



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0032196
(43) 공개일자 2018년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/50 (2012.01) G03F 1/20 (2012.01)
G03F 1/26 (2012.01) G03F 1/66 (2012.01)
G03F 1/80 (2012.01) G03F 7/09 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 1/50 (2013.01)
G03F 1/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0121202
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
JP-P-2016-183962 2016년09월21일 일본(JP)

(71) 출원인
호야 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6초메 10-1
호야 일렉트로닉스 말레이시아 센드리안 베르하드
말레이시아 케다 쿠림 09000 쿠림 하이테크 파크
자란 하이테크 4 페이스1 로트28 앤드 29

(72) 발명자
쯔보이, 세이지
일본 1608347 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시키키가이샤 내
아사카와, 케이시
일본 1608347 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 이증희

전체 청구항 수 : 총 14 항

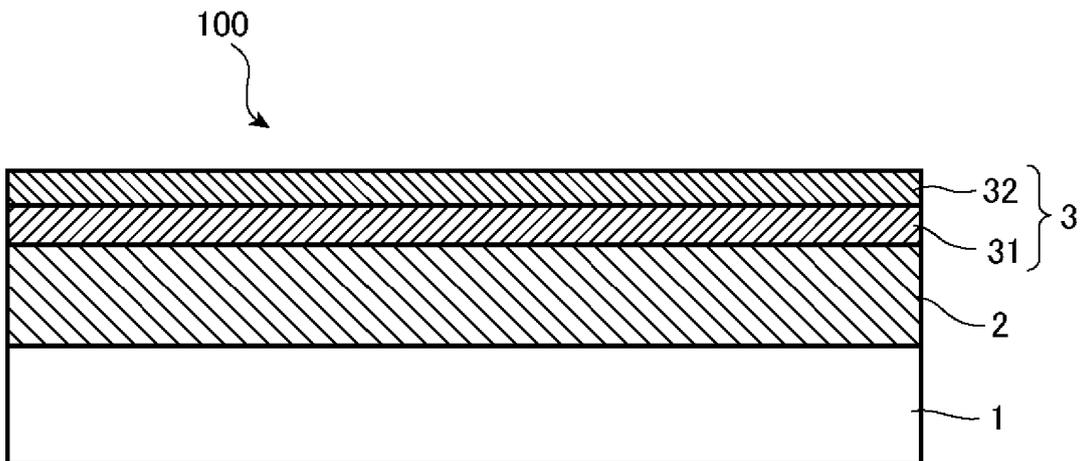
(54) 발명의 명칭 포토마스크 블랭크, 포토마스크 블랭크의 제조 방법, 및 그들을 사용한 포토마스크의 제조 방법, 및 표시 장치의 제조 방법

(57) 요약

마스크 패턴 단면 형상의 수직화가 가능한 포토마스크 블랭크 및 그 제조 방법을 제공한다. 이들을 사용한 포토마스크의 제조 방법, 및 표시 장치의 제조 방법을 제공한다.

투명 기판(1)과, 차광층(2)과, 반사 저감층(3)을 갖고, 차광층(2)은 크롬과 질소를 함유하는 크롬 화합물을 포함
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



하고, 반사 저감층(3)은 크롬과 질소와 산소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고, 반사 저감층(3)에 포함되는 크롬의 함유량은, 차광층(2)에 포함되는 크롬의 함유량보다도 적고, 반사 저감층(3)은 복수층을 적층한 적층막이며, 반사 저감층(3)의 표면층의 상층부(32)에 포함되는 산소 함유량은, 반사 저감층(3)의 차광층층의 하층부(31)에 포함되는 산소 함유량보다도 많고, 상층부(32)의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 갖고, 당해 영역은, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 또한, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최댓값이 5 이상인 포토마스크 블랭크.

(52) CPC특허분류

G03F 1/26 (2013.01)
G03F 1/66 (2013.01)
G03F 1/80 (2013.01)
G03F 7/091 (2013.01)

야스모리, 준이치

일본 1608347 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시키키가이사 내

(72) 발명자

나카무라, 마미

말레이시아 케다 쿠림 09000 쿠림 하이테크 파크
자란 하이테크 4 페이스 1 로뜨 28앤드29 호야 일
렉트로닉스 말레이시아 센드ريان 베르하드 내

아야마, 켄지

말레이시아 케다 쿠림 09000 쿠림 하이테크 파크
자란 하이테크 4 페이스 1 로뜨 28앤드29 호야 일
렉트로닉스 말레이시아 센드ريان 베르하드 내

명세서

청구범위

청구항 1

노광광에 대하여 실질적으로 투명한 재료를 포함하는 투명 기판과, 상기 투명 기판 상에 차광층과, 상기 차광층 상에 반사 저감층을 갖는 포토마스크 블랭크이며,

상기 차광층은, 크롬과 질소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고,

상기 반사 저감층은, 크롬과 질소와 산소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고,

상기 반사 저감층에 포함되는 크롬의 함유량은, 상기 차광층에 포함되는 크롬의 함유량보다도 적고,

상기 반사 저감층은 복수층을 적층한 적층막이며, 상기 반사 저감층의 표면층의 상층부에 포함되는 산소 함유량은, 상기 반사 저감층의 차광층측의 하층부에 포함되는 산소 함유량보다도 많고, 상기 상층부의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 갖고, 당해 영역은, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 또한, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최댓값이 5 이상인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최솟값이 2 이상인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 투명 기판과 차광층 사이에, 투과율을 조정하는 투과율 조정층을 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 투과율 조정층은, 상기 차광층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 투명 기판과 차광층 사이에, 위상차를 조정하는 위상 조정층을 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 위상 조정층은, 상기 차광층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반사 저감층 상에 레지스트층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 레지스트층은, 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트를 코팅한 것인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법이며,

상기 투명 기판을 준비하는 공정과, 상기 투명 기판의 주표면 상에 상기 차광층을 형성하는 공정과, 상기 차광

층 상에 상기 반사 저감층을 형성하는 공정을 갖고,

상기 반사 저감층의 하층부를, 이산화탄소 가스, 질소계 가스를 포함하는 혼합 가스 분위기에서 크롬 타깃을 사용한 스퍼터링에 의해 형성하는 공정과,

상기 반사 저감층의 상층부를, 산소계 가스, 질소계 가스를 포함하는 혼합 가스 분위기에서 크롬 타깃을 사용한 스퍼터링에 의해 형성하는 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크를 사용하고, 그 포토마스크 블랭크 상에 레지스트층을 형성하는 공정과,

원하는 패턴을, 상기 레지스트층에 대하여 묘화하는 공정과,

현상을 행하여 상기 포토마스크 블랭크 상에 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 패턴에 기초하여 상기 차광층 및 상기 반사 저감층을 에칭에 의해 패터닝하는 공정

을 갖고 포토마스크를 제조하는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 기재된 포토마스크 블랭크를 사용하여,

원하는 패턴을, 상기 레지스트층에 대하여 묘화하는 공정과,

현상을 행하여 상기 포토마스크 블랭크 상에 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 패턴에 기초하여 상기 차광층 및 상기 반사 저감층을 에칭에 의해 패터닝하는 공정

을 갖고 포토마스크를 제조하는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 레지스트층은, 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트를 코팅한 것인 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 레지스트층은, 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트를 코팅한 것인 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 기재된 포토마스크의 제조 방법에 의해 제조된 포토마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하고, 상기 포토마스크 상에 형성된 전사용 패턴을 표시 장치 기관 상에 형성된 레지스트에 노광 전사하는 노광 공정을 갖는 것을 특징으로 한 표시 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토마스크 블랭크, 포토마스크 블랭크의 제조 방법, 및 이들을 사용한 포토마스크(전사용 마스크)의 제조 방법, 및 이러한 제조 방법에 의해 제조된 포토마스크를 사용한 표시 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예를 들어, LCD(Liquid Crystal Display)를 대표로 하는 FPD(Flat Panel Display) 등의 표시 장치에서는, 대화면화, 광시야각화와 함께, 고정밀화, 고속 표시화가 급속하게 진행되고 있다. 이 고정밀화, 고속 표시화를 위하여 필요한 요소의 하나가, 미세하고 치수 정밀도가 높은 소자나 배선 등의 전자 회로 패턴의 제작이다. 이

표시 장치용 전자 회로의 패터닝에는 포토리소그래피가 사용되는 경우가 많다. 이 때문에, 미세하고 고정밀도의 패터닝이 형성된 표시 장치 제조용의 포토마스크가 필요하게 되었다.

[0003] 표시 장치 제조용의 포토마스크에서는, 사용되는 패터닝의 미세도와 마스크 패턴의 묘화 스투풋을 높이는 관점에서, 일반적으로, 마스크 패턴 묘화에는 파장이 413nm 등의 레이저광이 사용된다. 그리고, 레이저 묘화로 높은 치수 정밀도의 마스크 패턴을 형성하기 위해서, 합성 석영 등의 투명 기판 상에 형성되는 마스크 패턴(차광막 패턴)은 일반적으로, 표시 장치를 제조할 때의 노광광(리소그래피에서 사용하는 노광광)을 차광하는 차광층과, 상기 레이저 묘화광의 반사를 저감하는 반사 저감층의 적층 구조를 갖는 마스크 패턴용 차광막을 포함하고 있다. 차광층 상에 형성된 반사 저감층에 의해, 레이저 묘화광의 반사가 억제되어, 높은 치수 정밀도의 마스크 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.

[0004] 이러한 포토마스크 블랭크 및 그것을 사용한 포토마스크의 제조 방법, 및 표시 장치의 제조 방법에 관한 기술이 특허문헌 1에 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-105158

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전술한 바와 같은 표시 장치를, 화소 결합이나 회로 결합을 저감하여 높은 수율로 제조하기 위해서, 패터닝의 정밀도가 높은 포토마스크가 요구되고 있다. 따라서, 필요한 광학 성능을 충족하고, 결합이 적고, 높은 정밀도의 패터닝을 형성할 수 있는 포토마스크 블랭크가 요구되고 있다.

[0007] 포토마스크에 있어서의 광학 성능이나 패터닝의 정밀도를 좌우하는 요인의 하나로, 패터닝의 단면 형상의 수직화가 있다.

[0008] 일반적으로, 표시 장치의 제조에 있어서의 전사용 패터닝의 치수는, 반도체 장치 제조에 요구되는 전사용 패터닝의 치수보다도 크다. 그러나, 반도체 장치 제조용의 포토마스크로서는 축소 투영용 마스크가 통상 사용되는 것에 반해, 표시 장치 제조용의 포토마스크로서는 등배 노광용의 마스크(등배 마스크)가 통상 사용된다. 이 마스크 배열의 차이 때문에 표시 장치 제조용의 포토마스크에 있어서, 마스크 패턴의 에스펙트비(마스크 패턴의 폭 W에 대한 높이 H의 비: H/W)의 관계에서, 마스크 패턴의 단면 형상의 기울기 영역의 폭은, 축소 투영용 마스크의 그것에 비하여 전사되면 커진다. 또한, 표시 장치 제조용의 포토마스크(등배 마스크)에 있어서, 마스크 패턴의 단면 형상의 기울기 자체도 전사 성능에 영향을 준다. 그로 인해, 그 기울기를 가능한 한 수직에 가깝게 하는 것이, 표시 장치 제조에서의 미세 패터닝 형성 요구에 따름에 있어서 중요하게 된다.

[0009] 본 발명은 상기 점을 감안하여, 수직에 가까운 단면 형상을 갖는 마스크 패턴을 형성 가능하고, 이에 의해 미세 패터닝을 고정밀도로 형성할 수 있는 포토마스크를 제조 가능한 포토마스크 블랭크 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이들을 사용한 포토마스크의 제조 방법, 및 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] (구성 1)

[0011] 노광광에 대하여 실질적으로 투명한 재료를 포함하는 투명 기판과, 상기 투명 기판 상에 차광층과, 상기 차광층 상에 반사 저감층을 갖는 포토마스크 블랭크이며, 상기 차광층은, 크롬과 질소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고, 상기 반사 저감층은, 크롬과 질소와 산소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고, 상기 반사 저감층에 포함되는 크롬의 함유량은, 상기 차광층에 포함되는 크롬의 함유량보다도 적고, 상기 반사 저감층은 복수층을 적층한 적층막이며, 상기 반사 저감층의 표면층의 상층부에 포함되는 산소 함유량은, 상기 반사 저감층의 차광층층의 하층부에 포함되는 산소 함유량보다도 많고, 상기 상층부의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 갖고, 당해 영역은, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 또한, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의

최댓값이 5 이상인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

- [0012] (구성 2)
- [0013] 상기 절소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최솟값이 2 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0014] (구성 3)
- [0015] 상기 투명 기판과 차광층 사이에, 투과율을 조정하는 투과율 조정층을 갖는 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0016] (구성 4)
- [0017] 상기 투명 기판과 차광층 사이에, 위상차를 조정하는 위상 조정층을 갖는 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0018] (구성 5)
- [0019] 상기 투과율 조정층과 상기 위상 조정층은, 상기 차광층과 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 3 또는 4에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0020] (구성 6)
- [0021] 상기 반사 저감층 상에 레지스트층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0022] (구성 7)
- [0023] 상기 레지스트층은, 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트를 코팅한 것인 것을 특징으로 하는 구성 6에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0024] (구성 8)
- [0025] 구성 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법이며, 상기 투명 기판을 준비하는 공정과, 상기 투명 기판의 주표면 상에 상기 차광층을 형성하는 공정과, 상기 차광층 상에 상기 반사 저감층을 형성하는 공정을 갖고, 상기 반사 저감층의 하층부를, 이산화탄소 가스, 질소계 가스를 포함하는 혼합 가스 분위기에서 크롬 타깃을 사용한 스퍼터링에 의해 형성하는 공정과, 상기 반사 저감층의 상층부를, 산소계 가스, 질소계 가스를 포함하는 혼합 가스 분위기에서 크롬 타깃을 사용한 스퍼터링에 의해 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0026] (구성 9)
- [0027] 구성 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 포토마스크 블랭크, 또는, 구성 8에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 포토마스크 블랭크를 사용하고, 그 포토마스크 블랭크 상에 레지스트층을 형성하는 공정과, 원하는 패턴을, 상기 레지스트층에 대하여 묘화하는 공정과, 현상을 행하여 상기 포토마스크 블랭크 상에 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, 상기 레지스트 패턴에 기초하여 상기 차광층 및 상기 반사 저감층을 에칭에 의해 패터닝하는 공정을 갖고 포토마스크를 제조하는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.
- [0028] (구성 10)
- [0029] 구성 6 또는 7에 기재된 포토마스크 블랭크를 사용하여, 원하는 패턴을, 상기 레지스트층에 대하여 묘화하는 공정과, 현상을 행하여 상기 포토마스크 블랭크 상에 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, 상기 레지스트 패턴에 기초하여 상기 차광층 및 상기 반사 저감층을 에칭에 의해 패터닝하는 공정을 갖고 포토마스크를 제조하는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.
- [0030] (구성 11)
- [0031] 상기 레지스트층은, 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트를 코팅한 것인 것을 특징으로 하는 구성 9 또는 10에 기재된 포토마스크의 제조 방법.
- [0032] (구성 12)
- [0033] 구성 9 내지 11 중 어느 하나에 기재된 포토마스크의 제조 방법에 의해 제조된 포토마스크를 노광 장치의 마스크

크 스테이지에 적재하고, 상기 포토마스크 상에 형성된 전사용 패턴을 표시 장치 기관 상에 형성된 레지스트에 노광 전사하는 노광 공정을 갖는 것을 특징으로 한 표시 장치의 제조 방법.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 포토마스크 블랭크를 사용하여 포토마스크를 제조함으로써, 패턴 단면의 형상이 수직에 가까워서 전사 특성이나 미세화에 적합한 포토마스크를 제공하는 것이 가능해진다. 또한, 그 포토마스크를 사용하여 표시 장치를 제조함으로써, 고정밀의 표시 장치를 높은 수율로 제조하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 실시 형태 1에 의한 포토마스크 블랭크의 개략 구성을 나타내는 주요부 단면 구성도.
 도 2는 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크의 성막에 사용 가능한 인라인형 스퍼터링 장치의 개요 구성을 도시하는 모식도.
 도 3은 본 발명의 실시 형태 2에 의한 포토마스크 제조 공정을 도시하는 주요부 단면 구조도.
 도 4는 실시예 1에 있어서의 포토마스크 블랭크의 막의 원소 분포를 도시하는 특성도.
 도 5는 실시예 1에 있어서의 포토마스크 블랭크의, 질소와 산소의 원소 분포의 비율을 도시한 도면.
 도 6은 실시예 1의 차광막 패턴의 에지 부분의 단면 형상을 도시하는 단면 사진.
 도 7은 비교예에 있어서의 포토마스크 블랭크의 막의 원소 분포를 도시하는 특성도.
 도 8은 비교예의 차광막 패턴의 에지 부분의 단면 형상을 도시하는 단면 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 도면을 참조하면서 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태는, 본 발명을 구체화할 때의 일 형태이며, 본 발명을 그 범위 내에 한정하는 것은 아니다.

[0037] <실시 형태 1>

[0038] 실시 형태 1에서는, 표시 장치 제조용의 포토마스크 블랭크, 및 그 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0039] 도 1은, 표시 장치 제조용 포토마스크 블랭크(100)의 막 구성을 도시하는 단면 모식도이다. 이 포토마스크 블랭크(100)는 크게 나누어, 노광광에 대하여 투명한 재료를 포함하는 투명 기관(1)과, 투명 기관(1) 상에 형성된 차광층(2)과, 그 위에 형성된 반사 저감층(3)을 포함한다.

[0040] 차광층(2)은 크롬과 질소를 적어도 함유하는 크롬 화합물을 포함하고, 노광광을 흡수하여 차광하는 기능을 갖는다. 차광층(2)을 구성하는 크롬 화합물로서는, 질화크롬(CrN)이나 산화질화크롬(CrON) 등을 사용할 수 있다. 차광층(2)에 질소를 함유시킴으로써, 크롬 에칭액에 대한 습식 에칭 레이트를 높일 수 있다. 또한, 차광층(2)에 질소를 함유시킴으로써, 결정립이 작아지도록 컨트롤된 막을 성막할 수 있다. 차광층(2)에 질소를 함유시키는 것은, 막 응력을 완화하는 의미에서도 바람직하다. 상술한 관점에서 산소를 포함하지 않는 질화크롬(CrN)이 바람직하지만, 산화질화크롬(CrON)의 경우, 산소의 함유량은 10원자% 이하, 바람직하게는, 8원자% 이하, 더욱 바람직하게는 5원자% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0041] 또한, 차광층(2)에 함유되어 있는 각 원소를, 조성 경사지도록 해도 된다. 조성 경사지게 하는 경우에는, 연속적으로 조성 경사(분포)져 있어도 되고, 단계적으로 조성 분포되어 있어도 상관없다. 연속적으로 조성이 경사 분포되어 있으면, 마스크 패턴 막 두께 방향의 습식 에칭 레이트도 연속적으로 변화하고, 매끄럽고 수직에 가까운 마스크 패턴 형상을 얻기 쉬워진다고 하는 특징이 있다. 한편, 단계적으로 조성 분포되어 있는 경우에는, 차광층의 성막 공정이 안정되어 제조 품질을 높이기 쉬워지고, 그 때문에 PQC(Process Quality Control)에 필요한 공정을 간략화하는 것이 가능해진다는 특징이 있다.

[0042] 반사 저감층(3)은 크롬과 질소와 산소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고, 마스크 패턴 묘화광(레이저 묘화광)의 반사를 방지하는 기능을 갖는다. 또한, 반사 저감층(3)은 표시 장치를 제조할 때의 노광광에 대한 반사 방지 기능도 겸비한다. 반사 저감층(3)의 크롬 함유량은 차광층(2)의 크롬 함유량보다도 적다. 또는, 차광층(2)은 크롬과 질소와 산소 중 적어도 크롬과 질소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하고, 반사 저감층(3)의 산소 함유량은 차광층(2)의 산소 함유량보다도 많다. 이것은, 반사 저감층(3)의 크롬 함유량이 차광층(2)의 크롬 함

유량보다도 많거나, 또는 반사 저감층(3)의 산소 함유량이 차광층(2)의 산소 함유량보다도 적으면, 마스크 패턴 묘화광(레이저 묘화광)이나 노광광에 대한 반사율이 높아지기 때문이다.

- [0043] 반사 저감층(3)은 표면층의 상층부(32)와 차광층(2)측의 하층부(31)가 적층된 적층막을 포함한다. 적층막으로 함으로써, 필요한 광학 성능을 얻을 수 있는 두께의 반사 저감층(3)을 치밀한 막으로 형성(저파워의 스퍼터 파워로 형성)할 수 있다. 이에 의해, 막 결합의 발생을 억제할 수 있고, 또한, 높은 내약성(황산 또는 황산과수와 같은 황산을 포함하는 세정액이나, 오존 세정액 등의 약액에 의한 레지스트 도포 전 세정에 대한 내성)을 구비하는 반사 저감층(3)으로 할 수 있다.
- [0044] 반사 저감층(3)의 상층부(32)에 포함되는 산소 함유량은, 하층부(31)에 포함되는 산소 함유량보다도 많고, 상층부(32)의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 갖고, 당해 영역에서는, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 또한, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최댓값이 5 이상이다. 이러한 구성으로 함으로써, 마스크 패턴의 단면 형상을 수직화할 수 있다.
- [0045] 마스크 패턴의 형성은, 포토마스크 블랭크의 세정 후, 반사 저감층(3) 상에 레지스트층을 형성하고, 당해 레지스트층에 형성한 레지스트 패턴에 기초하여 반사 저감층(3)을 에칭함으로써 행하여진다.
- [0046] 종래, 이 레지스트층의 형성에는, 계면 활성제가 포함된 레지스트가 사용되고 있었다. 레지스트의 도포 시 습윤성을 향상시키기 위해서이다. 그러나, 이 레지스트에 포함되는 계면 활성제가, 전사 패턴의 미세화를 위한 레지스트층의 박막화에 있어서, 레지스트 도포 성능(면 내 막 두께 균일성이나 결합 저감 등)의 향상의 폐해가 되어 있는 것을 밝혀 내고, 계면 활성제가 포함되지 않는 레지스트를 사용하여 마스크 패턴의 형성을 해본 바, 나중에 비교예(도 8)로서 나타내는 바와 같이, 마스크 패턴의 단면 형상이, 매우 긴 아랫 부분이 끌린 테이퍼 형상으로 되었다. 이것은, 레지스트와 포토마스크 블랭크 표면(반사 저감층)의 밀착성의 문제 등에 의해, 레지스트막과 포토마스크 블랭크(반사 저감층)의 계면에, 습식 에칭액이 침입하여, 큰 부식이 이루어진 것이 원인이라 생각된다.
- [0047] 이 문제에 대한 상세한 검토의 결과, 이하의 실시예에서 나타난 바와 같이, 반사 저감층(3)의 상층부(32)의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 형성하고, 당해 영역에서는, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 또한, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최댓값을 5 이상으로 함으로써, 레지스트와 포토마스크 블랭크 표면(반사 저감층)과의 밀착성이 향상되어, 마스크 패턴의 단면 형상을 극적으로 개선(수직화)하기에 이른 것이다. 또한, 질소에 대한 산소의 비율을 높이는 것에 의해 치밀한 막을 형성할 수 있어, 내약성도 우수한 막으로 할 수 있다.
- [0048] 또한, 도 1에서는, 상층부(32)와 하층부(31)가 2개의 막으로 나뉘어진 것처럼 그려져 있지만, 연속하여 변화한 층이어도 상관없다. 나아가, 3층 이상의 적층막이어도 상관없다. 반사 저감층(3)이 적층막이며, 그 적층막의 상층부의 표면층에, 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역이며, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 또한, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최댓값이 5 이상인 영역이 형성되는 것이면 된다.
- [0049] 마스크 패턴의 단면 형상을 수직화하는 관점에서, 바람직하게는, 반사 저감층(3)의 상층부(32)의 표면층에 있어서의 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역에서, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최솟값이 2 이상, 더욱 바람직하게는, 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최솟값이 2.5 이상인 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 반사 저감층(3)에 함유되는 각 원소에 대해서도, 막 두께 방향으로 연속적(또는 단계적)으로 조성 분포(조성 경사)되어 있으면, 습식 에칭 후의 차광막 패턴의 단면이 매끈해져서 바람직하고, CD 정밀도도 향상된다.
- [0051] 차광층(2) 및 반사 저감층(3)을 포함하는 차광막은, 바이너리 마스크용의 차광막이어도 되고, 위상 시프트 마스크(예를 들어, 하프톤형 위상 시프트 마스크(Attenuated Phase Shift Mask)나, 레벤슨형 위상 시프트 마스크(Levenson Mask, Alternating Phase Shift Mask)용의 위상 시프트막(위상차를 조정하는 위상 조정층), 또는, 다계조 마스크(Multi-level Gradation Mask)의 투과율 제어막(투과율을 조정하는 투과율 조정층) 상 또는 하에 형성되는 차광막이어도 된다.
- [0052] 위상 시프트 마스크 중에서도 하프톤형 위상 시프트 마스크나, 투명한 기관과 차광막 패턴 사이에, 투과율 제어막 패턴이 형성되는 다계조 마스크의 경우, 마스크 패턴이 되는 위상 시프트막이나 투과율 제어막이, 투과광의 투과율 제어 및/또는 위상 제어를 행하기 위해서, 투명 기관(1)과 차광층(2) 사이에 투과율 또는 위상 중 적어도 어느 하나를 조정하는 기능막을 설치한다. 이 기능막으로서, 차광층(2)을 구성하는 재료인 크롬 재료에 대하여 에칭 선택성이 있는 재료인 규소(Si)에, 금속, 산소, 질소, 탄소, 또는 불소 중 적어도 어느 하나를 포함한 재료가 적합하다. 예를 들어, MoSi 등의 금속 실리사이드, 금속 실리사이드의 산화물, 금속 실리사이드의

질화물, 금속 실리사이드의 산질화물, 금속 실리사이드의 탄화 질화물, 금속 실리사이드의 산화탄화물, 금속 실리사이드의 탄화산화질화물, SiO, SiO₂, 및 SiON 등이 적합하다. SiO나 SiO₂는, 투명 기관(1)이 합성 석영인 경우, 투명 기관(1)과 동일한 원소를 포함하고 있지만, 원자 간의 결합 상태의 차이 등으로부터 에칭 레이트가 기관의 에칭 레이트와 상이하고, 위상차 제어에 중요한 광학 거리(에칭 깊이) 제어를 고정밀도로 행하는 것이 가능해진다. 또한, 이 기능막은, 기능막으로서 예들든 상기 막을 포함한 적층막이어도 된다.

[0053] 이 기능막의 가공은, 크롬을 포함한 차광막 패턴을 에칭 마스크로 하여 행하여진다. 이 때문에, 기능막의 가공에는, 차광층(2)과 반사 저감층(3)을 포함하는 차광막보다도 기능막쪽이, 에칭 레이트가 빨라지는 습식 에칭액이 사용된다. 이러한 종류의 습식 에칭액으로서, 예를 들어, 불화수소산, 규불화수소산, 및 불화수소암모늄 중에서 선택된 적어도 하나의 불화 화합물과, 과산화수소, 질산, 및 황산 중에서 선택된 적어도 하나의 산화제, 또는 물을 포함하는 용액을 들 수 있다. 구체적으로는, 불화수소암모늄과 과산화수소의 혼합 용액을 순수로 희석한 에칭액이나, 불산 수용액에 불화암모늄을 혼합한 에칭액 등을 들 수 있다.

[0054] 이하, 포토마스크 블랭크의 제조 공정을 상세하게 설명한다.

[0055] 1. 준비 공정

[0056] 처음에, 투명 기관(1)을 준비한다.

[0057] 투명 기관(1)의 재료는, 사용하는 노광광에 대하여 투광성을 갖고, 또한, 강성을 갖는 재료라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 합성 석영 유리, 소다석회 유리, 무알칼리 유리를 들 수 있다. 또한, 평탄하고 평활한 주표면으로 되도록, 초벌 연마 가공 공정, 정밀 연마 가공 공정, 국소 가공 공정, 및 터치 연마 가공 공정을 포함하는 연마를 적절히 필요에 따라서 행한다. 그 후, 세정을 행하여 투명 기관(1)의 표면 이물이나 오염을 제거한다. 세정으로서, 예를 들어, 불산, 규불산, 황산, 황산과수(SPM), 암모니아, 암모니아과수(APM), OH 라디칼 세정수, 오존수 등을 사용할 수 있다.

[0058] 2. 차광막 형성 공정

[0059] 이어서, 투명 기관(1)의 주표면 상에 스퍼터링법에 의해, 크롬계 재료를 포함하는 마스크 패턴 형성용의 차광막을 형성한다. 차광막은, 차광층(2)과 반사 저감층(3)을 갖는 적층막을 포함하고, 또한 반사 저감층(3)도 적층막으로 되어 있다. 또한, 차광층(2)도 적층막으로 형성해도 된다. 차광층(2)과 반사 저감층(3)의 적층수에 특별히 한정은 없지만, 여기에서는, 1층의 차광층(2)과, 2층의 반사 저감층(3)의, 합계 3층을 포함하는 경우의 형성 공정을 예로 들어서 상세하게 설명한다.

[0060] 처음에, 성막 장치에 대하여 설명한다.

[0061] 도 2는 차광층(2), 및 반사 저감층(3)의 형성에 사용하는 스퍼터링 장치의 일례를 도시하는 모식도이다.

[0062] 도 2에 도시하는 스퍼터링 장치(300)는 인라인형이며, 반입 챔버(LL), 제1 스퍼터 챔버(SP1), 버퍼 챔버(BU), 제2 스퍼터 챔버(SP2), 및 반출 챔버(UL)의 5개의 챔버를 포함하고 있다. 이들 5개의 챔버가 차례로 연속하여 배치되어 있다.

[0063] 투명 기관(1)이 기관 홀더에 탑재된 트레이(301)는 소정의 이동 속도(반송 속도)로, 화살표의 방향으로, 반입 챔버(LL), 제1 스퍼터 챔버(SP1), 버퍼 챔버(BU), 제2 스퍼터 챔버(SP2), 반출 챔버(UL)의 차례로 반송되도록 되어 있다.

[0064] 반입 챔버(LL)와 제1 스퍼터 챔버(SP1), 제2 스퍼터 챔버(SP2)와 반출 챔버(UL)는, 각각 셔터(311 및 312)에 의해 구획되도록 되어 있다. 또한, 반입 챔버(LL), 각 스퍼터 챔버(SP1·2), 버퍼 챔버(BU), 및 반출 챔버(UL)는, 배기를 행하는 배기 장치(도시하지 않음)에 접속되어 있다.

[0065] 제1 스퍼터 챔버(SP1)에는 스퍼터링 타겟(331, 332)이 설치되고, 각각의 타겟에 대응하는 가스 도입구(도시하지 않음)가 각각의 타겟의 상류측(도면에 있어서의 좌측)에 배치되어 있다. 또한, 제2 스퍼터 챔버(SP2)에는 스퍼터링 타겟(333, 334)이 설치된다. 스퍼터링 타겟(333)에 대응하는 가스 도입구(도시하지 않음)는 타겟에 대하여 상류측(도면에 있어서의 좌측)에 배치되고, 스퍼터링 타겟(334)에 대응하는 가스 도입구(도시하지 않음)는 타겟에 대하여 하류측(도면에 있어서의 우측)에 배치되어 있다.

[0066] 이어서, 이 인라인형의 스퍼터링 장치(300)를 사용하여, 차광층(2)과 반사 저감층(3)(상층부(32) 및 하층부(31))를 성막하는 공정에 대하여 설명한다.

- [0067] 먼저, 트레이(301)를 반입 챔버(LL)에 반입한다.
- [0068] 스퍼터링 장치(300)의 내부를 소정의 진공도로 한 후, 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 배치된 가스 도입구로부터 차광층(2)을 성막함에 있어서 필요한 성막용의 가스를 소정의 유량 도입하고, 또한, 스퍼터링 타겟에 소정의 스퍼터 파워를 인가하고, 트레이(301)를 소정의 속도 S1로, 스퍼터링 타겟(331 및 332) 상을 통과시킨다. 스퍼터링 타겟(331 및 332)으로서는, 크롬이나 크롬을 주로 포함하는 타겟을 사용한다. 크롬을 주로 포함하는 타겟으로서는, 크롬, 질화크롬, 산화크롬 등이 있지만, 공급 가스에 의한 반응성 스퍼터쪽이 조성 분포를 원하는 바와 같이 경사 제어시키기 쉬우므로, 여기에서는 크롬을 타겟으로 사용하였다. 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 배치된 가스 도입구로부터 공급하는 가스는, 차광층(2)으로서 크롬과 질소를 함유하는 질화크롬(CrN)층이나 산화질화크롬(CrON)층을 성막하기 위해서, 적어도 질소(N₂)를 포함하는 가스이며, 필요에 따라 아르곤(Ar) 가스 등의 불활성 가스를 첨가한다. 불활성 가스로서는, 아르곤 가스 이외에, 헬륨(He) 가스, 네온(Ne) 가스, 크립톤(Kr) 가스, 및 크세논(Xe) 가스 등이 있고, 이들 중에서 1가지 또는 복수 필요에 따라 선택된다. 막 두께 방향의 조성 분포의 제어는, 가스 도입구의 배치나 가스 공급 방법 등에 의해 행할 수 있다.
- [0069] 이상의 공정에 의해, 트레이(301)가 제1 스퍼터 챔버(SP1)의 스퍼터링 타겟 부근을 통과할 때에 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기관(1)의 주표면 상에 소정의 막 두께의 크롬계 재료를 포함하는 차광층(2)이 성막된다. 이 때, 파장 436nm의 광에 대한 OD값이 1.0 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다. 고노광량(고도우즈량)으로 전사를 행해도 전사 결함의 발생을 방지할 수 있기 때문이다. 조성에 의해 이 OD값을 확보해도 되고, 막 두께의 제어로 이 OD값을 확보해도 된다.
- [0070] 그 후, 트레이(301)는 버퍼 챔버(BU)를 통과하여, 제2 스퍼터 챔버(SP2)로 이동한다.
- [0071] 스퍼터링 타겟(333)에 대응하는 가스 도입구로부터, 하층부(31)를 성막함에 있어서 필요한 성막용의 가스를 소정의 유량 도입하고, 스퍼터링 타겟(333)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다.
- [0072] 이 상태 중에서, 트레이(301)를 소정의 속도 S2로, 스퍼터링 타겟(333) 상을 통과시키면서 하층부(31)를 성막한다. 스퍼터링 타겟(333)으로서는, 크롬 타겟을 사용한다. 이 밖에, 크롬에 질소나 산소 등의 적당한 첨가물을 포함한 타겟을 사용할 수도 있다. 스퍼터링 타겟(333)에 대응하는 가스 도입구로부터 공급하는 가스는, 하층부(31)로서 크롬과 산소와 질소를 함유하는 산화질화크롬(CrON)층이나 크롬과 산소와 질소와 탄소를 함유하는 산화질화탄화크롬(CrCON)층을 성막하기 위해서, 적어도 산소계 가스와 질소계 가스를 포함하는 가스이며, 필요에 따라 아르곤(Ar) 가스 등의 불활성 가스를 첨가한다. 불활성 가스로서는, 아르곤 가스 이외에, 헬륨(He) 가스, 네온(Ne) 가스, 크립톤(Kr) 가스, 및 크세논(Xe) 가스 등이 있고, 이들 중에서 1가지 또는 복수 필요에 따라 선택된다. 산소계 가스란, 산소를 구성 원소로서 포함하는 가스이며, 질소계 가스란, 질소를 구성 원소로서 포함하는 가스를 말한다. 여기서, 산소계 가스는, 예를 들어 산소(O₂) 가스, 이산화탄소(CO₂) 가스 등이 있고, 질소계 가스란, 예를 들어, 질소(N₂) 가스, 이산화질소(NO₂) 가스, 및 일산화질소(NO) 가스 등이 있다. 막 두께 방향의 조성 분포의 제어는, 가스 도입구의 배치나 가스 공급 방법 등에 의해 행할 수 있다. 여기서, 스퍼터 파워가 작은 조건에서 성막하면, 치밀한 막이 되어, 막 결함이 발생되기 어려워진다.
- [0073] 하층부(31)를 치밀한 막으로 하여, 막 결함이 발생하기 어렵게 하기 위한 스퍼터 파워의 조건은, 3.0kW 이하로 하는 것이 바람직하다. 막 결함의 저감과 생산성을 고려하면, 스퍼터 파워를 1.0kW 이상 3.0kW 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 1.0kW 이상 2.5kW 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0074] 이상의 공정에 의해, 트레이(301)가 스퍼터링 타겟(333) 부근을 통과할 때에 반응성 스퍼터링에 의해, 차광층(2) 상에 소정의 막 두께의 크롬과 질소와 산소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하는 하층부(31)(CrON층이나 CrCON층)가 성막된다. 단면 형상의 수직화의 관점에서 하층부(31)는 크롬과 산소와 질소와 탄소를 함유한 산화질화탄화크롬(CrCON)이 바람직하다. 하층부(31)를 성막할 때의 가스로서는, 이산화탄소(CO₂) 가스와 질소(N₂) 가스와 불활성 가스(Ar 등)를 함유하는 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 그 후, 트레이(301)는 스퍼터링 타겟(334)을 향하여 이동해 간다. 스퍼터링 타겟(334)에 대응하는 가스 도입구로부터 상층부(32)를 성막함에 있어서 필요한 성막용의 가스를 소정의 유량 도입하고, 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 이 상태 중에서, 트레이(301)를 소정의 속도 S3으로, 스퍼터링 타겟(334) 상을 통과시키면서 상층부(32)를 성막한다. 스퍼터링 타겟(334)으로서는, 크롬 타겟을 사용한다. 이 밖에, 크롬에 산소나 질소 등의 적당한 첨가물을 포함한 타겟을 사용할 수도 있다. 스퍼터링 타겟(334)에 대응하는 가스 도입구로부터 공급하는 가스는, 상층부(32)로서 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한, 상층부(32)의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함

하지 않는 영역을 갖는 산화질화크롬(CrON)층이나 산화질화탄화크롬(CrCON)층을 성막하기 위해서, 적어도, 산소계 가스와 질소계 가스를 포함하는 가스이며, 필요에 따라 아르곤(Ar) 가스 등의 불활성 가스를 첨가한다. 불활성 가스로서는, 아르곤 가스 이외에, 헬륨(He) 가스, 네온(Ne) 가스, 크립톤(Kr) 가스, 및 크세논(Xe) 가스 등이 있고, 이들 중에서 1가지 또는 복수 필요에 따라 선택된다. 산소계 가스란, 산소를 구성 원소로서 포함하는 가스이며, 질소계 가스란, 질소를 구성 원소로서 포함하는 가스를 말한다. 산소계 가스는, 예를 들어 산소(O₂) 가스, 이산화탄소(CO₂) 가스 등이 있고, 질소계 가스란, 예를 들어, 질소(N₂) 가스, 이산화질소(NO₂) 가스, 및 일산화질소(NO) 가스 등이 있다. 또한, 상층부(32)의 표면층에 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 갖기 위해서는, 산소계 가스로서는, 산소(O₂) 가스를 사용하고, 질소를 포함하는 가스로서는, 질소(N₂) 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 상층부(32)를 성막할 때의 가스로서는, 산소(O₂) 가스와 질소(N₂) 가스와 불활성 가스를 함유하는 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 하층부(31)가 탄소를 포함하는 산화질화탄화크롬(CrCON)층의 경우, 단면 형상을 수직화하기 위해서, 표면층을 제외한 상층부(32)에, 미량의 탄소를 포함하는 산화질화탄화크롬(CrCON)층으로 할 수 있다. 이 경우, 불활성 가스에 탄화수소계 가스를 미량 함유한다. 탄화수소계 가스로서는, 메탄, 부탄, 프로판 등을 들 수 있다. 불활성 가스에 미량의 탄화수소계 가스를 함유하는 경우의 함유량은, 15% 이하로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 12% 이하로 하는 것이 바람직하다. 막 두께 방향의 조성 분포의 제어는, 가스 도입구의 배치나 가스 공급 방법 등에 의해 행할 수 있다. 여기서, 스퍼터 파워가 작은 조건에서 성막하면, 치밀한 막이 되어, 막 결함이 발생하기 어려워진다.

[0076] 상층부(32)를 치밀한 막으로 하여, 막 결함이 발생하기 어렵게 하기 위한 스퍼터 파워의 조건은, 3.0kW 이하로 하는 것이 바람직하다. 막 결함의 저감과 생산성을 고려하면, 스퍼터 파워를 1.0kW 이상 3.0kW 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 1.0kW 이상 2.5kW 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0077] 이상의 공정에 의해, 트레이(301)가 스퍼터링 타겟(334) 부근을 통과할 때에 반응성 스퍼터링에 의해, 하층부(31) 상에 소정의 막 두께의 크롬과 질소와 산소를 함유하는 크롬 화합물을 포함하는 상층부(32)(CrON층이나 CrCON층)가 성막된다. 또한, 상층부(32)가 크롬과 산소와 질소와 탄소를 함유한 산화질화탄화크롬(CrCON)인 경우, 상층부(32)의 표면층에는 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역을 가지도록 한다.

[0078] 그 후, 트레이(301)는 반출 챔버(UL)로 이동되고, 그런 후에 서터(312)를 폐쇄하여 챔버(UL)를 진공 배기 후, 대기에 개방하여 기관 홀더를 스퍼터링 장치(300)의 외부로 취출한다.

[0079] 기관 홀더로부터 차광막이 형성된 투명 기관을 취출하고, 필요에 따라 결함 검사나 세정을 적절히 행하여, 포토 마스크 블랭크(100)가 제조된다.

[0080] 실시 형태 1에서 제조된 포토마스크 블랭크(100)는 레지스트막에 대한 밀착성이 높고, 레지스트막과 포토마스크 블랭크(반사 저감층)의 계면에, 습식 에칭액이 침입하는 것이 억제되고, 따라서, 포토마스크 형성 시의 마스크 패턴의 단면 형상을 수직화할 수 있다. 또한, 반사 저감층(3)이 치밀한 막에 의해 형성되기 때문에, 막 결함의 발생을 억제할 수 있고, 또한, 높은 내약성을 구비할 수 있다.

[0081] <실시 형태 2>

[0082] 실시 형태 2에서는, 표시 장치 제조용의 포토마스크의 제조 방법에 대해서, 제조 공정을 주요부 단면도로 도시한 도 3을 사용하면서 설명한다.

[0083] 먼저, 준비된 포토마스크 블랭크(100)에 대하여 레지스트를 도포·형성하기 전에, 황산을 포함하는 세정액이나, 오존 세정액 등의 약액에 의한 레지스트 도포 전 세정(약액 세정: Chemical Cleaning)을 행한다. 특히, 레지스트 도포 전 세정으로서, 오존 세정액을 사용하여 오존 세정을 행하면 된다. 오존 세정은, 레지스트 도포면의 이물과 오염을 제거한다. 이 오존 세정은, 레지스트 도포면의 이물과 오염을 제거하는데 유효하지만, 본 발명에 이르는 출원인의 검토 과정에 있어서, 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트를 사용하는 경우에는, 레지스트의 밀착성이 악화되어, 레지스트 도포 성능을 악화시키는 경우도 있는 것이, 지견으로서 얻어졌다. 이에 의해, 종래의 포토마스크 블랭크라면, 레지스트(계면 활성제가 포함되어 있지 않은 레지스트)와의 밀착성이 부족하여, 패턴의 단면 형상이 테이퍼화되어버릴 우려가 있지만, 본 실시 형태의 포토마스크 블랭크에 의하면, 이러한 문제가 억제되는 것이다.

[0084] 이하, 레지스트 도포 전 세정으로서 오존 세정을 들어 설명하지만, 세정 장치나 세정 방법으로서, 황산을 포함하는 세정액 등의 약액에 의한 약액 세정(Chemical Cleaning)으로 치환할 수 있다.

[0085] 대표적인 오존 세정은, 오존수를 사용한 스핀 세정인데, 오존 세정액(오존수)의 육조에 포토마스크 블랭크(100)

0)를 넣어서 세정을 행하는 육조 세정을 행해도 된다. 스핀 세정은 날장 처리에 적합하고, 세정액의 소비량이 적고, 세정 장치도 비교적 콤팩트하다고 하는 특징이 있고, 육조 세정은 복수매의 포토마스크 블랭크(100)를 동시에 세정할 수 있다는 특징이 있다. 대형 표시 장치 제조용의 포토마스크 블랭크는, 포토마스크 블랭크도 대형이 되기 때문에, 대형 표시 장치 제조용의 포토마스크 블랭크에 대해서는, 세정액의 소비량과 세정 장치의 콤팩트함으로부터, 날장 처리의 세정법, 특히 스핀 세정법이 바람직하게 사용된다.

[0086] 스핀 세정법에 의한 오존 세정에서는, 처음에, 저속으로 회전시킨 포토마스크 블랭크(100)의 회전 중심부 근방에 오존 세정액을 적하하고, 회전에 의한 도포 퍼짐으로 포토마스크 블랭크(100)의 상층부(32)의 표면 전체면에 오존 세정액을 바른다. 그 후에도 세정 종료 시간까지 오존 세정액을 계속하여 공급하면서 포토마스크 블랭크(100)를 저속으로 회전시켜서 세정을 계속하고, 세정 시간 종료 후에 순수를 공급하여 오존 세정액을 순수로 치환하고, 마지막으로 스핀 건조를 행한다. 또한, 오존 세정액을 포토마스크 블랭크(100)의 상층부(32)의 표면 전체면에 바른 후, 오존 세정액의 적하와 포토마스크 블랭크의 회전을 멈추는, 패들식의 오존 세정을 사용할 수도 있다. 포토마스크 블랭크(100)를 저속 회전시키면서 세정액을 계속하여 흘리는 유액식의 스핀 세정법은, 오존 농도가 변화되기 어렵고, 유액에 의한 기계적 세정 효과도 있다는 특징이 있고, 패들식의 세정법은 오존 세정액의 소비량이 적다는 특징이 있다. 스핀 세정 방법에는 상기 특징이 있지만, 포토마스크 블랭크(100)의 회전 중심부에 처음에 오존 세정액이 적하되는 점에서, 회전 중심부를 중심으로 한 동심원상의 세정 임팩트(세정 대미지)를 받기 쉽다. 따라서, 세정 대미지차가 동심원상으로 발생하기 쉽다. 표시 장치 제조용의 포토마스크 블랭크는, 예를 들어 1220mm×1400mm라고 하는, 포토마스크 블랭크의 치수도 큰 것이 다용되고 있고, 이 동심원상의 세정 대미지차(대미지 면 내 분포차)는 커지는 경향이 있다. 이 때문에, 특히 표시 장치 제조용의 포토마스크 블랭크에 대해서는, 오존 세정 내성을 높일 필요가 있다. 또한, 미리 포토마스크 블랭크(100)의 표면에 순수를 공급하여 그 표면을 적셔 두는 사전 처리를 행하고 나서 오존 세정액을 적하하면, 오존 세정액 적하에 의한 포토마스크 블랭크 표면 재료에 대한 최초의 대미지(피스트 임팩트)는 경감된다.

[0087] 이 오존 세정에 의한 레지스트 도포 전 세정에 이어서, 포토마스크 블랭크(100)의 상층부(32) 상에 레지스트 패턴(4a)을 형성하는 레지스트 패턴 형성 공정을 행한다.

[0088] 상세하게는, 이 레지스트 패턴 형성 공정에서는, 우선, 포토마스크 블랭크(100)의 최표면층인 상층부(32) 상에 레지스트막(4)을 형성한다(도 3의 (b)). 그 후, 레지스트막(4)에 대하여 회로나 화소 패턴 등의 원하는 패턴을, 묘화한다. 이 묘화광으로서, 파장이 355nm, 365nm, 405nm, 413nm, 436nm, 및 442nm 등의 광, 특히 레이저광이 자주 사용된다. 전자선을 사용한 EB(Electron Beam) 묘화어도 상관없다. 그런 후에, 레지스트막(4)을 소정의 현상액으로 현상하여, 레지스트 패턴(4a)을 형성한다(도 3의 (c)).

[0089] 이어서, 레지스트 패턴(4a)을 마스크로 하여 마스크 패턴용의 차광막을 습식 에칭하여, 차광막 패턴(차광층 패턴(2a) 및 반사 저감층 패턴(3a))을 형성한다(도 3의 (d)). 마스크 패턴용의 차광막은, 차광층(2), 하층부(31), 및 상층부(32)를 포함하는데, 공정수 삭감을 위해, 일괄적으로 습식 에칭하는 것이 바람직하다. 공정수의 삭감은, 스루풋 향상이나 에칭 장치의 간략화에 머물지 않고, 결함 품질의 향상에도 유리하게 작용한다. 실시 형태 1에서 제조한 포토마스크 블랭크(100)는 차광층(2)으로부터 상층부(32)에 이르기까지의 마스크 패턴용의 차광막을 구성하는 모든 층이 크롬을 포함한 재료를 포함하고 있고, 또한, 표면층으로부터 투명 기관(1)측을 향하는 막 두께 방향에 대하여 크롬 에칭액에 대하여 에칭 속도가 빨라지도록 구성 재료의 조성이 조정되어 있기 때문에, 일괄 습식 에칭에서도, 벌크부의 단면이 수직하고, 패턴 저부에 아랫 부분 끌림이 일어나기 어렵고, 또한, 크롬 에칭 잔사가 발생하기 어렵다. 여기에서 사용하는 크롬 에칭액으로서, 구체적으로는, 질산 제2세륨 암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액이나, 세륨을 포함하지 않는 알칼리성 용액을 들 수 있다.

[0090] 그 후, 레지스트 패턴(4a)을 레지스트 박리액이나 애싱 등에 의해 제거하고, 세정을 행한다. 세정액으로서, 예를 들어, 황산, 황산과수(SPM), 암모니아, 암모니아과수(APM), OH 라디칼 세정수, 오존수 등을 사용할 수 있다. 그런 후, 필요에 따라 마스크 패턴 결함 검사나 결함 수정 등을 적절히 행한다. 이와 같이 하여, 투명 기관(1) 상에 차광층 패턴(2a), 하층부 패턴(31a), 및 상층부 패턴(32a)를 포함하는 차광막 패턴을 갖는 포토마스크(200)를 제조한다.

[0091] 상기 포토마스크(200)의 제조 방법에서는, 상층부(32) 상에 직접 레지스트막(4)을 형성했지만, 상층부(32) 상에 에칭용 마스크를 형성하고, 그 위에 레지스트막(4)을 형성하도록 해도 된다. 상술한 방법으로 레지스트 패턴(4a)을 형성 후, 일단 습식 에칭으로 해당 에칭용 마스크를 가공하고, 이 가공된 에칭용 마스크를 마스크로 하여 차광층(2), 하층부(31), 및 상층부(32)를 포함하는 차광막을 습식 에칭한다. 그 후, 가공된 에칭용 마스크를 제거한다. 레지스트 패턴(4a)은 에칭용 마스크를 가공한 직후에 제거해도 되고, 차광막의 습식 에칭 후에

제거해도 된다. 에칭용 마스크가, 높은 습식 에칭 내성을 갖고, 또한, 산화크롬과 밀착성이 높아서 습식 에칭액의 침입을 방지하는 재료일 경우, 이 방법으로, 상층부를 포함하여 수직한 단면 형상의 차광막 패턴을 얻는 것이 가능해진다. 에칭용 마스크의 재료로서는, 규소에 금속, 산소, 질소, 또는 탄소 중 적어도 어느 하나를 포함하는 재료, 예를 들어, MoSi, SiO, SiON, SiC 등을 들 수 있다.

[0092] 또한, 포토마스크 블랭크가, 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크나 다계조 마스크 블랭크인 경우에는, 투명 기관(1)과 차광층(2) 사이에 형성된, 실시 형태 1에 기재된, 노광광의 위상 및/또는 투과율을 제어하는 기능막을, 상술한 방법으로 차광막 패턴이 형성된 후에, 에칭 가공한다. 또한, 위상의 미세 조정이 필요한 경우에는, 투명 기관(1)을 희불산 수용액이나, 불산 수용액에 불화암모늄 등의 버퍼액을 혼합한 에칭액을 사용하여 원하는 깊이까지 에칭한다. 그 후, 레지스트 패턴(4a)을 제거하고, 위상 시프트 마스크를 제조한다.

[0093] 실시 형태 2에서 제조된 포토마스크(200)는 레지스트막에 대한 밀착성이 높고, 레지스트막과 반사 저감층(3)의 계면에 습식 에칭액이 침입하는 것이 억제되고, 따라서, 차광막 패턴(마스크 패턴)의 단면 형상을 수직화할 수 있다.

[0094] 또한, 레지스트 도포 전 세정인 오존 세정에 대한 내성이 높다. 이 때문에, 마스크 패턴 묘화광에 대한 반사율의 변화는 적어, 포토마스크 블랭크 면 내에서 이 광에 대한 반사율은 균일하다. 이것에 의해, 형성된 마스크 패턴의 CD 변동은 작다. 추가로, 마스크 패턴용의 차광막(2)의 막 결함도 적고, 마스크 제조 공정에서 발생하는 결함도 적다는 특징을 갖고 있다.

[0095] <실시 형태 3>

[0096] 실시 형태 3에서는, 표시 장치의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0097] 실시 형태 3의 표시 장치 제조 방법에서는, 우선, 표시 장치의 기관 상에 레지스트막이 형성된 레지스트막 구비 기관에 대하여 실시 형태 2에서 설명한 제조 방법에 의해 얻어진 포토마스크(200)를 노광 장치의 투영 광학계를 통하여 기관 상에 형성된 레지스트막에 대향하는 배치로, 노광 장치의 마스크 스테이지 상에 적재한다.

[0098] 이어서, 노광광을 포토마스크(200)에 조사하여, 레지스트막을 노광하는 레지스트 노광 공정을 행한다.

[0099] 노광광은, 예를 들어, 365nm 이상 550nm 이하의 파장 범위의 광이며, 구체적으로는, 파장 365nm의 i선, 405nm의 h선, 및 436nm의 g선 등의 단일 파장의 광, 또는, 이들을 포함하는 복합광이 자주 사용된다.

[0100] 이 실시 형태 3의 표시 장치 제조 방법에 의하면, 실시 형태 2에서 설명한 제조 방법에 의해 얻어진 포토마스크를 사용하여 표시 장치를 제조한다. 이 때문에, 미세한 패턴을 고정밀도 또한 저결함으로 형성할 수 있다. 이 리소그래피 공정(노광, 현상 공정)에 추가로, 피가공막의 에칭이나 절연막, 도전막의 형성, 도펀트의 도입, 또는 어닐 등 다양한 공정을 거침으로써, 원하는 전자 회로가 형성된 고정밀의 표시 장치를 높은 수율로 제조할 수 있다.

[0101] [실시예]

[0102] 이하, 각 실시예에 대하여 도면을 참조하면서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 각 실시예에 있어서 동일한 구성 요소에 대해서는 동일한 부호를 사용하고, 설명을 간략화 또는 생략한다.

[0103] (실시예 1)

[0104] 도 3은, 실시 형태 2에 있어서도 설명에 사용한 것인데, 표시 장치 제조용 포토마스크 블랭크(100)로부터, 표시 장치 제조용 포토마스크를 제작하는 공정을 나타내는 주요부 단면 모식도이다.

[0105] 실시예 1의 포토마스크 블랭크(100)는 도 3의 (a)에 도시한 바와 같이, 투명 기관(1)과, 주로 표시 장치 제조에 사용하는 노광광을 차광하는 기능을 갖는 차광층(2)과, 마스크 패턴 묘화광의 반사를 저감하는 반사 저감층(3)을 갖고, 차광층(2)과 반사 저감층(3)을 합쳐서 마스크 패턴용의 차광막을 형성한다. 차광층(2)은 크롬과 질소를 함유하는 크롬 화합물(본 실시예에서는 CrON)을 포함하고, 반사 저감층(3)은 2층(상층부(32), 하층부(31))의 크롬과 산소와 질소를 함유하는 크롬 화합물(CrCON)을 포함한다.

[0106] 처음에, 이 포토마스크 블랭크(100)의 제조 방법과 막 구성의 상세에 대하여 설명한다.

[0107] ((포토마스크 블랭크의 제조))

[0108] (((투명 기관)))

- [0109] 제1 주면 및 제2 주면의 양쪽 표면이 연마된 8092사이즈(약 800mm×920mm)의 합성 석영 유리 기판을 준비하여 투명 기관(1)으로 하였다. 여기에서는, 막 두께는 10nm의 것을 사용했지만, 8nm의 것이어도 된다. 평탄하고 평활한 주표면으로 되도록, 초벌 연마 가공 공정, 정밀 연마 가공 공정, 국소 가공 공정, 및 터치 연마 가공 공정을 포함하는 연마를 적절히 행하였다.
- [0110] (((차광막)))
- [0111] 투명 기관(1) 상에 대형 인라인형 스퍼터링 장치(300)(도 2)를 사용하여, 크롬 화합물(본 실시예 1에서는 CrON)을 포함하는 차광층(2)과, 2층(상층부(32), 하층부(31))의 크롬 화합물(본 실시예 1에서는 CrCON)을 포함하는 반사 저감층(3)을 포함하는 마스크 패턴용의 차광막의 성막을 행하였다.
- [0112] 이어서, 이들 막의 성막 방법에 대하여 설명한다.
- [0113] 처음에, 투명 기관(1)을 그 투명 기관(1)의 주표면(차광막을 형성하는 표면)을 하측을 향하여 기관 홀더(도시하지 않음)에 탑재한 트레이(301)를 도 2에 도시하는 인라인형의 스퍼터링 장치(300)의 반입 챔버(LL)에 반입하였다. 여기서, 제1 스퍼터 챔버(SP1), 제2 스퍼터 챔버(SP2)에는, 크롬(Cr)을 포함하는 스퍼터링 타겟(331, 332, 333, 및 334)이 배치되어 있다.
- [0114] 셔터(311)를 개방하여, 투명 기관(1)이 탑재된 트레이(301)를 반입 챔버(LL)로부터 제1 스퍼터 챔버(SP1)로 이동하고, 스퍼터링 타겟(331)에 대응하는 가스 도입구와, 스퍼터링 타겟(332)에 대응하는 가스 도입구로부터 아르곤(Ar) 가스와 질소(N₂) 가스와 산소(O₂) 가스의 혼합 가스를 도입하고, 스퍼터링 타겟(332)에 9kW의 스퍼터 파워를 인가해서(스퍼터링 타겟(331)은 0kW), 반응성 스퍼터링을 행하였다. 또한, 본 실시예에서는, 스퍼터링 타겟(331 내지 334)에 대응하는 각 가스 도입구로부터, 이하에서 각각 설명하고 있는 가스를 동시에 도입하고 있다.
- [0115] 가스의 유량은, Ar이 70sccm이며, N₂이 15sccm이며, O₂이 3sccm이다(스퍼터링 타겟(331)에 대응하는 가스 도입구, 스퍼터링 타겟(332)에 대응하는 가스 도입구 모두 동일한 조건). 이때, 트레이(301)를 400mm/min의 속도로 제1 스퍼터 챔버(SP1) 내를 이동시켰다. 이 공정에 의해, 투명 기관(1)의 주표면 상에 차광층(2)인 CrON막을 약 80nm의 막 두께로 성막하였다.
- [0116] 이어서, 트레이(301)는 버퍼 챔버(BU)를 통과하여, 제2 스퍼터 챔버(SP2)로 이동한다.
- [0117] 스퍼터링 타겟(333)에 대응하는 가스 도입구로부터 아르곤(Ar) 가스와, 질소(N₂) 가스와, 이산화탄소(CO₂) 가스를 도입하고, 스퍼터링 타겟(333)에 2.2kW의 스퍼터 파워를 인가하고, 반응성 스퍼터링을 행하였다. 가스의 유량은, 아르곤 가스가 60sccm, 질소 가스가 25sccm, 그리고 이산화탄소 가스가 17sccm이다. 이때, 트레이(301)를 400mm/min의 속도로 이동시켰다. 이 반응성 이온 스퍼터링 공정에 의해, 차광층(2)인 막 두께 약 80nm의 CrON막 상에 막 두께가 약 20nm인 CrCON막(하층부(31))을 성막하였다.
- [0118] 이어서, 스퍼터링 타겟(334)에 대응하는 도입구로부터 아르곤(Ar) 가스에 12%의 메탄(CH₄)이 혼합된 혼합 가스와, 질소(N₂) 가스와, 산소(O₂) 가스를 도입하고, 스퍼터링 타겟(334)에 2.4kW의 스퍼터 파워를 인가하여, 반응성 스퍼터링을 행하였다. 가스의 유량은, 아르곤과 메탄의 혼합 가스가 60sccm, 질소 가스가 32sccm, 그리고 산소 가스가 12sccm이다. 이때, 트레이(301)를 400mm/min의 속도로 이동시켰다. 이 반응성 이온 스퍼터링 공정에 의해, 막 두께가 약 20nm인 CrCON막(하층부(31)) 상에 막 두께가 약 20nm인 CrCON막(상층부(32))을 성막하였다.
- [0119] 그 후, 트레이(301)를 제2 스퍼터 챔버(SP2)로부터 반출 챔버(UL)로 이동시킨 후에 셔터(312)를 폐쇄하고, 일단 진공 배기한 후, 반출 챔버(UL)를 대기압 상태로 되돌리고, 기관 홀더를 스퍼터링 장치(300)로부터 취출하였다.
- [0120] 이와 같이 하여, 합성 석영 유리 기관 상에, CrON(차광층), CrCON(하층부), CrCON(상층부)을 포함하는 차광막이 형성된 포토마스크 블랭크(100)를 얻었다.
- [0121] 이상 설명해 온 각 막(각 층)의 성막 조건을 일람으로 기술하면 하기와 같이 된다.
- [0122] 스퍼터 1: Ar=70sccm, N₂=15sccm, Power=0kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0123] 스퍼터 2: Ar=70sccm, N₂=15sccm, Power=9.0kW, 트레이 반송 속도=400mm/min

- [0124] 스퍼터 3: Ar=60sccm, N₂=25sccm, CO₂=17sccm, Power=2.2kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0125] 스퍼터 4: Ar/CH₄(12%)=60sccm, N₂=32sccm, O₂=12sccm, Power=2.4kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0126] 또한, 스퍼터 1 내지 3의 가스 공급은, 타깃에 대하여 상류측으로부터 공급하였다. 스퍼터 4의 가스 공급은, 타깃에 대하여 하류측으로부터 공급하였다.
- [0127] 얻어진 포토마스크 블랭크에 대해서, X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 깊이 방향의 조성 분석을 하였다. 그 결과를 도 4에 도시한다.
- [0128] 동 도면에 도시된 바와 같이, 반사 저감층에 포함되는 크롬의 함유량은, 차광층에 포함되는 크롬의 함유량보다도 적고, 또한, 반사 저감층에 있어서의 상층부에 포함되는 산소 함유량은, 하층부에 포함되는 산소 함유량보다도 많다. (반사 저감층에 포함되는 산소의 함유량은, 차광층에 포함되는 산소의 함유량보다도 많고, 또한, 반사 저감층에 있어서의 상층부에 포함되는 산소 함유량은, 하층부에 포함되는 산소 함유량보다도 많다.)
- [0129] 또한, 상층부의 표면측(자연 산화 그 외의 오염이 발생하는 최표면층(표면으로부터 깊이 약 2nm까지)을 제외함)에는, 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역 A가 약 6.5nm의 두께로 형성되고, 이 영역 A는, 최표면을 향하여 산소가 연속적으로 증가하고, 반대로 질소는 연속적으로 감소하고 있다.
- [0130] 도 5에는, XPS 분석 결과에 기초하여, 질소와 산소의 비를 그래프화한 도면을 도시했다. 동 도면에 도시된 바와 같이, 영역 A에 있어서의 질소에 대한 산소의 비율(O/N)의 최댓값은 5 이상이며, 최솟값은 2.8 이상으로 되어 있다.
- [0131] 또한, "실질적으로 탄소를 포함하지 않는"이란, XPS에서의 탄소 검출 한계 이하를 나타낸다.
- [0132] 투명 기관(1)에 대하여 차광막(차광층(2)과 반사 저감층(3))을 성막하기 전후의 평탄도 변화량을 평탄도 측정 장치로 측정한 바 5 μ m가 되고, 차광막의 막 응력은 낮은 것을 확인하였다. 이것은, 차광층이 미량의 산소가 포함된 질화크롬을 포함하는 재료이기 때문에 인장 응력인 것과, 반사 저감층이 차광층보다도 산소의 함유량이 많은 크롬 화합물을 포함하는 재료이기 때문에 압축 응력인 것에 의한 응력 상쇄 효과에 의한 것이라고 생각한다.
- [0133] ((포토마스크의 제조))
- [0134] 이어서, 포토마스크 블랭크(100)를 사용하여 포토마스크(200)를 제조하였다.
- [0135] 먼저, 준비된 포토마스크 블랭크(100)에 대하여 오존 세정액을 사용하여 오존 세정을 행하였다.
- [0136] 이 오존 세정은 하기와 같이 행하였다. 처음에, 저속으로 회전시킨 포토마스크 블랭크(100)의 회전 중심부 부근에 오존 세정액을 적하하고, 회전에 의한 도포 퍼짐으로 포토마스크 블랭크(100)의 상층부(32)의 표면 전체면에 오존 세정액을 발랐다. 그 후에도 세정 종료 시간까지 세정액을 계속하여 공급하면서 포토마스크 블랭크(100)를 저속으로 회전시켜서 세정을 계속하고, 세정 시간 종료 후에 순수를 공급하여 오존 세정액을 순수로 치환하고, 마지막으로 스핀 건조를 행하였다.
- [0137] 이 단계(도 3의 (a))에서, 결함 검사를 행하였다. 결함 검사는, 790mm \times 910mm의 영역에 대하여 행하고, 암실에서 막면에 강도가 강한 광을 비추는 육안 검사로 10 μ m 이상의 결함을 검사하였다. 그 결과, 이 포토마스크 블랭크(100)의 검출 결함수는 0개였다.
- [0138] 오존 세정 전후의 반사율(파장 436nm)의 변화를 측정한 바 0.06%로서, 오존 세정 내성은 극히 높은 것이 확인되었다.
- [0139] 이어서, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 포토마스크 블랭크(100)의 상층부(32) 상에 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 포토레지스트를 사용하여, 막 두께 525nm의 레지스트막(4)을 형성하였다. 그리고, 레이저 묘화기를 사용해서 이 레지스트막(4)에 회로 패턴 등의 원하는 패턴을 묘화하고, 또한 현상, 린스함으로써 소정의 레지스트 패턴(4a)을 형성했다(도 3의 (c)). 여기서, 사용한 레이저 묘화기의 묘화광의 파장은 413nm이다. 그 후, 투명 기관(1) 상에 순차 형성된 CrON층(차광층(2)), CrCON층(하층부(31)), CrCON층(상층부(32))의 합계 3층을 포함하는 차광막을, 레지스트 패턴(4a)을 마스크로 하여, 일체적으로 습식 에칭으로 패턴링하여, 차광막 패턴을 형성했다(도 3의 (d)). 따라서, 차광막 패턴은, CrON을 포함하는 차광층 패턴(2a), CrCON을 포함하는 하층부 패턴(31a) 및 CrCON을 포함하는 상층부 패턴(32a)(이 2층이 반사 저감층 패턴(3a))을 포함한다. 여기서, 습식 에칭으로서, 질산 제2 세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 크롬 에칭액을 사용하였다.

- [0140] 이상의 공정까지 마찬가지로 하여 제작한 시료를 사용하여, 레지스트 패턴(4a)이 남아있는 상태에서의 차광막 패턴의 단면 형상을, 주사형 전자 현미경을 사용하여 촬영한 것이 도 6이다.
- [0141] 동 도면에 도시된 바와 같이, 수직에 극히 가까운 단면 형상의 차광막 패턴이 얻어지고 있었다.
- [0142] 그 후, 레지스트 패턴을 박리하여(도 3의 (e)), 투명 기관(1) 상에 라인 & 스페이스 패턴(L/S)이 2 μ m인 차광막 패턴이 형성된 포토마스크(200)를 얻었다.
- [0143] 이 포토마스크의 마스크 패턴 치수 변동(CD 변동·CD 균일성)을 세이코 인스트루먼츠 나노테크놀로지사제 SIR8000에 의해 측정하였다. CD 변동의 측정은, 기관의 주연 영역을 제외한 880mm×910mm의 영역에 대해서, 5×5의 지점에서 측정하였다. 이하의 실시예, 및 비교예에 있어서, CD 균일성의 측정에는, 동일한 장치와 동일한 평가 방법을 사용하였다.
- [0144] 그 결과, CD 균일성은 0.078 μ m였다. 비교예에서도 후술하겠지만, 비교예의 CD 균일성은 0.15 μ m이며, 실시예 1의 CD 균일성은 양호하였다.
- [0145] ((표시 장치의 제조))
- [0146] 이 실시예 1에서 제작한 포토마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 표시 장치의 기관 상에 레지스트막이 형성된 시료에 대하여 패턴 노광을 행하였다. 그리고, 이 노광 완료 레지스트막을 현상함으로써, 표시 장치 기관 상에 레지스트 패턴을 형성하였다. 노광광으로서는, 파장 365nm의 i선, 405nm의 h선, 및 436nm의 g선을 포함하는 파장 300nm 이상 500nm 이하의 광을 사용하였다.
- [0147] 실시예 1에서 제작한 포토마스크(200)는 CD 균일성으로 나타내서 0.078 μ m로 마스크 패턴 치수 정밀도가 높고, 상기 노광광에 대한 반사율도 낮고, 또한 포토마스크 블랭크의 단계에서의 결합수도 0개로 결합이 적으므로, 표시 장치 기관 상의 레지스트 패턴의 전사 패턴도 정밀도가 높고, 또한 결합도 적었다.
- [0148] 이 레지스트 패턴을 에칭에 의해 피가공막에 전사하고, 또한, 절연막, 도전막의 형성, 도펀트의 도입, 또는 어닐 등 다양한 공정을 거침으로써, 원하는 특성을 갖는 고정밀의 표시 장치를 높은 수율로 제조할 수 있었다.
- [0149] (실시예 2)
- [0150] 실시예 2의 포토마스크 블랭크는, 차광층(2)을 실질적으로 산소가 포함되지 않는 질화크롬(CrN)으로 한 것, 차광층(2) 및 반사 저감층(3)(하층부(31), 상층부(32))의 막 두께를 조정한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 포토마스크 블랭크를 제작하였다.
- [0151] 실시예 2의 차광층(2)의 성막은, 실시예 1의 가스 유량을, Ar이 70sccm이며, N₂가 15sccm으로 하고, 차광층(2)의 CrN막의 막 두께가 약 80nm가 되는 스퍼터 파워로 성막하였다.
- [0152] 또한, 반사 저감층(3)의 상층부 및 하층부의 성막은, 실시예 1의 가스 유량과 동일하게 하고, 하층부(31)의 CrCON막의 막 두께가 약 20nm가 되는 스퍼터 파워로, 상층부(32)의 CrCON막의 막 두께가 약 20nm가 되는 스퍼터 파워로 성막하였다.
- [0153] 얻어진 포토마스크 블랭크에 대해서, XPS 분석을 한 바, 차광층(2)에는 산소는 검출되지 않고, 크롬과 질소를 포함하는 질화크롬의 크롬 화합물을 포함하고 있음을 확인하였다.
- [0154] 이어서, 얻어진 포토마스크 블랭크에 대해서, 실시예 1과 동일하게 막 응력, 오존 세정 내성을 평가하였다.
- [0155] 투명 기관(1)에 대하여 차광막(차광층(2)과 반사 저감층(3))을 성막하기 전후의 평탄도 변화량을 평탄도 측정기로 측정한 바 4 μ m가 되고, 차광막의 막 응력은 낮은 것을 확인하였다. 이것은, 차광층이 질화크롬을 포함하는 재료이기 때문에 인장 응력인 것, 반사 저감층이 차광층보다도 산소의 함유량이 많은 크롬 화합물을 포함하는 재료이기 때문에 압축 응력인 것에 의한 응력 상쇄 효과에 의한 것이라고 생각한다.
- [0156] 오존 세정 전후의 반사율(파장 436nm)의 변화를 측정한 바, 실시예 1과 동일하게 0.06%이며, 오존 세정 내성은 극히 높은 것이 확인되었다.
- [0157] (실시예 3)
- [0158] 실시예 3의 포토마스크 블랭크는, 투명 기관(1)과, 마스크 패턴용의 차광막의 사이에, 노광광의 투과율 및 위상 시프트량을 조정하는 기능막인 위상 시프트막(위상 조정층)을 형성한 포토마스크 블랭크이며, 소위, 위상 시프트 마스크 블랭크이다. 또한, 위상 시프트막 상에 형성하는 마스크 패턴용의 차광막은, 실시예 1과 동일한 차

광막이며 설명은 생략한다.

- [0159] 실시예 1과 동일한 사이즈의 합성 석영 유리 기판을 포함하는 투명 기관(1) 상에 대형 인라인형 스퍼터링 장치를 사용하여, MoSiN을 포함하는 2층막의 위상 시프트막의 성막을 행하였다. 위상 시프트막의 성막 시에는, 제1 스퍼터 챔버(SP1), 제2 스퍼터 챔버(SP2)의 스퍼터링 타겟을, 각각 몰리브덴 실리사이드(MoSi)를 포함하는 스퍼터링 타겟(331, 333) 대신에, 이하의 성막 조건에서 위상 시프트막의 성막을 행하였다.
- [0160] 스퍼터 1: Ar=50sccm, N₂=90sccm, Power=8.0kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0161] 스퍼터 3: Ar=50sccm, N₂=90sccm, Power=8.0kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0162] 전술한 성막 조건에 의해, 스퍼터 1에서는 투명 기관(1) 상에 막 두께 55nm의 몰리브덴 실리사이드 질화막(MoSiN)을 포함하는 1층째의 위상 시프트막을 성막하고, 스퍼터 3에서는, 막 두께 55nm의 몰리브덴 실리사이드 질화막(MoSiN)을 포함하는 2층째의 위상 시프트막을 성막하고, 투명 기관(1) 상에 2층의 몰리브덴 실리사이드 질화막(MoSiN)을 포함하는 합계 막 두께 110nm의 위상 시프트막을 형성하였다.
- [0163] 이 위상 시프트막이 형성된 기관에 대해서, 레이저텍사제의 MPM-100에 의해 투과율, 위상차를 측정하였다. 투과율, 위상차의 측정에는, 동시에 제작한 6025사이즈의 더미 기판을 사용하여 측정하였다. 그 결과, 투과율은 5.5%(과장: 365nm), 위상차는 180° (과장: 365nm)였다.
- [0164] 이어서, 위상 시프트막 상에 실시예 1과 동일한 마스크 패턴용의 차광막(차광층(2) 및 반사 저감층(3))의 성막을 행하여, 위상 시프트 마스크 블랭크를 제조하였다.
- [0165] 이 얻어진 위상 시프트 마스크 블랭크를 실시예 1과 동일한 평가 방법과 동일 조건에서 평가하였다. 마스크 패턴용의 차광막(5)의 크롬 함유량, 산소 함유 분포, 질소 함유 분포는 동일하였다.
- [0166] 이어서, 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하여, 위상 시프트 마스크를 제조하였다.
- [0167] 먼저, 실시예 1과 동일하게, 준비된 위상 시프트 마스크 블랭크에 대하여 오존 세정액을 사용하여 오존 세정을 행하였다.
- [0168] 이어서, 차광막 상에 계면 활성제가 포함되어 있지 않은 포토레지스트를 사용하여, 막 두께 525nm의 레지스트막(4)을 형성하였다. 그리고, 레이저 묘화기를 사용해서 이 레지스트막(4)에 회로 패턴 등의 원하는 패턴을 묘화하고, 또한 현상, 린스함으로써 소정의 레지스트 패턴(4a)을 형성하였다. 그 후, 이 차광막을, 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 질산 제2 세럼 암모늄과 과염소산을 포함하는 크롬 에칭액에 의해 습식 에칭으로 패턴닝하여, 예비 차광막 패턴을 형성하였다.
- [0169] 그 후, 레지스트 패턴을 제거하지 않고, 레지스트 패턴과 차광막 패턴을 마스크로 하여, 위상 시프트막을, 불화수소산, 규불화수소산, 불화수소암모늄 등의 불소화합물에, 과산화수소, 질산, 황산 등의 산화제를 첨가한 에칭액에 의해 습식 에칭으로 패턴닝하여, 위상 시프트막 패턴을 형성하였다.
- [0170] 이어서, 레지스트 패턴을 제거하지 않고, 다시, 예비 차광막 패턴을 전술한 크롬 에칭액에 의해 다시 에칭을 행하여, 위상 시프트막 패턴 상의 중앙부에 원하는 패턴 선폭을 갖는 차광막 패턴을 형성하였다.
- [0171] 마지막으로, 레지스트 패턴을 박리하고, 투명 기관(1) 상에 라인 & 스페이스 패턴이 2 μ m인 위상 시프트막 패턴과, 위상 시프트막 패턴의 중앙부 상에 차광막 패턴이 형성된 위상 시프트 마스크를 얻었다.
- [0172] 이 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 치수 균일성(CD 균일성)을 실시예 1과 동일하게 측정하고, 평가한 결과, CD 균일성은 0.08 μ m였다. 이 위상 시프트 마스크는, CD 균일성이 충분히 작은 고정밀도의 위상 시프트막 패턴을 갖는 것이었다. 이 때문에, 실시예 1과 동일하게 원하는 특성을 갖는 고정밀도의 표시 장치를 높은 수율로 제조할 수 있었다.
- [0173] (비교예)
- [0174] 비교예의 성막 조건을 이하에 나타내었다.
- [0175] 스퍼터 1: Ar=65sccm, N₂=15sccm, Power=1.5kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0176] 스퍼터 2: Ar/CH₄(4.9%)=31sccm, Power=8.5kW, 트레이 반송 속도=400mm/min

- [0177] 스퍼터 3: Ar=34.8sccm, N₂=32.2sccm, CO₂=4.5sccm, Power=1.74kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0178] 스퍼터 4: Ar=34.8sccm, N₂=32.2sccm, CO₂=4.5sccm, Power=1.74kW, 트레이 반송 속도=400mm/min
- [0179] 또한, 스퍼터 1 내지 4의 가스 공급은, 모두 타깃에 대하여 상류측으로부터 공급한다.
- [0180] 이것에 의해 얻어진 포토마스크 블랭크는, 투명 기관 상에, CrN의 차광층과, 모두 CrCON인 상층부와 하층부의 2층 구조의 반사 저감층을 구비한다.
- [0181] 얻어진 비교예의 포토마스크 블랭크에 대해서, X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 깊이 방향의 조성 분석을 하였다. 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [0182] 동 도면에 도시된 바와 같이, 반사 저감층에 포함되는 산소의 함유량은, 차광층에 포함되는 산소의 함유량보다도 많지만, 반사 저감층에 있어서의 상층부에 포함되는 산소 함유량은 하층부와 거의 동 레벨이다.
- [0183] 또한, 상층부의 표면층에, 실질적으로 탄소를 포함하지 않는 영역은 존재하지 않고, 질소 및 산소의 함유율은 거의 보합 상태이다.
- [0184] 이어서, 얻어진 포토마스크 블랭크에 대해서, 실시예 1과 동일하게 막 응력, 오존 세정 내성을 평가하였다.
- [0185] 투명 기관(1)에 대하여 차광막(차광층(2)과 반사 저감층(3))을 성막하기 전후의 평탄도 변화량을 평탄도 측정기로 측정한 바, 7.5 μ m였다. 또한, 오존 세정 전후의 반사율(파장 436nm)의 변화를 측정한 바, 2.11%였다. 실시예 1, 2와 비교하여 막 응력 및 오존 세정 내성은 악화되었다.
- [0186] 비교예 1의 방법으로 제조한 포토마스크 블랭크를 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 차광막 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴(4a)이 남아있는 상태에서의 차광막 패턴의 단면 형상을, 주사형 전자 현미경을 사용하여 촬영한 것이 도 8이다.
- [0187] 동 도면에 도시된 바와 같이, 단면 형상이 매우 긴 아랫 부분이 끌린 테이퍼 형상으로 되었다. 이것은, 레지스트(계면 활성제를 포함하지 않는 레지스트)와 반사 저감층의 밀착성의 문제에 의해, 레지스트막과 반사 저감층의 계면에, 습식 에칭액이 침입하여, 큰 부식이 이루어진 것이 원인이라 생각된다.
- [0188] 또한, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 포토마스크의 CD 균일성은, 0.15 μ m였다.
- [0189] 이상으로부터 명백해진 바와 같이, 실시예와 비교예에서는, 기본적인 막 구성이 동일(투명 기관 상에, CrON 또는 CrN의 차광층과, 모두 CrOCN인 상층부와 하층부의 2층 구조의 반사 저감층을 구비한다)하지만, 비교예의 포토마스크 블랭크에서는, 차광막 패턴의 형성 시에, 그 단면 형상이 큰 테이퍼 형상으로 되어버렸다.
- [0190] 이에 비해, 본 발명에 따른 실시예의 포토마스크 블랭크는, 상기 설명한 제조 방법에 의해, 상기 설명한 구성을 구비함으로써, 차광막 패턴의 형성 시에 그 단면 형상을 수직화할 수 있다.
- [0191] 또한, 실시예의 포토마스크 블랭크에 의하면, 반사 저감층(3)이 상층부(32)와 하층부(31)의 2층 구조로 형성되고, 각각의 산소와 질소의 함유량을 상대적으로 비교하면, 하층부(31)가 질소 리치이며, 상층부(32)가 산소 리치로 되어 있다. 이에 의해, 막 응력으로서, 하층부(31)에서 인장 응력, 상층부(32)에서 압축 응력이 발생하여, 막 응력이 서로 상쇄되기 때문에, 막 전체로서의 응력을 저감할 수 있다.

부호의 설명

- [0192] 1: 투명 기관
- 2: 차광층
- 2a: 차광층 패턴
- 3: 반사 저감층
- 31: 하층부
- 32: 상층부
- 3a: 반사 저감층 패턴
- 4: 레지스트막

4a: 레지스트 패턴

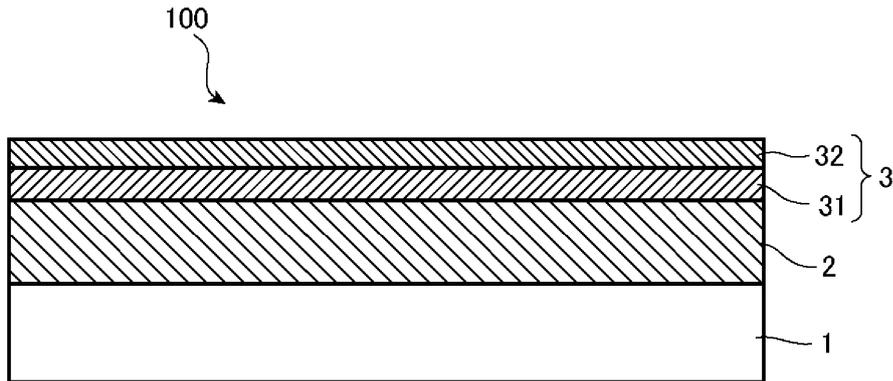
100: 포토마스크 블랭크

200: 포토마스크

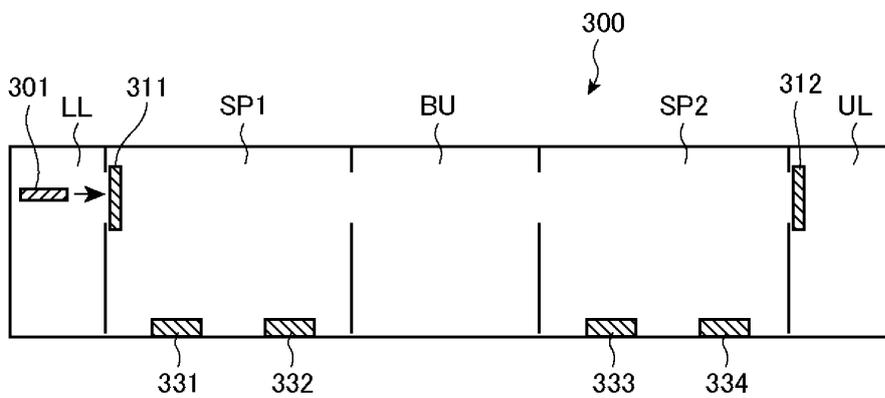
300: 인라인 스퍼터링 장치

도면

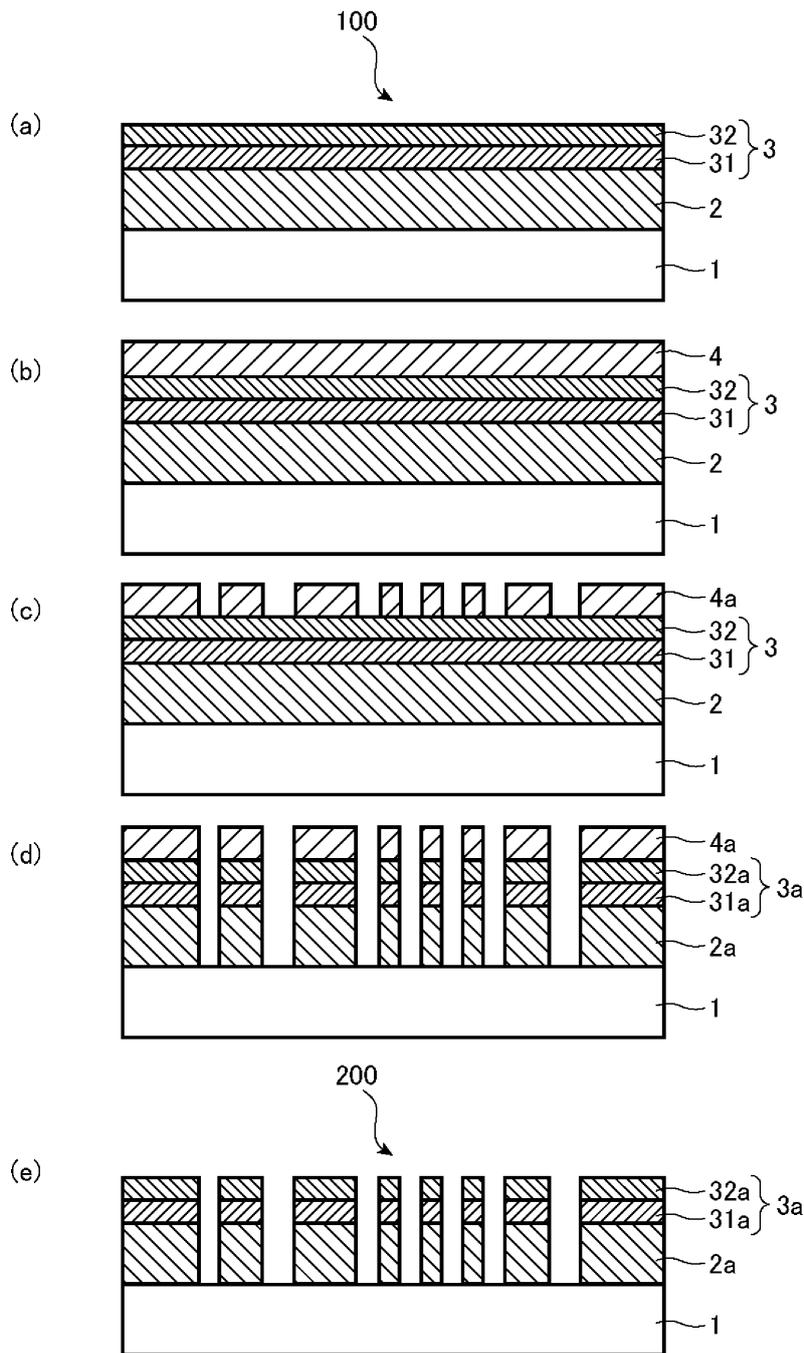
도면1



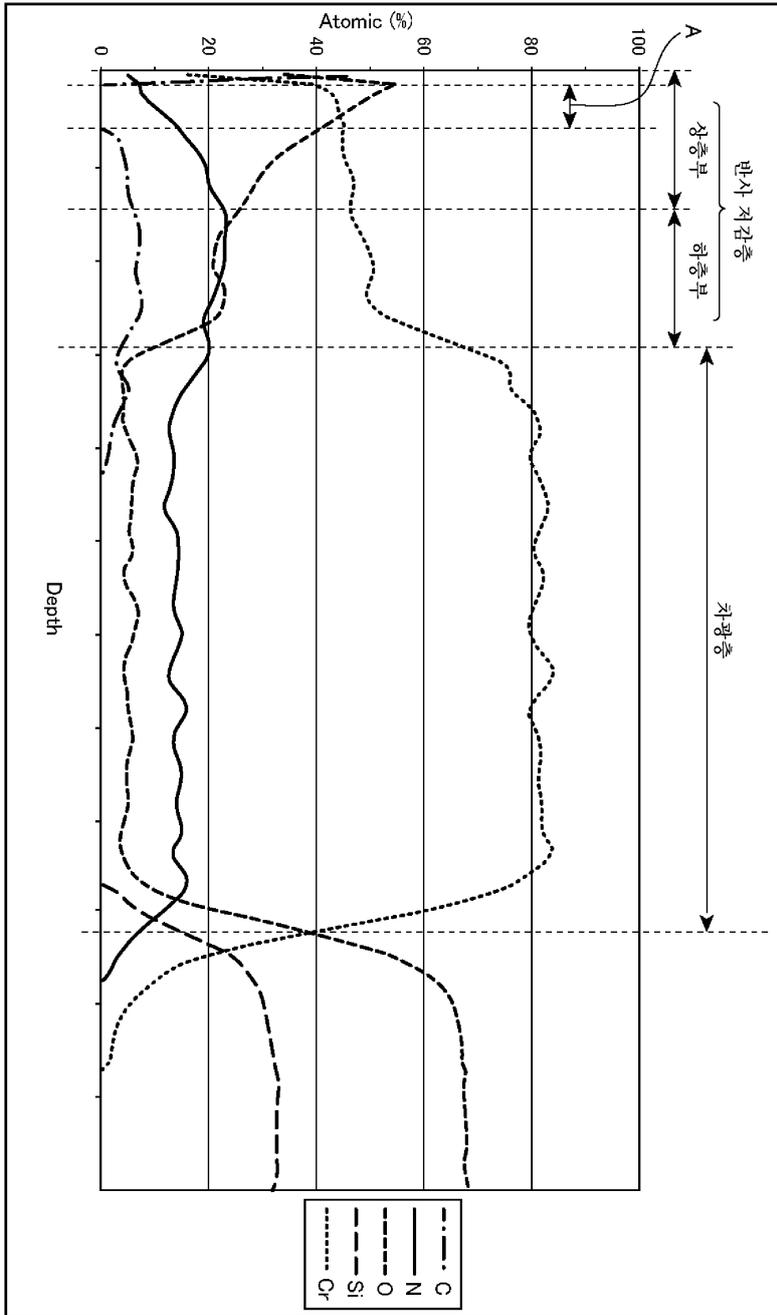
도면2



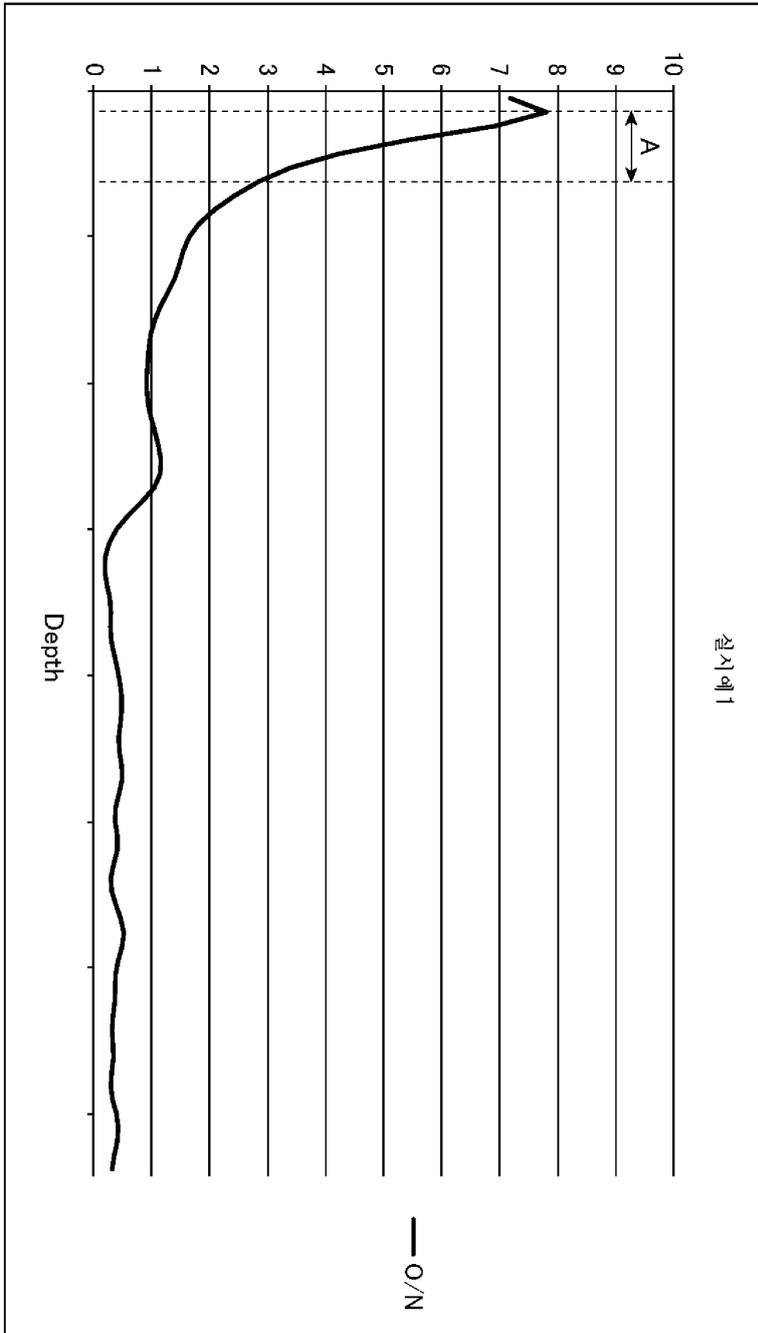
도면3



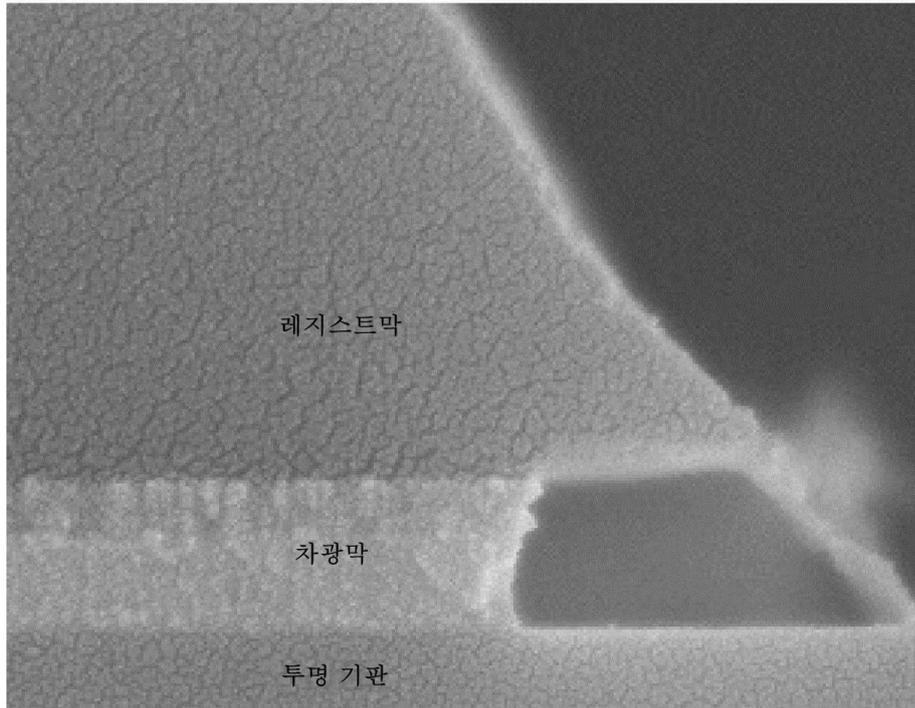
도면4



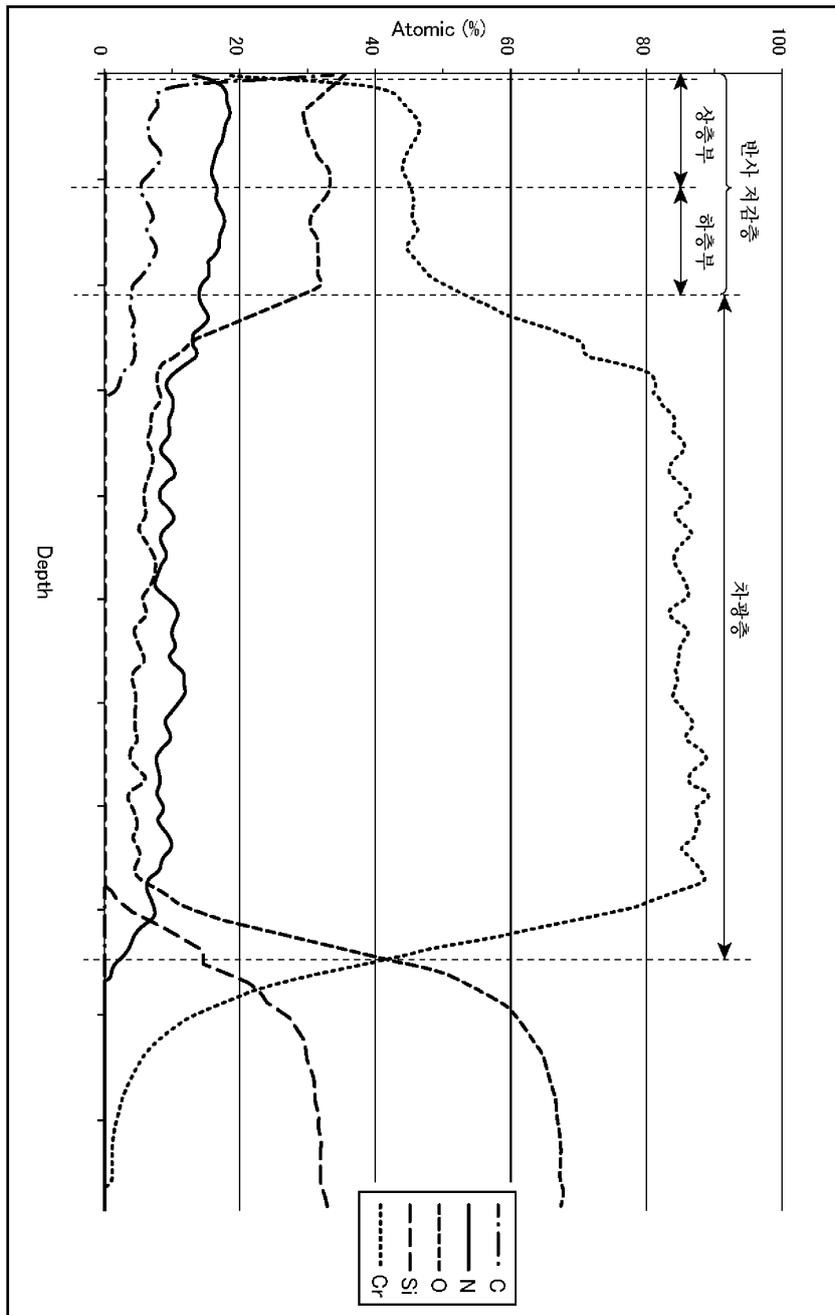
도면5



도면6



도면7



도면8

