



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201335971 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102102526

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/027 (2006.01)*

G03F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/23 日本

2012-010975

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：林和幸 HAYASHI, KAZUYUKI (JP)；前重和伸 MAESHIGE, KAZUNOBU (JP)；
岩橋康臣 IWAHASHI, YASUTOMI (JP)

(74)代理人：陳長文

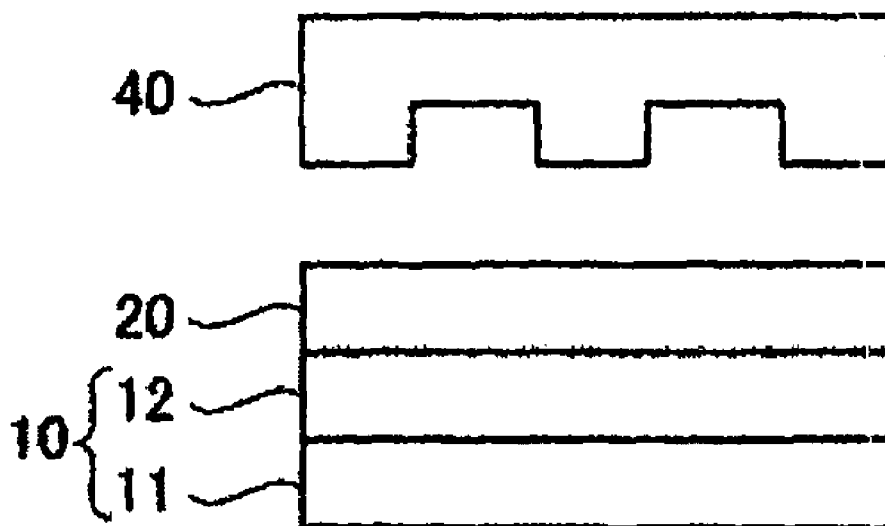
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 31 頁

(54)名稱

奈米壓印模具用基底、奈米壓印模具及其製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種奈米壓印模具用基底，其係包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層者，且上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且 Cr 之含有率為 45~95at%，N 之含有率為 5~55at%，Cr 及 N 之合計含有率為 95at%以上，該硬式遮罩層之膜厚為 1.5nm 以上且未達 5nm。



10：奈米壓印模具用
基底

11：玻璃基板

12：硬式遮罩層

20：抗蝕劑

40：原模



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201335971 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102102526

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/027 (2006.01)*

G03F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/23 日本

2012-010975

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：林和幸 HAYASHI, KAZUYUKI (JP)；前重和伸 MAESHIGE, KAZUNOBU (JP)；
岩橋康臣 IWAHASHI, YASUTOMI (JP)

(74)代理人：陳長文

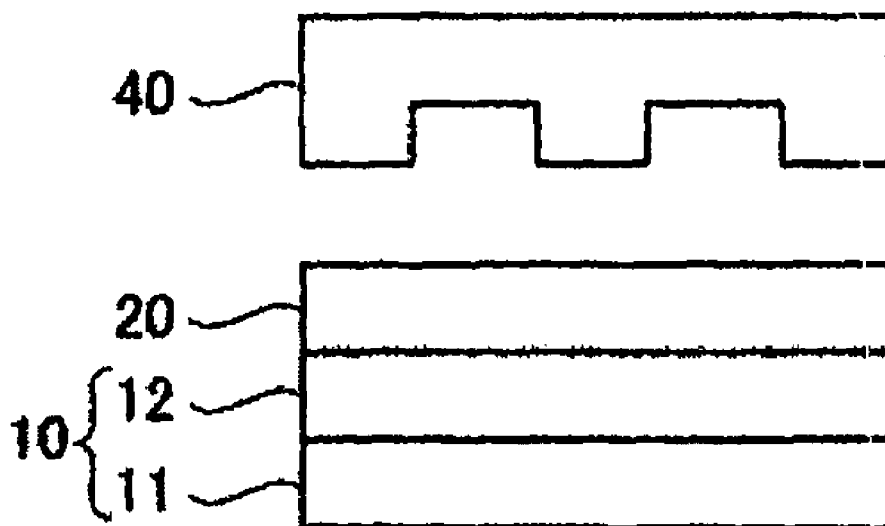
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 31 頁

(54)名稱

奈米壓印模具用基底、奈米壓印模具及其製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種奈米壓印模具用基底，其係包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層者，且上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且 Cr 之含有率為 45~95at%，N 之含有率為 5~55at%，Cr 及 N 之合計含有率為 95at%以上，該硬式遮罩層之膜厚為 1.5nm 以上且未達 5nm。



10：奈米壓印模具用
基底

11：玻璃基板

12：硬式遮罩層

20：抗蝕劑

40：原模

發明摘要

※ 申請案號： 102102526

※ 申請日： 102.1.23

※IPC 分類：H01L^{21/627} (2006.01)

G03F^{7/70} (2006.01)

【發明名稱】

奈米壓印模具用基底、奈米壓印模具及其製造方法

【中文】

本發明係關於一種奈米壓印模具用基底，其係包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層者，且上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且Cr之含有率為45~95 at%，N之含有率為5~55 at%，Cr及N之合計含有率為95 at%以上，該硬式遮罩層之膜厚為1.5 nm以上且未達5 nm。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1(a) ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|-----------|
| 10 | 奈米壓印模具用基底 |
| 11 | 玻璃基板 |
| 12 | 硬式遮罩層 |
| 20 | 抗蝕劑 |
| 40 | 原模 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

奈米壓印模具用基底、奈米壓印模具及其製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種用於製造半導體製造等中所使用之奈米壓印模具之奈米壓印模具用基底、使用該奈米壓印模具用基底而製作之奈米壓印模具、及其製造方法。

【先前技術】

先前，於半導體產業中，作為於Si基板等上形成包含微細之圖案之積體電路時所需之微細圖案之轉印技術，使用利用可見光或紫外光之光微影法。然而，於光微影法之情形時，圖案之解析極限為曝光波長之1/2左右，據說即便使用液浸法亦為曝光波長之1/4左右，推測即便使用ArF雷射(193 nm)之液浸法圖案之解析極限亦以45 nm左右為極限。近年來，半導體裝置之微細化正在加速，作為圖案之解析極限為45 nm以後之曝光技術，亦在進行作為使用較ArF雷射波長更短之EUV(Extreme Ultraviolet，遠紫外)光之曝光技術之EUV微影之開發。

另一方面，作為於Si基板等上轉印微細之圖案之方法，近年來，正在進行奈米壓印技術之開發。奈米壓印技術係使被稱作模具之形成有微細圖案之玻璃基板直接密接於塗佈有抗蝕劑之Si基板等上，而轉印微細圖案之技術(參照專利文獻1)。該奈米壓印技術與上述ArF之液浸法或EUV微影相比較，用於微細圖案之轉印之構件之製作、或曝光裝置所花費之費用較經濟，因此作為下一代之微影技術而被寄予厚望。再者，用於微細圖案之轉印之構件於ArF之液浸法之情形時係指透過型遮罩，於EUV微影之情形時係指反射型遮罩，於奈米壓印技術

之情形時係指模具(奈米壓印模具)。

然而，上述奈米壓印技術係將模具直接擠壓於Si基板等上之轉印方式，爲了等倍之圖案轉印，於形成有微細圖案之模具之製作中半導體電路圖案所要求之精度成爲必需。

上述奈米壓印模具係藉由在玻璃基板上形成微細圖案而製作。參照圖2說明先前之奈米壓印模具製作程序。

如圖2(a)所示，於玻璃基板11上塗佈抗蝕劑20之後，將表面形成有微細圖案之原模40按壓於抗蝕劑20上，如圖2(b)所示，使形成於原模40上之微細圖案轉印於抗蝕劑20上。若於該狀態下使抗蝕劑20熱硬化或光硬化之後，卸除原模40，則如圖2(c)、(d)所示，成爲於玻璃基板11上形成由抗蝕劑20產生之微細圖案之狀態。其次，若將形成有微細圖案之抗蝕劑20作爲遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻製程而蝕刻玻璃基板11，則如圖2(e)所示，於玻璃基板11上形成微細圖案。其次，若使用酸溶液或鹼性溶液除去抗蝕劑20，則獲得如圖2(f)所示之於玻璃基板11上形成有微細圖案之奈米壓印模具30。

如上所述，於奈米壓印模具之製作中，必需半導體電路圖案所要求之精度，但於圖2(a)~(f)所示之使用抗蝕劑作爲利用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之遮罩之製程之情形時，抗蝕劑相對於氟系氣體之蝕刻耐性較低，因此，於使用氟系氣體實施乾式蝕刻時，由下述式表示之抗蝕劑與玻璃基板之蝕刻選擇比並不充分。因此，必需使抗蝕劑之膜厚變厚(約200~300 nm)，因此無法獲得充分之解析度(參照專利文獻2)。

(蝕刻選擇比)

$$= (\text{玻璃基板之蝕刻速度}) / (\text{抗蝕劑之蝕刻速度})$$

於專利文獻2中，藉由使用包含相對於基板之蝕刻選擇比較高之材料之硬式遮罩層來代替抗蝕劑，而使遮罩(硬式遮罩層)之厚度變

小，而獲得充分之解析度。於專利文獻2中，作為相對於玻璃基板(石英基板)之硬式遮罩層，較佳為包含鉻之層(Cr膜)。

又，於專利文獻3中，揭示有成為使用於基層上積層有極薄膜及抗蝕劑膜之遮罩基底之奈米壓印等圖案轉印法之母模之模板之製造方法。於專利文獻3中，記載有如下者：將該極薄膜之膜厚設定為於蝕刻基層時能夠作為遮罩而發揮功能，且將形成有圖案之該極薄膜作為遮罩來蝕刻該基層而形成三維圖案之最小限度之厚度。具體而言，設定為5 nm~40 nm之範圍。

先前技術文獻

專利文獻

[專利文獻1]：日本專利特表2007-521645號

[專利文獻2]：日本專利特開2010-219456號

[專利文獻3]：日本專利第4619043號說明書

【發明內容】

發明所欲解決之問題

然而，可明確，於如專利文獻2所記載般形成Cr膜作為硬式遮罩層之情形時，膜之拉伸應力較大，因此，與玻璃基板之密接性較差。若硬式遮罩層與玻璃基板之密接性較差，則有於製作奈米壓印模具時，硬式遮罩層自玻璃基板剝離之虞，因此，有不發揮作為使用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之遮罩之功能之虞。

又，若膜之拉伸應力較大，則有於硬式遮罩層中產生針孔之虞。若於硬式遮罩層中產生針孔，則成為所製造出之奈米壓印模具用基底之缺點，因此成為問題。

進而，即便於使用硬式遮罩層之情形時，隨著今後圖案微細化，亦必需使硬式遮罩層更薄。例如，認為於圖案尺寸為20 nm以下之情形時，必需使硬式遮罩層之厚度小於5 nm，若為專利文獻3所記

載之奈米壓印用模板則無法應對。

於使硬式遮罩層變薄之情形時，爲了於硬式遮罩之微細圖案中獲得特定之尺寸精度，必需使與玻璃基板之蝕刻選擇比較高。例如，於假定在玻璃基板上形成100 nm之深度之圖案之情形時，於玻璃基板與硬式遮罩層之蝕刻選擇比爲5之情形時，作爲硬式遮罩層必需爲20 nm，與此相對，於玻璃基板與硬式遮罩層之蝕刻選擇比爲30之情形時，能夠將硬式遮罩層薄膜化爲3.3 nm左右。於專利文獻3之情形時，若爲實施例2中構成石英基板之 SiO_2 與作爲極薄膜而形成之氮化鉻膜之乾式蝕刻選擇比設爲約20：1之該蝕刻選擇比，則只能將硬式遮罩層薄膜化爲5 nm。

爲了解決上述先前技術之問題，本發明之目的在於提供一種於實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時與玻璃基板之蝕刻選擇比足夠高，具有能夠薄膜化之特性，且與玻璃基板之密接性較高之具有硬式遮罩層之奈米壓印模具用基底、使用該奈米壓印模具用基底而製作之奈米壓印模具、及其製造方法。

解決問題之技術手段

本發明者等人爲了解決上述課題而銳意研究，結果發現了藉由製成以特定之比率含有Cr及N之膜(CrN膜)，可獲得一種於實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時與玻璃基板之蝕刻選擇比足夠高，且與玻璃基板之密接性優異之硬式遮罩層。

本發明係基於上述見解而完成者，提供一種奈米壓印模具用基底，其包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層，且

上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且Cr之含有率爲45~95 at%，N之含有率爲5~55 at%，Cr及N之合計含有率爲95 at%以上，該硬式遮罩層之膜厚爲1.5 nm以上且未達5 nm。

於本發明之奈米壓印模具用基底中，較佳爲，上述硬式遮罩層

進而含有氫(H)，且

上述硬式遮罩層中之Cr及N之合計含有率為95~99.9 at%，H之含有率為0.1~5 at%。

於本發明之奈米壓印模具用基底中，較佳為，上述硬式遮罩層之結晶狀態為非晶質。

本發明之奈米壓印模具用基底較佳為，於上述硬式遮罩層中，由(玻璃基板之蝕刻速度)/(硬式遮罩層之蝕刻速度)表示之蝕刻選擇比為30以上。

於本發明之奈米壓印模具用基底中，較佳為，上述玻璃基板為不含有摻雜劑、或者含有摻雜劑之石英玻璃製。

又，本發明提供一種使用本發明之奈米壓印模具用基底而製作之奈米壓印模具。

又，本發明提供一種奈米壓印模具用基底之製造方法，其係製造包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層之奈米壓印模具用基底之方法，且

上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且Cr之含有率為45~95 at%，N之含有率為5~55 at%，Cr及N之合計含有率為95 at%以上，且

藉由在包含氬氣(Ar)及氮氣(N)之惰性氣體環境中進行使用Cr靶之濺鍍法，而於上述玻璃基板上形成上述硬式遮罩層。

又，本發明提供一種奈米壓印模具之製造方法，其係使用本發明之奈米壓印模具用遮罩基底而製造奈米壓印模具之方法，且包括如下步驟：藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻處理對上述奈米壓印模具用遮罩基底之上述硬式遮罩層進行蝕刻加工而於上述硬式遮罩層上形成圖案；及將形成於該硬式遮罩層上之圖案作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻處理對上述玻璃基板進行蝕刻加工。

又，本發明提供一種奈米壓印模具，其係藉由本發明之奈米壓

印模具之製造方法而製造。

發明之效果

本發明之壓印模具用基底係藉由使用以特定之比率含有Cr及N之膜作為於玻璃基板上形成微細圖案時之硬式遮罩層，而與玻璃基板之密接性優異，且於實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時與玻璃基板之蝕刻選擇比足夠高。因此，期待可使硬式遮罩層薄膜化，且能夠製作更高解析度之奈米壓印模具。

【圖式簡單說明】

圖1(a)~(f)係表示使用本發明之奈米壓印模具用基底製作奈米壓印模具之程序之圖。

圖2(a)~(f)係表示使用先前之奈米壓印模具用基底製作奈米壓印模具之程序之圖。

【實施方式】

以下，對本發明之奈米壓印模具用基底進行說明。

本發明之奈米壓印模具用基底包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層。以下對本發明之奈米壓印模具用基底之各個構成進行說明。

<玻璃基板>

要求玻璃基板滿足作為奈米壓印模具用基板之特性。

於微細圖案轉印時，若因溫度變化而奈米壓印模具形狀變化，則所轉印之微細圖案之位置精度降低。因此，要求奈米壓印模具用玻璃基板於微細圖案轉印時，因溫度變化引起之形狀變化較少。為了達成該情況，要求玻璃基板於微細圖案轉印時之溫度區中，熱膨脹係數較低。

具體而言，20~35℃中之熱膨脹係數較佳為 $0\pm 6\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0\pm 5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

要求奈米壓印模具用基板之形成微細圖案之面之平滑性及平坦度優異。具體而言，較佳為具有表面粗糙度(rms)為0.15 nm以下之平滑之表面、及500 nm以下之平坦度。又，較佳為與形成微細圖案之面相反之面之平坦度亦優異，且較佳為具有3 μm以下之平坦度。

又，要求對於在奈米壓印模具製作時所實施之清洗等中所使用之清洗液之耐性優異。進而，於對塗佈於Si基板上之抗蝕劑轉印圖案時，例如使用波長300~400 nm之光而使光硬化，因此，必需相對於上述波長具有某種程度之透過性。具體而言，較佳為相對於波長300~400 nm之光具有60%以上之透過率。

作為滿足上述特性之玻璃基板，較佳地例示石英玻璃。作為石英玻璃，除不含有摻雜劑之石英玻璃以外，亦可使用為降低熱膨脹係數而含有TiO₂等摻雜劑之石英玻璃。

其中，較佳為含有TiO₂作為摻雜劑之石英玻璃(以下，稱為「SiO₂-TiO₂系玻璃」)。SiO₂-TiO₂系玻璃中之TiO₂之濃度較佳為3~10 wt%。

玻璃基板之大小或厚度等係根據奈米壓印模具(奈米壓印模具用基底)之設計值等而適當決定。於之後所示之實施例中，使用外形6英吋(152 mm)見方、厚度0.25英吋(6.3 mm)之SiO₂-TiO₂系玻璃。

<硬式遮罩層>

要求形成於玻璃基板上之硬式遮罩層於實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時與玻璃基板之蝕刻選擇比較高。

又，要求硬式遮罩層與玻璃基板之密接性優異。

又，於以下述之程序製作奈米壓印模具時，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻製程而蝕刻硬式遮罩層，因此，要求硬式遮罩層於實施使用氟系氣體之蝕刻時蝕刻速度較高。

又，於以下述之程序製作奈米壓印模具時，為了使形成於硬式

遮罩層上之圖案之尺寸精度提昇，較佳為硬式遮罩層表面之平滑性優異。

為了滿足上述要求，本發明中之硬式遮罩層係按以下所述之特定之比率含有鉻(Cr)及氮(N)。

本發明中之硬式遮罩層之Cr之含有率為45~95 at%。

若Cr之含有率未達45 at%，則硬式遮罩層之膜應力(壓縮應力)變大，而相對於玻璃基板之密接性降低。又，由於成為結晶構造之膜，因此硬式遮罩層表面之平滑性降低。

另一方面，若Cr之含有率超過95 at%，則硬式遮罩層之膜應力(拉伸應力)變大，相對於玻璃基板之密接性降低。又，由於成為結晶構造之膜，因此硬式遮罩層表面之平滑性降低。

Cr之含有率較佳為50~95 at%，更佳為50~90 at%，進而較佳為55~90 at%。

本發明中之硬式遮罩層之N之含有率為5~55 at%。

若N之含有率未達5 at%，則硬式遮罩層之膜應力(拉伸應力)變大，相對於玻璃基板之密接性降低。又，由於成為結晶構造之膜，因此，硬式遮罩層表面之平滑性降低。

另一方面，若N之含有率超過55 at%，則硬式遮罩層之膜應力(壓縮應力)變大，相對於玻璃基板之密接性降低。又，由於成為結晶構造之膜，因此硬式遮罩層表面之平滑性降低。

N之含有率較佳為5~50 at%，更佳為10~50 at%，進而較佳為10~45 at%。

本發明中之硬式遮罩層之Cr及N之合計含有率為95 at%以上。於Cr及N之合計含有率未達95 at%之情形時，無法確保與玻璃基板之充分之蝕刻選擇比而產生膜結晶化等問題。

本發明中之硬式遮罩層只要Cr及N之合計含有率成為95 at%以

上，則亦可含有不會對硬式遮罩層產生不良影響之其他元素。作為此種其他元素之具體例，可例示氫(H)、氧(O)。再者，於本發明中之硬式遮罩層含有此種其他元素之情形時，例如可將上述硬式遮罩層中之Cr及N之合計含有率設為95~99.9 at%，將其他元素(H等)之含有率設為0.1~5 at%。

例如，於含有氫之情形時，可獲得「可抑制結晶性」、及「可降低表面粗糙度」等效果。

本發明中之硬式遮罩層為上述之構成，藉此於實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時，與玻璃基板之蝕刻選擇比較高。

具體而言，較佳為根據下述式求出之蝕刻選擇比為30以上。

(蝕刻選擇比)

$$= (\text{玻璃基板之蝕刻速度}) / (\text{硬式遮罩層之蝕刻速度})$$

蝕刻選擇比較佳為35以上，更佳為40以上，進而較佳為45以上。

又，本發明中之硬式遮罩層為上述之構成，由此膜應力變低，相對於玻璃基板之密接性優異。

硬式遮罩層之膜應力根據該硬式遮罩層之膜厚而不同，但於在下述之膜厚之較佳之範圍內之情形時，膜應力之絕對值較佳為成為200 MPa以下，更佳為成為175 MPa以下，進而較佳為成為150 MPa以下。

本發明中之硬式遮罩層為上述之構成，由此其結晶狀態容易變為非晶質，而較佳。再者，於本說明書中，於稱作「結晶狀態為非晶質」之情形時，除成為完全不具有結晶構造之非晶質構造以外，亦包含微結晶構造者。

硬式遮罩層為非晶質構造之膜或微晶構造之膜，由此硬式遮罩層表面之平滑性提昇。具體而言，硬式遮罩層之表面粗糙度(rms)例

如成爲0.5 nm以下。

此處，硬式遮罩層之表面粗糙度可使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)而測定。

若硬式遮罩層之表面粗糙度較大，則有於以下述之程序製作奈米壓印模具時，於使用氟系氣體之硬式遮罩層之乾式蝕刻時因線邊緣粗糙度之影響，形成於硬式遮罩層上之圖案之尺寸精度變差之虞。若形成於硬式遮罩層上之圖案之尺寸精度變差，則於將形成有圖案之硬式遮罩層作為遮罩而實施使用氟系氣體之乾式蝕刻製程時，形成於玻璃基板上之微細圖案之尺寸精度變差，因此成為問題。隨著所形成之圖案變得微細，線邊緣粗糙度之影響變得顯著，因此，較佳為硬式遮罩層表面平滑。

若硬式遮罩層之表面粗糙度(rms)為0.5 nm以下，則由於硬式遮罩層之表面足夠平滑，因此，無因線邊緣粗糙度之影響而導致形成於硬式遮罩層上之圖案之尺寸精度變差之虞。硬式遮罩層之表面粗糙度(rms)更佳為0.45 nm以下，進而較佳為0.4 nm以下。

再者，硬式遮罩層之結晶狀態為非晶質之情況，即，為非晶質構造之情況，或者為微晶構造之情況可藉由X射線繞射(X ray diffraction, XRD)法而確認。若硬式遮罩層之結晶狀態為非晶質構造，或者為微晶構造，則於藉由XRD測定而獲得之繞射波峰中無法觀察到陡峭之波峰。

若硬式遮罩層為具有結晶構造之膜，則於以下述之程序製作奈米壓印模具時，因於使用氟系氣體之硬式遮罩層之蝕刻時，僅於特定之結晶方位選擇性地進行蝕刻等理由，亦有形成於硬式遮罩層上之圖案之線邊緣粗糙度變大，而圖案之尺寸精度變差之虞。

根據此種理由，較佳為硬式遮罩層之結晶狀態為非晶質。

又，硬式遮罩層於以下述之程序製作奈米壓印模具時，將形成

有微細圖案之抗蝕劑作為遮罩，並使用氟系氣體蝕刻硬式遮罩層，因此，較佳為於實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時硬式遮罩層與抗蝕劑之蝕刻選擇比較高。

此處，兩者之蝕刻選擇比由下述式表示。

(蝕刻選擇比)

$$= (\text{硬式遮罩層之蝕刻速度}) / (\text{抗蝕劑之蝕刻速度})$$

具體而言，根據上述式求出之蝕刻選擇比較佳為0.10以上，更佳為0.11以上，進而較佳為0.12以上。

硬式遮罩層之膜厚為1.5 nm以上且未達5 nm。若硬式遮罩層之膜厚未達1.5 nm，則有根據實施使用氟系氣體之乾式蝕刻時之與玻璃基板之蝕刻選擇比而無法按所需量對玻璃基板進行蝕刻之虞。

另一方面，若硬式遮罩層之膜厚變大，則於以下述之程序製作奈米壓印模具時，塗佈於硬式遮罩層上之抗蝕劑之厚度變厚，形成於硬式遮罩層上之圖案之尺寸精度變差。若硬式遮罩層之厚度為5 nm以上，則無法應對向20 nm以下之圖案尺寸之微細化。

本發明之硬式遮罩層中由(玻璃基板之蝕刻速度)/(硬式遮罩層之蝕刻速度)表示之蝕刻選擇比較高(較佳為30以上)，因此，能夠進行此種超薄膜化。

本發明中之硬式遮罩層可藉由實施公知之成膜方法，例如磁控濺鍍法、離子束濺鍍法等濺鍍法而形成。於藉由濺鍍法形成含有Cr及N之硬式遮罩層之情形時，只要於含有氦氣(He)、氬氣(Ar)、氖氣(Ne)、氪氣(Kr)、氙氣(Xe)中之至少一種惰性氣體、及氮氣(N₂)之環境中實施使用Cr靶之濺鍍法即可。於使用磁控濺鍍法之情形時，具體而言，例如只要於以下之成膜條件下實施即可。

濺鍍氣體：Ar及N₂之混合氣體(N₂氣體濃度為1~80 vol%，較佳為5~75 vol%，Ar氣體濃度為20~99 vol%，較佳為25~95 vol%，氣壓為

1.0×10^{-1} Pa~ 50×10^{-1} Pa，較佳為 1.0×10^{-1} Pa~ 40×10^{-1} Pa，更佳為 1.0×10^{-1} Pa~ 30×10^{-1} Pa。）

輸入電力：30~3000 W，較佳為100~3000 W，更佳為500~3000 W

成膜速度：0.5~60 nm/min，較佳為1.0~45 nm/min，更佳為1.5~30 nm/min

再者，於使用除Ar以外之惰性氣體之情形時，使該惰性氣體之濃度在與上述Ar氣體濃度相同之濃度範圍內。又，於使用複數種惰性氣體之情形時，使惰性氣體之合計濃度在與上述Ar氣體濃度相同之濃度範圍內。

又，濺鍍氣體除含有惰性氣體及氮氣(N₂)以外，亦可以10 vol%以下，較佳為5 vol%以下，更佳為3 vol%以下之濃度含有氫氣(H₂)、氧氣(O₂)。

例如，於形成含有Cr、N及H之硬式遮罩層之情形時，只要於含有氦氣(He)、氬氣(Ar)、氖氣(Ne)、氪氣(Kr)、氙氣(Xe)中之至少一種惰性氣體、氮氣(N₂)、及氫氣(H₂)之環境中實施使用Cr靶之濺鍍法即可。於使用磁控濺鍍法之情形時，具體而言，例如只要於以下之成膜條件下實施即可。

濺鍍氣體：Ar及N₂及H₂之混合氣體(H₂氣體濃度為1~10 vol%，較佳為1~3 vol%，N₂氣體濃度為4~85 vol%，較佳為5~75 vol%，Ar氣體濃度為5~95 vol%，較佳為22~94 vol%，氣壓為 1.0×10^{-1} Pa~ 50×10^{-1} Pa，較佳為 1.0×10^{-1} Pa~ 40×10^{-1} Pa，更佳為 1.0×10^{-1} Pa~ 30×10^{-1} Pa。）

輸入電力：30~3000 W，較佳為100~3000 W，更佳為500~3000 W

成膜速度：0.5~60 nm/min，較佳為1.0~45 nm/min，更佳為1.5~30 nm/min

其次，說明使用本發明之奈米壓印模具用基底製作奈米壓印模具之程序。

圖1(a)~(f)係表示使用本發明之奈米壓印模具用基底製作奈米壓印模具之程序之圖。

如圖1(a)所示，於在玻璃基板11上形成有硬式遮罩層12之本發明之奈米壓印模具用基底10之硬式遮罩層12上塗佈抗蝕劑20。此處，作為抗蝕劑可為負型抗蝕劑、正型抗蝕劑之任一種。

其次，將表面形成有微細圖案之原模40按壓於抗蝕劑20而如圖1(b)所示，使形成於原模40上之微細圖案轉印於抗蝕劑20。若於該狀態下使抗蝕劑20熱硬化或光硬化之後，卸除原模40，則如圖1(c)所示，成為於硬式遮罩層12上形成由抗蝕劑20產生之微細圖案之狀態。

其次，將形成有微細圖案之抗蝕劑20作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻製程，蝕刻硬式遮罩層12，之後，藉由酸溶液或鹼性溶液除去抗蝕劑20，如此則如圖1(d)所示，於硬式遮罩層12上形成微細圖案。作為此處所使用之氟系氣體，可列舉 Cl_2 、 BCl_3 、 HCl 、其等之混合氣體或者於其等中含有稀有氣體(He、Ar、Xe等)作為添加氣體者等。

其次，若將形成有微細圖案之硬式遮罩層12作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻製程蝕刻玻璃基板11，則如圖1(e)所示，於玻璃基板11上形成微細圖案。作為此處所使用之氟系氣體，可列舉 C_xF_y (例如 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8)、 CHF_3 、其等之混合氣體或於其等中含有稀有氣體(He、Ar、Xe等)作為添加氣體者等。

其次，若藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻製程，除去硬式遮罩層12，則可獲得如圖1(f)所示之於玻璃基板11上形成有微細圖案之奈米壓印模具30。

實施例

以下，使用實施例進而說明本發明，但本發明並不限於該等實施例而進行解釋。

(實施例1)

於本實施例中，製作圖1(a)所示之奈米壓印模具用基底10、即於玻璃基板11上形成有硬式遮罩層12之奈米壓印模具用基底。

作為玻璃基板11，使用SiO₂-TiO₂系玻璃基板(外形6英吋(152.4 mm)見方、厚度6.3 mm)。

硬式遮罩層12(CrN膜)之形成

於玻璃基板11之表面上使用磁控濺鍍法成膜CrN膜作為硬式遮罩層12。具體而言，於使成膜腔室內成為 1×10^{-4} Pa以下之真空之後，使用Cr靶於Ar及N₂之混合氣體環境中進行磁控濺鍍，而形成厚度4 nm之硬式遮罩層12(CrN膜)。硬式遮罩層12(CrN膜)之成膜條件如下所述。

靶：Cr靶

濺鍍氣體：Ar及N₂之混合氣體(Ar：58.2 vol%，N₂：41.8 vol%，
氣壓：0.1 Pa)

輸入電力：1500 W

成膜速度：10.8 nm/min

膜厚：4 nm

硬式遮罩層12(CrN膜)之組成分析

使用X射線電子光譜裝置(PERKIN ELEMER-PHI公司製造)測定以上述程序形成之硬式遮罩層12之組成。硬式遮罩層12之組成比(at%)為Cr：N=86.0：14.0。

硬式遮罩層12(CrN膜)之膜應力

按以下之程序測定以上述之程序形成之硬式遮罩層12之膜應力。

使用雷射干涉儀算出奈米壓印模具用基底10之曲率半徑，使用玻璃基板11之楊氏模數、泊松比(Poisson's ratio)、及硬式遮罩層12之膜厚算出硬式遮罩層12之膜應力。結果，確認出於硬式遮罩層12中產

生-98 MPa之壓縮應力。

硬式遮罩層12(CrN膜)之結晶狀態

藉由X射線繞射裝置(X-Ray Diffractometer)(RIGAKU公司製造)確認硬式遮罩層12之結晶狀態。於所獲得之繞射波峰中未觀察到陡峭之波峰，因此，確認硬式遮罩層12之結晶狀態為非晶質構造或微晶構造。

硬式遮罩層12(CrN膜)之表面粗糙度

使用原子力顯微鏡(SII公司製造，SPI-3800)，藉由動力模式(dynamic force mode)測定硬式遮罩層12之表面粗糙度。表面粗糙度之測定區域為1 μm ×1 μm ，於懸臂中使用SI-DF40(SII公司製造)。硬式遮罩層12之表面粗糙度(rms)為0.4 nm。

硬式遮罩層12(CrN膜)之密接性

於以上述程序形成之硬式遮罩層12表面，按照JIS K5400(1990年)中記載之百格試驗(cross-cut test)之方法，劃上柵格而製作試片。其次，於將膠帶(Nichiban股份有限公司製造，透明膠帶)貼附於試片之柵格上之後，迅速地向90°之方向拉伸而使其剝離，試驗100個方格中是否引起剝離。結果，未引起方格之剝離。

硬式遮罩層12(CrN膜)之蝕刻特性

關於蝕刻特性，藉由以下之方法進行評價而代替使用以上述程序製作之壓印模具用基底10進行評價。

作為試樣，製作硬式遮罩層12(CrN膜)在與上述相同條件下以100 nm成膜於玻璃基板11上而形成之壓印模具用基底10，藉由使用氮系氣體或氟系氣體之ICP-RIE(Inductively Coupled Plasma Reactive Ion etching，電感耦合型電漿反應性離子蝕刻)製程進行蝕刻。以下表示蝕刻條件。

氮系氣體蝕刻條件

蝕刻條件： $\text{Cl}_2 + \text{He}$ (Cl_2 ：4 sccm，He：16 sccm)

蝕刻真空度：0.3 Pa

天線功率(Antena Power)：100 W

偏壓功率(Bias Power)：40 W

氟系氣體蝕刻條件

蝕刻氣體： $\text{CF}_4 + \text{He}$ (CF_4 ：50 sccm，He：50 sccm)

蝕刻真空度：1.0 Pa

天線功率(Antena Power)：60 W

偏壓功率(Bias Power)：20 W

首先，調查於蝕刻硬式遮罩層12時所使用之利用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之硬式遮罩層12之蝕刻速度。

在上述氟系氣體蝕刻條件下，蝕刻硬式遮罩層12(CrN膜)，結果蝕刻速度為15.6 nm/min，確認出藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻製程可充分進行蝕刻。

其次，調查於蝕刻玻璃基板時所使用之利用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之硬式遮罩層12之蝕刻速度。

在上述氟系氣體蝕刻條件下，蝕刻硬式遮罩層12(CrN膜)，結果蝕刻速度為0.6 nm/min。另一方面，在相同條件下，蝕刻無硬式遮罩層12之 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系之玻璃基板，結果蝕刻速度為35 nm/min。關於使用氟系氣體之乾式蝕刻製程，藉由下述式算出 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系之玻璃基板相對於硬式遮罩層12(CrN膜)之蝕刻選擇比。

(蝕刻選擇比)

$$= (\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{系玻璃之蝕刻速度}) / (\text{CrN膜之蝕刻速度})$$

藉由上述式算出之蝕刻選擇比為58，可確認出能夠確保充分之蝕刻選擇比。

進而假定為了製作奈米壓印模具而將 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃蝕刻100

nm之情形時，由上述蝕刻選擇比算出之硬式遮罩層12(CrN膜)之必要膜厚為1.7 nm，可知關於較先前之抗蝕劑製程更薄之膜厚可充分發揮作為硬式遮罩層之功能。

(實施例2)

實施例2係除了以下述程序形成CrNH膜作為硬式遮罩層12以外，與實施例1相同。

硬式遮罩層12(CrNH)之形成

於基板11之表面上，使用磁控濺鍍法成膜CrNH膜作為硬式遮罩層12。具體而言，於使成膜腔室內成為 1×10^{-4} Pa以下之真空之後，使用Cr靶於Ar及N₂及H₂之混合氣體環境中進行磁控濺鍍而形成厚度4 nm之硬式遮罩層12(CrNH膜)。硬式遮罩層12(CrNH膜)之成膜條件如下所述。

靶：Cr靶

濺鍍氣體：Ar及N₂及H₂之混合氣體(Ar：58.2 vol%，N₂：40 vol%，H₂：1.8 vol%，氣壓：0.1 Pa)

輸入電力：1500 W

成膜速度：10.8 nm/min

膜厚：4 nm

硬式遮罩層12(CrNH膜)之組成分析

以與實施例1相同之程序，使用X射線電子光譜裝置測定硬式遮罩層12之組成。硬式遮罩層12之組成比(at%)為Cr：N：H = 86.0：13.7：0.3。

硬式遮罩層12(CrNH膜)之膜應力

以與實施例1相同之程序測定以上述程序形成之硬式遮罩層12之膜應力，結果，確認出於硬式遮罩層12中產生+58 MPa之拉伸應力。

硬式遮罩層12(CrNH膜)之結晶狀態

以與實施例1相同之程序確認硬式遮罩層12之結晶狀態。於所獲得之繞射波峰中未觀察到陡峭之波峰，因此，確認硬式遮罩層12之結晶狀態為非晶質構造或微晶構造。

硬式遮罩層12(CrNH膜)之表面粗糙度

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之表面粗糙度，結果，硬式遮罩層12之表面粗糙度(rms)為0.25 nm。

硬式遮罩層12(CrNH膜)之密接性

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之密接性，結果，未引起方格之剝離，可確認有充分之密接性。

硬式遮罩層12(CrNH膜)之蝕刻特性

使用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之硬式遮罩層12之蝕刻特性係以與實施例1相同之方法進行評價。硬式遮罩層12(CrNH膜)之蝕刻速度為0.7 nm/min。另一方面，無硬式遮罩層12之SiO₂-TiO₂系玻璃基板之蝕刻速度為35 nm/min，因此，蝕刻選擇比為50，可確認能夠確保充分之蝕刻選擇比。

進而可明確，於假定為製作奈米壓印模具而將SiO₂-TiO₂系玻璃蝕刻100 nm之情形時，由上述蝕刻選擇比算出之硬式遮罩層12(CrNH膜)之必要膜厚為2.0 nm，於較先前之抗蝕劑製程更薄之膜厚中，作為硬式遮罩層而充分發揮功能。

(比較例1)

比較例1係除了於玻璃基板11上塗佈抗蝕劑來代替硬式遮罩層12以外，以與實施例1相同之程序實施。再者，於比較例1中僅表示蝕刻特性。

於本比較例1中，藉由旋轉塗佈法，將作為抗蝕劑之電子束繪圖用化學增幅型正抗蝕劑以300 nm之厚度塗佈於SiO₂-TiO₂系玻璃基板上，於塗佈後，實施110℃之後烘烤處理。

如上所述，對於已形成之帶抗蝕劑之 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系基板，以與實施例1相同之方法調查使用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之蝕刻速度。

抗蝕劑之蝕刻速度為77 nm/min。另一方面，於相同條件下，無抗蝕劑之 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃基板之蝕刻速度為35 nm/min，因此，蝕刻選擇比為0.5，無法確保充分之蝕刻選擇比。於此情形時，假定為了製作奈米壓印模具，將 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃蝕刻100 nm之情形時，由上述蝕刻選擇比算出之抗蝕劑之必要膜厚成為200 nm。

(比較例2)

於本比較例中，除了以下述程序形成Cr膜作為硬式遮罩層12以外，與實施例1相同。

硬式遮罩層12(Cr膜)之形成

於基板11之表面上使用磁控濺鍍法成膜Cr膜作為硬式遮罩層12。具體而言，於使成膜腔室內成為 1×10^{-4} Pa以下之真空之後，使用Cr靶於Ar氣體環境中進行磁控濺鍍，形成厚度5 nm之硬式遮罩層12(Cr膜)。硬式遮罩層12(Cr膜)之成膜條件如下所述。

靶：Cr靶

濺鍍氣體：Ar氣體(Ar：100 vol%，氣壓：0.1 Pa)

輸入電力：1500 W

成膜速度：18 nm/min

膜厚：5 nm

硬式遮罩層12(Cr膜)之組成分析

以與實施例1相同之程序使用X射線電子光譜裝置測定硬式遮罩層12之組成。硬式遮罩層2之組成比(at%)為Cr=100.0。

硬式遮罩層12(Cr膜)之膜應力

以與實施例1相同之方法測定硬式遮罩層12之膜應力。

確認出於硬式遮罩層12中產生+1000 MPa之非常大之拉伸應力。

硬式遮罩層12(Cr膜)之結晶狀態

以與實施例1相同之方法確認硬式遮罩層12之結晶狀態。於所獲得之繞射波峰中觀察到了陡峭之波峰，因此，確認出硬式遮罩層12具有結晶構造。

硬式遮罩層12(Cr膜)之表面粗糙度

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之表面粗糙度，結果，硬式遮罩層12之表面粗糙度(rms)為0.5 nm。

硬式遮罩層12(Cr膜)之密接性

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之密接性，結果引起方格之剝離，可明確密接性不充分。即，確認出Cr膜無法充分發揮作為壓印模具用基底之硬式遮罩層之功能。

(比較例3)

於本比較例中，除了以下述程序形成N之含有率未達5%之CrN膜作為硬式遮罩層12以外，與實施例1相同。

硬式遮罩層12(CrN)之形成

於基板1之表面上使用磁控濺鍍法成膜CrN膜作為硬式遮罩層2。具體而言，於使成膜腔室內成為 1×10^{-4} Pa以下之真空之後，使用Cr靶於Ar及N₂之混合氣體環境中進行磁控濺鍍，形成厚度5 nm之硬式遮罩層12(CrN膜)。硬式遮罩層12(CrN膜)之成膜條件如下所述。

靶：Cr靶

濺鍍氣體：Ar及N₂之混合氣體(Ar：90 vol%，N₂：10 vol%，氣壓：0.1 Pa)

輸入電力：1500 W

成膜速度：12 nm/min

膜厚：5 nm

硬式遮罩層12(CrN膜)之組成分析

以與實施例1相同之程序使用X射線電子光譜裝置測定硬式遮罩層12之組成。硬式遮罩層12之組成比(at%)爲Cr : N = 96.0 : 4.0。

硬式遮罩層12(CrN膜)之應力

以與實施例1相同之方法測定硬式遮罩層12之應力。確認出於硬式遮罩層12中產生+960 MPa之非常大之拉伸應力。

硬式遮罩層12(CrN膜)之結晶狀態

以與實施例1相同之方法確認硬式遮罩層12之結晶狀態。於所獲得之繞射波峰中觀察到了陡峭之波峰，因此，確認出硬式遮罩層具有結晶構造。

硬式遮罩層12(CrN膜)之表面粗糙度

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之表面粗糙度，結果，硬式遮罩層12之表面粗糙度(rms)爲0.6 nm。

硬式遮罩層12(CrN膜)之密接性

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之密接性，結果引起方格之剝離，可明確密接性不充分。即，確認出無法充分發揮作爲壓印模具用基底之硬式遮罩層之功能。

(比較例4)

於本比較例中，除了以下述程序形成N之含有率超過55%之CrN膜作爲硬式遮罩層2以外，與實施例1相同。

硬式遮罩層12(CrN膜)之形成

於基板11之表面上使用磁控濺鍍法成膜CrN膜作爲硬式遮罩層12。具體而言，於使成膜腔室內成爲 1×10^{-4} Pa以下之真空之後，使用Cr靶於Ar及N₂之混合氣體環境中進行磁控濺鍍，形成厚度5 nm之硬式遮罩層12(CrN膜)。硬式遮罩層12(CrN膜)之成膜條件如下所述。

靶：Cr靶

濺鍍氣體：Ar及N₂之混合氣體(Ar：30 vol%，N₂：70 vol%，氣

壓：0.1 Pa)

輸入電力：1500 W

成膜速度：7.8 nm/min

膜厚：5 nm

硬式遮罩層12(CrN膜)之組成分析

以與實施例1相同之程序使用X射線電子光譜裝置測定硬式遮罩層12之組成。硬式遮罩層12之組成比(at%)爲Cr：N=41.5：58.5。

硬式遮罩層12(CrN膜)之應力

以與實施例1相同之方法測定硬式遮罩層12之應力。確認出於硬式遮罩層12中產生-2000 MPa之非常大之壓縮應力。

硬式遮罩層12(CrN膜)之結晶狀態

以與實施例1相同之方法確認硬式遮罩層12之結晶狀態。於所獲得之繞射波峰中觀察到了陡峭之波峰，因此確認出硬式遮罩層具有結晶構造。

硬式遮罩層12(CrN膜)之表面粗糙度

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之表面粗糙度，結果，硬式遮罩層12之表面粗糙度(rms)爲0.55 nm。

硬式遮罩層12(CrN膜)之密接性

以與實施例1相同之方法評價硬式遮罩層12之密接性，結果引起方格之剝離，可明確密接性不充分。即，確認出無法充分發揮作爲壓印模具用基底之硬式遮罩層之功能。

硬式遮罩層12(CrN膜)之蝕刻特性

使用氟系氣體之乾式蝕刻製程中之硬式遮罩層12之蝕刻特性係以與實施例1相同之方法評價。硬式遮罩層12(CrN膜)之蝕刻速度爲2.0 nm/min。另一方面，無硬式遮罩層12之SiO₂-TiO₂系玻璃基板之蝕刻速度爲35 nm/min，因此，蝕刻選擇比成爲18，蝕刻選擇比未達

30，因此無法期待硬式遮罩之充分之薄膜化。於此情形時，於假定爲了製作奈米壓印模具而將SiO₂-TiO₂系玻璃蝕刻100 nm之情形時，由上述蝕刻選擇比算出之硬式遮罩層12(CrN膜)之必要膜厚成爲5.6 nm。

已詳細地且參照特定之實施形態對本發明進行了說明，但業者應當明白只要不脫離本發明之精神及範圍則可添加各種變更或修正。

本申請案係基於2012年1月23日提出申請之日本專利申請案2012-010975者，其內容以參照之形式併入本文中。

【符號說明】

10	奈米壓印模具用基底
11	玻璃基板
12	硬式遮罩層
20	抗蝕劑
30	奈米壓印模具
40	原模

申請專利範圍

1. 一種奈米壓印模具用基底，其係包括玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層者，且

上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且Cr之含有率為45~95 at%，N之含有率為5~55 at%，Cr及N之合計含有率為95 at%以上，該硬式遮罩層之膜厚為1.5 nm以上且未達5 nm。

2. 如請求項1之奈米壓印模具用基底，其中上述硬式遮罩層進而含有氫(H)，且

上述硬式遮罩層中之Cr及N之合計含有率為95~99.9 at%，H之含有率為0.1~5 at%。

3. 如請求項1或2之奈米壓印模具用基底，其中上述硬式遮罩層之結晶狀態為非晶質。

4. 如請求項1至3中任一項之奈米壓印模具用基底，其中於上述硬式遮罩層中，由(玻璃基板之蝕刻速度)/(硬式遮罩層之蝕刻速度)表示之蝕刻選擇比為30以上。

5. 如請求項1至4中任一項之奈米壓印模具用基底，其中上述玻璃基板係不含有摻雜劑、或含有摻雜劑之石英玻璃製基板。

6. 一種奈米壓印模具，其係使用如請求項1至5中任一項之奈米壓印模具用基底而製作。

7. 一種奈米壓印模具用基底之製造方法，其係製造包含玻璃基板、及形成於該玻璃基板上之硬式遮罩層之奈米壓印模具用基底之方法，且

上述硬式遮罩層含有鉻(Cr)及氮(N)，且Cr之含有率為45~95 at%，N之含有率為5~55 at%，Cr及N之合計含有率為95 at%以上，且

該方法係藉由在含有氬氣(Ar)及氮氣(N₂)之惰性氣體環境中進行使用Cr靶之濺鍍法，於上述玻璃基板上形成上述硬式遮罩層。

8. 一種奈米壓印模具之製造方法，其係使用如請求項1至5中任一項之奈米壓印模具用基底而製造奈米壓印模具之方法，且包括如下步驟：藉由使用氯系氣體之乾式蝕刻處理對上述奈米壓印模具用基底之上述硬式遮罩層進行蝕刻加工而於上述硬式遮罩層上形成圖案；及將形成於該硬式遮罩層上之圖案作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻處理對上述玻璃基板進行蝕刻加工。
9. 一種奈米壓印模具，其係藉由如請求項8之製造方法而製造。

圖式

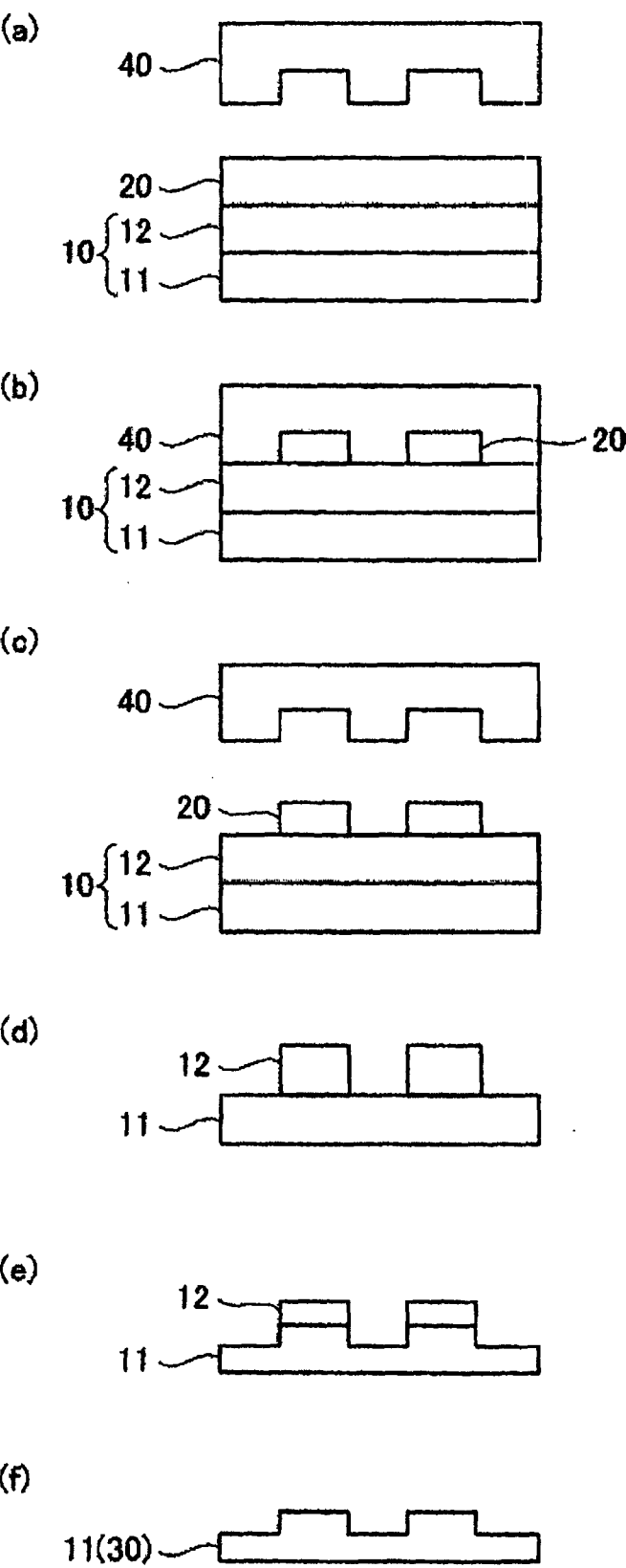


圖1

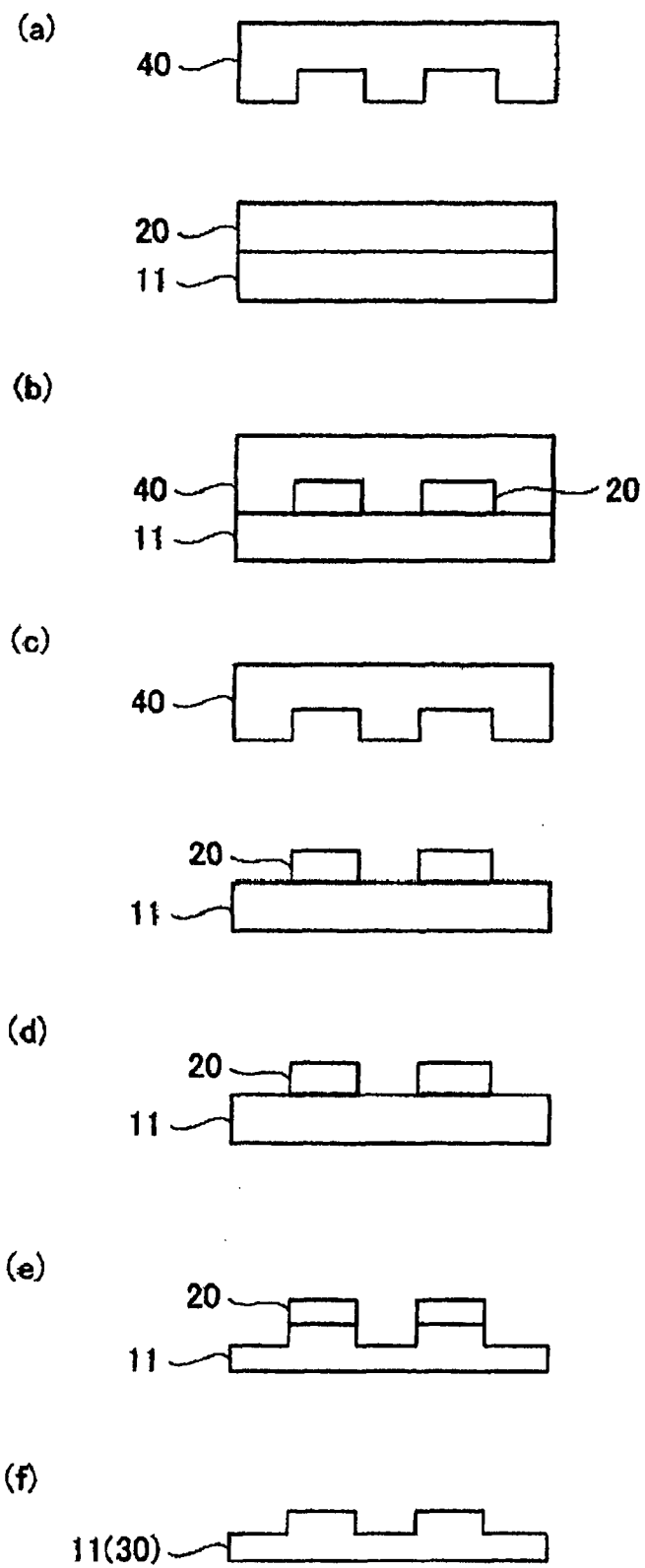


圖2