

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-27508
(P2012-27508A)

(43) 公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
G03F 1/58 (2012.01) G O 3 F 1/08 K 2 H 0 9 5

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-245183 (P2011-245183)	(71) 出願人	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11月9日 (2011.11.9)	(74) 代理人	100103676 弁理士 藤村 康夫
(62) 分割の表示	特願2006-94482 (P2006-94482) 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3月30日 (2006.3.30)	(72) 発明者	杉原 理 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
		(72) 発明者	牛田 正男 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
		Fターム(参考)	2H095 BB01 BB15 BC05 BC11 BC24 BC27

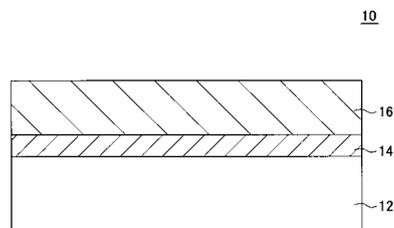
(54) 【発明の名称】 マスクブランク及びフォトマスク

(57) 【要約】

【課題】今後のF P D用大型マスクブランク及びマスクの高品質化の障害を抑制したマスクブランク及びフォトマスクを提供する。

【解決手段】F P Dデバイスを製造するためのマスクブランク10であって、ガラス基板12と、i線からg線に渡る波長領域の光に対して透光性の透光性膜14と、金属シリサイド系膜とを備え、金属シリサイド系膜は、フッ化水素アンモニウム、フッ化アンモニウムおよびフッ化ホウ素酸から選ばれる1以上のフッ素化合物と酸化剤とを混合した水溶液であるエッチング液を用いたウエットエッチングによりパターンニングされる膜であり、透光性膜14は、金属シリサイド系膜をウエットエッチングするとき使用されるエッチング液に対してエッチング選択性を有する材料で形成された膜である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

F P D デバイスを製造するためのマスクブランクであって、
ガラス基板と、

前記ガラス基板に接して形成された、i 線から g 線に渡る波長領域の光に対して透光性の透光性膜と、

前記透光性膜に接して形成された半透光膜又は遮光膜であり、金属と珪素とを含む金属シリサイド系材料で形成された金属シリサイド系膜とを備え、

前記金属シリサイド系膜は、フッ化水素アンモニウム、フッ化アンモニウムおよびフッ化ホウ素酸から選ばれる 1 以上のフッ素化合物と酸化剤とを混合した水溶液であるエッチング液を用いたウエットエッチングによりパターンニングされる膜であり、

前記透光性膜は、前記金属シリサイド系膜をウエットエッチングするときを使用される前記エッチング液に対してエッチング選択性を有する材料で形成された膜であることを特徴とするマスクブランク。

10

【請求項 2】

前記透光性膜は、膜厚が 20 ~ 500 オングストロームであることを特徴とする請求項 1 に記載のマスクブランク。

【請求項 3】

前記透光性膜は、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウム - スズ、酸化スズ - アンチモン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、弗化リチウムのうちから選ばれる一又は二以上を含む材料で形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載のマスクブランク。

20

【請求項 4】

前記透光性膜は、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、酸化スズ - アンチモン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、弗化リチウムのうちから選ばれる一又は二以上を含む材料で形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載のマスクブランク。

【請求項 5】

前記金属シリサイド系膜は、モリブデンと珪素とを含むモリブデンシリサイド系材料で形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載のマスクブランク。

30

【請求項 6】

前記透光性膜は、クロム膜又は酸化クロム膜であることを特徴とする請求項 1 に記載のマスクブランク。

【請求項 7】

前記ガラス基板は、合成石英からなることを特徴とする請求項 1 に記載のマスクブランク。

【請求項 8】

前記金属シリサイド系膜は、半透光膜であり、前記金属シリサイド系膜上にクロムを含む材料で形成された遮光膜を備えることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランク。

40

【請求項 9】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランクを用い、前記金属シリサイド系膜を、ウエットエッチングによってパターンニングして製造されたことを特徴とする F P D デバイスを製造するためのフォトマスク。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のマスクブランクを用い、前記遮光膜と前記金属シリサイド系膜を、それぞれウエットエッチングでパターンニングして製造されたことを特徴とする F P D デバイスを製造するためのフォトマスク。

【請求項 11】

F P D デバイスを製造するためのフォトマスクであって、

50

ガラス基板と、

前記ガラス基板に接して形成され、i線からg線に渡る波長領域の光に対して透光性の透光性膜と、

前記透光性膜に接して形成され、金属と珪素とを含む金属シリサイド系材料からなり、エッチング液を用いたウエットエッチングによってパターンニングされている遮光膜とを備え、

前記透光性膜は、前記遮光膜のウエットエッチングに使用するエッチング液に対してエッチング選択性を有する材料で形成され、前記遮光膜がパターンニングで除去されたガラス基板上の領域にも残存しており、

前記エッチング液は、フッ化水素アンモニウム、フッ化アンモニウムおよびフッ化ホウ素酸から選ばれる1以上のフッ素化合物と酸化剤とを混合した水溶液であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項12】

FPDデバイスを製造するためのフォトマスクであって、

ガラス基板と、

前記ガラス基板に接して形成され、i線からg線に渡る波長領域の光に対して透光性の透光性膜と、

前記透光性膜に接して形成され、金属と珪素とを含む金属シリサイド系材料からなり、エッチング液を用いたウエットエッチングによってパターンニングされている半透光膜と、

前記半透光膜上に形成され、クロムを含有する材料からなり、パターンニングされている遮光膜とを備え、

前記透光性膜は、前記半透光膜のウエットエッチングに使用したエッチング液に対してエッチング選択性を有する材料で形成され、前記半透光膜がパターンニングで除去されたガラス基板上の領域にも残存しており、

前記エッチング液は、フッ化水素アンモニウム、フッ化アンモニウムおよびフッ化ホウ素酸から選ばれる1以上のフッ素化合物と酸化剤とを混合した水溶液であることを特徴とするフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マスクブランク及びフォトマスクに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大型のFPDデバイスを製造するためのフォトマスク（FPD用マスク）の分野において、グレートンマスクを用いてマスク枚数を削減する試みがなされている（非特許文献1）。グレートンマスクとは、透明基板上に、遮光部と、透過部と、グレートン部とを有するフォトマスクである。グレートン部は、例えば半透光膜（ハーフ透光性膜）を形成した半透光性領域、又はグレートンパターンを形成した半透光性領域であり、露光光の透過量を調整する機能を有する。これにより、グレートン部は、その領域を透過する光の透過量を低減しこの領域による照射量を低減して、この領域に対応するフォトレジストの現像後の膜減りした膜厚を所望の値に制御する。尚、グレートンパターンは、大型FPD用露光機の解像限界以下の微細遮光パターン及び微細透過部を有するパターンであり、遮光膜をパターンニングして形成される。

【0003】

グレートンマスクを、ミラープロジェクション方式や、レンズを使ったレンズプロジェクション方式の大型露光装置に搭載して使用する場合、グレートン部を通過した露光光は全体として露光量が足りなくなる。そのため、グレートン部を介して露光したポジ型フォトレジストは膜厚が薄くなるだけで基板に残る。つまり、レジストは露光量の違いによって、通常の遮光部に対応する部分とグレートン部に対応する部分で現像液に対する溶解性に差ができる。そのため、現像後のレジスト形状は、例えば、通常の遮光部に

10

20

30

40

50

対応する部分が約 $1\ \mu\text{m}$ 、グレートーン部に対応する部分が約 $0.4\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、透過部に対応する部分はレジストのない部分となる。そして、レジストのない部分で被加工基板の第1のエッチングを行い、グレートーン部に対応する薄い部分のレジストをアッシング等によって除去し、この部分で第2のエッチングを行うことによって、1枚のマスクで従来のマスク2枚分の工程を行い、マスク枚数を削減する。

【0004】

また、従来、LSIを製造するためのフォトマスク（LSI用マスク）の分野において、金属シリサイド（モリブデンシリサイド等）の遮光膜を用いることが提案されている（特許文献1）。特許文献1において、この遮光膜は、ウエットエッチングによるパターンングに適した材料として提案されている。

10

【0005】

その後、ドライエッチング技術の向上に伴い、LSI用マスクの分野では、高いパターン寸法精度を実現するために、ドライエッチングでのパターンングが一般的になった。そして、ドライエッチングでのパターンングが可能な遮光膜材料として、金属シリサイドの遮光膜が提案された（特許文献2）。また、金属シリサイドの膜の上に酸化された金属シリサイドの膜を形成することにより、反射防止機能付きの遮光膜とする構成が提案された（特許文献3）。このように、近年、LSI用マスクでは、金属シリサイドの膜はドライエッチング専用の膜として開発が進められており、ウエットエッチングに適した金属シリサイド系材料からなる膜の開発は特許文献1以降進んでいない。

20

【0006】

また、従来、LSI用の位相シフトマスクにおける位相シフト量を正確に設定するために、基板表面にエッチングストッパー層を設けた構成が提案されている（特許文献4、5）。特許文献4において、位相シフター用の膜は、酸化シリコンを主成分とする膜である。エッチングストッパー層は、 Al_2O_3 を必須の構成要素とし、これに MgO 、 ZrO 、 Ta_2O_3 、又は HfO を混合した材料からなる膜である。特許文献5において、位相シフター用の膜は、塗布ガラスの膜である。エッチングストッパー層は、酸化ハフニウムを主体とする膜である。

【非特許文献1】月刊FPD Intelligence、p.31-35、1999年5月

【特許文献1】特開昭62-218585号公報

30

【特許文献2】特公平3-66656号公報

【特許文献3】特公平4-35743号公報

【特許文献4】特開平5-134386号公報

【特許文献5】特開平7-36176号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

LSI用マスクは、マイクロプロセッサ、半導体メモリ、システムLSIなどの半導体デバイスを製造するためのフォトマスクであり、最大でも6インチ角程度と相対的に小型である。そのため、ステッパ（ショット-ステップ露光）方式による縮小投影露光装置に搭載されて使用されることが多い。また、LSI用マスクでは、レンズ系による色収差排除及びそれによる解像性向上の観点から、単色の露光光が使用される。近年、LSI用マスクでは、露光波長で決定される解像限界を打破すべく、露光波長の短波長化が図られている。この単色の露光波長の短波長化は、超高压水銀灯のg線（ 436nm ）、i線（ 365nm ）、KrFエキシマレーザ（ 248nm ）、ArFエキシマレーザ（ 193nm ）へと進行してきている。また、LSI用マスクを製造するための小型マスクブランクにおいては、高いパターン寸法精度が必要であるため、ドライエッチングによって、薄膜のパターンングが施される。

40

【0008】

これに対し、FPD（フラットパネルディスプレイ）用大型マスクは、例えば 330m

50

m × 450 mm から 1220 mm × 1400 mm と相対的に大型である。そのため、ミラープロジェクション（スキャニング露光方式による、等倍投影露光）方式やレンズを使ったレンズプロジェクション方式の露光装置に搭載されて使用されることが多い。これらの露光装置においては、コスト面及びスループットを重視して、超高圧水銀灯の i ~ g 線の広い帯域を利用した多色波露光が行われる。また、FPD用大型マスクを製造するための大型マスクブランクにおいては、LSI用マスクと同程度の非常に高いパターン寸法精度を重視するよりも、むしろコスト面及びスループットを重視して、エッチング液（エッチャント）を用いたウエットエッチングによって、薄膜のパターニングが施される。

【0009】

ここで、本願発明者は、FPDデバイスを製造するためのマスクブランク（FPD用マスクブランク）の半透光膜や遮光膜として、金属シリサイド系材料で形成された金属シリサイド系膜を用いることを検討した。金属シリサイド系膜は、基板に対する密着性がよく、耐薬品性が高い。また、半透光膜や遮光膜として多色波露光の帯域の露光光に対して良好な光学特性を有している。しかし、FPD用マスクブランクに用いた場合には、以下の問題点（１）、（２）があることが判明した。

10

【0010】

（１）金属シリサイド系膜をエッチングするためのエッチング液により基板がダメージを受けるおそれがある。

金属シリサイド系膜用のエッチング液としては、例えば、弗化水素アンモニウム等の水溶液が用いられる。この場合、例えば基板がガラス基板であると、基板表面にダメージが発生し、表面粗さが荒れたり、透過率が低下する問題がある。このような問題は今後のFPD用大型マスクブランク及びマスクの高品質化の障害となることが判った。

20

【0011】

また、基板がソーダライムガラス等の基板の場合、この問題に加え、基板表面に白濁が生じて透過率が更に低下する問題があることが判った。これらの理由は、金属シリサイド系膜用のエッチング液（弗化水素アンモニウム等）は、ガラス基板に対してエッチング作用を持っており、比較的長い時間、エッチング液がガラス基板表面に接触すると、これらの問題が顕在化するためであると考えられる。尚、Cr系材料をパターニングする際にエッチング液として使われる硝酸第2セリウムアンモニウムと過塩素酸の水溶液は、ガラス基板に対してエッチング作用を持っていない。そのため、このような問題は生じない。

30

【0012】

（２）十分なパターン寸法精度が得られないおそれがある。

上述したように、近年、LSIマスクの分野において、金属シリサイド系膜と同様の構成の膜は、ドライエッチング専用の膜として開発が進められている。そのため、金属シリサイド系膜をウエットエッチングでパターニングすることについては十分な研究が進められていない。従って、例えば特許文献2、3に開示されている膜をそのままFPD用マスクブランクに用いたとしても、ウエットエッチングにより十分なパターン寸法精度でパターニングすることは困難である。

【0013】

例えば、特許文献2、3に開示されている膜をそのままFPD用マスクブランクの半透光膜や遮光膜として使用し、弗化水素アンモニウム等の水溶液によるウエットエッチングを適用した場合、断面形状が悪くなることが判明した。また、その結果、パターン寸法精度は、例えばクロム系材料の膜をパターニングした場合と比べ低下してしまう。そのため、金属シリサイド系膜をウエットエッチングでパターニングした場合には、十分なパターン寸法精度が得られないおそれがある。このようなパターンの断面形状の悪化や、パターン寸法精度の悪化は、パターン線幅均一性（CD精度）の低下につながり、大型マスクを使ってFPDデバイス（液晶表示装置等）を作製したときに、表示むらが発生する原因となる。そのため、このような問題は今後のFPD用大型マスクブランク及びマスクの高品質化の障害となるおそれがある。

40

【0014】

50

そこで、本発明は、上記の課題を解決できるマスクブランク及びフォトマスクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的の下、本願発明者は鋭意研究を行い、本願発明に至った。本願発明は、以下の構成を有する。

(構成1) FPDデバイスを製造するためのマスクブランクであって、透光性の基板と、基板上に形成された、i線からg線に渡る波長領域の光に対して透光性の透光性膜と、透光性膜上に形成された半透光膜又は遮光膜であり、金属と珪素とを含む金属シリサイド系材料で形成された金属シリサイド系膜とを備え、金属シリサイド系膜は、ウエットエッチングによりパターンニングされる膜であり、透光性膜は、金属シリサイド系膜とエッチング選択性を有する材料の膜である。金属シリサイド系材料とは、例えば、金属シリサイド、又は金属シリサイドに添加元素を添加した材料である。

10

【0016】

このように構成すれば、金属シリサイド系膜をウエットエッチングするためのエッチング液から基板を保護できる。そのため、エッチング液により基板がダメージを受けることを防ぐことができる。また、これにより、上記(1)の課題を解決できる。

【0017】

また、このような透光性膜を設けることにより、例えば、基板に影響を与えることなく、金属シリサイド系膜のオーバーエッチングを適切に行うことができる。これにより、金属シリサイド系膜の断面形状における裾引きを少なくできるため、断面形状が立ち、良好になる。そのため、このように構成すれば、金属シリサイド系膜のウエットエッチングにおけるパターン寸法精度を向上させることができる。また、これにより、上記(2)の課題を解決できる。更には、このマスクブランクから作成されるフォトマスクを用いてFPDデバイスを作製した場合に、表示むらの発生を抑えることができる。

20

【0018】

ここで、透光性膜は、例えば、エッチングストッパー層としての機能を有する膜である。この場合、透光性膜は、金属シリサイド系膜とエッチング選択性を有する材料であって、金属シリサイド系膜をウエットエッチングするためのエッチング液に対して実質的にエッチングされない材料で形成される。また、透光性膜は、金属シリサイド系膜のウエットエッチング時に一部がエッチングされる犠牲層であってもよい。この場合、透光性膜は、金属シリサイド系膜のオーバーエッチングを行った場合にも完全に除去されない膜厚を有することが好ましい。また、透光性膜は、金属シリサイド系膜よりもエッチングレートが遅い材料で形成されることが好ましい。

30

【0019】

このマスクブランクは、例えば、グレートンマスク用マスクブランクである。このグレートンマスクは、遮光膜でグレートン部を形成するタイプのグレートンマスクであってもよく、半透光膜でグレートン部を形成するタイプのグレートンマスクであってもよい。

【0020】

(構成2) 透光性膜は、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウム-スズ、酸化スズ-アンチモン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、弗化リチウムのうちから選ばれる一又は二以上を含む材料で形成される。これらの材料は、i線からg線に渡る波長領域の光に対して透光性が高く、かつ金属シリサイド系膜をウエットエッチングするためのエッチング液に対して実質的にエッチングされない。そのため、このように構成すれば、透光性膜を適切に形成できる。尚、透光性膜の材料として Al_2O_3 を用いる場合、透光性膜の加熱によりアルミを十分に酸化させることが好ましい。これにより、透光性膜のエッチング耐性を高めることができる。

40

【0021】

(構成3) 金属シリサイド系膜は、モリブデンと珪素とを含むモリブデンシリサイド系

50

材料で形成される。このように構成すれば、フォトマスク製造時の耐薬品性（耐酸性）が高く、成膜時の欠陥発生が少ないので好ましい。

【0022】

（構成4）透光性膜は、窒化金属膜である。このように構成すれば、基板との付着性もよく、透光性膜を適切に形成できる。

【0023】

（構成5）透光性膜は、窒素及び炭素の少なくとも一方を添加元素として添加した金属シリサイドで形成される。このように、半透光膜や遮光膜と同じ金属シリサイド系材料で形成すれば、成膜しやすく、半透光膜や遮光膜との付着性もよくなるので好ましい。尚、このように構成した場合、半透光膜又は遮光膜だけでなく、透光性膜もシリサイド系材料で形成されることとなる。この場合、透光性膜を、半透光膜又は遮光膜よりエッチング速度の遅いシリサイド系材料で形成することが好ましい。

10

【0024】

（構成6）透光性膜は、クロム膜又は酸化クロム膜である。このように構成すれば、透光性膜を適切に形成できる。尚、クロム膜（Cr膜）や酸化クロム膜（CrO膜）は、厚膜化すると、i線からg線に渡る波長領域の光に対して遮光性の膜となる。そのため、必要な透過率が得られるよう、透光性膜を十分に薄膜化する必要がある。

【0025】

（構成7）透光性膜は、ダイヤモンド状の炭素膜である。このように構成すれば、透光性膜を適切に形成できる。また、このように構成した場合、透光性膜の熱伝導性を高めることができる。FPD用マスク等の大型のフォトマスクにおいては、露光時に生じる熱により基板に生じる温度分布のむらの影響が大きい。しかし、このように構成すれば、このマスクブランクから作製されるフォトマスクにおいて、基板面内での温度分布を均一化できる。また、これにより、パターン転写の精度を高めることができる。更には、これにより、このフォトマスクを用いて作製されるFPDデバイスの表示むらを抑えることができる。

20

【0026】

（構成8）構成1から7のいずれかに記載のマスクブランクを用い、金属シリサイド系膜を、ウエットエッチングによってパターンニングして製造されたことを特徴とするFPDデバイスを製造するためのフォトマスク。このように構成すれば、構成1～7と同様の効果を得ることができる。

30

【0027】

尚、上記の各構成において、FPD用のマスクブランク及びマスクとしては、LCD（液晶ディスプレイ）、プラズマディスプレイ、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ等のFPDデバイスを製造するためのマスクブランク及びマスクが挙げられる。

【0028】

LCD用マスクには、LCDの製造に必要なすべてのマスクが含まれ、例えば、TF T（薄膜トランジスタ）、特にTF Tチャンネル部やコンタクトホール部、低温ポリシリコンTF T、カラーフィルタ、反射板（ブラックマトリクス）等を形成するためのマスクが含まれる。他の表示デバイス製造用マスクには、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、プラズマディスプレイ等の製造に必要なすべてのマスクが含まれる。

40

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、上述した課題（1）、（2）の双方の改善を図ったマスクブランク及びフォトマスクを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明に係る実施形態を、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係るマスクブランク10の構成の第1の例を示す。マス

50

クランク 10 は、FPD デバイスを製造するためのマスクブランクである。また、マスクブランク 10 は、例えば、一辺が 330 mm 以上（例えば 330 mm × 450 mm ~ 1220 mm × 1400 mm）の大型のマスクブランクである。

【0031】

マスクブランク 10 から製造される FPD 用のフォトマスクは、遮光膜でグレートーン部を形成するタイプのグレートーンマスクであり、例えば、ミラープロジェクション（スキニング露光方式による、等倍投影露光）方式やレンズを使ったレンズプロジェクション方式の露光装置に搭載されて使用される。このフォトマスクは、例えば、i 線から g 線に渡る波長帯域の光を用いた多色波露光用のフォトマスクであり、例えば 1 μm 以下のグレートーンパターンを有する。

10

【0032】

本例において、マスクブランク 10 は、基板 12、透光性膜 14、及び遮光膜 16 を備える。マスクブランク 10 は、遮光膜 16 上に更にレジスト膜を備えてもよい。また、遮光膜 16 上に、反射防止膜を更に備えてもよい。反射防止膜としては、例えば、酸化された金属シリサイドの膜を用いることができる。基板 12 としては、例えば、合成石英、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等の基板を用いることができる。多色波露光の露光光や耐薬品性の観点等から、合成石英の基板が特に好ましい。

【0033】

透光性膜 14 は、i 線から g 線に渡る波長領域の光に対して透光性の膜である。透光性膜 14 の透過率は、i 線から g 線に渡る波長領域の光に対して、例えば 80% 以上、より好ましくは 90% 以上である。透光性膜 14 の透過率は、基板 12 の透過率よりも高いことが好ましい。透過率が低い材料で透光性膜 14 を形成する場合、この透過率を満たす膜厚で透光性膜 14 を形成することが好ましい。

20

【0034】

透光性膜 14 は、例えば、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウム - スズ、酸化スズ - アンチモン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、弗化リチウムのうちから選ばれる一又は二以上を含む材料で、基板 12 上に形成される。この場合、透光性膜 14 の膜厚は、例えば 20 ~ 500 オングストローム、より好ましくは、50 ~ 350 オングストロームである。好ましい材料は、酸化スズ、酸化インジウム - スズ、酸化スズ - アンチモン、酸化ハフニウムである。これらの材料は、フォトマスク製造時に使われる薬品に対して耐薬品性が良好である。

30

【0035】

透光性膜 14 は、窒化金属膜であってもよい。窒化金属膜としては、例えば、SiN 膜、TaN 膜、CrN 膜等を用いることができる。この場合、透光性膜 14 の膜厚は、例えば、SiN 膜の場合、20 ~ 200 オングストローム、TaN 膜や CrN 膜の場合、20 ~ 50 オングストロームである。尚、i 線から g 線に渡る波長領域の光に対して高い透光性が得られる点で、SiN 膜が特に好ましい。

【0036】

透光性膜 14 は、窒素及び炭素の少なくとも一方を添加元素として添加した金属シリサイドで形成されてもよい。この場合、透光性膜 14 の膜厚は、例えば 20 ~ 100 オングストローム、より好ましくは、20 ~ 50 オングストロームである。この透光性膜 14 としては、例えば、MoSiN 膜、MoSiC 膜、MoSiON 膜、MoSiCO 膜、又は MoSiCON 膜等を用いることができる。また、上記各膜におけるモリブデン (Mo) をタンタル (Ta)、チタン (Ti)、又はタングステン (W) 等に置換した膜を用いることも考えられる。

40

【0037】

透光性膜 14 は、薄膜化したクロム膜 (Cr 膜) 又は酸化クロム膜 (CrO 膜) であってもよい。この場合、透光性膜 14 の膜厚は、例えば、クロム膜の場合、20 ~ 50 オングストローム、酸化クロム膜の場合、20 ~ 100 オングストロームである。

【0038】

50

透光性膜 14 は、ダイヤモンド状の炭素膜であってもよい。この場合、透光性膜 14 の膜厚は、例えば 20 ~ 50 オングストロームである。また、透光性膜 14 は、例えば CVD 法で形成される。透光性膜 14 は、スパッタリング法で形成されてもよい。

【0039】

遮光膜 16 は、金属と珪素とを含む金属シリサイド系材料で形成された金属シリサイド系膜であり、透光性膜 14 上に形成される。遮光膜 16 は、光学濃度が 3 以上になる膜厚に形成される。遮光膜 16 の膜厚は、例えば 850 ~ 1800 オングストロームである。

【0040】

金属シリサイド系膜である遮光膜 16 としては、例えば、モリブデンシリサイド (MoSi)、タンタルシリサイド (TaSi)、チタンシリサイド (TiSi)、タングステンシリサイド (WSi) や、これらの酸化物 (MoSiO₂ 等)、窒化物 (MoSiN 等)、又は酸窒化物 (MoSiON 等) の膜等を用いることができる。また、これらの膜の積層膜を用いてもよい。尚、金属と珪素の割合は、適宜変更可能である。例えば、モリブデンシリサイド系の金属シリサイド系膜としては、MoSi 膜 (Mo : Si = 50 : 50 (原子%比))、MoSi₂ 膜 (Mo : Si = 33 : 67 (原子%比))、MoSi₄ 膜 (Mo : Si = 20 : 80 (原子%比)) 等を用いることができる。

10

【0041】

また、遮光膜 16 は、ウエットエッチングによりパターンニングされる膜である。遮光膜 16 の少なくとも一部は、グレートンマスクにおけるグレートン部となるべき部分であり、大型 FPD 用露光機の解像限界以下の微細遮光パターン及び微細透過部を有するグレートンパターンにパターンニングされる。遮光膜 16 のウエットエッチングに用いるエッチング液としては、例えば、弗化水素アンモニウム、弗化アンモニウム、珪弗化水素酸、弗化ホウ素酸、弗化水素酸等の弗素化合物と、過酸化水素、硝酸、硫酸等の酸化剤とを混合した水溶液等を用いることができる。

20

【0042】

ここで、本例において、透光性膜 14 は、遮光膜 16 のウエットエッチング用のエッチング液に対して耐性を有している。そのため、透光性膜 14 は、遮光膜 16 のウエットエッチングによって除去されずに基板 12 上に残る。これにより、遮光膜 16 のウエットエッチング用のエッチング液から基板 12 を適切に保護できる。また、このエッチング液により基板 12 がダメージを受けることを防ぐことができる。

30

【0043】

更には、透光性膜 14 を設けることにより、基板 12 に影響を与えることなく、遮光膜 16 のオーバーエッチングを適切に行うことができる。そのため、本例によれば、遮光膜 16 のウエットエッチングにおけるパターン寸法精度を向上させることができる。また、これにより、マスクブランク 10 から作成されるフォトマスクを用いて FPD デバイスを作製した場合に、表示むらの発生を抑えることができる。

【0044】

図 2 は、マスクブランク 10 の構成の第 2 の例を示す。本例において、マスクブランク 10 から製造される FPD 用のフォトマスクは、半透光膜でグレートン部を形成するタイプのグレートンマスクである。マスクブランク 10 は、下置きタイプ (先付けタイプ) のマスクブランクであり、基板 12、透光性膜 14、半透光膜 18、及び遮光膜 20 を備える。マスクブランク 10 は、遮光膜 20 上に更にレジスト膜を備えてもよい。尚、以下に説明する点を除き、図 2 において図 1 と同じ符号を付した構成は、図 1 における構成と同一又は同様のものである。

40

【0045】

半透光膜 18 は、膜厚以外は図 1 を用いて説明した遮光膜 16 と同一又は同様の金属シリサイド系膜である。半透光膜 18 は、基板 12 及び透光性膜 14 の上に、遮光膜 16 より先に、遮光膜 16 の下に形成される。半透光膜 18 の透過率は、例えば 10 ~ 60 % である。半透光膜 18 の膜厚は、例えば 20 ~ 100 オングストローム、より好ましくは 40 ~ 60 オングストロームである。

50

【0046】

遮光膜20は、クロム系の材料で形成された遮光膜である。遮光膜20は、クロム(Cr)に酸素、窒素、炭素から選ばれる1以上の添加元素を添加した膜、又はそれらの積層膜であってよい。例えば、遮光膜20は、窒化クロム(CrN)、炭化クロム(CrC)、及び酸窒化クロム(CrON)を基板12側から順に積層させた積層膜である。

【0047】

半透光膜18及び遮光膜20は、それぞれ別のエッチング液を用いてウエットエッチングによりパターンニングされる。遮光膜20のウエットエッチング用のエッチング液としては、例えば、クロム系の膜をエッチングするための各種公知のエッチング液を用いることができる。半透光膜18のウエットエッチング用のエッチング液としては、図1を用いて説明した遮光膜16のウエットエッチングに用いるエッチング液と同一又は同様のエッチング液を用いることができる。ウエットエッチングにより、半透光膜18はパターンニングされて、グレートンマスクにおけるグレートン部となる。

10

【0048】

本例においても、透光性膜14は、半透光膜18のウエットエッチング用のエッチング液に対して耐性を有している。そのため、透光性膜14は、半透光膜18のウエットエッチングによって除去されずに基板12上に残る。これにより、半透光膜18のウエットエッチング用のエッチング液から基板12を適切に保護できる。また、このエッチング液により基板12がダメージを受けることを防ぐことができる。

20

【0049】

更には、透光性膜14を設けることにより、基板12に影響を与えることなく、半透光膜18のオーバーエッチングを適切に行うことができる。そのため、本例によれば、半透光膜18のウエットエッチングにおけるパターン寸法精度を向上させることができる。また、マスクブランク10から作成されるフォトマスクを用いてFPDデバイスを作製した場合に、表示むらの発生を抑えることができる。

【0050】

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

大型ガラス基板(合成石英(QZ)10mm厚、サイズ850mm×1200mm)上に、大型インラインスパッタリング装置を使用し、透光性膜、遮光膜、及び反射防止膜の成膜を行った。成膜は、大型インラインスパッタリング装置内に連続して配置された各スペース(スパッタ室)に、酸化ハフニウム(HfO₂)ターゲット、及びモリブデンシリサイド(MoSi₂)ターゲット(Mo:33モル%、Si:67モル%)を各々配置し、まず、最初のスパッタ室において、酸化ハフニウムターゲットに対してArガスをスパッタリングガスとしてHfO₂膜の透光性膜を1000オングストローム成膜した。次いで、次のスパッタ室において、MoSi₂ターゲットに対してArガスをスパッタリングガスとしてMoSi₂膜の遮光膜を1000オングストローム成膜した。また、更に、Arガス及びO₂ガスをスパッタリングガスとしてMoSi₂O膜の反射防止膜を400オングストローム成膜して、FPD用大型マスクブランクを作製した。

30

【0051】

上記で作製したマスクブランクを用い、洗浄処理(純水、常温)後、公知のスリットコータ装置(特開2005-286232号公報に記載のスリットコータ装置)を用いてレジスト液を塗布し、現像によってレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、弗化水素アンモニウムと過酸化水素とを混合した水溶液をエッチング液として用いて、反射防止膜及び遮光膜をウエットエッチングでパターンニングして、FPD用大型マスクを作製した。このフォトマスクは、5µm幅の通常パターン及び1µm幅のグレートンパターンを有する。

40

【0052】

このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、いずれのマスクパターンについても、断面形状がよく、パターン寸法精度も良好であった。また、こ

50

のFPD用大型マスクを用いてFPDデバイスを作製し、表示むらを確認したところ、作製したFPDデバイスには表示むらはないことを確認した。

【0053】

更に、このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察及び透過率の測定を行った。上記エッチング液による基板表面のエッチング作用に基づくと思われる基板表面のダメージ、表面粗さの荒れの発生はいずれもなく、透過率の低下も確認されなかった。

【0054】

更に、基板をソーダライムガラスに替えたこと以外は実施例1と同様にして、基板表面の状態を確認した。上記エッチング液によるガラス基板表面のエッチング作用に基づくと思われる基板表面のダメージ、表面粗さの荒れ、基板表面の白濁の発生はいずれもなく、透過率の低下も確認されなかった。

10

【0055】

（比較例1）

HfO₂膜の透光性膜を形成しなかった以外は実施例1と同様にして、比較例1に係るFPD用大型マスクを作製した。このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、マスクパターンに裾引きが生じ、断面形状が悪化していた。そのため、ウエットエッチングによるパターン寸法精度は不十分であった。

【0056】

また、このFPD用大型マスクを用いてFPDデバイスを作製した。このFPDデバイスにおいては、パターン断面形状やパターン寸法精度が悪いことが原因と思われる表示むらが生じることが確認された。また、表示むらは、1μm幅のグレー-tonパターンに対応する領域で特に生じていた。

20

【0057】

更に、このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察及び透過率の測定を行った。上記エッチング液によるガラス基板表面のエッチング作用に基づくと思われるガラス基板表面のダメージ、表面粗さの荒れの発生が確認され、透過率の低下も確認された。

【0058】

更に、基板をソーダライムガラスに替えたこと以外は実施例1と同様にして、基板表面の状態を確認した。上記エッチング液による基板表面のエッチング作用に基づくと思われるガラス基板表面のダメージ、表面粗さの荒れ、ガラス基板表面の白濁の発生が確認され、透過率の低下も確認された。

30

【0059】

（実施例2）

大型ガラス基板（合成石英（QZ）10mm厚、サイズ850mm×1200mm）上に、大型インラインスパッタリング装置を使用し、透光性膜、半透光膜、及び遮光膜の成膜を行った。成膜は、大型インラインスパッタリング装置内に連続して配置された各スペース（スパッタ室）に、酸化ハフニウム（HfO₂）ターゲット、MoSi₂ターゲット（Mo：33モル%、Si：67モル%）、及びCrターゲットを各々配置し、まず、最初のスパッタ室において、酸化ハフニウムターゲットに対してArガスをスパッタリングガスとしてHfO₂膜の透光性膜を100オングストローム成膜した。次いで、次のスパッタ室において、MoSi₂ターゲットに対してArガスをスパッタリングガスとしてMoSi₂膜の半透光膜を45オングストローム成膜した。

40

【0060】

次いで、Crターゲットを用い、遮光膜を成膜した。まず、ArガスとN₂ガスをスパッタリングガスとしてCrN膜を150オングストローム、次いでArガスとCH₄ガスをスパッタリングガスとしてCrC膜を620オングストローム、次いでArガスとNOガスをスパッタリングガスとしてCrON膜を250オングストローム、連続成膜して、FPD用大型マスクブランク（グレー-tonマスクブランク）を作製した。

50

【0061】

上記で作製したマスクブランクを用い、洗浄処理（純水、常温）後、公知の方法により、遮光膜のパターニングを行った。次いで、実施例1の遮光膜のパターニングと同様にして、半透光膜のパターニングして、FPD用大型のグレートンマスクを作製した。パターニングされた半透光膜は、5 μm幅の通常パターンを有する。

【0062】

このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、いずれのマスクパターンについても、断面形状がよく、パターン寸法精度も良好であった。また、このFPD用大型グレートンマスクを用いてFPDデバイスを作製し、表示むらを確認したところ、作製したFPDデバイスには表示むらはないことを確認した。更に、基板の状態についても、実施例1と同様に良好であった。基板をソーダライムガラスに替えた場合も同様である。

10

【0063】

（実施例3～7）

上述の実施例1において、透光性膜として、酸化スズ-アンチモン（ $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{O}_z$ ）膜（膜厚150オングストローム）（実施例3）、窒化珪素（ SiN ）膜（膜厚170オングストローム）（実施例4）、窒化されたモリブデンシリサイド（ MoSiN ）膜（膜厚45オングストローム）（実施例5）、酸化クロム（ CrO ）膜（膜厚80オングストローム）（実施例6）、ダイヤモンド状の炭素（ダイヤモンドライクカーボン）膜（膜厚20オングストローム）（実施例7）とした以外は、実施例1と同様にしてFPD用大型マスクブランク、及びFPD用大型マスクを作製した。

20

【0064】

このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、いずれのマスクパターンについても、断面形状がよく、パターン寸法精度も良好であった。また、このFPD用大型マスクを用いてFPDデバイスを作製し、表示むらを確認したところ、作製したFPDデバイスには表示むらはないことを確認した。

【0065】

更に、このFPD用大型マスクを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察及び透過率の測定を行った。上記エッチング液による基板表面のエッチング作用に基づくと思われる基板表面のダメージ、表面粗さの荒れの発生はいずれもなく、透過率の低下も確認されなかった。これは、基板をソーダライムガラスに替えた場合も同様の結果が得られた。

30

【0066】

以上、本発明を実施形態を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は上記実施形態に記載の範囲には限定されない。上記実施形態に、多様な変更又は改良を加えることが可能であることが当業者に明らかである。その様な変更又は改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明は、例えばFPDデバイスを製造するためのマスクブランク及びマスクに好適に適用できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明の一実施形態に係るマスクブランク10の構成の第1の例を示す図である。

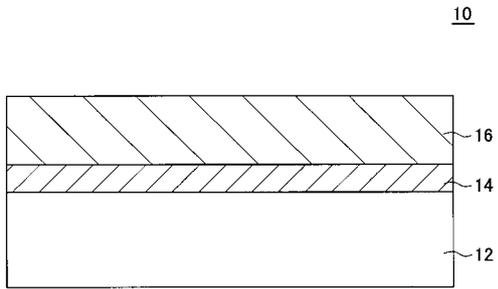
【図2】マスクブランク10の構成の第2の例を示す図である。

【符号の説明】

【0069】

10・・・マスクブランク、12・・・基板、14・・・透光性膜、16・・・遮光膜（金属シリサイド系膜）、18・・・半透光膜（金属シリサイド系膜）、20・・・遮光膜

【 図 1 】



【 図 2 】

