(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2007-171624
(P2007-171624A)
(43)公開日　平成19年7月5日(2007.7.5)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G02F	1/1339	(2006.01)	G02F	1/1339	500	2H089
G02F	1/1335	(2006.01)	G02F	1/1335	505	2H091

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 24 頁）

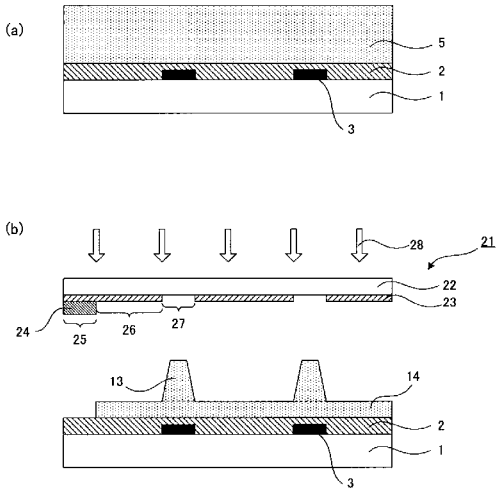
(21)出願番号　特願2005-370050 (P2005-370050)
(22)出願日　平成17年12月22日 (2005.12.22)

(71)出願人　000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
(74)代理人　100101203
弁理士　山下　昭彦
(74)代理人　100104499
弁理士　岸本　達人
(72)発明者　川口　修司
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内
(72)発明者　日野　和幸
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法

(57)【要約】
【課題】本発明は、カラーフィルタにおけるスペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有用な、階調マスクを用いた液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法を提供することを主目的とする。
【解決手段】本発明は、着色層が形成された基板上に感光性樹脂からなる感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、上記感光性樹脂層を、所定の透過率特性を有する半透明膜を備える階調マスクを用いて露光し、現像して、上記感光性樹脂からなるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成するスペーサ・オーバーコート層形成工程とを有する液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法を提供することにより、上記目的を達成する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
着色層が形成された基板上に感光性樹脂からなる感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、前記感光性樹脂層を、階調マスクを用いて露光し、現像して、前記感光性樹脂からなるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成するスペーサ・オーバーコート層形成工程とを有する液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法であって、
前記階調マスクは、透明基板と、遮光膜と、透過率調整機能を有する半透明膜とが順不同に積層され、前記透明基板上に前記遮光膜が設けられた遮光領域と、前記透明基板上に前記半透明膜のみが設けられた半透明領域と、前記透明基板上に前記遮光膜および前記半透明膜のいずれも設けられていない透過領域とを有し、前記半透明膜は、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が３．５％～１０．５％の範囲内であることを特徴とする液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法。
【請求項２】
前記半透明膜および前記遮光膜がクロム系膜であることを特徴とする請求項１に記載の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法。
【請求項３】
前記半透明膜は、波長４０５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長４０５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が７．５％～１４．５％の範囲内であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法。
【請求項４】
前記半透明膜は、波長４３６ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長４３６ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が１０．５％～１７．５％の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項３までのいずれかの請求項に記載の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法。
【請求項５】
前記半透明膜の波長３００ｎｍでの透過率が３．５％～４０％の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項４までのいずれかの請求項に記載の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液晶表示装置に適用されるカラーフィルタの製造方法であって、階調マスクを用いたハーフトーン露光によってカラーフィルタにおけるスペーサおよびオーバーコート層を形成する、液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
液晶表示装置等のリソグラフィー工程数を減らすパターン形成方法に関しては、例えばリフロー法またはアッシング法が開示されている（例えば特許文献１、特許文献２参照）。また、上記の特許文献には、露光光の解像限界以下の微小スリットを有するフォトマスク（スリットマスク）、および露光光に対して階調を有するフォトマスク（階調マスク）が開示されている。
【０００３】
スリットマスクでは、露光光を実質的に遮光するクロム膜などの一般的な遮光膜を用い、遮光膜に露光機の解像限界以下の微細なスリットを配置する（例えば特許文献３参照）。このマスクのスリットは、解像限界以下のサイズであるため、それ自身は感光性樹脂層上に結像せずに、周囲の非開口部領域も含めたエリアに、サイズに応じた露光光を透過する。このため、スリットマスクは、スリットが形成された領域と、その周囲を含めたエリアに、あたかも半透明膜があるかのように機能する。

しかしながら、このスリットは解像限界以下である必要があるため、当然のことながら、マスクの本体パターンよりも小さな寸法に仕上げる必要があり、マスク製造に対して大きな負荷となってしまうという問題があった。さらに、広い領域を半透明にするためには、多くのスリットを配置する必要があるため、パターンデータ容量が増え、パターン形成工程や、パターンの欠陥検査工程に対する負荷の増大という問題も生じ、製造・検査時間の増大、マスク製造コストの上昇につながってしまうという問題があった。

【０００４】

一方、階調マスクは、露光光を実質的に遮光する遮光膜と、露光光を所望の透過率で透過する半透明膜とを用い、光を透過する透過領域と、光を透過しない遮光領域と、透過する光の量が調整された半透明領域とを有することにより、階調を出すマスクである（例えば特許文献４参照）。このマスクを作製するためには、透明基板上に半透明膜と遮光膜とが積層された専用のマスクブランクを使用し、マスクパターン製版を行う。この階調マスクは、スリットマスクのように微細なスリットを配置する必要がない点で有利である。

【０００５】

階調マスクでは、透過率の異なる領域によって透過光の量を制御することにより、現像後の感光性樹脂層の厚みを２段階に制御することができる。例えば、階調マスクを用いて一括露光することにより、液晶表示装置用カラーフィルタにおける柱状スペーサおよび液晶配向機能突起を同時に形成することが可能となる（例えば特許文献５参照）。

特許文献５に記載の階調マスクは、透過率が３００ｎｍで５％以下、３８０ｎｍで４５％以上であり、露光光の短波長域（３００ｎｍ～３５０ｎｍ程度）をカットし、長波長域（３５０ｎｍ～４５０ｎｍ程度）のみを利用するというものである。しかしながら、長波長域のみを利用する場合、短波長域を利用する場合と比較してエネルギーが低いため、硬化速度が遅く、露光に時間がかかるという問題がある。

【０００６】

【特許文献１】特許第３４１５６０２号公報
【特許文献２】特開２０００－６６２４０公報
【特許文献３】特開２００２－１９６４７４公報
【特許文献４】特開２００２－１８９２８０公報
【特許文献５】特開２００５－８４３６６公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、カラーフィルタにおける部材を形成するのに有用な、階調マスクを用いた液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、上記目的を達成するために、着色層が形成された基板上に感光性樹脂からなる感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、上記感光性樹脂層を、階調マスクを用いて露光し、現像して、上記感光性樹脂からなるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成するスペーサ・オーバーコート層形成工程とを有する液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法であって、上記階調マスクは、透明基板と、遮光膜と、透過率調整機能を有する半透明膜とが順不同に積層され、上記透明基板上に上記遮光膜が設けられた遮光領域と、上記透明基板上に上記半透明膜のみが設けられた半透明領域と、上記透明基板上に上記遮光膜および上記半透明膜のいずれも設けられていない透過領域とを有し、上記半透明膜は、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内であることを特徴とする液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法を提供する。

【０００９】

本発明によれば、階調マスクを用いた一括露光により、スペーサとオーバーコート層と

を同時に形成することができ、カラーフィルタの製造工程を簡略化することが可能である。また、所定の透過率特性を有する半透明膜を備える階調マスクを用いており、半透明領域からの露光では、露光光の長波長域だけでなく短波長域も有効に利用することができ、露光時間の短縮化が可能である。さらに、半透明領域からの露光では、露光光の長波長域を積極的に利用するので、例えばネガ型感光性樹脂を用いた場合には、感光性樹脂層の内部硬化を促進することができ、透過領域から露光された部位と比較して、高さが低く、表面形状が平坦な部材を形成することができる。したがって、本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法は、高さや形状の異なるスペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有用である。

【００１０】

上記発明においては、上記半透明膜および上記遮光膜がクロム系膜であることが好ましい。クロム系膜は、機械的強度に優れており、さらには退光性がなく安定しているため、階調マスクを長時間、安定して使用することができるからである。

【００１１】

また本発明においては、上記半透明膜は、波長４０５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長４０５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内であることが好ましい。さらに、上記半透明膜は、波長４３６ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長４３６ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内であることが好ましい。またさらに、上記半透明膜の波長３００ｎｍでの透過率が所定の範囲内であることが好ましい。半透明膜がこのような透過率特性を有するものであれば、感光性樹脂の光反応に短波長域の光をより確実に利用することができるからである。また、上記の透過率特性であれば、短波長域の光に比べて、長波長域の光を積極的に利用することができ、高さや形状の異なるスペーサとオーバーコート層とを形成するのに有利となるからである。

【発明の効果】

【００１２】

本発明においては、階調マスクを用いた一括露光により、スペーサとオーバーコート層とを同時に形成することができ、カラーフィルタの製造工程の簡略化が可能である。また、半透明膜が所定の透過率特性を有するので、露光光の短波長域も感光性樹脂の光反応に利用することができ、露光時間の短縮化が図れるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法について詳細に説明する。

本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法は、着色層が形成された基板上に感光性樹脂からなる感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、上記感光性樹脂層を、階調マスクを用いて露光し、現像して、上記感光性樹脂からなるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成するスペーサ・オーバーコート層形成工程とを有しており、上記階調マスクは、透明基板と、遮光膜と、透過率調整機能を有する半透明膜とが順不同に積層され、上記透明基板上に上記遮光膜が設けられた遮光領域と、上記透明基板上に上記半透明膜のみが設けられた半透明領域と、上記透明基板上に上記遮光膜および上記半透明膜のいずれも設けられていない透過領域とを有し、上記半透明膜は、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内であることを特徴とするものである。

【００１４】

本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法について、図面を参照しながら説明する。

図１は、本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法の一例を示す工程図である。まず、図１（ａ）に示すように、基板１上に着色層２および遮光部３を形成し、その上にネガ型感光性樹脂からなる感光性樹脂層５を形成する。次いで、図１（ｂ）に示すように、感光性樹脂層５を階調マスク２１を介して露光する。

【００１５】
階調マスク２１では、透明基板２２上に半透明膜２３および遮光膜２４がパターン状に形成されており、透明基板２２上に遮光膜２４が設けられた遮光領域２５と、透明基板２２上に半透明膜２３のみが設けられた半透明領域２６と、透明基板２２上に半透明膜２３および遮光膜２４のいずれも設けられていない透過領域２７とが混在している。半透明膜２３は、透過率調整機能を有し、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内となっている。また、遮光膜２４は、実質的に露光光を透過しないものである。
【００１６】
階調マスク２１においては、透過領域２７では透明基板２２を露光光２８が透過し、半透明領域２６では透明基板２２および半透明膜２３を露光光２８が透過する。透過領域２７からは通常の波長の露光光が照射されるため、ほぼマスクパターン形状に応じたパターンが形成される。一方、半透明領域２６から照射される露光光は、半透明膜２３が所定の透過率特性を有し、透過率調整を行っているため、波長に応じて所定の透過率で透過する。したがって、透過領域２７を介した感光性樹脂層の露光では、スペーサ形成部位におけるネガ型感光性樹脂の光反応（硬化反応）が十分に行われるが、半透明領域２６を介した感光性樹脂層の露光では、オーバーコート層形成部位におけるネガ型感光性樹脂の光反応（硬化反応）は半透明膜の透過率特性に応じて不十分なものとなる。そして、現像すると、感光性樹脂層のうち、硬化反応が十分に行われたスペーサ形成部位では、高さ方向の縦断面形状が台形または長方形である截頭円錐形状、円柱形状等のスペーサ１３が形成される。一方、半透明領域２６から露光されたオーバーコート層形成部位では、硬化反応の程度に応じて（半透明膜の透過率特性に応じて）、高さが低く、表面形状が平坦なオーバーコート層１４が形成される。すなわち、硬化反応の程度が不十分である程、高さが低く、表面形状がより平坦で滑らかなオーバーコート層が形成される。
【００１７】
このような液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法では、スペーサとオーバーコート層とを１回の露光により同時に形成することができ、材料の共通化、材料塗布量の低減、現像液使用量の低減が可能である。また、従来では、スペーサおよびオーバーコート層を形成するのに露光を少なくとも２回行っていたのに対し、本発明においては上述したように１回の露光によりスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成することができるので、露光および現像を繰り返して行う必要がなく、製造工程数が減少して良品率が向上し、プロセス時間を短縮することができる。
【００１８】
図２は、本発明における半透明膜の分光スペクトルの一例を示すグラフである。なお、図２に示す分光スペクトルはいずれも本発明における半透明膜の分光スペクトルである。図２に例示するように、半透明膜は、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、好ましくは波長４０５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、さらに好ましくは波長４３６ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長が長くなるにつれて透過率が高くなる。また、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内である。すなわち、半透明膜の透過率は、波長に対して比較的緩やかに高くなる。このような透過率特性を有する半透明膜が設けられた半透明領域では、露光光の長波長域（３５０ｎｍ～４５０ｎｍ程度）だけでなく、短波長域（３００ｎｍ～３５０ｎｍ程度）も所定の透過率で透過するので、短波長域も感光性樹脂の光反応に利用される。
【００１９】
短波長域の光は、エネルギーが高く、反応速度（硬化速度もしくは分解速度）が速いという利点があり、上述したように短波長域の光も有効に利用することにより、露光時間を短縮することが可能である。また、ネガ型感光性樹脂を用いた場合、短波長域での露光は、感光性樹脂層が表面から硬化する傾向にあるので、感光性樹脂層内部からの不純物の拡散を抑えることができる。

【００２０】
一方、長波長域での露光は、ネガ型感光性樹脂を用いた場合、感光性樹脂層が深部まで硬化する傾向にあるため、上記のようなスペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有利である。本発明においては、上述したように半透明膜の透過率は波長が長くなるにつれて高くなっており、短波長域の光に比べて長波長域の光を積極的に利用する。したがって、半透明領域を介した露光では、感光性樹脂層は表面よりも深部まで硬化する傾向にあるので、高さが低く、表面形状が平坦で滑らかな部材を形成することができる。所定の透過率特性を有する半透明膜を備える階調マスクを用いることにより、スペーサおよびオーバーコート層を容易に形成することができるのである。また、ポジ型感光性樹脂を用いた場合、上述したように短波長域の光を利用することができることから、感光性樹脂層の表面から酸発生反応がおこりやすく、現像時に膜べりしやすくなるため、オーバーコート層のような高さが低い部材を形成するのに有利である。
以下、本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法における各工程について説明する。
【００２１】
１．感光性樹脂層形成工程
本発明における感光性樹脂層形成工程は、着色層が形成された基板上に感光性樹脂からなる感光性樹脂層を形成する工程である。
【００２２】
本発明に用いられる感光性樹脂としては、ネガ型感光性樹脂およびポジ型感光性樹脂のいずれも用いることができる。本発明においては、中でも、ネガ型感光性樹脂が好ましく用いられる。上述したように、階調マスクを利用した露光では、透過領域および半透明領域に応じてネガ型感光性樹脂の硬化反応に差が生じるので、スペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有利となる。
【００２３】
ネガ型感光性樹脂としては特に限定されるものではなく、一般的に使用されるものを用いることができる。例えば、架橋型樹脂をベースとした化学増幅型感光性樹脂、具体的にはポリビニルフェノールに架橋剤を加え、さらに酸発生剤を加えた化学増幅型感光性樹脂等が挙げられる。また例えば、アクリル系ネガ型感光性樹脂として、少なくとも紫外線照射によりラジカル成分を発生する光重合開始剤と、分子内にＣ＝Ｃなるアクリル基を有し、発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する成分と、その後の現像により未露光部が溶解可能となる官能基（例えば、アルカリ溶液による現像の場合は酸性基をもつ成分）とを含有するものを用いることができる。上記のアクリル基を有する成分のうち、比較的低分子量の多官能アクリル分子としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＤＰＨＡ）、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（ＤＰＰＡ）、テトラメチルペンタトリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）等が挙げられる。また、高分子量の多官能アクリル分子としては、スチレン－アクリル酸－ベンジルメタクリレート共重合体の一部のカルボン酸基部分にエポキシ基を介してアクリル基を導入したポリマー等が挙げられる。さらに、必要に応じて、カーボンブラック、銅－鉄－マンガン複合酸化物、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、アルミニウム、銀、酸化鉄等の導電性粉体等の添加物をネガ型感光性樹脂に含有させてもよい。
【００２４】
また、ポジ型感光性樹脂としては特に限定されるものではなく、一般的に使用されるものを用いることができる。具体的には、ノボラック樹脂をベース樹脂とした化学増幅型感光性樹脂等が挙げられる。
【００２５】
感光性樹脂の塗布方法としては、例えばスピンコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等を使用することができる。
【００２６】

塗布後の感光性樹脂層の厚みは、形成するスペーサの高さ（厚み）に応じて適宜調整される。例えば図１においては、スペーサ１３の高さに適合するように感光性樹脂層５の厚みが調整される。

【００２７】

上記の感光性樹脂の塗布後は、感光性樹脂層に対して加熱処理（プリベーク）を施してもよい。

【００２８】

本発明に用いられる基板としては、例えば石英ガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、合成石英板等の可撓性のない透明なリジット材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明なフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコーニング社製１７３７ガラスは、熱膨脹率の小さい素材であり、寸法安定性および高温加熱処理における特性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式による液晶表示装置用のカラーフィルタに適している。

【００２９】

また、本発明における着色層は、通常、赤色パターン、緑色パターンおよび青色パターンから構成されるものである。着色層は、例えば所望の着色剤を含有する感光性樹脂組成物を使用した顔料分散法により形成することができる。さらに、着色層の形成方法としては、印刷法、電着法、転写法、インクジェット法等の一般的な方法を使用することもできる。

着色層の厚みは、例えば０．５～３．０μｍの範囲で設定することができる。

【００３０】

また、本発明における遮光部は、例えばスパッタリング法、真空蒸着法等によりクロム等の金属薄膜を形成し、この金属薄膜をパターニングすることにより形成することができる。この場合、遮光部の厚みは、２００～５０００Å程度とすることができる。

また、遮光部は、カーボン微粒子等の遮光性粒子を含有させたポリイミド樹脂組成物、アクリル樹脂組成物、エポキシ樹脂組成物等を用いて樹脂層を形成し、この樹脂層をパターニングすることにより形成することもできる。さらに、遮光部は、カーボン微粒子、金属酸化物等の遮光性粒子を含有させた感光性樹脂組成物を用いて樹脂層を形成し、この樹脂層をパターニングすることにより形成することもできる。

【００３１】

２．スペーサ・オーバーコート層形成工程

本発明におけるスペーサ・オーバーコート層形成工程は、感光性樹脂層を、階調マスクを用いて露光し、現像して、感光性樹脂からなるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成する工程である。

以下、階調マスクおよびスペーサ・オーバーコート層の形成方法について説明する。

【００３２】

（１）階調マスク

本発明に用いられる階調マスクは、透明基板と、遮光膜と、透過率調整機能を有する半透明膜とが順不同に積層され、透明基板上に遮光膜が設けられた遮光領域と、透明基板上に上記半透明膜のみが設けられた半透明領域と、透明基板上に遮光膜および半透明膜のいずれも設けられていない透過領域とを有するものである。また、階調マスクにおける半透明膜は、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内となっている。

以下、階調マスクの各構成について説明する。

【００３３】

（ｉ）半透明膜

階調マスクに用いられる半透明膜は、透過率調整機能を有し、波長３６５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が所定の範囲内となるものである。

【００３４】
半透明膜は、波長３６５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が３．５％～１０．５％の範囲内であり、好ましくは３．５％～８．５％、より好ましくは４％～７％の範囲内である。例えば露光装置に高圧水銀ランプを用いた場合、輝線スペクトルの端部がおおよそ３００ｎｍであり、Ｉ線の波長が３６５ｎｍであることから、各波長での透過率の差が上記範囲であれば、長波長域（３５０ｎｍ～４５０ｎｍ程度）だけでなく短波長域（３００ｎｍ～３５０ｎｍ程度）の光も所定の透過率で半透明膜を透過するので、上述した理由から、スペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有利である。一方、各波長での透過率の差が上記範囲未満であると、スペーサおよびオーバーコート層を形成するのが困難となり、また各波長での透過率の差が上記範囲を超えると、長波長域に比べて短波長域の光の透過率が著しく低くなるので、露光に時間がかかる場合がある。

【００３５】
また、半透明膜は、波長４０５ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長４０５ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が７．５％～１４．５％の範囲内であることが好ましい。中でも、上記の４０５ｎｍおよび３００ｎｍでの透過率の差は、７．５％～１２．５％の範囲内であることがより好ましく、さらに好ましくは８％～１１％の範囲内である。上述したように、例えば露光装置に高圧水銀ランプを用いた場合、Ｈ線の波長が４０５ｎｍであることから、各波長での透過率の差が上記範囲であれば、長波長域だけでなく短波長域の光も所定の透過率で半透明膜を透過するので、スペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有利である。

【００３６】
さらに、半透明膜は、波長４３６ｎｍでの透過率が波長３００ｎｍでの透過率より大きく、波長４３６ｎｍでの透過率と波長３００ｎｍでの透過率との差が１０．５％～１７．５％の範囲内であることが好ましい。中でも、上記の４３６ｎｍおよび３００ｎｍでの透過率の差は、１０．５％～１５．５％の範囲内であることがより好ましく、さらに好ましくは１１％～１４％の範囲内である。例えば露光装置に高圧水銀ランプを用いた場合、Ｇ線の波長が４３６ｎｍであることから、この場合も同様に、各波長での透過率の差が上記範囲であれば、長波長域だけでなく短波長域の光も所定の透過率で半透明膜を透過するので、スペーサおよびオーバーコート層を形成するのに有利である。

【００３７】
また、半透明膜の波長３００ｎｍでの透過率は、３．５％～４０％の範囲内であることが好ましく、中でも３．５％～２５％の範囲内、特に４％～１５％の範囲内であることが好ましい。例えば露光装置に高圧水銀ランプを用いた場合、輝線スペクトルの端部がおおよそ３００ｎｍであることから、波長３００ｎｍでの透過率が上記範囲であれば、感光性樹脂の光反応に短波長域の光をより確実に利用することができるからである。

【００３８】
なお、上述した各波長での透過率の測定方法としては、階調マスクに使用する透明基板の透過率をリファレンス（１００％）として、半透明膜の透過率を測定する方法を採用することができる。測定装置としては、紫外・可視分光光度計（例えば日立Ｕ-４０００等）、またはフォトダイオードアレイを検出器としている装置（例えば大塚電子ＭＣＰＤ等）を用いることができる。

【００３９】
さらに、半透明膜の波長２５０ｎｍ～６００ｎｍにおける平均透過率は、１０％～６０％の範囲内であることが好ましく、より好ましくは２０％～５０％の範囲内である。平均透過率が上記範囲未満では、半透明領域と遮光領域との透過率の差が出にくくなる場合があり、また平均透過率が上記範囲を超えると、半透明領域と透過領域との透過率の差が出にくくなる場合があるからである。

【００４０】
半透明膜としては、上述した透過率特性を満たすものであれば特に限定されるものではなく、例えばクロム、モリブデンシリサイド、タンタル、アルミニウム、ケイ素等の酸化

物、窒化物、炭化物などの膜が挙げられる。半透明膜および遮光膜を同一エッチング設備、工程でパターニングし得るという利点から、半透明膜は遮光膜と同系の材料からなる膜であることが好ましい。後述するように遮光膜がクロム系膜であることが好ましいことから、半透明膜も、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化窒化炭化クロムなどのクロム系膜であることが好ましい。また、これらのクロム系膜は、機械的強度に優れており、さらには退光性がなく安定しているため、長時間の使用に耐えうる階調マスクとすることができる。

【００４１】

特に、半透明膜は酸化窒化炭化クロム（$Cr_xO_yN_zC_w$）膜であることが好ましい。この場合、wは＜０．０１、ＣｒとＯとＮとの元素比率はＣｒ：３０～６０％、Ｏ：３０～７０％、Ｎ：０～４０％であることが好ましく、中でもＣｒ：３５～４５％、Ｏ：４０～６０％、Ｎ：２～２０％であることが好ましい。

【００４２】

また、半透明膜は、単層であってもよく、複数の層で構成されていてもよい。半透明膜が複数の層で構成されている場合は、少なくとも一つの層が上述した透過率特性を有していればよい。また、他の層は上述した透過率特性を有していてもよく、上述した透過率特性とは異なる透過率特性を有していてもよい。これにより、多階調の階調マスクとすることができる。

【００４３】

半透明膜の膜厚としては、上述した透過率特性を満たす膜厚であればよく、例えばクロム膜の場合は５～５０ｎｍ程度とすることができ、また酸化クロム膜の場合は５ｎｍ～１５０ｎｍ程度とすることができる。半透明膜の透過率はその膜厚により変わるので、膜厚を制御することで所望の透過率とすることができる。また、半透明膜が酸素、窒素、炭素などを含む場合は、その透過率は組成により変わるので、膜厚と組成とを同時にコントロールすることで所望の透過率を実現できる。

【００４４】

半透明膜の成膜方法としては、例えばスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などの物理蒸着法（ＰＶＤ）が用いられる。例えばスパッタリング法を用いて酸化窒化炭化クロム膜を成膜する場合は、Ａｒガス等のキャリアガス、酸素（炭酸）ガス、窒素ガスを反応装置内に導入し、Ｃｒターゲットを用いた反応性スパッタリング法にて酸化窒化炭化クロム膜を成膜することができる。この際、酸化窒化炭化クロム膜の組成の制御は、Ａｒガス、酸素（炭酸）ガス、窒素ガスの流量の割合を制御することにより行うことができる。

【００４５】

（ii）遮光膜

階調マスクに用いられる遮光膜は、実質的に露光光を透過しないものであり、露光波長における平均透過率が０．１％以下であることが好ましい。このような遮光膜としては、一般にフォトマスクに用いられる遮光膜を用いることができ、例えばクロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、モリブデンシリサイド、タンタル、アルミニウム、ケイ素、酸化ケイ素、酸化窒化ケイ素などの膜が挙げられる。中でも、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム等のクロム系膜が好適に用いられる。このようなクロム系膜は、最も使用実績があり、コスト、品質の点で好ましいからである。このクロム系膜は、単層であってもよく、２層以上が積層されたものであってもよい。

【００４６】

また、遮光膜は、低反射機能を有していてもよい。低反射機能により、露光光の乱反射を防止することができるので、より鮮明なパターンを形成することができる。遮光膜に低反射機能を付加するには、例えば遮光膜表面に露光光の反射を防止する酸化クロム等のクロム化合物を含有させればよい。この場合、遮光膜が、表面に向かって徐々に含有成分が変化する傾斜界面により形成されたものであってもよい。

【００４７】

遮光膜の膜厚としては、特に限定されるものではなく、例えばクロム膜の場合には５０ｎｍ～１５０ｎｍ程度とすることができる。

【００４８】

遮光膜の成膜方法としては、例えばスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などの物理蒸着法（ＰＶＤ）が用いられる。

【００４９】

（iii）透明基板

階調マスクに用いられる透明基板は、一般にフォトマスクに用いられる基板を使用することができる。例えば、ホウ珪酸ガラス、アルミノホウ珪酸ガラス等の光学研磨された低膨張ガラス、石英ガラス、合成石英ガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、ソーダライムガラス、ホワイトサファイアなどの可撓性のない透明なリジット材、あるいは、透明樹脂フィルム、光学用樹脂フィルムなどの可撓性を有する透明なフレキシブル材を用いることができる。中でも、石英ガラスは、熱膨脹率の小さい素材であり、寸法安定性および高温加熱処理における特性に優れている。

【００５０】

（iv）遮光領域、半透明領域、および透過領域

階調マスクにおける遮光領域は、透明基板上に遮光膜が設けられた領域である。遮光領域では、透明基板上に少なくとも遮光膜が形成されていればよく、透明基板上に遮光膜および半透明膜が形成されていてもよい。

【００５１】

また、階調マスクにおける半透明領域は、透明基板上に半透明膜のみが設けられた領域である。半透明領域では、透明基板上に半透明膜のみが形成されており、遮光膜は形成されていない。半透明膜が複数の層で構成されている場合は、階調マスクが、異なる透過率特性をもつ複数種類の半透明領域を有していてもよい。この場合、多階調の階調マスクとすることができる。

【００５２】

さらに、階調マスクにおける透過領域は、透明基板上に遮光膜および半透明膜のいずれも設けられていない領域である。すなわち、透過領域は、透明基板のみを有する。

【００５３】

遮光領域、半透明領域、および透過領域の形状としては、特に限定されるものではなく、形成するスペーサおよびオーバーコート層に応じて適宜調整される。例えば図３に示すように階調マスク２１が、Ｌ字形状の遮光領域２５と円形状の透過領域２７とを有し、その他の領域が半透明領域２６である場合などを挙げることができる。

【００５４】

階調マスクは、透明基板と、遮光膜と、半透明膜とが順不同に積層されたものである。図３に例示する階調マスクの層構成としては、図４（ａ）に示すように透明基板２２、遮光膜２４、半透明膜２３の順に積層されていてもよく、図４（ｂ）に示すように透明基板２２、半透明膜２３、遮光膜２４の順に積層されていてもよく、図４（ｃ）に示すように半透明膜２３、透明基板２２、遮光膜２４の順に積層されていてもよい。なお、図４（ａ）～（ｃ）は、図３のＡ－Ａ線断面図である。この場合、遮光領域２５では透明基板２２上に遮光膜２４および半透明膜２３が設けられ、半透明領域２６では透明基板２２上に半透明膜２３が設けられており、透過領域２７は透明基板２２のみを有する。

このような階調マスクを用いた場合には、例えば図５に示すようにスペーサ１３およびオーバーコート層１４を同時に形成することができる。

【００５５】

（iv）低反射層

本発明においては、遮光膜上に低反射層が形成されていてもよい。低反射層を設けることにより、階調マスクの使用時において、ハレーションを防止することができる。

低反射層としては、例えば酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム等の膜が挙げられる。遮光膜がクロム系膜である場合、これらの膜は遮光膜のエッチング時に同時にエッチ

ングすることが可能である。

【００５６】

（ｖ）階調マスク

本発明に用いられる階調マスクは、透過率が３段階以上に段階的に変化するものであり、２階調のマスクに限定されるものではなく、後述するようにパターニングを繰り返すことにより、２階調以上の多階調のマスクとすることが可能である。

【００５７】

階調マスクの大きさとしては、例えば３００ｍｍ×４００ｍｍ～１，６００ｍｍ×１，８００ｍｍ程度とすることができる。

【００５８】

（ｖｉ）階調マスクの製造方法

本発明に用いられる階調マスクの製造方法としては、透明基板上に半透明膜および遮光膜をパターン状に形成することにより、所望の位置に遮光領域、半透明領域、および透過領域を配置することができる方法であれば特に限定されるものではないが、２つの好ましい態様を挙げることができる。以下、各態様について説明する。

【００５９】

（第１態様）

本態様の階調マスクの製造方法は、透明基板上に遮光膜を成膜したマスクブランクを準備するマスクブランク準備工程と、遮光膜の一部をパターニングする第１パターニング工程と、パターニングされた遮光膜が形成された透明基板の全面に半透明膜を成膜する半透明膜成膜工程と、遮光膜および半透明膜をパターニングする第２パターニング工程とを有するものである。

【００６０】

図６は、本態様の階調マスクの製造方法の一例を示す工程図である。

本態様の階調マスクを作製するには、まず透明基板２２上に遮光膜２４ａを成膜したマスクブランク５０を準備する（図６（ａ）、マスクブランク準備工程）。

次に、遮光膜２４ａ上にレジスト材料を塗布し、塗布後に所定時間ベークし、第１レジスト膜５１ａを形成する（図６（ｂ））。次に、遮光膜をパターン露光する。この際、半透明領域２６と遮光領域２５とが接する境界、および半透明領域２６と透過領域２７とが接する境界を形成するように、半透明領域２６は第１レジスト膜５１ａが除去される露光量で露光し、遮光領域２５および透過領域２７は第１レジスト膜５１ａが残存する露光量で露光する。続いて、現像することにより、第１レジストパターン５１ｂを形成する（図６（ｃ））。次に、第１レジストパターン５１ｂより露出している遮光膜２４ａをエッチングして、遮光膜中間パターン２４ｂを形成し（図６（ｄ））、残存している第１レジストパターン５１ｂを除去する（図６（ｅ））。この遮光膜中間パターン２４ｂでは、後述する第２パターニング工程にて半透明膜と同じ箇所をエッチングする部分はエッチングされずに残存している。なお、図６（ｂ）～（ｅ）は第１パターニング工程である。

次に、遮光膜中間パターン２４ｂが形成された透明基板２２の全面に、半透明膜２３ａを成膜する（図６（ｆ）、半透明膜成膜工程）。

次に、半透明膜２３ａ上にレジスト材料を塗布し、塗布後に所定時間ベークし、第２レジスト膜５２ａを形成する（図６（ｇ））。続いて、遮光膜および半透明膜のパターン露光を行う。この際、半透明領域２６と透過領域２７とが接する境界を形成するように、透過領域２７は第２レジスト膜５２ａが除去される露光量で露光し、遮光領域２５および半透明領域２６は第２レジスト膜５２ａが残存する露光量で露光する。次に、現像することにより、第２レジストパターン５２ｂを形成する（図６（ｈ））。次に、第２レジストパターン５２ｂより露出している半透明膜２３ａをエッチングし、続いて、下層の遮光膜中間パターン２４ｂが露出している箇所をさらにエッチングすることにより、半透明膜パターン２３ｂおよび遮光膜パターン２４ｃを形成する（図６（ｉ））。次いで、残存している第２レジストパターン５２ｂを除去し（図６（ｊ））、階調マスクを得ることができる。なお、図６（ｇ）～（ｊ）は第２パターニング工程である。

【００６１】
本態様においては、第１パターニング工程にて遮光膜の一部のみをパターニングし、第２パターニング工程にて遮光膜および半透明膜をパターニングするので、後述する第２態様のように半透明膜上に形成された遮光膜のみを選択的にエッチングする必要がない。このため、遮光膜および半透明膜に用いる材料が限定されないという利点を有する。例えば、遮光膜および半透明膜に同系の材料、具体的にはクロム系膜を用いることができる。また、エッチング選択性が要求されないので、複数のエッチング技術（複数の装置・エッチャントなど）を用いる必要がなく、マスク製造コストを削減することができる。さらに、遮光膜および半透明膜がクロム系膜である場合には、従来のバイナリマスクと同様のプロセスで階調マスクを製造することができ、複雑な工程を要しないという利点も有する。
以下、本態様の階調マスクの製造方法における各工程について説明する。
【００６２】
（マスクブランク準備工程）
本態様におけるマスクブランク準備工程は、透明基板上に遮光膜を成膜したマスクブランクを準備する工程である。
透明基板上に遮光膜としてクロム膜が形成されたマスクブランクは、一般的に使用されているマスクブランクであり、容易に入手可能である。
【００６３】
（第１パターニング工程）
本態様における第１パターニング工程は、遮光膜の一部をパターニングする工程である。遮光膜のパターニング方法としては特に限定されるものではなく、通常、リソグラフィー法が用いられる。リソグラフィー法を用いる場合、マスクブランクの遮光膜上にレジスト材料を塗布し、ベークを行って第１レジスト膜を形成する。
【００６４】
第１レジスト膜の材料としては、ポジ型レジスト材料およびネガ型レジスト材料のいずれも用いることができる。ポジ型レジスト材料としては特に限定されるものではなく、例えばノボラック樹脂をベース樹脂とした化学増幅型レジスト等が挙げられる。また、ネガ型レジスト材料としては特に限定されるものではなく、例えば架橋型樹脂をベースとした化学増幅型レジスト、具体的にはポリビニルフェノールに架橋剤を加え、さらに酸発生剤を加えた化学増幅型レジスト等が挙げられる。
【００６５】
遮光膜のパターン露光では、半透明領域と遮光領域とが接する境界、および半透明領域と透過領域とが接する境界を形成するように、各領域により露光量が異なるようにパターン露光する。この際、半透明領域は第１レジスト膜が除去される露光量で露光し、遮光領域および透過領域は第１レジスト膜が残存する露光量で露光する。
【００６６】
例えば図６（ｃ）は、ポジ型レジスト材料を用いて第１レジスト膜を形成した場合の例であるが、この場合、半透明領域２６では第１レジスト膜５１ａが感光される露光量で露光し、遮光領域２５および透過領域２７では第１レジスト膜５１ａを露光しない。
また、図示しないが、第１レジスト膜にネガ型レジスト材料を用いた場合は、半透明領域では露光せず、遮光領域および透過領域で第１レジスト膜が感光される露光量で露光する。
なお、遮光膜および半透明膜の同じ箇所を一括してエッチングするためのパターン露光は、第２パターニング工程で行う。
【００６７】
各領域により異なる露光量で露光する方法としては、エネルギー線の露光量を制御する方法や、一定の露光量で重ねて露光する方法等がある。描画方法としては、特に限定されるものではなく、通常のフォトマスク描画に用いられる電子線描画法、もしくはレーザー描画法等を用いることができる。電子線描画法を用いる場合は、露光量を容易に変換することができる。レーザー描画法を用いる場合は、露光量変換に時間がかかるため、露光量

を変えずに重ねて露光してもよい。また、液晶表示装置の大型化、製造時の多面付化に伴い、階調マスクも大型化しているため、液晶表示装置用の階調マスクの作製には主にレーザー描画法が適用される。

【００６８】

パターン露光後の現像は、一般的な現像方法に従って行うことができる。

【００６９】

遮光膜のエッチング方法としては、例えば硝酸第２セリウムアンモニウム水溶液等によるウェットエッチング、塩素系ガス等によるドライエッチングのいずれも適用することができる。中でも、ウェットエッチングが好ましい。ウェットエッチングはコストや生産効率の点で有利である。また、ウェットエッチングは化学反応で溶解が進行するため、エッチャントを選択することによりエッチング速度を容易に制御できる点からも好ましい。

遮光膜がクロム系膜である場合には、硝酸セリウム系ウェットエッチャントが好適に用いられる。

また、遮光膜が低反射機能を有する場合は、第１レジスト膜を露光するための露光光の散乱によって、本来露光されるべき領域でない領域が露光されてしまうことを防止することができる。

【００７０】

第１レジスト膜の除去方法としては特に限定されるものではなく、通常、酸素プラズマ処理による灰化や、有機アルカリ液による洗浄によって行う。

【００７１】

本態様においては、第１パターニング工程後に、遮光膜パターンの検査を行う検査工程や、必要に応じて欠陥修正をする修正工程を行ってもよい。遮光膜がクロム膜である場合には、一般的なフォトマスクの検査技術、修正技術を適用することができる。遮光膜パターンの寸法検査、遮光膜パターンの欠陥検査の検査工程や、修正工程を行うことにより、次の工程に欠陥を有する基板が渡るのを防ぎ、良品率が高まり、マスクコスト低減に寄与する。

【００７２】

（半透明膜成膜工程）

本態様における半透明膜成膜工程は、パターニングされた遮光膜が形成された透明基板の全面に半透明膜を成膜する工程である。なお、半透明膜の成膜方法については、上記半透明膜の項に記載したので、ここでの説明は省略する。

【００７３】

（第２パターニング工程）

本態様における第２パターニング工程は、遮光膜および半透明膜をパターニングする工程である。遮光膜および半透明膜のパターニング方法としては特に限定されるものではなく、通常、リソグラフィー法が用いられる。リソグラフィー法を用いる場合、遮光膜および半透明膜が形成された透明基板上にレジスト材料を塗布し、ベークを行って第２レジスト膜を形成する。

なお、第２レジスト膜の材料については、上記第１パターニング工程の項に記載した第１レジスト膜の材料と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【００７４】

半透明膜および遮光膜のパターン露光では、遮光領域と透過領域とが接する境界、および半透明領域と透過領域とが接する境界を形成するように、各領域により露光量が異なるようにパターン露光する。この際、透過領域は第２レジスト膜が除去される露光量で露光し、遮光領域および半透明領域は第２レジスト膜が残存する露光量で露光する。

【００７５】

例えば図６（ｈ）は、ポジ型レジスト材料を用いて第２レジスト膜を形成した場合の例であるが、この場合、透過領域２７では第２レジスト膜５２ａが感光される露光量で露光し、遮光領域２５および半透明領域２６では第２レジスト膜５２ａを露光しない。

また、図示しないが、第２レジスト膜にネガ型レジスト材料を用いた場合は、透過領域

では露光せず、遮光領域および半透明領域で第２レジスト膜が感光される露光量で露光する。

なお、パターン露光のその他の点、および現像については、上記第１パターニング工程の項に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

【００７６】

また、本工程においては、遮光膜および半透明膜の同じ箇所を一括してエッチングする。透過領域では遮光膜と半透明膜とが一括してエッチングされるので、遮光膜パターンの端部および半透明膜パターンの端部の位置が略同一となる。なお、遮光膜および半透明膜エッチング方法については、上記第１パターニング工程の項に記載した遮光膜のエッチング方法と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【００７７】

第２レジスト膜の除去方法としては特に限定されるものではなく、通常、酸素プラズマ処理による灰化や、有機アルカリ液による洗浄によって行う。

【００７８】

本態様においては、第２パターニング工程後に、遮光パターンおよび半透明膜パターンの検査を行う検査工程や、必要に応じて欠陥修正をする修正工程を行ってもよい。遮光パターンおよび半透明膜パターンの寸法検査、遮光パターンおよび半透明膜パターンの欠陥検査の検査工程や、修正工程を行うことにより、良品率が高まり、マスクコスト低減に寄与する。

【００７９】

（第２態様）

本態様の階調マスクの製造方法は、透明基板上に半透明膜および遮光膜がこの順に積層されたマスクブランクを準備するマスクブランク準備工程と、半透明膜および遮光膜の一部をパターニングする第１パターニング工程と、遮光膜のみをパターニングする第２パターニング工程とを有するものである。

【００８０】

図７は、本態様の階調マスクの製造方法の一例を示す工程図である。

本態様の階調マスクを作製するには、まず透明基板２２上に半透明膜２３ａおよび遮光膜２４ａがこの順に積層されたマスクブランク５０を準備する（図７（ａ）、マスクブランク準備工程）。

次に、遮光膜２４ａ上にレジスト材料を塗布し、塗布後に所定時間ベークし、第１レジスト膜５３ａを形成する（図７（ｂ））。次に、半透明膜および遮光膜のパターン露光を行う。この際、半透明領域２６と透過領域２７とが接する境界を形成するように、透過領域２７は第１レジスト膜５３ａが除去される露光量で露光し、遮光領域２５および半透明領域２６は第１レジスト膜５３ａが残存する露光量で露光する。続いて、現像することにより、第１レジストパターン５３ｂを形成する（図７（ｃ））。次に、第１レジストパターン５３ｂより露出している半透明膜２３ａおよび遮光膜２４ａをエッチングして、半透明膜パターン２３ｂおよび遮光膜中間パターン２４ｂを形成し（図７（ｄ））、残存している第１レジストパターン５３ｂを除去する（図７（ｅ））。この遮光膜中間パターン２４ｂでは、後述する第２パターニング工程にて遮光膜のみをエッチングする部分はエッチングされずに残存している。なお、図７（ｂ）～（ｅ）は第１パターニング工程である。

次に、半透明膜パターン２３ｂおよび遮光膜中間パターン２４ｂが形成された透明基板２２上にレジスト材料を塗布し、塗布後に所定時間ベークし、第２レジスト膜５４ａを形成する（図７（ｆ））。続いて、遮光膜のパターン露光を行う。この際、半透明領域２６と遮光領域２５とが接する境界、および半透明領域２６と透過領域２７とが接する境界を形成するように、半透明領域２６は第２レジスト膜５４ａが除去される露光量で露光し、遮光領域２５および透過領域２７は第２レジスト膜５４ａが残存する露光量で露光する。次に、現像することにより、第２レジストパターン５４ｂを形成する（図７（ｇ））。次に、第２レジストパターン５４ｂより露出している遮光膜中間パターン２４ｂをエッチングして、遮光膜パターン２４ｃを形成し、（図７（ｈ））、残存している第２レジストパ

ターン５４ｂを除去する（図７（ｉ））。なお、図７（ｆ）～（ｉ）は第２パターニング工程である。このようにして階調マスクを得ることができる。

【００８１】

本態様においては、上記第１態様のように、具体的には第１パターニング工程および第２パターニング工程の間に半透明膜成膜工程を行うというように、階調マスクの製造工程の途中で半透明膜成膜工程を行う必要がない。このため、半透明膜の成膜時のリスク（欠陥や汚れなど）を低減することができる。また、ＴＡＴ（Turn Around Time）の短縮化が可能である。

以下、本態様の階調マスクの製造方法における各工程について説明する。

【００８２】

（マスクブランク準備工程）

本態様におけるマスクブランク準備工程は、透明基板上に半透明膜および遮光膜がこの順に積層されたマスクブランクを準備する工程である。なお、透明基板、半透明膜および遮光膜については、上述した通りであるので、ここでの説明は省略する。

【００８３】

（第１パターニング工程）

本態様における第１パターニング工程は、半透明膜および遮光膜の一部をパターニングする工程である。半透明膜および遮光膜のパターニング方法としては特に限定されるものではなく、通常、リソグラフィー法が用いられる。リソグラフィー法を用いる場合、マスクブランクの遮光膜上にレジスト材料を塗布し、ベークを行って第１レジスト膜を形成する。

【００８４】

半透明膜および遮光膜のパターン露光では、遮光領域と透過領域とが接する境界、および半透明領域と透過領域とが接する境界を形成するように、領域により露光量が異なるようにパターン露光する。この際、透過領域は第１レジスト膜が除去される露光量で露光し、遮光領域および半透明領域は第１レジスト膜が残存する露光量で露光する。

【００８５】

例えば図７（ｃ）は、ポジ型レジスト材料を用いて第１レジスト膜を形成した場合の例であるが、この場合、透過領域２７では第１レジスト膜５３ａが感光される露光量で露光し、遮光領域２５および半透明領域２６では第１レジスト膜５３ａを露光しない。

また、図示しないが、第１レジスト膜にネガ型レジスト材料を用いた場合は、透過領域では露光せず、遮光領域および半透明領域で第１レジスト膜が感光される露光量で露光する。

なお、遮光膜のみをエッチングするためのパターン露光は、第２パターニング工程で行う。

【００８６】

なお、第１レジスト膜の材料、半透明膜および遮光膜のパターン露光のその他の点、現像、半透明膜および遮光膜のエッチング方法、第１レジスト膜の除去方法、半透明膜パターンおよび遮光膜パターンの検査工程、ならびに半透明膜パターンおよび遮光膜パターンの修正工程については、上記第１態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【００８７】

（第２パターニング工程）

本態様における第２パターニング工程は、遮光膜のみをパターニングする工程である。遮光膜のパターニング方法としては特に限定されるものではなく、通常、リソグラフィー法が用いられる。リソグラフィー法を用いる場合、パターニングされた半透明膜および遮光膜の上にレジスト材料を塗布し、ベークを行って第２レジスト膜を形成する。

【００８８】

遮光膜のパターン露光では、半透明領域と遮光領域とが接する境界、および半透明領域と透過領域とが接する境界を形成するように、領域により露光量が異なるようにパターン露光する。この際、半透明領域は第２レジスト膜が除去される露光量で露光し、遮光領域

および透過領域は第２レジスト膜が残存する露光量で露光する。

【００８９】

例えば図７（ｇ）は、ポジ型レジスト材料を用いて第２レジスト膜を形成した場合の例であるが、この場合、半透明領域２６では第２レジスト膜５４ａが感光される露光量で露光し、遮光領域２５および透過領域２７では第２レジスト膜５４ａを露光しない。

また、図示しないが、第２レジスト膜にネガ型レジスト材料を用いた場合は、半透明領域では露光せず、遮光領域および透過領域で第２レジスト膜が感光される露光量で露光する。

【００９０】

なお、第２レジスト膜の材料、遮光膜のパターン露光、および現像については、上記第１態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【００９１】

現像後は、遮光膜のエッチングを行う。本態様においては、例えば金属の種類によってエッチング速度が異なることを利用し、半透明膜および遮光膜に異種の金属を含む膜を用いて、半透明膜のエッチング速度を遮光膜のエッチング速度より遅くすることができる。半透明膜および遮光膜のエッチング速度に差をつけることで、エッチングの選択性が向上し、上層の遮光膜をエッチングする際に下層の半透明膜も一緒にエッチングされることを防止することができる。このように、半透明膜および遮光膜のエッチング速度を変えることでエッチング選択性を向上させ、階調をより鮮明にすることができる。

【００９２】

また、半透明膜および遮光膜に同種の金属を含む膜を用いて、半透明膜のエッチング速度を遮光膜のエッチング速度より遅くすることもできる。例えば、クロム系膜は種類によってエッチング速度が異なるので、半透明膜および遮光膜に異なるクロム系膜を用いて、エッチング速度に差をつけることができる。具体的には、半透明膜に酸化窒化炭化クロム膜、遮光膜にクロム膜を使用する場合などが挙げられる。遮光膜および半透明膜に同種の金属を含む膜を用いた場合には、異種の金属を含む膜を用いた場合や、エッチング技術を変える場合に比べて、遮光膜の半透明膜に対するエッチング選択性が低下する場合がある。しかしながら、遮光膜の膜厚を比較的薄くした場合には、エッチング時間を短くすることができ、遮光膜エッチング処理時、およびオーバーエッチング時の半透明膜のダメージを極力少なくすることが可能である。

【００９３】

エッチング選択性を向上させる方法としては、上記のような半透明膜および遮光膜の組成の違いによりエッチング速度に差をつける方法だけでなく、半透明膜にフッ素イオンを注入し、エッチング速度の差をさらに広げる方法や、エッチング技術（エッチング装置、エッチャントなど）を変える方法も用いることができる。なお、フッ素イオンの注入については、特開２００５－９１８５５公報を参考にすることができる。

【００９４】

なお、遮光膜のエッチング方法、第２レジスト膜の除去方法、遮光膜パターンの検査工程、および遮光膜パターンの修正工程については、上記第１態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【００９５】

（２）スペーサ・オーバーコート層の形成方法

本発明においては、階調マスクを用いた一括露光および現像により、感光性樹脂からなるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成することができる。本発明により形成されるスペーサは、カラーフィルタと薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）基板との間に配置される液晶層の厚みを所望の厚みに設定するための部材である。また、本発明により形成されるオーバーコート層は、着色層を保護するとともに、着色層表面を平坦化するための部材である。

【００９６】

本工程においては、まず、感光性樹脂層を階調マスクを介して露光する。露光方法とし

ては、特に限定されるものではなく、例えば感光性樹脂の表面から数十μｍ程度の間隙をあけて階調マスクを配置し、露光するプロキシミティ露光を行うことができる。この露光により、感光性樹脂としてネガ型感光性樹脂を用いた場合には照射部分で硬化反応が生じ、ポジ型感光性樹脂を用いた場合には照射部分で酸発生反応が生じる。

【００９７】

上記の露光後は、現像が行われる。現像により、感光性樹脂層が部分的に除去される。感光性樹脂としてネガ型感光性樹脂を用いた場合には、露光により硬化した部分が残存し、その他の部分が選択的に除去される。透過領域から露光された部位では硬化反応が十分に進行するのに対し、半透明領域から露光された部位では硬化反応が不十分となるので、高さや形状の異なるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成することができる。また、感光性樹脂としてポジ型感光性樹脂を用いた場合には、露光により分解した部分が選択的に除去され、その他の部分が残存する。透過領域から露光された部位では酸発生反応が十分に進行するのに対し、半透明領域から露光された部位では酸発生反応が不十分となるので、高さや形状の異なるスペーサおよびオーバーコート層を同時に形成することができる。

現像は、一般的な現像方法に従って行うことができる。

【００９８】

また、露光および現像後、形成されたスペーサおよびオーバーコート層に対して加熱処理（ポストベーク）を施してもよい。この加熱処理は、例えば温度１００～２５０℃、処理時間１０～６０分程度で適宜設定することができる。

【００９９】

３．その他の工程

本発明においては、感光性樹脂層形成工程前や、スペーサ・オーバーコート層形成工程後に、カラーフィルタにおける各種部材を形成する工程を行うことができる。

例えば、スペーサ・オーバーコート層形成工程後に、スペーサおよびオーバーコート層を覆うように配向膜を形成する配向膜形成工程を行ってもよい。配向膜は、例えば可溶性ポリイミド、ポリアミック酸タイプポリイミド、変性ポリイミド等の有機化合物を、一般的な印刷法、塗布方法により塗布し、その後、焼成することにより形成することができる。このような配向膜には、配向処理（ラビング）は不要である。

配向膜の厚みは、５００～１０００Å程度とすることができる。

【０１００】

４．用途

本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法は、所定の透過率特性を有する半透明膜を備える階調マスクを用いていることから、特に大型の液晶表示装置用カラーフィルタの製造に適している。

また、本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法は、オーバーコート層およびスペーサを有するモノクロの液晶表示装置用の基板などの製造に応用することもできる。

【０１０１】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【０１０２】

以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

［実施例１］

（階調マスクの作製）

光学研磨された３９０ｍｍ×６１０ｍｍの合成石英基板上にクロム膜（遮光膜）が厚み１００ｎｍで成膜されている常用のマスクブランク上に、市販のフォトレジスト（東京応化工業社製　ｉｐ－３５００）を厚み６００ｎｍで塗布し、１２０℃に加熱されたホットプレートで１５分ベークした後、フォトマスク用レーザ描画装置（マイクロニック社製

ＬＲＳ１１０００－ＴＦＴ３）で、所望の遮光膜中間パターンを描画した。
次に、専用のデベロッパー（東京応化工業社製　ＮＭＤ３）で現像し、遮光膜用レジストパターンを得た。
次に、レジストパターンをエッチング用マスクとし、クロム膜をエッチングし、さらに残ったレジストパターンを剥膜することで、所望の遮光膜中間パターンを得た。クロム膜のエッチングには、市販の硝酸セリウム系ウェットエッチャント（ザ・インクテック社製　ＭＲ－ＥＳ）を用いた。クロム膜のエッチング時間は、６０秒であった。

【０１０３】

次いで、遮光膜中間パターンが形成された基板について、パターン寸法検査、パターン欠陥検査、必要に応じてパターン修正を行い、よく洗浄した後、酸化窒化炭化クロム膜（半透明膜）を下記の条件でスパッタリング法にて成膜した。

＜成膜条件＞

・ガス流量比　Ａｒ：CO_2：N_2＝１：０．５：０．５
・パワー：１．５ｋＷ
・ガス圧：３ｍＴｏｒｒ

酸化窒化炭化クロム膜の膜厚は３５ｎｍとした。酸化窒化炭化クロム膜の分光スペクトルを図８に示す。

次に、酸化窒化炭化クロム膜上に市販のフォトレジスト（東京応化製　ｉｐ－３５００）を再度、厚み６００ｎｍで塗布し、１２０℃に加熱されたホットプレート上で１５分ベークした。

続いて半透明膜パターンとなる像を再度、レーザ描画装置（マイクロニック社製　ＬＲＳ１１０００－ＴＦＴ３）で描画し、専用デベロッパー（東京応化社製　ＮＭＤ３）で現像し、レジストパターンを得た。

次に、レジストパターンをマスクとして、市販の硝酸セリウム系ウェットエッチャント（ザ・インクテック社製　ＭＲ－ＥＳ）で半透明膜および遮光膜をエッチングし、半透明膜パターンおよび遮光膜パターンを得た。エッチングは半透明膜および遮光膜に対して行った。

最後に残ったレジストを剥膜し、パターン寸法検査、パターン欠陥検査などの検査工程を経て、必要に応じてパターン修正を行い、階調マスクを得た。

【０１０４】

（カラーフィルタの作製）

基板として、大きさが１００ｍｍ×１００ｍｍ、厚みが０．７ｍｍのガラス基板（コーニング社製１７３７ガラス）を準備した。この基板を定法にしたがって洗浄した後、基板の片側全面にスパッタリング法によりクロム薄膜（厚み１０００Å）を形成した。このクロム薄膜上にポジ型感光性レジスト（東京応化工業（株）製　ＯＦＰＲ－８００）を塗布し、所定のマスクを介して露光、現像してレジストパターンを形成した。次いで、このレジストパターンをマスクとして、クロム薄膜をエッチングして、線幅２０μｍ、ピッチ１００μｍのブラックマトリックスを形成した。

【０１０５】

次に、下記組成の赤色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物、緑色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物、青色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

【０１０６】

＜赤色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物＞

・赤顔料（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製　クロモフタルレッドＡ２Ｂ）　４．８重量部
・黄顔料（ＢＡＳＦ社製　パリオトールイエローＤ１８１９）　１．２重量部
・分散剤（ビックケミー社製ディスパービック１６１）　３．０重量部
・モノマー（サートマー社製　ＳＲ３９９）　４．０重量部
・ポリマーＩ　５．０重量部
・開始剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製　イルガキュア９０７）　１．４重量

部
・開始剤（２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，５，４′，５′－テトラフェニル－１，２′－ビイミダゾール）　０．６重量部
・溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）　８０．０重量部
【０１０７】
＜緑色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物＞
・緑顔料（アビシア社製　モナストラルグリーン９Ｙ－Ｃ）　４．２重量部
・黄顔料（ＢＡＳＦ社製　パリオトールイエローＤ１８１９）　１．８重量部
・分散剤（ビックケミー社製ディスパービック１６１）　３．０重量部
・モノマー（サートマー社製　ＳＲ３９９）　４．０重量部
・ポリマーＩ　５．０重量部
・開始剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製　イルガキュア９０７）　１．４重量部
・開始剤（２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，５，４′，５′－テトラフェニル－１，２′－ビイミダゾール）　０．６重量部
・溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）　８０．０重量部
【０１０８】
＜青色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物＞
・青顔料（ＢＡＳＦ社製　ヘリオゲンブルーＬ６７００Ｆ）　６．０重量部
・顔料誘導体（アビシア社製　ソルスパース５０００）　０．６重量部
・分散剤（ビックケミー社製ディスパービック１６１）　２．４重量部
・モノマー（サートマー社製　ＳＲ３９９）　４．０重量部
・ポリマーＩ　５．０重量部
・開始剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製　イルガキュア９０７）　１．４重量部
・開始剤（２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，５，４′，５′－テトラフェニル－１，２′－ビイミダゾール）　０．６重量部
・溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）　８０．０重量部
【０１０９】
なお、上記のポリマーＩは、ベンジルメタクリレート：スチレン：アクリル酸：２－ヒドロキシエチルメタクリレート＝１５．６：３７．０：３０．５：１６．９（モル比）の共重合体１００モル％に対して、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを１６．９モル％付加したものであり、重量平均分子量は４２５００である。
【０１１０】
次いで、ガラス基板上にブラックマトリックスを覆うように赤色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、赤色パターン用のフォトマスクを介して、露光、現像して、赤色パターンを形成した。この赤色パターンは、長方形状（１００μｍ×３００μｍ）とした。
【０１１１】
その後、緑色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物、青色パターン用のネガ型感光性樹脂組成物を用いて、同様の操作により、緑色パターン、青色パターンを形成した。これにより、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンが配列された着色層を形成した。
【０１１２】
次に、着色層上にネガ型感光性樹脂組成物（ＪＳＲ製　オプトマーＮＮ８５０)をスピンコート法により塗布し、減圧乾燥後、１００℃にて３分間プリベークした。その後、上記の階調マスクを介して下記条件にて露光した。
＜露光条件＞
・露光量：７５ｍＪ／ｃｍ^2（Ｉ線換算）
・露光ギャップ：１５０μｍ
【０１１３】

次いで、水酸化カリウム水溶液を用いて現像し、その後、２３０℃、３０分間の加熱処理を施し、スペーサおよびオーバーコート層を同時形成した。

【０１１４】

［比較例１］

（階調マスクの作製）

下記のように半透明膜を成膜した以外は、実施例１と同様にして階調マスクを作製した。

遮光膜中間パターンが形成された基板について、パターン寸法検査、パターン欠陥検査、必要に応じてパターン修正を行い、よく洗浄した後、高屈折率層（屈折率：２．５、厚み：２９ｎｍ、TiO_2膜）と低屈折率層（屈折率：１．５、厚み：４８ｎｍのSiO_2膜）とを交互に計１５層（１層目および１５層目は高屈折率層）、スパッタリング法にて成膜した。これにより、波長３３０ｎｍ以下の短波長域をカットする半透明膜を得た。

【０１１５】

（カラーフィルタの作製）

実施例１と同様にして、カラーフィルタを作製した。

【０１１６】

［評価］

実施例１、比較例１の階調マスクを用いて形成されたスペーサおよびオーバーコート層について、以下に示す測定を行った。スペーサは断面形状を透過型電子顕微鏡にて観察し、寸法を測定した。また、オーバーコート層は触針式膜厚計にて膜厚を測定し、表面平滑性を評価するためにＡＦＭにて表面粗度と、分光測色計にて４００ｎｍの透過率とを測定した。結果を表１に示す。

【０１１７】

【表１】

	スペーサ			オーバーコート層		
	断面形状	高さ（μm）	上底直径（μm）	膜厚（μm）	表面粗度（Å）	透過率（%）
実施例1	截頭円錐	3.5	8.7	1.5	10	96
比較例1	截頭円錐	3.5	9.2	0.3	155	82

【０１１８】

実施例１の階調マスクを露光プロセスに用いることにより、スペーサおよびオーバーコート層に最適な形状および寸法をもつパターンを形成することができた。

【図面の簡単な説明】

【０１１９】

【図１】本発明の液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法の一例を示す工程図である。

【図２】本発明に用いられる階調マスクの半透明膜の分光スペクトルの一例を示すグラフである。

【図３】本発明に用いられる階調マスクの一例を示す平面図である。

【図４】図３のＡ－Ａ線断面図である。

【図５】本発明により製造されるカラーフィルタの一例を示す概略断面図である。

【図６】本発明に用いられる階調マスクの製造方法の一例を示す工程図である。

【図７】本発明に用いられる階調マスクの製造方法の他の例を示す工程図である。

【図８】実施例１における半透明膜の分光スペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】

【０１２０】

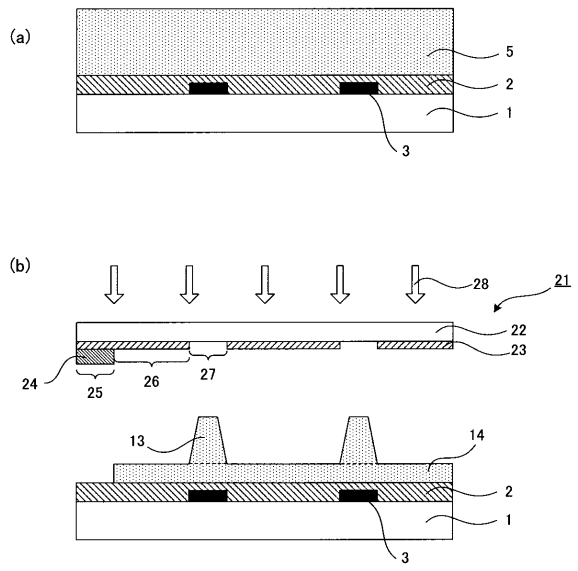
１　…　基板

２　…　着色層

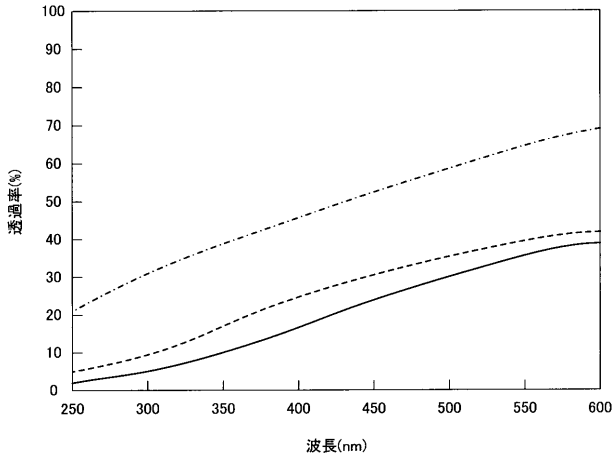
３　…　遮光部

５　…　感光性樹脂層
１３　…　スペーサ
１４　…　オーバーコート層
２１　…　階調マスク
２２　…　透明基板
２３　…　半透明膜
２４　…　遮光膜
２５　…　遮光領域
２６　…　半透明領域
２７　…　透過領域

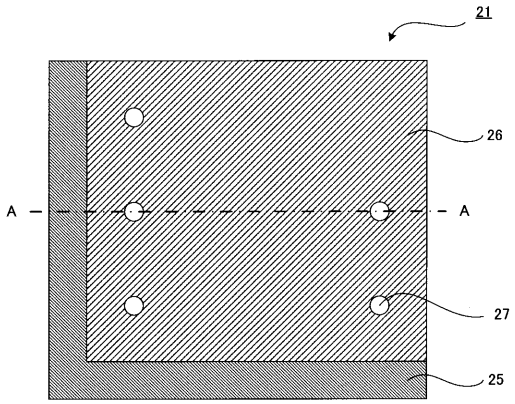
【図１】



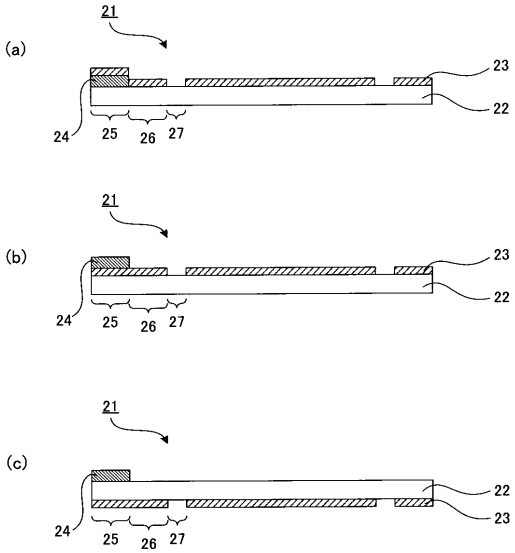
【図２】



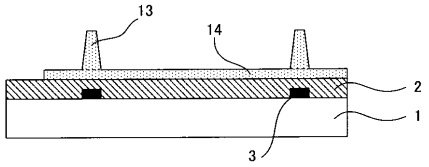
【図３】


21
26
A
A
27
25

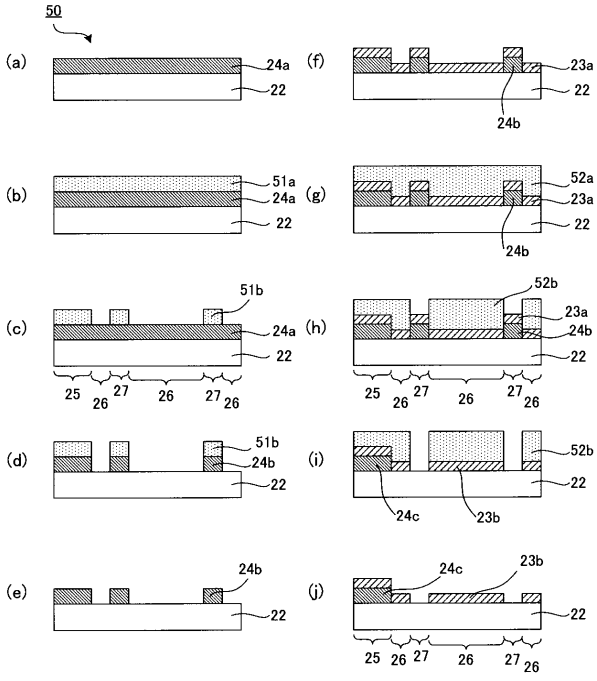
【図４】


(a)
21
23
22
24
25
26
27
(b)
21
23
22
24
25
26
27
(c)
21
22
23
24
25
26
27

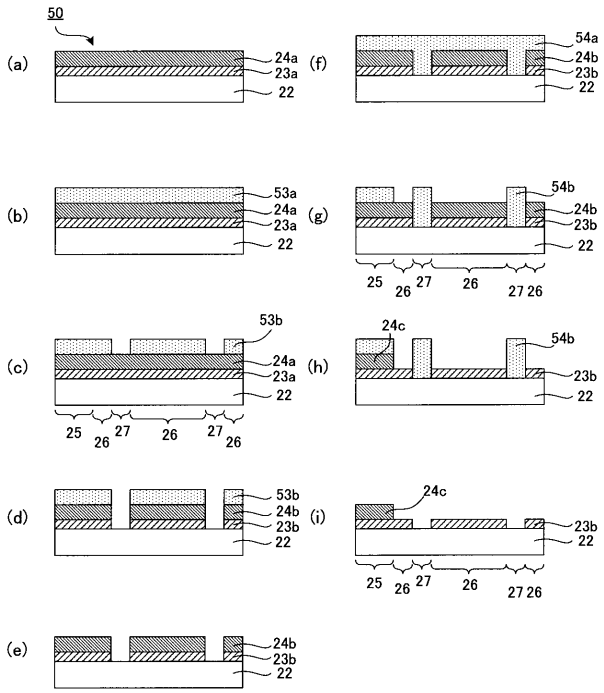
【図５】


13
14
2
1
3

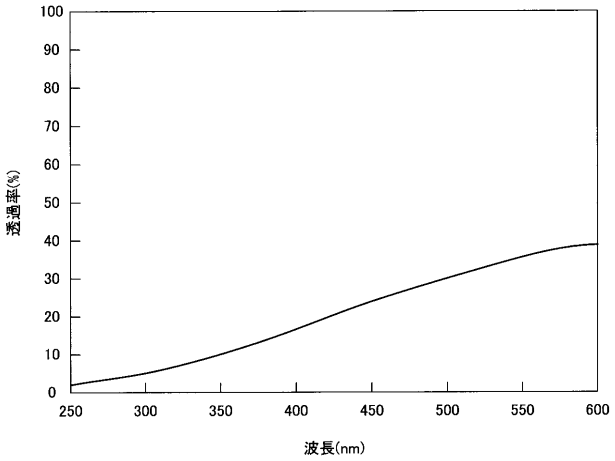
【図６】


50
(a)
24a
22
(b)
51a
24a
22
(c)
51b
24a
22
25 26 27 26 27 26
(d)
51b
24b
22
(e)
24b
22
(f)
23a
22
24b
(g)
52a
23a
22
24b
(h)
52b
23a
24b
22
25 26 27 26 27 26
(i)
52b
22
24c
23b
(j)
24c
23b
22
25 26 27 26 27 26

【図７】


50
(a)
24a
23a
22
(b)
53a
24a
23a
22
(c)
53b
24a
23a
22
25 26 27 26 27 26
(d)
53b
24b
23b
22
(e)
24b
23b
22
(f)
54a
24b
23b
22
(g)
54b
24b
23b
22
25 26 27 26 27 26
(h)
24c
54b
23b
22
(i)
24c
23b
22
25 26 27 26 27 26

【図８】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
透過率(%)
250
300
350
400
450
500
550
600
波長(nm)

フロントページの続き

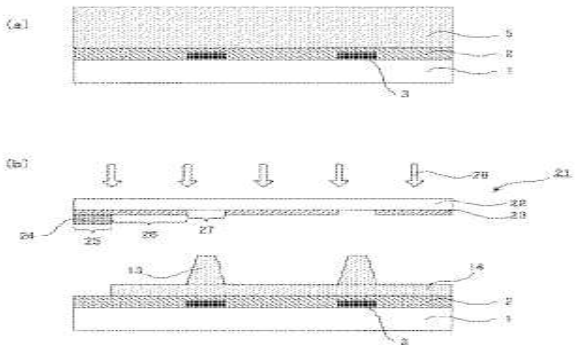
(72)発明者　角野　友信
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内
(72)発明者　西條　浩和
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内
(72)発明者　久保田　敦子
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内
(72)発明者　高橋　正泰
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内

Ｆターム(参考) 2H089 LA09 LA11 LA16 MA04X NA14 QA12 QA13 QA14 TA05 TA12
TA13
2H091 FA02Y FA34Y FB02 FB08 FC02 FC10 FC22 FC23 FD04 GA16
LA12 LA13

专利名称(译)	制造用于液晶显示装置的滤色器的方法		
公开(公告)号	JP2007171624A	公开(公告)日	2007-07-05
申请号	JP2005370050	申请日	2005-12-22
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
[标]发明人	川口修司 日野和幸 角野友信 西條浩和 久保田敦子 高橋正泰		
发明人	川口 修司 日野 和幸 角野 友信 西條 浩和 久保田 敦子 高橋 正泰		
IPC分类号	G02F1/1339 G02F1/1335		
FI分类号	G02F1/1339.500 G02F1/1335.505		
F-TERM分类号	2H089/LA09 2H089/LA11 2H089/LA16 2H089/MA04X 2H089/NA14 2H089/QA12 2H089/QA13 2H089/QA14 2H089/TA05 2H089/TA12 2H089/TA13 2H091/FA02Y 2H091/FA34Y 2H091/FB02 2H091/FB08 2H091/FC02 2H091/FC10 2H091/FC22 2H091/FC23 2H091/FD04 2H091/GA16 2H091/LA12 2H091/LA13 2H189/DA07 2H189/DA25 2H189/DA32 2H189/EA06 2H189/EA06X 2H189/EA11 2H189/EA11X 2H189/FA16 2H189/HA12 2H189/HA13 2H189/LA01 2H189/LA06 2H189/LA10 2H189/LA14 2H189/LA15 2H191/FA02Y 2H191/FA13Y 2H191/FB02 2H191/FB14 2H191/FC02 2H191/FC10 2H191/FC32 2H191/FC33 2H191/FD04 2H191/GA22 2H191/LA13 2H191/LA15 2H291/FA02Y 2H291/FA13Y 2H291/FB02 2H291/FB14 2H291/FC02 2H291/FC10 2H291/FC32 2H291/FC33 2H291/FD04 2H291/GA22 2H291/LA13 2H291/LA15		
代理人(译)	山下明彦		
其他公开文献	JP4821310B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种使用渐变掩模制造用于液晶显示装置的滤色器的方法，该方法可用于在滤色器中形成间隔物和外涂层。 本发明涉及在其上形成有着色层的基板上形成由光敏树脂制成的光敏树脂层的光敏树脂层形成步骤，并且该光敏树脂层具有预定的透射率特性。和间隔物/外涂层形成步骤，通过使用具有上述光敏树脂的半透明膜的渐变掩模进行曝光和显影，同时形成间隔物和外涂层。通过提供一种制造方法来实现上述目的 [选图]图1


(a)
5
2
1
3
(b)
26
21
22
23
24
25
26
27
13
14
2
1
3