

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/111631

発行日 平成27年5月11日(2015.5.11)

(43) 国際公開日 平成25年8月1日(2013.8.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30	5O2D 4F2O2
B29C 59/02 (2006.01)	B29C 59/02	B 4F2O9
B29C 33/38 (2006.01)	B29C 33/38	5F146

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号	特願2013-555219 (P2013-555219)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/050488	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
(22) 国際出願日	平成25年1月11日(2013.1.11)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(31) 優先権主張番号	特願2012-10975 (P2012-10975)	(74) 代理人	100121393 弁理士 竹本 洋一
(32) 優先日	平成24年1月23日(2012.1.23)	(72) 発明者	林 和幸 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	前重 和伸 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノインプリントモールド用ブランク、ナノインプリントモールドおよびそれらの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、ガラス基板と、該ガラス基板上に形成したハードマスク層と、を含むナノインプリントモールド用ブランクであって、前記ハードマスク層が、クロム(Cr)及び窒素(N)を含有し、Crの含有率が45~95at%であり、Nの含有率が5~55at%であり、CrおよびNの合計含有率が95at%以上であり、該ハードマスク層の膜厚が1.5nm以上5nm未満である、ナノインプリントモールド用ブランクに関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガラス基板と、該ガラス基板上に形成したハードマスク層と、を含むナノインプリントモールド用ブランクであって、

前記ハードマスク層が、クロム (Cr) 及び窒素 (N) を含有し、Cr の含有率が 45 ~ 95 at % であり、N の含有率が 5 ~ 55 at % であり、Cr および N の合計含有率が 95 at % 以上であり、該ハードマスク層の膜厚が 1.5 nm 以上 5 nm 未満である、ナノインプリントモールド用ブランク。

【請求項 2】

前記ハードマスク層が、さらに水素 (H) を含有し、

10

前記ハードマスク層における、Cr および N の合計含有率が 95 ~ 99.9 at % であり、H の含有率が 0.1 ~ 5 at % である、請求項 1 に記載のナノインプリントモールド用ブランク。

【請求項 3】

前記ハードマスク層の結晶状態が、アモルファスである、請求項 1 または 2 に記載のナノインプリントモールド用ブランク。

【請求項 4】

前記ハードマスク層において、(ガラス基板のエッチング速度) / (ハードマスク層のエッチング速度) で表されるエッチング選択比が 30 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナノインプリントモールド用ブランク。

20

【請求項 5】

前記ガラス基板が、ドーパントを含まない、または、ドーパントを含む、石英ガラス製である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のナノインプリントモールド用ブランク。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のナノインプリントモールド用ブランクを用いて作製されるナノインプリントモールド。

【請求項 7】

ガラス基板と、該ガラス基板上に形成したハードマスク層と、を含むナノインプリントモールド用ブランクを製造する方法であって、

前記ハードマスク層が、クロム (Cr) 及び窒素 (N) を含有し、Cr の含有率が 45 ~ 95 at % であり、N の含有率が 5 ~ 55 at % であり、Cr および N の合計含有率が 95 at % 以上であり、

30

アルゴン (Ar) 及び窒素 (N₂) を含む不活性ガス雰囲気中で Cr ターゲットを用いたスパッタリング法を行うことにより、前記ガラス基板に、前記ハードマスク層を形成する、ナノインプリントモールド用ブランクの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のナノインプリントモールド用ブランクを用いてナノインプリントモールドを製造する方法であって、前記ナノインプリントモールド用ブランクの前記ハードマスク層を、塩素系ガスを用いたドライエッチング処理によりエッチング加工して前記ハードマスク層上にパターンを形成する工程と、該ハードマスク層上に形成したパターンをマスクとして、前記ガラス基板を、フッ素系ガスを用いたドライエッチング処理によりエッチング加工する工程を含む、ナノインプリントモールドの製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 8 に記載の製造方法で製造されるナノインプリントモールド。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体製造等に使用されるナノインプリントモールドの製造に用いる、ナノインプリントモールド用ブランク、該ナノインプリントモールド用ブランクを用いて作製されるナノインプリントモールド、およびそれらの製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来、半導体産業において、Si基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術として、可視光や紫外光を用いたフォトリソグラフィ法が用いられてきた。しかし、フォトリソグラフィ法の場合、パターンの解像限界は露光波長の1/2程度であり、液浸法を用いても露光波長の1/4程度と言われており、ArFレーザ(193nm)の液浸法を用いてもパターンの解像限界は45nm程度が限界と予想される。半導体デバイスの微細化が加速している近年、パターンの解像限界が45nm以降の露光技術として、ArFレーザよりさらに短波長のEUV光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィの開発も行われている。

10

【0003】

一方、Si基板等に微細なパターンを転写する方法として、近年、ナノインプリント技術の開発が行われている。ナノインプリント技術は、モールドと呼ばれる微細パターンが形成されたガラス基板を、レジストを塗布したSi基板等に直接密着させ、微細パターンを転写する技術である(特許文献1参照)。このナノインプリント技術は、前記のArFの液浸法やEUVリソグラフィと比較して、微細パターンの転写に用いる部材の作製や、露光装置にかかる費用が安価なため、次世代のリソグラフィ技術として有望視されている。なお、微細パターンの転写に用いる部材は、ArFの液浸法の場合は透過型マスク、EUVリソグラフィの場合は反射型マスク、ナノインプリント技術の場合はモールド(ナノインプリントモールド)という。

20

【0004】

しかしながら、上記したナノインプリント技術は、モールドをSi基板等に直接押しつける転写方式であり、等倍でのパターン転写のため、微細パターンが形成されたモールドの作製には半導体回路パターンに要求される精度が必要となる。

【0005】

上記したナノインプリントモールドは、ガラス基板上に微細パターンを形成することにより作製される。従来のナノインプリントモールド作製手順を、図2を参照して説明する。

図2(a)に示すように、ガラス基板11上にレジスト20を塗布した後、表面に微細パターンが形成されたマスターモールド40をレジスト20に押圧して、図2(b)に示すように、マスターモールド40に形成された微細パターンをレジスト20に転写させる。この状態でレジスト20を熱硬化または光硬化させた後、マスターモールド40を取り外すと、図2(c)、(d)に示すように、ガラス基板11上にレジスト20による微細パターンが形成された状態となる。次に、微細パターンが形成されたレジスト20をマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより、ガラス基板11をエッチングすると、図2(e)に示すように、ガラス基板11上に微細パターンが形成される。次に、酸溶液またはアルカリ溶液を用いてレジスト20を除去すると、図2(f)に示すガラス基板11上に微細パターンが形成されたナノインプリントモールド30が得られる。

30

【0006】

前述したように、ナノインプリントモールドの作製には半導体回路パターンに要求される精度が必要であるが、図2(a)~(f)に示した、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおけるマスクとして、レジストを用いたプロセスの場合、フッ素系ガスに対するレジストのエッチング耐性が低いため、フッ素系ガスを用いてドライエッチングを実施した際、下記式で表わされるレジストとガラス基板とのエッチング選択比が十分でない。そこで、レジストの膜厚を厚く(約200~300nm)する必要があるため、十分な解像度を得ることができなかった(特許文献2参照)。

40

(エッチング選択比)

$$= (\text{ガラス基板のエッチング速度}) / (\text{レジストのエッチング速度})$$

【0007】

50

特許文献2では、基板に対するエッチング選択比が高い材料からなるハードマスク層を、レジストの代りに用いることで、マスク（ハードマスク層）の厚さを小さくして、十分な解像度を得ている。特許文献2では、ガラス基板（石英基板）に対するハードマスク層としては、クロムからなる層（Cr膜）が好ましいとしている。

【0008】

また、特許文献3には、基層上に極薄膜およびレジスト膜が積層したマスクブランクを用いるナノインプリント等のパターン転写法の母型となるテンプレートの製造方法が開示されている。特許文献3では、該極薄膜の膜厚が、基層をエッチングする際にマスクとして機能し、かつ、パターンが形成された該極薄膜をマスクとして該基層をエッチングし3次元パターンを形成することが可能な最小限の厚さに設定されていると記載されている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】日本国特表2007-521645号

【特許文献2】日本国特開2010-219456号

【特許文献3】日本国特許第4619043号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献2に記載のようにハードマスク層としてCr膜を形成した場合、膜の引張応力が大きいため、ガラス基板との密着性が悪いことが明らかとなった。ハードマスク層とガラス基板との密着性が悪いと、ナノインプリントモールドの作製時に、ガラス基板からハードマスク層が剥離するおそれがあるため、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおけるマスクとしての機能を発揮しないおそれがある。

また、膜の引張応力が大きいと、ハードマスク層にピンホールが生じるおそれがある。ハードマスク層にピンホールが生じると、製造されたナノインプリントモールド用ブランクの欠点となるので問題となる。

【0011】

さらに、ハードマスク層を用いた場合であっても、今後パターンが微細化するにつれて、ハードマスク層をより薄くすることが必要である。たとえば、パターンサイズが20nm以下の場合、ハードマスク層の厚さを5nmよりも小さくする必要があると考えられ、特許文献3に記載のナノインプリント用テンプレートでは対応できない。30

ハードマスク層を薄くした場合に、ハードマスクの微細パターンで所定の寸法精度を得るには、ガラス基板とのエッチング選択比が高いことが必要である。例えば、ガラス基板に100nmの深さのパターンを形成することを想定した場合、ガラス基板とハードマスク層とのエッチング選択比が5の場合では、ハードマスク層としては20nm必要であるのに対して、ガラス基板とハードマスク層とのエッチング選択比が30の場合、ハードマスク層を3.3nm程度まで薄膜化可能となる。特許文献3の場合、実施例2で石英基板を構成するSiO₂と、極薄膜として形成した窒化クロム膜と、のドライエッチング選択40比が約20:1とされているこのエッチング選択比だと、ハードマスク層を5nmまでしか薄膜化できない。

【0012】

本発明は、上記した従来技術の問題点を解決するため、フッ素系ガスを用いたドライエッチング実施時にガラス基板とのエッチング選択比が十分高く薄膜化可能な特性を有し、かつガラス基板との密着性が高い、ハードマスク層を有するナノインプリントモールド用ブランク、該ナノインプリントモールド用ブランクを用いて作製されるナノインプリントモールド、およびそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

10

20

30

40

50

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、CrおよびNを特定の割合で含有する膜（CrN膜）とすることにより、フッ素系ガスを用いたドライエッチング実施時にガラス基板とのエッチング選択比が十分高く、かつ、ガラス基板との密着性に優れるハードマスク層が得られることを見出した。

【0014】

本発明は、上記した知見に基づいてなされたものであり、ガラス基板と、該ガラス基板上に形成したハードマスク層と、を含むナノインプリントモールド用ブランクであって、前記ハードマスク層が、クロム（Cr）及び窒素（N）を含有し、Crの含有率が45～95at%であり、Nの含有率が5～55at%であり、CrおよびNの合計含有率が95at%以上であり、該ハードマスク層の膜厚が1.5nm以上5nm未満である、ナノインプリントモールド用ブランクを提供する。

10

【0015】

本発明のナノインプリントモールド用ブランクにおいて、前記ハードマスク層が、さらに水素（H）を含有し、

前記ハードマスク層における、CrおよびNの合計含有率が95～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～5at%であることが好ましい。

【0016】

本発明のナノインプリントモールド用ブランクにおいて、前記ハードマスク層の結晶状態がアモルファスであることが好ましい。

20

【0017】

本発明のナノインプリントモールド用ブランクは、前記ハードマスク層において、（ガラス基板のエッチング速度）/（ハードマスク層のエッチング速度）で表されるエッチング選択比が30以上であることが好ましい。

【0018】

本発明のナノインプリントモールド用ブランクにおいて、前記ガラス基板が、ドーパントを含まない、または、ドーパントを含む、石英ガラス製であることが好ましい。

【0019】

また、本発明は、本発明のナノインプリントモールド用ブランクを用いて作製されるナノインプリントモールドを提供する。

【0020】

また、本発明は、ガラス基板と、該ガラス基板上に形成したハードマスク層と、を含むナノインプリントモールド用ブランクを製造する方法であって、

30

前記ハードマスク層が、クロム（Cr）及び窒素（N）を含有し、Crの含有率が45～95at%であり、Nの含有率が5～55at%であり、CrおよびNの合計含有率が95at%以上であり、

アルゴン（Ar）及び窒素（N）を含む不活性ガス雰囲気中でCrターゲットを用いたスパッタリング法を行うことにより、前記ガラス基板に、前記ハードマスク層を形成する、ナノインプリントモールド用ブランクの製造方法を提供する。

【0021】

また、本発明は、本発明のナノインプリントモールド用マスクブランクを用いてナノインプリントモールドを製造する方法であって、前記ナノインプリントモールド用マスクブランクの前記ハードマスク層を、塩素系ガスを用いたドライエッチング処理によりエッチング加工して前記ハードマスク層上にパターンを形成する工程と、該ハードマスク層上に形成したパターンをマスクとして、前記ガラス基板を、フッ素系ガスを用いたドライエッチング処理によりエッチング加工する工程を含む、ナノインプリントモールドの製造方法を提供する。

40

【0022】

また、本発明は、本発明のナノインプリントモールドの製造方法で製造されるナノインプリントモールドを提供する。

【発明の効果】

50

【 0 0 2 3 】

本発明のインプリントモールド用ブランクは、ガラス基板上に微細なパターンを形成する際のハードマスク層として、CrおよびNを特定の割合で含有する膜を用いることにより、ガラス基板との密着性に優れ、かつ、フッ素系ガスを用いたドライエッチング実施時にガラス基板とのエッチング選択比が十分高い。このため、ハードマスク層を薄膜化することができ、より高解像度のナノインプリントモールドを作製することが可能であると期待される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 図 1 (a) ~ (f) は、本発明のナノインプリントモールド用ブランクを用いて、ナノインプリントモールドを作製する手順を示した図である。 10

【 図 2 】 図 2 (a) ~ (f) は、従来のナノインプリントモールド用ブランクを用いて、ナノインプリントモールドを作製する手順を示した図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明のナノインプリントモールド用ブランクについて説明する。

【 0 0 2 6 】

本発明のナノインプリントモールド用ブランクは、ガラス基板と、該ガラス基板上に形成されたハードマスク層と、を含む。本発明のナノインプリントモールド用ブランクの個々の構成について、以下に説明する。 20

【 0 0 2 7 】

< ガラス基板 >

ガラス基板は、ナノインプリントモールド用の基板としての特性を満たすことが要求される。

【 0 0 2 8 】

微細パターン転写時に、温度変化によってナノインプリントモールドが形状変化すると、転写される微細パターンの位置精度が低下する。そのため、ナノインプリントモールド用のガラス基板は、微細パターン転写時に、温度変化による形状変化が少ないことが求められる。これを達成するため、ガラス基板は、微細パターン転写時の温度域において、熱膨張係数が低いことが求められる。 30

具体的には、20 ~ 35 における熱膨張係数が $0 \pm 6 \times 10^{-7} /$ が好ましく、より好ましくは $0 \pm 5 \times 10^{-7} /$ である。

【 0 0 2 9 】

ナノインプリントモールド用の基板は、微細パターンを形成する面が、平滑性および平坦度に優れることが求められる。具体的には、表面粗さ (r m s) 0 . 1 5 n m 以下の平滑な表面と、500 n m 以下の平坦度を有していることが好ましい。また、微細パターンを形成する面と反対の面も平坦度に優れることが好ましく、3 μ m 以下の平坦度を有することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、ナノインプリントモールド作製時に実施される洗浄等に用いる洗浄液への耐性に優れることが求められる。さらに、Si基板上に塗布したレジストにパターンを転写する際、例えば波長300 ~ 400 n m の光を用いて光硬化させるため、前記波長に対してある程度の透過性を有する必要がある。具体的には、波長300 ~ 400 n m の光に対して60 % 以上の透過率を有することが好ましい。 40

【 0 0 3 1 】

上記の特性を満たすガラス基板としては、石英ガラスが好ましく例示される。石英ガラスとしては、ドーパントを含まない石英ガラスに加えて、熱膨張係数を下げる目的で、TiO₂等のドーパントを含有させた石英ガラスを用いることができる。

なかでも、ドーパントとしてTiO₂を含有する石英ガラス(以下、「SiO₂-TiO₂系ガラス」という。)が好ましい。SiO₂-TiO₂系ガラスにおけるTiO₂の濃度は 50

3 ~ 10 wt % が好ましい。

【0032】

ガラス基板の大きさや厚さなどはナノインプリントモールド（ナノインプリントモールド用 blanks）の設計値等により適宜決定されるものである。後で示す実施例では外形 6 インチ（152 mm）角で、厚さ 0.25 インチ（6.3 mm）の SiO₂-TiO₂ 系ガラスを用いた。

【0033】

<ハードマスク層>

ガラス基板上に形成するハードマスク層は、フッ素系ガスを用いたドライエッチング実施時にガラス基板とのエッチング選択比が高いことが求められる。

また、ハードマスク層は、ガラス基板との密着性に優れることが求められる。

また、後述する手順でナノインプリントモールドを作製する際、塩素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより、ハードマスク層をエッチングするため、ハードマスク層は、塩素系ガスを用いたエッチング実施時にエッチング速度が高いことが求められる。

また、後述する手順でナノインプリントモールドを作製する際、ハードマスク層に形成されるパターンの寸法精度を向上させるため、ハードマスク層表面が平滑性に優れることが好ましい。

【0034】

上記の要求を満たすため、本発明におけるハードマスク層は、クロム（Cr）及び窒素（N）を以下に述べる特定の割合で含有する。

【0035】

本発明におけるハードマスク層は、Cr の含有率が 45 ~ 95 at % である。

Cr の含有率が 45 at % 未満だと、ハードマスク層の膜応力（圧縮応力）が大きくなり、ガラス基板に対する密着性が低下する。また、結晶構造の膜となるため、ハードマスク層表面の平滑性が低下する。

一方、Cr の含有率が 95 at % 超だと、ハードマスク層の膜応力（引張応力）が大きくなり、ガラス基板に対する密着性が低下する。また、結晶構造の膜となるため、ハードマスク層表面の平滑性が低下する。

Cr の含有率が、50 ~ 95 at % が好ましく、50 ~ 90 at % がより好ましく、55 ~ 90 at % がさらに好ましい。

【0036】

本発明におけるハードマスク層は、N の含有率が 5 ~ 55 at % である。

N の含有率が 5 at % 未満だと、ハードマスク層の膜応力（引張応力）が大きくなり、ガラス基板に対する密着性が低下する。また、結晶構造の膜となるため、ハードマスク層表面の平滑性が低下する。

一方、N の含有率が 55 at % 超だと、ハードマスク層の膜応力（圧縮応力）が大きくなり、ガラス基板に対する密着性が低下する。また、結晶構造の膜となるため、ハードマスク層表面の平滑性が低下する。

N の含有率が、5 ~ 50 at % が好ましく、10 ~ 50 at % がより好ましく、10 ~ 45 at % がさらに好ましい。

【0037】

本発明におけるハードマスク層は、Cr および N の合計含有率が 95 at % 以上である。Cr および N の合計含有率が 95 at % 未満の場合、ガラス基板との十分なエッチング選択比が確保できない、膜が結晶化するなどの問題が生じる。

本発明におけるハードマスク層は、Cr および N の合計含有率が 95 at % 以上となる限り、ハードマスク層に悪影響を及ぼさない他の元素を含有してもよい。このような他の元素の具体例としては、水素（H）、酸素（O）が例示される。なお、本発明におけるハードマスク層がこのような他の元素を含有する場合、例えば、前記ハードマスク層における、Cr および N の合計含有率を 95 ~ 99.9 at %、他の元素（H など）の含有率を 0.1 ~ 5 at % とすることができる。

10

20

30

40

50

例えば、水素を含有する場合、「結晶性を抑制できる」、「表面粗さを低減できる」といった効果が得られる。

【0038】

本発明におけるハードマスク層は、上記の構成であることで、フッ素系ガスを用いたドライエッチング実施時にガラス基板とのエッチング選択比が高い。

具体的には、下記式により求まるエッチング選択比が30以上であることが好ましい。

(エッチング選択比)

= (ガラス基板のエッチング速度) / (ハードマスク層のエッチング速度)

エッチング選択比は、35以上が好ましく、40以上がより好ましく、45以上がさらに好ましい。

10

【0039】

また、本発明におけるハードマスク層は、上記の構成であることで、膜応力が低くなり、ガラス基板に対する密着性に優れている。

ハードマスク層の膜応力は、該ハードマスク層の膜厚によっても異なるが、後述する膜厚の好適範囲の場合、膜応力の絶対値が、好ましくは200MPa以下、より好ましくは175MPa以下、さらに好ましくは150MPa以下、となる。

【0040】

本発明におけるハードマスク層は、上記の構成であることで、その結晶状態がアモルファスとなりやすく、好ましい。なお、本明細書において、「結晶状態がアモルファスである」と言った場合、全く結晶構造を持たないアモルファス構造となっているもの以外に、微結晶構造のものを含む。

20

【0041】

ハードマスク層がアモルファス構造の膜または微結晶構造の膜であることにより、ハードマスク層表面の平滑性が向上する。具体的には、ハードマスク層の表面粗さ(rms)が、例えば0.5nm以下となる。

ここで、ハードマスク層の表面粗さは原子間力顕微鏡(Atomistic Force Microscope)を用いて測定できる。

【0042】

ハードマスク層の表面粗さが大きいと、後述する手順でナノインプリントモールドを作製する際、塩素系ガスを用いたハードマスク層のドライエッチング時にラインエッジラフネスの影響によって、ハードマスク層に形成されるパターンの寸法精度が悪化するおそれがある。ハードマスク層に形成されるパターンの寸法精度が悪化すると、パターンが形成されたハードマスク層をマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスを実施した際に、ガラス基板に形成される微細パターンの寸法精度が悪化するので問題となる。形成するパターンが微細になるに従いラインエッジラフネスの影響が顕著になるため、ハードマスク層表面が平滑であることが好ましい。

30

ハードマスク層の表面粗さ(rms)が0.5nm以下であれば、ハードマスク層の表面が十分平滑であるため、ラインエッジラフネスの影響によって、ハードマスク層に形成されるパターンの寸法精度が悪化するおそれがない。ハードマスク層の表面粗さ(rms)は0.45nm以下であることがより好ましく、0.4nm以下であることがさらに好ましい。

40

【0043】

なお、ハードマスク層の結晶状態がアモルファスであること、すなわち、アモルファス構造であること、または微結晶構造であることは、X線回折(XRD)法によって確認できる。ハードマスク層の結晶状態がアモルファス構造であるか、または微結晶構造であれば、XRD測定により得られる回折ピークにシャープなピークが見られない。

【0044】

ハードマスク層が結晶構造を有する膜であると、後述する手順でナノインプリントモールドを作製する際、塩素系ガスを用いたハードマスク層のエッチング時に、特定の結晶方位のみ選択的にエッチングが進むなどの理由によっても、ハードマスク層に形成されるパ

50

ターンのラインエッジラフネスが大きくなり、パターンの寸法精度が悪くなるおそれがある。

このような理由からも、ハードマスク層の結晶状態がアモルファスであることが好ましい。

【0045】

また、ハードマスク層は、後述する手順でナノインプリントモールドを作製する際、微細パターンが形成されたレジストをマスクとして、塩素系ガスを用いてハードマスク層をエッチングするため、塩素系ガスを用いたドライエッチング実施時にハードマスク層とレジストとのエッチング選択比が高いことが好ましい。

ここで、両者のエッチング選択比は、下記の式により表わされる。

(エッチング選択比)

$= (\text{ハードマスク層のエッチング速度}) / (\text{レジストのエッチング速度})$

具体的には、上記式により求まるエッチング選択比が、0.10以上が好ましく、0.11以上がより好ましく、0.12以上がさらに好ましい。

【0046】

ハードマスク層の膜厚は、1.5 nm以上5 nm未満である。ハードマスク層の膜厚が1.5 nm未満だと、フッ素系ガスを用いたドライエッチング実施時のガラス基板とのエッチング選択比によっては、ガラス基板を所望量エッチングできないおそれがある。

一方、ハードマスク層の膜厚が大きくなると、後述する手順でナノインプリントモールドを作製する際に、ハードマスク層上に塗布するレジストの厚さが厚くなり、ハードマスク層に形成されるパターンの寸法精度が悪化する。ハードマスク層の厚さが5 nm以上だと、20 nm以下へのパターンサイズの微細化には対応できない。

本発明のハードマスク層は、 $(\text{ガラス基板のエッチング速度}) / (\text{ハードマスク層のエッチング速度})$ で表されるエッチング選択比が高い(好ましくは30以上)ため、このような超薄膜化が可能である。

【0047】

本発明におけるハードマスク層は、公知の成膜方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法といったスパッタリング法を実施することにより形成できる。スパッタリング法によって、CrとNを含有するハードマスク層を形成する場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつの不活性ガスと、窒素(N₂)と、を含む雰囲気中でCrターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には、例えば以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガス：ArとN₂との混合ガス(N₂ガス濃度1~80 vol%、好ましくは5~75 vol%、Arガス濃度20~99 vol%、好ましくは25~95 vol%、ガス圧 $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 50 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 40 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、より好ましくは $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 30 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 。)

投入電力：30~3000 W、好ましくは100~3000 W、より好ましくは500~3000 W

成膜速度：0.5~60 nm/min、好ましくは1.0~45 nm/min、より好ましくは1.5~30 nm/min

なお、Ar以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にする。また、複数種類の不活性ガスを使用する場合、不活性ガスの合計濃度を上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にする。

【0048】

また、スパッタガスは、不活性ガスと窒素(N₂)に加えて、水素(H₂)、酸素(O₂)を10 vol%以下、好ましくは5 vol%以下、より好ましくは3 vol%以下の濃度で含有してもよい。

例えば、Cr、NおよびHを含有するハードマスク層を形成する場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち

10

20

30

40

50

少なくともひとつの不活性ガス、窒素 (N_2)、および、水素 (H_2) を含む雰囲気中でターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には、例えば以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガス：Arと N_2 と H_2 の混合ガス (H_2 ガス濃度1~10vol%、好ましくは1~3vol%、 N_2 ガス濃度4~85vol%、好ましくは5~75vol%、Arガス濃度5~95vol%、好ましくは22~94vol%、ガス圧 $1.0 \times 10^{-1} Pa \sim 5.0 \times 10^{-1} Pa$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-1} Pa \sim 4.0 \times 10^{-1} Pa$ 、より好ましくは $1.0 \times 10^{-1} Pa \sim 3.0 \times 10^{-1} Pa$ 。)

投入電力：30~3000W、好ましくは100~3000W、より好ましくは500~3000W

成膜速度：0.5~60nm/min、好ましくは1.0~45nm/min、より好ましくは1.5~30nm/min

【0049】

次に、本発明のナノインプリントモールド用ブランクを用いて、ナノインプリントモールドを作製する手順を説明する。

図1(a)~(f)は、本発明のナノインプリントモールド用ブランクを用いて、ナノインプリントモールドを作製する手順を示した図である。

図1(a)に示すように、ガラス基板11上にハードマスク層12が形成された、本発明のナノインプリントモールド用ブランク10のハードマスク層12上にレジスト20を塗布する。ここで、レジストとしては、ネガ型レジスト、ポジ型レジストのいずれであってもよい。

【0050】

次に、表面に微細パターンが形成されたマスターモールド40をレジスト20に押圧して、図1(b)に示すように、マスターモールド40に形成された微細パターンをレジスト20に転写させる。この状態でレジスト20を熱硬化または光硬化させた後、マスターモールド40を取り外すと、図1(c)に示すように、ハードマスク層12上にレジスト20による微細パターンが形成された状態となる。

【0051】

次に、微細パターンが形成されたレジスト20をマスクとして、塩素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより、ハードマスク層12をエッチングし、その後、酸溶液またはアルカリ溶液によりレジスト20を除去すると、図1(d)に示すように、ハードマスク層12上に微細パターンが形成される。ここで用いられる塩素系ガスとしては、 Cl_2 、 BCl_3 、 HCl 、これらの混合ガス又はこれらに添加ガスとして希ガス (He 、 Ar 、 Xe など) を含むもの等が挙げられる。

【0052】

次に、微細パターンが形成されたハードマスク層12をマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより、ガラス基板11をエッチングすると、図1(e)に示すように、ガラス基板11上に微細パターンが形成される。ここで用いられるフッ素系ガスとしては、 C_xF_y (例えば、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8)、 CHF_3 、これらの混合ガス又はこれらに添加ガスとして希ガス (He 、 Ar 、 Xe など) を含むもの等が挙げられる。

【0053】

次に、塩素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより、ハードマスク層12を除去すると、図1(f)に示すような、ガラス基板11上に微細パターンが形成されたナノインプリントモールド30が得られる。

【実施例】

【0054】

以下、実施例を用いて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

【0055】

10

20

30

40

50

(実施例 1)

本実施例では、図 1 (a) に示すナノインプリントモールド用ブランク 1 0、すなわち、ガラス基板 1 1 上にハードマスク層 1 2 が形成されたナノインプリントモールド用ブランクを作製した。

ガラス基板 1 1 として、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系のガラス基板 (外形 6 インチ (152 . 4 mm) 角、厚さが 6 . 3 mm) を使用した。

ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の形成

ガラス基板 1 1 の表面上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ハードマスク層 1 2 として CrN 膜を成膜した。具体的には、成膜チャンパー内を 1×10^{-4} Pa 以下の真空にした後、Cr ターゲットを用いて、Ar と N_2 の混合ガス雰囲気中でマグネトロンスパッタリングを行い、厚さ 4 nm のハードマスク層 1 2 (CrN 膜) を形成した。ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の成膜条件は以下の通りである。

ターゲット : Cr ターゲット

スパッタガス : Ar と N_2 の混合ガス (Ar : 58 . 2 vol %、 N_2 : 41 . 8 vol %、ガス圧 : 0 . 1 Pa)

投入電力 : 1500 W

成膜速度 : 10 . 8 nm / min

膜厚 : 4 nm

【0056】

ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の組成分析

上記の手順で形成したハードマスク層 1 2 の組成を、X 線電子分光装置 (PERKIN ELEMER - PHI 社製) を用いて測定した。ハードマスク層 1 2 の組成比 (at %) は、Cr : N = 86 . 0 : 14 . 0 であった。

【0057】

ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の膜応力

上記の手順で形成したハードマスク層 1 2 の膜応力を以下の手順で測定した。

レーザ干渉計を用いてナノインプリントモールド用ブランク 1 0 の曲率半径を算出し、ガラス基板 1 1 のヤング率、ポアソン比と、ハードマスク層 1 2 の膜厚と、を用いて、ハードマスク層 1 2 の膜応力を算出した。その結果、ハードマスク層 1 2 には -98 MPa の圧縮応力が生じていることを確認した。

【0058】

ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の結晶状態

ハードマスク層 1 2 の結晶状態を、X 線回折装置 (X - Ray Diffractometer) (RIGAKU 社製) で確認した。得られる回折ピークにはシャープなピークが見られないことから、ハードマスク層 1 2 の結晶状態がアモルファス構造または微結晶構造であることを確認した。

【0059】

ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の表面粗さ

ハードマスク層 1 2 の表面粗さを、原子間力顕微鏡 (SII 社製、SPI - 3800) を用いて、dynamic force mode で測定した。表面粗さの測定領域は $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ であり、カンチレバーには、SI - DF40 (SII 社製) を用いた。ハードマスク層 1 2 の表面粗さ (rms) は、0 . 4 nm であった。

【0060】

ハードマスク層 1 2 (CrN 膜) の密着性

上記手順で形成したハードマスク層 1 2 表面に、JIS K5400 (1990 年) に記載されている碁盤目試験の方法に準じて、碁盤目をつけて試験片を作製した。次に、粘着テープ (ニチバン (株) 製、セロハンテープ) を、試験片の碁盤目上に貼り付けた後、速やかに 90° の方向に引っ張って剥離させ、100 個のマスキ目に剥離が起こるかどうかが試験した。その結果、マスキ目の剥離は起こらなかった。

【0061】

ハードマスク層12 (CrN膜)のエッチング特性

エッチング特性については、上記手順で作製されたインプリントモールド用ブランク10を用いて評価する代わりに以下の方法で評価した。

試料として、ハードマスク層12 (CrN膜)が、上記と同条件で、ガラス基板11上に100nm成膜されたインプリントモールド用ブランク10を作製し、塩素系ガスまたはフッ素系ガスを用いたICP-RIE (誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング)プロセスにて、エッチングした。エッチング条件を下記に示す。

塩素系ガスエッチング条件

エッチング条件: $Cl_2 + He$ (Cl_2 : 4 sccm, He: 16 sccm)

エッチング真空度: 0.3 Pa

Antenna Power: 100 W

Bias Power: 40 W

フッ素系ガスエッチング条件

エッチングガス: $CF_4 + He$ (CF_4 : 50 sccm, He: 50 sccm)

エッチング真空度: 1.0 Pa

Antenna Power: 60 W

Bias Power: 20 W

【0062】

はじめに、ハードマスク層12をエッチングする際に用いる、塩素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおける、ハードマスク層12のエッチング速度を調べた。

上記の塩素系ガスエッチング条件で、ハードマスク層12 (CrN膜)をエッチングした結果、エッチング速度は、15.6 nm/minであり、塩素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより、十分エッチングできることを確認した。

【0063】

次に、ガラス基板をエッチングする際に用いられる、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおける、ハードマスク層12のエッチング速度を調べた。

上記のフッ素系ガスエッチング条件で、ハードマスク層12 (CrN膜)をエッチングした結果、エッチング速度は、0.6 nm/minであった。一方、同条件で、ハードマスク層12が無いSiO₂-TiO₂系のガラス基板をエッチングした結果、エッチング速度は、35 nm/minであった。フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスについて、ハードマスク層12 (CrN膜)に対する、SiO₂-TiO₂系のガラス基板のエッチング選択比を下記の式にて算出した。

(エッチング選択比)

= (SiO₂-TiO₂系ガラスのエッチング速度) / (CrN膜のエッチング速度)

上記式により算出した、エッチング選択比は58であり、十分なエッチング選択比が確保できていることが確認できた。

さらに、ナノインプリントモールド作製のために、SiO₂-TiO₂系ガラスを100nmエッチングすると想定した場合、上記のエッチング選択比から算出されるハードマスク層12 (CrN膜)の必要膜厚は、1.7nmであり、従来のレジストプロセスより薄い膜厚において、ハードマスク層として十分に機能することが明らかである。

【0064】

(実施例2)

実施例2は、ハードマスク層12として、下記手順でCrNH膜を形成した以外は、実施例1と同様である。

ハードマスク層12 (CrNH)の形成

基板11の表面上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ハードマスク層12としてCrNH膜を成膜した。具体的には、成膜チャンバー内を 1×10^{-4} Pa以下の真空にした後、Crターゲットを用いて、ArとN₂とH₂の混合ガス雰囲気中でマグネトロンスパッタリングを行い、厚さ4nmのハードマスク層12 (CrNH膜)を形成した。ハードマスク層12 (CrNH膜)の成膜条件は以下の通りである。

10

20

30

40

50

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとN₂とH₂の混合ガス（Ar：58.2vol%、N₂：40vol%、H₂：1.8vol%、ガス圧：0.1Pa）

投入電力：1500W

成膜速度：10.8nm/min

膜厚：4nm

【0065】

ハードマスク層12（CrNH膜）の組成分析

実施例1と同様の手順で、ハードマスク層12の組成を、X線電子分光装置を用いて測定した。ハードマスク層12の組成比（at%）は、Cr：N：H＝86.0：13.7：0.3であった。

10

【0066】

ハードマスク層12（CrNH膜）の膜応力

上記の手順で形成したハードマスク層12の膜応力を、実施例1と同様の手順で測定した結果、ハードマスク層12には+58MPaの引張応力が生じていることを確認した。

【0067】

ハードマスク層12（CrNH膜）の結晶状態

ハードマスク層12の結晶状態を、実施例1と同様の手順で確認した。得られる回折ピークにはシャープなピークが見られないことから、ハードマスク層12の結晶状態がアモルファス構造または微結晶構造であることを確認した。

20

【0068】

ハードマスク層12（CrNH膜）の表面粗さ

ハードマスク層12の表面粗さを、実施例1と同様の手法で評価した結果、ハードマスク層12の表面粗さ（rms）は、0.25nmであった。

【0069】

ハードマスク層12（CrNH膜）の密着性

ハードマスク層12の密着性を、実施例1と同様の手法で評価した結果、マス目の剥離は起こらず、十分な密着性があることが確認できた。

【0070】

ハードマスク層12（CrNH膜）のエッチング特性

30

フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおけるハードマスク層12のエッチング特性は、実施例1と同様の手法で評価した。ハードマスク層12（CrNH膜）のエッチング速度は、0.7nm/minであった。一方、ハードマスク層12が無いSiO₂-TiO₂系のガラス基板のエッチング速度は、35nm/minであるため、エッチング選択比は50であり、十分なエッチング選択比が確保できていることが確認できた。

さらに、ナノインプリントモールド作製のために、SiO₂-TiO₂系ガラスを100nmエッチングすると想定した場合、上記のエッチング選択比から算出されるハードマスク層12（CrNH膜）の必要膜厚は、2.0nmであり、従来のレジストプロセスより薄い膜厚において、ハードマスク層として十分に機能することが明らかである。

【0071】

40

（比較例1）

比較例1は、ハードマスク層12の代わりに、ガラス基板11上にレジストを塗布とした以外は実施例1と同様の手順で実施した。なお、比較例1では、エッチング特性のみを示す。

本比較例1では、レジストとして電子線描画用の化学増幅型ポジレジストを、スピコート法により、SiO₂-TiO₂系ガラス基板上に、300nmの厚さで塗布し、塗布後、110のポストバークを実施した。

上記のように、形成したレジスト付きSiO₂-TiO₂系基板を、実施例1と同様の手法で、フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおけるエッチング速度を調べた。

50

レジストのエッチング速度は、 77 nm/min であった。一方、同条件で、レジストが無い $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系のガラス基板のエッチング速度は、 35 nm/min であるため、エッチング選択比は 0.5 であり、十分なエッチング選択比を確保することができなかった。この場合、ナノインプリントモールド作製のために、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラスを 100 nm エッチングすると想定した場合、上記のエッチング選択比から算出されるレジストの必要膜厚は、 200 nm となる。

【0072】

(比較例2)

本比較例では、ハードマスク層12として、下記手順でCr膜を形成した以外は、実施例1と同様である。

ハードマスク層12 (Cr膜)の形成

基板11の表面上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ハードマスク層12としてCr膜を成膜した。具体的には、成膜チャンバー内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空にした後、Crターゲットを用いて、Arガス雰囲気中でマグネトロンスパッタリングを行い、厚さ 5 nm のハードマスク層12 (Cr膜)を形成した。ハードマスク層12 (Cr膜)の成膜条件は以下の通りである。

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：Arガス (Ar : $100 \text{ vol} \%$ 、ガス圧 : 0.1 Pa)

投入電力 : 1500 W

成膜速度 : 18 nm/min

膜厚 : 5 nm

【0073】

ハードマスク層12 (Cr膜)の組成分析

実施例1と同様の手順でハードマスク層12の組成をX線電子分光装置を用いて測定した。ハードマスク層2の組成比 (at%) は、 $\text{Cr} = 100.0$ であった。

【0074】

ハードマスク層12 (Cr膜)の膜応力

ハードマスク層12の膜応力を、実施例1と同様の方法で測定した。

ハードマスク層12には、 $+1000 \text{ MPa}$ の非常に大きい引張応力が生じていることを確認した。

【0075】

ハードマスク層12 (Cr膜)の結晶状態

ハードマスク層12の結晶状態を、実施例1と同様の方法で確認した。得られる回折ピークにはシャープなピークが見られたことから、ハードマスク層12が結晶構造を有することを確認した。

【0076】

ハードマスク層12 (Cr膜)の表面粗さ

ハードマスク層12の表面粗さを、実施例1と同様の手法で評価した結果、ハードマスク層12の表面粗さ (rms) は、 0.5 nm であった。

【0077】

ハードマスク層12 (Cr膜)の密着性

ハードマスク層12の密着性を、実施例1と同様の手法で評価した結果、マス目の剥離が起き、密着性が不十分であることが明らかとなった。すなわち、インプリントモールド用ブランクのハードマスク層として、Cr膜は、十分な機能を果たすことができないことを確認した。

【0078】

(比較例3)

本比較例では、ハードマスク層12として、下記手順でNの含有率が 5% 未満であるCrN膜を形成した以外は、実施例1と同様である。

ハードマスク層12 (CrN)の形成

10

20

30

40

50

基板1の表面上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ハードマスク層2としてCrN膜を成膜した。具体的には、成膜チャンパー内を 1×10^{-4} Pa以下の真空にした後、Crターゲットを用いて、ArとN₂の混合ガス雰囲気中でマグネトロンスパッタリングを行い、厚さ5 nmのハードマスク層12 (CrN膜)を形成した。ハードマスク層12 (CrN膜)の成膜条件は以下の通りである。

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとN₂の混合ガス (Ar：90 vol %、N₂：10 vol %、ガス圧：0.1 Pa)

投入電力：1500 W

成膜速度：12 nm/min

膜厚：5 nm

【0079】

ハードマスク層12 (CrN膜)の組成分析

実施例1と同様の手順でハードマスク層12の組成をX線電子分光装置を用いて測定した。ハードマスク層12の組成比(at%)は、Cr：N = 96.0：4.0であった。

【0080】

ハードマスク層12 (CrN膜)の応力

ハードマスク層12の応力を、実施例1と同様の方法で測定した。ハードマスク層12には、+960 MPaの非常に大きい引張応力が生じていることを確認した。

【0081】

ハードマスク層12 (CrN膜)の結晶状態

ハードマスク層12の結晶状態を、実施例1と同様の方法で確認した。得られる回折ピークにはシャープなピークが見られたことから、ハードマスク層が結晶構造を有することを確認した。

【0082】

ハードマスク層12 (CrN膜)の表面粗さ

ハードマスク層12の表面粗さを、実施例1と同様の手法で評価した結果、ハードマスク層12の表面粗さ(rms)は、0.6 nmであった。

【0083】

ハードマスク層12 (CrN膜)の密着性

ハードマスク層12の密着性を、実施例1と同様の手法で評価した結果、マス目の剥離が起き、密着性が不十分であることが明らかとなった。すなわち、インプリントモールド用ブランクスのハードマスク層として、十分な機能を果たすことができないことを確認した。

【0084】

(比較例4)

本比較例では、ハードマスク層2として、下記手順でNの含有率が55%超であるCrN膜を形成した以外は、実施例1と同様である。

ハードマスク層12 (CrN膜)の形成

基板11の表面上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ハードマスク層12としてCrN膜を成膜した。具体的には、成膜チャンパー内を 1×10^{-4} Pa以下の真空にした後、Crターゲットを用いて、ArとN₂の混合ガス雰囲気中でマグネトロンスパッタリングを行い、厚さ5 nmのハードマスク層12 (CrN膜)を形成した。ハードマスク層12 (CrN膜)の成膜条件は以下の通りである。

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとN₂の混合ガス (Ar：30 vol %、N₂：70 vol %、ガス圧：0.1 Pa)

投入電力：1500 W

成膜速度：7.8 nm/min

膜厚：5 nm

10

20

30

40

50

【0085】

ハードマスク層12(CrN膜)の組成分析

実施例1と同様の手順でハードマスク層12の組成をX線電子分光装置を用いて測定した。ハードマスク層12の組成比(at%)は、Cr:N=41.5:58.5であった。

【0086】

ハードマスク層12(CrN膜)の応力

ハードマスク層12の応力を、実施例1と同様の方法で測定した。ハードマスク層12には、-2000MPaの非常に大きい圧縮応力が生じていることを確認した。

【0087】

ハードマスク層12(CrN膜)の結晶状態

ハードマスク層12の結晶状態を、実施例1と同様の方法で確認した。得られる回折ピークにはシャープなピークが見られたことから、ハードマスク層が結晶構造を有することを確認した。

【0088】

ハードマスク層12(CrN膜)の表面粗さ

ハードマスク層12の表面粗さを、実施例1と同様の手法で評価した結果、ハードマスク層12の表面粗さ(rms)は、0.55nmであった。

【0089】

ハードマスク層12(CrN膜)の密着性

ハードマスク層12の密着性を、実施例1と同様の手法で評価した結果、マス目の剥離が起き、密着性が不十分であることが明らかとなった。すなわち、インプリントモールド用ブランクスのハードマスク層として、十分な機能を果たすことができないことを確認した。

【0090】

ハードマスク層12(CrN膜)のエッチング特性

フッ素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにおけるハードマスク層12のエッチング特性は、実施例1と同様の手法で評価した。ハードマスク層12(CrN膜)のエッチング速度は、2.0nm/minであった。一方、ハードマスク層12が無いSiO₂-TiO₂系のガラス基板のエッチング速度は、35nm/minであるため、エッチング選択比は1.8となり、エッチング選択比が3.0未満のためハードマスクの十分な薄膜化は期待できない。この場合、ナノインプリントモールド作製のために、SiO₂-TiO₂系ガラスを100nmエッチングすると想定した場合、上記のエッチング選択比から算出されるハードマスク層12(CrN膜)の必要膜厚は、5.6nmとなる。

【0091】

本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年1月23日出願の日本特許出願2012-010975に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【符号の説明】

【0092】

10：ナノインプリントモールド用ブランク

11：ガラス基板

12：ハードマスク層

20：レジスト

30：ナノインプリントモールド

40：マスターモールド

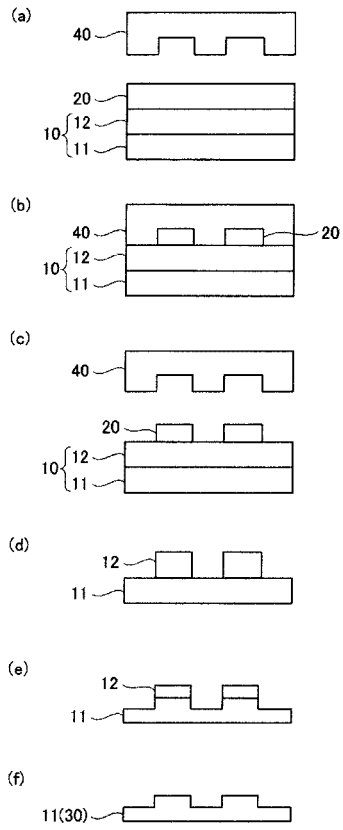
10

20

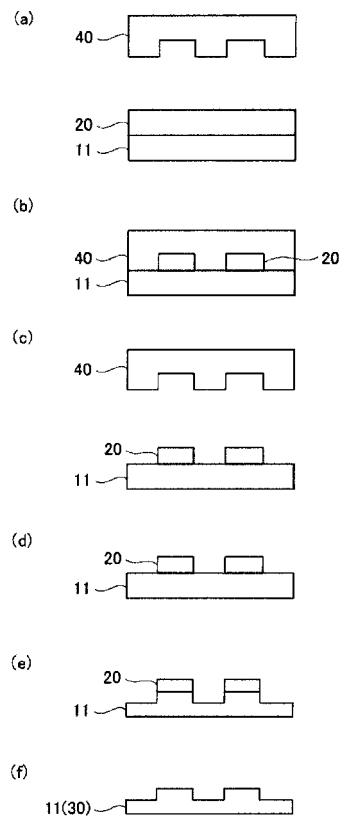
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/027(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C03B20/00(2006.01)i, C03C17/22(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/027, B29C33/38, B29C59/02, C03C15/00, G03F1/30, G03F1/34		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-206338 A (Hoya Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 2009-206339 A (Hoya Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 2011-207163 A (Hoya Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), paragraphs [0018] to [0032] (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 04 April, 2013 (04.04.13)	Date of mailing of the international search report 16 April, 2013 (16.04.13)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050488

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-222834 A (Hoya Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), paragraphs [0069] to [0079] (Family: none)	1-9
Y	JP 2010-008868 A (Hoya Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0021], [0027] & US 2009/0325084 A1 & KR 10-2010-0003225 A & TW 201019044 A	1-9
Y	JP 2010-107921 A (Hoya Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraph [0033] & KR 10-2010-0048903 A	1-9
A	JP 2011-029248 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraphs [0012] to [0013], [0024] (Family: none)	1-9
A	JP 2005-345737 A (Hoya Corp.), 15 December 2005 (15.12.2005), paragraphs [0038], [0067] to [0070] & US 2005/0277034 A1 & DE 102005025398 A & KR 10-2006-0049495 A & TW 277826 B	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 0 4 8 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C03B20/00(2006.01)i, C03C17/22(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/027, B29C33/38, B29C59/02, C03C15/00, G03F1/30, G03F1/34											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2009-206338 A (HOYA株式会社) 2009.09.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9									
Y	JP 2009-206339 A (HOYA株式会社) 2009.09.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9									
Y	JP 2011-207163 A (HOYA株式会社) 2011.10.20, 段落[0018]-[0032] (ファミリーなし)	1-9									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 04.04.2013		国際調査報告の発送日 16.04.2013									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡戸 正義	2M 9023								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3274									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 0 4 8 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-222834 A (HOYA株式会社) 2011. 11. 04, 段落[0069]-[0079] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2010-008868 A (HOYA株式会社) 2010. 01. 14, 段落[0021], [0027] & US 2009/0325084 A1 & KR 10-2010-0003225 A & TW 201019044 A	1-9
Y	JP 2010-107921 A (HOYA株式会社) 2010. 05. 13, 段落[0033] & KR 10-2010-0048903 A	1-9
A	JP 2011-029248 A (大日本印刷株式会社) 2011. 02. 10, 段落[0012]-[0013], [0024] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2005-345737 A (HOYA株式会社) 2005. 12. 15, 段落[0038], [0067]-[0070] & US 2005/0277034 A1 & DE 102005025398 A & KR 10-2006-0049495 A & TW 277826 B	1-9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 岩橋 康臣

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4F202 AA44 AF01 AG05 AH33 AJ09 AR12 AR20 CA19 CB01 CB29
CD05 CD24 CK12
4F209 AA44 AF01 AG05 AH33 AJ09 AR12 AR20 PA02 PB01 PC01
PC05 PN09 PQ11
5F146 AA31 DA07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。