

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7420065号  
(P7420065)

(45)発行日 令和6年1月23日(2024.1.23)

(24)登録日 令和6年1月15日(2024.1.15)

(51)国際特許分類		F I			
G 0 3 F	1/58	(2012.01)	G 0 3 F	1/58	
G 0 3 F	7/20	(2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 1

請求項の数 8 (全29頁)

(21)出願番号	特願2020-506656(P2020-506656)	(73)特許権者	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
(86)(22)出願日	平成31年3月14日(2019.3.14)	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/010647	(72)発明者	今野 冬木 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
(87)国際公開番号	WO2019/177116	(72)発明者	三好 建也 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
(87)国際公開日	令和1年9月19日(2019.9.19)	審査官	今井 彰
審査請求日	令和4年2月21日(2022.2.21)		
(31)優先権主張番号	特願2018-48085(P2018-48085)		
(32)優先日	平成30年3月15日(2018.3.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2018-238508(P2018-238508)		
(32)優先日	平成30年12月20日(2018.12.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 大型フォトマスク

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

透光性基板と、前記透光性基板の表面に設けられた遮光パターンとからなる大型フォトマスクであって、

前記遮光パターンは、第1低反射膜、遮光性膜、および第2低反射膜が、前記透光性基板側からこの順番で積層された積層構造を有し、

前記遮光性膜がクロムを含み、前記第1低反射膜および前記第2低反射膜が酸化クロムを含み、

少なくとも前記第1低反射膜の側面が、前記遮光性膜の側面に対して前記透光性基板の表面に平行な方向に突出し、

さらに、前記第1低反射膜の側面の前記透光性基板表面に対する角度が、56°以下であり、

前記遮光パターンの前記透光性基板側の面は、313nm～365nmの波長領域の光に対する反射率が5%以下であることを特徴とする大型フォトマスク。

## 【請求項2】

前記遮光パターンの前記透光性基板とは反対側の面は、313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率が10%以下であることを特徴とする請求項1に記載の大型フォトマスク。

## 【請求項3】

前記遮光パターンは、313nm～436nmの波長領域の光に対する光学濃度(OD

)が4.5以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の大型フォトマスク。

【請求項4】

前記透光性基板に対する前記遮光性膜の側面の傾斜角度が80度以上90度以下であることを特徴とする請求項3に記載の大型フォトマスク。

【請求項5】

前記第1低反射膜の側面または前記第2低反射膜の側面が、前記遮光性膜の側面に対して前記透光性基板の表面に平行な方向に突出することを特徴とする請求項3または請求項4に記載の大型フォトマスク。

【請求項6】

前記第1低反射膜の側面および前記第2低反射膜の側面の両方が、前記遮光性膜の側面に対して前記透光性基板の表面に平行な方向に突出し、

さらに、前記第1低反射膜の側面の方が、前記第2低反射膜の側面より前記透光性基板の表面に平行な方向に突出していることを特徴とする請求項5に記載の大型フォトマスク。

【請求項7】

前記遮光性膜の側面が凹状であることを特徴とする請求項3から請求項6までのいずれかに記載の大型フォトマスク。

【請求項8】

請求項1から請求項7までのいずれかに記載の大型フォトマスクであって、分割露光に用いられる分割パターンを有し、前記分割パターンが前記遮光パターンであることを特徴とする大型フォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、表示装置に用いられる表示装置用機能素子等の製造に使用される大型フォトマスクに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置、有機EL表示装置等のフラットパネルディスプレイの分野においては、近年、より高精細な表示が望まれており、高画素化が進んでいる。また、これに伴い、例えばTFT基板、カラーフィルタ等の表示装置用機能素子については、微細加工を施すことが要求されている。

【0003】

表示装置用機能素子の製造時における微細加工の方法として、従来から、フォトマスクを用いたフォトリソグラフィ法が好適に用いられている。また、フォトマスクとしては、透光性基板の表面に設けられた遮光パターンを有し、光透過領域および遮光領域を備えるフォトマスクが一般的に用いられている。

【0004】

このようなフォトマスクを露光装置に用いて被転写体に対してパターンを転写する際に、露光光に対するフォトマスクの反射率が高い場合には、フォトマスクを露光光が反射することを原因として生じる迷光の影響により被転写体へのパターンの転写精度が低下してしまう。このような問題を抑制できるように、露光光に対するフォトマスクの反射率を低減する技術が採用されている。このような技術として、例えば、特許文献1等には、遮光パターンの表面側に反射防止膜を設けたフォトマスクの構成が記載されている。

【0005】

一方、フラットパネルディスプレイの製造技術は、解像度の高精細化に従って年々進化している。これに伴って、パネルメーカーも、より微細なパターンを高精度で形成する技術を開発しているが、近年、被転写体にパターンを転写する露光技術の分野においては、より微細なパターンを高精度で形成するために、高感度のレジストを用いる傾向がある。

図11は、露光量に対する転写線幅シフトの変動を既存の低感度のレジストと近年におい

10

20

30

40

50

て用いられている高感度のレジストとで比較したグラフである。図 1 1 に示されるように、高感度のレジストは、低感度のレジストと比較して、硬化に必要な露光量が少なく、露光量が少ない段階における転写線幅シフトの変動が大きい。

【 0 0 0 6 】

このため、高感度のレジストを用いる傾向にともない、従来であれば影響を無視できたような微弱な迷光が露光時にレジスト層に影響を及ぼすことにより、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じる問題が起こっている。

【 0 0 0 7 】

さらに、近年においては、大面積のパターンを高精度で形成する場合に、g 線、h 線、または i 線を含む露光光では、レジスト層に照射される露光光のエネルギーが不足するため、g 線、h 線、i 線等の複数の波長の光を含む露光光を使用することが求められており、特に、これらの光の中でもエネルギーが大きい j 線を含む露光光を使用することが求められている。一方、これらの露光光を用いる場合には、感光時のレジスト層の変化が大きくなるために、上述した微弱な迷光のレジスト層への影響がさらに大きくなるので、上述した問題が顕著となる。

【 0 0 0 8 】

これに対して、上記特許文献 1 等に記載されたような構成では、露光時において、フォトマスクを露光光が反射することを原因として生じる迷光の強度を十分に低減することができなかつたために、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを抑制することができなかつた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 文献 】 特許第 4 4 5 1 3 9 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本開示は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを抑制することができる大型フォトマスク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 】

【 0 0 1 1 】

上記課題を解決するために、本開示は、透光性基板と、上記透光性基板の表面に設けられた遮光パターンとからなる大型フォトマスクであって、上記遮光パターンは、第 1 低反射膜、遮光性膜、および第 2 低反射膜が、上記透光性基板側からこの順番で積層された積層構造を有し、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面は、313 nm ~ 436 nm の波長領域の光に対する反射率が 8 % 以下であることを特徴とする大型フォトマスクを提供する。

【 0 0 1 2 】

本開示によれば、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを抑制することができる。

【 0 0 1 3 】

上記発明においては、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面は、313 nm ~ 436 nm の波長領域の光に対する反射率が 10 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、上記発明においては、上記遮光性膜がクロムを含み、上記第 1 低反射膜および上記第 2 低反射膜が酸化クロムを含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、上記発明においては、上記遮光パターンは、313 nm ~ 436 nm の波長領域の光に対する光学濃度 (OD) が 4 . 5 以上であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

また、上記発明においては、上記透光性基板に対する上記遮光性膜の側面の傾斜角度が80度以上90度以下であることが好ましい。上記遮光性膜の側面に照射される露光光の反射光の影響を抑制することができるからである。

## 【 0 0 1 7 】

また、上記発明においては、上記第1低反射膜の側面または上記第2低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出することが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

特に、上記第1低反射膜の側面および上記第2低反射膜の側面の両方が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出し、さらに、上記第1低反射膜の側面の方が、上記第2低反射膜の側面より上記透光性基板の表面に平行な方向に突出していることが好ましい。

10

## 【 0 0 1 9 】

また、少なくとも上記第1低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出し、さらに、上記第1低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度が、56°以下であることが好ましい。洗浄による異物の除去が容易であり、存在する異物の量を減少させることができるからである。

## 【 0 0 2 0 】

また、上記発明においては、上記遮光性膜の側面が凹状であることが好ましい。

20

## 【 0 0 2 1 】

さらに、上記発明においては、分割露光に用いられる分割パターンを有し、上記分割パターンが上記遮光パターンであることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 2 2 】

本開示においては、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを抑制することができるという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 2 3 】

【図1】本開示の大型フォトマスクの一例を示す概略断面図である。

30

【図2】図1に示される大型フォトマスクを用いた露光により被転写体が有するレジスト層にパターンを転写する工程を示す概略断面図である。

【図3】図1に示される破線枠内の領域を図面の上下を逆にして示した拡大図である。

【図4】従来技術の大型フォトマスクにおける図3に対応する領域を示す概略断面図である。

【図5】本開示の大型フォトマスクの他の例における図3に対応する領域を示す概略断面図である。

【図6】本開示の大型フォトマスクの他の例における図3に対応する領域を示す概略断面図である。

【図7】本開示の大型フォトマスクの他の例における図3に対応する領域を示す概略断面図である。

40

【図8】本開示の大型フォトマスクの他の例を示す概略平面図である。

【図9】図8に示される大型フォトマスクを用いて被転写体から製造されるパターン転写体を示す概略平面図である。

【図10】図9に示されるパターン転写体の製造工程の一部を示す概略工程断面図である。

【図11】露光量に対する転写線幅シフトの変動を既存の低感度のレジストと近年において用いられている高感度のレジストとで比較したグラフである。

【図12】本開示の大型フォトマスクの他の例における図3に対応する領域を示す概略断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 2 4 】

以下、本開示の大型フォトマスクについて詳細に説明する。

## 【 0 0 2 5 】

本開示の大型フォトマスクは、透光性基板と、上記透光性基板の表面に設けられた遮光パターンとからなる大型フォトマスクであって、上記遮光パターンは、第1低反射膜、遮光性膜、および第2低反射膜が、上記透光性基板側からこの順番で積層された積層構造を有し、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面は、313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率が8%以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 2 6 】

本開示の大型フォトマスクの一例について図面を参照しながら説明する。図1は、本開示の大型フォトマスクの一例を示す概略断面図である。また、図2は、図1に示される大型フォトマスクを用いた露光により被転写体が有するレジスト層にパターンを転写する工程を示す概略断面図である。

10

## 【 0 0 2 7 】

図1に示されるように、大型フォトマスク100は、透光性基板110と、透光性基板110の表面110aに設けられた遮光パターン120と、を備えている。遮光パターン120は、第1低反射膜122、遮光性膜124、および第2低反射膜126が、透光性基板110側からこの順番で積層された積層構造を有している。遮光パターン120の透光性基板110側の面120aの反射率は、313nm～436nmの波長領域のいずれの光についても、8%以下となっている。

20

## 【 0 0 2 8 】

このため、図2に示されるように、大型フォトマスク100を用いて、上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を光源（UVランプ）から放射する露光により、基体210上にレジスト層220が形成された被転写体200にパターンを転写する場合には、上記露光光が、遮光パターン120の透光性基板110側の面120aと、露光遮蔽板300の表面300aや透光性基板110および空気（図示せず）の界面112等との間で交互に反射する多重反射等により生じる迷光の強度を低減することにより、本来は露光遮蔽板300により露光光の照射が遮られる遮蔽領域のレジスト層220に照射される迷光Laの強度を、例えば、露光照度の0.3%未満にまで低減することができる。これにより、遮蔽領域のレジスト層220に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを抑制することができる。

30

## 【 0 0 2 9 】

したがって、本開示によれば、上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光時において、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面を露光光が反射することを原因として生じる迷光の強度を低減することにより、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを抑制することができる。

## 【 0 0 3 0 】

また、近年においては、フラットパネルディスプレイの製造において、大面積のパターンを高精度で形成する場合には、g線（波長436nm）、h線（波長405nm）、またはi線（波長365nm）を含む露光光では、レジスト層に照射される露光光のエネルギーが不足することがある。このため、g線、h線、i線等の複数の波長の光を含む露光光を使用することが求められており、特に、これらの光の中でもエネルギーが大きいj線（波長313nm）を含む露光光を使用することが求められている。

40

## 【 0 0 3 1 】

一方、複数の波長の光を含む露光光による感光時のレジスト層の変化は単一の波長の露光光よりも大きくなり、特に、j線を含む露光光による感光時のレジスト層の変化は大きくなる。このため、複数の波長の光を含む露光光、特にj線を含む露光光を使用する場合には、微弱な迷光のレジスト層への影響がさらに大きくなるので、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じる問題が顕著となる。これに対して、図1に示される大型フォトマスク100においては、上記波長領域のいずれの光についても、上述した反射率が8%以

50

下であるために、g線、h線、i線、およびj線のいずれについても、遮光パターン120の透光性基板110側の面120aの反射率を8%以下にまで低減することができる。

【0032】

よって、本開示によれば、中でもg線、h線、i線等の複数の波長の光を含む露光光、特にj線を含む露光光を使用する露光時において、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じることを顕著に抑制することができる。

【0033】

#### 1. 遮光パターン

上記遮光パターンは、上記透光性基板の表面に設けられた遮光パターンであって、上記第1低反射膜、上記遮光性膜、および上記第2低反射膜が、上記透光性基板側からこの順番で積層された積層構造を有し、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面が、313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率が8%以下である。

10

【0034】

(1) 313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率

上記遮光パターンの上記透光性基板側の面は、313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率が8%以下である。すなわち、上記波長領域のいずれの光についても、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の反射率が8%以下である。

【0035】

上記遮光パターンの上記透光性基板側の面としては、上記波長領域の光に対する反射率が8%以下であるものであれば特に限定されないが、中でも365nm～436nmの波長領域の光に対する反射率が5%以下であるものが好ましい。365nm～436nmの波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光時において、図2に示される迷光Laの強度を、例えば、露光照度の0.2%未満にまで低減することができる。これにより、上記迷光の強度を、被転写体のレジスト層が感光する境目の水準から完全に影響を及ぼさない水準に低減することができるからである。さらに、特に313nm～365nmの波長領域の光に対する反射率が5%以下であるものが好ましい。より広範囲の波長領域の光を含む露光光を使用する露光時において、同様の効果が得られるからである。より具体的には、365nm～436nmの波長領域の露光光が使用される現行の露光装置およびレジストだけではなく、313nm～365nmの波長領域の露光光が使用される他の露光装置およびレジストでも、同様の効果が得られるからである。

20

30

【0036】

ここで、本開示において、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記反射率の測定方法としては、フォトダイオードアレイを検出器としている装置（大塚電子MCPD）を用いることができる。

【0037】

上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面は、313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率が10%以下であるものが好ましい。すなわち、上記波長領域のいずれの光についても、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の反射率が10%以下であるものが好ましい。

【0038】

なお、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の上記反射率の測定方法は、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記反射率と同様である。

40

【0039】

図1に示される大型フォトリソマスク100においては、遮光パターン120の透光性基板110とは反対側の面120bの反射率が、313nm～436nmの波長領域のいずれの光についても、10%以下となっている。このため、図2に示されるように、大型フォトリソマスク100を用いて、上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光により、基体210上にレジスト層220が形成された被転写体200にパターンを転写する場合には、上記露光光が、遮光パターン120の透光性基板110とは反対側の面120bと、空気（図示せず）およびレジスト層220の界面212やレジスト層220および

50

基体 2 1 0 の界面 2 1 4 等との間で交互に反射する多重反射等により生じる迷光の強度を低減することにより、本来は遮光パターン 1 2 0 のエッジ部分により露光光の照射が遮られるレジスト層 2 2 0 に照射される迷光 L b の強度を、例えば、露光照度の 2 . 0 % 未満にまで低減することができる。これにより、エッジ部分におけるレジスト層 2 2 0 に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを抑制することができる。

#### 【 0 0 4 0 】

したがって、上記波長領域の光に対する反射率が 1 0 % 以下であるものが好ましい。上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光時において、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面を露光光が反射することを原因として生じる迷光の強度を低減することにより、被転写体に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを効果的に抑制することができるからである。中でも g 線、h 線、i 線等の複数の波長の光を含む露光光、特に j 線を含む露光光を使用する露光時において、被転写体に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることをより顕著に抑制することができるからである。

10

#### 【 0 0 4 1 】

また、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面としては、上記波長領域の光に対する反射率が 1 0 % 以下であるものが好ましいが、中でも 3 6 5 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域の光に対する反射率が 5 % 以下であるものが好ましい。3 6 5 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光時において、図 2 に示される迷光 L b の強度を、例えば、露光照度の 1 . 0 % 未満にまで低減することができる。これにより、上記迷光の強度を、上記遮光パターンのエッジ部分における被転写体のレジスト層に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じる程度に該レジスト層が感光する境目の水準から、上記寸法のバラツキ等が完全に生じない水準に低減することができるからである。さらに、特に 3 1 3 n m ~ 3 6 5 n m の波長領域の光に対する反射率が 5 % 以下であるものが好ましい。より広範囲の波長領域の光を含む露光光を使用する露光時において、同様の効果が得られるからである。より具体的には、3 6 5 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域の露光光が使用される現行の露光装置およびレジストだけではなく、3 1 3 n m ~ 3 6 5 n m の波長領域の露光光が使用される他の露光装置およびレジストでも、同様の効果が得られるからである。

20

#### 【 0 0 4 2 】

##### ( 2 ) 第 1 低反射膜

上記第 1 低反射膜は、上記遮光パターンの積層構造において上記透光性基板側に設けられ、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の 3 1 3 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域の光に対する反射率を 8 % 以下にまで低減する機能を実現する膜である。

30

#### 【 0 0 4 3 】

上記遮光パターンが上記第 1 低反射膜を有することにより、上記波長領域の光が上記遮光パターンの上記透光性基板側の面に照射される場合には、上記第 1 低反射膜の上記透光性基板側の面を反射する光と、上記第 1 低反射膜の内部の界面を反射する光と、上記第 1 低反射膜および上記遮光性膜の境界で反射する光とが、干渉により弱めあうことになる。これにより、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記波長領域の光に対する反射率を 8 % 以下にまで低減することができる。

40

#### 【 0 0 4 4 】

上述したように、中でも g 線、h 線、i 線等の複数の波長の光を含む露光光、特に j 線を含む露光光を使用する場合には、微弱な迷光のレジストへの影響がさらに大きくなるので、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じる問題が顕著となる。一方、このような問題を解決するために、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記波長領域の光に対する反射率を 8 % 以下にまで低減する機能を実現する膜は形成が困難である。本開示においては、このような事情があったにもかかわらず、上記透光性基板側の面の上記波長領域の光に対する反射率を 8 % 以下にまで低減する機能を実現する膜の形成を可能とした。

#### 【 0 0 4 5 】

##### a . 第 1 低反射膜

50

上記第1低反射膜の膜厚としては、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記波長領域の光に対する反射率を8%以下にまで低減する機能を実現可能であれば特に限定されないが、10nm~50nmの範囲内となる膜厚が好ましい。薄過ぎると上記反射率を低減する機能が低下するからであり、厚過ぎると上記遮光パターンを精度良く加工することが困難となるからである。

【0046】

上記第1低反射膜の材料としては、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記波長領域の光に対する反射率を8%以下にまで低減できる材料であれば特に限定されないが、例えば、酸化クロム(CrO<sub>x</sub>)、酸化窒化クロム(CrON)、窒化クロム(CrN)、酸化チタン(TiO)、チタン酸化窒化物(TiON)、酸化タンタル(TaO)、タンタルシリサイド酸化物(TaSiO)、酸化ニッケルアルミニウム(NiAlO)、モリブデンシリサイド酸化物(MoS<sub>2</sub>)、モリブデンシリサイド酸化窒化物(MoS<sub>2</sub>ON)等が挙げられる。中でも酸化クロム(CrO<sub>x</sub>)、酸化窒化クロム(CrON)が好ましく、特に酸化クロム(CrO<sub>x</sub>)が好ましい。

10

【0047】

b. 形成方法

上記第1低反射膜の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、およびイオンプレーティング法等が挙げられる。より具体的には、例えば、真空チャンバ内にCrターゲットを装着し、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>ガスを導入し、真空環境下での反応性スパッタリングにより膜を成膜するといった方法等が挙げられる。

20

なお、この方法では、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおける低反射膜を成膜するときよりもO<sub>2</sub>ガスの比率を増加させることによって、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の313nm~436nmの波長領域の光に対する反射率を8%以下にまで低減する。

【0048】

(3) 第2低反射膜

上記第2低反射膜は、上記遮光パターンの積層構造において上記透光性基板とは反対側に設けられ、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の313nm~436nmの波長領域の光に対する反射率を低減する機能を実現する膜である。

【0049】

上記遮光パターンが上記第2低反射膜を有することにより、上記波長領域の光が上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面に入射する場合には、上記第2低反射膜の上記透光性基板とは反対側の面で反射される光と、上記第2低反射膜の内部の界面で反射される光と、上記第2低反射膜および上記遮光性膜の境界で反射される光とが、干渉により弱めあうことになる。これにより、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の上記波長領域の光に対する反射率を低減することができる。

30

【0050】

a. 第2低反射膜

上記第2低反射膜としては、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の313nm~436nmの波長領域の光に対する反射率を低減する機能を実現する膜であれば特に限定されないが、上記反対側の面の313nm~436nmの波長領域の光に対する反射率を10%以下にまで低減する機能を実現する膜が好ましい。

40

【0051】

上述したように、中でもg線、h線、i線等の複数の波長の光を含む露光光、特にj線を含む露光光を使用する場合には、微弱な迷光のレジストへの影響がさらに大きくなるので、被転写体に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じる問題が顕著となる。一方、このような問題を効果的に解決するために、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の上記波長領域の光に対する反射率を10%以下にまで低減する機能を実現する反射防止膜は形成が困難である。本開示においては、このような事情があったにもかかわらず、上記反対側の面の上記波長領域の光に対する反射率を10%以下にまで低減する機

50

能を実現する膜の形成を可能とした。

【0052】

上記第2低反射膜の膜厚としては、上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の上記波長領域の光に対する反射率を低減する機能を実現可能であれば特に限定されないが、10nm～50nmの範囲内となる膜厚が好ましい。薄過ぎると上記反射率を低減する機能が低下するからであり、厚過ぎると上記遮光パターンを精度良く加工することが困難となるからである。

【0053】

上記第2低反射膜の材料については、上記第1低反射膜と同様であるため、ここでの説明を省略する。

【0054】

b. 形成方法

上記遮光パターンの上記透光性基板とは反対側の面の313nm～436nmの波長領域の光に対する反射率を10%以下にまで低減する上記第2低反射膜の形成方法としては、上記第1低反射膜の形成方法と同様であるためここでの説明を省略する。

【0055】

(4) 遮光性膜

上記遮光性膜は、上記遮光パターンの積層構造において上記第1低反射膜および上記第2低反射膜の間に設けられた遮光性を有する膜である。

【0056】

a. 遮光性膜

上記遮光性膜の膜厚としては、特に限定されないが、80nm～180nmの範囲内となる膜厚が好ましい。薄過ぎると所望の遮光性を得ることが困難となるからであり、厚過ぎると上記遮光パターンを精度良く加工することが困難となるからである。

【0057】

上記遮光性膜の材料としては、遮光性を有する材料であれば特に限定されないが、例えば、クロム(Cr)、酸化窒化クロム(CrON)、窒化クロム(CrN)、モリブデンシリサイド酸化物(MoS<sub>2</sub>O)、モリブデンシリサイド酸化窒化物(MoS<sub>2</sub>ON)、酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、タンタルシリサイド酸化物(TaSiO<sub>5</sub>)等が挙げられる。中でもクロム(Cr)が好ましい。

【0058】

b. 遮光性膜の形成方法

上記遮光性膜の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、およびイオンプレーティング法等が挙げられる。

【0059】

また、上記波長領域の光に対する上記遮光パターンの光学濃度(OD)を4.5以上とする上記遮光性膜の形成方法としては、例えば、通常よりも遮光性膜を成膜する時間を延ばすといった方法や成膜スキャン回数を増やすといった方法等が挙げられる。

【0060】

(5) 遮光パターン

a. 光学濃度(OD)

上記遮光パターンとしては、313nm～436nmの波長領域の光に対する光学濃度(OD)が4.5以上であるものが好ましい。すなわち、上記波長領域のいずれの光についても、光学濃度(OD)が4.5以上であるものが好ましい。

【0061】

ここで、本開示において、上記波長領域の光に対する光学濃度(OD)の測定方法には、紫外・可視分光光度計(日立U-4000)を用いることができる。

【0062】

図1に示される大型フォトマスク100においては、313nm～436nmの波長領域の光に対する遮光パターン120の光学濃度(OD)が4.5以上となっている。すな

10

20

30

40

50

わち、該波長領域のいずれの光についても、遮光パターン120の光学濃度(OD)が4.5以上となっている。このため、図2に示されるように、大型フォトマスク100を用いて、上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光により、基体210上にレジスト層220が形成された被転写体200にパターンを転写する場合には、上記露光光が遮光パターン120を透過する透過光Lcの強度を、例えば、露光照度の0.001%以下にまで低減することができる。これにより、レジスト層220に転写されるパターンにムラ等が生じることを抑制することができる。

【0063】

したがって、上記光学濃度(OD)が4.5以上であるものが好ましい。上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を使用する露光時において、上記露光光が上記遮光パターンを透過する透過光の強度を低減することにより、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じることを効果的に抑制することができるからである。中でもg線、h線、i線等の複数の波長の光を含む露光光、特にj線を含む露光光を使用する露光時において、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じることを効果的に抑制することができるからである。

10

【0064】

なお、一般的に、遮光パターンが厚くなり、精度良く加工することが困難となる点からすると、フォトマスクにおける遮光パターンの光学濃度(OD)を高くすることは好ましくない。この傾向は、特に半導体集積回路の製造において使用されるフォトマスクにおいて顕著である。

20

【0065】

b. サイズ

(a) 幅

上記遮光パターンの幅としては、例えば、0.1 $\mu$ m以上10.0 $\mu$ m未満の幅が挙げられる。上記遮光パターンの幅としては、サブミクロンオーダーで寸法が制御された幅が好ましい。

【0066】

ここで、上記遮光パターンの幅とは、平面視形状の短手方向の寸法で規定されるものである。また、上記サブミクロンオーダーで寸法が制御された幅とは、0.1 $\mu$ m単位で寸法が制御された幅を意味し、例えば、0.1 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m未満の幅である。

30

【0067】

(b) 膜厚

上記遮光パターンの全体の膜厚としては、特に限定されないが、100nm~250nmの範囲内であることが好ましい。薄過ぎると所望の遮光性を得ることが困難となるからであり、厚過ぎると上記遮光パターンを精度良く加工することが困難となるからである。

【0068】

c. 断面形状

上記遮光パターンとしては、上記波長領域の光に対する光学濃度(OD)が4.5以上であり、かつ所望の断面形状を有するものが好ましい。以下、遮光パターンの好ましい断面形状について説明する。

40

【0069】

図3は、図1に示される破線枠内の領域を図面の上下を逆にして示した拡大図である。図3に示されるように、図1に示される大型フォトマスク100において、遮光パターン120の313nm~436nmの波長領域の光に対する光学濃度(OD)が4.5以上になっている。遮光パターン120の開口部120cにおいて、透光性基板110に対する遮光性膜124の側面124aの傾斜角度が80度以上90度以下になっている。一方、図4は、従来技術の大型フォトマスクにおける図3に対応する領域を示す概略断面図である。図4に示されるように、従来技術の大型フォトマスク100においては、透光性基板110に対する遮光性膜124の側面124aの傾斜角度が80度未満になっている。

50

## 【 0 0 7 0 】

図 3 に示されるように、透光性基板 1 1 0 に対する遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a の傾斜角度 が 8 0 度以上 9 0 度以下である場合には、図 4 に示されるように上記傾斜角度 が 8 0 度未満である場合とは異なり、被転写体が有するレジスト層にパターンを転写する露光時に、光源側の斜め方向から遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a に照射される露光光（迷光）の反射光が、遮光パターン 1 2 0 の開口部 1 2 0 c 側に誘導される可能性が高くなる。よって、該反射光が、遮光パターン 1 2 0 のエッジ部分により露光光の照射が遮られるレジスト層に照射されることを抑制できる。これにより、エッジ部分におけるレジスト層に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを抑制することができる。

## 【 0 0 7 1 】

したがって、上記波長領域の光に対する光学濃度（OD）が 4 . 5 以上である上記遮光パターンとしては、図 3 に示されるように、上記透光性基板に対する上記遮光性膜の側面の傾斜角度が 8 0 度以上 9 0 度以下であるものが好ましい。上記光学濃度（OD）を 4 . 5 以上にするために上記遮光パターンが厚膜になることで、光源側の斜め方向から上記遮光性膜の側面に照射される露光光の反射光の光量が多くなるにもかかわらず、該反射光の影響により、被転写体に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを抑制することができるからである。

## 【 0 0 7 2 】

なお、上記透光性基板に対する上記遮光性膜の側面の傾斜角度とは、図 3 において で示されるような、上記遮光性膜の側面における上記透光性基板側の縁の接線の傾斜角度を意味する。

## 【 0 0 7 3 】

図 5 ~ 図 7 は、それぞれ本開示の大型フォトマスクの他の例における図 3 に対応する領域を示す概略断面図である。

## 【 0 0 7 4 】

図 5 に示される大型フォトマスク 1 0 0 において、遮光パターン 1 2 0 は、3 1 3 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域の光に対する光学濃度（OD）が 4 . 5 以上になっている。遮光パターン 1 2 0 の開口部 1 2 0 c において、遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a は透光性基板 1 1 0 に垂直な平面となっており、第 1 低反射膜 1 2 2 の側面 1 2 2 a および第 2 低反射膜 1 2 6 の側面 1 2 6 a は、遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a に対して透光性基板 1 1 0 に平行な方向に長さ L 1 だけ突出している。

## 【 0 0 7 5 】

また、図 6 に示される大型フォトマスク 1 0 0 において、遮光パターン 1 2 0 は、3 1 3 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域の光に対する光学濃度（OD）が 4 . 5 以上になっている。遮光パターン 1 2 0 の開口部 1 2 0 c において、遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a は複数の平面から構成される凹状の面となっており、第 1 低反射膜 1 2 2 の側面 1 2 2 a および第 2 低反射膜 1 2 6 の側面 1 2 6 a は、遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a に対して透光性基板 1 1 0 に平行な方向に突出しており、開口部 1 2 0 c から最も離れた遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a の位置から長さ L 2 だけ突出している。遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a は、開口部 1 2 0 c に最も近い位置から最も離れた位置まで透光性基板 1 1 0 に平行な方向に幅 W 1 だけくびれている。

## 【 0 0 7 6 】

さらに、図 7 に示される大型フォトマスク 1 0 0 において、遮光パターン 1 2 0 は、3 1 3 n m ~ 4 3 6 n m の波長領域の光に対する光学濃度（OD）が 4 . 5 以上になっている。遮光パターン 1 2 0 の開口部 1 2 0 c において、遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a は凹状の曲面となっている。遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4 a は、開口部 1 2 0 c に最も近い位置から最も離れた位置まで透光性基板 1 1 0 に平行な方向に幅 W 2 だけくびれている。

## 【 0 0 7 7 】

図 5 および図 6 に示される大型フォトマスク 1 0 0 においては、第 1 低反射膜 1 2 2 の側面 1 2 2 a および第 2 低反射膜 1 2 6 の側面 1 2 6 a が、遮光性膜 1 2 4 の側面 1 2 4

10

20

30

40

50

a に対して透光性基板 110 の表面 110 a に平行な方向に突出している。このため、被転写体が有するレジスト層にパターンを転写する露光時に、光源側の斜め方向から遮光性膜 124 の側面 124 a に照射される露光光（迷光）は、第 1 低反射膜 122 により強度が緩和されてから遮光性膜 124 の側面 124 a に照射される。また、遮光性膜 124 の側面 124 a に照射される露光光の反射光は、第 2 低反射膜 126 により強度が緩和されてからレジスト層に照射される。よって、光源側の斜め方向から遮光性膜 124 の側面 124 a に照射される露光光がレジスト層に照射される時の強度を、第 1 低反射膜 122 および第 2 低反射膜 126 により抑制できる。

【0078】

したがって、上記波長領域の光に対する光学濃度（OD）が 4.5 以上である上記遮光パターンとしては、図 5 および図 6 に示されるように、上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出するものが好ましい。上記光学濃度（OD）を 4.5 以上にするために上記遮光パターンが厚膜になることで、光源側の斜め方向から上記遮光性膜の側面に照射される露光光の反射光の光量が多くなるにもかかわらず、該反射光の影響により、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じることを抑制することができるからである。

10

【0079】

また、上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出するものとしては、これら側面のどちらか一方が突出するものであれば特に限定されないが、これら側面の両方が突出するものが好ましい。

20

【0080】

さらに、上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出するものとしては、図 5 および図 6 において L1 および L2 で示されるような突出長さが、上記遮光性膜の膜厚の 1/2 以上であるものが好ましい。上記反射光の影響により、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じることを効果的に抑制することができるからである。

【0081】

なお、上記突出長さとは、上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面が、上記遮光性膜の凹状の側面における上記遮光パターンの開口部から最も離れた位置から上記透光性基板の表面に平行な方向に突出する長さを意味する。

30

【0082】

また、本開示においては、以下の理由から上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出することが好ましい。

【0083】

すなわち、一般にクロム等の金属膜は例えばクロム酸化物等の酸化金属膜より極性が高いため、異物が付着し易い傾向にある。したがって、上記遮光性膜がクロムである場合、上記遮光性膜の側面が、上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向で突出していると、上記遮光性膜に対して異物が付着する可能性が高くなり、その後の洗浄によって異物の除去が難しくなる可能性があるからである。

40

【0084】

このような異物の付着の観点からも、上記第 1 低反射膜の側面または上記第 2 低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出するものであることが好ましく、特にこれら側面の両方が突出しているものが好ましい。

【0085】

本開示において、上記透光性基板の表面に平行な方向に突出する側面の順番としては、上記第 1 低反射膜の側面が最も突出し、次いで第 2 低反射膜の側面、遮光性膜の側面の順位であることが好ましい。異物がこれら積層体の側面近傍に存在する場合、上記第 1 低反

50

射膜の側面が最も突出していることにより、異物が酸化金属膜と接触する面積が大きいため、接触しやすく、その結果、異物の剥離も容易となるからである。

【0086】

一方、本開示においては、少なくとも上記第1低反射膜の側面が、上記遮光性膜の側面に対して上記透光性基板の表面に平行な方向に突出し、さらに、上記第1低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度が、 $56^\circ$ 以下であることが好ましい。

【0087】

図12は、このような態様の大型フォトリソマスクの一例の一部を示すものである。図12に示す大型フォトリソマスク100において、第1低反射膜122の側面122aおよび第2低反射膜126の側面126aは、遮光性膜124の側面124aに対し、透光性基板110の表面110aに平行な方向に突出している。そして、上記第1低反射膜122の側面122aと上記透光性基板110の表面110aとのなす角度が、 $56^\circ$ 以下の角度となっている。

10

【0088】

上述したように、上記第1低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度が、 $56^\circ$ 以下であることにより、異物が付着した場合であっても、洗浄に際しての洗浄用流体が接触する面積を大きくすることができることから、洗浄を効率的に行うことができ、洗浄工程後の異物の存在による不具合を防止することが可能となる。

【0089】

ここで、上記第1低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度とは、上記第1低反射膜122の側面122aと上記透光性基板110の表面110aとが接する位置Aと、上記第1低反射膜122の膜厚の減少が開始される位置Bとを直線で引き、この直線と上記表面110aとの角度を測定することにより得られる角度である。

20

【0090】

また、上記第1低反射膜122の側面122aが、上記遮光性膜124の側面124aに対して突出しているとは、上記第1低反射膜122の膜厚の減少が開始される位置Bが、上記遮光性膜124の側面124aに対し、透光性基板110の表面110aに平行な方向に突出していることを意味するものである。

【0091】

本開示においては、上記第1低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度が、 $56^\circ$ 以下であることがこの好ましく、中でも $40^\circ$ 以下であることが好ましい。洗浄をより効率的に行うことができるからである。なお、上記角度は小さい方が好ましいものであるが、実際の製造が難しいといった製造上の観点から、 $20^\circ$ 以上であることが好ましい。

30

【0092】

本開示においては、上記第2低反射膜の側面も、上記遮光性膜の側面よりも上記透光性基板の表面に平行な方向に突出していることが好ましい。異物との接着性の影響で洗浄による異物の除去が難しい可能性のある遮光性膜の側面への異物の付着を減少させることができるからである。

【0093】

図6および図7に示される大型フォトリソマスク100においては、遮光性膜124の側面124aが凹状となっている。このため、被転写体が有するレジスト層にパターンを転写する露光時に、光源側の斜め方向から遮光性膜124の側面124aに照射される露光光（迷光）の反射光は、光源側または遮光パターン120の開口部120c側に誘導される可能性が高くなる。よって、該反射光が、遮光パターン120のエッジ部分により露光光の照射が遮られるレジスト層に照射されることを抑制できる。これにより、エッジ部分におけるレジスト層に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを抑制することができる。

40

【0094】

したがって、上記波長領域の光に対する光学濃度（OD）が4.5以上である上記遮光パターンとしては、図6および図7に示されるように、上記遮光性膜の側面が凹状である

50

ものが好ましい。上記光学濃度(OD)を4.5以上にするために上記遮光パターンが厚膜になることで、光源側の斜め方向から上記遮光性膜の側面に照射される露光光の反射光の光量が多くなるにもかかわらず、該反射光の影響により、被転写体に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを抑制することができるからである。

【0095】

さらに、上記遮光性膜の側面が凹状である上記遮光パターンとしては、図6および図7においてW1およびW2で示されるような上記遮光性膜の側面のくびれ幅が上記遮光性膜の膜厚の1/2以上であるものが好ましい。上記反射光の影響により、被転写体に転写されるパターンに寸法のバラツキ等が生じることを効果的に抑制することができるからである。

【0096】

なお、上記くびれ幅とは、上記遮光性膜の側面における上記遮光パターンの開口部に最も近い位置から最も離れた位置までの上記透光性基板の表面に平行な方向の幅を意味する。

【0097】

d. 低反射膜および遮光性膜の境界構造

上記遮光性膜と上記第1低反射膜および上記第2低反射膜との境界は、明瞭な境界でもよく、不明瞭な境界でもよい。各膜の特性を個別に制御し易い点で、上記明瞭な境界を有する遮光パターンが好ましい。また、加工面が滑らかになる点や容易に作製可能な点で、上記不明瞭な境界を有する遮光パターンが好ましい。

【0098】

上記明瞭な境界を有する遮光パターンは、上記第1低反射膜、上記遮光性膜、および上記第2低反射膜の成膜を、それぞれ、ガスを入れ替えたスパッタリング装置を用いて個別に行うことにより作製可能である。また、上記不明瞭な境界を有する遮光パターンは、上記第1低反射膜、上記遮光性膜、および上記第2低反射膜の成膜を、スパッタリング装置のガスを入れ替えることなく連続的に行うことにより作製可能である。

【0099】

e. 形成方法

上記遮光パターンの形成方法としては、例えば、合成石英ガラスの表面に、第1低反射膜、遮光性膜、および第2低反射膜がこの順番で積層された積層構造を有する遮光層を形成した上で、遮光層の表面に所望形状のレジストパターンを形成し、レジストパターンをマスクとして遮光層をウェットエッチングで加工する方法等が挙げられる。

【0100】

2. 透光性基板

上記透光性基板の大きさとしては、例えば、少なくとも一辺が350mm以上の大きさを有するフォトマスクとすることができればよく、本開示の大型フォトマスクの用途等に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、330mm×450mm以上であることが好ましく、なかでも330mm×450mm~1700mm×1800mmの範囲内であることが好ましい。

【0101】

上記透光性基板の膜厚としては、大型フォトマスクの材料や用途等に応じて適宜選択することができる。上記透光性基板の膜厚としては、例えば、8mm~17mm程度である。

【0102】

上記透光性基板としては、光透過性を有するものであり、一般的な大型フォトマスクに用いられる透光性基板を使用することができる。上記透光性基板としては、例えば、光学研磨された低膨張ガラス(アルミノホウ珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス)、合成石英ガラスを挙げることができる。本開示においては、なかでも合成石英ガラスが好適に用いられる。熱膨張率が小さく、大型フォトマスクを製造しやすいからである。また、本開示においては樹脂製上記透光性基板を用いることもできる。

【0103】

上記透光性基板の光透過性としては、一般的な大型フォトマスクに用いられる透光性基

10

20

30

40

50

板と同程度であれば特に限定されないが、 $313\text{ nm} \sim 436\text{ nm}$ の波長領域の光に対する透過率が80%以上であるものが好ましく、中でも85%以上、特に90%以上であるものが好ましい。純度が高い透光性基板の方が、通過する光の材料内での散乱が少なく、さらに屈折率も低いいため、迷光の発生を抑制できるからである。

#### 【0104】

### 3. その他

本開示の大型フォトリソマスクとしては、上記透光性基板と上記遮光パターンとを備え、上記遮光パターンの上記透光性基板側の面の上記波長領域の光に対する反射率が8%以下であるものであれば特に限定されるものではないが、分割露光に用いられる分割パターンを有し、上記分割パターンが上記遮光パターンであるものが好ましい。

10

#### 【0105】

分割露光とは、被転写体において被転写領域を複数の露光領域に分割し、複数の露光領域のそれぞれを大型フォトリソマスクを用いて個別に露光して、複数の露光領域のそれぞれにフォトリソマスクの分割パターンを転写することによって、被転写体にフォトリソマスクの分割パターンよりも大きな連続したパターンを形成する方法をいう。

#### 【0106】

このような好ましい大型フォトリソマスクについて図面を参照しながら説明する。図8は、本開示の大型フォトリソマスクの他の例を示す概略平面図である。図9は、図8に示される大型フォトリソマスクを用いて被転写体から製造されるパターン転写体を示す概略平面図である。また、図10(a)~図10(b)は、図9に示されるパターン転写体の製造工程の一部を示す概略工程断面図である。

20

#### 【0107】

図8に示されるように、大型フォトリソマスク100は、透光性基板110と、透光性基板110の表面110aに設けられ、互いに異なる第1分割パターン150a、第2分割パターン150b、および第3分割パターン150cと、を備える。第1分割パターン150a、第2分割パターン150b、および第3分割パターン150cは、それぞれ、図1に示される遮光パターン120と同様に、第1低反射膜122、遮光性膜124、および第2低反射膜126が、透光性基板110側からこの順番で積層された積層構造を有する遮光パターン120である。このため、第1分割パターン150a、第2分割パターン150b、および第3分割パターン150cの透光性基板110側の面は、図1に示される遮光パターン120と同様に、 $313\text{ nm} \sim 436\text{ nm}$ の波長領域の光に対する反射率が8%以下である。

30

#### 【0108】

図9に示されるパターン転写体200'は、図8に示される大型フォトリソマスク100を用いて、被転写体200が有するレジスト層220に対して、第1分割パターン150a、第2分割パターン150b、および第3分割パターン150cの各パターンごとに、上記波長領域のいずれかの光を含む露光光を光源(UVランプ)から放射する露光により製造されるものである。

#### 【0109】

パターン転写体200'が製造される場合には、まず、1回目の露光において、第2分割パターン150bおよび第3分割パターン150cを露光遮蔽板300(図10に図示)で遮蔽することで、レジスト層220に対して、第1~第3分割パターンのうち第1分割パターン150aのみを介して上記露光光を照射する。次に、2回目~6回目の露光において、第3分割パターン150cおよび第1分割パターン150aを露光遮蔽板300で遮蔽することで、レジスト層220に対して、第1~第3分割パターンのうち第2分割パターン150bのみを介して上記露光光を照射する。次に、7回目の露光において、第1分割パターン150aおよび第2分割パターン150bを露光遮蔽板300で遮蔽することにより、レジスト層220に対して、第1~第3分割パターンのうち第3分割パターン150cのみを介して上記露光光を照射する。これにより、第1分割パターン150aが転写された1つの第1レジストパターン220a、第2分割パターン150bがそれぞ

40

50

れ転写された5つの第2レジストパターン220b、および第3分割パターン150cが転写された1つの第3レジストパターン220cが、単一方向に繋がるように形成される。この結果、連続した単一のレジストパターンが形成される。

#### 【0110】

上述した2回目の露光においては、図10(a)に示されるように、図2に示される工程と同様に、上記露光光が、第2分割パターン150b(遮光パターン120)の透光性基板110側の面120aを反射することを原因として生じる迷光の強度を低減することにより、本来は露光遮蔽板300により露光光の照射が遮られる遮蔽領域(3回目の露光領域)のレジスト層220に照射される迷光Laの強度を低減することができる。また、上記露光光が、第2分割パターン150bの透光性基板110とは反対側の面120bを反射することを原因として生じる迷光の強度を低減することにより、本来は第2分割パターン150bのエッジ部分により露光光の照射が遮られる2回目の露光領域のレジスト層220に照射される迷光Lbの強度を低減することができる。

10

#### 【0111】

上述した3回目の露光においては、図10(b)に示されるように、2回目の露光と同様に迷光の強度を低減することにより、2回目の露光において迷光Laが照射済みの領域のレジスト層220にさらに照射される迷光Lbの強度を低減ことができ、2回目の露光において迷光Lbが照射済みの領域のレジスト層220にさらに照射される迷光Laの強度を低減することができる。

#### 【0112】

したがって、上述した好ましい大型フォトマスクによれば、分割露光において、被転写体の複数の露光領域のそれぞれを大型フォトマスク用いて個別に露光する時に、上記遮光パターンの各面を露光光が反射することを原因として生じる迷光が他の露光領域に照射されることにより、レジスト層に上記迷光による多重露光が生じる場合においても、上記迷光の強度を低減することができる。このため、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じることを顕著に抑制することができる。

20

#### 【0113】

なお、分割露光において、隣接する露光領域が繋がる部分においては、露光装置のアライメント精度の影響により多重露光が生じることがある。このため、上記迷光による多重露光がさらに生じる場合には、被転写体に転写されるパターンにムラや寸法のバラツキが生じる問題が大きくなり易い。このため、上述した効果がさらに顕著に得られる。

30

#### 【0114】

### 4. 大型フォトマスクの製造方法

本開示の大型フォトマスクの製造方法としては、上述した構成を有する大型フォトマスクを製造することができれば特に限定されず、一般的な大型フォトマスクの製造方法と同様とすることができる。

#### 【0115】

例えば、透光性基板として合成石英ガラスを準備し、合成石英ガラスの表面に、第1低反射膜、遮光性膜、および第2低反射膜がこの順番で積層された積層構造を有する遮光層を備えるマスクブランクを作製する。次に、遮光層の表面に所望形状のレジストパターンを形成し、レジストパターンをマスクとして遮光層をウェットエッチングで加工することにより、遮光層から遮光パターンを形成する。これにより、大型フォトマスクを作製する。

40

また、上記ウェットエッチングに用いられるエッチング液としては、上記遮光層を精度良く加工可能であり、上記透光性基板にダメージを与えないものあれば特に限定されるものではないが、例えば、硝酸第二セリウムアンモニウム溶液等を用いることができる。

#### 【0116】

### 5. 用途

本開示の大型フォトマスクは、例えば、表示装置に用いられる表示装置用機能素子等のパターン転写体の製造時におけるフォトリソグラフィ法に好適に用いることができる。

50

## 【0117】

本開示の大型フォトリソマスクを用いて製造される表示装置用機能素子としては、例えば、TFT基板、TFT基板等に用いられる金属配線付基板等、カラーフィルタ、カラーフィルタに用いられる遮光部付基板等を挙げることができる。

## 【0118】

本開示の大型フォトリソマスクを用いた表示装置用機能素子等のパターン転写体の製造方法としては、特に限定されず、大型フォトリソマスクの製造方法を用いた一般的な製造方法と同様とすることができる。例えば、レジスト層を有する被転写体を用意し、大型フォトリソマスクを介して露光光を照射して上記レジスト層を露光する露光工程と、露光後の上記レジスト層を現像する現像工程とを有する製造方法を挙げることができる。

10

## 【0119】

上記レジスト層に用いられるレジストとしては、一般的なレジストと同様とすることができる。ポジ型レジストであっても良く、ネガ型レジストであっても良い。ポジ型レジストとしては、例えば、ノボラック樹脂、フェノールエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド、シクロオレフィン等を挙げることができる。具体的には、IP3500（TOK社製）、PFI27（住友化学社製）、ZEP7000（ゼオン社製）、ポジ型レジスト（JSR社製）等を挙げることができる。中でもポジ型レジスト（JSR社製）等が好ましい。感度が高いために、本開示の効果が顕著になるからである。一方、ネガ型レジストとしては、例えば、アクリル樹脂等を挙げることができる。具体的には、ポリグリシジルメタクリレート（PGMA）、化学増幅型のSAL601（シプレ社製）、ネガ型レジスト（JSR社製）等を挙げることができる。中でもネガ型レジスト（JSR社製）等が好ましい。感度が高いために、本開示の効果が顕著になるからである。また、本開示の大型フォトリソマスクを用いて製造される表示装置用機能素子が、現像後のレジスト層を構成部材として用いる場合は、レジスト層に顔料および染料等の着色剤、無機酸化物微粒子等の機能性材料を含有させてもよい。

20

## 【0120】

レジスト層の膜厚としては、特に限定されるものではないが、例えば10nm～10μmの範囲内である。レジスト層の形成方法については、公知の方法とすることができるため、ここでの説明は省略する。

## 【0121】

被転写体は、通常、レジスト層を形成するための基体を有する。また、金属層等を有していてもよい。被転写体については、製造される表示装置用機能素子の種類に応じて、適宜選択される。

30

## 【0122】

上記露光工程に用いられる露光光としては、レジスト層中のレジストを反応させることができ、313nm～436nmの波長領域のいずれかの光を含むものであれば特に限定されない。露光光としては、g線、h線、i線等の複数の波長の光を含む露光光が好ましく、特にj線を含む露光光が好ましい。レジスト層に照射される露光光のエネルギーを大きくことができ、より短い露光時間で露光を完了することができる上、被転写体に転写されるパターンにムラ等が生じることを顕著に抑制することができるからである。上記露光光の光源としては、例えば、超高压水銀灯（超高压UVランプ）等を用いることができる。

40

## 【0123】

上記現像工程に用いられるレジスト層の現像方法としては、一般的な方法を用いることができ特に限定されない。現像方法としては、例えば現像液を用いる方法を好適に用いることができる。

## 【0124】

なお、本開示は、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、本開示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開示の技術的範囲に包含される。

50

## 【実施例】

## 【0125】

## A．反射率および光学濃度

まず、反射率および光学濃度について、実施例および比較例を用いて説明する。

## 【0126】

## [実施例A1]

まず、縦×横×膜厚が700mm×800mm×8mmの精密研磨された合成石英ガラス（透光性基板）と、合成石英ガラスの表面に、膜厚30nmの酸化クロム膜（ $\text{CrO}_x$ ）（第1低反射膜）、膜厚85nmのクロム膜（ $\text{Cr}$ ）（遮光性膜）、および膜厚30nmの酸化クロム膜（ $\text{CrO}_x$ ）（第2低反射膜）がこの順番で積層された積層構造を有する遮光層と、を備えるマスクブランクスを作製した。

10

## 【0127】

マスクブランクスを作製において、遮光層は、スパッタリング法を用いて、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜（遮光性膜）、および酸化クロム膜（第2低反射膜）の順番で合成石英ガラスの表面に成膜することにより形成した。この際、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜（遮光性膜）、および酸化クロム膜（第2低反射膜）の成膜は、それぞれ、ガスを入れ替えたスパッタリング装置を用いて個別に行った。また、酸化クロム膜（第1低反射膜）および酸化クロム膜（第2低反射膜）は、真空チャンバ内にCrターゲットを装着し、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ガスを導入し、真空環境下での反応性スパッタリングにより成膜した。酸化クロム膜（第1低反射膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおける低反射膜の成膜条件よりも $\text{O}_2$ ガスの比率を増加した条件とした。また、酸化クロム膜（第2低反射膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおける低反射膜の成膜条件と同等条件とした。さらに、クロム膜（遮光性膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおけるクロム膜の成膜条件と同等条件とした。

20

## 【0128】

次に、遮光層の表面に所望形状のレジストパターンを形成し、レジストパターンをマスクとして遮光層をウェットエッチングで加工することにより、遮光層から3.0 $\mu\text{m}$ 幅の遮光パターンを含む0.1 $\mu\text{m}$ 以上10.0 $\mu\text{m}$ 未満の幅を有する遮光パターンを形成した。これにより、大型フォトマスクを作製した。

30

## 【0129】

## [実施例A2]

まず、縦×横×膜厚が700mm×800mm×8mmの精密研磨された合成石英ガラス（透光性基板）と、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜（遮光性膜）、および酸化クロム膜（第2低反射膜）がこの順番で合成石英ガラスの表面に積層された積層構造を有する膜厚180nmの遮光層と、を備えるマスクブランクスを作製した。

## 【0130】

マスクブランクスを作製において、遮光層は、スパッタリング法を用いて、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜（遮光性膜）を、および酸化クロム膜（第2低反射膜）の順番で合成石英ガラスの表面に成膜することにより形成した。この際、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜、および酸化クロム膜（第2低反射膜）の成膜は、スパッタリング装置のガスを入れ替えることなく連続的に行った。また、酸化クロム膜（第1低反射膜）および酸化クロム膜（第2低反射膜）は、真空チャンバ内にCrターゲットを装着し、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ガスを導入し、真空環境下での反応性スパッタリングにより成膜した。酸化クロム膜（第1低反射膜）および酸化クロム膜（第2低反射膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおける低反射膜の成膜条件よりも $\text{O}_2$ ガスの比率を増加した条件とした。さらに、クロム膜（遮光性膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおけるクロム膜の成膜条件と同等条件とした。

40

## 【0131】

次に、遮光層の表面に所望形状のレジストパターンを形成し、レジストパターンをマス

50

クとして遮光層をウェットエッチングで加工することにより、遮光層から $3.0\ \mu\text{m}$ 幅の遮光パターンを含む $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 未満の幅を有する遮光パターンを形成した。これにより、大型フォトマスクを作製した。

【0132】

[実施例A3]

まず、縦×横×膜厚が $700\ \text{mm}\times 800\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ の精密研磨された合成石英ガラス（透光性基板）と、合成石英ガラスの表面に、膜厚 $30\ \text{nm}$ の酸化クロム膜（第1低反射膜）、膜厚 $110\ \text{nm}$ のクロム膜（遮光性膜）、および膜厚 $30\ \text{nm}$ の酸化クロム膜（第2低反射膜）がこの順番で積層された積層構造を有する遮光層と、を備えるマスクブランクスを作製した。

10

【0133】

マスクブランクの作製において、遮光層は、スパッタリング法を用いて、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜（遮光性膜）、および酸化クロム膜（第2低反射膜）の順番で合成石英ガラスの表面に成膜することにより形成した。この際、酸化クロム膜（第1低反射膜）、クロム膜（遮光性膜）、および酸化クロム膜（第2低反射膜）の成膜は、それぞれ、ガスを入れ替えたスパッタリング装置を用いて個別に行った。また、酸化クロム膜（第1低反射膜）および酸化クロム膜（第2低反射膜）は、真空チャンバ内にCrターゲットを装着し、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ガスを導入し、真空環境下での反応性スパッタリングにより成膜した。酸化クロム膜（第1低反射膜）および酸化クロム膜（第2低反射膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおける低反射膜の成膜条件よりも $\text{O}_2$ ガスの比率を増加した条件とした。さらに、クロム膜（遮光性膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおけるクロム膜の成膜条件よりも成膜時間を延ばした条件とした。

20

【0134】

次に、遮光層の表面に所望形状のレジストパターンを形成し、レジストパターンをマスクとして遮光層をウェットエッチングで加工することにより、遮光層から $3.0\ \mu\text{m}$ 幅の遮光パターンを含む $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 未満の幅を有する遮光パターンを形成した。これにより、大型フォトマスクを作製した。

【0135】

[比較例A]

まず、縦×横×膜厚が $700\ \text{mm}\times 800\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ の精密研磨された合成石英ガラス（透光性基板）と、合成石英ガラスの表面に、膜厚 $85\ \text{nm}$ のクロム膜（遮光性膜）および膜厚 $30\ \text{nm}$ の酸化クロム膜（低反射膜）がこの順番で積層された積層構造を有する遮光層と、を備えるマスクブランクスを作製した。

30

【0136】

マスクブランクの作製において、遮光層は、スパッタリング法を用いて、クロム膜（遮光性膜）および酸化クロム膜（低反射膜）の順番で合成石英ガラスの表面に成膜することにより形成した。この際、クロム膜（遮光性膜）および酸化クロム膜（低反射膜）の成膜は、それぞれ、ガスを入れ替えたスパッタリング装置を用いて個別に行った。また、酸化クロム膜（低反射膜）は、真空チャンバ内にCrターゲットを装着し、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ガスを導入し、真空環境下での反応性スパッタリングにより成膜した。酸化クロム膜（低反射膜）の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおける低反射膜の成膜条件と同等条件とした。さらに、クロム膜の成膜条件は、一般的なバイナリマスクの遮光パターンにおけるクロム膜の成膜条件と同等条件とした。

40

【0137】

次に、遮光層の表面に所望形状のレジストパターンを形成し、レジストパターンをマスクとして遮光層をウェットエッチングで加工することにより、遮光層から $3.0\ \mu\text{m}$ 幅の遮光パターンを含む $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 未満の幅を有する遮光パターンを形成した。これにより、大型フォトマスクを作製した。

【0138】

50

## 〔評価結果〕

## ア．低反射膜および遮光性膜の境界構造の観察

実施例 A 1 ~ A 3 および比較例 A における遮光パターンの低反射膜および遮光性膜の境界構造を、SEM（走査型電子顕微鏡）により観察した。その結果、実施例 1 および 3 における遮光パターンの境界においては、Cr の含有率が不連続に変化し、酸化クロム膜（第 1 低反射膜）とクロム膜（遮光性膜）との境界、およびクロム膜（遮光性膜）と酸化クロム膜（第 2 低反射膜）との境界が明瞭となっていた。また、実施例 2 における遮光パターンの境界においては、Cr の含有率が連続的に変化し、酸化クロム膜（第 1 低反射膜）とクロム膜（遮光性膜）との境界、およびクロム膜（遮光性膜）と酸化クロム膜（第 2 低反射膜）との境界が不明瞭となっていた。また、比較例における遮光パターンの境界においては、Cr の含有率が不連続に変化し、クロム膜（遮光性膜）と酸化クロム膜（低反射膜）との境界が明瞭となっていた。

10

## 【0139】

## イ．遮光パターンの裏面反射率および表面反射率ならびに光学濃度（OD）

実施例 A 1 ~ A 3 および比較例 A の大型フォトマスクについて、313 nm ~ 436 nm の波長領域の光に対する遮光パターンの裏面反射率（合成石英ガラス側の面の反射率）、および上記波長領域の光に対する遮光パターンの表面反射率（合成石英ガラスとは反対側の面の反射率）、ならびに上記波長領域の光に対する遮光パターンの光学濃度（OD）を測定した。

## 【0140】

20

上記裏面反射率および上記表面反射率は、分光分析機（大塚電子 MCPD 3000）を用いて、上記波長領域の範囲で 1 nm ごとに測定した。また、上記光学濃度（OD）は、紫外・可視分光光度計（日立 U - 4000）を用いて、上記波長領域の範囲で 1 nm ごとに測定した。それらの測定結果のうち、g 線（波長 436 nm）、h 線（波長 405 nm）、i 線（波長 365 nm）、および j 線（波長 313 nm）での測定結果を以下の表 3 に示す。

## 【0141】

上記分光分析機（大塚電子 MCPD 3000）の測定条件等を表 1 に、上記紫外・可視分光光度計（日立 U - 4000）の測定条件を表 2 にまとめる。

## 【0142】

30

40

50

【表 1】

装置	一般名称	瞬間マルチ測光システム
	メーカー	大塚電子
	型式	MCPD3000
測定条件	光源	I2/D2混合ランプ
	測定スポット径	5mmφ
	測定方法	反射率測定 金属面/ガラス面
	測定回数	1回
	露光時間	130msec
	積算回数	50回
	アンプゲイン	Normal
	測定波長	(185~)300~700nm プロット間隔1nm
	入射角	0度
	偏光	混合
	スムージングポイント	0ポイント
解析条件		標準反射板 (Al on Qz) をリファレンスとしたときの相対反射スペクトルを測定し、標準反射板の基準値から絶対反射率に換算します。
測定試料	状態	Qzガラス上の金属膜 媒質はAir
	サイズ	6025
	サンプリング方法	各膜種別に17年11~12月流品の基板のモニター基板から1枚抜き取り
	前処理方法	純水リンス後にスピン乾燥
測定箇所		1箇所(基板中心)
測定回数		1回(金属面/ガラス面)
測定方向		6025基板中心座標にて、金属面・ガラス面からそれぞれ入射して反射率を測定

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

装置	一般名称	紫外・可視分光光度計
	メーカー	日立
	型式	U4000
測定条件	光源	重水素ランプ+ハロゲンランプ
	測定モード	波長スキャン
	データモード	ABS
	測定波長	313~465nm
	スキャンスピード	300 nm/min
	サンプリング間隔	0.50 nm
	スリット	5.00 nm
	ホタル電圧	自動1
	光源切換モード	自動切換
	光源切換波長	340.00 nm
	高分解能測定	Off
	減光板減衰率	減光板未使用
	近赤外スキャンスピード	750 nm/min
	近赤外スリット	自動制御
	近赤外PbS感度	2
	近赤外検知器切換補正	補正なし
	近赤外検知器切換波長	850 nm
	近赤外光量制御モード	固定
セル長	10.0 mm	
解析条件	データ処理項目 Savitsky-Golay Smoothed スムージング回数: 3 データ点数: 7 回数: 1	
測定試料	状態	Qzガラス上の金属膜 媒質はAir
	サイズ	6025
	サンプリング方法	各膜種別に17年11~12月流品の基板のモニター基板から1枚抜き取り
	前処理方法	純水リンス後にスピン乾燥
測定箇所	6025基板中央1点	
測定回数	N=5	
測定方向	膜面上の状態ですべての状態で真下を向いた光源より光軸から0度の角度で光を照射し、ガラス面側受光部にて受光した値を測定。	

## 【0144】

## ウ．レジストパターンの性状

実施例 A 1 ~ A 3 および比較例 A の大型フォトマスクを用いて、所望形状のレジストパターンを形成することを目的として、ガラス基板上に形成された膜厚が  $2.5 \mu\text{m}$  のレジスト層（JSR社製）に対して、以下の露光条件により、露光ステッパー式（縮小投影式）のプロキシ露光を行った。

## 【0145】

（露光条件）

露光ギャップ：  $150 \mu\text{m}$

光源：超高圧水銀灯

露光光：g線、h線、i線、およびj線を含む露光光

露光量：200mJ/cm<sup>2</sup>

【0146】

実施例A1～A3および比較例Aの大型フォトリソマスクを用いて形成したレジストパターンの性状として、レジストパターンのムラ部の正常部に対する膜厚変動（以下、「ムラ部膜厚変動」とすることがある。）を評価した。具体的には、比較例Aのムラ部膜厚変動を100%とした際の実施例A1～A3のムラ部膜厚変動の割合[%]を測定した。その結果を以下の表3に示す。

【0147】

【表3】

10

	透光パターンの裏面反射率 [%]				透光パターンの表面反射率 [%]				透光パターンの光学濃度 (OD) [-]				ムラ部膜厚変動割合 [%]
	g線	h線	i線	j線	g線	h線	i線	j線	g線	h線	i線	j線	
実施例A1	7.5	5.7	4.8	5.9	12.7	14.7	12.8	12.0	3.8	4.1	4.4	4.5	47.0
実施例A2	5.7	4.6	2.9	2.3	9.8	4.5	0.8	1.1	3.7	4.1	4.3	4.4	1.5
実施例A3	7.6	4.5	3.8	4.9	9.1	2.5	0.8	2.9	4.5	5.1	5.4	5.6	0.0
比較例A	6.1	37.0	42.1	44.9	17.7	15.2	13.5	12.6	2.8	3.3	3.5	3.6	100.0

※1 ムラ部膜厚変動割合[%]とは、比較例のムラ部膜厚変動を100%とした際の実施例1～3のムラ部膜厚変動の割合

20

30

40

【0148】

実施例A1～A3においては、上記表3に示されるように、g線、h線、i線、およびj線のいずれについても、裏面反射率は8%以下となり、上記表3には示さないが、上記

50

波長領域の他の波長の光についても同様の結果となった。実施例 A 2 および A 3 においては、さらに、上記表 3 に示されるように、g 線、h 線、i 線、および j 線のいずれについても、表面反射率は 10% 以下となり、上記表 3 には示さないが、上記波長領域の他の波長の光についても同様の結果となった。実施例 A 3 においては、さらに、上記表 3 に示されるように、g 線、h 線、i 線、および j 線のいずれについても、光学濃度 (OD) は 4.5 以上となり、上記表 3 には示さないが、上記波長領域の他の波長の光についても同様の結果となった。これに対して、比較例 A においては、上記表 3 に示されるように、g 線、h 線、i 線、および j 線のうち、h 線、i 線、および j 線については、裏面反射率は 8% より大きくなり、g 線、h 線、i 線、および j 線のいずれについても、表面反射率は 10% より大きくなり、光学濃度 (OD) は 4.5 未満となった。

10

【0149】

上記表 3 に示されるように、実施例 A 1 ~ A 3 においては、比較例よりも、ムラ部膜厚変動を抑制することができた。また、実施例 A 2 および A 3 においては、実施例 A 1 よりも、ムラ部膜厚変動を効果的に抑制することができた。さらに、実施例 A 3 においては、実施例 A 2 よりも、ムラ部膜厚変動を顕著に抑制することができた。

【0150】

#### B. 洗浄による異物の低減

次に、洗浄による異物の低減効果について、実施例および比較例を用いて説明する。

【0151】

##### [実施例 B 1]

上記実施例 A 3 と同様にして大型フォトマスクを作製した。

作成された大型フォトマスクを、20 mm (h) × 30 mm (w) × 8 mm (d) 以内にガラスカッターを用いて切断した。切断面に、白金でスパッタ処理 (20 mA × 12 秒) を施し、電子顕微鏡にて観察した。電子顕微鏡は、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製、JSM-6700F) を用い、加速電圧を 5.0 kV、傾斜を 0°、モードを SEI (二次電子下方検出) とし、ワーキングディスタンスを 3.2 mm ~ 3.3 mm (サンプルの高さに応じて微調整) とし、さらに積算回数は 1 回 (Fine View モード)、観察倍率は ×100K とした。測定箇所は、3.0 μm 幅の遮光パターンの部分とした。

測定の結果、上記第 1 低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度が 80° であることを得た。なお、この角度は、上述したように、上記第 1 低反射膜の側面と上記透光性基板の表面とが接する位置と、上記第 1 低反射膜の膜厚の減少が開始される位置とを直線で引き、この直線と上記表面との角度を測定することにより得られる角度である。

30

【0152】

このような実施例 B 1 の大型フォトマスクに対し、純水洗浄を 300 秒間、実施後に乾燥し、洗浄した後の異物数を外観検査機の反射検査にて 1 μm 以上の異物を検出可能な感度により測定した。この測定値は、ガラス基板 4 辺の端部 5 mm を除いた 690 mm × 790 mm の領域を測定した値である。

上記測定値を、後述する比較例 B による値を 100 とした際の割合として表 4 に示す。

【0153】

##### [実施例 B 2 ~ B 5]

上記実施例 B 1 のエッチング条件を、エッチング時間を延長する方向に変更し、上記第 1 低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度を変更させて、下記の表 4 に示す角度の大型フォトマスクを作製した。角度の測定は、上記実施例 B 1 と同様の方法で行った。

40

【0154】

これらの大型フォトマスクを実施例 B 1 と同様の方法により洗浄し、同様にして異物数を測定した。上記測定値を、後述する比較例 B による値を 100 とした際の割合として表 4 に示す。

【0155】

##### [比較例 B]

上記比較例 A と同様にして大型フォトマスクを作製した。

50

得られた大型フォトマスクを、上記実施例 B 1 と同様の方法により、上記第 1 低反射膜の側面の上記透光性基板表面に対する角度を測定した。

また、得られた大型フォトマスクを、実施例 B 1 と同様の方法により洗浄し、同様にして異物数を測定した。結果は、100%として表 4 に示す。

【0156】

【表 4】

比較例	角度(°)	異物数
実施例B1	80°	89%
実施例B2	60°	77%
実施例B3	52°	28%
実施例B4	37°	22%
実施例B5	22°	22%
比較例B	70°	100%

10

20

【0157】

表 4 の結果から、明らかなように、比較例に対し、実施例は異物数が少なかった。これは比較例におけるクロム膜と実施例における酸化クロム膜との異物との親和性の差異によるものであると推定される。

また、角度を変更させた場合は、角度が低い程、異物数が減少する結果となり、特に実施例 B 2 と実施例 B 3 の間で、大幅に値が変化することが分かった。

【符号の説明】

30

【0158】

100 ... 大型フォトマスク

110 ... 透光性基板

120 ... 遮光パターン

122 ... 第 1 低反射膜

124 ... 遮光性膜

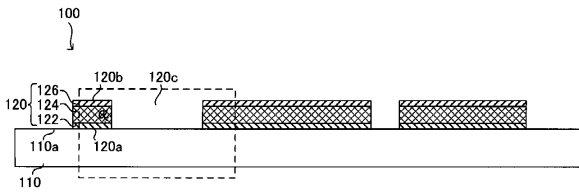
126 ... 第 2 低反射膜

40

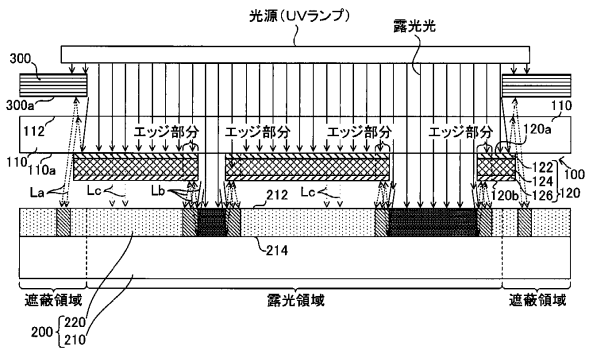
50

【図面】

【図 1】

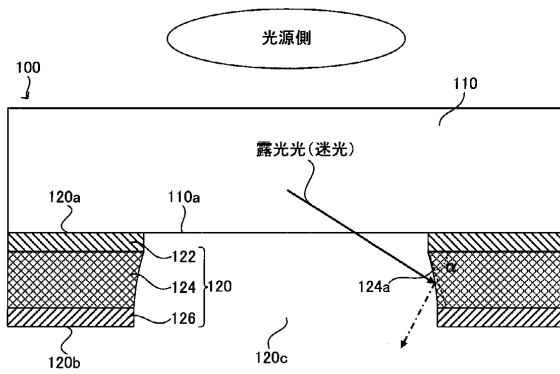


【図 2】

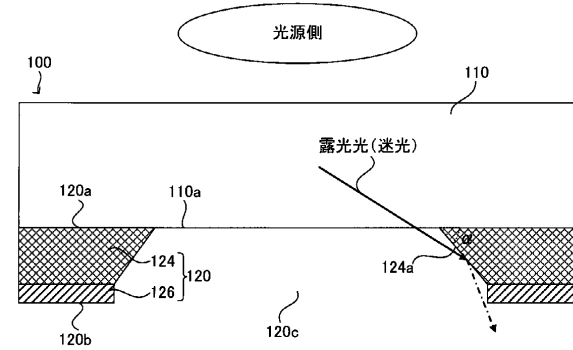


10

【図 3】

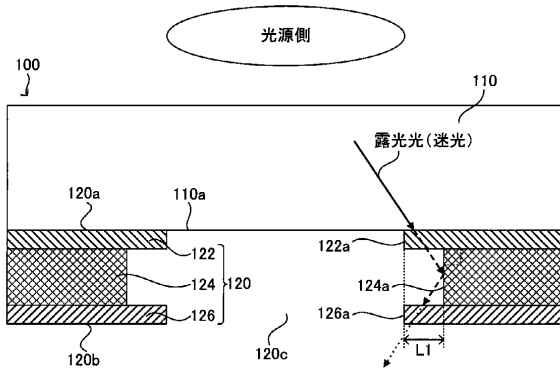


【図 4】

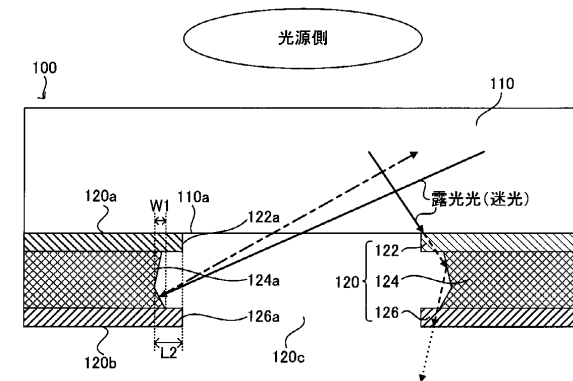


20

【図 5】



【図 6】

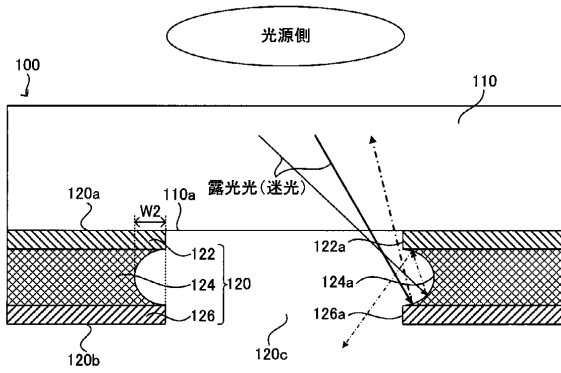


30

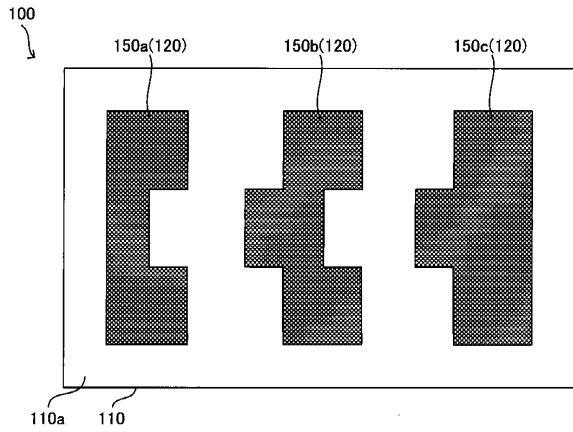
40

50

【図7】

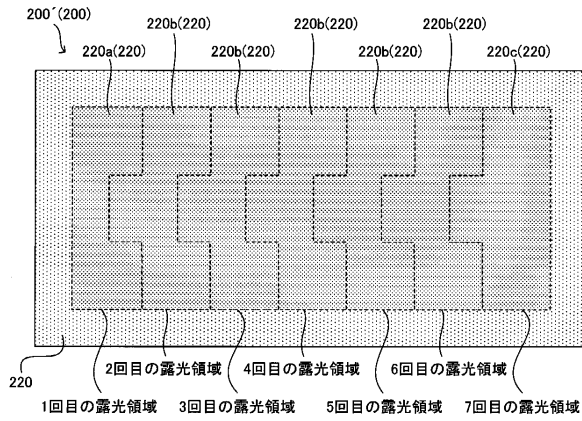


【図8】

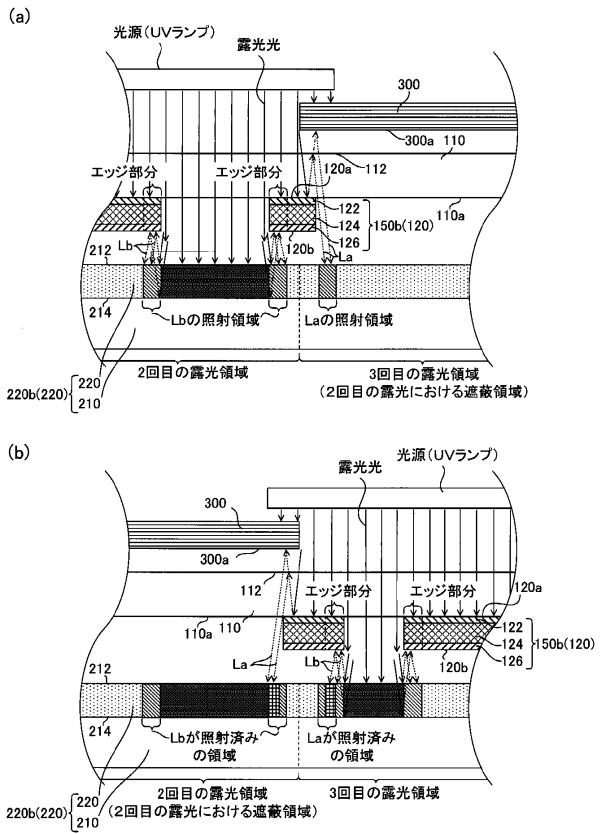


10

【図9】



【図10】



20

30

40

50



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 9 0 2 5 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 7 - 0 2 6 7 0 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 4 5 4 9 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 8 8 9 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 1 1 6 2 6 3 ( J P , A )  
米国特許第 0 4 1 7 8 4 0 3 ( U S , A )  
韓国登録特許第 1 0 - 1 4 7 3 1 6 3 ( K R , B 1 )  
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 0 9 - 0 1 1 0 2 4 0 ( K R , A )  
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 6 - 0 1 2 9 7 8 9 ( K R , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
G 0 3 F 1 / 2 0 - 1 / 8 6