



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I711878 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108108561

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/62 (2012.01)**

(30)優先權：2018/03/15 日本

2018-048085

2018/12/20 日本

2018-238508

(71)申請人：日商大日本印刷股份有限公司 (日本) DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：今野冬木 KONNO, FUYUKI (JP) ；三好建也 MIYOSHI, TATSUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 557618

JP 2008-090254A

JP 2016-188997A

WO 2007/125875A1

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：12 共 58 頁

(54)名稱

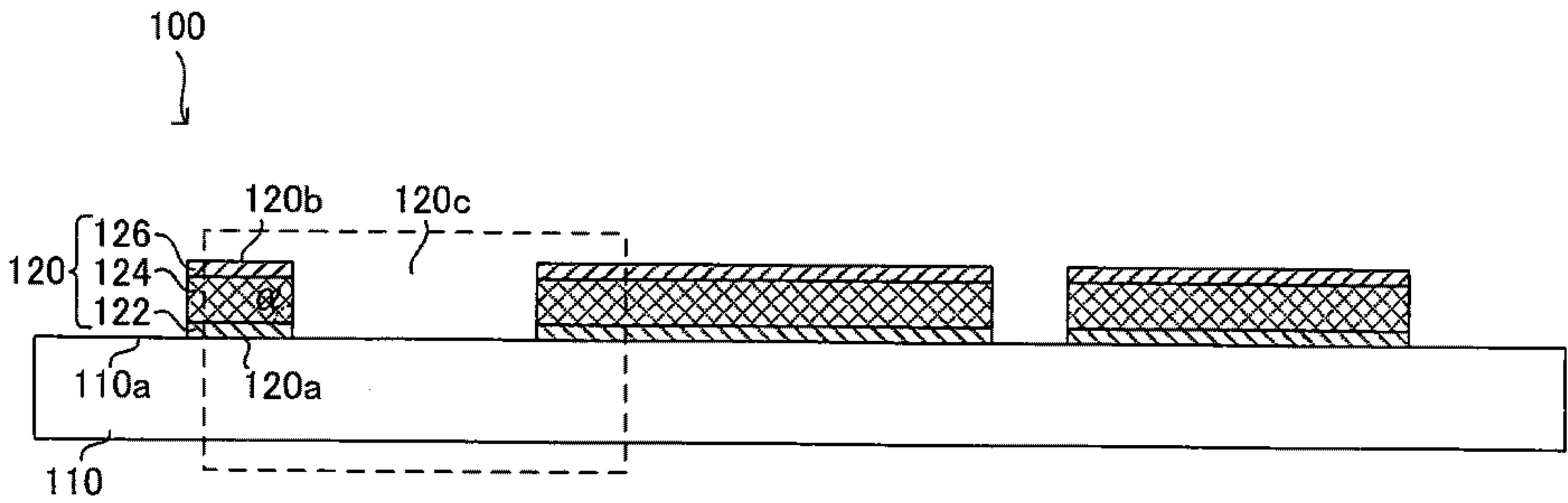
大型光罩

(57)摘要

本發明提供一種大型光罩，其特徵在於：其係包含透光性基板、及設於上述透光性基板之表面之遮光圖案之大型光罩，上述遮光圖案具有第 1 低反射膜、遮光性膜及第 2 低反射膜自上述透光性基板側按照該順序積層而成之積層構造，且上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對 313 nm ~ 436 nm 之波長區域之光之反射率為 8% 以下。

Provided is a large-size photomask characterized by comprising a translucent substrate and a light-shielding pattern arranged on a surface of the translucent substrate, wherein the light-shielding pattern has a layered structure in which a first low reflection film, a light shielding film, and a second low reflection film are layered in this order from the translucent substrate side, and a reflection rate to light in a wavelength region of 313 nm to 436 nm of the translucent substrate side surface of the light-shielding pattern is 8% or less.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 100 . . . 大型光罩
- 110 . . . 透光性基板
- 110a . . . 表面
- 120 . . . 遮光圖案
- 120a . . . 面
- 120b . . . 面
- 120c . . . 開口部
- 122 . . . 第 1 低反射膜
- 124 . . . 遮光性膜
- 126 . . . 第 2 低反射膜

I711878

【發明摘要】

【中文發明名稱】

大型光罩

【英文發明名稱】

LARGE-SIZE PHOTOMASK

【中文】

本發明提供一種大型光罩，其特徵在於：其係包含透光性基板、及設於上述透光性基板之表面之遮光圖案之大型光罩，上述遮光圖案具有第1低反射膜、遮光性膜及第2低反射膜自上述透光性基板側按照該順序積層而成之積層構造，且上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。

【英文】

Provided is a large-size photomask characterized by comprising a translucent substrate and a light-shielding pattern arranged on a surface of the translucent substrate, wherein the light-shielding pattern has a layered structure in which a first low reflection film, a light shielding film, and a second low reflection film are layered in this order from the translucent substrate side, and a reflection rate to light in a wavelength region of 313 nm to 436 nm of the translucent substrate side surface of the light-shielding pattern is 8% or less.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100	大型光罩
110	透光性基板
110a	表面
120	遮光圖案
120a	面
120b	面
120c	開口部
122	第1低反射膜
124	遮光性膜
126	第2低反射膜

【發明說明書】

【中文發明名稱】

大型光罩

【英文發明名稱】

LARGE-SIZE PHOTOMASK

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種用於製造顯示裝置所使用之顯示裝置用功能元件等之大型光罩。

【先前技術】

【0002】

於液晶顯示裝置、有機EL(Electro-Luminescence，電致發光)顯示裝置等平板顯示器領域中，近年來，人們期望更高清之顯示，並正在向高像素化發展。又，隨之，關於例如TFT(Thin Film Transistor，薄膜電晶體)基板、彩色濾光片等顯示裝置用功能元件，要求實施微細加工。

【0003】

作為製造顯示裝置用功能元件時之微細加工方法，自先前起，較佳為採用使用光罩之光微影法。又，作為光罩，一般使用具有設於透光性基板之表面之遮光圖案且具備透光區域及遮光區域之光罩。

【0004】

將此種光罩用於曝光裝置並向被轉印體轉印圖案時，於光罩對曝光之光之反射率較高之情形時，因曝光之光在光罩反射而產生之雜散光之影響，導致向被轉印體轉印圖案之精度下降。為了能夠抑制此種問題，採用

了降低光罩對曝光之光之反射率之技術。作為此種技術，例如，於專利文獻1等中記載有一種於遮光圖案之表面側設有抗反射膜之光罩之構成。

【0005】

另一方面，平板顯示器之製造技術隨著解像度之高清化逐年進步。隨之，面板製造商亦正在開發高精度地形成更微細之圖案之技術，但近年來，於向被轉印體轉印圖案之曝光技術領域中，為了高精度地形成更微細之圖案，存在使用高感度抗蝕劑之傾向。圖11係利用既有低感度抗蝕劑及近年來所使用之高感度抗蝕劑對轉印線寬偏移相對於曝光量之變動進行比較之圖表。如圖11所示，高感度之抗蝕劑相比低感度之抗蝕劑，硬化所需之曝光量較少，且曝光量較少之階段中之轉印線寬偏移之變動較大。

【0006】

因此，隨著使用高感度抗蝕劑之傾向，產生了以下問題：由於先前可忽視影響之微弱雜散光於曝光時對抗蝕層產生影響，導致轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差。

【0007】

進而，近年來，於高精度地形成大面積圖案之情形時，關於包含g線、h線、或i線之曝光之光，因照射至抗蝕層之曝光之光之能量不足，故要求使用包含g線、h線、i線等複數個波長之光之曝光之光，尤其要求使用包含該等光之中能量較大之j線之曝光之光。另一方面，於使用該等曝光之光之情形時，因感光時之抗蝕層之變化變大，故上述微弱雜散光對抗蝕層之影響進而變大，因此上述問題變得明顯。

【0008】

相對於此，關於上述專利文獻1等中所記載之構成，於曝光時，由於

可充分降低因曝光之光在光罩反射而產生之雜散光之強度，故可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差。

【0009】

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]專利第4451391號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0011】

本發明係鑒於上述問題點而成者，主要目的在於提供一種可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差之大型光罩。

[解決問題之技術手段]

【0012】

為解決上述問題，本發明提供一種大型光罩，其特徵在於：其係包含透光性基板、及設於上述透光性基板之表面之遮光圖案之大型光罩，上述遮光圖案具有第1低反射膜、遮光性膜及第2低反射膜自上述透光性基板側按照該順序積層而成之積層構造，且上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。

【0013】

根據本發明，可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差。

【0014】

於上述發明中，較佳為上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之

面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為10%以下。

【0015】

又，於上述發明中，較佳為上述遮光性膜含有鉻，上述第1低反射膜及上述第2低反射膜含有氧化鉻。

【0016】

又，於上述發明中，較佳為上述遮光圖案相對於313 nm～436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。

【0017】

又，於上述發明中，較佳為上述遮光性膜之側面相對於上述透光性基板之傾斜角度為80度以上90度以下。其原因在於可抑制照射至上述遮光性膜之側面之曝光之光之反射光的影響。

【0018】

又，於上述發明中，較佳為上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出。

【0019】

尤佳為上述第1低反射膜之側面及上述第2低反射膜之側面之兩者相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，進而，上述第1低反射膜之側面相較於上述第2低反射膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上更加突出。

【0020】

又，較佳為至少上述第1低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，進而，上述第1低反射膜

之側面相對於上述透光性基板之表面之角度為 56° 以下。其原因在於，易於利用清洗去除異物，可減少所存在之異物量。

【0021】

又，於上述發明中，較佳為上述遮光性膜之側面為凹狀。

【0022】

進而，於上述發明中，較佳為具有用於分割曝光之分割圖案，且上述分割圖案係上述遮光圖案。

[發明之效果]

【0023】

於本發明中，發揮出可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差之效果。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖1係表示本發明之大型光罩之一例之概略剖視圖。

圖2係表示使用圖1所示之大型光罩並藉由曝光將圖案轉印至被轉印體所具有之抗蝕層之步驟之概略剖視圖。

圖3係將圖1所示之虛線框內之區域之圖式上下顛倒而表示的放大圖。

圖4係表示先前技術之大型光罩中之與圖3對應之區域的概略剖視圖。

圖5係表示本發明之大型光罩之另一例中之與圖3對應之區域的概略剖視圖。

圖6係表示本發明之大型光罩之另一例中之與圖3對應之區域的概略剖視圖。

圖7係表示本發明之大型光罩之另一例中之與圖3對應之區域的概略

剖視圖。

圖8係表示本發明之大型光罩之另一例之概略俯視圖。

圖9係表示使用圖8所示之大型光罩根據被轉印體所製造之圖案轉印體之概略俯視圖。

圖10(a)、(b)係表示圖9所示之圖案轉印體之部分製造步驟之概略步驟剖視圖。

圖11係利用既有低感度抗蝕劑及近年來所使用之高感度抗蝕劑對轉印線寬偏移相對於曝光量之變動進行比較之圖表。

圖12係表示本發明之大型光罩之另一例中之與圖3對應之區域的概略剖視圖。

【實施方式】

【0025】

以下，對本發明之大型光罩進行詳細說明。

【0026】

本發明之大型光罩之特徵在於：其係包含透光性基板、及設於上述透光性基板之表面之遮光圖案之大型光罩，上述遮光圖案具有第1低反射膜、遮光性膜及第2低反射膜自上述透光性基板側按照該順序積層而成之積層構造，且上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。

【0027】

對本發明之大型光罩之一例一面參照圖式一面進行說明。圖1係表示本發明之大型光罩之一例之概略剖視圖。又，圖2係表示使用圖1所示之大型光罩並藉由曝光將圖案轉印至被轉印體所具有之抗蝕層之步驟之概略剖

視圖。

【0028】

如圖1所示，大型光罩100具備透光性基板110、及設於透光性基板110之表面110a之遮光圖案120。遮光圖案120具有第1低反射膜122、遮光性膜124及第2低反射膜126自透光性基板110側按照該順序積層而成之積層構造。對於313 nm～436 nm之波長區域之任一光，遮光圖案120之透光性基板110側之面120a之反射率均為8%以下。

【0029】

因此，如圖2所示，於使用大型光罩100，藉由自光源(UV(Ultra Violet，紫外線)燈)放射包含上述波長區域之任一光之曝光之光之曝光，而將圖案轉印至基體210上形成有抗蝕層220之被轉印體200之情形時，藉由降低因上述曝光之光於遮光圖案120之透光性基板110側之面120a與曝光遮蔽板300之表面300a或透光性基板110及空氣(未圖示)之界面112等之間交替反射之多重反射等而產生之雜散光之強度，可將原本照射於利用曝光遮蔽板300遮擋曝光之光之照射之遮蔽區域之抗蝕層220上的雜散光La之強度降低至例如未達曝光照度之0.3%。藉此，可抑制轉印至遮蔽區域之抗蝕層220上之圖案中出現不均或尺寸偏差。

【0030】

因此，根據本發明，於使用包含上述波長區域之任一光之曝光之光進行曝光時，藉由降低因曝光之光在上述遮光圖案之上述透光性基板側之面反射而產生之雜散光之強度，可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差。

【0031】

又，近年來，於平板顯示器之製造中，於高精度地形成大面積圖案之情形時，關於包含g線(波長436 nm)、h線(波長405 nm)、或i線(波長365 nm)之曝光之光，有時照射至抗蝕層之曝光之光之能量不足。因此，要求使用包含g線、h線、i線等複數個波長之光之曝光之光，尤其要求使用包含該等光之中能量較大之j線(波長313 nm)之曝光之光。

【0032】

另一方面，利用包含複數個波長之光之曝光之光所進行之感光時之抗蝕層之變化較單一波長之曝光之光更大，尤其是利用包含j線之曝光之光所進行之感光時之抗蝕層之變化變大。因此，於使用包含複數個波長之光之曝光之光，尤其是包含j線之曝光之光之情形時，微弱雜散光對抗蝕劑之影響進而變大，因此轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等之問題變得明顯。相對於此，於圖1所示之大型光罩100中，對於上述波長區域之任一光，上述反射率均為8%以下，因此對於g線、h線、i線及j線之任一者，均可將遮光圖案120之透光性基板110側之面120a之反射率降低至8%以下。

【0033】

因此，根據本發明，於使用其中包含g線、h線、i線等複數個波長之光之曝光之光，尤其是包含j線之曝光之光進行曝光時，可明顯抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等。

【0034】

1.遮光圖案

上述遮光圖案係設於上述透光性基板之表面者，其具有上述第1低反射膜、上述遮光性膜及上述第2低反射膜自上述透光性基板側按照該順序

積層而成之積層構造，上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。

【0035】

(1)對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率

上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。即，對於上述波長區域之任一光，上述遮光圖案之上述透光性基板側之面之反射率均為8%以下。

【0036】

作為上述遮光圖案之上述透光性基板側之面，只要對上述波長區域之光之反射率為8%以下則無特別限定，但其中較佳為對365 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為5%以下。於使用包含365 nm～436 nm之波長區域之任一光之曝光之光進行曝光時，可將圖2所示之雜散光La之強度降低至例如未達曝光照度之0.2%。其原因在於，藉此可將上述雜散光之強度自被轉印體之抗蝕層感光之分界線水準降低至完全不產生影響之水準。進而，尤佳為對313 nm～365 nm之波長區域之光之反射率為5%以下。其原因在於，於使用包含更廣範圍之波長區域之光之曝光之光進行曝光時，可獲得相同之效果。更具體而言，其原因在於不僅是使用365 nm～436 nm之波長區域之曝光之光之現行曝光裝置及抗蝕劑，而且使用313 nm～365 nm之波長區域之曝光之光之其他曝光裝置及抗蝕劑亦可獲得相同之效果。

【0037】

其中，於本發明中，作為上述遮光圖案之上述透光性基板側之面之上述反射率之測定方法，可使用以光電二極體陣列作為檢測器之裝置(大

塚電子MCPD(Multi Channel Photo Detector，多通道分光光譜儀))。

【0038】

較佳為上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光的反射率為10%以下。即，較佳為對於上述波長區域之任一光，上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面之反射率均為10%以下。

【0039】

再者，上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面之上上述反射率之測定方法係與上述遮光圖案之上上述透光性基板側之面之上上述反射率相同。

【0040】

於如圖1所示之大型光罩100中，對於313 nm～436 nm之波長區域之任一光，遮光圖案120之與透光性基板110相反側之面120b之反射率均為10%以下。因此，如圖2所示，於使用大型光罩100，並藉由使用包含上述波長區域之任一光之曝光之光進行曝光，而將圖案轉印至基體210上形成有抗蝕層220之被轉印體200之情形時，藉由降低因上述曝光之光於遮光圖案120之與透光性基板110相反側之面120b與空氣(未圖示)及抗蝕層220之界面212或抗蝕層220及基體210之界面214等之間交替反射之多重反射等而產生之雜散光的強度，可將原本照射於利用遮光圖案120之邊緣部分遮擋曝光之光之照射之抗蝕層220上的雜散光Lb之強度降低至例如未達曝光照度之2.0%。藉此，可抑制轉印至邊緣部分中之抗蝕層220上之圖案中出現尺寸偏差等。

【0041】

因此，較佳為對上述波長區域之光之反射率為10%以下。其原因在於，於使用包含上述波長區域之任一光之曝光之光進行曝光時，藉由降低因曝光之光在上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面反射而產生之雜散光之強度，可有效抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現尺寸偏差等。其原因在於，使用其中包含g線、h線、i線等複數個波長之光之曝光之光，尤其是包含j線之曝光之光進行曝光時，可更明顯地抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現尺寸偏差等。

【0042】

又，作為上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面，較佳為對上述波長區域之光之反射率為10%以下，但其中較佳為對365 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為5%以下。於使用包含365 nm～436 nm之波長區域之任一光之曝光之光進行曝光時，可將圖2所示之雜散光Lb之強度降低至例如未達曝光照度之1.0%。其原因在於，藉此可將上述雜散光之強度，在轉印至上述遮光圖案之邊緣部分中之被轉印體之抗蝕層上之圖案中出現尺寸偏差等之程度下自該抗蝕層感光之分界線水準降低至完全不出現上述尺寸偏差等之水準。進而，尤佳為對313 nm～365 nm之波長區域之光之反射率為5%以下。其原因在於，於使用包含更廣範圍之波長區域之光的曝光之光進行曝光時，可獲得相同之效果。更具體而言，其原因在於不僅是使用365 nm～436 nm之波長區域之曝光之光之現行曝光裝置及抗蝕劑，而且使用313 nm～365 nm之波長區域之曝光之光之其他曝光裝置及抗蝕劑亦可獲得相同之效果。

【0043】

(2)第1低反射膜

上述第1低反射膜於上述遮光圖案之積層構造中設於上述透光性基板側，其係實現將上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率降低至8%以下之功能之膜。

【0044】

上述遮光圖案藉由具有上述第1低反射膜，而於上述波長區域之光照射至上述遮光圖案之上述透光性基板側之面之情形時，在上述第1低反射膜之上述透光性基板側之面反射之光、在上述第1低反射膜之內部之界面反射之光、及由上述第1低反射膜與上述遮光性膜之交界反射之光因干涉相互削弱。藉此，可將上述遮光圖案之上述透光性基板側之面相對於上述波長區域之光之反射率降低至8%以下。

【0045】

如上所述，於使用其中包含g線、h線、i線等複數個波長之光之曝光之光，尤其是包含j線之曝光之光之情形時，微弱雜散光對抗蝕劑之影響進而變大，因此轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等之問題變得明顯。另一方面，難以形成一種膜以解決此種問題，該膜係實現將上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對上述波長區域之光之反射率降低至8%以下之功能。於本發明中，雖存在此種情況，但能夠形成一種實現將上述透光性基板側之面對上述波長區域之光之反射率降低至8%以下之功能之膜。

【0046】

a.第1低反射膜

作為上述第1低反射膜之膜厚，只要能實現將上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對上述波長區域之光之反射率降低至8%以下之功能則無特別限定，但較佳為膜厚處於10 nm～50 nm之範圍內。其原因在於，若

過薄則降低上述反射率之功能會下降，若過厚則難以對上述遮光圖案進行高精度加工。

【0047】

作為上述第1低反射膜之材料，只要為能將上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對上述波長區域之光之反射率降低至8%以下之材料則無特別限定，例如，可列舉氧化鉻(CrO_x)、氮氧化鉻(CrON)、氮化鉻(CrN)、氧化鈦(TiO)、氮氧化鈦(TiON)、氧化鉭(TaO)、鉭矽氧化物(TaSiO)、鎳氧化鋁(NiAlO)、鉬矽氧化物(MoSiO)及鉬矽氮氧化物(MoSiON)等。其中較佳為氧化鉻(CrO_x)、氮氧化鉻(CrON)，尤佳為氧化鉻(CrO_x)。

【0048】

b.形成方法

作為上述第1低反射膜之形成方法，例如，可列舉濺鍍法、真空蒸鍍法及離子電鍍法等。更具體而言，例如，可列舉將Cr靶材安裝至真空室內，導入 O_2 、 N_2 、 CO_2 氣體，藉由真空環境下的反應性濺鍍成膜出膜之方法等。

再者，於該方法中，藉由相較於對普通二元光罩之遮光圖案中之低反射膜進行成膜時增加 O_2 氣體之比率，而將上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率降低至8%以下。

【0049】

(3)第2低反射膜

上述第2低反射膜於上述遮光圖案之積層構造中設於上述透光性基板相反側，其係實現降低上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率之功能的膜。

【0050】

上述遮光圖案藉由具有上述第2低反射膜，而於上述波長區域之光入射至上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面之情形時，由上述第2低反射膜之與上述透光性基板相反側之面反射之光、由上述第2低反射膜之內部之界面反射之光、及由上述第2低反射膜與上述遮光性膜之交界反射之光因干涉相互削弱。藉此，可降低上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對上述波長區域之光之反射率。

【0051】**a.第2低反射膜**

作為上述第2低反射膜，只要為實現降低上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率之功能的膜則無特別限定，但較佳為實現將上述相反側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率降低至10%以下之功能之膜。

【0052】

如上所述，於使用其中包含g線、h線、及i線等複數個波長之光之曝光之光，尤其是包含j線之曝光之光之情形時，微弱雜散光對抗蝕劑之影響進而變大，因此轉印至被轉印體上之圖案中出現尺寸偏差等之問題變得明顯。另一方面，難以形成一種抗反射膜以有效解決此種問題，該抗反射膜係實現將上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對上述波長區域之光之反射率降低至10%以下之功能。於本發明中，雖存在此種情況，但能夠形成一種實現將上述相反側之面對上述波長區域之光之反射率降低至10%以下之功能之膜。

【0053】

作為上述第2低反射膜之膜厚，只要能實現降低上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對上述波長區域之光之反射率之功能則無特別限定，但較佳為膜厚處於10 nm～50 nm之範圍內。其原因在於，若過薄則降低上述反射率之功能會下降，若過厚則難以對上述遮光圖案進行高精度加工。

【0054】

關於上述第2低反射膜之材料係與上述第1低反射膜相同，因此此處省略說明。

【0055】

b.形成方法

作為將上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率降低至10%以下之上述第2低反射膜之形成方法係與上述第1低反射膜之形成方法相同，因此此處省略說明。

【0056】

(4)遮光性膜

上述遮光性膜係於上述遮光圖案之積層構造中設於上述第1低反射膜與上述第2低反射膜之間之具有遮光性之膜。

【0057】

a.遮光性膜

作為上述遮光性膜之膜厚，雖無特別限定，但較佳為膜厚處於80 nm～180 nm之範圍內。其原因在於，若過薄則難以獲得所需之遮光性，若過厚則難以對上述遮光圖案進行高精度加工。

【0058】

作為上述遮光性膜之材料，只要為具有遮光性之材料則無特別限定，例如，可列舉鉻(Cr)、氮氧化鉻(CrON)、氮化鉻(CrN)、鉬矽氧化物(MoSiO)、鉬矽氮氧化物(MoSiON)、氧化鉭(TaO)及鉭矽氧化物(TaSiO)等。其中較佳為鉻(Cr)。

【0059】

b.遮光性膜之形成方法

作為上述遮光性膜之形成方法，例如，可列舉濺鍍法、真空蒸鍍法及離子電鍍法等。

【0060】

又，作為將上述遮光圖案相對於上述波長區域之光之光學密度(OD)設為4.5以上之上述遮光性膜之形成方法，例如，可列舉較通常延長遮光性膜成膜時間之方法或增加成膜掃描次數之方法等。

【0061】

(5)遮光圖案

a.光學密度(OD)

作為上述遮光圖案，較佳為對313 nm～436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。即，較佳為對於上述波長區域之任一光，光學密度(OD)均為4.5以上。

【0062】

其中，本發明中，於針對上述波長區域之光之光學密度(OD)之測定方法中，可使用紫外/可見分光光度計(日立U-4000)。

【0063】

於圖1所示之大型光罩100中，遮光圖案120相對於313 nm～436 nm

之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。即，相對於該波長區域之任一光，遮光圖案120之光學密度(OD)均為4.5以上。因此，如圖2所示，於使用大型光罩100，並藉由使用包含上述波長區域之任一光之曝光之光進行曝光，而將圖案轉印至基體210上形成有抗蝕層220之被轉印體200之情形時，可將上述曝光之光透過遮光圖案120之透過光Lc之強度降低至例如曝光照度之0.001%以下。藉此，可抑制轉印至抗蝕層220上之圖案中出現不均等。

【0064】

因此，較佳為上述光學密度(OD)為4.5以上。其原因在於，於使用包含上述波長區域之任一光之曝光之光進行曝光時，藉由降低上述曝光之光透過上述遮光圖案之透過光之強度，可有效抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等。其原因在於，使用其中包含g線、h線、i線等複數個波長之光的曝光之光，尤其是包含j線之曝光之光進行曝光時，可有效抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等。

【0065】

再者，一般而言，從遮光圖案變厚，難以進行高精度加工方面考慮，不宜提高光罩中之遮光圖案之光學密度(OD)。該傾向尤其在半導體積體電路之製造中所使用之光罩中較為明顯。

【0066】

b.尺寸

(a)寬度

作為上述遮光圖案之寬度，例如，可列舉0.1 μm 以上且未達10.0 μm 之寬度。作為上述遮光圖案之寬度，較佳為以次微米級對尺寸進行控制後

之寬度。

【0067】

其中，上述遮光圖案之寬度係指由俯視形狀之短邊方向之尺寸規定者。又，上述以次微米級對尺寸進行控制後之寬度係指以 $0.1\ \mu\text{m}$ 為單位對尺寸進行控制後之寬度，例如， $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且未達 $1.0\ \mu\text{m}$ 之寬度。

【0068】

(b)膜厚

作為上述遮光圖案之整體膜厚，雖無特別限定，但較佳為 $100\ \text{nm}$ ～ $250\ \text{nm}$ 之範圍內。其原因在於，若過薄則難以獲得所需之遮光性，若過厚則難以對上述遮光圖案進行高精度加工。

【0069】

c.剖面形狀

作為上述遮光圖案，較佳為相對於上述波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上，且具有所需之剖面形狀。以下，對遮光圖案之較佳之剖面形狀進行說明。

【0070】

圖3係將圖1所示之虛線框內之區域之圖式上下顛倒而表示的放大圖。如圖3所示，於圖1所示之大型光罩100中，遮光圖案120相對於 $313\ \text{nm}$ ～ $436\ \text{nm}$ 之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。於遮光圖案120之開口部120c中，遮光性膜124之側面124a相對於透光性基板110之傾斜角度 α 為80度以上90度以下。另一方面，圖4係表示先前技術之大型光罩中之與圖3對應之區域的概略剖視圖。如圖4所示，於先前技術之大型光罩100中，遮光性膜124之側面124a相對於透光性基板110之傾斜角度 α 未達

80度。

【0071】

如圖3所示，於遮光性膜124之側面124a相對於透光性基板110之傾斜角度 α 為80度以上90度以下之情形時，與圖4所示上述傾斜角度 α 未達80度之情形不同，於將圖案轉印至被轉印體所具有之抗蝕層之曝光時，自光源側之斜方向照射至遮光性膜124之側面124a之曝光之光(雜散光)之反射光被誘導至遮光圖案120之開口部120c側之可能性增加。由此，可抑制該反射光照射於利用遮光圖案120之邊緣部分遮擋曝光之光之照射之抗蝕層上。藉此，可抑制轉印至邊緣部分中之抗蝕層上之圖案中出現尺寸偏差等。

【0072】

因此，作為相對於上述波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上之上述遮光圖案，如圖3所示，較佳為上述遮光性膜之側面相對於上述透光性基板之傾斜角度為80度以上90度以下。其原因在於，因使上述光學密度(OD)為4.5以上，上述遮光圖案成為厚膜，故而雖自光源側之斜方向照射至上述遮光性膜之側面之曝光之光之反射光之光量增多，但藉由該反射光之影響，可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現尺寸偏差等。

【0073】

再者，上述遮光性膜之側面相對於上述透光性基板之傾斜角度係指圖3中以 α 所表示之上述遮光性膜之側面中之上述透光性基板側的邊緣之接線之傾斜角度。

【0074】

圖5～圖7係分別表示本發明之大型光罩之另一例中之與圖3對應之區域的概略剖視圖。

【0075】

於圖5所示之大型光罩100中，遮光圖案120相對於313 nm～436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。於遮光圖案120之開口部120c中，遮光性膜124之側面124a係與透光性基板110垂直之平面，第1低反射膜122之側面122a及第2低反射膜126之側面126a相對於遮光性膜124之側面124a在與透光性基板110平行之方向上僅突出長度L1。

【0076】

又，於圖6所示之大型光罩100中，遮光圖案120相對於313 nm～436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。於遮光圖案120之開口部120c中，遮光性膜124之側面124a係包含複數個平面之凹狀面，第1低反射膜122之側面122a及第2低反射膜126之側面126a相對於遮光性膜124之側面124a在與透光性基板110平行之方向上突出，自距離開口部120c最遠之遮光性膜124之側面124a之位置突出長度L2。遮光性膜124之側面124a係自距開口部120c最接近之位置至距其最遠之位置在與透光性基板110平行之方向上凹入寬度W1。

【0077】

進而，於圖7所示之大型光罩100中，遮光圖案120相對於313 nm～436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。於遮光圖案120之開口部120c中，遮光性膜124之側面124a為凹狀之曲面。遮光性膜124之側面124a係自距開口部120c最接近之位置至距其最遠位置在與透光性基板110平行之方向上凹入寬度W2。

【0078】

於圖5及圖6所示之大型光罩100中，第1低反射膜122之側面122a及

第2低反射膜126之側面126a相對於遮光性膜124之側面124a在與透光性基板110之表面110a平行之方向上突出。因此，於將圖案轉印至被轉印體所具有之抗蝕層之曝光時，自光源側之斜方向照射至遮光性膜124之側面124a之曝光之光(雜散光)在由第1低反射膜122減弱強度後再照射至遮光性膜124之側面124a。又，照射至遮光性膜124之側面124a之曝光之光之反射光在由第2低反射膜126減弱強度後再照射至抗蝕層。由此，可藉由第1低反射膜122及第2低反射膜126抑制自光源側之斜方向照射至遮光性膜124之側面124a之曝光之光照射至抗蝕層時之強度。

【0079】

因此，作為相對於上述波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上之上述遮光圖案，如圖5及圖6所示，較佳為上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出。其原因在於，為了使上述光學密度(OD)為4.5以上而使上述遮光圖案成為厚膜，藉此，雖自光源側之斜方向照射至上述遮光性膜之側面之曝光之光之反射光之光量增多，但藉由該反射光之影響，可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等。

【0080】

又，上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面作為相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出者，只要該等側面之任一者突出則無特別限定，但較佳為該等側面之兩者均突出。

【0081】

進而，上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面作為相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出者，

於圖5及圖6中，較佳為L1及L2所表示之突出長度為上述遮光性膜之膜厚之1/2以上。其原因在於，藉由上述反射光之影響，可有效抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等。

【0082】

再者，上述突出長度係指上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面自上述遮光性膜之凹狀側面中之距離上述遮光圖案之開口部最遠之位置在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出之長度。

【0083】

又，於本發明中，根據以下理由，較佳為上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出。

【0084】

即，一般而言鉻等金屬膜之極性高於例如鉻氧化物等氧化金屬膜，因此存在異物易附著之傾向。因此，於上述遮光性膜為鉻之情形時，若上述遮光性膜之側面相對於上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，則相對於上述遮光性膜異物附著之可能性增加，可能難以藉由之後之清洗去除異物。

【0085】

就此種異物附著之觀點而言，亦較佳為上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，尤佳為該等側面之兩者均突出。

【0086】

於本發明中，作為在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出之

側面之順序，較佳為上述第1低反射膜之側面最突出，其次為第2低反射膜之側面、遮光性膜之側面之順序。其原因在於，於異物存在於該等積層體之側面附近之情形時，因上述第1低反射膜之側面最突出，故異物與氧化金屬膜接觸之面積較大，因此容易接觸，其結果，異物亦易於剝離。

【0087】

另一方面，於本發明中，至少上述第1低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，進而較佳為上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度為 56° 以下。

【0088】

圖12係表示此種態樣之大型光罩之一例之一部分者。於圖12所示之大型光罩100中，第1低反射膜122之側面122a及第2低反射膜126之側面126a相對於遮光性膜124之側面124a在與透光性基板110之表面110a平行之方向上突出。並且，上述第1低反射膜122之側面122a與上述透光性基板110之表面110a所成之角度 α 為 56° 以下之角度。

【0089】

如上所述，因上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度為 56° 以下，故即使於異物附著之情形時，亦可增大清洗時之清洗用流體之接觸面積，因此可有效率地進行清洗，並可防止由清洗步驟後之異物之存在所引起之異常。

【0090】

其中，上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度係指藉由將上述第1低反射膜122之側面122a與上述透光性基板110之表面110a相接之位置A與上述第1低反射膜122之膜厚開始減少之位置B用直線

連接，並測定該直線與上述表面110a之角度而得之角度。

【0091】

又，上述第1低反射膜122之側面122a相對於上述遮光性膜124之側面124a突出係指上述第1低反射膜122之膜厚開始減少之位置B相對於上述遮光性膜124之側面124a，在與透光性基板110之表面110a平行之方向上突出。

【0092】

於本發明中，較佳為上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度為 56° 以下，其中較佳為 40° 以下。其原因在於可更有效率地進行清洗。再者，雖上述角度較小者較佳，但就實際製造困難這一製造方面之觀點而言，較佳為 20° 以上。

【0093】

於本發明中，較佳為上述第2低反射膜之側面亦相較於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上更突出。其原因在於，可減少異物附著於遮光性膜之側面，該遮光性膜可能因與異物之接著性之影響而難以利用清洗去除異物。

【0094】

於圖6及圖7所示之大型光罩100中，遮光性膜124之側面124a為凹狀。因此，於將圖案轉印至被轉印體所具有之抗蝕層之曝光時，自光源側之斜方向照射至遮光性膜124之側面124a之曝光之光(雜散光)之反射光被誘導至光源側或遮光圖案120之開口部120c側之可能性增加。由此，可抑制該反射光照射於利用遮光圖案120之邊緣部分遮擋曝光之光之照射之抗蝕層上。藉此，可抑制轉印至邊緣部分中之抗蝕層上之圖案中出現尺寸偏

差等。

【0095】

因此，作為相對於上述波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上之上述遮光圖案，如圖6及圖7所示，較佳為上述遮光性膜之側面為凹狀。其原因在於，為了使上述光學密度(OD)為4.5以上而使上述遮光圖案成為厚膜，藉此，雖自光源側之斜方向照射至上述遮光性膜之側面之曝光之光之反射光之光量增多，但藉由該反射光之影響，可抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現尺寸偏差等。

【0096】

進而，作為上述遮光性膜之側面為凹狀之上述遮光圖案，於圖6及圖7中，較佳為W1及W2所表示之上述遮光性膜之側面之凹入寬度為上述遮光性膜之膜厚之1/2以上。此係因為藉由上述反射光之影響，可有效抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現尺寸偏差等。

【0097】

再者，上述凹入寬度係指上述遮光性膜之側面中之自距上述遮光圖案之開口部最接近之位置至距其最遠之位置在與上述透光性基板之表面平行之方向上的寬度。

【0098】

d.低反射膜及遮光性膜之交界構造

上述遮光性膜與上述第1低反射膜及上述第2低反射膜之交界可為明確交界，亦可為不明確交界。就易於個別地控制各膜之特性之觀點而言，較佳為具有上述明確交界之遮光圖案。又，就加工面平滑或可輕易製作之觀點而言，較佳為具有上述不明確交界之遮光圖案。

【0099】

具有上述明確交界之遮光圖案可藉由以下方式製作：分別使用更換了氣體之濺鍍裝置個別地進行上述第1低反射膜、上述遮光性膜及上述第2低反射膜之成膜。又，具有上述不明確交界之遮光圖案可藉由以下方式製作：在不更換濺鍍裝置氣體之情況下連續地進行上述第1低反射膜、上述遮光性膜及上述第2低反射膜之成膜。

【0100】**e.形成方法**

作為上述遮光圖案之形成方法，例如，可列舉以下方法等：於合成石英玻璃之表面，形成具有第1低反射膜、遮光性膜及第2低反射膜按照該順序積層而成之積層構造之遮光層後，於遮光層之表面形成所需形狀之抗蝕圖案，並以抗蝕圖案為遮罩利用濕式蝕刻對遮光層進行加工。

【0101】**2.透光性基板**

作為上述透光性基板之大小，例如，只要可形成為至少一邊具有350 mm以上之大小之光罩即可，可根據本發明之大型光罩之用途等適當選擇，無特別限定，但較佳為330 mm×450 mm以上，其中較佳為處於330 mm×450 mm～1700 mm×1800 mm之範圍內。

【0102】

作為上述透光性基板之膜厚，可根據大型光罩之材料或用途等適當選擇。作為上述透光性基板之膜厚，例如，係8 mm～17 mm左右。

【0103】

作為上述透光性基板，其係具有光透過性，可使用普通大型光罩所

使用之透光性基板。作為上述透光性基板，例如，可列舉光學研磨後之低膨脹玻璃(鋁硼矽酸玻璃、硼矽酸玻璃)、合成石英玻璃。於本發明中，其中較佳為使用合成石英玻璃。其原因在於，其熱膨脹率較小，易於製造大型光罩。又，於本發明中亦可使用樹脂製上述透光性基板。

【0104】

作為上述透光性基板之光透過性，只要與普通大型光罩所使用之透光性基板為相同程度則無特別限定，但較佳為對313 nm～436 nm之波長區域之光之透過率為80%以上，其中較佳為85%以上，尤佳為90%以上。其原因在於，通過純度較高之透光性基板之光在材料內之散射較少，進而折射率亦較低，因此可抑制雜散光之產生。

【0105】

3.其他

作為本發明之大型光罩，其係具備上述透光性基板及上述遮光圖案，只要上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對上述波長區域之光之反射率為8%以下則無特別限定，但較佳為具有用於分割曝光之分割圖案，且上述分割圖案係上述遮光圖案。

【0106】

分割曝光係指以下方法：於被轉印體中將被轉印區域分割成複數個曝光區域，使用大型光罩對複數個曝光區域之各者個別地曝光，藉由將光罩之分割圖案轉印至複數個曝光區域之各者，而於被轉印體上形成大於光罩之分割圖案的連續圖案。

【0107】

對此種優選大型光罩一面參照圖式一面進行說明。圖8係表示本發明

之大型光罩之另一例之概略俯視圖。圖9係表示使用圖8所示之大型光罩根據被轉印體所製造之圖案轉印體之概略俯視圖。又，圖10(a)～圖10(b)係表示圖9所示之圖案轉印體之部分製造步驟之概略步驟剖視圖。

【0108】

如圖8所示，大型光罩100具備透光性基板110、以及設於透光性基板110之表面110a之互異之第1分割圖案150a、第2分割圖案150b及第3分割圖案150c。第1分割圖案150a、第2分割圖案150b及第3分割圖案150c係分別與圖1所示之遮光圖案120相同，具有第1低反射膜122、遮光性膜124及第2低反射膜126自透光性基板110側按照該順序積層而成之積層構造之遮光圖案120。因此，第1分割圖案150a、第2分割圖案150b及第3分割圖案150c之透光性基板110側之面係與圖1所示之遮光圖案120相同，對313 nm～436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。

【0109】

關於圖9所示之圖案轉印體200'，其係使用圖8所示之大型光罩100，藉由對被轉印體200所具有之抗蝕層220，針對第1分割圖案150a、第2分割圖案150b及第3分割圖案150c之各圖案，自光源(UV燈)放射包含上述波長區域之任一光之曝光之光的曝光製造而成者。

【0110】

於製造圖案轉印體200'之情形時，首先，於第1次曝光中，藉由利用曝光遮蔽板300(如圖10所圖示)遮蔽第2分割圖案150b及第3分割圖案150c，而僅經由第1～第3分割圖案中之第1分割圖案150a向抗蝕層220照射上述曝光之光。繼而，於第2次～第6次曝光中，藉由利用曝光遮蔽板300遮蔽第3分割圖案150c及第1分割圖案150a，而僅經由第1～第3分割圖

案中之第2分割圖案150b向抗蝕層220照射上述曝光之光。繼而，於第7次曝光中，藉由利用曝光遮蔽板300遮蔽第1分割圖案150a及第2分割圖案150b，而僅經由第1～第3分割圖案中之第3分割圖案150c向抗蝕層220照射上述曝光之光。藉此，轉印有第1分割圖案150a之1個第1抗蝕圖案220a、分別轉印有第2分割圖案150b之5個第2抗蝕圖案220b及轉印有第3分割圖案150c之1個第3抗蝕圖案220c以於單一方向上相連之方式形成。其結果，形成連續之單一抗蝕圖案。

【0111】

於上述第2次曝光中，如圖10(a)所示，與圖2所示步驟相同，藉由降低因上述曝光之光在第2分割圖案150b(遮光圖案120)之透光性基板110側之面120a反射而產生之雜散光之強度，可降低原本照射於利用曝光遮蔽板300遮擋曝光之光之照射之遮蔽區域(第3次曝光區域)之抗蝕層220上的雜散光La之強度。又，藉由降低因上述曝光之光在第2分割圖案150b之與透光性基板110相反側之面120b反射而產生之雜散光之強度，可降低原本照射於利用第2分割圖案150b之邊緣部分遮擋曝光之光之照射之第2次曝光區域之抗蝕層220上的雜散光Lb之強度。

【0112】

於上述第3次曝光中，如圖10(b)所示，與第2次曝光相同，藉由降低雜散光之強度，可降低進而照射於第2次曝光中雜散光La照射過之區域之抗蝕層220上之雜散光Lb之強度，可降低進而照射於第2次曝光中雜散光Lb照射過之區域之抗蝕層220上之雜散光La之強度。

【0113】

因此，根據上述較佳之大型光罩，於分割曝光中，於使用大型光罩

對被轉印體之複數個曝光區域之各者個別地曝光時，由於因上述遮光圖案之各面反射曝光之光而產生之雜散光照射至其他曝光區域，故即使於抗蝕層上產生上述雜散光之多重曝光之情形時，亦可降低上述雜散光之強度。因此，可明顯抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差。

【0114】

再者，於分割曝光中，於相鄰曝光區域相連之部分中，有時會因曝光裝置之對準精度之影響而產生多重曝光。因此，於進而產生上述雜散光之多重曝光之情形時，轉印至被轉印體上之圖案中出現不均或尺寸偏差之問題容易變大。因此，可更明顯地獲得上述效果。

【0115】

4.大型光罩之製造方法

作為本發明之大型光罩之製造方法，只要可製造具有上述構成之大型光罩則無特別限定，可與普通大型光罩之製造方法相同。

【0116】

例如，準備合成石英玻璃作為透光性基板，製作一種具備遮光層之光罩基板，該遮光層具有於合成石英玻璃之表面上由第1低反射膜、遮光性膜及第2低反射膜按照該順序積層而成之積層構造。繼而，藉由於遮光層之表面形成所需形狀之抗蝕圖案，並以抗蝕圖案為遮罩利用濕式蝕刻對遮光層進行加工，而根據遮光層形成遮光圖案。藉此，製作大型光罩。

又，作為上述濕式蝕刻所使用之蝕刻液，只要可對上述遮光層進行高精度加工，且不對上述透光性基板造成損傷則無特別限定，例如，可使用硝酸銻銨溶液等。

【0117】

5.用途

本發明之大型光罩可較佳地用於例如製造顯示裝置所使用之顯示裝置用功能元件等之圖案轉印體時之光微影法。

【0118】

作為使用本發明之大型光罩所製造之顯示裝置用功能元件，例如，可列舉TFT基板、用於TFT基板等之帶金屬配線基板等、彩色濾光片及用於彩色濾光片之帶遮光部基板等。

【0119】

作為使用本發明之大型光罩之顯示裝置用功能元件等之圖案轉印體之製造方法，並無特別限定，可與使用大型光罩之製造方法之普通製造方法相同。例如，可列舉以下製作方法：其具有曝光步驟及顯影步驟，該曝光步驟係準備具有抗蝕層之被轉印體，經由大型光罩照射曝光之光並對上述抗蝕層進行曝光，該顯影步驟係對曝光後之上述抗蝕層進行顯影。

【0120】

作為上述抗蝕層所使用之抗蝕劑，可與普通抗蝕劑相同，可為正型抗蝕劑，亦可為負型抗蝕劑。作為正型抗蝕劑，例如，可列舉酚醛樹脂、酚醛環氧樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺、環烯烴等。具體而言，可列舉IP3500(TOK(Tokyo Ohka Kogyo，東京應化工業株式會社)公司製)、PFI27(住友化學公司製)、ZEP7000(瑞翁公司製)、正型抗蝕劑(JSR公司製)等。其中較佳為正型抗蝕劑(JSR公司製)等。其原因在於，由於感度較高，故本發明之效果變得明顯。另一方面，作為負型抗蝕劑，例如，可列舉丙烯酸系樹脂等。具體而言，可列舉聚甲基丙烯酸縮水甘油酯(PGMA)、化學增幅型SAL601(CYPRES公司製)、負型抗蝕劑(JSR公司

製)等。其中較佳為負型抗蝕劑(JSR公司製)等。其原因在於，由於感度較高，故本發明之效果變得明顯。又，於使用本發明之大型光罩所製造之顯示裝置用功能元件使用顯影後之抗蝕層作為構成構件之情形時，亦可使抗蝕層含有顏料及染料等著色劑、無機氧化物微粒子等功能性材料。

【0121】

作為抗蝕層之膜厚，並無特別限定，例如處於10 nm～10 μm之範圍內。關於抗蝕層之形成方法，由於可採用公知之方法，故省略此處之說明。

【0122】

被轉印體通常具有用於形成抗蝕層之基體。又，亦可具有金屬層等。關於被轉印體，根據所製造之顯示裝置用功能元件之種類，適當選擇。

【0123】

作為上述曝光步驟中所使用之曝光之光，可使抗蝕層中之抗蝕劑產生反應，只要為包含313 nm～436 nm之波長區域之任一光者則無特別限定。作為曝光之光，較佳為包含g線、h線、i線等複數個波長之光之曝光之光，尤佳為包含j線之曝光之光。其原因在於，可提高照射至抗蝕層之曝光之光之能量，可以更短之曝光時間完成曝光，並且可明顯抑制轉印至被轉印體上之圖案中出現不均等。作為上述曝光之光之光源，例如，可使用超高壓水銀燈(超高壓UV燈)等。

【0124】

作為上述顯影步驟中所使用之抗蝕層之顯影方法，可使用普通方法，並無特別限定。作為顯影方法，例如可較佳地採用使用顯影液之方法等。

【0125】

再者，本發明並不受上述實施形態限定。上述實施形態係示例，其具有本發明之申請專利範圍中所記載之技術思想及實質上相同之構成，任何發揮相同之作用效果者均屬於本發明之技術範圍。

[實施例]

【0126】

A.反射率及光學密度

首先，對反射率及光學密度使用實施例及比較例進行說明。

【0127】

[實施例A1]

首先，製作一種光罩基板，其具備：合成石英玻璃(透光性基板)，其係縱×橫×膜厚為700 mm×800 mm×8 mm之精密研磨而成者；以及遮光層，其具有於合成石英玻璃之表面上膜厚30 nm之氧化鉻膜(CrO_x)(第1低反射膜)、膜厚85 nm之鉻膜(Cr)(遮光性膜)及膜厚30 nm之氧化鉻膜(CrO_x)(第2低反射膜)按照該順序積層而成之積層構造。

【0128】

於光罩基板之製作中，遮光層係藉由使用濺鍍法，按照氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之順序於合成石英玻璃之表面成膜而形成。此時，氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之成膜分別使用更換了氣體之濺鍍裝置個別地進行。又，氧化鉻膜(第1低反射膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)係將Cr靶材安裝至真空室內，導入O₂、N₂、CO₂氣體，藉由真空環境下之反應性濺鍍而成膜。相較於普通二元光罩之遮光圖案中之低反射膜之成膜條件，氧化鉻膜(第1低反射膜)之成膜條件中增加O₂氣體之比率。又，氧化鉻膜(第2

低反射膜)之成膜條件係與普通二元光罩之遮光圖案中之低反射膜之成膜條件相同。進而，鉻膜(遮光性膜)之成膜條件係與普通二元光罩之遮光圖案中之鉻膜之成膜條件相同。

【0129】

繼而，藉由於遮光層之表面形成所需形狀之抗蝕圖案，並以抗蝕圖案為遮罩利用濕式蝕刻對遮光層進行加工，而根據遮光層形成包含 $3.0\ \mu\text{m}$ 寬之遮光圖案之具有 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且未達 $10.0\ \mu\text{m}$ 之寬度的遮光圖案。藉此，製作出大型光罩。

【0130】

[實施例A2]

首先，製作一種光罩基板，其具備：合成石英玻璃(透光性基板)，其係縱×橫×膜厚為 $700\ \text{mm}\times 800\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ 之精密研磨而成者；以及膜厚 $180\ \text{nm}$ 之遮光層，其具有氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)按照該順序積層於合成石英玻璃之表面而成之積層構造。

【0131】

於光罩基板之製作中，遮光層係藉由使用濺鍍法，按照氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之順序於合成石英玻璃之表面成膜而形成。此時，氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜及氧化鉻膜(第2低反射膜)之成膜係於不更換濺鍍裝置之氣體之情況下連續地進行。又，氧化鉻膜(第1低反射膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)係將Cr靶材安裝至真空室內，導入 O_2 、 N_2 、 CO_2 氣體，藉由真空環境下之反應性濺鍍而成膜。相較於普通二元光罩之遮光圖案中之低反射膜之成膜條件，氧化鉻

膜(第1低反射膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之成膜條件中增加O₂氣體之比率。進而，鉻膜(遮光性膜)之成膜條件係與普通二元光罩之遮光圖案中之鉻膜之成膜條件相同。

【0132】

繼而，藉由於遮光層之表面形成所需形狀之抗蝕圖案，並以抗蝕圖案為遮罩利用濕式蝕刻對遮光層進行加工，而根據遮光層形成包含3.0 μm寬之遮光圖案之具有0.1 μm以上且未達10.0 μm之寬度的遮光圖案。藉此，製作出大型光罩。

【0133】

[實施例A3]

首先，製作一種光罩基板，其具備：合成石英玻璃(透光性基板)，其係縱×橫×膜厚為700 mm×800 mm×8 mm之精密研磨而成者；以及遮光層，其具有於合成石英玻璃之表面上膜厚30 nm之氧化鉻膜(第1低反射膜)、膜厚110 nm之鉻膜(遮光性膜)及膜厚30 nm之氧化鉻膜(第2低反射膜)按照該順序積層而成之積層構造。

【0134】

於光罩基板之製作中，遮光層係藉由使用濺鍍法，按照氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之順序於合成石英玻璃之表面成膜而形成。此時，氧化鉻膜(第1低反射膜)、鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之成膜分別使用更換了氣體之濺鍍裝置個別地進行。又，氧化鉻膜(第1低反射膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)係將Cr靶材安裝至真空室內，導入O₂、N₂、CO₂氣體，藉由真空環境下之反應性濺鍍而成膜。相較於普通二元光罩之遮光圖案中之低反射膜之成膜條件，氧化

鉻膜(第1低反射膜)及氧化鉻膜(第2低反射膜)之成膜條件中增加O₂氣體之比率。進而，相較於普通二元光罩之遮光圖案中之鉻膜之成膜條件，鉻膜(遮光性膜)之成膜條件中延長成膜時間。

【0135】

繼而，藉由於遮光層之表面形成所需形狀之抗蝕圖案，並以抗蝕圖案為遮罩利用濕式蝕刻對遮光層進行加工，而根據遮光層形成包含3.0 μm寬之遮光圖案之具有0.1 μm以上且未達10.0 μm之寬度的遮光圖案。藉此，製作出大型光罩。

【0136】

[比較例A]

首先，製作一種光罩基板，其具備：合成石英玻璃(透光性基板)，其係縱×橫×膜厚為700 mm×800 mm×8 mm之精密研磨而成者；以及遮光層，其具有於合成石英玻璃之表面上膜厚85 nm之鉻膜(遮光性膜)及膜厚30 nm之氧化鉻膜(低反射膜)按照該順序積層而成之積層構造。

【0137】

於光罩基板之製作中，遮光層係藉由使用濺鍍法，按照鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(低反射膜)之順序於合成石英玻璃之表面成膜而形成。此時，鉻膜(遮光性膜)及氧化鉻膜(低反射膜)之成膜分別使用更換了氣體之濺鍍裝置個別地進行。又，氧化鉻膜(低反射膜)係將Cr靶材安裝至真空室內，導入O₂、N₂、CO₂氣體，藉由真空環境下之反應性濺鍍而成膜。氧化鉻膜(低反射膜)之成膜條件係與普通二元光罩之遮光圖案中之低反射膜之成膜條件相同。進而，鉻膜之成膜條件係與普通二元光罩之遮光圖案中之鉻膜之成膜條件相同。

【0138】

繼而，藉由於遮光層之表面形成所需形狀之抗蝕圖案，並以抗蝕圖案為遮罩利用濕式蝕刻對遮光層進行加工，而根據遮光層形成包含 $3.0\ \mu\text{m}$ 寬之遮光圖案之具有 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且未達 $10.0\ \mu\text{m}$ 之寬度的遮光圖案。藉此，製作出大型光罩。

【0139】

[評價結果]

a.低反射膜及遮光性膜之交界構造之觀察

藉由SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)觀察實施例A1～A3及比較例A中之遮光圖案之低反射膜及遮光性膜之交界構造。其結果，於實施例1及3中之遮光圖案之交界中，Cr之含有率非連續地變化，氧化鉻膜(第1低反射膜)與鉻膜(遮光性膜)之交界及鉻膜(遮光性膜)與氧化鉻膜(第2低反射膜)之交界變得明確。又，於實施例2中之遮光圖案之交界中，Cr之含有率連續地變化，氧化鉻膜(第1低反射膜)與鉻膜(遮光性膜)之交界及鉻膜(遮光性膜)與氧化鉻膜(第2低反射膜)之交界變得不明確。又，於比較例中之遮光圖案之交界中，Cr之含有率非連續地變化，鉻膜(遮光性膜)與氧化鉻膜(低反射膜)之交界變得明確。

【0140】

b.遮光圖案之背面反射率及表面反射率以及光學密度(OD)

關於實施例A1～A3及比較例A之大型光罩，測定遮光圖案對 $313\ \text{nm}$ ～ $436\ \text{nm}$ 之波長區域之光之背面反射率(合成石英玻璃側之面之反射率)、及遮光圖案對上述波長區域之光之表面反射率(與合成石英玻璃相反側之面之反射率)以及遮光圖案相對於上述波長區域之光之光學密度(OD)。

【0141】

上述背面反射率及上述表面反射率係使用分光光譜儀(大塚電子MCPD3000)，於上述波長區域之範圍內以1 nm為單位地進行測定。又，上述光學密度(OD)係使用紫外/可見分光光度計(日立U-4000)，於上述波長區域之範圍內對每1 nm進行測定。其等測定結果中之利用g線(波長436 nm)、h線(波長405 nm)、i線(波長365 nm)及j線(波長313 nm)之測定結果示於以下表3。

【0142】

上述分光分析機(大塚電子MCPD3000)之測定條件等彙總於表1，上述紫外/可見分光光度計(日立U-4000)之測定條件彙總於表2。

【0143】

[表1]

裝置	通用名	瞬間多通道分光光譜儀
	製造商	大塚電子
	型式	MCPD3000
測定條件	光源	I2/D2混合燈
	測定點徑	5 mm ϕ
	測定方法	反射率測定 金屬面/玻璃面
	測定數 次	1次
	曝光時間	130 msec
	累計次數	50次
	放大器增益	Normal
	測定波長	(185~)300~700 nm 曲線間期1 nm
	入射角	0度
	偏光	混合
	平滑處理點	0點
解析條件		測定以標準反射板(Al on Qz)作為參考時之相對反射光譜，根據標準反射板之基準值換算成絕對反射率。
測定試樣	狀態	Qz玻璃上之金屬膜 介質為Air
	尺寸	6025
	取樣方法	根據各膜種類自17年11~12月良品之基板之顯示器基板中抽出1張
	預處理方法	純水沖洗後旋轉乾燥
測定部位		1處(基板中心)
測定次數		1次(金屬面/玻璃面)

測定方向	利用6025基板中心座標，分別自金屬面或玻璃面入射並測定反射率
------	---------------------------------

【0144】

[表2]

裝置	通用名	紫外/可見分光光度計
	製造商	日立
	型式	U4000
測定條件	光源	氙燈＋鹵素燈
	測定模式	波長掃描
	資料模式	ABS
	測定波長	313～465 nm
	掃描速度：	300 nm/min
	取樣間期：	0.50 nm
	狹縫：	5.00 nm
	光電倍增管電壓：	自動1
	光源切換模式：	自動切換
	光源切換波長：	340.00 nm
	高解析測定：	Off
	消光板衰減率：	未使用消光板
	近紅外掃描速度：	750 nm/min
	近紅外狹縫：	自動控制
	近紅外PbS感度：	2
	近紅外感測器切換修正：	無修正
	近紅外感測器切換波長：	850 nm
	近紅外光量控制模式：	固定
	元件長度：	10.0 mm
解析條件		資料處理項目 Savitsky-Golay Smoothed 平滑處理次數：3 資料件數：7 次數：1
測定試樣	狀態	Qz玻璃上之金屬膜 介質為Air
	尺寸	6025
	取樣方法	根據各膜種類自17年11～12月流品之基板之顯示器基板中抽出1張
	預處理方法	純水沖洗後旋轉乾燥
測定部位		6025基板中央1點
測定次數		N＝5
測定方向		藉由於膜面上之狀態下於搭載於水平台之狀態下朝向正下方之光源以自光軸0度之角度照射光，測定玻璃面側受光部之受光值。

【0145】

c.抗蝕圖案之性狀

使用實施例A1～A3及比較例A之大型光罩，以形成所需形狀之抗蝕圖案為目的，針對形成於玻璃基板上之膜厚2.5 μm之抗蝕層(JSR公司製)，根據以下曝光條件，進行曝光步進式(縮小投影式)之近接式曝光。

【0146】

(曝光條件)

曝光間隙：150 μm

光源：超高壓水銀燈

曝光之光：包含g線、h線、i線及j線之曝光之光

曝光量：200 mJ/cm²

【0147】

作為使用實施例A1～A3及比較例A之大型光罩而形成之抗蝕圖案之性狀，對抗蝕圖案之不均部相對於正常部之膜厚變動(以下，有時為「不均部膜厚變動」)進行評價。具體而言，其係測定將比較例A之不均部膜厚變動設為100%時之實施例A1～A3之不均部膜厚變動之比率[%]。其結果示於以下表3。

【0148】

[表3]

	遮光圖案之背面反射率[%]				遮光圖案之表面反射率[%]				遮光圖案之光學密度(OD)[-]				不均部膜厚變動比率 [%]
	g線	h線	i線	j線	g線	h線	i線	j線	g線	h線	i線	j線	
實施例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
實施例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
實施例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 不均部膜厚變動比率[%]係指將比較例之不均部膜厚變動設為100%時之實施例1～3之不均部膜厚變動之比率

【0149】

於實施例A1～A3中，如上述表3所示，針對g線、h線、i線及j線之任一者，背面反射率均為8%以下，雖上述表3中未示出，但針對上述波長區域之其他波長之光亦為相同之結果。於實施例A2及A3中，進而，如上述表3所示，針對g線、h線、i線及j線之任一者，表面反射率均為10%以下，雖上述表3中未示出，但針對上述波長區域之其他波長之光亦為相同之結果。於實施例A3中，進而，如上述表3所示，針對g線、h線、i線及j線之任一者，光學密度(OD)均為4.5以上，雖上述表3中未示出，但針對上述波長區域之其他波長之光亦為相同之結果。相對於此，於比較例A中，如上述表3所示，針對g線、h線、i線及j線中之h線、i線及j線，背面反射率大於8%，針對g線、h線、i線及j線中之任一者，表面反射率均大於10%，光學密度(OD)未達4.5。

【0150】

如上述表3所示，於實施例A1～A3中，相較於比較例，可抑制不均部膜厚變動。又，於實施例A2及A3中，相較於實施例A1，可有效抑制不均部膜厚變動。進而，於實施例A3中，相較於實施例A2，可明顯抑制不均部膜厚變動。

【0151】**B.利用清洗減少異物**

繼而，關於利用清洗之異物之減少效果，使用實施例及比較例進行說明。

【0152】**[實施例B1]**

以與上述實施例A3相同之方式製作大型光罩。

利用玻璃切刀將製成之大型光罩切割為20 mm(h)×30 mm(w)×8 mm(d)以內。用鉑金對切割面實施濺鍍處理(20 mA×12秒)，並用電子顯微鏡進行觀察。電子顯微鏡使用掃描型電子顯微鏡(日本電子株式會社製，JSM-6700F)，將加速電壓設為5.0 kV，將斜率設為0°，將模式設為SEI(Secondary Electron Image，二次電子像)(二次電子下方檢測)，將工作距離設為3.2 mm～3.3 mm(根據樣品高度進行微調整)，進而將累計次數設為1次(Fine View模式)，將觀察倍率設為×100 K。測定部位為3.0 μm寬之遮光圖案之部分。

測定結果可知，上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度為80°。再者，如上所述，該角度係藉由將上述第1低反射膜之側面與上述透光性基板之表面相接之位置與上述第1低反射膜之膜厚開始減少之位置用直線連接，並測定直線與上述表面之角度而得之角度。

【0153】

對於此種實施例B1之大型光罩，純水清洗300秒，於實施後進行乾燥，利用外觀檢查機之反射檢查並藉由可檢測1 μm以上之異物之感度測定清洗後之異物數。該測定值係對除去玻璃基板4邊之端部5 mm後之690 mm×790 mm之區域進行測定所得之值。

將上述測定值作為將後述比較例B之值設為100時之比率示於表4。

【0154】

[實施例B2～B5]

將上述實施例B1之蝕刻條件向延長蝕刻時間之方向變更，並變更上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度，製作出下述表4

所示之角度之大型光罩。角度之測定係以與上述實施例B1相同之方法進行。

【0155】

藉由與實施例B1相同之方法清洗該等大型光罩，並以相同之方式測定異物數。將上述測定值作為將後述比較例B之值設為100時之比率示於表4。

【0156】

[比較例B]

以與上述比較例A相同之方式製作了大型光罩。

對所得之大型光罩，藉由與上述實施例B1相同之方法，測定上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度。

又，對所得之大型光罩，藉由與實施例B1相同之方法進行清洗，並以相同之方式測定異物數。結果為100%並示於表4。

【0157】

[表4]

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

【0158】

由表4之結果可明確，相對於比較例，實施例之異物數較少。可推定其原因在於比較例中之鉻膜及實施例中之氧化鉻膜與異物之親和性差異而不同。

又，已知於變更角度之情形時，結果為角度越小異物數越減少，尤

其是在實施例B2與實施例B3之間，值大幅變化。

【符號說明】

【0159】

100	大型光罩
110	透光性基板
110a	表面
112	界面
120	遮光圖案
120a	面
120b	面
120c	開口部
122	第1低反射膜
122a	側面
124	遮光性膜
124a	側面
126	第2低反射膜
126a	側面
150a	第1分割圖案
150b	第2分割圖案
150c	第3分割圖案
200	被轉印體
200'	圖案轉印體
210	基體

212	界面
214	界面
220	抗蝕層
220a	第1抗蝕圖案
220b	第2抗蝕圖案
220c	第3抗蝕圖案
300	曝光遮蔽板
300a	表面
A	位置
B	位置
L1	突出長度
L2	突出長度
La	雜散光
Lb	雜散光
Lc	透過光
W1	凹入寬度
W2	凹入寬度
α	傾斜角度

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種大型光罩，其特徵在於：其係包含透光性基板、及設於上述透光性基板之表面之遮光圖案之大型光罩，

上述遮光圖案具有第1低反射膜、遮光性膜及第2低反射膜自上述透光性基板側按照該順序積層而成之積層構造，且

上述遮光圖案之上述透光性基板側之面對313 nm至436 nm之波長區域之光之反射率為8%以下。

【第2項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm至436 nm之波長區域之光之反射率為10%以下。

【第3項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光性膜含有鉻，上述第1低反射膜及上述第2低反射膜含有氧化鉻。

【第4項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm至436 nm之波長區域之光之反射率為10%以下，且

上述遮光性膜含有鉻，上述第1低反射膜及上述第2低反射膜含有氧化鉻。

【第5項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光圖案對313 nm至436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。

【第6項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm至436 nm之波長區域之光之反射率為10%以下，且

上述遮光圖案相對於313 nm至436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。

【第7項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光性膜含有鉻，上述第1低反射膜及上述第2低反射膜含有氧化鉻，且

上述遮光圖案相對於313 nm至436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。

【第8項】

如請求項1之大型光罩，其中上述遮光圖案之與上述透光性基板相反側之面對313 nm至436 nm之波長區域之光之反射率為10%以下，

上述遮光性膜含有鉻，上述第1低反射膜及上述第2低反射膜含有氧化鉻，且

上述遮光圖案相對於313 nm至436 nm之波長區域之光之光學密度(OD)為4.5以上。

【第9項】

如請求項5之大型光罩，其中上述遮光性膜之側面相對於上述透光性基板之傾斜角度為80度以上90度以下。

【第10項】

如請求項5之大型光罩，其中上述第1低反射膜之側面或上述第2低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出。

【第11項】

如請求項10之大型光罩，其中上述第1低反射膜之側面及上述第2低反射膜之側面之兩者相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，且

進而，上述第1低反射膜之側面相較於上述第2低反射膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上更加突出。

【第12項】

如請求項10之大型光罩，其中至少上述第1低反射膜之側面相對於上述遮光性膜之側面在與上述透光性基板之表面平行之方向上突出，且

進而，上述第1低反射膜之側面相對於上述透光性基板表面之角度為 56° 以下。

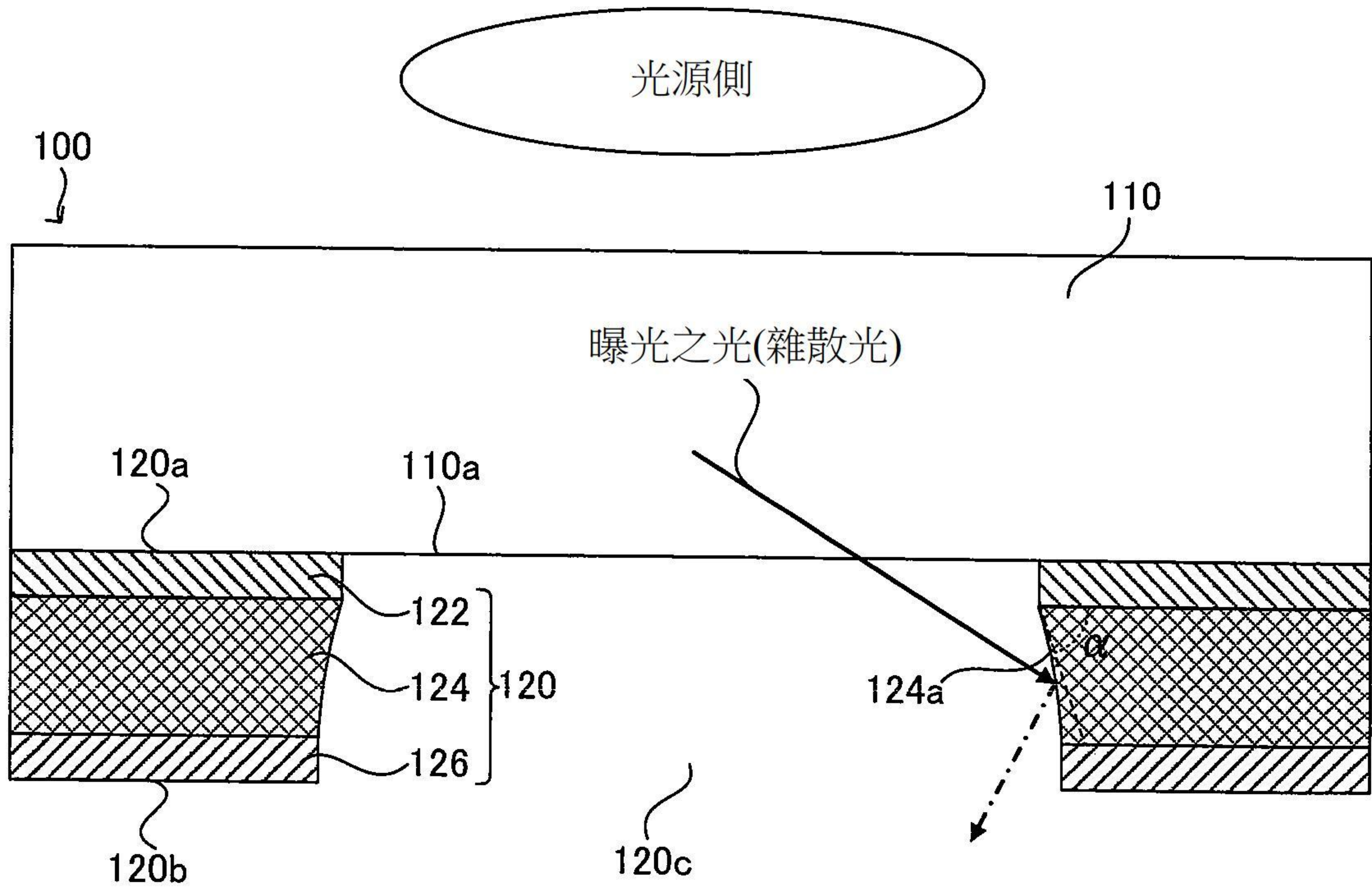
【第13項】

如請求項5之大型光罩，其中上述遮光性膜之側面為凹狀。

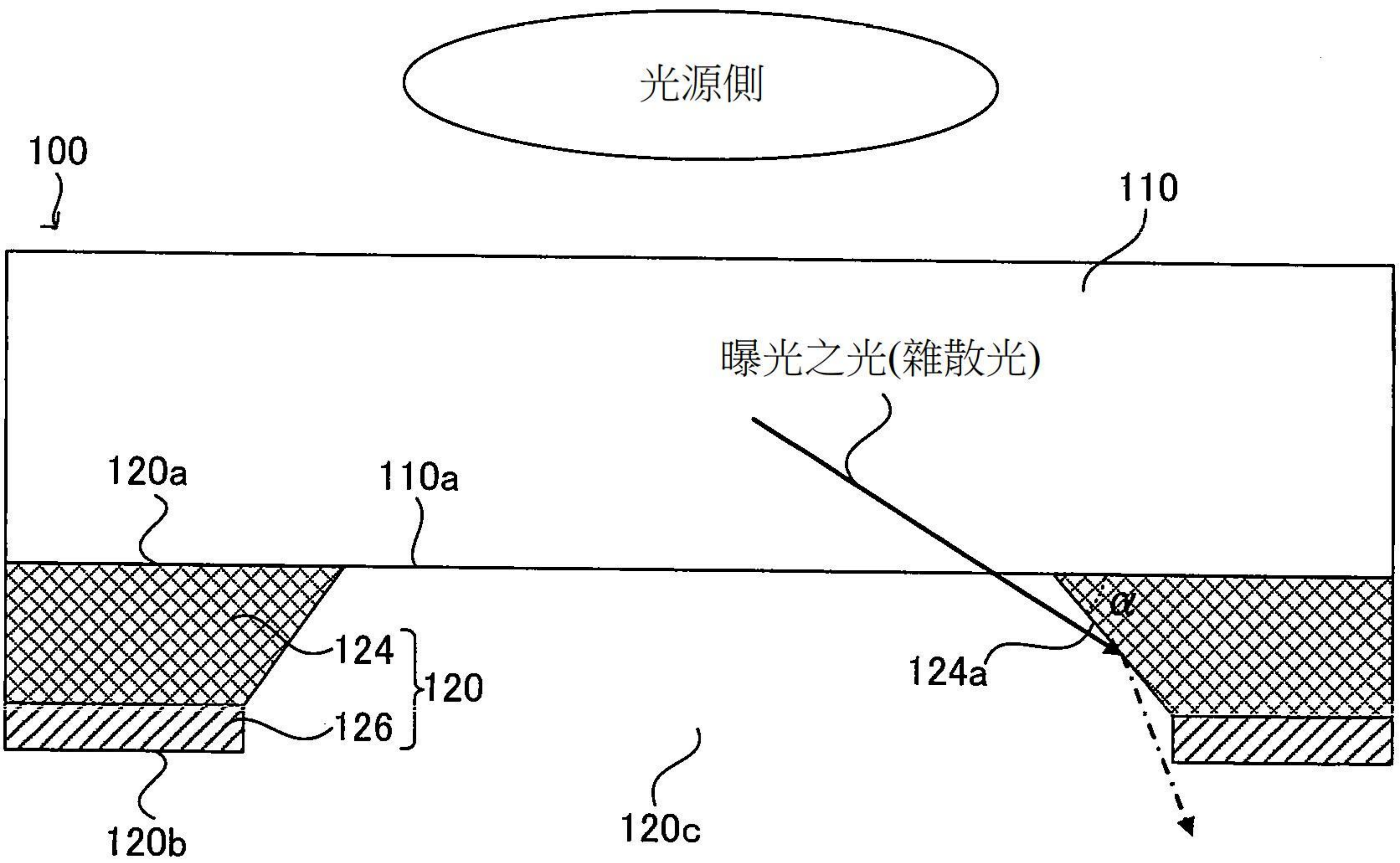
【第14項】

一種大型光罩，其特徵在於：其係如請求項1至請求項13之任一項之大型光罩，且其具有用於分割曝光之分割圖案，上述分割圖案係上述遮光圖案。

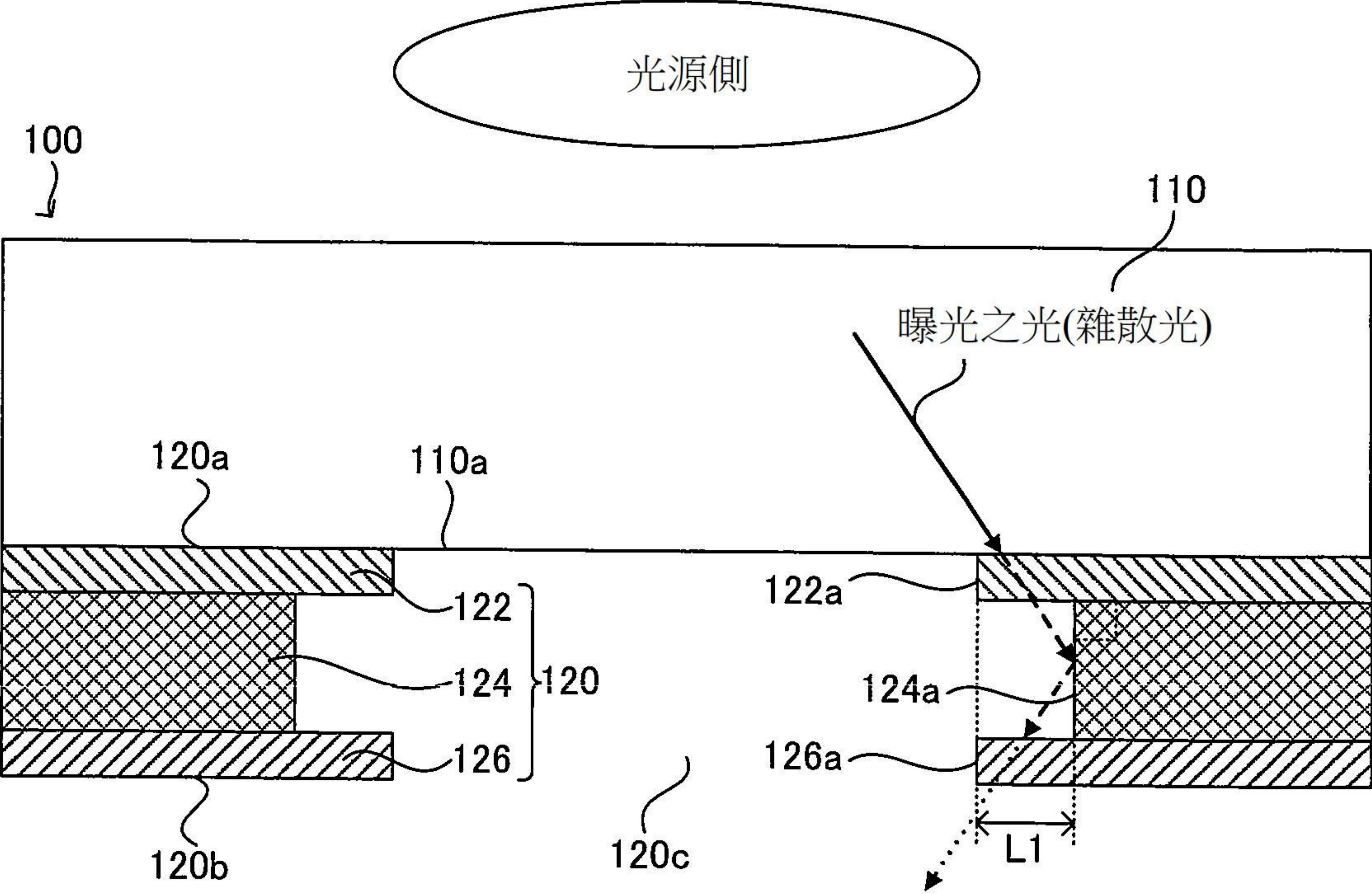




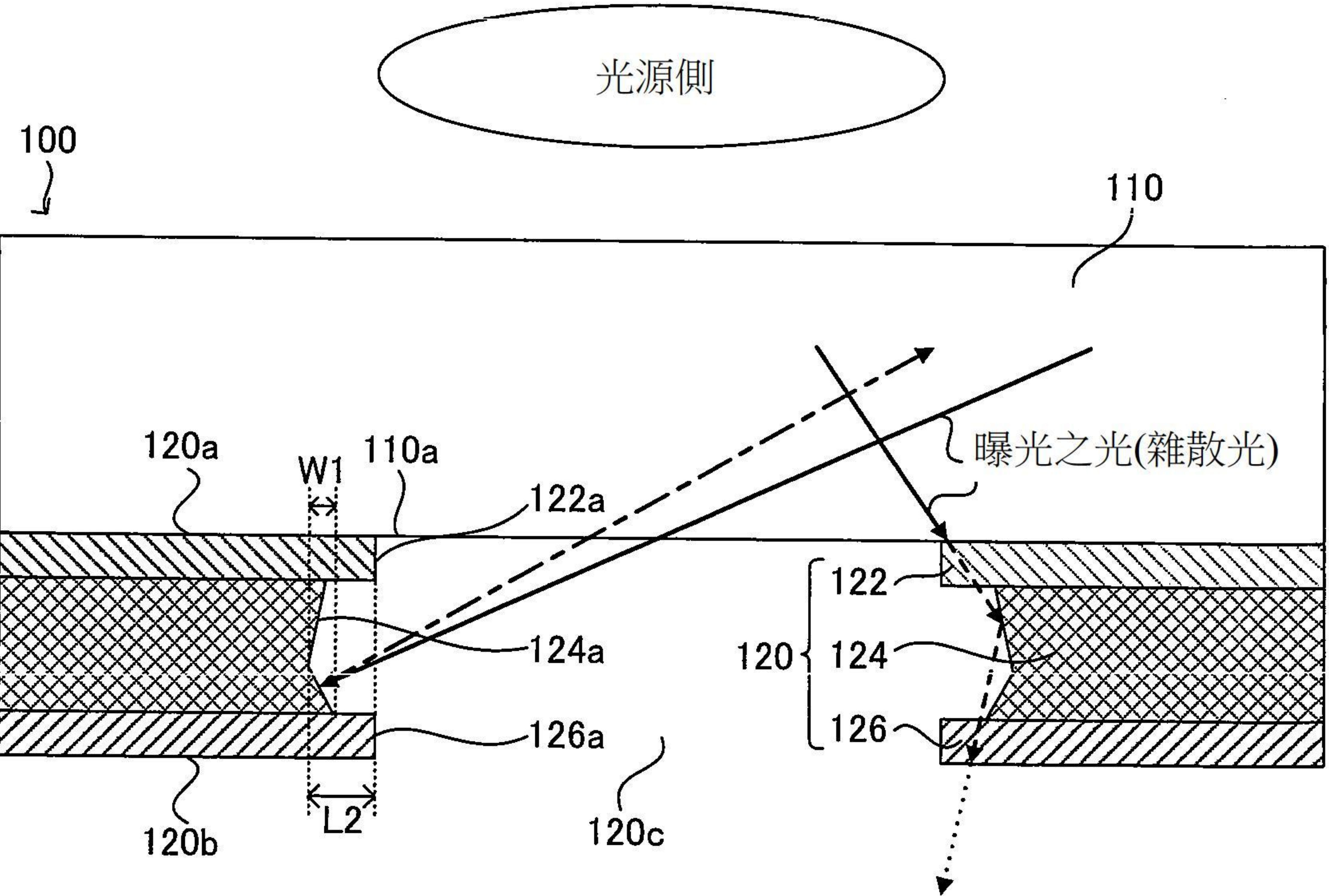
【圖3】



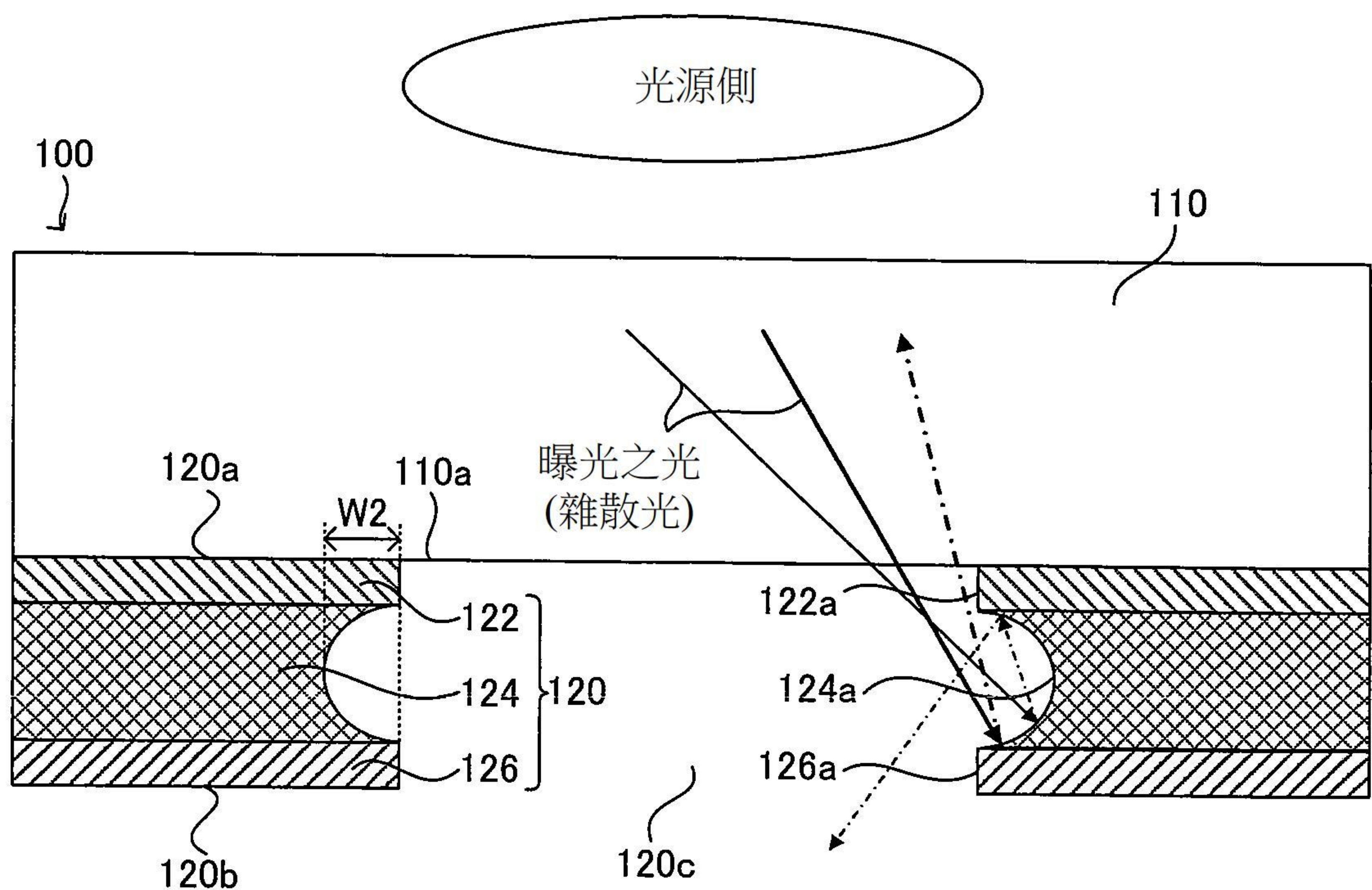
【圖4】



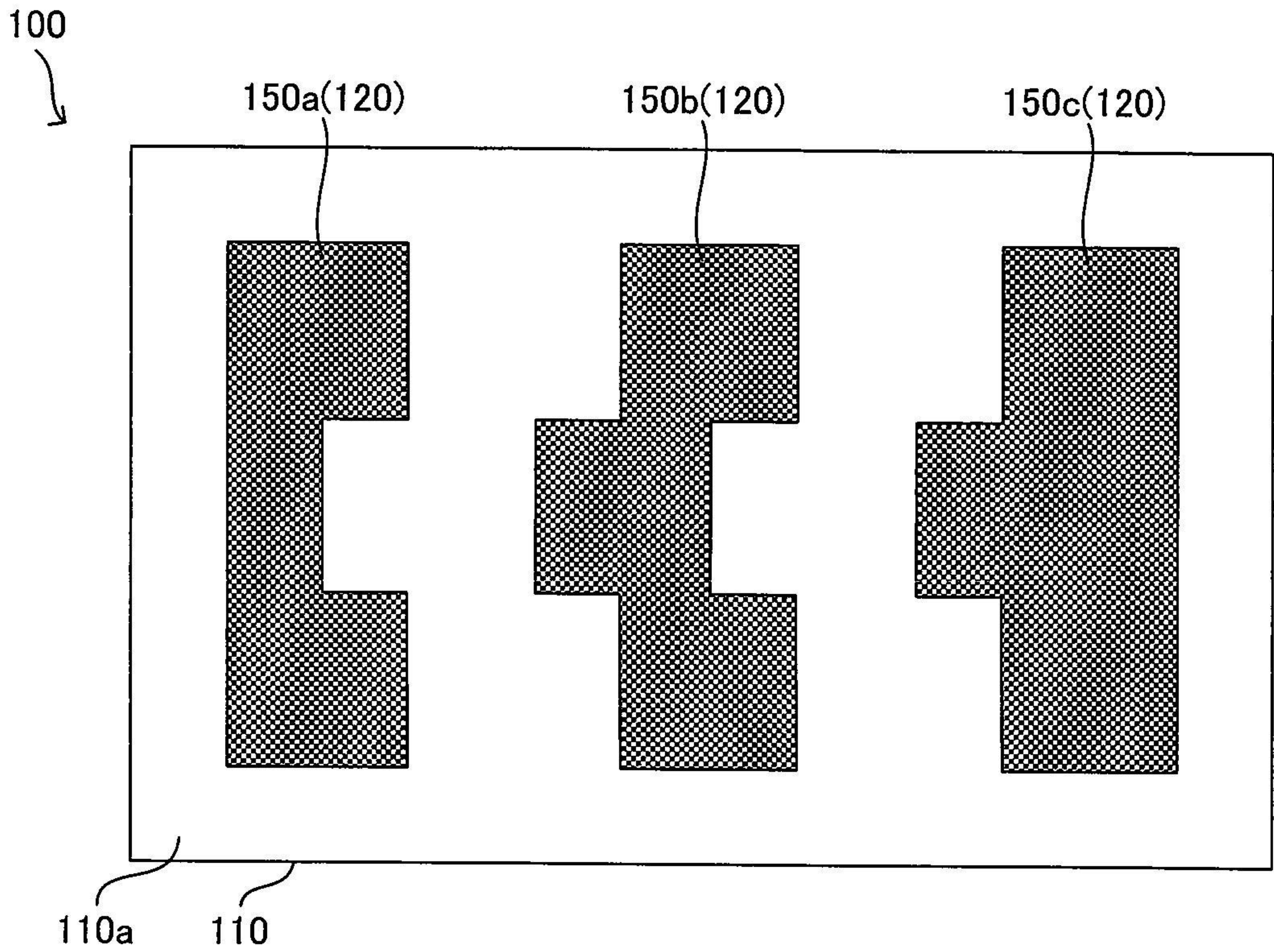
【圖5】



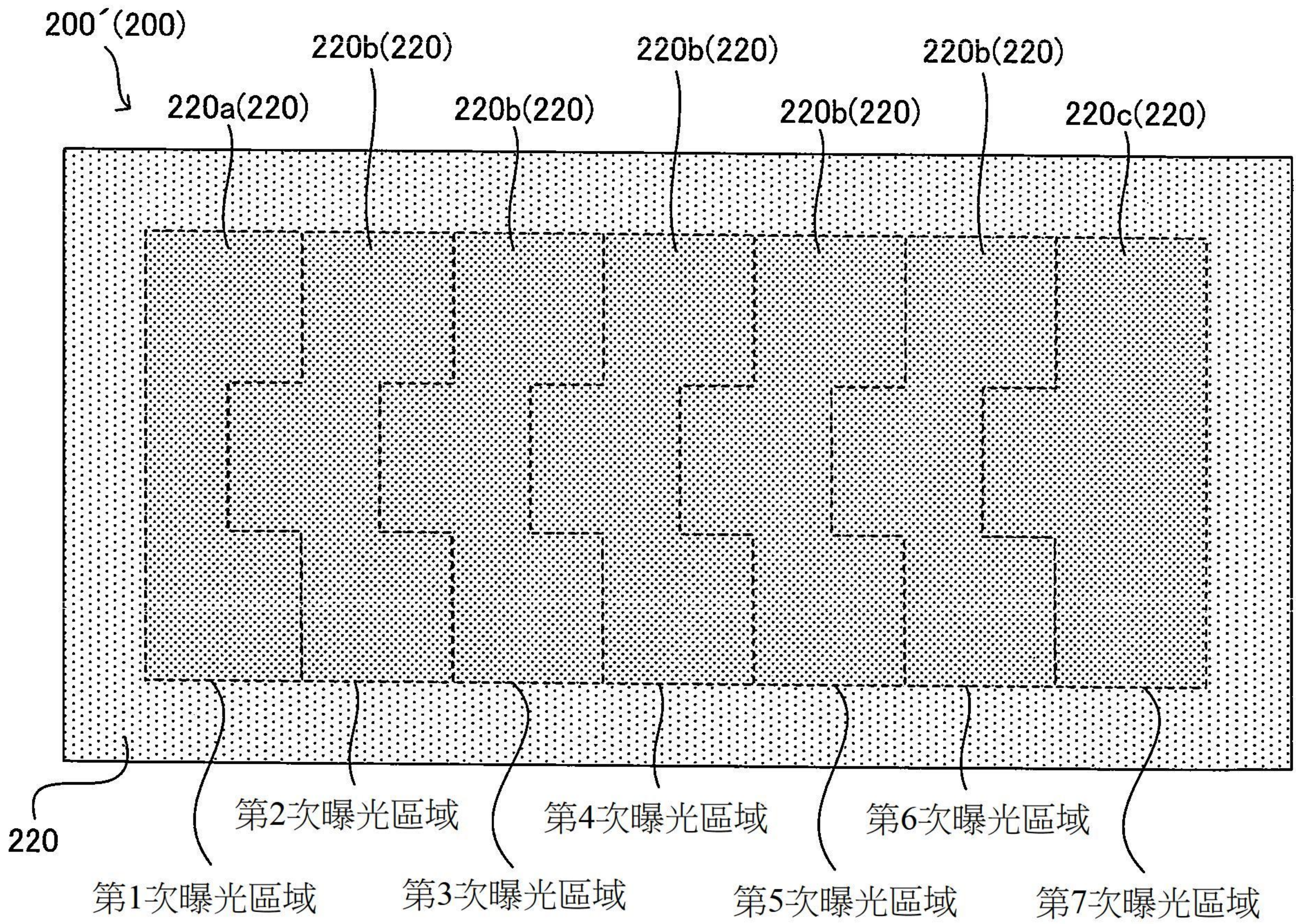
【圖6】



【圖7】

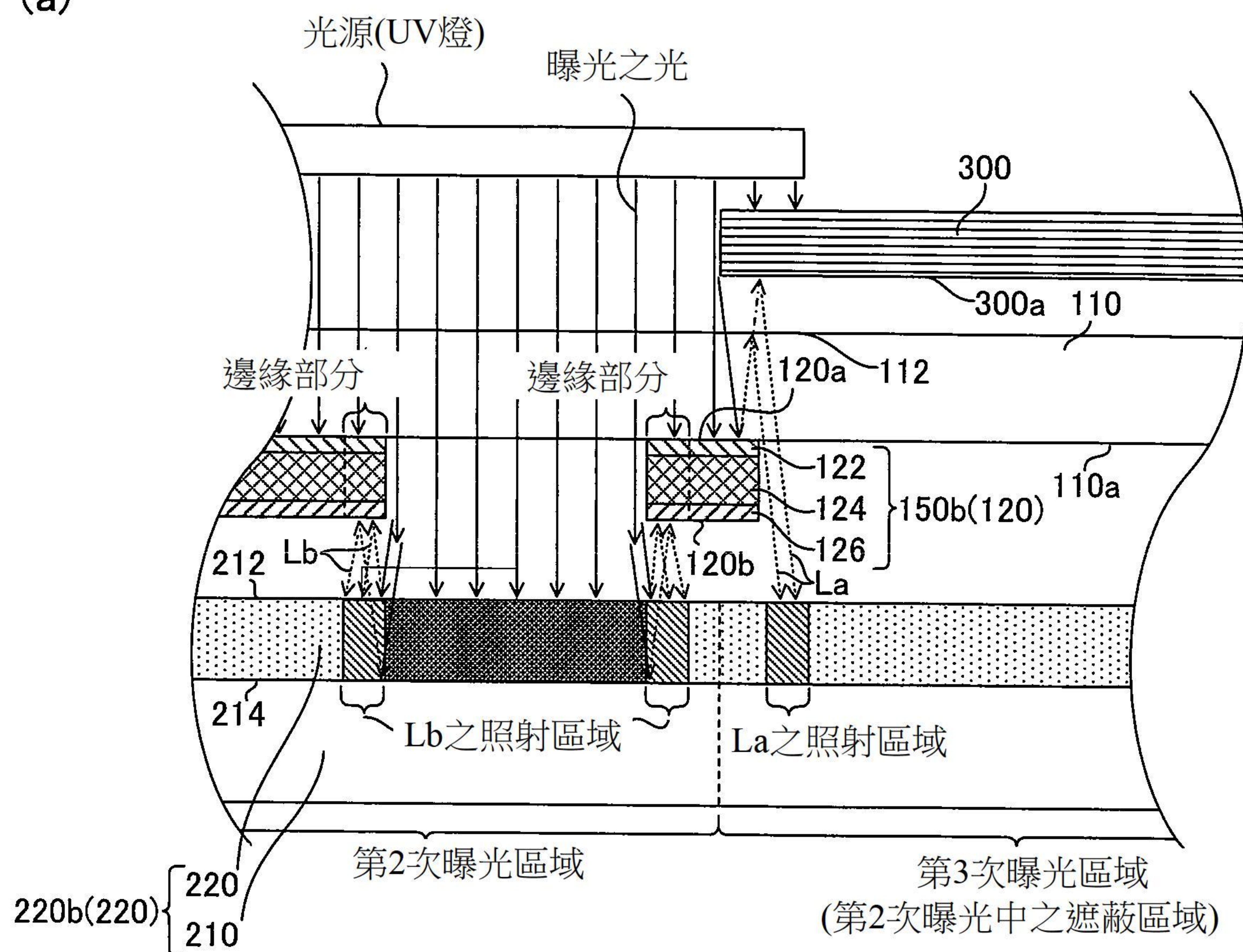


【圖8】

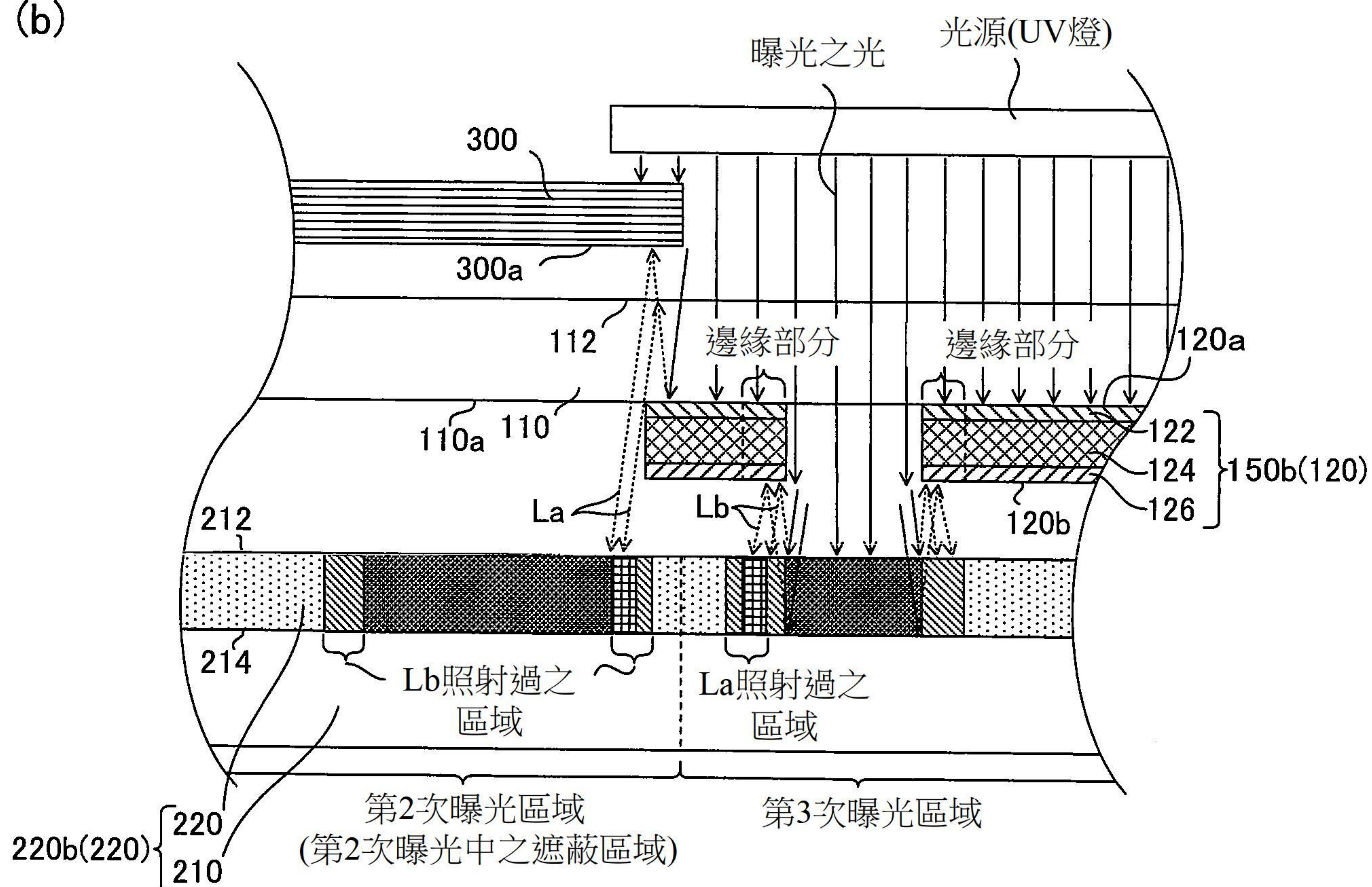


【圖9】

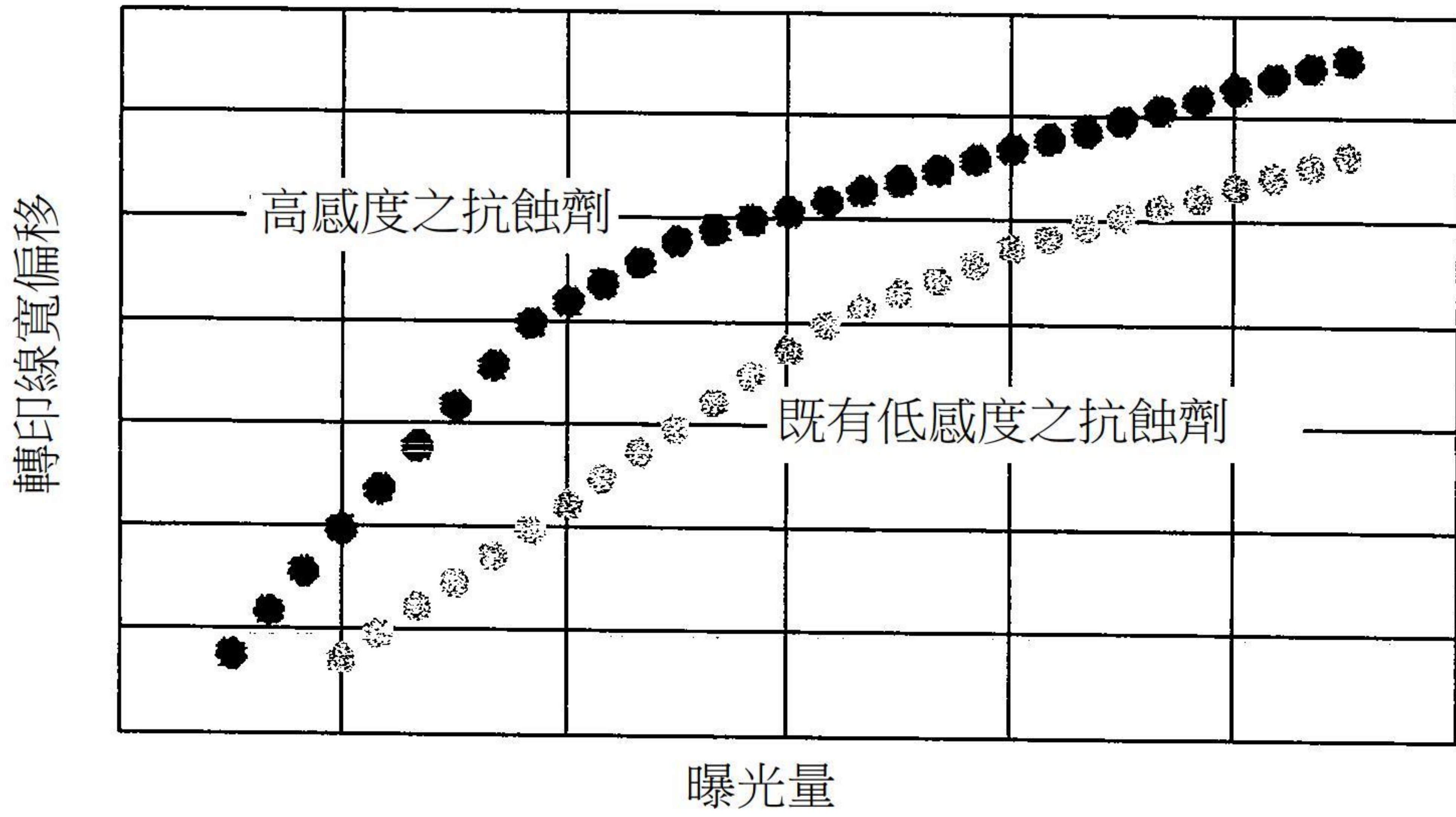
(a)



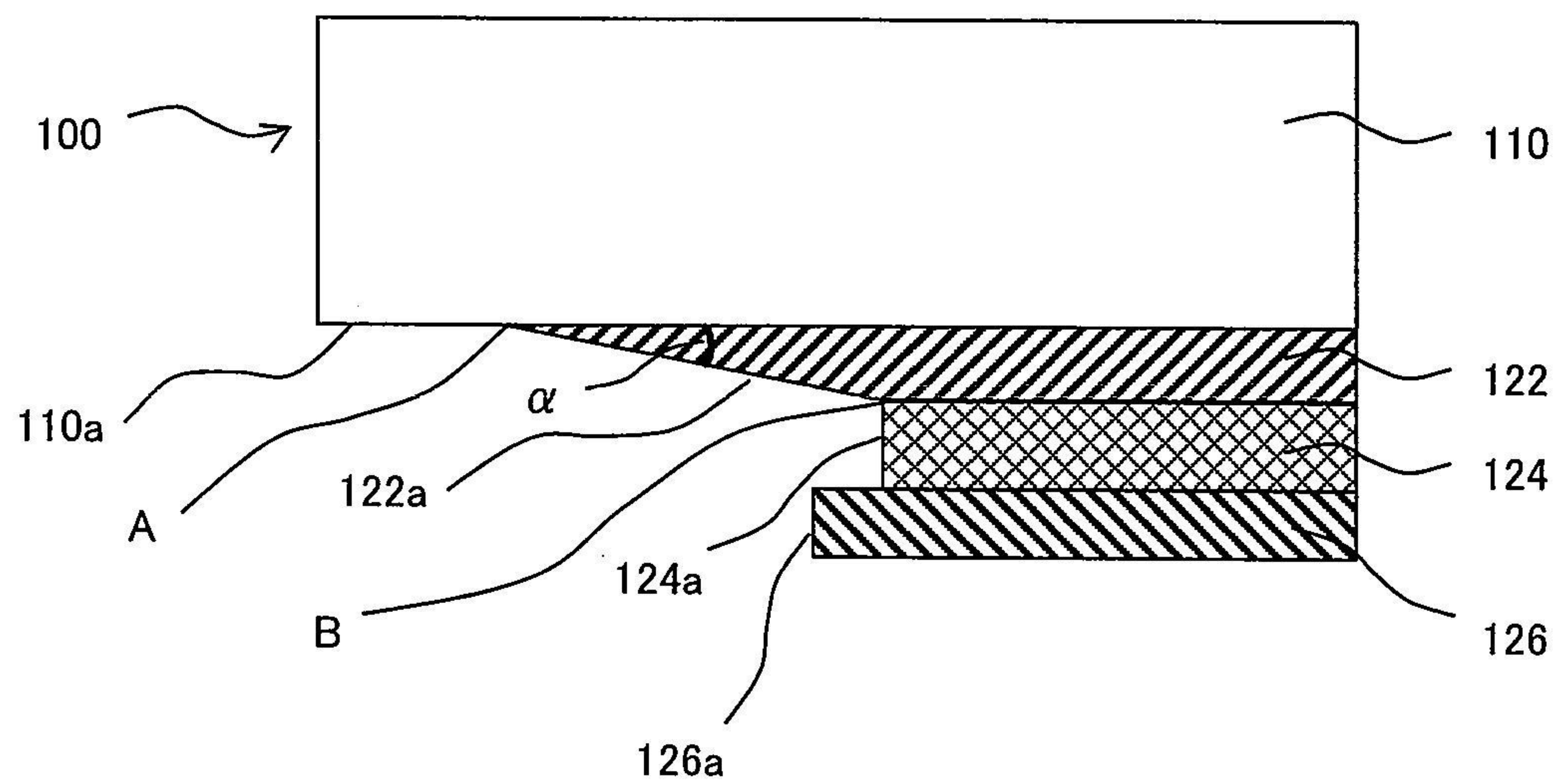
(b)



【圖10】



【圖11】



【圖12】