



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0114714
(43) 공개일자 2023년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/26 (2012.01) G03F 1/80 (2012.01)
(52) CPC특허분류
G03F 1/26 (2013.01)
G03F 1/80 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0006748
(22) 출원일자 2023년01월17일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2022-009301 2022년01월25일 일본(JP)
JP-P-2022-198509 2022년12월13일 일본(JP)

(71) 출원인
호야 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6초메 10-1
(72) 발명자
다나베, 마사루
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시킴가이샤 내
아사카와, 게이시
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 윤선근, 이중희

전체 청구항 수 : 총 23 항

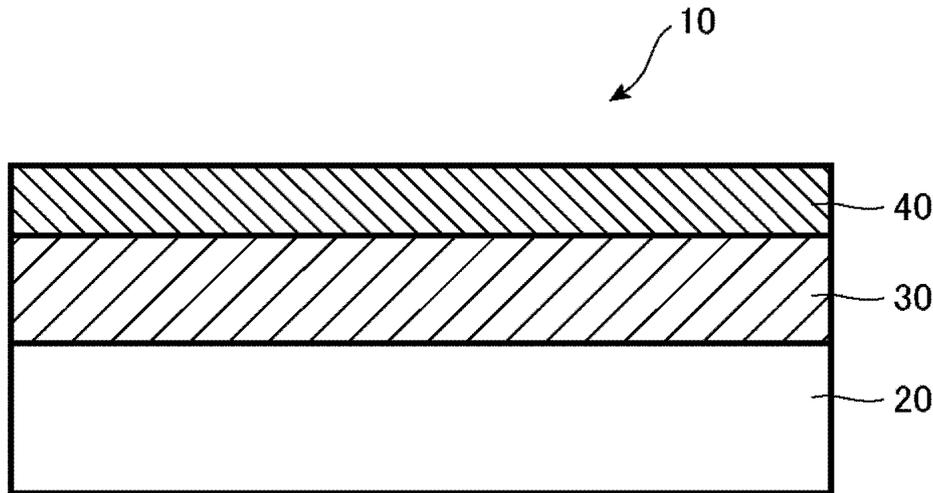
(54) 발명의 명칭 마스크 블랭크, 전사용 마스크, 전사용 마스크의 제조 방법 및 표시 장치의 제조 방법

(57) 요약

자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 양호한 전사 패턴을 형성할 수 있는 마스크 블랭크를 제공한다.

투광성 기관과, 투광성 기관의 주표면 상에 마련된 패턴 형성용 박막을 구비하는 마스크 블랭크이며, 박막은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고, 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고, 내부 영역은, 박막의 상기 투광성 기관측의 근방 영역과 투광성 기관과는 반대측의 표층 영역을 제외한 영역이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

투광성 기판과, 상기 투광성 기판의 주표면 상에 마련된 패턴 형성용의 박막을 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 박막은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고,

상기 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고,

상기 내부 영역은, 상기 박막의 상기 투광성 기판측의 근방 영역과 상기 투광성 기판과는 반대측의 표층 영역을 제외한 영역인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 461eV에서의 광전자 강도를 P_{Ni} , 결합 에너지가 460eV에서의 광전자 강도를 P_{Ti} 로 하였을 때, P_{Ni}/P_{Ti} 가 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 내부 영역에 있어서의 티타늄 및 규소의 합계 함유량에 대한 티타늄의 함유량의 비율은, 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 내부 영역에 있어서의 질소의 함유량은, 30원자% 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 내부 영역에 있어서의 티타늄, 규소, 및 질소의 합계 함유량은, 90원자% 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 내부 영역의 산소 함유량은, 7원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 투광성 기판측과는 반대측의 표층 영역은, 상기 투광성 기판과는 반대측의 표면으로부터 상기 투광성 기판측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 투광성 기관측의 근방 영역은, 상기 투광성 기관측의 표면으로부터 상기 투광성 기관과는 반대측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 박막은, 위상 시프트막이며,

상기 위상 시프트막은, 파장 365nm의 광에 대한 투과율이 1% 이상이고, 또한 파장 365nm의 광에 대한 위상차가, 150도 이상 210도 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 박막 상에, 상기 박막에 대하여 에칭 선택성이 다른 에칭 마스크막을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 에칭 마스크막은, 크롬을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 12

투광성 기관과, 상기 투광성 기관의 주표면 상에 마련되며, 전사 패턴을 갖는 박막을 구비하는 전사용 마스크이며,

상기 박막은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고,

상기 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고,

상기 내부 영역은, 상기 박막의 상기 투광성 기관측의 근방 영역과 상기 투광성 기관과는 반대측의 표층 영역을 제외한 영역인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 461eV에서의 광전자 강도를 P_{NU} , 결합 에너지가 460eV에서의 광전자 강도를 P_{TU} 로 하였을 때, P_{NU}/P_{TU} 가 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 내부 영역에 있어서의 티타늄 및 규소의 합계 함유량에 대한 티타늄의 함유량의 비율은, 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 내부 영역에 있어서의 질소의 함유량은, 30원자% 이상인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 내부 영역에 있어서의 티타늄, 규소, 및 질소의 합계 함유량은, 90원자% 이상인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 내부 영역의 산소 함유량은, 7원자% 이하인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 투광성 기관측과는 반대측의 표층 영역은, 상기 투광성 기관과는 반대측의 표면으로부터 상기 투광성 기관측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 투광성 기관측의 근방 영역은, 상기 투광성 기관측의 표면으로부터 상기 투광성 기관과는 반대측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 박막은, 위상 시프트막이며,

상기 위상 시프트막은, 파장 365nm의 광에 대한 투과율이 1% 이상이고, 또한 파장 365nm의 광에 대한 위상차가, 150도 이상 210도 이하인 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 21

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크를 준비하는 공정과,

상기 박막 상에 전사 패턴을 갖는 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막을 마스크로 하는 습식 에칭을 행하여, 상기 박막에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.

청구항 22

제10항 또는 제11항에 기재된 마스크 블랭크를 준비하는 공정과,

상기 에칭 마스크막 상에 전사 패턴을 갖는 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막을 마스크로 하는 습식 에칭을 행하여, 상기 에칭 마스크막에 전사 패턴을 형성하는 공정과,

상기 전사 패턴이 형성된 에칭 마스크막을 마스크로 하는 습식 에칭을 행하여, 상기 박막에 전사 패턴을 형성하는 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.

청구항 23

제12항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 전사용 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하는 공정과,

상기 전사용 마스크에 노광광을 조사하여, 표시 장치용의 기관 상에 마련된 레지스트막에 전사 패턴을 전사하는 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 마스크 블랭크, 전사용 마스크, 전사용 마스크의 제조 방법 및 표시 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근년, OLED(Organic Light Emitting Diode)를 대표로 하는 FPD(Flat Panel Display) 등의 표시 장치에서는, 대 화면화, 광시야각화와 함께, 고정밀화, 고속 표시화가 급속하게 진행되고 있다. 이 고정밀화, 고속 표시화를 위해 필요한 요소 중 하나가, 미세하고 치수 정밀도가 높은 소자 및 배선 등의 전자 회로 패턴을 제작하는 것이다. 이 표시 장치용 전자 회로의 패턴링에는 포토리소그래피가 사용되는 경우가 많다. 이 때문에, 미세하고 고정밀도의 패턴이 형성된 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 및 바이너리 마스크와 같은 전사용 마스크(포토마스크)가 필요하다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 미세 패턴을 노광하기 위한 포토마스크가 기재되어 있다. 특허문헌 1에는, 포토마스크의 투명 기관 상에 형성하는 마스크 패턴을, 실질적으로 노광에 기여하는 강도의 광을 투과시키는 광 투과부와, 실질적으로 노광에 기여하지 않는 강도의 광을 투과시키는 광 반투과부로 구성하는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 1에는, 위상 시프트 효과를 사용하여, 상기 광 반투과부와 광 투과부의 경계부 근방을 통과한 광이 서로 상쇄하도록 하여 경계부의 콘트라스트를 향상시키는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 1에는, 포토마스크가, 상기 광 반투과부를, 질소, 금속 및 실리콘을 주된 구성 요소로 하는 물질을 포함하는 박막으로 구성함과 함께, 해당 박막을 구성하는 물질의 구성 요소인 실리콘을 34 내지 60원자% 포함하는 것이 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 리소그래피에 사용하는 하프톤형 위상 시프트·마스크·블랭크가 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 마스크·블랭크가, 기관과, 상기 기관에 퇴적시킨 에치·스톱층과, 상기 에치·스톱층에 퇴적시킨 위상 시프트층을 구비하는 것이 기재되어 있다. 또한 특허문헌 2에는, 이 마스크·블랭크를 사용하여, 500nm 미만의 선택된 파장으로 거의 180도의 위상 시프트, 및 적어도 0.001%의 광투과율을 갖는 포토마스크를 제조 가능한 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 투명 기관 상에 패턴 형성용 박막을 갖는 포토마스크 블랭크가 기재되어 있다. 특허문헌 3에는, 포토마스크 블랭크가, 패턴 형성용 박막을 습식 에칭에 의해 투명 기관 상에 전사 패턴을 갖는 포토마스크를 형성하기 위한 원판인 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 포토마스크 블랭크의 패턴 형성용 박막이, 전이 금속과, 규소를 함유하고, 주상 구조를 갖고 있는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 제2966369호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2005-522740호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2020-95248호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 근년의 고정밀(1000ppi 이상)의 패널 제작에 사용되는 전사용 마스크로서는, 고해상의 패턴 전사를 가능하게 하기 위해, 전사용 마스크이며, 또한 홀 직경으로, 6 μ m 이하, 라인 폭으로 4 μ m 이하의 미세한 패턴 형성용의 박막 패턴을 포함하는 전사용 패턴이 형성된 전사용 마스크가 요구되고 있다. 구체적으로는, 직경 또는 폭 치수가 1.5 μ m인 미세한 패턴을 포함하는 전사용 패턴이 형성된 전사용 마스크가 요구되고 있다.

[0008] 한편, 마스크 블랭크의 패턴 형성용의 박막을 패턴링함으로써 얻어지는 전사용 마스크는, 반복하여, 피전사체에 대한 패턴 전사에 사용되기 때문에, 실제의 패턴 전사를 상정한 자외선에 대한 내광성(자외 내광성)도 높을 것이 요망된다. 또한, 전사용 마스크는, 그 제조 시 및 사용 시에 있어서, 반복하여 세정되기 때문에, 마스크 세

정 내성(내약성)이 높을 것도 요망된다.

[0009] 그러나, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 투과율의 요구와 자외 내광성(이하, 간단히 내광성) 및 내약성의 요구를 모두 충족하는 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크를 제조하는 것은, 종래에 있어서는 곤란하였다.

[0010] 본 발명은, 상술한 문제를 해결하기 위해 이루어진 것이다. 즉, 본 발명은, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 양호한 전사 패턴을 형성할 수 있는 마스크 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 양호한 전사 패턴을 구비하는 전사용 마스크, 전사용 마스크의 제조 방법 및 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하는 수단으로서, 이하의 구성을 갖는다.

[0013] (구성 1) 투광성 기관과, 상기 투광성 기관의 주표면 상에 마련된 패턴 형성용의 박막을 구비하는 마스크 블랭크이며,

[0014] 상기 박막은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고,

[0015] 상기 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고,

[0016] 상기 내부 영역은, 상기 박막의 상기 투광성 기관측의 근방 영역과 상기 투광성 기관과는 반대측의 표층 영역을 제외한 영역인

[0017] 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

[0018] (구성 2) 상기 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 461eV에서의 광전자 강도를 P_{NU} , 결합 에너지가 460eV에서의 광전자 강도를 P_{TU} 로 하였을 때, P_{NU}/P_{TU} 가 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.

[0019] (구성 3) 상기 내부 영역에 있어서의 티타늄 및 규소의 합계 함유량에 대한 티타늄의 함유량의 비율은, 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 마스크 블랭크.

[0020] (구성 4) 상기 내부 영역에 있어서의 질소의 함유량은, 30원자% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

[0021] (구성 5) 상기 내부 영역에 있어서의 티타늄, 규소, 및 질소의 합계 함유량은, 90원자% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

[0022] (구성 6) 상기 내부 영역의 산소 함유량은, 7원자% 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 5 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

[0023] (구성 7) 상기 투광성 기관측과는 반대측의 표층 영역은, 상기 투광성 기관과는 반대측의 표면으로부터 상기 투광성 기관측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 6 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

[0024] (구성 8) 상기 투광성 기관측의 근방 영역은, 상기 투광성 기관측의 표면으로부터 상기 투광성 기관과는 반대측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 7 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

[0025] (구성 9) 상기 박막은, 위상 시프트막이며,

[0026] 상기 위상 시프트막은, 파장 365nm의 광에 대한 투과율이 1% 이상이고, 또한 파장 365nm의 광에 대한 위상차가, 150도 이상 210도 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 8 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

- [0027] (구성 10) 상기 박막 상에, 상기 박막에 대하여 에칭 선택성이 다른 에칭 마스크막을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 9 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0028] (구성 11) 상기 에칭 마스크막은, 크롬을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 10에 기재된 마스크 블랭크.
- [0029] (구성 12) 투광성 기관과, 상기 투광성 기관의 주표면 상에 마련되며, 전사 패턴을 갖는 박막을 구비하는 전사용 마스크이며,
- [0030] 상기 박막은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고,
- [0031] 상기 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고,
- [0032] 상기 내부 영역은, 상기 박막의 상기 투광성 기관측의 근방 영역과 상기 투광성 기관과는 반대측의 표층 영역을 제외한 영역인
- [0033] 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.
- [0034] (구성 13) 상기 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 461eV에서의 광전자 강도를 P_{NU} , 결합 에너지가 460eV에서의 광전자 강도를 P_{TU} 로 하였을 때, P_{NU}/P_{TU} 가 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 12에 기재된 전사용 마스크.
- [0035] (구성 14) 상기 내부 영역에 있어서의 티타늄 및 규소의 합계 함유량에 대한 티타늄의 함유량의 비율은, 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 구성 12 또는 13에 기재된 전사용 마스크.
- [0036] (구성 15) 상기 내부 영역에 있어서의 질소의 함유량은, 30원자% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 14 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크.
- [0037] (구성 16) 상기 내부 영역에 있어서의 티타늄, 규소, 및 질소의 합계 함유량은, 90원자% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 15 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크.
- [0038] (구성 17) 상기 내부 영역의 산소 함유량은, 7원자% 이하인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 16 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크.
- [0039] (구성 18) 상기 투광성 기관측과는 반대측의 표층 영역은, 상기 투광성 기관과는 반대측의 표면으로부터 상기 투광성 기관측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 17 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크.
- [0040] (구성 19) 상기 투광성 기관측의 근방 영역은, 상기 투광성 기관측의 표면으로부터 상기 투광성 기관과는 반대측을 향하여 10nm의 깊이까지의 범위에 걸치는 영역인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 18 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크.
- [0041] (구성 20) 상기 박막은, 위상 시프트막이며,
- [0042] 상기 위상 시프트막은, 파장 365nm의 광에 대한 투과율이 1% 이상이고, 또한 파장 365nm의 광에 대한 위상차가, 150도 이상 210도 이하인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 19 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크.
- [0043] (구성 21) 구성 1 내지 9 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크를 준비하는 공정과,
- [0044] 상기 박막 상에 전사 패턴을 갖는 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0045] 상기 레지스트막을 마스크로 하는 습식 에칭을 행하여, 상기 박막에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.
- [0046] (구성 22) 구성 10 또는 11에 기재된 마스크 블랭크를 준비하는 공정과,
- [0047] 상기 에칭 마스크막 상에 전사 패턴을 갖는 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0048] 상기 레지스트막을 마스크로 하는 습식 에칭을 행하여, 상기 에칭 마스크막에 전사 패턴을 형성하는 공정과,
- [0049] 상기 전사 패턴이 형성된 에칭 마스크막을 마스크로 하는 습식 에칭을 행하여, 상기 박막에 전사 패턴을 형성하

는 공정

[0051] 을 갖는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.

[0052] (구성 23) 구성 12 내지 20 중 어느 것에 기재된 전사용 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하는 공정과,

[0053] 상기 전사용 마스크에 노광광을 조사하여, 표시 장치용의 기관 상에 마련된 레지스트막에 전사 패턴을 전사하는 공정

[0054] 을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치의 제조 방법.

발명의 효과

[0055] 본 발명에 따르면, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 양호한 전사 패턴을 형성할 수 있는 마스크 블랭크를 제공할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명에 따르면, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 양호한 전사 패턴을 구비하는 전사용 마스크, 전사용 마스크의 제조 방법 및 표시 장치의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 실시 형태의 마스크 블랭크의 막 구성을 도시하는 단면 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태의 마스크 블랭크의 다른 막 구성을 도시하는 단면 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시 형태의 전사용 마스크의 제조 공정을 도시하는 단면 모식도이다.

도 4는 본 발명의 실시 형태의 전사용 마스크의 다른 제조 공정을 도시하는 단면 모식도이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 관한 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대하여 X선 광전자 분광 분석을 행한 결과(Ti2p 내로우 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3에 관한 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대하여 X선 광전자 분광 분석을 행한 결과(Ti2p 내로우 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 먼저, 본 발명의 완성에 이르는 경위를 설명한다. 본 발명자들은, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광(이하, 간단히 「노광광」이라 하는 경우가 있음)에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 양호한 전사 패턴을 형성할 수 있는 마스크 블랭크의 구성에 대하여, 예의 검토를 행하였다. 본 발명자들은, FPD(Flat Panel Display) 등의 표시 장치를 제조하기 위해 사용되는 전사용 마스크의 박막 패턴의 재료에, 티타늄 실리사이드계 재료를 사용하는 것을 검토하였다. 티타늄 실리사이드계 재료의 박막은, 광학 특성, 내약성이 모두 우수하였다. 한편, 티타늄 실리사이드계 재료의 박막은, 노광광(자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광)의 조사에 대한 내성에 있어서도 우수한 특성을 갖는 것으로 생각되었지만, 노광광에 대한 내광성이 크게 저하되는 경우가 있음이 판명되었다. 이 때문에, 본 발명자들은, 노광광에 대한 내광성이 높은 티타늄 실리사이드계 재료의 박막과, 노광광에 대한 내광성이 낮은 티타늄 실리사이드계 재료의 박막의 상이에 대하여, 다각적으로 검토를 행하였다. 먼저, 본 발명자들은, X선 광전자 분광법(XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)에 의한 분석 등을 사용하여 박막의 조성과 노광광에 대한 내광성의 관계성에 대하여 검토하였지만, 박막의 조성과 내광성 사이에는, 명확한 상관 관계는 얻어지지 않았다. 또한, 단면 SEM상, 평면 STEM상의 관찰이나 전자 회절상의 관찰을 행하였지만, 모두 내광성과의 사이에서 명확한 상관이 얻어지지 않았다.

[0059] 본 발명자들은 더욱 예의 연구를 행한 결과, 패턴 형성용의 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 분석을 행하여 얻어지는 Ti2p 내로우 스펙트럼의 결과로, 양쪽 박막의 사이에 상이가 보이는 것을 알아냈다.

[0060] 또한 검토한 결과, 티타늄 실리사이드계 재료의 박막은, 그 내부 영역에 있어서, Ti2p 내로우 스펙트럼의 Ti2p 3/2의 TiN 결합에 대응하는 광전자 강도(결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도) P_N 을, Ti2p 3/2의 Ti 결합에 대응하는 광전자 강도(결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도) P_T 로 계산한 비율이 1.52보다도 크다고 하는 조

건을 충족하면, 노광광에 대한 높은 내광성을 갖는다고 하는 결론에 이르렀다.

- [0061] 본 발명의 마스크 블랭크는, 이상의 예의 연구의 결과, 도출된 것이다. 즉, 본 발명의 마스크 블랭크는, 투광성 기관과, 투광성 기관의 주표면 상에 마련된 패턴 형성용의 박막을 구비하는 마스크 블랭크이며, 박막은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고, 박막의 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고, 내부 영역은, 박막의 상기 투광성 기관측의 근방 영역과 투광성 기관과는 반대측의 표층 영역을 제외한 영역인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0062] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하면서 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태는, 본 발명을 구체화할 때의 형태이며, 본 발명을 그 범위 내로 한정하는 것은 아니다.
- [0063] 도 1은 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)의 막 구성을 도시하는 모식도이다. 도 1에 도시한 마스크 블랭크(10)는, 투광성 기관(20)과, 투광성 기관(20) 상에 형성된 패턴 형성용의 박막(30)(예를 들어 위상 시프트막)과, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 형성된 에칭 마스크막(예를 들어 차광막)(40)을 구비한다.
- [0064] 도 2는 다른 실시 형태의 마스크 블랭크(10)의 막 구성을 도시하는 모식도이다. 도 2에 도시한 마스크 블랭크(10)는, 투광성 기관(20)과, 투광성 기관(20) 상에 형성된 패턴 형성용의 박막(30)(예를 들어 위상 시프트막)을 구비한다.
- [0065] 본 명세서에 있어서, 「패턴 형성용의 박막(30)」이란, 차광막 및 위상 시프트막 등의, 전사용 마스크(100)에 있어서 소정의 미세 패턴이 형성되는 박막을 말한다(이후, 간단히 「박막(30)」이라 하는 경우가 있음). 또한, 본 실시 형태의 설명에서는, 패턴 형성용의 박막(30)의 구체예로서 위상 시프트막을 예로, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)(이후, 간단히 「박막 패턴(30a)」이라 하는 경우가 있음)의 구체예로서 위상 시프트막 패턴을 예로 설명하는 경우가 있다. 차광막 및 차광막 패턴, 투과율 조정막 및 투과율 조정막 패턴 등, 다른 패턴 형성용의 박막(30) 및 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)에 있어서도, 위상 시프트막 및 위상 시프트막 패턴과 마찬가지로이다.
- [0066] 이하, 본 실시 형태의 표시 장치 제조용 마스크 블랭크(10)를 구성하는 투광성 기관(20), 패턴 형성용의 박막(30)(예를 들어 위상 시프트막) 및 에칭 마스크막(40)에 대하여, 구체적으로 설명한다.
- [0067] <투광성 기관(20)>
- [0068] 투광성 기관(20)은, 노광광에 대하여 투명하다. 투광성 기관(20)은, 표면 반사 손실이 없는 것으로 하였을 때, 노광광에 대하여 85% 이상의 투과율, 바람직하게는 90% 이상의 투과율을 갖는 것이다. 투광성 기관(20)은, 규소와 산소를 함유하는 재료를 포함하고, 합성 석영 유리, 석영 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 소다석회 유리, 및 저열팽창 유리(SiO_2-TiO_2 유리 등) 등의 유리 재료로 구성할 수 있다. 투광성 기관(20)이 저열팽창 유리로 구성되는 경우, 투광성 기관(20)의 열변형에 기인하는 박막 패턴(30a)의 위치 변화를 억제할 수 있다. 또한, 표시 장치 용도로 사용되는 투광성 기관(20)은, 일반적으로 직사각형상의 기관이다. 구체적으로는, 투광성 기관(20)의 주표면(패턴 형성용의 박막(30)이 형성되는 면)의 짧은 변의 길이가 300mm 이상인 것을 사용할 수 있다. 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)에서는, 주표면의 짧은 변의 길이가 300mm 이상인 큰 사이즈의 투광성 기관(20)을 사용할 수 있다. 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)를 사용하여, 투광성 기관(20) 상에 예를 들어 폭 치수 및/또는 직경 치수가 2.0 μm 미만인 미세한 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 포함하는 전사용 패턴을 갖는 전사용 마스크(100)를 제조할 수 있다. 이와 같은 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)를 사용함으로써, 피전사체에 소정의 미세 패턴을 포함하는 전사용 패턴을 안정적으로 전사하는 것이 가능하다.
- [0069] <패턴 형성용의 박막(30)>
- [0070] 본 실시 형태의 표시 장치 제조용 마스크 블랭크(10)(이하, 간단히 「본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)」라 하는 경우가 있음)의 패턴 형성용의 박막(30)(이하, 간단히 「본 실시 형태의 패턴 형성용의 박막(30)」이라 하는 경우가 있음)은, 티타늄(Ti)과, 규소(Si)와, 질소(N)를 함유하는 재료를 포함한다. 이 패턴 형성용의 박막(30)은, 위상 시프트 기능을 갖는 위상 시프트막일 수 있다.
- [0071] 패턴 형성용의 박막(30)은, 질소를 함유한다. 상기 티타늄 실리사이드에 있어서, 경원소 성분인 질소는, 동일하게 경원소 성분인 산소와 비교하여, 굴절률을 낮추지 않는 효과가 있다. 그 때문에, 패턴 형성용의 박막(30)이 질소를 함유함으로써, 원하는 위상차(위상 시프트양이라고도 함)를 얻기 위한 막 두께를 얇게 할 수 있다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)에 포함되는 질소의 함유량은, 30원자% 이상인 것이 바람직하고, 40원자% 이상

인 것이 보다 바람직하다. 한편, 질소의 함유량은, 60원자% 이하인 것이 바람직하고, 55원자% 이하인 것이 보다 바람직하다. 박막(30) 중의 질소 함유량이 많음으로써 노광광에 대한 투과율이 과잉으로 높아지는 것을 억제할 수 있다.

[0072] 패턴 형성용의 박막(30)의 내부는, 투광성 기관(20)측으로부터 근방 영역, 내부 영역 및 표층 영역의 순으로 3개의 영역으로 나눌 수 있다. 근방 영역은, 패턴 형성용의 박막(30)과 투광성 기관(20)의 계면으로부터 투광성 기관(20)과는 반대측의 표면측(즉, 표층 영역측)을 향하여 10nm의 깊이(보다 바람직하게는 5nm의 깊이이며, 더욱 바람직하게는 4nm의 깊이)까지의 범위에 걸치는 영역이다. 이 근방 영역에 대하여 X선 광전자 분광 분석을 행한 경우, 그 아래에 존재하는 투광성 기관(20)의 영향을 받기 쉬워, 취득된 근방 영역의 Ti2p 내로우 스펙트럼에 있어서의 광전자 강도의 최대 피크의 정밀도가 낮다.

[0073] 표층 영역은, 투광성 기관(20)과는 반대측의 표면으로부터 투광성 기관(20)측을 향하여 10nm의 깊이(보다 바람직하게는 5nm의 깊이이며, 더욱 바람직하게는 4nm의 깊이)까지의 범위에 걸치는 영역이다. 표층 영역은, 그 위에 에칭 마스크막(40) 등의 다른 막이 존재하고 있는 경우에는 그 막의 영향을 받기 쉬운 영역이다. 또한, 표층 영역은, 그 위에 다른 막이 존재하고 있지 않은 경우에는, 패턴 형성용의 박막(30)의 표면으로부터 도입된 산소를 포함한 영역이 된다. 이 때문에, 이 표층 영역에 대하여 X선 광전자 분광 분석을 행한 경우, 취득된 표층 영역의 Ti2p 내로우 스펙트럼에 있어서의 광전자 강도의 최대 피크의 정밀도가 낮다.

[0074] 내부 영역은, 근방 영역과 표층 영역을 제외한 패턴 형성용의 박막(30)의 영역이다. 이 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하고 있다.

[0075] 여기서, 454eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 Ti 단체의 결합 에너지에 대응하는 것이며, 455eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 TiN 결합의 결합 에너지에 대응하는 것이다(도 5 참조).

[0076] 본 발명자들은, P_N/P_T 와 내광성의 관계에 대하여, 이하와 같이 추찰하고 있다.

[0077] 패턴 형성용의 박막(30)이 티타늄과, 규소를 함유하는 티타늄 실리사이드계 재료로 구성되어 있는 경우, 박막(30) 중에 있어서의 티타늄(Ti)에는, 주로, Ti 단체로 존재하고 있는 것과, TiN의 결합 상태로 존재하고 있는 것이 있다. 상기와 같이, Ti2p 3/2의 피크에 있어서, TiN 결합의 상태로 존재하고 있는 Ti쪽이, 단체로 존재하고 있는 Ti보다도 결합 에너지가 높다. 그 때문에, TiN 결합의 상태로 존재하고 있는 Ti쪽이, 단체로 존재하고 있는 Ti보다도, 자외선을 포함하는 노광광을 조사하는 것에 의한 Ti의 상태의 변화에 내성이 있어, Ti의 상태가 변화되는 것에 의한 투과율의 변동 등을 야기하기 어렵다. P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계를 충족하는 경우에는, 박막(30) 중에 있어서의 티타늄(Ti)은, TiN 결합의 상태에 있는 것이 일정 비율 이상으로 존재하고 있다고 생각되고, 그 때문에, 자외선을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 갖는 것으로 추찰된다. 단, 이 추찰은, 현 단계에서의 지견에 기초하는 것이며, 본 발명의 권리 범위를 전혀 제한하는 것은 아니다.

[0078] 투광성 기관(20)과의 계면의 근방 영역은, X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 분석과 같은 조성 분석을 행해도, 투광성 기관(20)의 조성의 영향을 불가피하게 받아버리기 때문에, 조성이나 결합의 존재수에 대한 수치의 특징이 곤란하다. 그러나, 상술한 내부 영역과 마찬가지로 구성되는 것이 추정된다.

[0079] P_N/P_T 는, 1.52보다도 큰 것이 바람직하고, 1.55 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.60 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0080] 또한, P_N/P_T 는, 4.00 이하인 것이 바람직하고, 3.00 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.00 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0081] 또한, 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 461eV에서의 광전자 강도를 P_{Ti} , 결합 에너지가 460eV에서의 광전자 강도를 P_{TiN} 로 하였을 때, P_{Ti}/P_{TiN} 가 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것이 바람직하고, 1.11 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.12 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0082] 여기서, 460eV의 결합 에너지는, Ti2p 1/2의 피크에 있어서의 Ti 단체의 결합 에너지에 대응하는 것이며, 461eV의 결합 에너지는, Ti2p 1/2의 피크에 있어서의 TiN 결합의 결합 에너지에 대응하는 것이다(도 5 참조).

- [0083] 상기와 같이, Ti2p 1/2의 피크에 있어서도, TiN의 결합 상태로 존재하고 있는 Ti쪽이, 단체로 존재하고 있는 Ti보다도 결합 에너지가 높다. 그 때문에, P_{Ni}/P_{Ti} 가 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 경우에는, 박막(30) 중에 있어서의 티타늄(Ti)은, TiN 결합의 상태에 있는 것이 일정 비율 이상으로 존재하고 있다고 생각되어, 자외선을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 갖는 것으로 추찰된다. 단, 이 추찰은, 현단계에서의 지견에 기초하는 것이며, 본 발명의 권리 범위를 전혀 제한하는 것은 아니다.
- [0084] 또한, P_{Ni}/P_{Ti} 는, 1.50 이하인 것이 바람직하고, 1.40 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.30 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0085] 내부 영역에 있어서의 티타늄 및 규소의 합계 함유량에 대한 티타늄의 함유량의 비율(이하, $Ti/[Ti+Si]$ 비율이라 하는 경우가 있음)은, 0.05 이상인 것이 바람직하고, 0.10 이상인 것이 보다 바람직하다. 내부 영역에 있어서의 $Ti/[Ti+Si]$ 비율이 너무 작으면, 패턴 형성용의 박막(30)에 티타늄 실리사이드계 재료를 사용하는 것에 의한 광학 특성이나 내약성의 은혜가 얻어지기 어려워진다. 한편, 내부 영역에 있어서의 $Ti/[Ti+Si]$ 비율은, 0.50 이하인 것이 바람직하고, 0.45 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 내부 영역에 있어서의 티타늄, 규소, 및 질소의 합계 함유량은, 90원자% 이상인 것이 바람직하고, 95원자% 이상인 것이 보다 바람직하다. 내부 영역에 있어서, 티타늄, 규소, 및 질소 이외의 원소의 함유량이 많아지면, 광학 특성, 내약성, 자외선에 대한 내광성 등의 여러 특성이 저하될 우려가 있다.
- [0087] 패턴 형성용의 박막(30)의 성능이 열화되지 않는 범위에서, 패턴 형성용의 박막(30)은 산소를 포함할 수 있다. 경원소 성분인 산소는, 동일하게 경원소 성분인 질소와 비교하여, 소취 계수를 낮추는 효과가 있다. 단, 패턴 형성용의 박막(30)의 산소 함유량이 많은 경우에는, 수직에 가까운 미세 패턴의 단면, 높은 마스크 세정 내성을 얻는 것에 대하여 악영향을 미칠 가능성이 있다. 그 때문에, 패턴 형성용의 박막(30)의 산소 함유량은, 7원자% 이하인 것이 바람직하고, 5원자% 이하인 것이 보다 바람직하다. 패턴 형성용의 박막(30)은, 산소를 포함하지 않을 수 있다.
- [0088] 또한, 패턴 형성용의 박막(30)에 산소가 포함되어 있는 경우에 있어서, 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 456.9eV에서의 광전자 강도를 P_0 , 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, $(P_N+P_0)/P_T$ 가 3.15보다도 큰 관계를 충족하고 있는 것이 바람직하다.
- [0089] 여기서, 456.9eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 TiO 결합의 결합 에너지에 대응하는 것이다(도 5 참조).
- [0090] 상기와 같이, TiN 결합의 상태로 존재하고 있는 Ti, TiO 결합의 상태로 존재하고 있는 Ti쪽이, 단체로 존재하고 있는 Ti보다도 결합 에너지가 높다. $(P_N+P_0)/P_T$ 가 3.15보다도 큰 관계를 충족하는 경우에는, 박막(30) 중에 있어서의 티타늄(Ti)은, 단체로 존재하고 있는 것보다도, TiN 결합의 상태나 TiO 결합의 상태에 있는 것이 일정 비율 이상으로 존재하고 있다고 생각되고, 그 때문에, 자외선을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 갖는 것으로 추찰된다. 단, 이 추찰은, 현단계에서의 지견에 기초하는 것이며, 본 발명의 권리 범위를 전혀 제한하는 것은 아니다.
- [0091] $(P_N+P_0)/P_T$ 는, 3.20 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.50 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0092] 또한, $(P_N+P_0)/P_T$ 는, 5.00 이하인 것이 바람직하고, 4.50 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0093] 또한, 패턴 형성용의 박막(30)에 산소가 포함되어 있는 경우에 있어서, 내부 영역에 대하여 X선 광전자 분광법으로 분석을 행하여 취득한 Ti2p 내로우 스펙트럼은, 결합 에너지가 456.9eV에서의 광전자 강도를 P_0 , 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하였을 때, $(P_T+P_0)/P_N$ 이 1.74 미만의 관계를 충족하고 있는 것이 바람직하다. $(P_T+P_0)/P_N$ 이 1.74 미만의 관계를 충족하고 있는 경우에는, 박막(30) 중에 있어서의 티타늄(Ti)은, 단체로 존재하고 있는 것이나 TiO 결합의 상태에 있는 것이 일정 비율 이하로 억제되어 있고, TiN 결합의 상태에 있는 것이 일정 비율 이상으로 존재하고 있는 것으로 생각되어, 자외선을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가져, 양호한 광학 특성을 발휘하는 것으로 추찰된다. 단, 이 추찰은, 현단계에서의 지견에 기초하는 것이며, 본 발명의 권리 범위를 전혀 제한하는 것은 아니다.

- [0094] $(P_T+P_0)/P_N$ 은, 1.72 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.70 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0095] 또한, $(P_T+P_0)/P_N$ 은, 1.00 이상인 것이 바람직하고, 1.20 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0096] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이, 결합 에너지가 453eV에서의 광전자 강도는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 TiSi₂ 결합의 결합 에너지에 대응하고, 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 Ti 단체의 결합 에너지에 대응하고, 455eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 TiN 결합의 결합 에너지에 대응하고, 456.9eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 TiO 결합의 결합 에너지에 대응하고, 458.5eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 TiO₂ 결합의 결합 에너지에 대응하고, 460eV의 결합 에너지는, Ti2p 3/2의 피크에 있어서의 Ti 단체의 결합 에너지에 대응하고, 461eV의 결합 에너지는, Ti2p 1/2의 피크에 있어서의 TiN 결합의 결합 에너지에 대응한다.
- [0097] 또한, 패턴 형성용의 박막(30)에는, 상술한 산소, 질소 외에, 막 응력의 저감 및/또는 습식 에칭 레이트를 제어할 목적으로, 탄소 및 헬륨 등의 다른 경원소 성분을 함유해도 된다.
- [0098] 패턴 형성용의 박막(30)에 포함되는 티타늄과 규소의 원자 비율은, 티타늄:규소=1:1 내지 1:19의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 패턴 형성용의 박막(30)의 패턴 형성 시에 있어서의 습식 에칭 레이트 저하를, 억제하는 효과를 크게 할 수 있다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)의 세정 내성을 높일 수 있어, 투과율을 높이는 것도 용이해진다. 패턴 형성용의 박막(30)의 세정 내성을 높이는 시점에서는, 패턴 형성용의 박막(30)에 포함되는 티타늄과 규소의 원자 비율(티타늄:규소)은 1:1 내지 1:19의 범위인 것이 바람직하고, 1:1 내지 1:11의 범위인 것이 보다 바람직하고, 1:1 내지 1:9의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0099] 이 패턴 형성용의 박막(30)은 복수의 층으로 구성되어 있어도 되고, 단일의층으로 구성되어 있어도 된다. 단일의 층으로 구성된 패턴 형성용의 박막(30)은, 패턴 형성용의 박막(30) 중에 계면이 형성되기 어려워, 단면 형상을 제어하기 쉬운 점에서 바람직하다. 한편, 복수의 층으로 구성된 패턴 형성용의 박막(30)은, 성막의 용이성 등의 점에서 바람직하다.
- [0100] 패턴 형성용의 박막(30)의 막 두께는, 광학적인 성능을 확보하기 위해, 200nm 이하인 것이 바람직하고, 180nm 이하이면 보다 바람직하고, 150nm 이하이면 더욱 바람직하다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)의 막 두께는, 원하는 위상차를 발생시키는 기능을 확보하기 위해, 80nm 이상인 것이 바람직하고, 90nm 이상이면 보다 바람직하다.
- [0101] <<패턴 형성용의 박막(30)의 투과율 및 위상차>>
- [0102] 본 실시 형태의 표시 장치 제조용 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30)은, 노광광의 대표 파장(파장 365nm의 광)에 대하여 투과율이 1% 이상 80% 이하, 및 위상차가 150도 이상 210도 이하의 광학 특성을 구비한 위상 시프트막인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서의 투과율은, 특기하지 않는 한, 투광성 기관의 투과율을 기준(100%)으로 하여 환산한 것을 가리킨다.
- [0103] 패턴 형성용의 박막(30)이 위상 시프트막인 경우에는, 패턴 형성용의 박막(30)은, 투광성 기관(20)측으로부터 입사하는 광에 대한 반사율(이하, 이면 반사율로 기재하는 경우가 있음)을 조정하는 기능과, 노광광에 대한 투과율과 위상차를 조정하는 기능을 갖는다.
- [0104] 노광광에 대한 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율은, 패턴 형성용의 박막(30)으로서 필요한 값을 충족한다. 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율은, 노광광에 포함되는 소정의 파장의 광(이하, 대표 파장이라 함)에 대하여, 바람직하게는 1% 이상 80% 이하이고, 보다 바람직하게는, 3% 이상 65% 이하이며, 더욱 바람직하게는 5% 이상 60% 이하이다. 즉, 노광광이 313nm 이상 436nm 이하의 파장 범위의 광을 포함하는 복합광인 경우, 패턴 형성용의 박막(30)은, 그 파장 범위에 포함되는 대표 파장의 광에 대하여, 상술한 투과율을 갖는다. 예를 들어, 노광광이 i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광인 경우, 패턴 형성용의 박막(30)은, i선, h선 및 g선 중 어느 것에 대하여, 상술한 투과율을 가질 수 있다. 대표 파장은, 예를 들어 파장 365nm의 i선으로 할 수 있다. i선에 대하여 이와 같은 특성을 가짐으로써, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광을 노광광으로서 사용한 경우에, h선 및 g선의 파장에서의 투과율에 대해서도 유사한 효과를 기대할 수 있다.
- [0105] 또한, 노광광이 313nm 이상 436nm 이하의 파장 범위로부터 어떤 파장역을 필터 등으로 컷한 선택된 단색광, 및 313nm 이상 436nm 이하의 파장 범위로부터 선택된 단색광의 경우, 패턴 형성용의 박막(30)은, 그 단일 파장의 단색광에 대하여, 상술한 투과율을 갖는다.

- [0106] 투과율은, 위상 시프트양 측정 장치 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0107] 노광광에 대한 패턴 형성용의 박막(30)의 위상차는, 패턴 형성용의 박막(30)으로서 필요한 값을 충족한다. 패턴 형성용의 박막(30)의 위상차는, 노광광에 포함되는 대표 파장의 광에 대하여, 바람직하게는 150도 이상 210도 이하이고, 보다 바람직하게는, 160도 이상 200도 이하이며, 더욱 바람직하게는, 170도 이상 190도 이하이다. 이 성질에 의해, 노광광에 포함되는 대표 파장의 광의 위상을 150도 이상 210도 이하로 변화시킬 수 있다. 이 때문에, 패턴 형성용의 박막(30)을 투과한 대표 파장의 광과 투광성 기관(20)만을 투과한 대표 파장의 광 사이에 150도 이상 210도 이하의 위상차가 발생한다. 즉, 노광광이 313nm 이상 436nm 이하의 파장 범위의 광을 포함하는 복합광인 경우, 패턴 형성용의 박막(30)은, 그 파장 범위에 포함되는 대표 파장의 광에 대하여, 상술한 위상차를 갖는다. 예를 들어, 노광광이 i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광인 경우, 패턴 형성용의 박막(30)은, i선, h선 및 g선 중 어느 것에 대하여, 상술한 위상차를 가질 수 있다. 대표 파장은, 예를 들어 파장 405nm의 h선으로 할 수 있다. h선에 대하여 이와 같은 특성을 가짐으로써, i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광을 노광광으로서 사용한 경우에, i선 및 g선의 파장에서의 위상차에 대해서도 유사한 효과를 기대할 수 있다.
- [0108] 위상차는, 위상 시프트양 측정 장치 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0109] 패턴 형성용의 박막(30)의 이면 반사율은, 365nm 내지 436nm의 파장역에 있어서 15% 이하이고, 10% 이하이면 바람직하다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)의 이면 반사율은, 노광광에 j선(파장 313nm)이 포함되는 경우, 313nm 내지 436nm의 파장역의 광에 대하여 20% 이하이면 바람직하고, 17% 이하이면 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 15% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)의 이면 반사율은, 365nm 내지 436nm의 파장역에 있어서 0.2% 이상이고, 313nm 내지 436nm의 파장역의 광에 대하여 0.2% 이상이면 바람직하다.
- [0110] 이면 반사율은, 분광 광도계 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0111] 패턴 형성용의 박막(30)은, 스퍼터링법 등의 공지의 성막 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0112] <에칭 마스크막(40)>
- [0113] 본 실시 형태의 표시 장치 제조용 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30) 상에, 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여 에칭 선택성이 다른 에칭 마스크막(40)을 구비하고 있는 것이 바람직하다.
- [0114] 에칭 마스크막(40)은, 패턴 형성용의 박막(30)의 상층에 배치되며, 패턴 형성용의 박막(30)을 에칭하는 에칭액에 대하여 에칭 내성을 갖는(패턴 형성용의 박막(30)과는 에칭 선택성이 다른) 재료를 포함한다. 또한, 에칭 마스크막(40)은, 노광광의 투과를 차단하는 기능을 가질 수 있다. 또한 에칭 마스크막(40)은, 패턴 형성용의 박막(30)측으로부터 입사되는 광에 대한 패턴 형성용의 박막(30)의 막면 반사율이 350nm 내지 436nm의 파장역에 있어서 15% 이하가 되도록, 막면 반사율을 저감하는 기능을 가져도 된다.
- [0115] 에칭 마스크막(40)은, 크롬(Cr)을 함유하는 크롬계 재료로 구성되는 것이 바람직하다. 에칭 마스크막(40)은, 크롬을 함유하고, 실질적으로 규소를 포함하지 않는 재료로 구성되는 것이 보다 바람직하다. 실질적으로 규소를 포함하지 않는다면, 규소의 함유량이 2% 미만인 것을 의미한다(단, 패턴 형성용의 박막(30)과 에칭 마스크막(40)의 계면의 조성 경사 영역을 제외함). 크롬계 재료로서, 보다 구체적으로는, 크롬(Cr), 또는, 크롬(Cr)과, 산소(O), 질소(N), 탄소(C) 중 적어도 어느 하나를 함유하는 재료를 들 수 있다. 또한, 크롬계 재료로서, 크롬(Cr)과, 산소(O), 질소(N), 탄소(C) 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 또한, 불소(F)를 포함하는 재료를 들 수 있다. 예를 들어, 에칭 마스크막(40)을 구성하는 재료로서, Cr, CrO, CrN, CrF, CrCO, CrCN, CrON, CrCON 및 CrCONF를 들 수 있다.
- [0116] 에칭 마스크막(40)은, 스퍼터링법 등의 공지의 성막 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0117] 에칭 마스크막(40)이 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는 경우, 패턴 형성용의 박막(30)과 에칭 마스크막(40)이 적층되는 부분에 있어서, 노광광에 대한 광학 농도는, 바람직하게는 3 이상이고, 보다 바람직하게는, 3.5 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이다. 광학 농도는, 분광 광도계 또는 OD 미터 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0118] 에칭 마스크막(40)은, 기능에 따라서 조성이 균일한 단일의 막으로 할 수 있다. 또한, 에칭 마스크막(40)은, 조성이 다른 복수의 막으로 할 수 있다. 또한, 에칭 마스크막(40)은, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화되는 단일의 막으로 할 수 있다.

- [0119] 또한, 도 1에 도시한 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막(40)을 구비하고 있다. 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막(40)을 구비하고, 에칭 마스크막(40) 상에 레지스트막을 구비하는 구조의 마스크 블랭크(10)를 포함한다.
- [0120] <마스크 블랭크(10)의 제조 방법>
- [0121] 다음으로, 도 1에 도시한 실시 형태의 마스크 블랭크(10)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 도 1에 도시한 마스크 블랭크(10)는, 이하의 패턴 형성용의 박막 형성 공정과, 에칭 마스크막 형성 공정을 행함으로써 제조된다. 도 2에 도시한 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막 형성 공정에 의해 제조된다.
- [0122] 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.
- [0123] <<패턴 형성용의 박막 형성 공정>>
- [0124] 먼저, 투광성 기관(20)을 준비한다. 투광성 기관(20)은, 노광광에 대하여 투명하면, 합성 석영 유리, 석영 유리, 알루미늄노실리케이트 유리, 소다석회 유리, 및 저열팽창 유리($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 유리 등) 등으로부터 선택되는 유리 재료로 구성될 수 있다.
- [0125] 다음으로, 투광성 기관(20) 상에, 스퍼터링법에 의해, 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한다.
- [0126] 패턴 형성용의 박막(30)의 성막은, 소정의 스퍼터 타깃을 사용하여, 소정의 스퍼터 가스 분위기에서 행할 수 있다. 소정의 스퍼터 타깃이란, 예를 들어 패턴 형성용의 박막(30)을 구성하는 재료의 주성분이 되는 티타늄과 규소를 포함하는 티타늄 실리사이드 타깃, 또는 티타늄과 규소와 질소를 포함하는 티타늄 실리사이드 타깃이다. 소정의 스퍼터 가스 분위기관, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기, 또는, 상기 불활성 가스와, 질소 가스와, 경우에 따라, 산소 가스, 이산화탄소 가스, 일산화질소 가스 및 이산화질소 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 가스를 포함하는 혼합 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기이다. 패턴 형성용의 박막(30)의 형성은, 스퍼터링을 행할 때에 있어서의 성막실 내의 가스 압력이, 0.3Pa 이상 2.0Pa 이하, 바람직하게는 0.43Pa 이상 0.9Pa 이하로 되는 상태에서 행할 수 있다. 패턴 형성 시에 있어서의 사이드 에칭을 억제할 수 있음과 함께, 고에칭 레이트를 달성할 수 있다. 티타늄 실리사이드 타깃의 티타늄과 규소의 원자 비율은, 내광성 및 내약성 향상의 관점이나 투과율 조정의 관점 등에서, 티타늄:규소=1:1부터 1:19까지의 범위인 것이 바람직하다.
- [0127] 패턴 형성용의 박막(30)의 조성 및 두께는, 패턴 형성용의 박막(30)이 상술한 위상차 및 투과율이 되도록 조정된다. 패턴 형성용의 박막(30)의 조성은, 스퍼터 타깃을 구성하는 원소의 함유 비율(예를 들어, 티타늄의 함유량과 규소의 함유량의 비), 스퍼터 가스의 조성 및 유량 등에 의해 제어할 수 있다. 패턴 형성용의 박막(30)의 두께는, 스퍼터 파워, 및 스퍼터링 시간 등에 의해 제어할 수 있다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)은, 인라인형 스퍼터링 장치를 사용하여 형성하는 것이 바람직하다. 스퍼터링 장치가 인라인형 스퍼터링 장치인 경우, 기관의 반송 속도에 의해서도, 패턴 형성용의 박막(30)의 두께를 제어할 수 있다. 이와 같이, 패턴 형성용의 박막(30)이, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고, 박막(30)의 내부 영역에 있어서 $\text{Ti}2p$ 내로우 스펙트럼이 원하는 관계(P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계 등)를 충족하도록 제어를 행한다.
- [0128] 패턴 형성용의 박막(30)이, 단일의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 적절히 조정하여 1회만 행한다. 패턴 형성용의 박막(30)이, 조성이 다른 복수의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 적절히 조정하여 복수회 행한다. 스퍼터 타깃을 구성하는 원소의 함유 비율이 다른 타깃을 사용하여 패턴 형성용의 박막(30)을 성막해도 된다. 성막 프로세스를 복수회 행하는 경우, 스퍼터 타깃에 인가하는 스퍼터 파워를 성막 프로세스마다 변경해도 된다.
- [0129] <<표면 처리 공정>>
- [0130] 패턴 형성용의 박막(30)은, 티타늄, 규소 및 질소 이외에 산소를 함유하는 티타늄 실리사이드 재료(티타늄 실리사이드 산화물)로 이루어질 수 있다. 단, 산소의 함유량은, 0원자% 초과 7원자% 이하이다. 이와 같이 패턴 형성용의 박막(30)이 산소를 포함하는 경우, 패턴 형성용의 박막(30)의 표면에 대하여, 티타늄의 산화물의 존재에 의한 에칭에 의한 침입을 억제하기 위해, 패턴 형성용의 박막(30)의 표면 산화의 상태를 조정하는 표면 처리 공정을 행하도록 해도 된다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)이, 티타늄과, 규소와, 질소를 함유하는 티타늄 실리사이드 질화물을 포함하는 경우, 상술한 산소를 함유하는 티타늄 실리사이드 재료와 비교하여, 티타늄

의 산화물의 함유량이 작다. 그 때문에, 패턴 형성용의 박막(30)의 재료가, 티타늄 실리사이드 질화물인 경우에는, 상기 표면 처리 공정을 행하도록 해도 되고, 행하지 않아도 된다.

[0131] 패턴 형성용의 박막(30)의 표면 산화의 상태를 조정하는 표면 처리 공정으로서, 산성의 수용액으로 표면 처리하는 방법, 알칼리성의 수용액으로 표면 처리하는 방법, 애싱 등의 드라이 처리로 표면 처리하는 방법 등을 들 수 있다.

[0132] 이와 같이 하여, 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)를 얻을 수 있다.

[0133] <<에칭 마스크막 형성 공정>>

[0134] 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 또한, 에칭 마스크막(40)을 가질 수 있다. 이하의 에칭 마스크막 형성 공정을 더 행한다. 또한, 에칭 마스크막(40)은, 크롬을 함유하고, 실질적으로 규소를 포함하지 않는 재료로 구성되는 것이 바람직하다.

[0135] 패턴 형성용의 박막 형성 공정 후, 패턴 형성용의 박막(30)의 표면의 표면 산화의 상태를 조정하는 표면 처리를 필요에 따라서 행하고, 그 후, 스퍼터링법에 의해, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막(40)을 형성한다. 에칭 마스크막(40)은, 인라인형 스퍼터링 장치를 사용하여 형성하는 것이 바람직하다. 스퍼터링 장치가 인라인형 스퍼터링 장치인 경우, 투광성 기관(20)의 반송 속도에 의해서도, 에칭 마스크막(40)의 두께를 제어할 수 있다.

[0136] 에칭 마스크막(40)의 성막은, 크롬 또는 크롬 화합물(산화크롬, 질화크롬, 탄화크롬, 산화질화크롬, 질화탄화크롬, 및 산화질화탄화크롬 등)을 포함하는 스퍼터 타깃을 사용하여, 불활성 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기, 또는 불활성 가스와, 활성 가스의 혼합 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기에서 행할 수 있다. 불활성 가스는, 예를 들어 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 및 크세논 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 활성 가스는, 산소 가스, 질소 가스, 일산화질소 가스, 이산화질소 가스, 이산화탄소 가스, 탄화수소계 가스 및 불소계 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스 및 스티렌 가스 등을 들 수 있다. 스퍼터링을 행할 때 있어서의 성막실 내의 가스 압력을 조정함으로써, 패턴 형성용의 박막(30)과 마찬가지로 에칭 마스크막(40)을 주상 구조로 할 수 있다. 이에 의해, 후술하는 패턴 형성 시에 있어서의 사이드 에칭을 억제할 수 있음과 함께, 고에칭 레이트를 달성할 수 있다.

[0137] 에칭 마스크막(40)이, 조성이 균일한 단일의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 변화시키지 않고 1회만 행한다. 에칭 마스크막(40)이, 조성이 다른 복수의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 성막 프로세스마다 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 변화시켜 복수회 행한다. 에칭 마스크막(40)이, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화되는 단일의 막을 포함하는 경우, 상술한 성막 프로세스를, 스퍼터 가스의 조성 및 유량을 성막 프로세스의 경과 시간과 함께 변화시키면서 1회만 행한다.

[0138] 이와 같이 하여, 에칭 마스크막(40)을 갖는 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)를 얻을 수 있다.

[0139] 또한, 도 1에 도시한 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막(40)을 구비하고 있기 때문에, 마스크 블랭크(10)를 제조할 때, 에칭 마스크막 형성 공정을 행한다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막(40)을 구비하고, 에칭 마스크막(40) 상에 레지스트막을 구비하는 마스크 블랭크(10)를 제조할 때는, 에칭 마스크막 형성 공정 후에, 에칭 마스크막(40) 상에 레지스트막을 형성한다. 또한, 도 2에 도시한 마스크 블랭크(10)에 있어서, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 레지스트막을 구비하는 마스크 블랭크(10)를 제조할 때는, 패턴 형성용의 박막 형성 공정 후에, 레지스트막을 형성한다.

[0140] 도 1에 도시한 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막(40)이 형성되어 있다. 또한, 도 2에 도시한 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30)이 형성되어 있다. 어느 것에 있어서도, 패턴 형성용의 박막(30)은, 티타늄, 규소, 및 질소를 함유하고, 박막(30)의 내부 영역에 있어서 Ti2p 내로우 스펙트럼이 원하는 관계(P_N/P_T 가 1.52보다도 큰 관계 등)를 충족하는 것으로 되어 있다.

[0141] 도 1 및 도 2에 도시한 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖는다. 또한, 습식 에칭에 의해 패턴 형성용의 박막(30)을 패터닝할 때, 막 두께 방향의 에칭이 촉진되는 한편 사이드 에칭이 억제된다. 그 때문에, 패터닝에 의해 얻어지는 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 단면 형상은 양호하고, 원하는 투과율을 갖는다(예를 들어, 투과율이 높다). 실시 형태의 마스크 블랭크(10)를 사용함으로써, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을, 짧은 에칭 시간에 형성할 수

있다. 또한, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광을 적산 조사된 후의 것이라도, 노광 전사 특성을 원하는 범위 내로 유지할 수 있는 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성할 수 있다.

[0142] 따라서, 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)를 사용함으로써, 자외선 영역의 파장을 포함하는 노광광에 대한 높은 내광성을 가짐과 함께, 높은 내약성을 갖고, 고정밀의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 고정밀도로 전사할 수 있는 전사용 마스크(100)를 제조할 수 있다.

[0143] <전사용 마스크(100)의 제조 방법>

[0144] 다음으로, 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 이 전사용 마스크(100)는, 마스크 블랭크(10)와 마찬가지로 기술적 특징을 갖고 있다. 전사용 마스크(100)에 있어서의 투광성 기관(20), 패턴 형성용의 박막(30), 에칭 마스크막(40)에 관한 사항에 대해서는, 마스크 블랭크(10)와 마찬가지로이다.

[0145] 도 3은 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)의 제조 방법을 도시하는 모식도이다. 도 4는 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)의 다른 제조 방법을 도시하는 모식도이다.

[0146] <<도 3에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법>

[0147] 도 3에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법은, 도 1에 도시한 마스크 블랭크(10)를 사용하여 전사용 마스크(100)를 제조하는 방법이다. 도 3에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법은, 도 1에 도시한 마스크 블랭크를 준비하는 공정과, 에칭 마스크막(40) 상에 레지스트막을 형성하고, 레지스트막으로 형성한 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 에칭 마스크막(40)을 습식 에칭하여, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막 패턴(제1 에칭 마스크막 패턴(40a))을 형성하는 공정과, 에칭 마스크막 패턴(제1 에칭 마스크막 패턴(40a))을 마스크로 하여, 패턴 형성용의 박막(30)을 습식 에칭하여, 투광성 기관(20) 상에 전사용 패턴을 형성하는 공정을 갖는다. 또한, 본 명세서에 있어서의 전사용 패턴이란, 투광성 기관(20) 상에 형성된 적어도 하나의 광학막을 패터닝함으로써, 얻어지는 것이다. 상기 광학막은, 패턴 형성용의 박막(30) 및/또는 에칭 마스크막(40)으로 할 수 있고, 그 밖의 막(차광성의 막, 반사 억제제를 위한 막, 도전성의 막 등)이 더 포함되어도 된다. 즉, 전사용 패턴은, 패터닝된 패턴 형성용의 박막 및/또는 에칭 마스크막을 포함할 수 있고, 패터닝된 그 밖의 막이 더 포함되어도 된다.

[0148] 도 3에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법은, 구체적으로는, 도 1에 도시한 마스크 블랭크(10)의 에칭 마스크막(40) 상에 레지스트막을 형성한다. 다음으로, 레지스트막에 원하는 패턴을 묘화·현상을 행함으로써, 레지스트막 패턴(50)을 형성한다(도 3의 (a) 참조, 제1 레지스트막 패턴(50)의 형성 공정). 다음으로, 해당 레지스트막 패턴(50)을 마스크로 하여 에칭 마스크막(40)을 습식 에칭하여, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 에칭 마스크막 패턴(40a)을 형성한다(도 3의 (b) 참조, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)의 형성 공정). 다음으로, 상기 에칭 마스크막 패턴(40a)을 마스크로 하여, 패턴 형성용의 박막(30)을 습식 에칭하여 투광성 기관(20) 상에 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성한다(도 3의 (c) 참조, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정). 그 후, 제2 레지스트막 패턴(60)의 형성 공정과, 제2 에칭 마스크막 패턴(40b)의 형성 공정을 더 포함할 수 있다(도 3의 (d) 및 (e) 참조).

[0149] 더욱 구체적으로는, 제1 레지스트막 패턴(50)의 형성 공정에서는, 먼저, 도 1에 도시한 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)의 에칭 마스크막(40) 상에, 레지스트막을 형성한다. 사용하는 레지스트막 재료는, 특별히 제한되지는 않는다. 레지스트막은, 예를 들어 후술하는 350nm 내지 436nm의 파장역으로부터 선택되는 어느 것의 파장을 갖는 레이저광에 대하여 감광하는 것이면 된다. 또한, 레지스트막은, 포지티브형, 네가티브형 중 어느 것이어도 상관없다.

[0150] 그 후, 350nm 내지 436nm의 파장역으로부터 선택되는 어느 것의 파장을 갖는 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 원하는 패턴을 묘화한다. 레지스트막에 묘화하는 패턴은, 패턴 형성용의 박막(30)에 형성하는 패턴이다. 레지스트막에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤 스페이스 패턴 및 홀 패턴을 들 수 있다.

[0151] 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 에칭 마스크막(40) 상에 제1 레지스트막 패턴(50)을 형성한다.

[0152] <<<제1 에칭 마스크막 패턴(40a)의 형성 공정>>>

[0153] 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)의 형성 공정에서는, 먼저, 제1 레지스트막 패턴(50)을 마스크로 하여 에칭 마스크막(40)을 에칭하여, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 형성한다. 에칭 마스크막(40)은, 크롬(Cr)을 포함하는 크롬계 재료로 형성할 수 있다. 에칭 마스크막(40)이 주상 구조를 갖고 있는 경우, 에칭 레이트가 빨라, 사이드

에칭을 억제할 수 있는 점에서 바람직하다. 에칭 마스크막(40)을 에칭하는 에칭액은, 에칭 마스크막(40)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지는 않는다. 구체적으로는, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액을 들 수 있다.

[0154] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 또는, 애싱에 의해, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 제1 레지스트막 패턴(50)을 박리한다. 경우에 따라서는, 제1 레지스트막 패턴(50)을 박리하지 않고, 다음 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정을 행해도 된다.

[0155] <<<패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정>>>

[0156] 제1 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정에서는, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 마스크로 하여 패턴 형성용의 박막(30)을 습식 에칭하여, 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성한다. 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)으로서, 라인 앤 스페이스 패턴 및 홀 패턴을 들 수 있다. 패턴 형성용의 박막(30)을 에칭하는 에칭액은, 패턴 형성용의 박막(30)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 상술한 에칭액 A(불화수소암모늄과 과산화수소를 포함하는 에칭액 등)나 에칭액 B(불화암모늄과 인산과 과산화수소를 포함하는 에칭액 등)를 들 수 있다.

[0157] 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 단면 형상을 양호하게 하기 위해, 습식 에칭은, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)에 있어서 투광성 기관(20)이 노출될 때까지의 시간(저스트 에칭 시간)보다도 긴 시간(오버 에칭 시간) 동안 행하는 것이 바람직하다. 오버 에칭 시간으로서, 투광성 기관(20)에 대한 영향 등을 고려하면, 저스트 에칭 시간에, 그 저스트 에칭 시간의 20%의 시간을 더한 시간 내로 하는 것이 바람직하고, 저스트 에칭 시간의 10%의 시간을 더한 시간 내로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0158] <<<제2 레지스트막 패턴(60)의 형성 공정>>>

[0159] 제2 레지스트막 패턴(60)의 형성 공정에서는, 먼저, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 덮는 레지스트막을 형성한다. 사용하는 레지스트막 재료는, 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 후술하는 350nm 내지 436nm의 파장역으로부터 선택되는 어느 것의 파장을 갖는 레이저광에 대하여 감광하는 것이면 된다. 또한, 레지스트막은, 포지티브형, 네가티브형 중 어느 것이어도 상관없다.

[0160] 그 후, 350nm 내지 436nm의 파장역으로부터 선택되는 어느 것의 파장을 갖는 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 원하는 패턴을 묘화한다. 레지스트막에 묘화하는 패턴은, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)이 형성되어 있는 영역의 외주 영역을 차광하는 차광대 패턴, 및 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 중앙부를 차광하는 차광대 패턴 등이다. 또한, 레지스트막에 묘화하는 패턴은, 노광광에 대한 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율에 따라서는, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 중앙부를 차광하는 차광대 패턴이 없는 패턴의 경우도 있다.

[0161] 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 도 3의 (d)에 도시된 바와 같이, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a) 상에 제2 레지스트막 패턴(60)을 형성한다.

[0162] <<<제2 에칭 마스크막 패턴(40b)의 형성 공정>>>

[0163] 제2 에칭 마스크막 패턴(40b)의 형성 공정에서는, 제2 레지스트막 패턴(60)을 마스크로 하여 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 에칭하여, 도 3의 (e)에 도시된 바와 같이, 제2 에칭 마스크막 패턴(40b)을 형성한다. 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)은, 크롬(Cr)을 포함하는 크롬계 재료로 형성될 수 있다. 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 에칭하는 에칭액은, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액을 들 수 있다.

[0164] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 또는, 애싱에 의해, 제2 레지스트막 패턴(60)을 박리한다.

[0165] 이와 같이 하여, 전사용 마스크(100)를 얻을 수 있다. 즉, 본 실시 형태에 관한 전사용 마스크(100)가 갖는 전사용 패턴은, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a) 및 제2 에칭 마스크막 패턴(40b)을 포함할 수 있다.

[0166] 또한, 상기 설명에서는 에칭 마스크막(40)이, 노광광의 투과를 차단하는 기능을 갖는 경우에 대하여 설명하였다. 에칭 마스크막(40)이 단순히, 패턴 형성용의 박막(30)을 에칭할 때의 하드마스크 기능만을 갖는 경우에 있어서는, 상기 설명에 있어서, 제2 레지스트막 패턴(60)의 형성 공정과, 제2 에칭 마스크막 패턴(40b)의 형성 공정은 행해지지 않는다. 이 경우, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정 후, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 박리하여, 전사용 마스크(100)를 제작한다. 즉, 전사용 마스크(100)가 갖는 전사용 패턴은, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)만으로 구성되어도 된다.

- [0167] 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)의 제조 방법에 의하면, 도 1에 도시한 마스크 블랭크(10)를 사용하기 때문에, 에칭 시간을 단축할 수 있고, 단면 형상이 양호한 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성할 수 있다. 따라서, 고정밀의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사할 수 있는 전사용 마스크(100)를 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 전사용 마스크(100)는, 라인 앤 스페이스 패턴 및/또는 콘택트 홀의 미세화에 대응할 수 있다.
- [0168] <<도 4에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법>>
- [0169] 도 4에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법은, 도 2에 도시한 마스크 블랭크(10)를 사용하여 전사용 마스크(100)를 제조하는 방법이다. 도 4에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법은, 도 2에 도시한 마스크 블랭크(10)를 준비하는 공정과, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 레지스트막을 형성하고, 레지스트막으로 형성한 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 패턴 형성용의 박막(30)을 습식 에칭하여, 투광성 기관(20) 상에 전사용 패턴을 형성하는 공정을 갖는다.
- [0170] 구체적으로는, 도 4에 도시한 전사용 마스크(100)의 제조 방법에서는, 마스크 블랭크(10) 상에 레지스트막을 형성한다. 다음으로, 레지스트막에 원하는 패턴을 묘화·현상을 행함으로써, 레지스트막 패턴(50)을 형성한다(도 4의 (a), 제1 레지스트막 패턴(50)의 형성 공정). 다음으로, 해당 레지스트막 패턴(50)을 마스크로 하여 패턴 형성용의 박막(30)을 습식 에칭하여, 투광성 기관(20) 상에 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성한다(도 4의 (b) 및 (c), 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정).
- [0171] 더욱 구체적으로는, 레지스트막 패턴의 형성 공정에서는, 먼저, 도 2에 도시한 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)의 패턴 형성용의 박막(30) 상에, 레지스트막을 형성한다. 사용하는 레지스트막 재료는, 상기에서 설명한 것과 마찬가지로이다. 또한, 필요에 따라서 레지스트막을 형성하기 전에, 패턴 형성용의 박막(30)과 레지스트막의 밀착성을 양호하게 하기 위해, 패턴 형성용의 박막(30)에 표면 개질 처리를 행할 수 있다. 상술과 마찬가지로, 레지스트막을 형성한 후, 350nm 내지 436nm의 파장역으로부터 선택되는 어느 것의 파장을 갖는 레이저광을 사용하여, 레지스트막에 원하는 패턴을 묘화한다. 그 후, 레지스트막을 소정의 현상액으로 현상하여, 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 레지스트막 패턴(50)을 형성한다.
- [0172] <<<패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정>>
- [0173] 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)의 형성 공정에서는, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 패턴 형성용의 박막(30)을 에칭하여, 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성한다. 패턴 형성용의 박막 패턴(30a) 및 패턴 형성용의 박막(30)을 에칭하는 에칭액 및 오버 에칭 시간은, 상술한 도 3에 도시한 실시 형태에서의 설명과 마찬가지로이다.
- [0174] 그 후, 레지스트 박리액을 사용하여, 또는, 애싱에 의해, 레지스트막 패턴(50)을 박리한다(도 4의 (c)).
- [0175] 이와 같이 하여, 전사용 마스크(100)를 얻을 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 관한 전사용 마스크(100)가 갖는 전사용 패턴은, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)만으로 구성되어 있지만, 다른 막 패턴을 더 포함할 수도 있다. 다른 막으로서, 예를 들어 반사를 억제하는 막, 도전성의 막 등을 들 수 있다.
- [0176] 이 실시 형태의 전사용 마스크(100)의 제조 방법에 의하면, 도 2에 도시한 마스크 블랭크(10)를 사용하기 때문에, 습식 에칭액에 의한 투광성 기관에 대한 대미지를 기인으로 한 투광성 기관(20)의 투과율의 저하가 없고, 에칭 시간을 짧게 할 수 있고, 단면 형상이 양호한 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성할 수 있다. 따라서, 고정밀의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사할 수 있는 전사용 마스크(100)를 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 전사용 마스크(100)는, 라인 앤 스페이스 패턴 및/또는 콘택트 홀의 미세화에 대응할 수 있다.
- [0177] <표시 장치의 제조 방법>
- [0178] 본 실시 형태의 표시 장치의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 실시 형태의 표시 장치의 제조 방법은, 상술한 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하고, 표시 장치 제조용 전사용 마스크(100) 상에 형성된 전사용 패턴을, 표시 장치용의 기관 상에 형성된 레지스트에 노광 전사하는 노광 공정을 갖는다.
- [0179] 구체적으로는, 본 실시 형태의 표시 장치의 제조 방법은, 상술한 마스크 블랭크(10)를 사용하여 제조된 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재하는 공정(마스크 적재 공정)과, 표시 장치용의 기관 상의

레지스트막에 전사용 패턴을 노광 전사하는 공정(노광 공정)을 포함한다. 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.

[0180] <<적재 공정>>

[0181] 적재 공정에서는, 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 적재한다. 여기서, 전사용 마스크(100)는, 노광 장치의 투영 광학계를 통해 표시 장치용의 기판 상에 형성된 레지스트막에 대향하도록 배치된다.

[0182] <<패턴 전사 공정>>

[0183] 패턴 전사 공정에서는, 전사용 마스크(100)에 노광광을 조사하여, 표시 장치용의 기판 상에 형성된 레지스트막에 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 포함하는 전사용 패턴을 전사한다. 노광광은, 313nm 내지 436nm의 파장역으로부터 선택되는 복수의 파장의 광을 포함하는 복합광, 또는 313nm 내지 436nm의 파장역으로부터 어떤 파장역을 필터 등으로 컷하여 선택된 단색광, 또는 313nm 내지 436nm의 파장역을 갖는 광원으로부터 발한 단색광이다. 예를 들어, 노광광은, i선, h선 및 g선 중 적어도 하나를 포함하는 복합광, 또는 i선의 단색광이다. 노광광으로서 복합광을 사용함으로써, 노광광 강도를 높게 하여 스루풋을 향상시킬 수 있다. 그 때문에, 표시 장치의 제조 비용을 낮출 수 있다.

[0184] 본 실시 형태의 표시 장치의 제조 방법에 의하면, 고해상도, 미세한 라인 앤 스페이스 패턴 및/또는 콘택트 홀을 갖는 고정밀의 표시 장치를 제조할 수 있다.

[0185] 또한, 이상의 실시 형태에 있어서는, 패턴 형성용의 박막(30)을 갖는 마스크 블랭크(10) 및 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 갖는 전사용 마스크(100)를 사용하는 경우를 설명하였다. 패턴 형성용의 박막(30)은, 예를 들어 위상 시프트 효과를 갖는 위상 시프트막 또는 차광막일 수 있다. 따라서, 본 실시 형태의 전사용 마스크(100)는, 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크 및 차광막 패턴을 갖는 바이너리 마스크를 포함한다. 또한, 본 실시 형태의 마스크 블랭크(10)는, 위상 시프트 마스크 및 바이너리 마스크의 원료가 되는 위상 시프트 마스크 블랭크 및 바이너리 마스크 블랭크를 포함한다.

[0186] [실시예]

[0187] 이하, 실시예에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0188] (실시예 1)

[0189] 실시예 1의 마스크 블랭크(10)를 제조하기 위해, 먼저, 투광성 기판(20)으로서, 1214사이즈(1220mm×1400mm)의 합성 석영 유리 기판을 준비하였다.

[0190] 그 후, 합성 석영 유리 기판을, 주표면을 하측으로 향하게 하여 트레이(도시하지 않음)에 탑재하고, 인라인형 스퍼터링 장치의 챔버 내에 반입하였다.

[0191] 투광성 기판(20)의 주표면 상에 패턴 형성용의 박막(30)을 형성하기 위해, 먼저, 제1 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스와, 질소(N₂) 가스로 구성되는 혼합 가스를 도입하였다. 그리고, 티타늄과 규소를 포함하는 제1 스퍼터 타깃(티타늄:규소=5:7)을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 투광성 기판(20)의 주표면 상에 티타늄과 규소와 질소를 함유하는 티타늄 실리사이드의 질화물을 퇴적시켰다. 이와 같이 하여, 티타늄 실리사이드의 질화물을 재료로 하는 막 두께 115nm의 패턴 형성용의 박막(30)(Ti:Si:N:O=20.4:26.7:51.3:1.6원자%비)을 성막하였다. 여기서, 패턴 형성용의 박막(30)의 조성은, X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 측정에 의해 얻어진 결과이다. 이하, 다른 막에 관해서도 막 조성의 측정 방법은 마찬가지이다(실시예 2, 비교예 1, 2에 있어서도 마찬가지임). 또한, 이 패턴 형성용의 박막(30)은, 위상 시프트 효과를 갖는 위상 시프트막이다.

[0192] 다음으로, 패턴 형성용의 박막(30)을 구비한 투광성 기판(20)을 제2 챔버 내에 반입하고, 제2 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스와 질소(N₂) 가스의 혼합 가스를 도입하였다. 그리고, 크롬을 포함하는 제2 스퍼터 타깃을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 패턴 형성용의 박막(30) 상에 크롬과 질소를 함유하는 크롬 질화물(CrN)을 형성하였다. 다음으로, 제3 챔버 내를 소정의 진공도로 한 상태에서, 아르곤(Ar) 가스와 메탄(CH₄) 가스의 혼합 가스를 도입하고, 크롬을 포함하는 제3 스퍼터 타깃을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해 CrN 상에 크롬과 탄소를 함유하는 크롬 탄화물(CrC)을 형성하였다. 마지막으로, 제4 챔버 내를 소정의 진공도로 한 상태에서, 아르곤(Ar) 가스와 메탄(CH₄) 가스의 혼합 가스와 질소(N₂) 가스와 산소(O₂) 가스의 혼합 가스를 도입하고, 크롬을 포함하는 제4 스퍼터 타깃을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해 CrC 상에 크롬과 탄소와 산소와 질소를 함유

하는 크롬탄화산화질화물(CrCON)을 형성하였다. 이상과 같이, 패턴 형성용의 박막(30) 상에, CrN층과 CrC층과 CrCON층의 적층 구조의 에칭 마스크막(40)을 형성하였다.

[0193] 이와 같이 하여, 투광성 기판(20) 상에, 패턴 형성용의 박막(30)과 에칭 마스크막(40)이 형성된 마스크 블랭크(10)를 얻었다.

[0194] 다른 합성 석영 기판(약 152mm×약 152mm)의 주표면 상에 실시예 1의 패턴 형성용의 박막을 성막하고, 상기 실시예 1과 동일한 성막 조건에서 다른 패턴 형성용의 박막을 형성하였다. 다음으로, 그 다른 합성 석영 기판 상의 패턴 형성용의 박막에 대하여, X선 광전자 분광 분석을 행하였다. 이 X선 광전자 분광 분석에서는, 패턴 형성용의 박막의 내부 영역에 대하여 X선(AlK α 선: 1486eV)을 조사하여 그 패턴 형성용의 박막으로부터 방출되는 광전자의 강도를 측정하고, Ar 가스 스퍼터링으로 전압을 2.0kV로 하고, 약 5nm/분(SiO $_2$ 환산)의 스퍼터 레이트로 패턴 형성용의 박막의 내부 영역을 파 들어가고, 파 들어간 영역의 내부 영역에 대하여 X선을 조사하여 그 영역으로부터 방출되는 광전자의 강도를 측정한다고 하는 스텝을 반복함으로써, 패턴 형성용의 박막의 내부 영역의 각 깊이에 있어서의 Ti2p 내로우 스펙트럼을 각각 취득하였다(이후의 실시예 2, 비교예 1, 2도 마찬가지임).

[0195] 도 5는 본 발명의 각 실시예 및 각 비교예에 관한 다른 합성 석영 기판 상의 패턴 형성용의 박막에 대하여 X선 광전자 분광 분석을 각각 행한 결과(Ti2p 내로우 스펙트럼)를 도시하는 도면이다. 도 5에 도시된 각 내로우 스펙트럼은, 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 관한 다른 합성 석영 기판 상의 패턴 형성용의 박막의 소정의 깊이 위치(내부 영역의 막 두께 방향에서 거의 중앙에 해당하는 깊이 위치)에 있어서 취득된 것이다. 도 5에 도시된 값으로부터 구해지는 바와 같이, 실시예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_N/P_T 는 1.97이며, 1.52보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다(상술한 바와 같이, 결합 에너지가 455eV에서의 광전자 강도를 P_N , 결합 에너지가 454eV에서의 광전자 강도를 P_T 로 하고 있다. 이하에 있어서도 마찬가지임).

[0196] 또한, 실시예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_{NU}/P_{TU} 는 1.25이며, 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다(상술한 바와 같이, 결합 에너지가 461eV에서의 광전자 강도를 P_{NU} , 결합 에너지가 460eV에서의 광전자 강도를 P_{TU} 로 하고 있다. 이하에 있어서도 마찬가지임).

[0197] 또한, 실시예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, $(P_N+P_0)/P_T$ 는 4.06이며, 3.15보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다(상술한 바와 같이, 결합 에너지가 456.9eV에서의 광전자 강도를 P_0 로 하고 있다. 이하에 있어서도 마찬가지임).

[0198] 또한, 실시예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, $(P_T+P_0)/P_N$ 은 1.56이며, 1.74 미만의 관계를 충족하는 것이었다.

[0199] 또한, 실시예 1에 있어서, 내부 영역에 있어서의 그 밖의 깊이 위치에서의 각 Ti2p 내로우 스펙트럼도 상술한 각 비율을 모두 충족하였다.

[0200] <투과율 및 위상차의 측정>

[0201] 실시예 1의 마스크 블랭크(10)의 패턴 형성용의 박막(30)의 표면에 대하여, 레이저텍사체의 MPM-100에 의해 투과율(파장: 365nm), 위상차(파장: 365nm)를 측정하였다. 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율, 위상차의 측정에는, 상술한 다른 합성 석영 유리 기판의 주표면 상에 다른 패턴 형성용의 박막이 성막된 박막 구비 기판을 사용하였다(이후의 실시예 2, 비교예 1, 2에 있어서도 마찬가지임). 그 결과, 실시예 1에 있어서의 다른 패턴 형성용의 박막(패턴 형성용의 박막(30))의 투과율은 6%이며, 위상차는 180도였다.

[0202] <전사용 마스크(100) 및 그 제조 방법>

[0203] 상술한 바와 같이 하여 제조된 실시예 1의 마스크 블랭크(10)를 사용하여 전사용 마스크(100)를 제조하였다. 먼저, 이 마스크 블랭크(10)의 에칭 마스크막(40) 상에, 레지스트 도포 장치를 사용하여 포토레지스트막을 도포하였다.

[0204] 그 후, 가열·냉각 공정을 거쳐, 포토레지스트막을 형성하였다.

[0205] 그 후, 레이저 묘화 장치를 사용하여 포토레지스트막을 묘화하고, 현상·린스 공정을 거쳐, 에칭 마스크막(40)

상에, 홀 직경이 1.5 μ m인 홀 패턴의 레지스트막 패턴을 형성하였다.

- [0206] 그 후, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 크롬 에칭액에 의해 에칭 마스크막(40)을 습식 에칭하여, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 형성하였다.
- [0207] 그 후, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 마스크로 하여, 불화수소암모늄과 과산화수소의 혼합액을 순수로 희석한 티타늄 실리사이드 에칭액에 의해 패턴 형성용의 박막(30)을 습식 에칭하여, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)을 형성하였다.
- [0208] 그 후, 레지스트막 패턴을 박리하였다.
- [0209] 그 후, 레지스트 도포 장치를 사용하여, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 덮도록, 포토레지스트막을 도포하였다.
- [0210] 그 후, 가열·냉각 공정을 거쳐, 포토레지스트막을 형성하였다.
- [0211] 그 후, 레이저 묘화 장치를 사용하여 포토레지스트막을 묘화하고, 현상·린스 공정을 거쳐, 제1 에칭 마스크막 패턴(40a) 상에, 차광대를 형성하기 위한 제2 레지스트막 패턴(60)을 형성하였다.
- [0212] 그 후, 제2 레지스트막 패턴(60)을 마스크로 하여, 질산제2세륨암모늄과 과염소산을 포함하는 크롬 에칭액에 의해, 전사용 패턴 형성 영역에 형성된 제1 에칭 마스크막 패턴(40a)을 습식 에칭하였다.
- [0213] 그 후, 제2 레지스트막 패턴(60)을 박리하였다.
- [0214] 이와 같이 하여, 투광성 기관(20) 상에, 전사용 패턴 형성 영역에 홀 직경이 1.5 μ m인 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과 에칭 마스크막 패턴(40b)의 적층 구조를 포함하는 차광대가 형성된 실시예 1의 전사용 마스크(100)를 얻었다.
- [0215] <전사용 마스크(100)의 단면 형상>
- [0216] 얻어진 전사용 마스크(100)의 단면을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다.
- [0217] 실시예 1의 전사용 마스크(100)의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 수직에 가까운 단면 형상을 갖고 있었다. 따라서, 실시예 1의 전사용 마스크(100)에 형성된 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상을 갖고 있었다.
- [0218] 이상의 것으로부터, 실시예 1의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 표시 장치용의 기관 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 2.0 μ m 미만의 미세 패턴을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사할 수 있다고 할 수 있다.
- [0219] <내광성·내약성>
- [0220] 투광성 기관(20) 상에, 실시예 1의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하였다. 이 실시예 1의 시료의 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여, 파장 365nm의 자외선을 포함하는 메탈 할라이드 광원의 광을 함께 조사량 10kJ/cm²가 되도록 조사하였다. 소정의 자외선의 조사의 전후에서 투과율을 측정하고, 투과율의 변화[(자외선 조사 후의 투과율)-(자외선 조사 전의 투과율)]를 산출함으로써, 패턴 형성용의 박막(30)의 내광성을 평가하였다. 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 측정하였다.
- [0221] 실시예 1에 있어서는, 자외선 조사 전후의 투과율의 변화는, 0.09%(0.09포인트)로 양호하였다. 이상으로부터, 실시예 1의 패턴 형성용의 박막은, 실용상 충분히 내광성이 높은 막임을 알 수 있었다.
- [0222] 투광성 기관(20) 상에, 실시예 1의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하였다. 이 실시예 1의 시료의 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여, 황산과 과산화수소수의 혼합액에 의한 SPM 세정(세정 시간: 5분)과, 암모니아와 과산화수소와 물의 혼합액에 의한 SC-1 세정(세정 시간: 5분)을 1사이클로 하여, 5사이클의 세정 시험을 행하고, 패턴 형성용의 박막(30)의 내약성을 평가하였다.
- [0223] 패턴 형성용의 박막(30)의 내약성은, 세정 시험을 행하기 전과 행한 후의 파장 200nm 내지 500nm의 범위에서의 반사율 스펙트럼을 측정하고, 반사율이 아래로 블록해지는 최저 반사율에 대응하는 파장(보텀 피크 파장)의 변화량에 의해 평가하였다.
- [0224] 내약성 평가의 결과, 티타늄 실리사이드계의 패턴 형성용의 박막을 갖는 실시예 1에 있어서는, 세정 1사이클당의 보텀 피크 파장의 변화량은 단파장측으로 1.0nm 이하로 작아, 내약성은 양호하였다.

- [0225] 이상에 의해, 실시예 1의 패턴 형성용의 박막은, 원하는 광학 특성(투과율, 위상차)을 충족하면서, 높은 내광성(내약성), 높은 에칭 레이트, 양호한 단면 형상을 모두 겸비한, 지금까지는 없었던 우수한 것인 것이 명백해졌다.
- [0226] (실시예 2)
- [0227] 실시예 2의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30)을 하기와 같이 한 것 이외는, 실시예 1의 마스크 블랭크(10)와 마찬가지로의 수순으로 제조되었다.
- [0228] 실시예 2의 패턴 형성용의 박막(30)의 형성 방법은 이하와 같다.
- [0229] 투광성 기관(20)의 주표면 상에 패턴 형성용의 박막(30)을 형성하기 위해, 먼저, 제1 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스와, 질소(N₂) 가스로 구성되는 혼합 가스를 도입하였다. 그리고, 티타늄과 규소를 포함하는 제1 스퍼터 타겟(티타늄:규소=1:2)을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 투광성 기관(20)의 주표면 상에 티타늄과 규소와 질소를 함유하는 티타늄 실리사이드의 질화물을 퇴적시켰다. 이와 같이 하여, 티타늄 실리사이드의 질화물을 재료로 하는 막 두께 130nm의 패턴 형성용의 박막(30)(Ti:Si:N:O=15.4:31.6:50.9:2.1원자%비)을 성막하였다.
- [0230] 그 후, 실시예 1과 마찬가지로, 에칭 마스크막(40)을 성막하였다.
- [0231] 그리고, 다른 합성 석영 기관의 주표면 상에, 상기 실시예 2와 동일한 성막 조건에서 다른 패턴 형성용의 박막을 형성하였다. 다음으로, 이 다른 합성 석영 기관 상의 패턴 형성용의 박막에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로, X선 광전자 분광 분석을 행하였다.
- [0232] 도 5에 도시된 값으로부터 구해지는 바와 같이, 실시예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_N/P_T는 1.77이며, 1.52보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다.
- [0233] 또한, 실시예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_{Nu}/P_{Tu}는 1.14이며, 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다.
- [0234] 또한, 실시예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, (P_N+P_O)/P_T는 3.75이며, 3.15보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다.
- [0235] 또한, 실시예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, (P_T+P_O)/P_N은 1.68이며, 1.74 미만의 관계를 충족하는 것이었다.
- [0236] 또한, 실시예 2에 있어서, 내부 영역에 있어서의 그 밖의 깊이 위치에서의 각 Ti2p 내로우 스펙트럼도 상술한 각 비율을 모두 충족하였다.
- [0237] <투과율 및 위상차의 측정>
- [0238] 실시예 2의 마스크 블랭크(10)의 패턴 형성용의 박막(30)의 표면에 대하여, 레이저텍사제의 MPM-100에 의해 투과율(파장: 365nm), 위상차(파장: 365nm)를 측정하였다. 그 결과, 실시예 2에 있어서의 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율은 14%이며, 위상차는 180도였다.
- [0239] <전사용 마스크(100) 및 그 제조 방법>
- [0240] 상술한 바와 같이 하여 제조된 실시예 2의 마스크 블랭크(10)를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 전사용 마스크(100)를 제조하여, 투광성 기관(20) 상에, 전사용 패턴 형성 영역에 홀 직경이 1.5 μ m인 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과 에칭 마스크막 패턴(40b)의 적층 구조를 포함하는 차광대가 형성된 실시예 2의 전사용 마스크(100)를 얻었다.
- [0241] <전사용 마스크(100)의 단면 형상>
- [0242] 얻어진 전사용 마스크(100)의 단면을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다.
- [0243] 실시예 2의 전사용 마스크(100)의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 수직에 가까운 단면 형상을 갖고 있었다. 따라서, 실시예 2의 전사용 마스크(100)에 형성된 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상을 갖고 있었다.
- [0244] 이상의 것으로부터, 실시예 2의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 표시 장치용의

기관 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 2.0 μ m 미만의 미세 패턴을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사할 수 있다고 할 수 있다.

- [0245] <내광성·내약성>
- [0246] 투광성 기관(20) 상에, 실시예 2의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하였다. 이 실시예 2의 시료의 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여, 파장 365nm의 자외선을 포함하는 메탈 할라이드 광원의 광을 함께 조사량 10kJ/cm²가 되도록 조사하였다. 소정의 자외선의 조사의 전후에서 투과율을 측정하고, 투과율의 변화[(자외선 조사 후의 투과율)-(자외선 조사 전의 투과율)]를 산출함으로써, 패턴 형성용의 박막(30)의 내광성을 평가하였다. 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 측정하였다.
- [0247] 실시예 2에 있어서는, 자외선 조사 전후의 투과율의 변화는, 0.34%(0.34포인트)로 양호하였다. 이상으로부터, 실시예 2의 패턴 형성용의 박막은, 실용상 충분히 내광성이 높은 막임을 알 수 있었다.
- [0248] 또한, 투광성 기관(20) 상에, 실시예 2의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하여, 실시예 1과 마찬가지로, 패턴 형성용의 박막(30)의 내약성을 평가하였다.
- [0249] 내약성 평가의 결과, 티타늄 실리사이드계의 패턴 형성용의 박막을 갖는 실시예 2에 있어서는, 세정 1사이클당의 보텀 피크 파장의 변화량은 단파장측으로 1.0nm 이하로 작아, 내약성은 양호하였다.
- [0250] 이상에 의해, 실시예 2의 패턴 형성용의 박막은, 원하는 광학 특성(투과율, 위상차)을 충족하면서, 높은 내광성(내약성), 높은 에칭 레이트, 양호한 단면 형상을 모두 겸비한, 지금까지는 없었던 우수한 것이 명백해졌다.
- [0251] (실시예 3)
- [0252] 실시예 3의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30)을 하기와 같이 한 것 이외는, 실시예 1의 마스크 블랭크(10)와 마찬가지로의 수순으로 제조되었다.
- [0253] 실시예 3의 패턴 형성용의 박막(30)의 형성 방법은 이하와 같다.
- [0254] 투광성 기관(20)의 주표면 상에 패턴 형성용의 박막(30)을 형성하기 위해, 먼저, 제1 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스와, 질소(N₂) 가스로 구성되는 혼합 가스를 도입하였다. 그리고, 티타늄과 규소를 포함하는 제1 스퍼터 타겟(티타늄:규소=1:3)을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 투광성 기관(20)의 주표면 상에 티타늄과 규소와 질소를 함유하는 티타늄 실리사이드의 질화물을 퇴적시켰다. 이와 같이 하여, 티타늄 실리사이드의 질화물을 재료로 하는 막 두께 131nm의 패턴 형성용의 박막(30)(Ti:Si:N:O=10.7:34.9:50.3:4.1원자%비)을 성막하였다.
- [0255] 그 후, 실시예 1과 마찬가지로, 에칭 마스크막(40)을 성막하였다.
- [0256] 그리고, 다른 합성 석영 기관의 주표면 상에, 상기 실시예 3과 동일한 성막 조건에서 다른 패턴 형성용의 박막을 형성하였다. 다음으로, 이 다른 합성 석영 기관 상의 패턴 형성용의 박막에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로, X선 광전자 분광 분석을 행하였다.
- [0257] 도 6에 도시된 값으로부터 구해지는 바와 같이, 실시예 3의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_N/P_T는 1.57이며, 1.52보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다.
- [0258] 또한, 실시예 3의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_N/P_{Ti}는 1.13이며, 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다.
- [0259] 또한, 실시예 3의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, (P_N+P_O)/P_T는 3.81이며, 3.15보다도 큰 관계를 충족하는 것이었다.
- [0260] 또한, 실시예 3에 있어서, 내부 영역에 있어서의 그 밖의 깊이 위치에서의 각 Ti2p 내로우 스펙트럼도 상술한 각 비율을 모두 충족하였다.
- [0261] <투과율 및 위상차의 측정>
- [0262] 실시예 3의 마스크 블랭크(10)의 패턴 형성용의 박막(30)의 표면에 대하여, 레이저텍사체의 MPM-100에 의해 투과율(파장: 365nm), 위상차(파장: 365nm)를 측정하였다. 그 결과, 실시예 3에 있어서의 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율은 18%이며, 위상차는 180도였다.

- [0263] <전사용 마스크(100) 및 그 제조 방법>
- [0264] 상술한 바와 같이 하여 제조된 실시예 3의 마스크 블랭크(10)를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 전사용 마스크(100)를 제조하여, 투광성 기관(20) 상에, 전사용 패턴 형성 영역에 홀 직경이 1.5 μm 인 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과 에칭 마스크막 패턴(40b)의 적층 구조를 포함하는 차광대가 형성된 실시예 3의 전사용 마스크(100)를 얻었다.
- [0265] <전사용 마스크(100)의 단면 형상>
- [0266] 얻어진 전사용 마스크(100)의 단면을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다.
- [0267] 실시예 3의 전사용 마스크(100)의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 수직에 가까운 단면 형상을 갖고 있었다. 따라서, 실시예 3의 전사용 마스크(100)에 형성된 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상을 갖고 있었다.
- [0268] 이상의 것으로부터, 실시예 3의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 표시 장치용의 기관 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 2.0 μm 미만의 미세 패턴을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사할 수 있다고 할 수 있다.
- [0269] <내광성·내약성>
- [0270] 투광성 기관(20) 상에, 실시예 3의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하였다. 이 실시예 3의 시료의 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여, 파장 365nm의 자외선을 포함하는 메탈 할라이드 광원에 의해 합계 조사량 10kJ/cm²가 되도록, 조사하였다. 소정의 자외선의 조사의 전후에서 투과율을 측정하고, 투과율의 변화[(자외선 조사 후의 투과율)-(자외선 조사 전의 투과율)]를 산출함으로써, 패턴 형성용의 박막(30)의 내광성을 평가하였다. 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 측정하였다.
- [0271] 실시예 3에 있어서는, 자외선 조사 전후의 투과율의 변화는, 0.36%(0.36포인트)로 양호하였다. 이상으로부터, 실시예 3의 패턴 형성용의 박막은, 실용상 충분히 내광성이 높은 막임을 알 수 있었다.
- [0272] 또한, 투광성 기관(20) 상에, 실시예 3의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하여, 실시예 1과 마찬가지로, 패턴 형성용의 박막(30)의 내약성을 평가하였다.
- [0273] 내약성 평가의 결과, 티타늄 실리사이드계의 패턴 형성용의 박막을 갖는 실시예 3에 있어서는, 세정 사이클당의 보텀 피크 파장의 변화량은 단파장측으로 1.0nm 이하로 작아, 내약성은 양호하였다.
- [0274] 이상에 의해, 실시예 3의 패턴 형성용의 박막은, 원하는 광학 특성(투과율, 위상차)을 충족하면서, 높은 내광성(내약성), 높은 에칭 레이트, 양호한 단면 형상을 모두 겸비한, 지금까지는 없었던 우수한 것이 명백해졌다.
- [0275] (비교예 1)
- [0276] 비교예 1의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30)을 하기와 같이 한 것 이외는, 실시예 1의 마스크 블랭크(10)와 마찬가지로의 수순으로 제조되었다.
- [0277] 비교예 1의 패턴 형성용의 박막(30)의 형성 방법은 이하와 같다.
- [0278] 투광성 기관(20)의 주표면 상에 패턴 형성용의 박막(30)을 형성하기 위해, 먼저, 제1 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스와, 질소(N₂) 가스로 구성되는 혼합 가스를 도입하였다. 그리고, 티타늄과 규소를 포함하는 제1 스퍼터 타겟(티타늄:규소=1:3)을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 투광성 기관(20)의 주표면 상에 티타늄과 규소와 질소를 함유하는 티타늄 실리사이드의 질화물을 퇴적시켰다. 이와 같이 하여, 티타늄 실리사이드의 질화물을 재료로 하는 막 두께 130nm의 패턴 형성용의 박막(30)(Ti:Si:N:O=11.7:35.5:51.0:1.8원자%비)을 성막하였다.
- [0279] 그 후, 실시예 1과 마찬가지로, 에칭 마스크막(40)을 성막하였다.
- [0280] 그리고, 다른 합성 석영 기관의 주표면 상에, 상기 비교예 1과 동일한 성막 조건에서 다른 패턴 형성용의 박막을 형성하였다. 다음으로, 이 다른 합성 석영 기관 상의 패턴 형성용의 박막에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로, X선 광전자 분광 분석을 행하였다.
- [0281] 도 5에 도시된 값으로부터 구해지는 바와 같이, 비교예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_N/P_T는

1.52이며, 1.52보다도 큰 관계를 충족하는 것은 아니었다.

- [0282] 또한, 비교예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_{NU}/P_{TU} 는 1.10이며, 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것은 아니었다.
- [0283] 또한, 비교예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, $(P_N+P_O)/P_T$ 는 3.15이며, 3.15보다도 큰 관계를 충족하는 것은 아니었다.
- [0284] 또한, 비교예 1의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, $(P_T+P_O)/P_N$ 은 1.74이며, 1.74 미만의 관계를 충족하는 것은 아니었다.
- [0285] <투과율 및 위상차의 측정>
- [0286] 비교예 1의 마스크 블랭크(10)의 패턴 형성용의 박막(30)의 표면에 대하여, 레이저텍사제의 MPM-100에 의해 투과율(파장: 365nm), 위상차(파장: 365nm)를 측정하였다. 그 결과, 비교예 1에 있어서의 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율은 23%이며, 위상차는 180도였다.
- [0287] <전사용 마스크(100) 및 그 제조 방법>
- [0288] 상술한 바와 같이 하여 제조된 비교예 1의 마스크 블랭크(10)를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 전사용 마스크(100)를 제조하여, 투광성 기관(20) 상에, 전사용 패턴 형성 영역에 홀 직경이 1.5 μ m인 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과 에칭 마스크막 패턴(40b)의 적층 구조를 포함하는 차광대가 형성된 비교예 1의 전사용 마스크(100)를 얻었다.
- [0289] <전사용 마스크(100)의 단면 형상>
- [0290] 얻어진 전사용 마스크(100)의 단면을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다.
- [0291] 비교예 1의 전사용 마스크(100)의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 수직에 가까운 단면 형상을 갖고 있었다. 따라서, 비교예 1의 전사용 마스크(100)에 형성된 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상을 갖고 있었다.
- [0292] 이상의 것으로부터, 비교예 1의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 표시 장치용의 기관 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 2.0 μ m 미만의 미세 패턴을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사할 수 있다고 할 수 있다.
- [0293] <내광성·내약성>
- [0294] 투광성 기관(20) 상에, 비교예 1의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하였다. 이 비교예 1의 시료의 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여, 파장 365nm의 자외선을 포함하는 메탈 할라이드 광원의 광을 함께 조사량 10kJ/cm²가 되도록 조사하였다. 소정의 자외선의 조사의 전후에서 투과율을 측정하고, 투과율의 변화[(자외선 조사 후의 투과율)-(자외선 조사 전의 투과율)]를 산출함으로써, 패턴 형성용의 박막(30)의 내광성을 평가하였다. 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 측정하였다.
- [0295] 비교예 1에 있어서는, 자외선 조사 전후의 투과율의 변화는, 2.00%(2.00포인트)가 되어, 허용 범위 외였다. 이상으로부터, 비교예 1의 패턴 형성용의 박막은, 실용상 충분한 내광성을 갖고 있지 않음을 알 수 있었다.
- [0296] 또한, 투광성 기관(20) 상에, 비교예 1의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하여, 실시예 1과 마찬가지로, 패턴 형성용의 박막(30)의 내약성을 평가하였다.
- [0297] 내약성 평가의 결과, 티타늄 실리사이드계의 패턴 형성용의 박막을 갖는 비교예 1에 있어서는, 세정 1사이클당의 보텀 피크 파장의 변화량은 단파장측으로 1.0nm 이하로 작아, 내약성은 충분하였다.
- [0298] 이와 같이, 비교예 1의 패턴 형성용의 박막은, 내광성에 있어서 충분한 성능을 갖는 것은 아니었다.
- [0299] (비교예 2)
- [0300] 비교예 2의 마스크 블랭크(10)는, 패턴 형성용의 박막(30)을 하기와 같이 한 것 이외는, 실시예 1의 마스크 블랭크(10)와 마찬가지로의 수순으로 제조되었다.
- [0301] 비교예 2의 패턴 형성용의 박막(30)의 형성 방법은 이하와 같다.

- [0302] 투광성 기관(20)의 주표면 상에 패턴 형성용의 박막(30)을 형성하기 위해, 먼저, 제1 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스와, 질소(N₂) 가스로 구성되는 혼합 가스를 도입하였다. 그리고, 티타늄과 규소를 포함하는 제1 스퍼터 타겟(티타늄:규소=1:4)을 사용하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 투광성 기관(20)의 주표면 상에 티타늄과 규소와 질소를 함유하는 티타늄 실리사이드의 질화물을 퇴적시켰다. 이와 같이 하여, 티타늄 실리사이드의 질화물을 재료로 하는 막 두께 186nm의 패턴 형성용의 박막(30)(Ti:Si:N:O=7.6:33.6:40.6:18.2원자%비)을 성막하였다. 박막(30)의 산소 함유량이 많은 것은, 의도적으로 도입한 산소 성분이 아니라, 성막 장치 내의 잔류 수분이나 흡착된 반입 수분에 기인하고 있다.
- [0303] 그 후, 실시예 1과 마찬가지로, 에칭 마스크막(40)을 성막하였다.
- [0304] 그리고, 다른 합성 석영 기관의 주표면 상에, 상기 비교예 2와 동일한 성막 조건에서 다른 패턴 형성용의 박막을 형성하였다. 다음으로, 이 다른 합성 석영 기관 상의 패턴 형성용의 박막에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로, X선 광전자 분광 분석을 행하였다.
- [0305] 도 5에 도시된 값으로부터 구해지는 바와 같이, 비교예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_N/P_T는 1.37이며, 1.52보다도 큰 관계를 충족하는 것은 아니었다.
- [0306] 또한, 비교예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, P_{Nu}/P_{Tu}는 1.06이며, 1.10보다도 큰 관계를 충족하는 것은 아니었다.
- [0307] 또한, 비교예 2의 Ti2p의 내로우 스펙트럼에 있어서, (P_T+P_O)/P_N은 2.32이며, 1.74 미만의 관계를 충족하는 것은 아니었다.
- [0308] <투과율 및 위상차의 측정>
- [0309] 비교예 2의 마스크 블랭크(10)의 패턴 형성용의 박막(30)의 표면에 대하여, 레이저텍사체의 MPM-100에 의해 투과율(파장: 365nm), 위상차(파장: 365nm)를 측정하였다. 그 결과, 비교예 2에 있어서의 패턴 형성용의 박막(30)의 투과율은 57%이며, 위상차는 180도였다.
- [0310] <전사용 마스크(100) 및 그 제조 방법>
- [0311] 상술한 바와 같이 하여 제조된 비교예 2의 마스크 블랭크(10)를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 전사용 마스크(100)를 제조하고, 투광성 기관(20) 상에, 전사용 패턴 형성 영역에 홀 직경이 1.5 μ m인 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과, 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)과 에칭 마스크막 패턴(40b)의 적층 구조를 포함하는 차광대가 형성된 비교예 2의 전사용 마스크(100)를 얻었다.
- [0312] <전사용 마스크(100)의 단면 형상>
- [0313] 얻어진 전사용 마스크(100)의 단면을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하였다.
- [0314] 비교예 2의 전사용 마스크(100)의 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 투광성 기관(20)과의 경계 부분이 과잉으로 에칭되어 있는 단면 형상을 갖고 있었다. 따라서, 비교예 2의 전사용 마스크(100)에 형성된 패턴 형성용의 박막 패턴(30a)은, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상이 아니었다.
- [0315] 이상의 것으로부터, 비교예 2의 전사용 마스크(100)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 표시 장치용의 기관 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 2.0 μ m 미만의 미세 패턴을 포함하는 전사용 패턴을 고정밀도로 전사하는 것이 곤란하다고 할 수 있다.
- [0316] <내광성·내약성>
- [0317] 투광성 기관(20) 상에, 비교예 2의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하였다. 이 비교예 2의 시료의 패턴 형성용의 박막(30)에 대하여, 파장 365nm의 자외선을 포함하는 메탈 할라이드 광원의 광을 합계 조사량 10kJ/cm²가 되도록 조사하였다. 소정의 자외선의 조사의 전후에서 투과율을 측정하고, 투과율의 변화[(자외선 조사 후의 투과율)-(자외선 조사 전의 투과율)]를 산출함으로써, 패턴 형성용의 박막(30)의 내광성을 평가하였다. 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 측정하였다.
- [0318] 비교예 2에 있어서는, 자외선 조사 전후의 투과율의 변화는, 2.55%(2.55포인트)가 되어, 허용 범위 외였다. 이상으로부터, 비교예 2의 패턴 형성용의 박막은, 실용상 충분한 내광성을 갖고 있지 않음을 알 수 있었다.

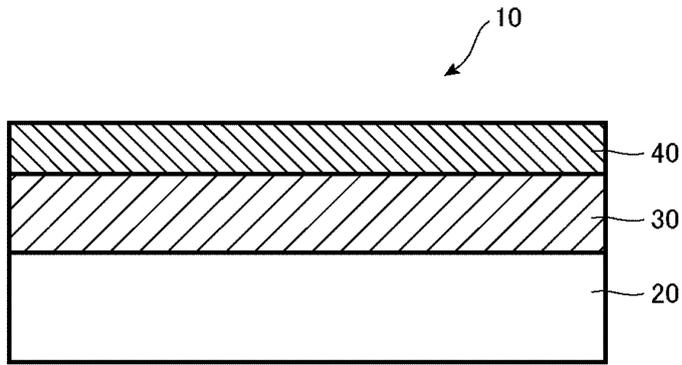
- [0319] 또한, 투광성 기관(20) 상에, 비교예 2의 마스크 블랭크(10)에서 사용한 패턴 형성용의 박막(30)을 형성한 시료를 준비하여, 실시예 1과 마찬가지로, 패턴 형성용의 박막(30)의 내약성을 평가하였다.
- [0320] 내약성 평가의 결과, 산소를 8% 이상 포함하는 티타늄 실리사이드계의 패턴 형성용의 박막을 갖는 비교예 2에 있어서는, 세정 1사이클당의 보텀 피크 파장의 변화량은 단파장측으로 1.0nm 이상으로 커서, 내약성도 충분하지 않았다.
- [0321] 이와 같이, 비교예 2의 패턴 형성용의 박막은, 내광성이나 내약성에 있어서 충분한 성능을 갖는 것은 아니었다.
- [0322] 상술한 실시예에서는, 표시 장치 제조용의 전사용 마스크(100), 및 표시 장치 제조용의 전사용 마스크(100)를 제조하기 위한 마스크 블랭크(10)의 예를 설명하였지만, 이것에 한정되지는 않는다. 본 발명의 마스크 블랭크(10) 및/또는 전사용 마스크(100)는, 반도체 장치 제조용, MEMS 제조용, 및 프린트 기관 제조용 등에도 적용할 수 있다. 또한, 패턴 형성용의 박막(30)으로서 차광막을 갖는 바이너리 마스크 블랭크, 및 차광막 패턴을 갖는 바이너리 마스크에 있어서도, 본 발명을 적용하는 것이 가능하다.
- [0323] 또한, 상술한 실시예에서는, 투광성 기관(20)의 사이즈가, 1214사이즈(1220mm×1400mm×13mm)인 예를 설명하였지만, 이것에 한정되지는 않는다. 표시 장치 제조용의 마스크 블랭크(10)의 경우, 대형(Large Size)의 투광성 기관(20)이 사용되고, 해당 투광성 기관(20)의 사이즈는, 주표면의 한 변의 길이가, 300mm 이상이다. 표시 장치 제조용의 마스크 블랭크(10)에 사용하는 투광성 기관(20)의 사이즈는, 예를 들어 330mm×450mm 이상 2280mm×3130mm 이하이다.
- [0324] 또한, 반도체 장치 제조용, MEMS 제조용, 프린트 기관 제조용의 마스크 블랭크(10)의 경우, 소형(Small Size)의 투광성 기관(20)이 사용되고, 해당 투광성 기관(20)의 사이즈는, 한 변의 길이가 9인치 이하이다. 상기 용도의 마스크 블랭크(10)에 사용하는 투광성 기관(20)의 사이즈는, 예를 들어 63.1mm×63.1mm 이상 228.6mm×228.6mm 이하이다. 통상, 반도체 장치 제조용 및 MEMS 제조용의 전사용 마스크(100)를 위한 투광성 기관(20)으로서는, 6025사이즈(152mm×152mm) 또는 5009사이즈(126.6mm×126.6mm)가 사용된다. 또한, 통상, 프린트 기관 제조용의 전사용 마스크(100)를 위한 투광성 기관(20)으로서는, 7012사이즈(177.4mm×177.4mm) 또는 9012사이즈(228.6mm×228.6mm)가 사용된다.

부호의 설명

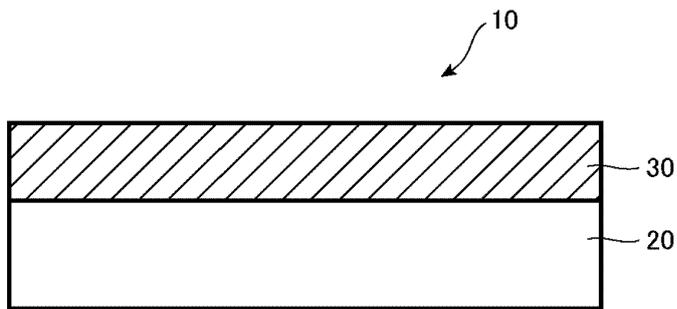
- [0325] 10: 마스크 블랭크
- 20: 투광성 기관
- 30: 패턴 형성용의 박막
- 30a: 박막 패턴
- 40: 에칭 마스크막
- 40a: 제1 에칭 마스크막 패턴
- 40b: 제2 에칭 마스크막 패턴
- 50: 제1 레지스트막 패턴
- 60: 제2 레지스트막 패턴
- 100: 전사용 마스크

도면

도면1

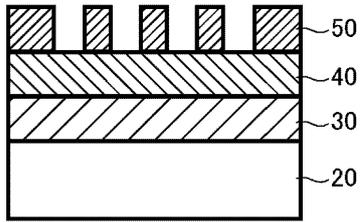


도면2

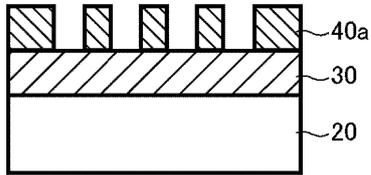


도면3

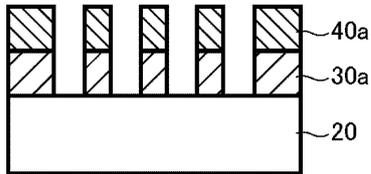
(a)



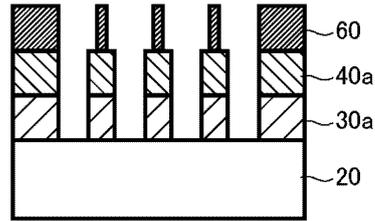
(b)



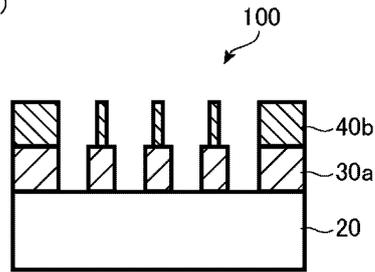
(c)



(d)

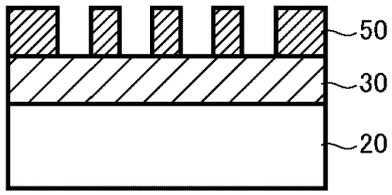


(e)

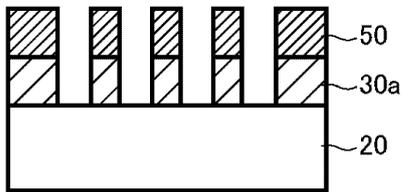


도면4

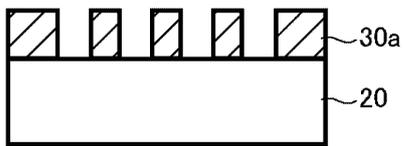
(a)



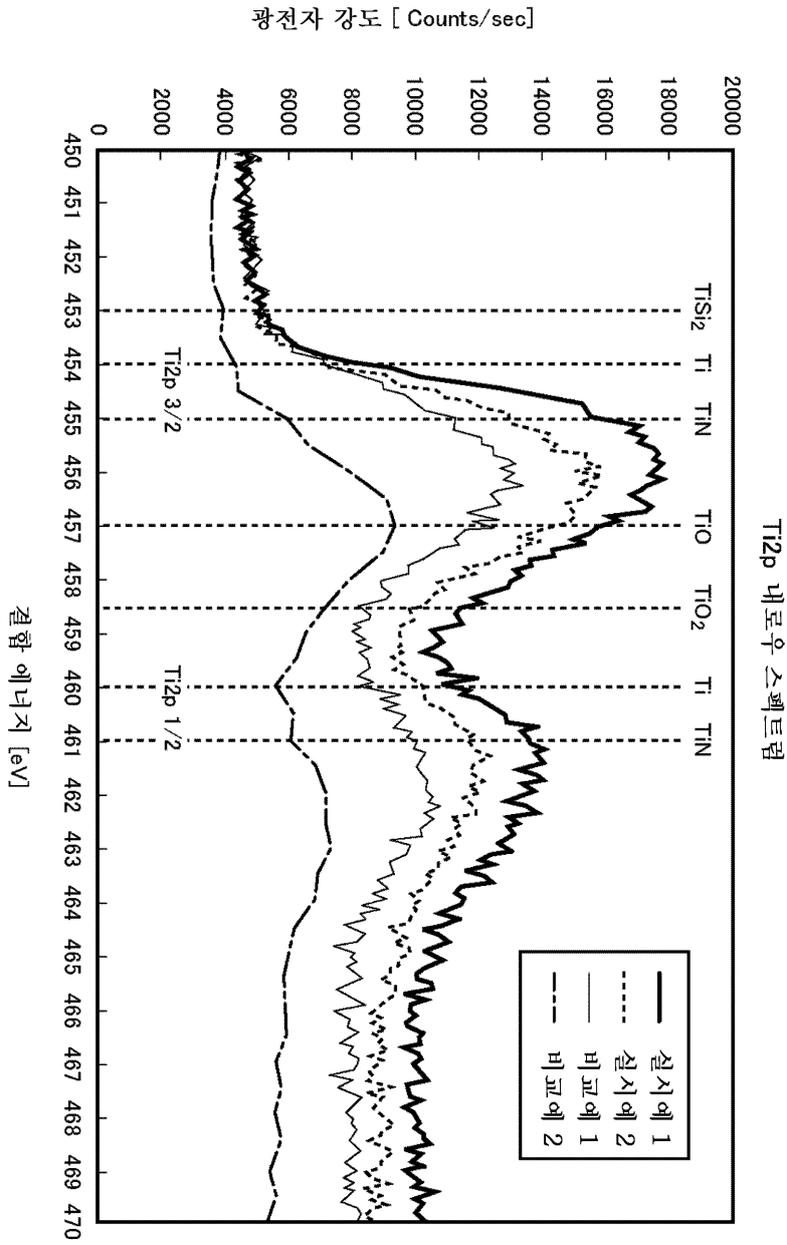
(b)



(c)



도면5



도면6

