

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5201762号  
(P5201762)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl. F I  
G03F 1/00 (2012.01) G03F 1/00 Z

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-23432 (P2011-23432)	(73) 特許権者	000113263 H O Y A 株式会社 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号
(22) 出願日	平成23年2月6日 (2011.2.6)	(74) 代理人	100113343 弁理士 大塚 武史
(62) 分割の表示	特願2006-49425 (P2006-49425) の分割	(72) 発明者	三井 勝 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内
原出願日	平成18年2月25日 (2006.2.25)	(72) 発明者	佐野 道明 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内
(65) 公開番号	特開2011-90344 (P2011-90344A)	審査官	赤尾 隼人
(43) 公開日	平成23年5月6日 (2011.5.6)		
審査請求日	平成23年2月8日 (2011.2.8)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-54352 (P2005-54352)		
(32) 優先日	平成17年2月28日 (2005.2.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グレートンマスク及びグレートンマスクの製造方法、並びにパターン転写方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遮光部、透光部及び半透光部からなるパターンを有するグレートンマスクであって、二種類の膜厚をもつレジストパターンを形成するためのグレートンマスクにおいて、

透明基板上に形成された遮光膜パターンと半透光膜パターンを有し、前記遮光部は、少なくとも前記遮光膜パターンの遮光膜により形成され、前記半透光部は、基板露出部に形成された半透光膜により形成され、

該グレートンマスクは、g線、h線、及びi線を含む光源を持つ露光装置によって露光されるものであり、かつ、前記半透光膜は、クロム(Cr)と窒素(N)を含む材料からなるとともに、前記i線から前記g線までの露光波長領域において、透過率変化が1.5%以下であることを特徴とするグレートンマスク。

10

【請求項 2】

前記グレートンマスクは薄膜トランジスタ基板製造用グレートンマスクであり、かつ、前記二種類の膜厚をもつレジストパターンは、前記薄膜トランジスタ基板のチャンネル部形成領域が、ソースドレイン形成領域より薄いレジストパターンであることを特徴とする請求項1に記載のグレートンマスク。

【請求項 3】

前記半透光膜は、前記i線に対する前記透光部の透過率を100%としたとき、20~60%の透過率を有するものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のグレートンマスク。

20

## 【請求項 4】

前記半透光膜は、前記遮光膜と同一のエッチング液によってウェットエッチングされるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のグレートーンマスク。

## 【請求項 5】

遮光部、透光部及び半透光部からなるパターンを有するグレートーンマスクであって、二種類の膜厚をもつレジストパターンを形成するためのグレートーンマスクの製造方法であって、

透明基板上に形成された遮光膜の上に、遮光部を形成するための第 1 のレジストパターンを形成する工程と、

前記第 1 のレジストパターンをマスクとして前記遮光膜をウェットエッチングして遮光膜パターンを形成し、残存した第 1 のレジストパターンを剥離する工程と、

前記遮光膜パターン上に半透光膜を形成し、その上に透光部を形成するための第 2 のレジストパターンを形成する工程と、

前記第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半透光膜をウェットエッチングして半透光膜パターンを形成し、残存した第 2 のレジストパターンを剥離する工程と、を有し、

該グレートーンマスクは、g 線、h 線、及び i 線を含む光源を持つ露光装置によって露光されるものであり、かつ、前記半透光膜は、クロム (Cr) と窒素 (N) を含む材料からなるとともに、前記 i 線から前記 g 線までの露光波長領域において、透過率変化が 1 . 5 % 以下であることを特徴とするグレートーンマスクの製造方法。

## 【請求項 6】

前記グレートーンマスクは薄膜トランジスタ基板製造用グレートーンマスクであり、かつ、前記二種類の膜厚をもつレジストパターンは、前記薄膜トランジスタ基板のチャンネル部形成領域が、ソースドレイン形成領域より薄いレジストパターンであることを特徴とする請求項 5 に記載のグレートーンマスクの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のグレートーンマスクを、g 線、h 線、及び i 線を含む光源を持つ露光装置によって露光することにより、前記パターンを被転写体へ転写することを特徴とするパターン転写方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶表示装置 (Liquid Crystal Display : 以下、LCD と呼ぶ) 等の製造に使用されるグレートーンマスクの製造方法及びグレートーンマスク並びにグレートーンマスクブランクに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、LCD の分野において、製造に必要なフォトマスク枚数を削減する方法が提案されている。即ち、薄膜トランジスタ液晶表示装置 (Thin Film Transistor Liquid Crystal Display : 以下、TFT-LCD と呼ぶ) は、CRT (陰極線管) に比較して、薄型にしやすく消費電力が低いという利点から、現在商品化が急速に進んでいる。TFT-LCD は、マトリックス状に配列された各画素に TFT が配列された構造の TFT 基板と、各画素に対応して、レッド、グリーン、及びブルーの画素パターンが配列されたカラーフィルタが液晶相の介在の下に重ね合わされた概略構造を有する。TFT-LCD では、製造工程数が多く、TFT 基板だけでも 5 ~ 6 枚のフォトマスクを用いて製造されていた。このような状況の下、TFT 基板の製造を 4 枚のフォトマスクを用いて行う方法が提案された (例えば下記非特許文献 1)。

この方法は、遮光部と透光部と半透光部 (グレートーン部) を有するフォトマスク (以下、グレートーンマスクという) を用いることにより、使用するマスク枚数を低減するというものである。

## 【 0 0 0 3 】

図 3 及び図 4 ( 図 4 は図 3 の製造工程の続き ) に、グレートーンマスクを用いた T F T 基板の製造工程の一例を示す。

ガラス基板 1 上に、ゲート電極用金属膜が形成され、フォトマスクを用いたフォトリソプロセスによりゲート電極 2 が形成される。その後、ゲート絶縁膜 3、第 1 半導体膜 4 ( a - S i )、第 2 半導体膜 5 ( N <sup>+</sup> a - S i )、ソースドレイン用金属膜 6、及びポジ型フォトレジスト膜 7 が形成される ( 図 3 ( 1 ) )。次に、遮光部 1 1 と透光部 1 2 と半透光部 1 3 を有するグレートーンマスク 1 0 を用いて、ポジ型フォトレジスト膜 7 を露光し、現像することにより、T F T チャンネル部及びソースドレイン形成領域と、データライン形成領域を覆い、かつチャンネル部形成領域がソースドレイン形成領域よりも薄くなるように第 1 レジストパターン 7 a が形成される ( 図 3 ( 2 ) )。次に、第 1 レジストパターン 7 a をマスクとして、ソースドレイン金属膜 6 及び第 2、第 1 半導体膜 5、4 をエッチングする ( 図 3 ( 3 ) )。次に、チャンネル部形成領域の薄いレジスト膜を酸素によるアッシングにより除去し、第 2 レジストパターン 7 b を形成する ( 図 4 ( 1 ) )。しかる後、第 2 レジストパターン 7 b をマスクとして、ソースドレイン用金属膜 6 がエッチングされ、ソース/ドレイン 6 a、6 b が形成され、次いで第 2 半導体膜 5 をエッチングし ( 図 4 ( 2 ) )、最後に残存した第 2 レジストパターン 7 b を剥離する ( 図 4 ( 3 ) )。

10

## 【 0 0 0 4 】

ここで用いられるグレートーンマスクとしては、半透光部が微細パターンで形成されている構造のものが知られている。例えば図 5 に示されるように、ソース/ドレインに対応する遮光部 1 1 a、1 1 b と、透光部 1 2 と、チャンネル部に対応する半透光部 ( グレートーン部 ) 1 3 とを有し、半透光部 1 3 は、グレートーンマスクを使用する L C D 用露光機の解像限界以下の微細パターンからなる遮光パターン 1 3 a を形成した領域である。遮光部 1 1 a、1 1 b と遮光パターン 1 3 a はともにクロムやクロム化合物等の同じ材料からなる同じ厚さの膜から通常形成されている。グレートーンマスクを使用する L C D 用露光機の解像限界は、ステッパ方式の露光機で約 3 μ m、ミラープロジェクション方式の露光機で約 4 μ m である。このため、例えば、図 5 で半透光部 1 3 における透過部 1 3 b のスペース幅を 3 μ m 未満、遮光パターン 1 3 a のライン幅を露光機の解像限界以下の 3 μ m 未満とする。

20

## 【 0 0 0 5 】

ところが、上述の微細パターンタイプの半透光部は、グレートーン部分の設計、具体的には遮光部と透光部の中間的なハーフトーン効果を持たせるための微細パターンをライン・アンド・スペースタイプにするのかドット ( 網点 ) タイプにするのか、或いはその他のパターンにするのかの選択があり、さらにライン・アンド・スペースタイプの場合、線幅をどのくらいにするのか、光が透過する部分と遮光される部分の比率をどうするか、全体の透過率をどの程度に設計するかなど非常に多くのことを考慮し設計を行わなくてはならなかった。また、マスク製造においても線幅の中心値の管理及びマスク内の線幅のばらつき管理と非常に難しい生産技術が要求されていた。

30

## 【 0 0 0 6 】

そこで、ハーフトーン露光したい部分を半透過性のハーフトーン膜 ( 半透光膜 ) とすることが従来提案されている。このハーフトーン膜を用いることでハーフトーン部分の露光量を少なくしてハーフトーン露光することが出来る。ハーフトーン膜に変更することで、設計においては全体の透過率がどのくらい必要かを検討するのみで済み、マスクにおいてもハーフトーン膜の膜種であるとか膜厚を選択するだけでマスクの生産が可能となる。従って、マスク製造ではハーフトーン膜の膜厚制御を行うだけで済み、比較的管理が容易である。また、ハーフトーン膜であればフォトリソ工程により容易にパターンニングできるので、複雑なパターン形状であっても可能となる。

40

## 【 0 0 0 7 】

従来提案されているハーフトーン膜タイプのグレートーンマスクの製造方法は、以下のような方法である。ここでは、一例として図 6 に示すような L C D 基板用のパターン 1 0

50

0を挙げて説明する。パターン100は、パターン101a、101bからなる遮光部パターン101と、この遮光部のパターン101a、101b間の半透光部パターン103と、これらパターンの周囲に形成される透光部パターン102とで構成されている。

【0008】

まず、透明基板上に半透光膜及び遮光膜を順次形成したマスクブランクスを準備し、このマスクブランクス上にレジスト膜を形成する。次に、パターン描画を行って、現像することにより、上記パターン100の遮光部パターン101及び半透光部パターン103に対応する領域にレジストパターンを形成する。次いで、適当な方法でエッチングすることにより、上記レジストパターンが形成されていない透光部パターン102に対応する領域の遮光膜とその下層の半透光膜が除去されて、図7(1)に示すようなパターンが形成される。すなわち、透光部202が形成され、同時に、前記パターン100の遮光部と半透光部に対応する領域の遮光パターン201が形成される。残存するレジストパターンを除去してから、再び、レジスト膜を基板上に形成し、パターン描画を行って、現像することにより、今度は前記パターン100の遮光部パターン101に対応する領域にレジストパターンを形成する。次いで、適当なエッチングにより、レジストパターンの形成されていない半透光部の領域の遮光膜のみを除去する。これにより、図7(2)に示すように前記パターン100に対応するパターンが形成される。すなわち、半透光膜のパターン203による半透光部が形成され、同時に、遮光部のパターン201a、201bが形成される。

10

【0009】

また、下記特許文献1には、上述の2度目のフォトリソ工程で、半透光部の領域の遮光膜のみをエッチングにより除去する際に、下層の半透光膜の膜減りを防止するために、マスクブランクスにおける透明基板上の半透光膜と遮光膜との間にエッチングストッパー膜を設けることが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2002-189281号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】「月刊エフピーディ・インテリジェンス(FPD Intelligence)」、1999年5月、p.31-35

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、このような従来のグレートンマスク製造方法によると、遮光膜と半透光膜に例えば主成分が同じ材料(例えばクロムとクロム化合物など)を用いた場合、遮光膜と半透光膜のエッチング特性が近似しているため、前述の2度目のフォトリソ工程で、半透光部の領域の遮光膜のみをエッチングにより除去する際のエッチングの終点の判断が難しく、エッチングが足りないと半透光膜上に遮光膜が残ってしまい、エッチングがオーバーであると半透光膜の膜減りが起こり、何れにしても所望の半透光性が得られないという問題がある。従って、遮光膜及び半透光膜は少なくともエッチング特性が異なる材料の組合せを選択する必要があるが、材料選択の幅が制約される。また、このように遮光膜及び半透光膜にエッチング特性が異なる材料の組合せを選択したとしても、上述の半透光膜の膜減りを完全に防止することが出来るわけではない。

40

【0013】

この場合、上記特許文献1に記載のように、使用するマスクブランクスにおける透明基板上の半透光膜と遮光膜との間にエッチングストッパー膜を設けることにより、半透光部領域の遮光膜のエッチングを多少オーバー気味に行っても下層の半透光膜の膜減りを防ぐことができる。しかし、使用するマスクブランクスの層構成が、半透光膜、エッチングス

50

トッパ膜及び遮光膜の3層となり、成膜が3段階必要で、製造コストを圧迫する。また、全体の膜厚が厚くなるため、アスペクト比（パターン寸法と高さの比）が大きく、その結果遮光部のパターン形状やパターン精度が悪くなり、またエッチング時間が長くなるという問題もある。また、遮光膜のエッチング後、残存するエッチングストッパ膜を除去する際に、やはり下地の半透光膜の膜減りの問題が生じる。エッチングストッパ膜が残っていても半透光膜の透過率に影響を与えないような材料であれば、そのまま除去せずに残しておくことも出来るが、エッチングストッパ膜の材料や膜厚が制約される。

【0014】

このような問題を解決できるグレートンマスクとして、本出願人は先に、遮光部が、透明基板上に設けられた遮光膜及びその上に成膜された半透光膜より形成され、半透光部は、半透光部に対応する領域を露出させた透明基板上に成膜された半透光膜より形成されているグレートンマスクを提案した（特願2004-65115）。

このグレートンマスクは次のようにして製造することができる（図8参照）。

【0015】

まず、ガラス基板等の透明基板21上に、例えばクロム（Cr）を主成分とする材料を用いた遮光膜22を形成したマスクブランク20の上に、電子線用のポジ型レジスト膜を形成し、所定のパターン描画、現像を行って、レジストパターン23cを形成する（図8（a）（b）参照）。このレジストパターン23cは、半透光部を形成する領域（図8に図示するBの領域）ではレジストが除去され、遮光部を形成する領域（図8に図示するAの領域）及び透光部を形成する領域（図8に図示するCの領域）にはレジストが残存する。

次に、形成されたレジストパターン23cをマスクとして、遮光膜22をエッチングして、遮光部及び透光部に対応する遮光膜パターン22bを形成する（図8（c）参照）。半透光部に対応する領域（B領域）では、上記遮光膜22のエッチングにより下地の透明基板21が露出した状態である。残存するレジストパターン23cは、酸素によるアッシング或いは濃硫酸などを用いて除去する（図8（d）参照）。

【0016】

次に、以上のようにして得られた透明基板21上に遮光膜パターン22bを有する基板上の全面に半透光膜24を成膜する（図8（e）参照）。これにより、半透光部に対応する領域では、露出した透明基板21上に直接半透光膜24が成膜されて半透光部を形成する。

次に、再び全面に前記ポジ型レジスト膜を形成し、2回目の描画を行う。描画後、これを現像して、透光部（C領域）ではレジストが除去され、遮光部及び半透光部にはレジストが残存するレジストパターン23dを形成する（図8（f）参照）。

【0017】

次に、形成されたレジストパターン23dをマスクとして、透光部となるC領域の半透光膜24及び遮光膜22bをエッチングにより除去する。これにより、遮光部は透光部と画され、遮光部（A領域）及び透光部（C領域）が形成される（図8（g）参照）。残存するレジストパターン23dは、酸素アッシング等を用いて除去する（図8（h）参照）。

以上のようにして上記グレートンマスク40が出来上がる。

このように、半透光部は、半透光部に対応する領域を露出させた透明基板上に直接半透光膜を成膜してなるため、従来のように半透光部を形成する場合に、上層の遮光膜のみをエッチングにより除去して下層の半透光膜を露出させる必要がなくなり、それゆえ遮光膜と半透光膜を共にエッチング特性が同じか或いは近似した膜材料で形成することもでき、膜材料の選択の幅が広がる。従って、従来の遮光膜と半透光膜の間に設けていたエッチングストッパ膜は不要であり、全体の膜厚を薄く出来て、アスペクト比を小さくすることができる。

【0018】

しかしながら、上記製造方法を実際に実施した場合、次のような問題点があった。即ち

10

20

30

40

50

、遮光膜と半透光膜の膜材料のエッチング特性が同一又は近似している場合は、上述の図8 (g) の工程において、透光部となるC領域の半透光膜24及び遮光膜22bのエッチングを同一エッチングガス(ドライエッチング)又は同一エッチング液(ウェットエッチング)で一度に或いは連続的に処理することが出来るが、実際には、上層の半透光膜24がエッチングされ、続いて下層の遮光膜22bがエッチングされている間に、側面が露出した半透光膜(半透光部となるB領域)のサイドエッチングが進み(図10のDで示すダメージ部分)、その結果半透光部のパターン形状を悪化させるという問題点があった。

【0019】

そのような半透光膜のサイドエッチングを防止するために、前述の方法のように1回目のエッチングで半透光部を形成する領域をエッチングし、2回目のエッチングで透光部を形成する領域をエッチングするのではなく、1回目のエッチングで半透光部及び透光部を形成する領域をエッチングし、2回目のエッチングで透光部を形成する領域をエッチングする、次のような方法により同様のグレートンマスクを製造することが考えられる(図9参照)。

【0020】

まず、ガラス基板等の透明基板21上に、例えばクロム(Cr)を主成分とする材料を用いた遮光膜22を形成したマスクブランク20の上に、ポジ型レジスト膜を形成し、所定のパターン描画、現像を行って、レジストパターン23aを形成する(図9(a)(b)参照)。このレジストパターン23aは、半透光部を形成する領域(図9に図示するBの領域)及び透光部を形成する領域(図9に図示するCの領域)を露出させ、遮光部を形成する領域(図9に図示するAの領域)にのみレジストが残存する。

次に、このレジストパターン23aをマスクとして、遮光膜22をエッチングして、透光部に対応する遮光膜パターン22aを形成する(図9(c)参照)。半透光部及び透光部に対応する領域では、上記遮光膜22のエッチングにより下地の透明基板21が露出した状態である。残存するレジストパターン23aは、酸素によるアッシング或いは濃硫酸などを用いて除去する(図9(d)参照)。

【0021】

次に、以上のようにして得られた透明基板21上に遮光膜パターン22aを有する基板上の全面に半透光膜24を成膜する(図9(e)参照)。

再び全面に前記ポジ型レジスト膜を形成し、2回目の描画を行う。描画後、これを現像して、透光部(C領域)を露出させ、遮光部及び半透光部にレジストが残存するレジストパターン23bを形成する(図9(f)参照)。

次に、形成されたレジストパターン23bをマスクとして、透光部となるC領域の半透光膜24をエッチングにより除去する(図9(g)参照)。残存するレジストパターン23bは、酸素アッシング等を用いて除去する(図9(h)参照)。

以上のようにして上記グレートンマスク30が出来上がる。

【0022】

この図9に示す方法を用いた場合、2回目のエッチングでは半透光膜のみをエッチングすればよく、前述の図8に示す方法のように2回目のエッチングで半透光膜、遮光膜の順に両方をエッチングする必要がなくなる。

しかしながら、図9に示す方法を用いた場合、遮光膜と半透光膜のエッチング特性が同一又は近似していると、透光部に対応する領域の半透光膜24をエッチングする工程(図9(g))において、実際には、隣接する断面が露出している遮光膜22aのサイドエッチングが進み、図11中のDで示すように断面形状を悪化させることがある。

そこで本発明の目的は、従来の問題点を解消して、パターン形状及び断面形状が良好なハーフトン膜タイプのグレートンマスク及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0023】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成1) 遮光部、透光部及び半透光部からなるパターンを有するグレートンマスクの

10

20

30

40

50

製造方法であって、透明基板上に形成された遮光膜の上に、遮光部を形成するための第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターンをマスクとして前記遮光膜をエッチングして遮光膜パターンを形成し、残存した第1のレジストパターンを剥離する工程と、前記遮光膜パターン上に半透光膜を形成し、その上に透光部を形成するための第2のレジストパターンを形成する工程と、前記第2のレジストパターンをマスクとして前記半透光膜をエッチングして半透光膜パターンを形成し、残存した第2のレジストパターンを剥離する工程と、を有し、前記半透光膜を構成する材料は、前記遮光膜を構成する材料よりも、前記半透光膜をエッチングするためのエッチャントに対し、エッチングレートが大きい材料であることを特徴とするグレートーンマスクの製造方法である。

(構成2) 前記遮光膜はクロム(Cr)を主成分とする材料からなり、前記半透光膜はクロム(Cr)と窒素(N)とを含む材料からなることを特徴とする構成1に記載のグレートーンマスクの製造方法である。

(構成3) 前記半透光膜パターンを形成する際のエッチングに対する半透光膜の遮光膜に対するエッチング選択比(半透光膜のエッチングレート/遮光膜のエッチングレート)が2以上であることを特徴とする構成1又は2に記載のグレートーンマスクの製造方法である。

#### 【0024】

(構成4) 前記半透光膜パターンを形成するためのエッチングに用いられるエッチング液と遮光膜パターンを形成するためのエッチングに用いられるエッチング液とが、同種のエッチング液で濃度が異なるものであることを特徴とする構成1乃至3の何れかに記載のグレートーンマスクの製造方法である。

(構成5) 構成1乃至4の何れかに記載のグレートーンマスクの製造方法を用いて得られるグレートーンマスクであって、透明基板上に形成された遮光膜パターンと、その上に形成された半透光膜パターンを有し、前記遮光部は、少なくとも前記遮光膜パターンの遮光膜により形成され、前記半透光部は、前記半透光膜パターンの前記遮光膜パターンの基板露出部に形成された半透光膜により形成されていることを特徴とするグレートーンマスクである。

(構成6) 構成1乃至4の何れかに記載のグレートーンマスクの製造方法に用いるためのグレートーンマスクブランクであって、透明基板上に、遮光膜パターンと、該遮光膜パターン上に形成された半透光膜とを有し、前記半透光膜を構成する材料は、前記遮光膜を構成する材料よりも、前記半透光膜をエッチングするためのエッチャントに対し、エッチングレートが大きい材料であることを特徴とするグレートーンマスクブランクである。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

請求項1の発明によれば、透明基板上に形成された遮光膜の上に、遮光部を形成するための第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターンをマスクとして前記遮光膜をエッチングして遮光膜パターンを形成し、残存した第1のレジストパターンを剥離する工程と、前記遮光膜パターン上に半透光膜を形成し、その上に透光部を形成するための第2のレジストパターンを形成する工程と、前記第2のレジストパターンをマスクとして前記半透光膜をエッチングして半透光膜パターンを形成し、残存した第2のレジストパターンを剥離する工程とを有するグレートーンマスクの製造方法にあって、半透光膜を構成する材料は、遮光膜を構成する材料よりも、半透光膜をエッチングするためのエッチャントに対しエッチングレートが大きい材料としたので、上記半透光膜のエッチングの際に断面が露出している遮光膜のサイドエッチングの進行を抑制でき、その結果、平面視のパターン形状だけでなく断面形状も良好なグレートーンマスクが得られる。また、このグレートーンマスクを用いて製造したLCD等は、特性が良好で高信頼性のものが得られる。

#### 【0026】

請求項2の発明によれば、前記遮光膜はクロム(Cr)を主成分とする材料とし、前記半透光膜はクロム(Cr)と窒素(N)とを含む材料としたことにより、半透光膜は、遮

10

20

30

40

50

光膜よりも、半透光膜をエッチングするためのエッチャントに対しエッチングレートが大きくなり、上記半透光膜のエッチングの際に断面が露出している遮光膜のサイドエッチングの進行を抑制でき、パターン形状及び断面形状の良好なグレートンマスクが得られる。

請求項3の発明によれば、前記半透光膜パターンを形成する際のエッチングに対する半透光膜の遮光膜に対するエッチング選択比（半透光膜のエッチングレート/遮光膜のエッチングレート）が2以上であることにより、上記半透光膜のエッチングの際に断面が露出している遮光膜のサイドエッチングの進行を特に好適に抑制できるため、パターン形状及び断面形状の良好なグレートンマスクが得られる。

【0027】

請求項4の発明によれば、前記半透光膜パターンを形成するためのエッチングに用いられるエッチング液と遮光膜パターンを形成するためのエッチングに用いられるエッチング液とが、同種のエッチング液で濃度が異なるものを使用することにより、遮光膜と半透光膜のそれぞれのエッチングレートをエッチング制御性が好ましくなるように容易に調整することが出来る。

【0028】

請求項5の発明によれば、本発明により得られるグレートンマスクは、透明基板上に形成された遮光膜パターンと、その上に形成された半透光膜パターンを有し、前記遮光部は、少なくとも前記遮光膜パターンの遮光膜により形成され、前記半透光部は、前記半透光膜パターンの前記遮光膜パターンの基板露出部に形成された半透光膜により形成されているので、パターン形状や断面形状が良好なものが得られることに加えて、従来のように半透光部を形成する場合に、上層の遮光膜のみをエッチングにより除去して下層の半透光膜を露出させる必要がなくなり、従来の遮光膜と半透光膜の間に設けていたエッチングストッパー膜は不要であり、全体の膜厚を薄く出来て、アクペクト比を小さくすることができ、全体としてパターン精度を向上できる。

請求項6の発明によれば、透明基板上に、遮光膜パターンと、該遮光膜パターン上に形成された半透光膜とを有し、半透光膜を構成する材料は、遮光膜を構成する材料よりも、半透光膜をエッチングするためのエッチャントに対しエッチングレートが大きい材料としたグレートンマスクブランクであって、本発明のグレートンマスクの製造方法に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】半透光膜のエッチングに用いるエッチング液濃度と、半透光膜のエッチングレート及び半透光膜の膜厚が5nm、20nmの場合のエッチング時間との関係を示す図である。

【図2】半透光膜をスパッタ成膜する際のスパッタガス組成と、半透光膜のエッチングにおける半透光膜の遮光膜に対するエッチング選択比との関係を示す図である。

【図3】グレートンマスクを用いたTFE基板の製造工程を示す概略断面図である。

【図4】グレートンマスクを用いたTFE基板の製造工程（図3の製造工程の続き）を示す概略断面図である。

【図5】微細パターンタイプのグレートンマスクの一例を示す図である。

【図6】グレートンマスクパターンの一例を示す図である。

【図7】従来のグレートンマスクの製造方法を説明するためのマスクパターン平面図である。

【図8】グレートンマスクの製造工程の一例を示す断面図である。

【図9】グレートンマスクの製造工程の他の例を示す断面図である。

【図10】図8に示すグレートンマスクの製造工程において起こる不具合を説明するための断面図である。

【図11】図9に示すグレートンマスクの製造工程において起こる不具合を説明するための断面図である。

10

20

30

40

50

【図12】窒化クロム膜及び酸化クロム膜について透過率スペクトルを測定した結果のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明を実施の形態により説明する。

本発明のグレートーンマスクの製造方法は、遮光部、透光部及び半透光部からなるパターンを有するグレートーンマスクの製造方法であって、透明基板上に形成された遮光膜の上に、遮光部を形成するための第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターンをマスクとして前記遮光膜をエッチングして遮光膜パターンを形成し、残存した第1のレジストパターンを剥離する工程と、前記遮光膜パターン上に半透光膜を形成し、その上に透光部を形成するための第2のレジストパターンを形成する工程と、前記第2のレジストパターンをマスクとして前記半透光膜をエッチングして半透光膜パターンを形成し、残存した第2のレジストパターンを剥離する工程とを有する。具体的には、前述の図9に示す製造方法を適用することができる。そこで、再度、図9を参照しながら本発明を説明する。

10

【0031】

本発明では、透明基板21上に遮光膜22を形成したマスクブランク20を用いる(図9(a)参照)。本発明では、遮光膜22の材料としては、クロム(Cr)単体、又は、エッチング特性や基板への付着力を考慮して、クロムに窒素、炭素、フッ素、酸素等から選ばれる一種又は二種以上の元素を含有したものであってもよい。さらに、組成の異なる膜の積層膜や、組成を膜厚方向で変えた組成傾斜膜であってもよい。尚、遮光膜は、表面又は表裏面に酸化クロム等の反射防止膜を有するのが一般的である。また、遮光膜22の膜厚は、マスクを使用するときの露光光に対し、十分な光学濃度を有するような膜厚とする。例えば、露光光がi線の場合、反射防止膜付き遮光膜は、80~110nm程度とすることが好ましい。

20

透明基板21としては、例えば石英基板が用いられるが、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等でも良い。透明基板21の大きさは、マスクの使用目的によって異なるが、例えばLSI製造用には通常4~8インチ角のもの、LCD用大型基板の場合は短辺が300mm以上のもので、例えば330mm×450mm~1400mm×1600mmのものである。

30

【0032】

上記マスクブランク20は、透明基板21上に遮光膜22を形成することで得られるが、その成膜方法は、蒸着法、スパッタ法、CVD(化学的気相成長)法など、膜種に適した方法を適宜選択すればよい。

このマスクブランク20上の全面に、例えばレーザ描画用のポジ型レジスト膜を形成し、所定のパターン描画、現像を行って、半透光部を形成する領域(図9のB領域)及び透光部を形成する領域(図9のC領域)を露出させ、遮光部を形成する領域(図9のA領域)にのみレジストが残存するレジストパターン23aを形成する(図9(b)参照)。

【0033】

次に、このレジストパターン23aをマスクとして、遮光膜22をエッチングして、遮光部を形成する領域に対応する遮光膜パターン22aを形成する(図9(c)参照)。半透光部及び透光部に対応する領域では、上記遮光膜22のエッチングにより下地の透明基板21が露出した状態となる。尚、遮光膜22のエッチングにはウェットエッチングを用いることが、特に大型の液晶デバイス製造用のフォトマスクを製造する上では、コスト面で好ましい。遮光膜22のウェットエッチングには、通常クロム系薄膜のウェットエッチングに用いられる硝酸第2セリウムアンモニウム系のエッチング液を用いることが出来る。

40

残存するレジストパターン23aは、酸素によるアッシング或いは濃硫酸などを用いて除去する(図9(d)参照)。

【0034】

50

次に、以上のようにして得られた透明基板 2 1 上に遮光膜パターン 2 2 a を有する基板上の全面に半透光膜 2 4 を成膜する（図 9（e）参照）。本発明では、半透光膜 2 4 を構成する材料は、前記遮光膜 2 2 を構成する材料よりも、半透光膜 2 4 をエッチングするためのエッチャント（例えばウェットエッチングするためのエッチング液）に対しエッチングレートが大きい材料である。このような半透光膜 2 4 の材料としては、クロム（Cr）に、クロムのエッチング液に対してエッチングレートを大きく（速く）するような添加元素を含む材料が、半透光膜 2 4 のエッチングレートを好適に調整することができるので、好ましく挙げられる。エッチングレートを大きく（速く）するような添加元素としては、窒素、酸素（尚、酸素は添加の仕方によりエッチングレートを小さく（遅く）する作用を示す場合もある）等がある。但し、酸素を含むことにより、膜の結晶グレインが大きくなり膜応力が大きくなることがあるため、窒素を含ませることにより半透光膜のエッチングレートを調整する方がより好ましい。半透光膜として、クロムと窒素を含む材料を用いる場合、クロムと窒素との比率は、原子比で  $Cr : N = 50 : 50 \sim 10 : 90$  とすることが好ましい。

10

また、半透光膜 2 4 は、前記遮光膜 2 2 と同種のエッチング液でエッチングできる材料であることが好ましい。

#### 【0035】

半透光膜 2 4 の成膜方法については、前述の遮光膜 2 2 の場合と同様、蒸着法、スパッタ法、CVD（化学的気相成長）法など、膜種に適した方法を適宜選択すればよい。また、半透光膜 2 4 の膜厚に関しては、特に制約はないが、所望の半透光性が得られるように最適化された膜厚で形成すればよい。尚、透過率、エッチング特性、遮光膜パターン上への成膜特性、膜応力、膜厚分布等を考慮した場合、通常 30 ~ 250 の範囲とするのが適当である。半透光膜 2 4 としては、薄膜で、例えば露光光の i 線（365 nm）に対し、透光部の透過率を 100% とした場合に透過率 20 ~ 60% 程度の半透光性が得られるものが挙げられ、二種の膜厚のレジストパターンを形成する場合は、一般的には 40 ~ 60% 程度に設定されるが、半透光膜の透過率はこれに限定される必要はない。半透光部の透過性をどの程度に設定するかはマスクの使用目的に応じた設計上の問題である。半透光膜 2 4 の透過率は、膜厚と組成（例えば窒素含有量）により調整することが出来る。

20

#### 【0036】

次に、再び全面に前記ポジ型レジスト膜を形成し、2 回目の描画を行う。描画後、これを現像して、透光部（C 領域）を露出させ、遮光部及び半透光部にはレジストが残存するレジストパターン 2 3 b を形成する（図 9（f）参照）。

30

次に、形成されたレジストパターン 2 3 b をマスクとして、透光部となる C 領域の半透光膜 2 4 をエッチングにより除去する（図 9（g）参照）。半透光膜 2 4 のエッチングについても、ウェットエッチングを用いることが、特に大型の液晶デバイス製造用のフォトマスクを製造する上では、コスト面で好ましい。半透光膜 2 4 のウェットエッチングには、前記遮光膜 2 2 と同様に、通常クロム系薄膜のウェットエッチングに用いられる硝酸第 2 セリウムアンモニウム系のエッチング液を用いることが出来る。尚、前記遮光膜 2 2 と半透光膜 2 4 とで、それぞれのエッチングレートをエッチング制御性が好ましくなるように調整するために、同種のエッチング液でその濃度がそれぞれ異なるものを使用してもよい。例えば、半透光膜の材料としてクロムに窒素を含有させた場合、遮光膜をエッチングするためのエッチング液をその濃度のまま使用すると、半透光膜のエッチングレートが速すぎてエッチング制御性が悪いため、遮光膜のエッチング液を適宜希釈して用いることが好ましい。

40

#### 【0037】

本発明では、半透光膜 2 4 のエッチングに対する、半透光膜 2 4 の遮光膜 2 2 に対するエッチング選択比（半透光膜 2 4 のエッチングレート / 遮光膜 2 2 のエッチングレート）が 2 以上であることが特に好ましい。

残存するレジストパターン 2 3 b は、酸素アッシング等を用いて除去する（図 9（h）参照）。

50

以上のようにして本発明によるグレートンマスクが出来上がる。

【0038】

本発明では、半透光膜を構成する材料は、遮光膜を構成する材料よりも、半透光膜をエッチングするためのエッチャントに対しエッチングレートが大きい材料としたので、上述の透光部に対応する領域（C領域）の半透光膜24をエッチングする際（図9（g））に、隣接する遮光部の断面が露出している遮光膜22aのサイドエッチングの進行を抑制することができ、その結果、平面視のパターン形状だけでなく断面形状も良好なグレートンマスクが得られる。

なお、本実施の形態では、ポジ型のレジストを用いた場合を例示したが、ネガ型レジストを用いてもよい。この場合、描画データが反転するだけで、工程は上述と全く同様にして実施できる。

【0039】

（実施例）

以下、具体的な実施例を挙げて説明する。

透明基板としては、石英基板を使用し、大きさはLCD用大型基板サイズである330mm×450mm×10mmとした。

遮光膜の材料は、クロム単体とし、透明基板上に、i線（365nm）に対し十分な遮光性が得られるような膜厚でスパッタ成膜した。スパッタガスはAr100%とした。

【0040】

半透光膜の材料は、クロムと窒素を含む材料とし、遮光膜パターンが形成された基板上にスパッタ成膜により形成した。この際、スパッタガスとしては、Arと窒素（N<sub>2</sub>）の混合ガスとし、その混合比（体積比）は、Ar：N<sub>2</sub>＝0：100、20：80、40：60の3通りとし、膜厚は、グレートンマスクの要求特性の一例であるi線における透過率が40～50%の範囲になるような膜厚として、それぞれ、74nm、76nm、78nmに成膜した。その結果、何れの半透光膜についても43%付近の透過率が得られた。また、膜組成については、スパッタガス組成が、Ar：N<sub>2</sub>＝40：60の場合は、Cr：N＝約40：60（原子%比）、Ar：N<sub>2</sub>＝20：80の場合は、Cr：N＝約20：80（原子%比）、Ar：N<sub>2</sub>＝0：100の場合は、Cr：N＝約10：90（原子%比）となった。

以上の材料を使用し、前述の図9に示す製造工程に従って、グレートンマスクを製造した。尚、遮光膜のエッチングには、硝酸第2セリウムアンモニウム系エッチング液を使用し、半透光膜のエッチングには、遮光膜と同じエッチング液を蒸留水で適宜希釈したものを使用した。

【0041】

図1は、半透光膜のエッチング液として、2%、4%、6%、9%の希釈液をそれぞれ使用した場合の各濃度における半透光膜のエッチングレート及び、膜厚が5nmと20nmの場合のエッチング時間の関係をプロットしたものである。尚、図1に示す値は、上記3種類の膜組成の半透光膜における平均値である。

図1に示されるように、エッチング液の濃度が低いほどエッチングレートが小さくなるので、エッチング時間を適当な範囲で長くすることも出来、エッチング制御性が良好なエッチング時間（例えば20秒～2分程度）とするための希釈濃度を選択することが出来る。尚、半透光膜と遮光膜とのエッチング選択比は、このエッチング液の希釈により大きく影響することはなかった。

【0042】

また、図2は、上記各希釈液を用いた場合の半透光膜と遮光膜との平均エッチング選択比（半透光膜のエッチングレート（nm/sec）/遮光膜のエッチングレート（nm/sec））を各半透光膜の組成（横軸はスパッタガス組成で示している）毎にプロットしたものである。

図2の結果からは、半透光膜の成膜に用いるスパッタガス中のN<sub>2</sub>が60原子%以上では、上記のエッチング選択比が2以上とれることがわかる。

10

20

30

40

50

また、本実施例により得られたグレーンマスクのパターンの断面形状を断面TEM観察したところ、断面形状は良好なものが得られていた。

【0043】

さらに、図12は、上記実施例において、スパッタガス組成がAr : N<sub>2</sub> = 0 : 100で成膜した窒化クロム膜について、透過率スペクトルを測定した結果のグラフである。また、エッチングレートが大きくなることが可能な酸化クロム膜についても透過率スペクトルを測定した結果のグラフを併せて示した。このグラフより、窒化クロム膜は、酸化クロム膜よりも、透過率の波長依存性が小さく、LCD用露光装置に用いられるブロード光源(g線、h線、i線なども含む)を用いた場合であっても、各々の波長に対してより均一な強度の低下での露光が可能であることがわかる。

10

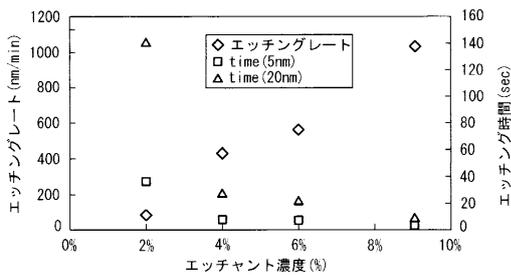
【符号の説明】

【0044】

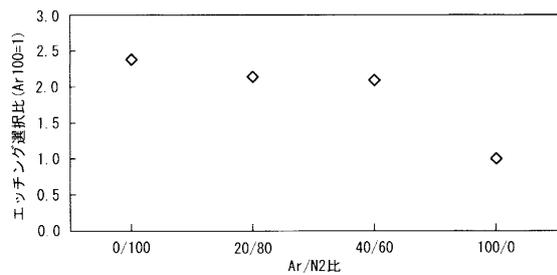
- 2 1 透明基板
- 2 2 遮光膜
- 2 3 a ~ 2 3 d レジストパターン
- 2 4 半透光膜
- 2 0 マスクブランク
- 1 0、3 0、4 0 グレーンマスク
- 1 0 0 マスクパターン
- 1 0 1 遮光部パターン
- 1 0 2 透光部パターン
- 1 0 3 半透光部パターン

20

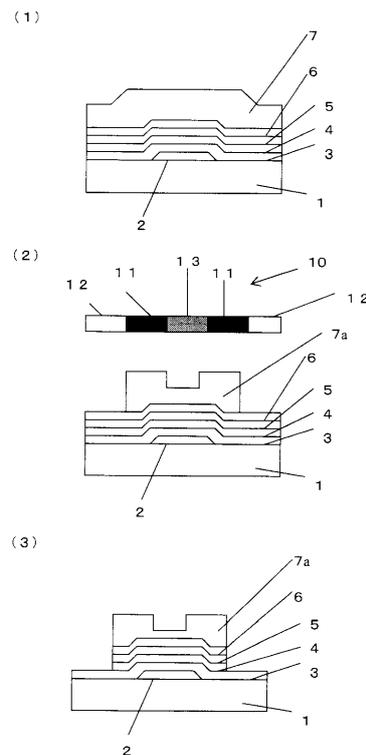
【図1】



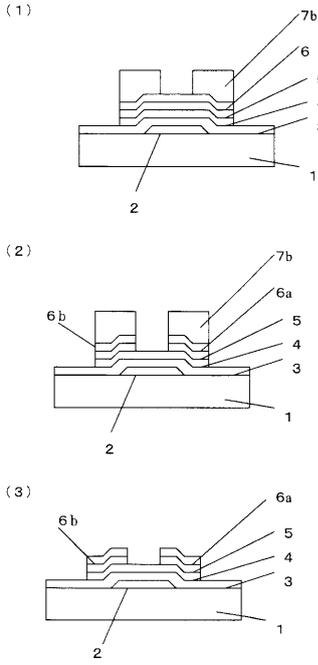
【図2】



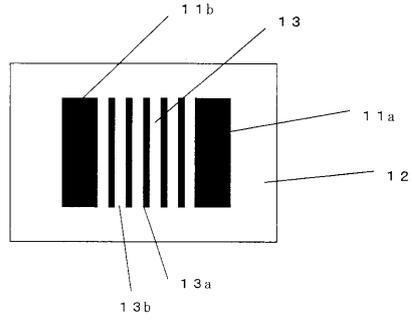
【図3】



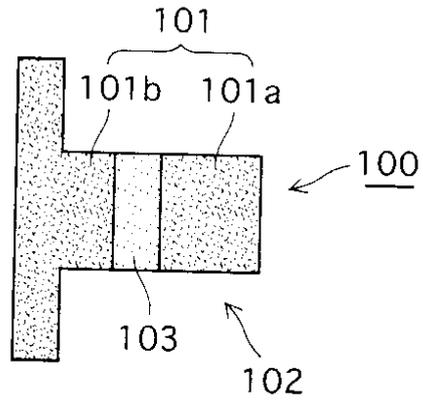
【 図 4 】



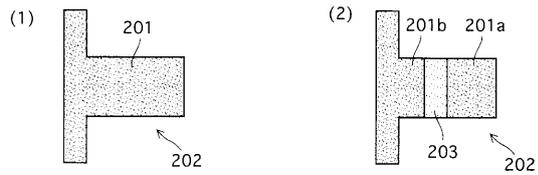
【 図 5 】



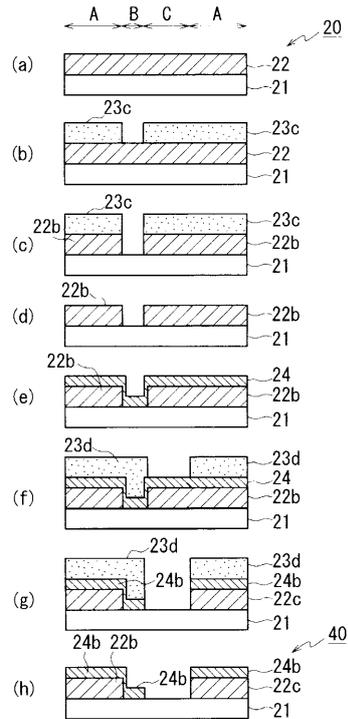
【 図 6 】



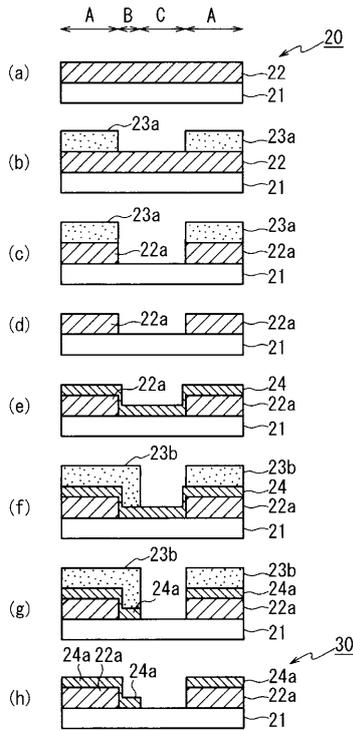
【 図 7 】



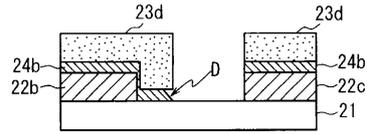
【 図 8 】



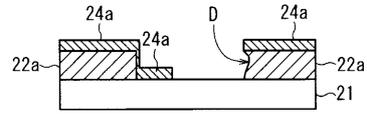
【図 9】



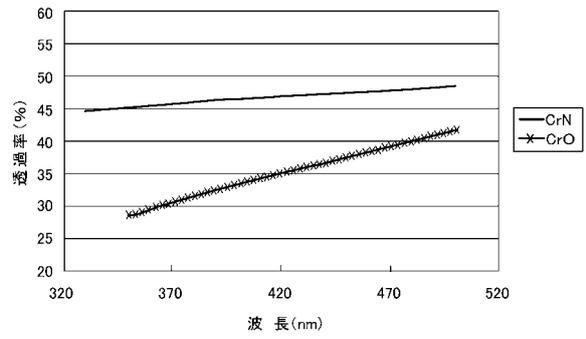
【図 10】



【図 11】



【図 12】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-039525(JP,A)  
特開2003-322959(JP,A)  
特開2005-257712(JP,A)  
特開2005-037933(JP,A)  
特開平06-322959(JP,A)  
特開平06-342205(JP,A)  
特開2004-177683(JP,A)  
特開平07-261370(JP,A)  
特開平07-168343(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 1/00 - 1/86