(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-208396
(P2012-208396A)
(43)公開日　平成24年10月25日(2012.10.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/30	(2006.01)	G03F	7/30		2H096
H01L 21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R	2H097
G03F 7/20	(2006.01)	G03F	7/20	504	5F046
G03F 7/32	(2006.01)	H01L	21/30	569F	5F146
		G03F	7/32		

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2011-75219(P2011-75219)
(22)出願日　平成23年3月30日(2011.3.30)

(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛
(72)発明者　宇佐　利裕
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内
(72)発明者　土橋　徹
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内

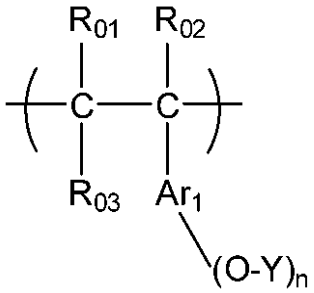
Ｆターム(参考)　2H096 AA25 BA11 EA06 GA08 GA11 GA21 GA26 HA23

最終頁に続く

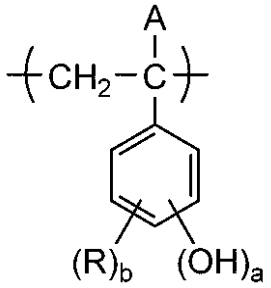
(54)【発明の名称】レジストパターンの形成方法およびそれを用いたパターン化基板の製造方法

(57)【要約】
【課題】最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成において、描画装置の切り替え作業に起因する描画パターンの設計からのずれを防止することを可能とする。
【解決手段】最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成方法において、基板３上にレジスト膜２を形成し、可変成形電子線ＥＢによりレジスト膜２に描画パターンを描画した後、レジスト膜２のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下となるように、レジスト膜２にパドル現像を実施する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成方法において、
基板上にレジスト膜を形成し、
可変成形電子線により前記レジスト膜に描画パターンを描画した後、前記レジスト膜のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下となるように、前記レジスト膜にパドル現像を実施することを特徴とするレジストパターンの形成方法。
【請求項２】
前記パドル現像の現像時間が１５～６０ｓであることを特徴とする請求項１に記載のレジストパターンの形成方法。
【請求項３】
前記パドル現像の現像液の希釈濃度が２０～９０％であることを特徴とする請求項１または２に記載のレジストパターンの形成方法。
【請求項４】
前記パドル現像時の温度が２～２０℃であることを特徴とする請求項１から３いずれかに記載のレジストパターンの形成方法。
【請求項５】
前記パドル現像の現像液が活性剤を含有しないものであることを特徴とする請求項１から４いずれかに記載のレジストパターンの形成方法。
【請求項６】
前記レジストが、下記構造式（１）で表される化合物または下記構造式（２）で表される化合物を含有するものであることを特徴とする請求項１から５いずれかに記載のレジストパターンの形成方法。
構造式（１）：
【化１】



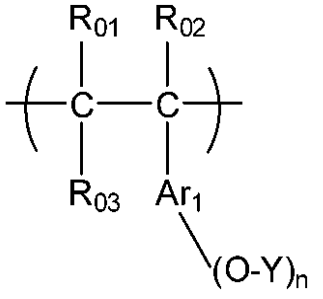
構造式（２）：
【化２】



【請求項７】
請求項１から６いずれかに記載の方法により基板上のレジスト膜にレジストパターンを形成し、
前記レジストパターンが形成された前記レジスト膜をマスクとして前記基板をエッチングすることにより、前記レジストパターンに対応した凹凸パターンを前記基板の表面に形成することを特徴とするパターン化基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、所定の凹凸パターンを有するレジストパターンの形成方法およびそれを用いたパターン化基板の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ナノインプリントは、エンボス技術を発展させたパターン形成技術である。具体的には、ナノインプリントは、凹凸パターンを形成した型(一般的にモールド、スタンパ、テンプレートとも呼ばれる)を被加工基板上に塗布されたナノインプリントレジストに押し付け、ナノインプリントレジストを力学的に変形または流動させて微細なパターンを精密に転写する技術である。
【０００３】
現在、複雑な回路構造を有する半導体デバイスの形成にナノインプリントを応用することが検討されている。半導体デバイスの回路パターンの形成にナノインプリントが応用された場合には、半導体デバイスの製造コストを大幅に削減することができると期待されている。
【０００４】
半導体デバイスの回路パターンの形成にナノインプリントが応用された例としては、例えば特許文献１が挙げられる。半導体デバイスの回路パターンの線幅の範囲は例えば数十ｎｍ～数ｕｍと広範な範囲にわたる。そして通常、モールドの凹凸パターンは、当該回路パターンに対応した凹凸パターンが形成されたレジスト膜をマスクとして、モールドの基になる基板の表面をエッチングすることにより製造される。したがって、レジスト膜に形成される凹凸パターンの線幅の範囲も当然上記範囲に対応して広範な範囲となる。そこで特許文献１では、上記事情を考慮し、描画パターンの線幅が１００ｎｍ以下である第１描画領域ではスポット電子線描画装置で、線幅が１００ｎｍよりも大きい第２描画領域では可変成形電子線描画装置で、回路パターンに対応した描画パターンをレジスト膜に描画することを開示している。当該特許文献１の方法によれば、第１描画領域のパターンを高い精度で描画することができ、かつ描画処理全体としての処理能力を向上させることができる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００８－２６５０２８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、特許文献１の方法では、スポット電子線描画装置と可変成形電子線描画装置とを切り替える必要があり、それぞれの描画装置で描画する描画パターンの重ね合わせ精度が低い場合には、この切り替え作業に起因して描画パターンが設計からずれてしまうという問題が生じる可能性がある。さらに、場合によっては描画パターンが断線する可能性もある。
【０００７】
本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成において、描画装置の切り替え作業に起因する描画パターンの設計からのずれを防止することを可能とするレジストパターンの形成方法を提供することを目的とするものである。
【０００８】
さらに本発明は、レジストパターンをマスクとしてエッチングするパターン化基板の製造において、当該レジストパターンに対応した凹凸パターンの加工精度を向上させること

を可能とするパターン化基板の製造方法を提供することを目的とするものである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
上記課題を解決するために、本発明に係るレジストパターンの形成方法は、
最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成方法において、
基板上にレジスト膜を形成し、
可変成形電子線によりレジスト膜に描画パターンを描画した後、レジスト膜のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下となるように、レジスト膜にパドル現像を実施することを特徴とするものである。
【００１０】
本明細書において、「最小線幅」とは、パターンレイアウトの中で最小の線幅を意味する。
【００１１】
「レジスト非溶解部」とは、ポジ型レジストの場合、描画用の電子線の影響を全く受けない領域にあるレジスト膜の部分を意味し、ネガ型レジストの場合は、描画用の電子線の影響を受ける領域にあるレジスト膜の部分を意味する。
【００１２】
「膜減り率」とは、レジスト膜のレジスト非溶解部の現像前における厚さに対する、同じ場所の現像後における厚さ差分の割合を意味する。
【００１３】
そして、本発明に係るレジストパターンの形成方法において、パドル現像の現像時間は１５～６０ｓであることが好ましい。
【００１４】
そして、本発明に係るレジストパターンの形成方法において、パドル現像の現像液の希釈濃度は２０～９０％であることが好ましい。
【００１５】
そして、本発明に係るレジストパターンの形成方法において、パドル現像時の温度は２～２０℃であることが好ましい。
【００１６】
そして、本発明に係るレジストパターンの形成方法において、パドル現像の現像液は活性剤を含有しないものであることが好ましい。
【００１７】
そして、本発明に係るレジストパターンの形成方法において、レジストは、下記構造式（１）で表される化合物または下記構造式（２）で表される化合物を含有するものであることが好ましい。
【００１８】
構造式（１）：
【化１】



【００１９】
構造式（１）において、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。Ar_1は、例えば、芳香環基を表す。なお、R_{03}とAr_1とがアルキレン基で

あり、両者が互いに結合することにより、－Ｃ－Ｃ－鎖と共に、５員又は６員環を形成していてもよい。

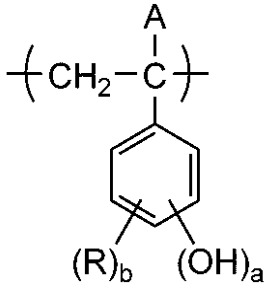
ｎ個のＹは、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Ｙの少なくとも１つは酸の作用により脱離する基を表す。

ｎは、１～４の整数を表し、１～２が好ましく、１がより好ましい。

【００２０】

構造式（２）：

【化２】



【００２１】

構造式（２）中、Ａは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

Ｒは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基又はアルキルスルホニルオキシ基を表し、複数存在する場合は同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

ａは１～３の整数を表す。

ｂは０～（３－ａ）の整数を表す。

【００２２】

さらに、本発明に係るパターン化基板の製造方法は、上記に記載の方法により基板上にレジストパターンを形成し、

レジストパターンが形成されたレジスト膜をマスクとして基板をエッチングすることにより、レジストパターンに対応した凹凸パターンを基板の表面に形成することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【００２３】

本発明に係るレジストパターンの形成方法は、最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成方法において、基板上にレジスト膜を形成し、可変成形電子線によりレジスト膜に描画パターンを描画した後、レジスト膜のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下となるように、レジスト膜にパドル現像を実施するものである。本発明者は、レジスト膜のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下である場合には、裾野領域（電子線の強度プロファイルが裾を引く領域）の電子線により描画されたレジスト膜の部分が現像により完全に除去されることを防止できることを見出した。したがって、本発明に係るレジストパターンの形成方法によれば、最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含む描画パターンを可変成形電子線により描画しても所望の線幅のレジストパターンを形成することができる。この結果、スポット電子線描画装置と可変成形電子線描画装置とを切り替える必要がなく、可変成形電子線描画装置のみで描画パターンを描画することができるため、最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成において、描画装置の切り替え作業に起因する描画パターンの設計からのずれを防止することが可能となる。

【００２４】

また、本発明に係るパターン化基板の製造方法は、上記に記載の方法により基板上にレジストパターンを形成し、レジストパターンが形成されたレジスト膜をマスクとして基板

をエッチングすることにより、レジストパターンに対応した凹凸パターンを基板の表面に形成するものである。したがって、レジスト膜を描画する際、描画装置の切り替え作業に起因する描画パターンの設計からのずれを防止することができる。この結果、レジストパターンをマスクとしてエッチングするパターン化基板の製造において、当該レジストパターンに対応した凹凸パターンの加工精度を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】電子線の強度プロファイルとレジスト膜の描画との関係を説明する概略断面図である。

【図２Ａ】本発明のパターン化基板の製造方法により得られるモールドを示す概略断面図である。

【図２Ｂ】図２Ａにおけるモールドの凹凸パターン領域の一部の断面を示す概略拡大図である。

【図３】現像条件と膜減り率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２６】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明するが、本発明はこれに限られるものではない。なお、視認しやすくするため、図面中の各構成要素の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。

【００２７】

「レジストパターンの形成方法」

まず、レジストパターン（レジストからなる凹凸パターン）の形成方法の実施形態について説明する。図１は、電子線の強度プロファイルとレジスト膜の描画との関係を説明する概略断面図である。

【００２８】

本実施形態のレジストパターン形成方法は、基板上にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、可変成形電子線によりレジスト膜に最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含む描画パターンを描画し、その後、レジスト膜のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下となるようにレジスト膜にパドル現像を実施するものである。

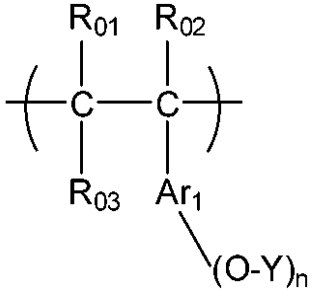
【００２９】

基板３は、表面に凹凸パターンが形成されるパターン化基板の基となる基板である。基板３は、後述するパターン化基板の製造方法によりパターン化されてパターン化基板となる。基板３は、その形状、構造、大きさ、材質等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。基板３の凹凸パターン形成面が、レジストが塗布される面となる。例えば基板３は、６インチシリコンウエハでもよく、６０２５マスクブランクスであってもよい。構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。材質としては、基板材料として公知のものの中から、適宜選択することができ、例えば、シリコン、ニッケル、アルミニウム等の金属材料、石英等のガラス材料、および樹脂などが挙げられる。これらの基板材料は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。基板３の厚さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

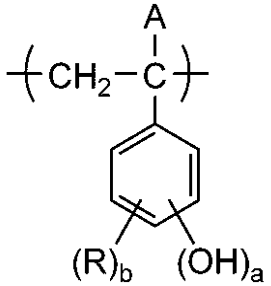
【００３０】

基板３はそのレジストが塗布される面に１層以上のマスク層を有することが好ましい。この場合基板３は、図１に示されるように、支持基板３ａおよびマスク層３ｂから構成される。マスク層３ｂは、後述するように支持基板３ａがエッチングされる際のマスクとして機能する。マスク層３ｂの材料は、支持基板３ａに対するマスク層３ｂのエッチング選択比が小さくなるような材料から選択される。マスク層３ｂの材料は、特にクロム、タングステン、チタン、ニッケル、銀、白金、金などの金属材料、および酸化クロム、酸化タングステン、酸化チタンなどの金属酸化物材料が好ましい。さらにマスク層３ｂは、クロムおよび／または酸化クロムを含有する層を少なくとも１層有することが好ましい。

【００３１】
また、基板３の表面は、レジストとの接着性を高めるために、シランカップリング剤やＨＭＤＳ（ヘキサメチルジンラザン）等により表面処理が施されてもよい。
【００３２】
レジスト膜２は、電子線の照射により現像液に可溶となる化学増幅型レジストから構成される。レジスト膜２は、例えば基板３上にレジスト液をスピンコートする等により形成される。上記のようなレジストは、特に限定されるものではないが、特に、富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製ＰＲＬ００９（商品名）、下記構造式（１）で表される化合物および下記構造式（２）で表される化合物等を含有する樹脂を好適に用いることができる。
【００３３】
構造式（１）：
【化３】



【００３４】
構造式（１）において、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。Ar_1は、例えば、芳香環基を表す。なお、R_{03}とAr_1とがアルキレン基であり、両者が互いに結合することにより、－Ｃ－Ｃ－鎖と共に、５員又は６員環を形成していてもよい。ｎ個のＹは、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Ｙの少なくとも１つは酸の作用により脱離する基を表す。ｎは、１～４の整数を表し、１～２が好ましく、１がより好ましい。
【００３５】
構造式（２）：
【化４】



【００３６】
構造式（２）において、Ａは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。Ｒは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基又はアルキルスルホニルオキシ基を表し、複数存在する場合は同じでも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。ａは１～３の整数を表す。ｂは０～（３－ａ）の整数を表す。
【００３７】
描画パターンの描画は可変成形電子線描画装置を用いて実施する。可変成形電子線描画装置は、電子銃（エミッタ）から発せられる電子線を成形アパーチャーと呼ばれる矩形の

穴を透過させることにより電子線形状を矩形に変え、ｘ－ｙステージの移動に同期させながら矩形状の電子線を連続照射してパターン描画を行う装置である。可変成形電子線描画装置では、成形アパーチャーの穴の透過面積を変更することにより様々な形状の電子線照射範囲の調整が可能である。可変成形電子線描画装置は、スポット電子線描画装置に比べ描画の処理能力がおよそ１００倍と非常に高いため、可変成形電子線描画装置のみを用いて描画処理を実施することにより描画処理全体としての処理能力を大幅に向上させることができる。レジスト膜は、描画パターンの各地点における線幅の設計通りの幅に合わせて成形された電子線によって描画される。このような可変成形電子線描画装置としては、例えば株式会社ニューフレアテクノロジー社製のＥＢＭ－６０００という描画装置を使用することができる。

【００３８】

レジストの現像はパドル現像により実施する。このパドル現像は、基板上のレジスト膜の表面に現像液を供給し、その表面張力を利用して現像液でレジスト膜の表面全体を覆った後、現像液の供給を停止し、当該基板を静止させて、または現像液がレジスト膜から飛散しない程度の低速度で当該基板を回転させながら、レジスト膜の現像処理を行う方法である。なおパドル現像後、純水等でリンス処理を施すことにより現像液は除去される。また、上記パドル現像において、現像液の供給は複数回行ってもよい。具体的には、現像液がレジスト膜の表面全体を覆うように当該表面上で現像液の供給手段の１回目の走査を実施し、その後所定の時間経過した後に同様に２回目の走査を実施するようにしてもよい。ここで、走査回数は特に限定されない。パドル現像は、（１）現像液の使用量を少なくすることができる、（２）現像欠陥を抑制できるため、浸漬法に比べて現像のコストおよび性能劣化を抑制することが可能になる、等の利点を有する。このようなパドル現像装置としては、例えばＨａｍａＴｅｃｈ社製のＭａｓｋＴｒａｃｋという現像装置を使用することができる。

【００３９】

本発明では、レジスト膜のレジスト非溶解部の現像における膜減り率が２０％以下となるようにパドル現像を実施する。この膜減り率とは、前述したように、レジスト膜のレジスト非溶解部の現像前における厚さに対する、同じ場所の現像後における厚さ差分の割合を意味する。つまり、レジスト膜のレジスト非溶解部の現像前における厚さをＡ、同じ場所のレジスト非溶解部の現像後における厚さをＢとしたとき、上記膜減り率は（Ａ－Ｂ）／Ａで表される。

【００４０】

膜減り率は、パドル現像における条件を適宜調整することにより調整される。パドル現像における条件とは、例えば現像時間（レジストを現像液に暴露する時間）、現像液の濃度および現像液中の活性剤の有無、現像時の液温度、並びに現像液を供給する供給手段の走査回数等である。膜減り率が低下する方向に調整したい場合には、例えば現像時間を短縮し、現像液の濃度を低くし、現像液中の活性剤を使用せず、現像時の温度を下げ、または現像液を供給する走査回数を減らす等の調整を行う。例えば、現像液として水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）２．３８％アルカリ現像液を使用する場合には、東京応化工業社製の活性剤入りの現像液ＮＭＤ－Ｗよりも活性剤なしの現像液ＮＭＤ－３を使用することが好ましく、現像時間は１５～６０ｓであることが好ましく、現像液の希釈濃度は２０～９０％であることが好ましく、パドル現像時の現像液温度は２～２０℃であることが好ましい。また、現像液を供給する供給手段の走査回数は、後述するように現像液を静的な状態に維持しながら現像することが好ましいため、１回または２回であることが好ましい。

【００４１】

以下、本発明の作用を説明する。

【００４２】

可変成形電子線ＥＢは、成型アパーチャーによって矩形状に成形されるが、電子線ＥＢの強度プロファイルは矩形状の外側の領域に若干の裾野を有している（図１）。したがっ

て、レジスト膜２は、強度プロファイルが比較的均一な成形領域Ｒａの電子線ＥＢａと裾野領域Ｒｂの電子線ＥＢｂとにより描画される。通常、成形領域Ｒａの幅が描画パターンの線幅に合わせて設計されるため、成形領域Ｒａの電子線ＥＢａによって描画されたレジスト膜２の部分２ａが描画パターンの所望の線幅となる。そのため、可変成形電子線ＥＢを使用して設計通りの描画パターンを得るためには、裾野領域Ｒｂの電子線ＥＢｂによって描画されたレジスト膜２の部分２ｂを残すように現像することが重要となる。

【００４３】

そこで、本発明者は、鋭意検討を行った結果、レジスト膜２のレジスト非溶解部２ｃの膜減り率が現像の進行度合いを表す指標として有効であることを見出した。そして、その膜減り率が２０％以下となるように現像を行えば、レジスト膜２の裾野領域Ｒｂの電子線ＥＢｂによって描画された部分２ｂが現像により完全に除去されることを防止できることが確認された。なお、実際にパドル現像を実施する場合には、予め描画されていないレジスト膜を用いて膜減り率と現像条件との関係を取得しておく。

【００４４】

以上より、本発明に係るレジストパターンの形成方法によれば、最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含む描画パターンを可変成形電子線により描画しても所望の線幅のレジストパターンを形成することができる。この結果、スポット電子線描画装置と可変成形電子線描画装置とを切り替える必要がなく、可変成形電子線描画装置のみで描画パターンを描画することができるため、最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成において、描画装置の切り替え作業に起因する描画パターンの設計からのずれを防止することが可能となる。

【００４５】

さらに、本発明に係るレジストパターンの形成方法によれば、描画処理の処理能力の高い可変成形電子線描画装置で描画するから、描画処理全体としての処理能力も特許文献１の方法に比してより向上させることができる。

【００４６】

「パターン化基板の製造方法」

次に、本発明のパターン化基板の製造方法の実施形態について説明する。本実施形態では、前述したレジストパターンの形成方法を用いてパターン化基板の製造を行う。

【００４７】

まず、前述したレジストパターンの形成方法を用いて、所定の凹凸パターンが形成されたレジスト膜を基板上に形成する。次に、パターン形成されたレジスト膜をマスクにして基板のエッチングを行い、レジスト膜に形成された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを基板上に形成して、所定の凹凸パターンを表面に有するパターン化基板を得る。例えば、パターン化基板は、それ自身がナノインプリント用のモールドとして使用されたり、そのようなモールドを製造するための原盤として使用されたりする。

【００４８】

一方、基板３が積層構造を有しており表面上にマスク層３ｂを含む場合には、前述したレジストパターンの形成方法を用いて、所定の凹凸パターンが形成されたレジスト膜２をマスク層３ｂ付きの基板３上に形成する。次に、レジスト膜２をマスクにしてドライエッチングを行い、レジスト膜２に形成された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを当該マスク層３ｂに形成し、そのマスク層３ｂをエッチストップ層にして基板３にさらにドライエッチングを行い、凹凸パターンを基板３上に形成して、所定の凹凸パターンを表面に有するパターン化基板を得る。

【００４９】

ドライエッチングとしては、基板に凹凸パターンを形成できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）、イオンミリング法、スパッタエッチング、などが挙げられる。これらの中でも、反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）、イオンミリング法が特に好ましい。

【００５０】

ＲＩＥのエッチャントとしては、フッ素系ガスや塩素系ガスを用いることができる。

【００５１】

以上のように、本発明に係るパターン化基板の製造方法によれば、レジストを描画する際、描画装置の切り替え作業に起因する描画パターンの設計からのずれを防止することができる。この結果、レジストパターンをマスクとしてエッチングするパターン化基板の製造において、当該レジストパターンに対応した凹凸パターンの加工精度を向上させることが可能となる。

【００５２】

上記のような製造方法により得られるモールド１は、例えば図２Ａおよび図２Ｂに示すように、支持部１２と、支持部１２の表面上に形成された微細な凹凸パターン１３とから構成される。

【００５３】

支持部１２の材料は、例えばシリコン、ニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、タンタルおよびタングステン等の金属材料、並びにそれらの酸化物、窒化物および炭化物とすることができる。具体的には、支持部１２の材料としては、酸化シリコン、酸化アルミニウム、石英ガラス、パイレックス（登録商標）ガラスおよびソーダガラス等を挙げることができる。

【００５４】

凹凸パターン１３の形状は、特に限定されず、ナノインプリントの用途に応じて適宜選択される。例えば典型的なパターンとして図２Ａおよび図２Ｂに示すようなライン＆スペースパターンである。そして、ライン＆スペースパターンの凸部の長さ、凸部の幅Ｗ１、凸部同士の間隔Ｗ２および凹部底面からの凸部の高さ（凹部の深さ）Ｈは適宜設定される。例えば、凸部の幅Ｗ１は１０～１００ｎｍ、より好ましくは２０～７０ｎｍであり、凸部同士の間隔Ｗ２は１０～５００ｎｍ、より好ましくは２０～１００ｎｍであり、凸部の高さＨは１０～５００ｎｍ、より好ましくは３０～１００ｎｍである。また、凹凸パターン１３の形状は、その他、矩形、円および楕円等の断面を有するドットが配列したような形状でもよい。

【実施例】

【００５５】

本発明のレジストパターンの形成方法の実施例を以下に示す。

【００５６】

＜現像条件と膜減り率の関係＞

まず、現像条件を変えて、レジストが上記構造式（１）で表される化合物Ａである場合の膜減り率を算出した。図３は現像条件と膜減り率との関係を示すグラフである。当該グラフ中、項目「パドル現像（４回）」は、現像手法がパドル現像であって現像液の供給回数が４回のものであり、現像液が活性剤入りのＴＭＡＨ２．３８％であり、現像液の温度が２３℃である場合のデータである。項目「パドル現像（２回）」は、現像手法がパドル現像であって現像液の供給回数が２回のものであり、現像液が活性剤入りのＴＭＡＨ２．３８％であり、現像液の温度が２３℃である場合のデータである。項目「パドル現像（１回）」は、現像手法がパドル現像であって現像液の供給回数が１回のものであり、現像液が活性剤入りのＴＭＡＨ２．３８％であり、現像液の温度が２３℃である場合のデータである。項目「ＮＭＤ－３」は、現像手法がパドル現像であって現像液の供給回数が１回のものであり、現像液が活性剤無しのＴＭＡＨ２．３８％であり、現像液の温度が２３℃である場合のデータである。項目「１０℃」は、現像手法がパドル現像であって現像液の供給回数が１回のものであり、現像液が活性剤入りのＴＭＡＨ２．３８％であり、現像液の温度が１０℃である場合のデータである。項目「１：１希釈」は、現像手法がパドル現像であって現像液の供給回数が１回のものであり、現像液が、活性剤入りのＴＭＡＨ２．３８％の現像液と純水のリンス液を等量で混合した希釈現像液であり、現像液の温度が２３℃である場合のデータである。

【００５７】

＜実施例１＞
基板上にレジストを塗布し、可変成形電子線（ＶＳＢ）を使用して所定のライン＆スペースパターンを描画し、その後レジスト膜を現像した。そして、当該条件でどこまでの解像度（実用的に好ましいパターンが形成できた時のライン＆スペースパターンの最小線幅）が得られるのかを検討した。本実施例において、レジストは上記構造式（１）で表される化合物Ａ、現像液は活性剤入りのＴＭＡＨ２．３８％、現像手法は現像液の供給回数が１回のパドル現像、現像液の温度は２３℃、現像時間は３０ｓｅｃである。
【００５８】
＜実施例２＞
現像時間が１５ｓｅｃである点以外は実施例１と同様である。
【００５９】
＜実施例３＞
現像液が活性剤を含有しない点以外は実施例２と同様である。
【００６０】
＜実施例４＞
現像液の温度が１０℃である点以外は実施例２と同様である。
【００６１】
＜実施例５＞
現像液におけるＴＭＡＨの濃度が１．１９％でありかつ現像時間が３０ｓｅｃである点以外は実施例２と同様である。
【００６２】
＜比較例１＞
パドル現像における現像液の供給回数が４回でありかつ現像時間が６０ｓｅｃである点以外は実施例１と同様である。
【００６３】
＜比較例２＞
現像手法がスプレー現像である点以外は比較例１と同様である。
【００６４】
＜比較例３＞
レジストが前述したＰＲＬ００９である点以外は比較例２と同様である。
【００６５】
＜結果＞
下記表１は、上記実施例１から５および比較例１から３の現像条件および解像度を示す。この結果、レジスト膜のレジスト非溶解部の膜減り率が２０％以下となる現像条件の場合には、可変成形電子線のみで最小線幅が１００ｎｍ以下のレイアウトを含むレジストパターンの形成が可能であることが確認された。

【表１】

	レジスト種	描画方法	現像条件				解像度
			活性剤有TMAH2.38%	パドル現像 1回走査	23°C	30sec	53nm
実施例1	Resist A	VSB					
			活性剤有TMAH2.38%	パドル現像 1回走査	23°C	15sec	33nm
実施例2	Resist A	VSB					
			活性剤無TMAH2.38%	パドル現像 1回走査	23°C	15sec	29nm
実施例3	Resist A	VSB					
			活性剤有TMAH2.38%	パドル現像 1回走査	10°C	15sec	26nm
実施例4	Resist A	VSB					
			活性剤有TMAH1.19%	パドル現像 1回走査	23°C	30sec	26nm
実施例5	Resist A	VSB					
			活性剤有TMAH2.38%	パドル現像 4回走査	23°C	60sec	112nm
比較例1	Resist A	VSB					
			活性剤有TMAH2.38%	スプレー現像	23°C	60sec	101nm
比較例2	Resist A	VSB					
			活性剤有TMAH2.38%	スプレー現像	23°C	60sec	118nm
比較例3	PRL009	VSB					

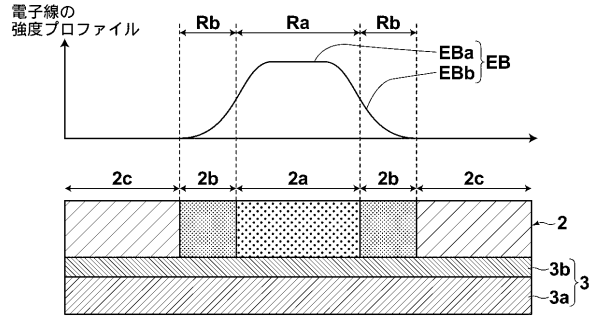
【符号の説明】

【００６６】

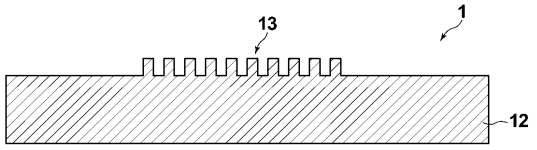
１　　モールド
２　　レジスト膜
２ａ　レジスト膜の成形領域の電子線によって描画された部分
２ｂ　レジスト膜の裾野領域の電子線によって描画された部分
２ｃ　レジスト膜の描画されないポジレジストのレジスト非溶解部
３　　基板
３ａ　支持基板
３ｂ　マスク層
１２　支持部
１３　凹凸パターン
ＥＢ　電子線
ＥＢａ 成形領域の電子線
ＥＢｂ 裾野領域の電子線
Ｒａ　成形領域

Ｒｂ　裾野領域

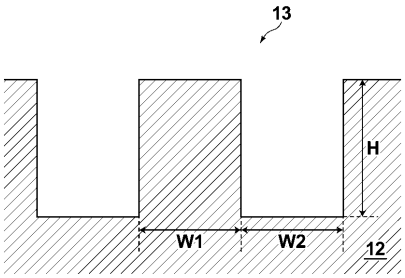
【図１】



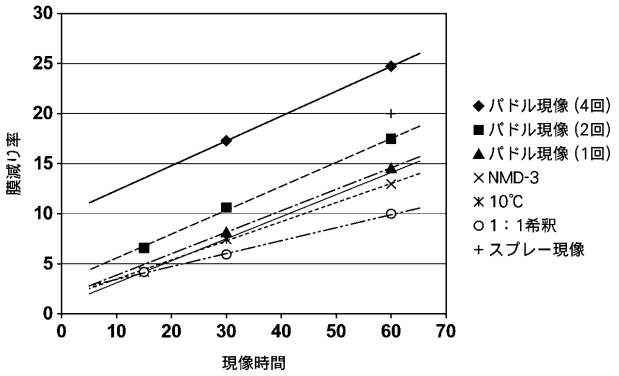
【図２Ａ】



【図２Ｂ】



【図３】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2H097 CA16
5F046 AA28 LA13 LA14
5F146 AA28 LA13 LA14