを特徴とする請求項12記載の転写用マスク。

【請求項21】

請求項1から9のいずれかに記載のマスクブランクを準備する工程と、

前記薄膜上に転写パターンを有するレジスト膜を形成する工程と、 40

前記レジスト膜をマスクとするウェットエッチングを行い、前記薄膜に転写パターンを形成する工程と、

を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

【請求項22】

請求項10または11に記載のマスクブランクを準備する工程と、

前記エッチングマスク膜上に転写パターンを有するレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜をマスクとするウェットエッチングを行い、前記エッチングマスク膜に転写パターンを形成する工程と、

前記転写パターンが形成されたエッチングマスク膜をマスクとするウェットエッチングを行い、前記薄膜に転写パターンを形成する工程と、 50

を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

【請求項 23】

請求項 12 から 20 のいずれかに記載の転写用マスクを露光装置のマスクステージに載置する工程と、

前記転写用マスクに露光光を照射して、表示装置用の基板上に設けられたレジスト膜に転写パターンを転写する工程と、

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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マスクブランク、転写用マスク、転写用マスクの製造方法、及び表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、OLED (Organic Light Emitting Diode) を代表とするFPD (Flat Panel Display) 等の表示装置では、大画面化、広視野角化とともに、高精細化、高速表示化が急速に進んでいる。この高精細化、高速表示化のために必要な要素の1つが、微細で寸法精度の高い素子および配線等の電子回路パターンを作製することである。この表示装置用電子回路のパターニングにはフォトリソグラフィが用いられることが多い。このため、微細で高精度なパターンが形成された表示装置製造用の位相シフトマスクおよびバイナリマスクといった転写用マスク(フォトマスク)が必要である。

【0003】

例えば、特許文献1には、微細パターンを露光するためのフォトマスクが記載されている。特許文献1には、フォトマスクの透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成することが記載されている。また、特許文献1には、位相シフト効果を用いて、前記光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させることが記載されている。また、特許文献1には、フォトマスクが、前記光半透過部を、窒素、金属およびシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、該薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンを34~60原子%含むことが記載されている。

【0004】

特許文献2には、リソグラフィに使用するハーフ・トーン型位相シフト・マスク・ブランクが記載されている。特許文献2には、マスク・ブランクが、基板と、前記基板に堆積させたエッチ・ストップ層と、前記エッチ・ストップ層に堆積させた位相シフト層とを備えることが記載されている。さらに特許文献2には、このマスク・ブランクを用いて、500nm未満の選択された波長でほぼ180度の位相シフト、および少なくとも0.001%の光透過率を有するフォトマスクを製造可能であることが記載されている。

【0005】

特許文献3には、透明基板上にパターン形成用薄膜を有するフォトマスクブランクが記載されている。特許文献3には、フォトマスクブランクが、パターン形成用薄膜をウェットエッチングにより透明基板上に転写パターンを有するフォトマスクを形成するための原版であることが記載されている。また、特許文献3には、フォトマスクブランクのパターン形成用薄膜が、遷移金属と、ケイ素とを含有し、柱状構造を有していることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第2966369号公報

【特許文献2】特表2005-522740号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2020-95248号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年の高精細（1000ppi以上）のパネル作製に使用される転写用マスクとしては、高解像のパターン転写を可能にするために、転写用マスクであって、かつホール径で、6μm以下、ライン幅で4μm以下の微細なパターン形成用の薄膜パターンを含む転写用パターンが形成された転写用マスクが要求されている。具体的には、径または幅寸法が1.5μmの微細なパターンを含む転写用パターンが形成された転写用マスクが要求されている。

10

【0008】

一方、マスクブランクのパターン形成用の薄膜をパターンングすることにより得られる転写用マスクは、繰り返し、被転写体へのパターン転写に用いられるため、実際のパターン転写を想定した紫外線に対する耐光性（紫外耐光性）も高いことが望まれる。また、転写用マスクは、その製造時および使用時において、繰り返し洗浄されるため、マスク洗浄耐性（耐薬性）が高いことも望まれる。

【0009】

しかしながら、紫外線領域の波長を含む露光光に対する透過率の要求と紫外耐光性（以下、単に耐光性）および耐薬性の要求をいずれも満たすパターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクを製造することは、従来においては困難であった。

20

【0010】

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものである。すなわち、本発明は、紫外線領域の波長を含む露光光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、良好な転写パターンを形成できるマスクブランクを提供することを目的とする。

【0011】

また、本発明は、紫外線領域の波長を含む露光光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、良好な転写パターンを備える転写用マスク、転写用マスクの製造方法、および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】

【0012】

本発明は上記の課題を解決する手段として、以下の構成を有する。

30

【0013】

（構成1）透光性基板と、前記透光性基板の主表面上に設けられたパターン形成用の薄膜とを備えるマスクブランクであって、

前記薄膜は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、

前記薄膜の内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi2pナロースペクトルは、結合エネルギーが455eVでの光電子強度を P_N 、結合エネルギーが454eVでの光電子強度を P_T としたとき、 P_N/P_T が1.52よりも大の関係を満たし、

前記内部領域は、前記薄膜の前記透光性基板側の近傍領域と前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた領域である

40

ことを特徴とするマスクブランク。

【0014】

（構成2）前記Ti2pナロースペクトルは、結合エネルギーが461eVでの光電子強度を P_{NU} 、結合エネルギーが460eVでの光電子強度を P_{TU} としたとき、 P_{NU}/P_{TU} が1.10よりも大の関係を満たすことを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

【0015】

（構成3）前記内部領域におけるチタンおよびケイ素の合計含有量に対するチタンの含有量の比率は、0.05以上であることを特徴とする構成1または2に記載のマスクブランク

50

ク。

【 0 0 1 6 】

(構成 4) 前記内部領域における窒素の含有量は、30原子%以上であることを特徴とする構成 1 から 3 のいずれかに記載のマスクブランク。

【 0 0 1 7 】

(構成 5) 前記内部領域におけるチタン、ケイ素、および窒素の合計含有量は、90原子%以上であることを特徴とする構成 1 から 4 のいずれかに記載のマスクブランク。

【 0 0 1 8 】

(構成 6) 前記内部領域の酸素含有量は、7原子%以下であることを特徴とする構成 1 から 5 のいずれかに記載のマスクブランク。

10

【 0 0 1 9 】

(構成 7) 前記透光性基板側とは反対側の表層領域は、前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成 1 から 6 のいずれかに記載のマスクブランク。

【 0 0 2 0 】

(構成 8) 前記透光性基板側の近傍領域は、前記透光性基板側の表面から前記透光性基板とは反対側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランク。

【 0 0 2 1 】

(構成 9) 前記薄膜は、位相シフト膜であり、
前記位相シフト膜は、波長365nmの光に対する透過率が1%以上であり、かつ波長365nmの光に対する位相差が、150度以上210度以下であることを特徴とする構成 1 から 8 のいずれかに記載のマスクブランク。

20

【 0 0 2 2 】

(構成 10) 前記薄膜上に、前記薄膜に対してエッチング選択性が異なるエッチングマスク膜を備えていることを特徴とする構成 1 から 9 のいずれかに記載のマスクブランク。

【 0 0 2 3 】

(構成 11) 前記エッチングマスク膜は、クロムを含有していることを特徴とする構成 10 記載のマスクブランク。

【 0 0 2 4 】

(構成 12) 透光性基板と、前記透光性基板の主表面上に設けられ、転写パターンを有する薄膜とを備える転写用マスクであって、

30

前記薄膜は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、
前記薄膜の内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi2pナロースペクトルは、結合エネルギーが455eVでの光電子強度を P_N 、結合エネルギーが454eVでの光電子強度を P_T としたとき、 P_N/P_T が1.52よりも大の関係を満たし、

前記内部領域は、前記薄膜の前記透光性基板側の近傍領域と前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた領域である

ことを特徴とする転写用マスク。

40

【 0 0 2 5 】

(構成 13) 前記Ti2pナロースペクトルは、結合エネルギーが461eVでの光電子強度を P_{NU} 、結合エネルギーが460eVでの光電子強度を P_{TU} としたとき、 P_{NU}/P_{TU} が1.10よりも大の関係を満たすことを特徴とする構成 12 記載の転写用マスク。

【 0 0 2 6 】

(構成 14) 前記内部領域におけるチタンおよびケイ素の合計含有量に対するチタンの含有量の比率は、0.05以上であることを特徴とする構成 12 または 13 に記載の転写用マスク。

【 0 0 2 7 】

50

(構成 15) 前記内部領域における窒素の含有量は、30原子%以上であることを特徴とする構成 12 から 14 のいずれかに記載の転写用マスク。

【0028】

(構成 16) 前記内部領域におけるチタン、ケイ素、および窒素の合計含有量は、90原子%以上であることを特徴とする構成 12 から 15 のいずれかに記載の転写用マスク。

【0029】

(構成 17) 前記内部領域の酸素含有量は、7原子%以下であることを特徴とする構成 12 から 16 のいずれかに記載の転写用マスク。

【0030】

(構成 18) 前記透光性基板側とは反対側の表層領域は、前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成 12 から 17 のいずれかに記載の転写用マスク。 10

【0031】

(構成 19) 前記透光性基板側の近傍領域は、前記透光性基板側の表面から前記透光性基板とは反対側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成 12 から 18 のいずれかに記載の転写用マスク。

【0032】

(構成 20) 前記薄膜は、位相シフト膜であり、
前記位相シフト膜は、波長365nmの光に対する透過率が1%以上であり、かつ波長365nmの光に対する位相差が、150度以上210度以下であることを特徴とする構成 12 から 19 のいずれかに記載の転写用マスク。 20

【0033】

(構成 21) 構成 1 から 9 のいずれかに記載のマスクブランクを準備する工程と、
前記薄膜上に転写パターンを有するレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜をマスクとするウェットエッチングを行い、前記薄膜に転写パターンを形成する工程と、
を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

【0034】

(構成 22) 構成 10 または 11 に記載のマスクブランクを準備する工程と、
前記エッチングマスク膜上に転写パターンを有するレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜をマスクとするウェットエッチングを行い、前記エッチングマスク膜に転写パターンを形成する工程と、
前記転写パターンが形成されたエッチングマスク膜をマスクとするウェットエッチングを行い、前記薄膜に転写パターンを形成する工程と、
を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。 30

【0035】

(構成 23) 構成 12 から 20 のいずれかに記載の転写用マスクを露光装置のマスクステージに載置する工程と、
前記転写用マスクに露光光を照射して、表示装置用の基板上に設けられたレジスト膜に転写パターンを転写する工程と、
を有することを特徴とする表示装置の製造方法。 40

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、紫外線領域の波長を含む露光光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、良好な転写パターンを形成できるマスクブランクを提供することができる。

【0037】

また、本発明によれば、紫外線領域の波長を含む露光光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、良好な転写パターンを備える転写用マスク、転写用マスクの製造方法、および表示装置の製造方法を提供することができる。 50

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の実施形態のマスクブランクの膜構成を示す断面模式図である。

【図2】本発明の実施形態のマスクブランクの別の膜構成を示す断面模式図である。

【図3】本発明の実施形態の転写用マスクの製造工程を示す断面模式図である。

【図4】本発明の実施形態の転写用マスクの別の製造工程を示す断面模式図である。

【図5】本発明の実施例1 - 2および比較例1 - 2に係るマスクブランクの位相シフト膜に対してX線光電子分光分析を行った結果(Ti2pナロースペクトル)を示す図である。

【図6】本発明の実施例3に係るマスクブランクの位相シフト膜に対してX線光電子分光分析を行った結果(Ti2pナロースペクトル)を示す図である。 10

【発明を実施するための形態】

【0039】

まず、本発明の完成に至る経緯を述べる。本発明者らは、紫外線領域の波長を含む露光光(以下、単に「露光光」という場合がある)に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、良好な転写パターンを形成できるマスクブランクの構成について、鋭意検討を行った。本発明者らは、FPD(Flat Panel Display)等の表示装置を製造するために用いられる転写用マスクの薄膜パターンの材料に、チタンシリサイド系材料を用いることを検討していた。チタンシリサイド系材料の薄膜は、光学特性、耐薬性がともに優れていた。一方、チタンシリサイド系材料の薄膜は、露光光(紫外線領域の波長を含む露光光)の照射に対する耐性においても優れた特性を有するものと思われていたが、露光光に対する耐光性が大きく低下する場合があることが判明した。このため、本発明者らは、露光光に対する耐光性の高いチタンシリサイド系材料の薄膜と、露光光に対する耐光性の低いチタンシリサイド系材料の薄膜との相違について、多角的に検証を行った。まず、本発明者らは、X線光電子分光法(XPS:X-Ray Photoelectron Spectroscopy)による分析等を用いて薄膜の組成と露光光に対する耐光性との関係性について検討したが、薄膜の組成と耐光性との間には、明確な相関関係は得られなかった。また、断面SEM像、平面STEM像の観察や電子回折像の観察を行ったが、いずれも耐光性との間で明確な相関が得られなかった。 20

【0040】

本発明者らはさらに鋭意研究を行った結果、パターン形成用の薄膜の内部領域に対してX線光電子分光法(XPS)による分析を行って得られるTi2pナロースペクトルの結果で、両薄膜の間に相違がみられることを突き止めた。 30

さらに検討した結果、チタンシリサイド系材料の薄膜は、その内部領域において、Ti2pナロースペクトルのTi2p_{3/2}のTiN結合に対応する光電子強度(結合エネルギーが455 eVでの光電子強度)P_Nを、Ti2p_{3/2}のTi結合に対応する光電子強度(結合エネルギーが454 eVでの光電子強度)P_Tで除した比率が1.52よりも大きいという条件を満たせば、露光光に対する高い耐光性を有するという結論に至った。

【0041】

本発明のマスクブランクは、以上の鋭意研究の結果、導き出されたものである。すなわち、本発明のマスクブランクは、透光性基板と、透光性基板の主表面上に設けられたパターン形成用の薄膜とを備えるマスクブランクであって、薄膜は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、薄膜の内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi2pナロースペクトルは、結合エネルギーが455 eVでの光電子強度をP_N、結合エネルギーが454 eVでの光電子強度をP_Tとしたとき、P_N/P_Tが1.52よりも大の関係を満たし、内部領域は、薄膜の前記透光性基板側の近傍領域と透光性基板とは反対側の表層領域を除いた領域であることを特徴とするものである。 40

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するも 50

のではない。

【0042】

図1は、本実施形態のマスクブランク10の膜構成を示す模式図である。図1に示すマスクブランク10は、透光性基板20と、透光性基板20上に形成されたパターン形成用の薄膜30（例えば位相シフト膜）と、パターン形成用の薄膜30上に形成されたエッチングマスク膜（例えば遮光膜）40とを備える。

【0043】

図2は、別の実施形態のマスクブランク10の膜構成を示す模式図である。図2に示すマスクブランク10は、透光性基板20と、透光性基板20上に形成されたパターン形成用の薄膜30（例えば位相シフト膜）とを備える。

10

【0044】

本明細書において、「パターン形成用の薄膜30」とは、遮光膜および位相シフト膜などの、転写用マスク100において所定の微細パターンが形成される薄膜のことをいう（以降、単に「薄膜30」という場合がある）。なお、本実施形態の説明では、パターン形成用の薄膜30の具体例として位相シフト膜を例に、パターン形成用の薄膜パターン30a（以降、単に「薄膜パターン30a」という場合がある）の具体例として位相シフト膜パターンを例に説明する場合がある。遮光膜および遮光膜パターン、透過率調整膜および透過率調整膜パターンなど、他のパターン形成用の薄膜30およびパターン形成用の薄膜パターン30aにおいても、位相シフト膜および位相シフト膜パターンと同様である。

【0045】

20

以下、本実施形態の表示装置製造用マスクブランク10を構成する透光性基板20、パターン形成用の薄膜30（例えば位相シフト膜）およびエッチングマスク膜40について、具体的に説明する。

【0046】

<透光性基板20>

透光性基板20は、露光光に対して透明である。透光性基板20は、表面反射ロスが無いとしたときに、露光光に対して85%以上の透過率、好ましくは90%以上の透過率を有するものである。透光性基板20は、ケイ素と酸素を含有する材料からなり、合成石英ガラス、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、および低熱膨張ガラス（SiO₂-TiO₂ガラス等）などのガラス材料で構成することができる。透光性基板20が低熱膨張ガラスから構成される場合、透光性基板20の熱変形に起因する薄膜パターン30aの位置変化を抑制することができる。また、表示装置用途で使用される透光性基板20は、一般に矩形状の基板である。具体的には、透光性基板20の主表面（パターン形成用の薄膜30が形成される面）の短辺の長さが300mm以上であるものを使用することができる。本実施形態のマスクブランク10では、主表面の短辺の長さが300mm以上の大きなサイズの透光性基板20を用いることができる。本実施形態のマスクブランク10を用いて、透光性基板20上に例えば幅寸法および/または径寸法が2.0μm未満の微細なパターン形成用の薄膜パターン30aを含む転写用パターンを有する転写用マスク100を製造することができる。このような本実施形態の転写用マスク100を用いることにより、被転写体に所定の微細パターンを含む転写用パターンを安定して転写することが可能である。

30

40

【0047】

<パターン形成用の薄膜30>

本実施形態の表示装置製造用マスクブランク10（以下、単に「本実施形態のマスクブランク10」という場合がある。）のパターン形成用の薄膜30（以下、単に「本実施形態のパターン形成用の薄膜30」という場合がある。）は、チタン（Ti）と、ケイ素（Si）と、窒素（N）を含有する材料からなる。このパターン形成用の薄膜30は、位相シフト機能を有する位相シフト膜であることができる。

【0048】

パターン形成用の薄膜30は、窒素を含有する。上記チタンシリサイドにおいて、軽元

50

素成分である窒素は、同じく軽元素成分である酸素と比べて、屈折率を下げない効果がある。そのため、パターン形成用の薄膜30が窒素を含有することにより、所望の位相差（位相シフト量とも言う）を得るための膜厚を薄くできる。また、パターン形成用の薄膜30に含まれる窒素の含有量は、30原子%以上であることが好ましく、40原子%以上であることがより好ましい。一方、窒素の含有量は、60原子%以下であることが好ましく、55原子%以下であることがより好ましい。薄膜30中の窒素含有量が多いことで露光光に対する透過率が過剰に高くなることを抑制できる。

【0049】

パターン形成用の薄膜30の内部は、透光性基板20側から近傍領域、内部領域および表層領域の順に3つの領域に分けられる。近傍領域は、パターン形成用の薄膜30と透光性基板20との界面から透光性基板20とは反対側の表面側（すなわち、表層領域側）に向かって10nmの深さ（より好ましくは5nmの深さであり、さらに好ましくは4nmの深さ）までの範囲にわたる領域である。この近傍領域に対してX線光電子分光分析を行った場合、その下に存在する透光性基板20の影響を受けやすく、取得された近傍領域のTi2pナロースペクトルにおける光電子強度の最大ピークの精度が低い。

10

【0050】

表層領域は、透光性基板20とは反対側の表面から透光性基板20側に向かって10nmの深さ（より好ましくは5nmの深さであり、さらに好ましくは4nmの深さ）までの範囲にわたる領域である。表層領域は、その上にエッチングマスク膜40等の他の膜が存在している場合にはその膜の影響を受けやすい領域である。また、表層領域は、その上に他の膜が存在していない場合には、パターン形成用の薄膜30の表面から取り込まれた酸素を含んだ領域となる。このため、この表層領域に対してX線光電子分光分析を行った場合、取得された表層領域のTi2pナロースペクトルにおける光電子強度の最大ピークの精度が低い。

20

【0051】

内部領域は、近傍領域と表層領域を除いたパターン形成用の薄膜30の領域である。この内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi2pナロースペクトルは、結合エネルギーが455eVでの光電子強度を P_N 、結合エネルギーが454eVでの光電子強度を P_T としたとき、 P_N/P_T が1.52よりも大の関係を満たしている。

ここで、454eVの結合エネルギーは、Ti2p_{3/2}のピークにおけるTi単体の結合エネルギーに対応するものであり、455eVの結合エネルギーは、Ti2p_{3/2}のピークにおけるTiN結合の結合エネルギーに対応するものである（図5参照）。

30

【0052】

本発明者らは、 P_N/P_T と耐光性との関係について、以下のように推察している。

パターン形成用の薄膜30がチタンと、ケイ素とを含有するチタンシリサイド系材料で構成されている場合、薄膜30中におけるチタン（Ti）には、主に、Ti単体で存在しているものと、TiNの結合状態で存在しているものがある。上記のように、Ti2p_{3/2}のピークにおいて、TiN結合の状態が存在しているTiの方が、単体で存在しているTiよりも結合エネルギーが高い。そのため、TiN結合の状態が存在しているTiの方が、単体で存在しているTiよりも、紫外線を含む露光光を照射することによるTiの状態の変化に耐性があり、Tiの状態が変化することによる透過率の変動等を引き起こしにくい。 P_N/P_T が1.52よりも大の関係を満たす場合には、薄膜30中におけるチタン（Ti）は、TiN結合の状態にあるものが一定割合以上で存在していると考えられ、それゆえ、紫外線を含む露光光に対する高い耐光性を有するものと推察される。ただし、この推察は、現段階での知見に基づくものであり、本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。

40

【0053】

透光性基板20との界面の近傍領域は、X線光電子分光法（XPS）による分析のような組成分析を行っても、透光性基板20の組成の影響を不可避免的に受けてしまうため、組成や結合の存在数についての数値の特定が困難である。しかしながら、上述した内部領域

50

と同様に構成されることが推定される。

【0054】

P_N / P_T は、1.52よりも大きいことが好ましく、1.55以上であることがより好ましく、1.60以上であることがさらに好ましい。

また、 P_N / P_T は、4.00以下であることが好ましく、3.00以下であることがより好ましく、2.00以下であることがさらに好ましい。

【0055】

また、内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi 2pナロースペクトルは、結合エネルギーが461 eVでの光電子強度を P_{NU} 、結合エネルギーが460 eVでの光電子強度を P_{TU} としたとき、 P_{NU} / P_{TU} が1.10よりも大の関係を満たすことが好ましく、1.11以上であることがより好ましく、1.12以上であることがより好ましい。

ここで、460 eVの結合エネルギーは、Ti 2p 1/2のピークにおけるTi単体の結合エネルギーに対応するものであり、461 eVの結合エネルギーは、Ti 2p 1/2のピークにおけるTiN結合の結合エネルギーに対応するものである(図5参照)。

【0056】

上記のように、Ti 2p 1/2のピークにおいても、TiNの結合状態で存在しているTiの方が、単体で存在しているTiよりも結合エネルギーが高い。それゆえ、 P_{NU} / P_{TU} が1.10よりも大の関係を満たす場合には、薄膜30中におけるチタン(Ti)は、TiN結合の状態にあるものが一定割合以上で存在していると考えられ、紫外線を含む露光光に対する高い耐光性を有するものと推察される。ただし、この推察は、現段階での知見に基づくものであり、本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。

また、 P_{NU} / P_{TU} は、1.50以下であることが好ましく、1.40以下であることがより好ましく、1.30以下であることがさらに好ましい。

【0057】

内部領域におけるチタンおよびケイ素の合計含有量に対するチタンの含有量の比率(以下、 $Ti / [Ti + Si]$ 比率という場合がある。)は、0.05以上であることが好ましく、0.10以上であることがより好ましい。内部領域における $Ti / [Ti + Si]$ 比率が小さすぎると、パターン形成用の薄膜30にチタンシリサイド系材料を用いることによる光学特定や耐薬性の恩恵が得られにくくなる。一方、内部領域における $Ti / [Ti + Si]$ 比率は、0.50以下であることが好ましく、0.45以下であることがより好ましい。

内部領域におけるチタン、ケイ素、および窒素の合計含有量は、90原子%以上であることが好ましく、95原子%以上であることがより好ましい。内部領域において、チタン、ケイ素、および窒素以外の元素の含有量が多くなると、光学特性、耐薬性、紫外線に対する耐光性などの諸特性が低下するおそれがある。

【0058】

パターン形成用の薄膜30の性能が劣化しない範囲で、パターン形成用の薄膜30は酸素を含むことができる。軽元素成分である酸素は、同じく軽元素成分である窒素と比べて、消衰係数を下げる効果がある。ただし、パターン形成用の薄膜30の酸素含有量が多い場合には、垂直に近い微細パターンの断面、高いマスク洗浄耐性を得ることに対して悪影響を及ぼす可能性がある。そのため、パターン形成用の薄膜30の酸素の含有量は、7原子%以下であることが好ましく、5原子%以下であることがより好ましい。パターン形成用の薄膜30は、酸素を含まないことができる。

【0059】

また、パターン形成用の薄膜30に酸素が含まれている場合において、内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得したTi 2pナロースペクトルは、結合エネルギーが456.9 eVでの光電子強度を P_O 、結合エネルギーが455 eVでの光電子強度を P_N 、結合エネルギーが454 eVでの光電子強度を P_T としたとき、 $(P_N + P_O) / P_T$ が3.15よりも大の関係を満たしていることが好ましい。

10

20

30

40

50

ここで、 456.9 eV の結合エネルギーは、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける TiO 結合の結合エネルギーに対応するものである(図5参照)。

【0060】

上記のように、 TiN 結合の状態が存在している Ti 、 TiO 結合の状態が存在している Ti の方が、単体で存在している Ti よりも結合エネルギーが高い。 $(P_N + P_O) / P_T$ が 3.15 よりも大の関係を満たす場合には、薄膜30中におけるチタン(Ti)は、単体で存在しているものよりも、 TiN 結合の状態や TiO 結合の状態にあるものが一定割合以上で存在していると考えられ、それゆえ、紫外線を含む露光光に対する高い耐光性を有するものと推察される。ただし、この推察は、現段階での知見に基づくものであり、本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。

10

$(P_N + P_O) / P_T$ は、 3.20 以上であることがより好ましく、 3.50 以上であることがさらに好ましい。

また、 $(P_N + P_O) / P_T$ は、 5.00 以下であることが好ましく、 4.50 以下であることがより好ましい。

【0061】

また、パターン形成用の薄膜30に酸素が含まれている場合において、内部領域に対してX線光電子分光法で分析を行って取得した $\text{Ti } 2p$ ナローズペクトルは、結合エネルギーが 456.9 eV での光電子強度を P_O 、結合エネルギーが 455 eV での光電子強度を P_N 、結合エネルギーが 454 eV での光電子強度を P_T としたとき、 $(P_T + P_O) / P_N$ が 1.74 未満の関係を満たしていることが好ましい。 $(P_T + P_O) / P_N$ が 1.74 未満の関係を満たしている場合には、薄膜30中におけるチタン(Ti)は、単体で存在しているものや TiO 結合の状態にあるものが一定割合以下に抑えられており、 TiN 結合の状態にあるものが一定割合以上で存在しているものと考えられ、紫外線を含む露光光に対する高い耐光性を有し、良好な光学特性を奏するものと推察される。ただし、この推察は、現段階での知見に基づくものであり、本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。

20

$(P_T + P_O) / P_N$ は、 1.72 以下であることがより好ましく、 1.70 以下であることがさらに好ましい。

また、 $(P_T + P_O) / P_N$ は、 1.00 以上であることが好ましく、 1.20 以上であることがより好ましい。

30

【0062】

なお、図5に示されるように、結合エネルギーが 453 eV での光電子強度は、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける TiSi_2 結合の結合エネルギーに対応し、結合エネルギーが 454 eV での光電子強度は、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける Ti 単体の結合エネルギーに対応し、 455 eV の結合エネルギーは、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける TiN 結合の結合エネルギーに対応し、 456.9 eV の結合エネルギーは、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける TiO 結合の結合エネルギーに対応し、 458.5 eV の結合エネルギーは、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける TiO_2 結合の結合エネルギーに対応し、 460 eV の結合エネルギーは、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークにおける Ti 単体の結合エネルギーに対応し、 461 eV の結合エネルギーは、 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ のピークにおける TiN 結合の結合エネルギーに対応する。

40

【0063】

また、パターン形成用の薄膜30には、上述した酸素、窒素の他に、膜応力の低減および/またはウェットエッチングレートを制御する目的で、炭素およびヘリウム等の他の軽元素成分を含有してもよい。

【0064】

パターン形成用の薄膜30に含まれるチタンとケイ素の原子比率は、チタン：ケイ素 = $1 : 1$ から $1 : 19$ の範囲であることが好ましい。この範囲であると、パターン形成用の薄膜30のパターン形成時におけるウェットエッチングレート低下を、抑制する効果を大きくすることができる。また、パターン形成用の薄膜30の洗浄耐性を高めることができ

50

、透過率を高めることも容易となる。パターン形成用の薄膜30の洗浄耐性を高める視点からは、パターン形成用の薄膜30に含まれるチタンとケイ素の原子比率（チタン：ケイ素）は、1：1から1：19の範囲であることが好ましく、1：1から1：11の範囲であることがより好ましく、1：1から1：9の範囲であることがさらに好ましい。

【0065】

このパターン形成用の薄膜30は複数の層で構成されていてもよく、単一の層で構成されていてもよい。単一の層で構成されたパターン形成用の薄膜30は、パターン形成用の薄膜30中に界面が形成され難く、断面形状を制御しやすい点で好ましい。一方、複数の層で構成されたパターン形成用の薄膜30は、成膜のしやすさ等の点で好ましい。

パターン形成用の薄膜30の膜厚は、光学的な性能を確保するために、200nm以下であることが好ましく、180nm以下であるとより好ましく、150nm以下であるとさらに好ましい。また、パターン形成用の薄膜30の膜厚は、所望の位相差を生じさせる機能を確保するために、80nm以上であることが好ましく、90nm以上であるとより好ましい。

【0066】

<<パターン形成用の薄膜30の透過率および位相差>>

本実施形態の表示装置製造用マスクブランク10は、パターン形成用の薄膜30は、露光光の代表波長（波長365nmの光）に対して透過率が1%以上80%以下、および位相差が150度以上210度以下の光学特性を備えた位相シフト膜であることが好ましい。本明細書における透過率は、特記しない限り、透光性基板の透過率を基準（100%）として換算したものを指す。

【0067】

パターン形成用の薄膜30が位相シフト膜の場合には、パターン形成用の薄膜30は、透光性基板20側から入射する光に対する反射率（以下、裏面反射率と記載する場合がある）を調整する機能と、露光光に対する透過率と位相差とを調整する機能とを有する。

【0068】

露光光に対するパターン形成用の薄膜30の透過率は、パターン形成用の薄膜30として必要な値を満たす。パターン形成用の薄膜30の透過率は、露光光に含まれる所定の波長の光（以下、代表波長という）に対して、好ましくは、1%以上80%以下であり、より好ましくは、3%以上65%以下であり、さらに好ましくは5%以上60%以下である。すなわち、露光光が313nm以上436nm以下の波長範囲の光を含む複合光である場合、パターン形成用の薄膜30は、その波長範囲に含まれる代表波長の光に対して、上述した透過率を有する。例えば、露光光がi線、h線およびg線を含む複合光である場合、パターン形成用の薄膜30は、i線、h線およびg線のいずれかに対して、上述した透過率を有することができる。代表波長は、例えば、波長365nmのi線にすることができる。i線に対してこのような特性を有することで、i線、h線およびg線を含む複合光を露光光として用いた場合に、h線およびg線の波長での透過率に対しても類似の効果期待できる。

【0069】

また、露光光が313nm以上436nm以下の波長範囲からある波長域をフィルターなどでカットした選択された単色光、および313nm以上436nm以下の波長範囲から選択された単色光の場合、パターン形成用の薄膜30は、その単一波長の単色光に対して、上述した透過率を有する。

【0070】

透過率は、位相シフト量測定装置などを用いて測定することができる。

【0071】

露光光に対するパターン形成用の薄膜30の位相差は、パターン形成用の薄膜30として必要な値を満たす。パターン形成用の薄膜30の位相差は、露光光に含まれる代表波長の光に対して、好ましくは、150度以上210度以下であり、より好ましくは、160度以上200度以下であり、さらに好ましくは、170度以上190度以下である。この

性質により、露光光に含まれる代表波長の光の位相を150度以上210度以下に変えることができる。このため、パターン形成用の薄膜30を透過した代表波長の光と透光性基板20のみを透過した代表波長の光との間に150度以上210度以下の位相差が生じる。すなわち、露光光が313nm以上436nm以下の波長範囲の光を含む複合光である場合、パターン形成用の薄膜30は、その波長範囲に含まれる代表波長の光に対して、上述した位相差を有する。例えば、露光光がi線、h線およびg線を含む複合光である場合、パターン形成用の薄膜30は、i線、h線およびg線のいずれかに対して、上述した位相差を有することができる。代表波長は、例えば、波長405nmのh線にすることができる。h線に対してこのような特性を有することで、i線、h線およびg線を含む複合光を露光光として用いた場合に、i線およびg線の波長での位相差に対しても類似の効果が期待できる。 10

【0072】

位相差は、位相シフト量測定装置などを用いて測定することができる。

【0073】

パターン形成用の薄膜30の裏面反射率は、365nm～436nmの波長域において15%以下であり、10%以下であると好ましい。また、パターン形成用の薄膜30の裏面反射率は、露光光にj線（波長313nm）が含まれる場合、313nmから436nmの波長域の光に対して20%以下であると好ましく、17%以下であるとより好ましい。さらに好ましくは15%以下であることが望ましい。また、パターン形成用の薄膜30の裏面反射率は、365nm～436nmの波長域において0.2%以上であり、313nmから436nmの波長域の光に対して0.2%以上であると好ましい。 20

【0074】

裏面反射率は、分光光度計などを用いて測定することができる。

【0075】

パターン形成用の薄膜30は、スパッタリング法などの公知の成膜方法により形成することができる。

【0076】

<エッチングマスク膜40>

本実施形態の表示装置製造用マスクブランク10は、パターン形成用の薄膜30の上に、パターン形成用の薄膜30に対してエッチング選択性が異なるエッチングマスク膜40を備えていることが好ましい。 30

【0077】

エッチングマスク膜40は、パターン形成用の薄膜30の上側に配置され、パターン形成用の薄膜30をエッチングするエッチング液に対してエッチング耐性を有する（パターン形成用の薄膜30とはエッチング選択性が異なる）材料からなる。また、エッチングマスク膜40は、露光光の透過を遮る機能を有することができる。さらにエッチングマスク膜40は、パターン形成用の薄膜30側より入射される光に対するパターン形成用の薄膜30の膜面反射率が350nm～436nmの波長域において15%以下となるように、膜面反射率を低減する機能を有してもよい。

【0078】

エッチングマスク膜40は、クロム（Cr）を含有するクロム系材料から構成されることが好ましい。エッチングマスク膜40は、クロムを含有し、実質的にケイ素を含まない材料から構成されることがより好ましい。実質的にケイ素を含まないとは、ケイ素の含有量が2%未満であることを意味する（ただし、パターン形成用の薄膜30とエッチングマスク膜40との界面の組成傾斜領域を除く）。クロム系材料として、より具体的には、クロム（Cr）、または、クロム（Cr）と、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）のうちの少なくともいずれか1つを含有する材料が挙げられる。また、クロム系材料として、クロム（Cr）と、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）のうちの少なくともいずれか1つを含み、さらに、フッ素（F）を含む材料が挙げられる。例えば、エッチングマスク膜40を構成する材料として、Cr、CrO、CrN、CrF、CrCO、CrCN、Cr 40

ON、CrCON、およびCrCONFが挙げられる。

【0079】

エッチングマスク膜40は、スパッタリング法などの公知の成膜方法により形成することができる。

【0080】

エッチングマスク膜40が露光光の透過を遮る機能を有する場合、パターン形成用の薄膜30とエッチングマスク膜40とが積層する部分において、露光光に対する光学濃度は、好ましくは3以上であり、より好ましくは、3.5以上、さらに好ましくは4以上である。光学濃度は、分光光度計またはODメーターなどを用いて測定することができる。

【0081】

エッチングマスク膜40は、機能に応じて組成が均一な単一の膜とすることができる。また、エッチングマスク膜40は、組成が異なる複数の膜とすることができる。また、エッチングマスク膜40は、厚さ方向に組成が連続的に変化する単一の膜とすることができる。

【0082】

なお、図1に示す本実施形態のマスクブランク10は、パターン形成用の薄膜30上にエッチングマスク膜40を備えている。本実施形態のマスクブランク10は、パターン形成用の薄膜30上にエッチングマスク膜40を備え、エッチングマスク膜40上にレジスト膜を備える構造のマスクブランク10を含む。

【0083】

<マスクブランク10の製造方法>

次に、図1に示す実施形態のマスクブランク10の製造方法について説明する。図1に示すマスクブランク10は、以下のパターン形成用の薄膜形成工程と、エッチングマスク膜形成工程とを行うことによって製造される。図2に示すマスクブランク10は、パターン形成用の薄膜形成工程によって製造される。

【0084】

以下、各工程を詳細に説明する。

【0085】

<<パターン形成用の薄膜形成工程>>

まず、透光性基板20を準備する。透光性基板20は、露光光に対して透明であれば、合成石英ガラス、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、および低熱膨張ガラス(SiO₂-TiO₂ガラス等)などから選択されるガラス材料で構成されることができる。

【0086】

次に、透光性基板20上に、スパッタリング法により、パターン形成用の薄膜30を形成する。

【0087】

パターン形成用の薄膜30の成膜は、所定のスパッタターゲットを用いて、所定のスパッタガス雰囲気で行うことができる。所定のスパッタターゲットとは、例えば、パターン形成用の薄膜30を構成する材料の主成分となるチタンとケイ素を含むチタンシリサイドターゲット、またはチタンとケイ素と窒素を含むチタンシリサイドターゲットをスパッタターゲットである。所定のスパッタガス雰囲気とは、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガスおよびキセノン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からなるスパッタガス雰囲気、または、上記不活性ガスと、窒素ガスと、場合により、酸素ガス、二酸化炭素ガス、一酸化窒素ガスおよび二酸化窒素ガスからなる群より選ばれるガスとを含む混合ガスからなるスパッタガス雰囲気である。パターン形成用の薄膜30の形成は、スパッタリングを行う際における成膜室内のガス圧力が、0.3Pa以上2.0Pa以下、好ましくは0.43Pa以上0.9Pa以下になる状態で行うことができる。パターン形成時におけるサイドエッチングを抑制できるとともに、高エッチングレートを達成することができる。チタンシリサイドターゲットのチタンとケ

10

20

30

40

50

イ素の原子比率は、耐光性および耐薬性向上の観点や透過率調整の観点等から、チタン：ケイ素 = 1 : 1 から 1 : 19 までの範囲であることが好ましい。

【0088】

パターン形成用の薄膜30の組成および厚さは、パターン形成用の薄膜30が上述の位相差および透過率となるように調整される。パターン形成用の薄膜30の組成は、スパッタターゲットを構成する元素の含有比率（例えば、チタンの含有量とケイ素の含有量との比）、スパッタガスの組成および流量などにより制御することができる。パターン形成用の薄膜30の厚さは、スパッタパワー、およびスパッタリング時間などにより制御することができる。また、パターン形成用の薄膜30は、インライン型スパッタリング装置を使用して形成することが好ましい。スパッタリング装置がインライン型スパッタリング装置の場合、基板の搬送速度によっても、パターン形成用の薄膜30の厚さを制御することができる。このように、パターン形成用の薄膜30が、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、薄膜30の内部領域においてTi2pナロースペクトルが所望の関係（ P_N / P_T が1.52よりも大の関係等）を満たすように制御を行う。

10

【0089】

パターン形成用の薄膜30が、単一の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、スパッタガスの組成および流量を適宜調整して1回だけ行う。パターン形成用の薄膜30が、組成の異なる複数の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、スパッタガスの組成および流量を適宜調整して複数回行う。スパッタターゲットを構成する元素の含有比率が異なるターゲットを使用してパターン形成用の薄膜30を成膜してもよい。成膜プロセスを複数回行う場合、スパッタターゲットに印加するスパッタパワーを成膜プロセス毎に変更してもよい。

20

【0090】

<<表面処理工程>>

パターン形成用の薄膜30は、チタン、ケイ素および窒素以外に酸素を含有するチタンシリサイド材料（チタンシリサイド酸化窒化物）からなることができる。ただし、酸素の含有量は、0原子%超7原子%以下である。このようにパターン形成用の薄膜30が酸素を含む場合、パターン形成用の薄膜30の表面について、チタンの酸化物の存在によるエッチング液による浸み込みを抑制するため、パターン形成用の薄膜30の表面酸化の状態を調整する表面処理工程を行うようにしてもよい。なお、パターン形成用の薄膜30が、チタンと、ケイ素と、窒素を含有するチタンシリサイド窒化物からなる場合、上述の酸素を含有するチタンシリサイド材料と比べて、チタンの酸化物の含有量が小さい。そのため、パターン形成用の薄膜30の材料が、チタンシリサイド窒化物の場合は、上記表面処理工程を行うようにしてもよいし、行わなくてもよい。

30

【0091】

パターン形成用の薄膜30の表面酸化の状態を調整する表面処理工程としては、酸性の水溶液で表面処理する方法、アルカリ性の水溶液で表面処理する方法、アッシング等のドライ処理で表面処理する方法などが挙げられる。

【0092】

このようにして、本実施形態のマスクブランク10を得ることができる。

40

【0093】

<<エッチングマスク膜形成工程>>

本実施形態のマスクブランク10は、さらに、エッチングマスク膜40を有することができる。以下のエッチングマスク膜形成工程をさらに行う。なお、エッチングマスク膜40は、クロムを含有し、実質的にケイ素を含まない材料から構成されることが好ましい。

【0094】

パターン形成用の薄膜形成工程の後、パターン形成用の薄膜30の表面の表面酸化の状態を調整する表面処理を必要に応じて行い、その後、スパッタリング法により、パターン形成用の薄膜30上にエッチングマスク膜40を形成する。エッチングマスク膜40は、インライン型スパッタリング装置を使用して形成することが好ましい。スパッタリング装

50

置がインライン型スパッタリング装置の場合、透光性基板 20 の搬送速度によっても、エッチングマスク膜 40 の厚さを制御することができる。

【0095】

エッチングマスク膜 40 の成膜は、クロムまたはクロム化合物（酸化クロム、窒化クロム、炭化クロム、酸化窒化クロム、窒化炭化クロム、および酸化窒化炭化クロム等）を含むスパッタターゲットを使用して、不活性ガスからなるスパッタガス雰囲気、または不活性ガスと、活性ガスとの混合ガスからなるスパッタガス雰囲気で行うことができる。不活性ガスは、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガスおよびキセノンガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことができる。活性ガスは、酸素ガス、窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、二酸化炭素ガス、炭化水素系ガスおよ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ことができる。炭化水素系ガスとしては、例えば、メタンガス、ブタンガス、プロパンガスおよびスチレンガス等が挙げられる。スパッタリングを行う際における成膜室内のガス圧力を調整することにより、パターン形成用の薄膜 30 と同様にエッチングマスク膜 40 を柱状構造にすることができる。これにより、後述するパターン形成時におけるサイドエッチングを抑制できるとともに、高エッチングレートを達成することができる。

10

【0096】

エッチングマスク膜 40 が、組成の均一な単一の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、スパッタガスの組成および流量を変えずに 1 回だけ行う。エッチングマスク膜 40 が、組成の異なる複数の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、成膜プロセス毎にスパッタガスの組成および流量を変えて複数回行う。エッチングマスク膜 40 が、厚さ方向に組成が連続的に変化する単一の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、スパッタガスの組成および流量を成膜プロセスの経過時間とともに変化させながら 1 回だけ行う。

20

【0097】

このようにして、エッチングマスク膜 40 を有する本実施形態のマスクブランク 10 を得ることができる。

【0098】

なお、図 1 に示すマスクブランク 10 は、パターン形成用の薄膜 30 上にエッチングマスク膜 40 を備えているため、マスクブランク 10 を製造する際に、エッチングマスク膜形成工程を行う。また、パターン形成用の薄膜 30 上にエッチングマスク膜 40 を備え、エッチングマスク膜 40 上にレジスト膜を備えるマスクブランク 10 を製造する際は、エッチングマスク膜形成工程後に、エッチングマスク膜 40 上にレジスト膜を形成する。また、図 2 に示すマスクブランク 10 において、パターン形成用の薄膜 30 上にレジスト膜を備えるマスクブランク 10 を製造する際は、パターン形成用の薄膜形成工程後に、レジスト膜を形成する。

30

【0099】

図 1 に示す実施形態のマスクブランク 10 は、パターン形成用の薄膜 30 上にエッチングマスク膜 40 が形成されている。また、図 2 に示す実施形態のマスクブランク 10 は、パターン形成用の薄膜 30 が形成されている。いずれにおいても、パターン形成用の薄膜 30 は、チタン、ケイ素、および窒素を含有し、薄膜 30 の内部領域において $Ti2p$ ナローズスペクトルが所望の関係 (P_N / P_T が 1.52 よりも大の関係等) を満たすものとなっている。

40

【0100】

図 1 および図 2 に示す実施形態のマスクブランク 10 は、紫外線領域の波長を含む露光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有する。また、ウェットエッチングによりパターン形成用の薄膜 30 をパターンニングする際に、膜厚方向のエッチングが促進される一方でサイドエッチングが抑制される。そのため、パターンニングにより得られるパターン形成用の薄膜パターン 30 a の断面形状は良好であり、所望の透過率を有する（例えば、透過率の高い）。実施形態のマスクブランク 10 を用いることにより、パターン形成用の薄膜パターン 30 a を、短いエッチング時間で形成することができる。また、紫

50

外線領域の波長を含む露光光を積算照射された後のものであっても、露光転写特性を所望の範囲内に維持できるパターン形成用の薄膜パターン30aを形成することができる。

したがって、本実施形態のマスクブランク10を用いることにより、紫外線領域の波長を含む露光光に対する高い耐光性を有するとともに、高い耐薬性を有し、高精細なパターン形成用の薄膜パターン30aを精度よく転写することができる転写用マスク100を製造することができる。

【0101】

< 転写用マスク100の製造方法 >

次に、本実施形態の転写用マスク100の製造方法について説明する。この転写用マスク100は、マスクブランク10と同様の技術的特徴を有している。転写用マスク100における透光性基板20、パターン形成用の薄膜30、エッチングマスク膜40に関する事項については、マスクブランク10と同様である。

【0102】

図3は、本実施形態の転写用マスク100の製造方法を示す模式図である。図4は、本実施形態の転写用マスク100の別の製造方法を示す模式図である。

【0103】

<< 図3に示す転写用マスク100の製造方法 >

図3に示す転写用マスク100の製造方法は、図1に示すマスクブランク10を用いて転写用マスク100を製造する方法である。図3に示す転写用マスク100の製造方法は、図1に示すマスクブランクを準備する工程と、エッチングマスク膜40の上にレジスト膜を形成し、レジスト膜から形成したレジスト膜パターンをマスクにしてエッチングマスク膜40をウェットエッチングして、パターン形成用の薄膜30の上にエッチングマスク膜パターン(第1のエッチングマスク膜パターン40a)を形成する工程と、エッチングマスク膜パターン(第1のエッチングマスク膜パターン40a)をマスクにして、パターン形成用の薄膜30をウェットエッチングして、透光性基板20上に転写パターンを形成する工程と、を有する。なお、本明細書における転写パターンとは、透光性基板20上に形成された少なくとも1つの光学膜をパターンングすることによって、得られるものである。上記の光学膜は、パターン形成用の薄膜30および/またはエッチングマスク膜40とすることができ、その他の膜(遮光性の膜、反射抑制のための膜、導電性の膜など)がさらに含まれてもよい。すなわち、転写パターンは、パターンングされたパターン形成用の薄膜および/またはエッチングマスク膜を含むことができ、パターンングされたその他の膜がさらに含まれてもよい。

【0104】

図3に示す転写用マスク100の製造方法は、具体的には、図1に示すマスクブランク10のエッチングマスク膜40上にレジスト膜を形成する。次に、レジスト膜に所望のパターンを描画・現像を行うことにより、レジスト膜パターン50を形成する(図3(a)参照、第1のレジスト膜パターン50の形成工程)。次に、該レジスト膜パターン50をマスクにしてエッチングマスク膜40をウェットエッチングして、パターン形成用の薄膜30上にエッチングマスク膜パターン40aを形成する(図3(b)参照、第1のエッチングマスク膜パターン40aの形成工程)。次に、上記エッチングマスク膜パターン40aをマスクにして、パターン形成用の薄膜30をウェットエッチングして透光性基板20上にパターン形成用の薄膜パターン30aを形成する(図3(c)参照、パターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程)。その後、第2のレジスト膜パターン60の形成工程と、第2のエッチングマスク膜パターン40bの形成工程とをさらに含むことができる(図3(d)および(e)参照)。

【0105】

さらに具体的には、第1のレジスト膜パターン50の形成工程では、まず、図1に示す本実施形態のマスクブランク10のエッチングマスク膜40上に、レジスト膜を形成する。使用するレジスト膜材料は、特に制限されない。レジスト膜は、例えば、後述する350nm~436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光に対して

10

20

30

40

50

感光するものであればよい。また、レジスト膜は、ポジ型、ネガ型のいずれであっても構わない。

【0106】

その後、350nm～436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光を用いて、レジスト膜に所望のパターンを描画する。レジスト膜に描画するパターンは、パターン形成用の薄膜30に形成するパターンである。レジスト膜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およびホールパターンが挙げられる。

【0107】

その後、レジスト膜を所定の現像液で現像して、図3(a)に示されるように、エッチングマスク膜40上に第1のレジスト膜パターン50を形成する。

10

【0108】

<<<第1のエッチングマスク膜パターン40aの形成工程>>>

第1のエッチングマスク膜パターン40aの形成工程では、まず、第1のレジスト膜パターン50をマスクにしてエッチングマスク膜40をエッチングして、第1のエッチングマスク膜パターン40aを形成する。エッチングマスク膜40は、クロム(Cr)を含むクロム系材料から形成することができる。エッチングマスク膜40が柱状構造を有している場合、エッチングレートが速く、サイドエッチングを抑制できる点で好ましい。エッチングマスク膜40をエッチングするエッチング液は、エッチングマスク膜40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。具体的には、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。

20

【0109】

その後、レジスト剥離液を用いて、または、アッシングによって、図3(b)に示されるように、第1のレジスト膜パターン50を剥離する。場合によっては、第1のレジスト膜パターン50を剥離せずに、次のパターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程を行ってもよい。

【0110】

<<<パターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程>>>

第1のパターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程では、第1のエッチングマスク膜パターン40aをマスクにしてパターン形成用の薄膜30をウェットエッチングして、図3(c)に示されるように、パターン形成用の薄膜パターン30aを形成する。パターン形成用の薄膜パターン30aとして、ラインアンドスペースパターンおよびホールパターンが挙げられる。パターン形成用の薄膜30をエッチングするエッチング液は、パターン形成用の薄膜30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。例えば、上述のエッチング液A(フッ化水素アンモニウムと過酸化水素とを含むエッチング液など)やエッチング液B(フッ化アンモニウムとリン酸と過酸化水素とを含むエッチング液など)が挙げられる。

30

【0111】

パターン形成用の薄膜パターン30aの断面形状を良好にするために、ウェットエッチングは、パターン形成用の薄膜パターン30aにおいて透光性基板20が露出するまでの時間(ジャストエッチング時間)よりも長い時間(オーバーエッチング時間)で行うことが好ましい。オーバーエッチング時間としては、透光性基板20への影響等を考慮すると、ジャストエッチング時間に、そのジャストエッチング時間の20%の時間を加えた時間内とすることが好ましく、ジャストエッチング時間の10%の時間を加えた時間内とすることがより好ましい。

40

【0112】

<<<第2のレジスト膜パターン60の形成工程>>>

第2のレジスト膜パターン60の形成工程では、まず、第1のエッチングマスク膜パターン40aを覆うレジスト膜を形成する。使用するレジスト膜材料は、特に制限されない。例えば、後述する350nm～436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光に対して感光するものであればよい。また、レジスト膜は、ポジ型、ネガ

50

型のいずれであっても構わない。

【0113】

その後、350nm～436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光を用いて、レジスト膜に所望のパターンを描画する。レジスト膜に描画するパターンは、パターン形成用の薄膜パターン30aが形成されている領域の外周領域を遮光する遮光帯パターン、およびパターン形成用の薄膜パターン30aの中央部を遮光する遮光帯パターンなどである。なお、レジスト膜に描画するパターンは、露光光に対するパターン形成用の薄膜30の透過率によっては、パターン形成用の薄膜パターン30aの中央部を遮光する遮光帯パターンがないパターンの場合もある。

【0114】

その後、レジスト膜を所定の現像液で現像して、図3(d)に示されるように、第1のエッチングマスク膜パターン40a上に第2のレジスト膜パターン60を形成する。

【0115】

<<<第2のエッチングマスク膜パターン40bの形成工程>>>

第2のエッチングマスク膜パターン40bの形成工程では、第2のレジスト膜パターン60をマスクにして第1のエッチングマスク膜パターン40aをエッチングして、図3(e)に示されるように、第2のエッチングマスク膜パターン40bを形成する。第1のエッチングマスク膜パターン40aは、クロム(Cr)を含むクロム系材料から形成されることができる。第1のエッチングマスク膜パターン40aをエッチングするエッチング液は、第1のエッチングマスク膜パターン40a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。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。

【0116】

その後、レジスト剥離液を用いて、または、アッシングによって、第2のレジスト膜パターン60を剥離する。

【0117】

このようにして、転写用マスク100を得ることができる。すなわち、本実施形態にかかる転写用マスク100が有する転写用パターンは、パターン形成用の薄膜パターン30aおよび第2のエッチングマスク膜パターン40bを含むことができる。

【0118】

なお、上記説明ではエッチングマスク膜40が、露光光の透過を遮る機能を有する場合について説明した。エッチングマスク膜40が単に、パターン形成用の薄膜30をエッチングする際のハードマスクの機能のみを有する場合においては、上記説明において、第2のレジスト膜パターン60の形成工程と、第2のエッチングマスク膜パターン40bの形成工程は行われない。この場合、パターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程の後、第1のエッチングマスク膜パターン40aを剥離して、転写用マスク100を作製する。すなわち、転写用マスク100が有する転写用パターンは、パターン形成用の薄膜パターン30aのみで構成されてもよい。

【0119】

本実施形態の転写用マスク100の製造方法によれば、図1に示すマスクブランク10を用いるため、エッチング時間を短縮でき、断面形状が良好なパターン形成用の薄膜パターン30aを形成することができる。したがって、高精細なパターン形成用の薄膜パターン30aを含む転写用パターンを精度よく転写することができる転写用マスク100を製造することができる。このように製造された転写用マスク100は、ラインアンドスペースパターンおよび/またはコンタクトホールを微細化に対応することができる。

【0120】

<<図4に示す転写用マスク100の製造方法>>

図4に示す転写用マスク100の製造方法は、図2に示すマスクブランク10を用いて転写用マスク100を製造する方法である。図4に示す転写用マスク100の製造方法は、図2に示すマスクブランク10を準備する工程と、パターン形成用の薄膜30の上にレ

10

20

30

40

50

ジスト膜を形成し、レジスト膜から形成したレジスト膜パターンをマスクにしてパターン形成用の薄膜30をウェットエッチングして、透光性基板20上に転写用パターンを形成する工程とを有する。

【0121】

具体的には、図4に示す転写用マスク100の製造方法では、マスクブランク10の上にレジスト膜を形成する。次に、レジスト膜に所望のパターンを描画・現像を行うことにより、レジスト膜パターン50を形成する(図4(a)、第1のレジスト膜パターン50の形成工程)。次に、該レジスト膜パターン50をマスクにしてパターン形成用の薄膜30をウェットエッチングして、透光性基板20上にパターン形成用の薄膜パターン30aを形成する(図4(b)および(c)、パターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程)。

10

【0122】

さらに具体的には、レジスト膜パターンの形成工程では、まず、図2に示す本実施形態のマスクブランク10のパターン形成用の薄膜30上に、レジスト膜を形成する。使用するレジスト膜材料は、上記で説明したのと同様である。なお、必要に応じてレジスト膜を形成する前に、パターン形成用の薄膜30とレジスト膜との密着性を良好にするため、パターン形成用の薄膜30に表面改質処理を行うことができる。上述と同様に、レジスト膜を形成した後、350nm~436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光を用いて、レジスト膜に所望のパターンを描画する。その後、レジスト膜を所定の現像液で現像して、図4(a)に示されるように、パターン形成用の薄膜30上にレジスト膜パターン50を形成する。

20

【0123】

<<<パターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程>>>

パターン形成用の薄膜パターン30aの形成工程では、レジスト膜パターンをマスクにしてパターン形成用の薄膜30をエッチングして、図4(b)に示されるように、パターン形成用の薄膜パターン30aを形成する。パターン形成用の薄膜パターン30aおよびパターン形成用の薄膜30をエッチングするエッチング液およびオーバーエッチング時間は、上述の図3に示す実施形態での説明と同様である。

【0124】

その後、レジスト剥離液を用いて、または、アッシングによって、レジスト膜パターン50を剥離する(図4(c))。

30

【0125】

このようにして、転写用マスク100を得ることができる。なお、本実施形態にかかる転写用マスク100が有する転写用パターンは、パターン形成用の薄膜パターン30aのみで構成されているが、他の膜パターンをさらに含むこともできる。他の膜としては、例えば、反射を抑制する膜、導電性の膜などが挙げられる。

【0126】

この実施形態の転写用マスク100の製造方法によれば、図2に示すマスクブランク10を用いるため、ウェットエッチング液による透光性基板へのダメージを起因とした透光性基板20の透過率の低下がなく、エッチング時間を短くでき、断面形状が良好なパターン形成用の薄膜パターン30aを形成することができる。したがって、高精細なパターン形成用の薄膜パターン30aを含む転写用パターンを精度よく転写することができる転写用マスク100を製造することができる。このように製造された転写用マスク100は、ラインアンドスペースパターンおよび/またはコンタクトホールを微細化に対応することができる。

40

【0127】

<表示装置の製造方法>

本実施形態の表示装置の製造方法について説明する。本実施形態の表示装置の製造方法は、上述の本実施形態の転写用マスク100を露光装置のマスクステージに載置し、表示装置製造用転写用マスク100上に形成された転写用パターンを、表示装置用の基板上に

50

形成されたレジストに露光転写する露光工程を有する。

【0128】

具体的には、本実施形態の表示装置の製造方法は、上述したマスクブランク10を用いて製造された転写用マスク100を露光装置のマスクステージに載置する工程（マスク載置工程）と、表示装置用の基板上のレジスト膜に転写用パターンを露光転写する工程（露光工程）とを含む。以下、各工程を詳細に説明する。

【0129】

<<載置工程>>

載置工程では、本実施形態の転写用マスク100を露光装置のマスクステージに載置する。ここで、転写用マスク100は、露光装置の投影光学系を介して表示装置用の基板上に形成されたレジスト膜に対向するように配置される。

10

【0130】

<<パターン転写工程>>

パターン転写工程では、転写用マスク100に露光光を照射して、表示装置用の基板上に形成されたレジスト膜にパターン形成用の薄膜パターン30aを含む転写用パターンを転写する。露光光は、313nm～436nmの波長域から選択される複数の波長の光を含む複合光、または313nm～436nmの波長域からある波長域をフィルターなどでカットし選択された単色光、または313nm～436nmの波長域を有する光源から発した単色光である。例えば、露光光は、i線、h線およびg線のうち少なくとも1つを含む複合光、またはi線の単色光である。露光光として複合光を用いることにより、露光光強度を高くしてスループットを向上することができる。そのため、表示装置の製造コストを下げることができる。

20

【0131】

本実施形態の表示装置の製造方法によれば、高解像度、微細なラインアンドスペースパターンおよび/またはコンタクトホールを有する、高精細の表示装置を製造することができる。

【0132】

なお、以上の実施形態においては、パターン形成用の薄膜30を有するマスクブランク10およびパターン形成用の薄膜パターン30aを有する転写用マスク100を用いる場合を説明した。パターン形成用の薄膜30は、例えば、位相シフト効果を有する位相シフト膜、または遮光膜であることができる。したがって、本実施形態の転写用マスク100は、位相シフト膜パターンを有する位相シフトマスクおよび遮光膜パターンを有するバイナリマスクを含む。また、本実施形態のマスクブランク10は、位相シフトマスクおよびバイナリマスクの原料となる位相シフトマスクブランクおよびバイナリマスクブランクを含む。

30

【実施例】

【0133】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0134】

(実施例1)

実施例1のマスクブランク10を製造するため、まず、透光性基板20として、1214サイズ(1220mm×1400mm)の合成石英ガラス基板を準備した。

40

【0135】

その後、合成石英ガラス基板を、主表面を下側に向けてトレイ(図示せず)に搭載し、インライン型スパッタリング装置のチャンバー内に搬入した。

【0136】

透光性基板20の主表面上にパターン形成用の薄膜30を形成するため、まず、第1チャンバー内にアルゴン(Ar)ガスと、窒素(N₂)ガスとで構成される混合ガスを導入した。そして、チタンとケイ素を含む第1スパッタターゲット(チタン:ケイ素=5:7

50

)を用いて、反応性スパッタリングにより、透光性基板20の主表面上にチタンとケイ素と窒素を含有するチタンシリサイドの窒化物を堆積させた。このようにして、チタンシリサイドの窒化物を材料とする膜厚115nmのパターン形成用の薄膜30(Ti:Si:N:O=20.4:26.7:51.3:1.6原子%比)を成膜した。ここで、パターン形成用の薄膜30の組成は、X線光電子分光法(XPS)による測定によって得られた結果である。以下、他の膜に関しても膜組成の測定方法は同様である(実施例2、比較例1、2においても同様)。なお、このパターン形成用の薄膜30は、位相シフト効果を有する位相シフト膜である。

【0137】

次に、パターン形成用の薄膜30付きの透光性基板20を第2チャンバー内に搬入し、第2チャンバー内にアルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスとの混合ガスを導入した。そして、クロムからなる第2スパッターゲットを用いて、反応性スパッタリングにより、パターン形成用の薄膜30上にクロムと窒素を含有するクロム窒化物(CrN)を形成した。次に、第3チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン(Ar)ガスとメタン(CH₄)ガスの混合ガスを導入し、クロムからなる第3スパッターゲットを用いて、反応性スパッタリングによりCrN上にクロムと炭素を含有するクロム炭化物(CrC)を形成した。最後に、第4チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン(Ar)ガスとメタン(CH₄)ガスの混合ガスと窒素(N₂)ガスと酸素(O₂)ガスとの混合ガスを導入し、クロムからなる第4スパッターゲットを用いて、反応性スパッタリングによりCrC上にクロムと炭素と酸素と窒素を含有するクロム炭酸化窒化物(CrCON)を形成した。以上のように、パターン形成用の薄膜30上に、CrN層とCrC層とCrCON層の積層構造のエッチングマスク膜40を形成した。

【0138】

このようにして、透光性基板20上に、パターン形成用の薄膜30とエッチングマスク膜40とが形成されたマスクブランク10を得た。

【0139】

別の合成石英基板(約152mm×約152mm)の主表面上に実施例1のパターン形成用の薄膜を成膜し、上記の実施例1と同じ成膜条件で別のパターン形成用の薄膜を形成した。次に、その別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜に対して、X線光電子分光分析を行った。このX線光電子分光分析では、パターン形成用の薄膜の内部領域に対してX線(AlK線:1486eV)を照射してそのパターン形成用の薄膜から放出される光電子の強度を測定し、Arガススパッタリングで電圧を2.0kVとし、約5nm/分(SiO₂換算)のスパッタレートでパターン形成用の薄膜の内部領域を掘り込み、掘り込んだ領域の内部領域に対してX線を照射してその領域から放出される光電子の強度を測定するというステップを繰り返すことで、パターン形成用の薄膜の内部領域の各深さにおけるTi2pナロースペクトルをそれぞれ取得した。(以降の実施例2、比較例1、2も同様。)

【0140】

図5は、本発明の各実施例および各比較例に係る別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜に対してX線光電子分光分析をそれぞれ行った結果(Ti2pナロースペクトル)を示す図である。図5に示される各ナロースペクトルは、実施例1-2および比較例1-2に係る別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜所定の深さ位置(内部領域の膜厚方向でほぼ中央にあたる深さ位置)において取得されたものである。図5に示される値から求められるように、実施例1のTi2pのナロースペクトルにおいて、P_N/P_Tは1.97であり、1.52よりも大の関係を満たすものであった(上述のように、結合エネルギーが455eVでの光電子強度をP_N、結合エネルギーが454eVでの光電子強度をP_Tとしている。以下においても同様。)

また、実施例1のTi2pのナロースペクトルにおいて、P_{NU}/P_{TU}は1.25であり、1.10よりも大の関係を満たすものであった(上述のように、結合エネルギーが461eVでの光電子強度をP_{NU}、結合エネルギーが460eVでの光電子強度をP_T

10

20

30

40

50

u)としている。以下においても同様。)。

また、実施例1のTi2pのナロースペクトルにおいて、 $(P_N + P_O) / P_T$ は4.06であり、3.15よりも大の関係を満たすものであった(上述のように、結合エネルギーが456.9 eVでの光電子強度を P_O としている。以下においても同様。)。

また、実施例1のTi2pのナロースペクトルにおいて、 $(P_T + P_O) / P_N$ は1.56であり、1.74未満の関係を満たすものであった。

なお、実施例1において、内部領域におけるその他の深さ位置での各Ti2pナロースペクトルも上述の各比率をすべて満たしていた。

【0141】

<透過率および位相差の測定>

実施例1のマスクブランク10のパターン形成用の薄膜30の表面について、レーザーテック社製のMPM-100により透過率(波長:365nm)、位相差(波長:365nm)を測定した。パターン形成用の薄膜30の透過率、位相差の測定には、上述の別の合成石英ガラス基板の主表面上に別のパターン形成用の薄膜が成膜された薄膜付き基板を用いた(以降の実施例2、比較例1、2においても同様)。その結果、実施例1における別のパターン形成用の薄膜(パターン形成用の薄膜30)の透過率は6%であり、位相差は180度であった。

【0142】

<転写用マスク100およびその製造方法>

上述のようにして製造された実施例1のマスクブランク10を用いて転写用マスク100を製造した。まず、このマスクブランク10のエッチングマスク膜40上に、レジスト塗布装置を用いてフォトレジスト膜を塗布した。

【0143】

その後、加熱・冷却工程を経て、フォトレジスト膜を形成した。

【0144】

その後、レーザー描画装置を用いてフォトレジスト膜を描画し、現像・リンス工程を経て、エッチングマスク膜40上に、ホール径が1.5μmのホールパターンのレジスト膜パターンを形成した。

【0145】

その後、レジスト膜パターンをマスクにして、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エッチングマスク膜40をウェットエッチングして、第1のエッチングマスク膜パターン40aを形成した。

【0146】

その後、第1のエッチングマスク膜パターン40a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液を純水で希釈したチタンシリサイドエッチング液によりパターン形成用の薄膜30をウェットエッチングして、パターン形成用の薄膜パターン30aを形成した。

【0147】

その後、レジスト膜パターンを剥離した。

【0148】

その後、レジスト塗布装置を用いて、第1のエッチングマスク膜パターン40aを覆うように、フォトレジスト膜を塗布した。

【0149】

その後、加熱・冷却工程を経て、フォトレジスト膜を形成した。

【0150】

その後、レーザー描画装置を用いてフォトレジスト膜を描画し、現像・リンス工程を経て、第1のエッチングマスク膜パターン40a上に、遮光帯を形成するための第2のレジスト膜パターン60を形成した。

【0151】

その後、第2のレジスト膜パターン60をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウ

10

20

30

40

50

ムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により、転写用パターン形成領域に形成された第1のエッチングマスク膜パターン40aをウェットエッチングした。

【0152】

その後、第2のレジスト膜パターン60を剥離した。

【0153】

このようにして、透光性基板20上に、転写用パターン形成領域にホール径が1.5 μmのパターン形成用の薄膜パターン30aと、パターン形成用の薄膜パターン30aとエッチングマスク膜パターン40bの積層構造からなる遮光帯が形成された実施例1の転写用マスク100を得た。

【0154】

10

<転写用マスク100の断面形状>

得られた転写用マスク100の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

実施例1の転写用マスク100のパターン形成用の薄膜パターン30aは、垂直に近い断面形状を有していた。したがって、実施例1の転写用マスク100に形成されたパターン形成用の薄膜パターン30aは、位相シフト効果を十分に発揮できる断面形状を有していた。

【0155】

以上のことから、実施例1の転写用マスク100を露光装置のマスクステージにセットし、表示装置用の基板上的レジスト膜に露光転写した場合、2.0 μm未満の微細パターンを含む転写用パターンを高精度に転写することができるといえる。

20

【0156】

<耐光性・耐薬性>

透光性基板20上に、実施例1のマスクブランク10で用いたパターン形成用の薄膜30を形成した試料を用意した。この実施例1の試料のパターン形成用の薄膜30に対して、波長365 nmの紫外線を含むメタルハライド光源の光を合計照射量10 kJ/cm²になるように照射した。所定の紫外線の照射の前後で透過率を測定し、透過率の変化[(紫外線照射後の透過率) - (紫外線照射前の透過率)]を算出することにより、パターン形成用の薄膜30の耐光性を評価した。透過率は、分光光度計を用いて測定した。

【0157】

実施例1においては、紫外線照射前後の透過率の変化は、0.09% (0.09ポイント)と良好であった。以上から、実施例1のパターン形成用の薄膜は、実用上十分に耐光性の高い膜であることがわかった。

30

【0158】

透光性基板20上に、実施例1のマスクブランク10で用いたパターン形成用の薄膜30を形成した試料を用意した。この実施例1の試料のパターン形成用の薄膜30に対して、硫酸と過酸化水素水の混合液によるSPM洗浄(洗浄時間:5分)と、アンモニアと過酸化水素と水との混合液によるSC-1洗浄(洗浄時間:5分)を1サイクルとして、5サイクルの洗浄試験を行い、パターン形成用の薄膜30の耐薬性を評価した。

【0159】

パターン形成用の薄膜30の耐薬性は、洗浄試験を行う前と行った後の波長200 nm ~ 500 nmの範囲での反射率スペクトルを測定し、反射率が下に凸となる最低反射率に対応する波長(ボトムピーク波長)の変化量によって評価した。

40

【0160】

耐薬性評価の結果、チタンシリサイド系のパターン形成用の薄膜を有する実施例1においては、洗浄1サイクル当たりのボトムピーク波長の変化量は短波長側へ1.0 nm以下と小さく、耐薬性は良好であった。

【0161】

以上により、実施例1のパターン形成用の薄膜は、所望の光学特性(透過率、位相差)を満たしつつ、高い耐光性(耐薬性)、高いエッチングレート、良好な断面形状を全て兼ね備えた、これまでにはない優れたものであることが明らかとなった。

50

【 0 1 6 2 】

(実施例 2)

実施例 2 のマスクブランク 1 0 は、パターン形成用の薄膜 3 0 を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 1 0 と同様の手順で製造された。

実施例 2 のパターン形成用の薄膜 3 0 の形成方法は以下の通りである。

透光性基板 2 0 の主表面上にパターン形成用の薄膜 3 0 を形成するため、まず、第 1 チャンバー内にアルゴン (Ar) ガスと、窒素 (N₂) ガスとで構成される混合ガスを導入した。そして、チタンとケイ素を含む第 1 スパッタターゲット (チタン : ケイ素 = 1 : 2) を用いて、反応性スパッタリングにより、透光性基板 2 0 の主表面上にチタンとケイ素と窒素を含有するチタンシリサイドの窒化物を堆積させた。このようにして、チタンシリ 10
サイドの窒化物を材料とする膜厚 1 3 0 nm のパターン形成用の薄膜 3 0 (Ti : Si : N : O = 1 5 . 4 : 3 1 . 6 : 5 0 . 9 : 2 . 1 原子%比) を成膜した。

その後、実施例 1 と同様に、エッチングマスク膜 4 0 を成膜した。

【 0 1 6 3 】

そして、別の合成石英基板の主表面上に、上記の実施例 2 と同じ成膜条件で別のパターン形成用の薄膜を形成した。次に、この別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜に対して、実施例 1 と同様に、X 線光電子分光分析を行った。

図 5 に示される値から求められるように、実施例 2 の Ti 2 p のナロースペクトルにおいて、 P_N / P_T は 1 . 7 7 であり、1 . 5 2 よりも大の関係を満たすものであった。

また、実施例 2 の Ti 2 p のナロースペクトルにおいて、 P_{NU} / P_{TU} は 1 . 1 4 であり、1 . 1 0 よりも大の関係を満たすものであった。 20

また、実施例 2 の Ti 2 p のナロースペクトルにおいて、 $(P_N + P_O) / P_T$ は 3 . 7 5 であり、3 . 1 5 よりも大の関係を満たすものであった。

また、実施例 2 の Ti 2 p のナロースペクトルにおいて、 $(P_T + P_O) / P_N$ は 1 . 6 8 であり、1 . 7 4 未満の関係を満たすものであった。

なお、実施例 2 において、内部領域におけるその他の深さ位置での各 Ti 2 p ナロースペクトルも上述の各比率をすべて満たしていた。

【 0 1 6 4 】

< 透過率および位相差の測定 >

実施例 2 のマスクブランク 1 0 のパターン形成用の薄膜 3 0 の表面について、レーザー 30
テック社製の MPM - 1 0 0 により透過率 (波長 : 3 6 5 nm)、位相差 (波長 : 3 6 5 nm) を測定した。その結果、実施例 2 におけるパターン形成用の薄膜 3 0 の透過率は 1 4 % であり、位相差は 1 8 0 度であった。

【 0 1 6 5 】

< 転写用マスク 1 0 0 およびその製造方法 >

上述のようにして製造された実施例 2 のマスクブランク 1 0 を用いて、実施例 1 と同様の 40
手順で転写用マスク 1 0 0 を製造して、透光性基板 2 0 上に、転写用パターン形成領域にホール径が 1 . 5 μm のパターン形成用の薄膜パターン 3 0 a と、パターン形成用の薄膜パターン 3 0 a とエッチングマスク膜パターン 4 0 b の積層構造からなる遮光帯が形成された実施例 2 の転写用マスク 1 0 0 を得た。

【 0 1 6 6 】

< 転写用マスク 1 0 0 の断面形状 >

得られた転写用マスク 1 0 0 の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

実施例 2 の転写用マスク 1 0 0 のパターン形成用の薄膜パターン 3 0 a は、垂直に近い断面形状を有していた。したがって、実施例 2 の転写用マスク 1 0 0 に形成されたパターン形成用の薄膜パターン 3 0 a は、位相シフト効果を十分に発揮できる断面形状を有していた。

【 0 1 6 7 】

以上のことから、実施例 2 の転写用マスク 1 0 0 を露光装置のマスクステージにセットし、表示装置用の基板 50
上のレジスト膜に露光転写した場合、2 . 0 μm 未満の微細パター

ンを含む転写用パターンを高精度に転写することができるといえる。

【0168】

<耐光性・耐薬性>

透光性基板20上に、実施例2のマスクブランク10で用いたパターン形成用の薄膜30を形成した試料を用意した。この実施例2の試料のパターン形成用の薄膜30に対して、波長365nmの紫外線を含むメタルハライド光源の光を合計照射量10kJ/cm²になるように照射した。所定の紫外線の照射の前後で透過率を測定し、透過率の変化[(紫外線照射後の透過率)-(紫外線照射前の透過率)]を算出することにより、パターン形成用の薄膜30の耐光性を評価した。透過率は、分光光度計を用いて測定した。

【0169】

実施例2においては、紫外線照射前後の透過率の変化は、0.34%(0.34ポイント)と良好であった。以上から、実施例2のパターン形成用の薄膜は、実用上十分に耐光性の高い膜であることがわかった。

【0170】

また、透光性基板20上に、実施例2のマスクブランク10で用いたパターン形成用の薄膜30を形成した試料を用意して、実施例1と同様に、パターン形成用の薄膜30の耐薬性を評価した。

耐薬性評価の結果、チタンシリサイド系のパターン形成用の薄膜を有する実施例2においては、洗浄1サイクル当たりのボトムピーク波長の変化量は短波長側へ1.0nm以下と小さく、耐薬性は良好であった。

【0171】

以上により、実施例2のパターン形成用の薄膜は、所望の光学特性(透過率、位相差)を満たしつつ、高い耐光性(耐薬性)、高いエッチングレート、良好な断面形状を全て兼ね備えた、これまでにはない優れたものであることが明らかとなった。

【0172】

(実施例3)

実施例3のマスクブランク10は、パターン形成用の薄膜30を下記のようにした以外は、実施例1のマスクブランク10と同様の手順で製造された。

実施例3のパターン形成用の薄膜30の形成方法は以下の通りである。

透光性基板20の主表面上にパターン形成用の薄膜30を形成するため、まず、第1チャンバー内にアルゴン(Ar)ガスと、窒素(N₂)ガスとで構成される混合ガスを導入した。そして、チタンとケイ素を含む第1スパッタターゲット(チタン:ケイ素=1:3)を用いて、反応性スパッタリングにより、透光性基板20の主表面上にチタンとケイ素と窒素を含有するチタンシリサイドの窒化物を堆積させた。このようにして、チタンシリサイドの窒化物を材料とする膜厚131nmのパターン形成用の薄膜30(Ti:Si:N:O=10.7:34.9:50.3:4.1原子%比)を成膜した。

その後、実施例1と同様に、エッチングマスク膜40を成膜した。

【0173】

そして、別の合成石英基板の主表面上に、上記の実施例3と同じ成膜条件で別のパターン形成用の薄膜を形成した。次に、この別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜に対して、実施例1と同様に、X線光電子分光分析を行った。

図6に示される値から求められるように、実施例3のTi2pのナロースペクトルにおいて、P_N/P_Tは1.57であり、1.52よりも大の関係を満たすものであった。

また、実施例3のTi2pのナロースペクトルにおいて、P_{NU}/P_{TU}は1.13であり、1.10よりも大の関係を満たすものであった。

また、実施例3のTi2pのナロースペクトルにおいて、(P_N+P_O)/P_Tは3.81であり、3.15よりも大の関係を満たすものであった。

なお、実施例3において、内部領域におけるその他の深さ位置での各Ti2pナロースペクトルも上述の各比率をすべて満たしていた。

【0174】

10

20

30

40

50

< 透過率および位相差の測定 >

実施例 3 のマスクブランク 10 のパターン形成用の薄膜 30 の表面について、レーザーテック社製の MPM - 100 により透過率（波長：365 nm）、位相差（波長：365 nm）を測定した。その結果、実施例 3 におけるパターン形成用の薄膜 30 の透過率は 18% であり、位相差は 180 度であった。

【0175】

< 転写用マスク 100 およびその製造方法 >

上述のようにして製造された実施例 3 のマスクブランク 10 を用いて、実施例 1 と同様の手順で転写用マスク 100 を製造して、透光性基板 20 上に、転写用パターン形成領域にホール径が 1.5 μm のパターン形成用の薄膜パターン 30 a と、パターン形成用の薄膜パターン 30 a とエッチングマスク膜パターン 40 b の積層構造からなる遮光帯が形成された実施例 3 の転写用マスク 100 を得た。

10

【0176】

< 転写用マスク 100 の断面形状 >

得られた転写用マスク 100 の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

実施例 3 の転写用マスク 100 のパターン形成用の薄膜パターン 30 a は、垂直に近い断面形状を有していた。したがって、実施例 3 の転写用マスク 100 に形成されたパターン形成用の薄膜パターン 30 a は、位相シフト効果を十分に発揮できる断面形状を有していた。

【0177】

20

以上のことから、実施例 3 の転写用マスク 100 を露光装置のマスクステージにセットし、表示装置用の基板上のレジスト膜に露光転写した場合、2.0 μm 未満の微細パターンを含む転写用パターンを高精度に転写することができるといえる。

【0178】

< 耐光性・耐薬性 >

透光性基板 20 上に、実施例 3 のマスクブランク 10 で用いたパターン形成用の薄膜 30 を形成した試料を用意した。この実施例 3 の試料のパターン形成用の薄膜 30 に対して、波長 365 nm の紫外線を含むメタルハライド光源により合計照射量 10 kJ/cm² になるように、照射した。所定の紫外線の照射の前後で透過率を測定し、透過率の変化 [（紫外線照射後の透過率） - （紫外線照射前の透過率）] を算出することにより、パターン形成用の薄膜 30 の耐光性を評価した。透過率は、分光光度計を用いて測定した。

30

【0179】

実施例 3 においては、紫外線照射前後の透過率の変化は、0.36%（0.36 ポイント）と良好であった。以上から、実施例 3 のパターン形成用の薄膜は、実用上十分に耐光性の高い膜であることがわかった。

【0180】

また、透光性基板 20 上に、実施例 3 のマスクブランク 10 で用いたパターン形成用の薄膜 30 を形成した試料を用意して、実施例 1 と同様に、パターン形成用の薄膜 30 の耐薬性を評価した。

耐薬性評価の結果、チタンシリサイド系のパターン形成用の薄膜を有する実施例 3 においては、洗浄 1 サイクル当たりのボトムピーク波長の変化量は短波長側へ 1.0 nm 以下と小さく、耐薬性は良好であった。

40

【0181】

以上により、実施例 3 のパターン形成用の薄膜は、所望の光学特性（透過率、位相差）を満たしつつ、高い耐光性（耐薬性）、高いエッチングレート、良好な断面形状を全て兼ね備えた、これまでにはない優れたものであることが明らかとなった。

【0182】

（比較例 1）

比較例 1 のマスクブランク 10 は、パターン形成用の薄膜 30 を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 10 と同様の手順で製造された。

50

比較例 1 のパターン形成用の薄膜 30 の形成方法は以下の通りである。

透光性基板 20 の主表面上にパターン形成用の薄膜 30 を形成するため、まず、第 1 チャンバー内にアルゴン (Ar) ガスと、窒素 (N₂) ガスとで構成される混合ガスを導入した。そして、チタンとケイ素を含む第 1 スパッターゲット (チタン : ケイ素 = 1 : 3) を用いて、反応性スパッタリングにより、透光性基板 20 の主表面上にチタンとケイ素と窒素を含有するチタンシリサイドの窒化物を堆積させた。このようにして、チタンシリサイドの窒化物を材料とする膜厚 130 nm のパターン形成用の薄膜 30 (Ti : Si : N : O = 11.7 : 35.5 : 51.0 : 1.8 原子%比) を成膜した。

その後、実施例 1 と同様に、エッチングマスク膜 40 を成膜した。

【0183】

そして、別の合成石英基板の主表面上に、上記の比較例 1 と同じ成膜条件で別のパターン形成用の薄膜を形成した。次に、この別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜に対して、実施例 1 と同様に、X 線光電子分光分析を行った。

図 5 に示される値から求められるように、比較例 1 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 P_N / P_T は 1.52 であり、1.52 よりも大の関係を満たすものではなかった。

また、比較例 1 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 P_{NU} / P_{TU} は 1.10 であり、1.10 よりも大の関係を満たすものではなかった。

また、比較例 1 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 $(P_N + P_O) / P_T$ は 3.15 であり、3.15 よりも大の関係を満たすものではなかった。

また、比較例 1 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 $(P_T + P_O) / P_N$ は 1.74 であり、1.74 未満の関係を満たすものではなかった。

【0184】

< 透過率および位相差の測定 >

比較例 1 のマスクブランク 10 のパターン形成用の薄膜 30 の表面について、レーザーテック社製の MPM-100 により透過率 (波長 : 365 nm)、位相差 (波長 : 365 nm) を測定した。その結果、比較例 1 におけるパターン形成用の薄膜 30 の透過率は 23% であり、位相差は 180 度であった。

【0185】

< 転写用マスク 100 およびその製造方法 >

上述のようにして製造された比較例 1 のマスクブランク 10 を用いて、実施例 1 と同様の手順で転写用マスク 100 を製造して、透光性基板 20 上に、転写用パターン形成領域にホール径が 1.5 μm のパターン形成用の薄膜パターン 30 a と、パターン形成用の薄膜パターン 30 a とエッチングマスク膜パターン 40 b の積層構造からなる遮光帯が形成された比較例 1 の転写用マスク 100 を得た。

【0186】

< 転写用マスク 100 の断面形状 >

得られた転写用マスク 100 の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

比較例 1 の転写用マスク 100 のパターン形成用の薄膜パターン 30 a は、垂直に近い断面形状を有していた。したがって、比較例 1 の転写用マスク 100 に形成されたパターン形成用の薄膜パターン 30 a は、位相シフト効果を十分に発揮できる断面形状を有していた。

【0187】

以上のことから、比較例 1 の転写用マスク 100 を露光装置のマスクステージにセットし、表示装置用の基板上的レジスト膜に露光転写した場合、2.0 μm 未満の微細パターンを含む転写用パターンを高精度に転写することができるといえる。

【0188】

< 耐光性・耐薬性 >

透光性基板 20 上に、比較例 1 のマスクブランク 10 で用いたパターン形成用の薄膜 30 を形成した試料を用意した。この比較例 1 の試料のパターン形成用の薄膜 30 に対して

10

20

30

40

50

、波長 365 nm の紫外線を含むメタルハライド光源の光を合計照射量 10 kJ/cm^2 になるように照射した。所定の紫外線の照射の前後で透過率を測定し、透過率の変化 [(紫外線照射後の透過率) - (紫外線照射前の透過率)] を算出することにより、パターン形成用の薄膜 30 の耐光性を評価した。透過率は、分光光度計を用いて測定した。

【0189】

比較例 1 においては、紫外線照射前後の透過率の変化は、 2.00% (2.00 ポイント) となり、許容範囲外であった。以上から、比較例 1 のパターン形成用の薄膜は、実用上十分な耐光性を有していないことがわかった。

【0190】

また、透光性基板 20 上に、比較例 1 のマスクブランク 10 で用いたパターン形成用の薄膜 30 を形成した試料を用意して、実施例 1 と同様に、パターン形成用の薄膜 30 の耐薬性を評価した。

耐薬性評価の結果、チタンシリサイド系のパターン形成用の薄膜を有する比較例 1 においては、洗浄 1 サイクル当たりのボトムピーク波長の変化量は短波長側へ 1.0 nm 以下と小さく、耐薬性は十分であった。

このように、比較例 1 のパターン形成用の薄膜は、耐光性において十分な性能を有するものではなかった。

【0191】

(比較例 2)

比較例 2 のマスクブランク 10 は、パターン形成用の薄膜 30 を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 10 と同様の手順で製造された。

比較例 2 のパターン形成用の薄膜 30 の形成方法は以下の通りである。

透光性基板 20 の主表面上にパターン形成用の薄膜 30 を形成するため、まず、第 1 チャンバー内にアルゴン (Ar) ガスと、窒素 (N_2) ガスとで構成される混合ガスを導入した。そして、チタンとケイ素を含む第 1 スパッタターゲット (チタン:ケイ素 = 1:4) を用いて、反応性スパッタリングにより、透光性基板 20 の主表面上にチタンとケイ素と窒素を含有するチタンシリサイドの窒化物を堆積させた。このようにして、チタンシリサイドの窒化物を材料とする膜厚 186 nm のパターン形成用の薄膜 30 (Ti:Si:N:O = 7.6:33.6:40.6:18.2 原子%比) を成膜した。薄膜 30 の酸素含有量が多いのは、意図的に導入した酸素成分ではなく、成膜装置内の残留水分や吸着した持ち込み水分に起因している。

その後、実施例 1 と同様に、エッチングマスク膜 40 を成膜した。

【0192】

そして、別の合成石英基板の主表面上に、上記の比較例 2 と同じ成膜条件で別のパターン形成用の薄膜を形成した。次に、この別の合成石英基板上のパターン形成用の薄膜に対して、実施例 1 と同様に、X 線光電子分光分析を行った。

図 5 に示される値から求められるように、比較例 2 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 P_N / P_T は 1.37 であり、 1.52 よりも大の関係を満たすものではなかった。

また、比較例 2 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 P_{NU} / P_{TU} は 1.06 であり、 1.10 よりも大の関係を満たすものではなかった。

また、比較例 2 の Ti 2p のナロースペクトルにおいて、 $(P_T + P_O) / P_N$ は 2.32 であり、 1.74 未満の関係を満たすものではなかった。

【0193】

< 透過率および位相差の測定 >

比較例 2 のマスクブランク 10 のパターン形成用の薄膜 30 の表面について、レーザーテック社製の MPM-100 により透過率 (波長: 365 nm)、位相差 (波長: 365 nm) を測定した。その結果、比較例 2 におけるパターン形成用の薄膜 30 の透過率は 57% であり、位相差は 180 度であった。

【0194】

10

20

30

40

50

< 転写用マスク 100 およびその製造方法 >

上述のようにして製造された比較例 2 のマスクブランク 10 を用いて、実施例 1 と同様の手順で転写用マスク 100 を製造して、透光性基板 20 上に、転写用パターン形成領域にホール径が $1.5 \mu\text{m}$ のパターン形成用の薄膜パターン 30 a と、パターン形成用の薄膜パターン 30 a とエッチングマスク膜パターン 40 b の積層構造からなる遮光帯が形成された比較例 2 の転写用マスク 100 を得た。

【0195】

< 転写用マスク 100 の断面形状 >

得られた転写用マスク 100 の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。

比較例 2 の転写用マスク 100 のパターン形成用の薄膜パターン 30 a は、透光性基板 20 との境界部分が過剰にエッチングされている断面形状を有していた。したがって、比較例 2 の転写用マスク 100 に形成されたパターン形成用の薄膜パターン 30 a は、位相シフト効果を十分に発揮できる断面形状ではなかった。

【0196】

以上のことから、比較例 2 の転写用マスク 100 を露光装置のマスクステージにセットし、表示装置用の基板上的レジスト膜に露光転写した場合、 $2.0 \mu\text{m}$ 未満の微細パターンを含む転写用パターンを高精度に転写することが困難であるといえる。

【0197】

< 耐光性・耐薬性 >

透光性基板 20 上に、比較例 2 のマスクブランク 10 で用いたパターン形成用の薄膜 30 を形成した試料を用意した。この比較例 2 の試料のパターン形成用の薄膜 30 に対して、波長 365 nm の紫外線を含むメタルハライド光源の光を合計照射量 10 kJ/cm^2 になるように照射した。所定の紫外線の照射の前後で透過率を測定し、透過率の変化 [(紫外線照射後の透過率) - (紫外線照射前の透過率)] を算出することにより、パターン形成用の薄膜 30 の耐光性を評価した。透過率は、分光光度計を用いて測定した。

【0198】

比較例 2 においては、紫外線照射前後の透過率の変化は、 2.55% (2.55 ポイント) となり、許容範囲外であった。以上から、比較例 2 のパターン形成用の薄膜は、実用上十分な耐光性を有していないことがわかった。

【0199】

また、透光性基板 20 上に、比較例 2 のマスクブランク 10 で用いたパターン形成用の薄膜 30 を形成した試料を用意して、実施例 1 と同様に、パターン形成用の薄膜 30 の耐薬性を評価した。

耐薬性評価の結果、酸素を 8% 以上含むチタンシリサイド系のパターン形成用の薄膜を有する比較例 2 においては、洗浄 1 サイクル当たりのボトムピーク波長の変化量は短波長側へ 1.0 nm 以上と大きく、耐薬性も十分ではなかった。

【0200】

このように、比較例 2 のパターン形成用の薄膜は、耐光性や耐薬性において十分な性能を有するものではなかった。

【0201】

上述の実施例では、表示装置製造用の転写用マスク 100、および表示装置製造用の転写用マスク 100 を製造するためのマスクブランク 10 の例を説明したが、これに限られない。本発明のマスクブランク 10 および / または転写用マスク 100 は、半導体装置製造用、MEMS 製造用、およびプリント基板製造用等にも適用できる。また、パターン形成用の薄膜 30 として遮光膜を有するバイナリマスクブランク、および遮光膜パターンを有するバイナリマスクにおいても、本発明を適用することが可能である。

【0202】

また、上述の実施例では、透光性基板 20 のサイズが、 1214 サイズ ($1220 \text{ mm} \times 1400 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$) の例を説明したが、これに限られない。表示装置製造用のマスクブランク 10 の場合、大型 (Large Size) の透光性基板 20 が使用され、

10

20

30

40

50

該透光性基板 20 のサイズは、主表面の一辺の長さが、300 mm 以上である。表示装置製造用のマスクブランク 10 に使用する透光性基板 20 のサイズは、例えば、330 mm × 450 mm 以上 2280 mm × 3130 mm 以下である。

【0203】

また、半導体装置製造用、MEMS 製造用、プリント基板製造用のマスクブランク 10 の場合、小型 (Small Size) の透光性基板 20 が使用され、該透光性基板 20 のサイズは、一辺の長さが 9 インチ以下である。上記用途のマスクブランク 10 に使用する透光性基板 20 のサイズは、例えば、63.1 mm × 63.1 mm 以上 228.6 mm × 228.6 mm 以下である。通常、半導体装置製造用および MEMS 製造用の転写用マスク 100 のための透光性基板 20 としては、6025 サイズ (152 mm × 152 mm) または 5009 サイズ (126.6 mm × 126.6 mm) が使用される。また、通常、プリント基板製造用の転写用マスク 100 のための透光性基板 20 としては、7012 サイズ (177.4 mm × 177.4 mm) または 9012 サイズ (228.6 mm × 228.6 mm) が使用される。

10

【符号の説明】

【0204】

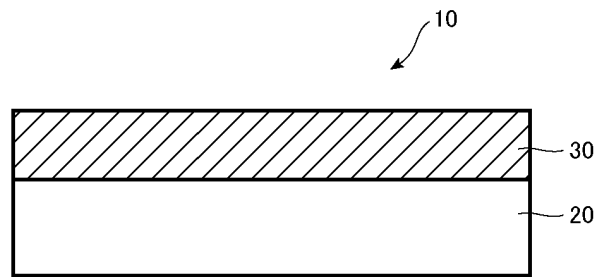
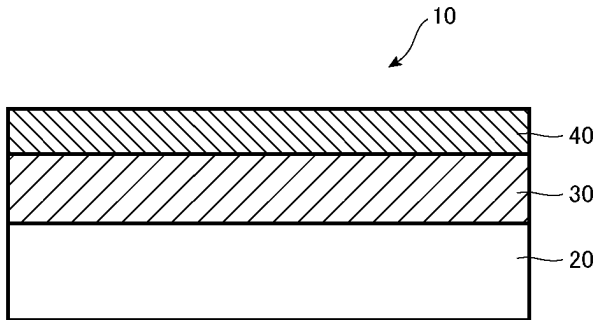
- 10 マスクブランク
- 20 透光性基板
- 30 パターン形成用の薄膜
- 30 a 薄膜パターン
- 40 エッチングマスク膜
- 40 a 第 1 のエッチングマスク膜パターン
- 40 b 第 2 のエッチングマスク膜パターン
- 50 第 1 のレジスト膜パターン
- 60 第 2 のレジスト膜パターン
- 100 転写用マスク

20

【図面】

【図 1】

【図 2】



30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H195 BA07 BA12 BB03 BC05