

(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2010-46923

(P2010-46923A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

|                                 |                       |             |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I                   | テーマコード (参考) |
| <b>B 2 9 C 33/72 (2006.01)</b>  | B 2 9 C 33/72         | 4 F 2 0 2   |
| <b>H 0 1 L 21/027 (2006.01)</b> | H 0 1 L 21/30 5 O 2 D | 5 F 0 4 6   |
|                                 | H 0 1 L 21/30 5 7 2 B |             |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

|           |                              |          |                                |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-213354 (P2008-213354) | (71) 出願人 | 000003078                      |
| (22) 出願日  | 平成20年8月21日 (2008.8.21)       |          | 株式会社東芝                         |
|           |                              |          | 東京都港区芝浦一丁目1番1号                 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100109900                      |
|           |                              |          | 弁理士 堀口 浩                       |
|           |                              | (72) 発明者 | 伊藤 信一                          |
|           |                              |          | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社            |
|           |                              |          | 東芝内                            |
|           |                              | Fターム(参考) | 4F202 AM13 CA12 CA19 CD23 CK43 |
|           |                              |          | CS02                           |
|           |                              |          | 5F046 AA28 MA04                |

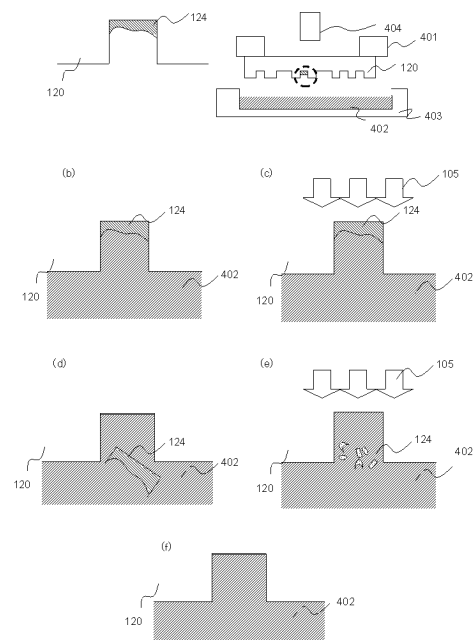
(54) 【発明の名称】 テンプレートの洗浄方法及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、インプリント法に用いるテンプレートに残留する異物を効果的に除去できるパターン形成用テンプレートの洗浄方法を提供する。

【解決手段】凹凸を有するパターン面を備えたテンプレート120を保持し、テンプレート120のパターン面に付着した異物を含む領域に洗浄剤402を供給し、テンプレート120のパターン面と反対側の面から放射光105を照射し、放射光105により洗浄剤402を光励起してラジカルを生じさせ、異物とラジカルとを反応させて異物の少なくとも一部を親水化し、親水化させた後、異物をテンプレート120から除去することにより、テンプレート120のレジスト残差124を除去する。

。 【選択図】 図5



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

凹凸を有するパターン面を備えたテンプレートを保持する工程と、  
前記テンプレートのパターン面に付着した異物を含む領域に洗浄剤を供給する洗浄剤供給工程と、  
前記テンプレートの前記パターン面と反対側の面から放射光を照射し、前記放射光により前記洗浄剤を光励起してラジカルを生じさせる洗浄剤励起工程と、  
前記異物と前記ラジカルとを反応させて前記異物の少なくとも一部を親水化する異物親水化工程と、  
前記親水化工程後、前記異物を前記テンプレートから除去する異物除去工程と、  
を具備したことを特徴とするテンプレートの洗浄方法。

10

**【請求項 2】**

前記ラジカルを生じる洗浄剤が、水または水を溶媒とする水溶液、過酸化過酸化水素を溶質とする水溶液または有機物、アルコールのいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載のテンプレートの洗浄方法。

**【請求項 3】**

前記洗浄剤に、溶質として酸素またはオゾンが含まれることを特徴とする請求項 2 記載のテンプレートの洗浄方法。

**【請求項 4】**

前記光励起した酸素またはオゾンを用いて前記親水化した異物を分解する工程を具備したことを特徴とする請求項 3 記載のテンプレートの洗浄方法。

20

**【請求項 5】**

被処理基板上にインプリント材料を塗布する工程と、  
請求項 1 乃至 4 のいずれか一項記載のテンプレートの洗浄方法により洗浄されたテンプレートのパターン面を前記インプリント材料に接触させる工程と、  
前記テンプレートを前記インプリント材料に接触させた状態で前記インプリント材料を硬化する工程と、  
前記インプリント材料から前記テンプレートを離型する工程と、  
を具備したパターン形成方法。

**【発明の詳細な説明】**

30

**【技術分野】****【0001】**

本発明は半導体装置の製造工程、ハードディスクの製造工程、フォトアレイの製造工程などに用いられるインプリントリソグラフィ方法に用いる原盤であるテンプレートの洗浄方法と、この洗浄方法で洗浄されたテンプレートを用いたパターン形成方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

近年、微細パターンを形成する手法として、ナノインプリント法が注目されている。ナノインプリント法では、凹凸パターンが形成されたインプリント用テンプレートを被処理基板上に塗布したレジストに接触させ、レジストを硬化させた後、テンプレートをレジストから離型することによりレジストパターンを形成する。

40

**【0003】**

テンプレートを離型した際、レジストパターンの一部が切断されてしまうことなどが原因となり、テンプレートのパターン面にレジストが残留してしまう場合がある。このため、インプリント手法によるパターン形成においては、適宜テンプレートに残留するレジストを除去する必要がある。

**【0004】**

テンプレートに残留するレジストを除去する手法については特許文献 1 に記されている。特許文献 1 では、テンプレートのパターン表面に予め酸化チタンなどの光触媒を形成して

50

おき、レジスト残渣が生じたときに特許文献 1 の図 3 (b) に示すようにパターン面から紫外光を照射し、酸化チタンの光触媒作用を利用してレジスト残渣を酸化分解して除去する手法が開示されている。しかし、テンプレート上に酸化チタンを形成する場合に一般的には 500℃ 以上で焼成する必要があるため、テンプレートのパターンが歪むという問題があり、実用上は困難である。

#### 【0005】

また、特許文献 2 にはレジスト表面を親水化する目的で OH ラジカルを用いる手法が開示されている。特許文献 3、特許文献 4 には被処理基板上のレジストパターンに、水または酸素を含有した雰囲気中でパターン面側から紫外光を照射して OH ラジカルまたは酸素ラジカルを発生させ、これらを用いてレジストパターンの一部除去してレジストパターンを細

10

【特許文献 1】特開 2005-327788 号公報

【特許文献 2】特開 2006-186111 号公報

【特許文献 3】特開 2006-32992 号公報

【特許文献 4】特開 2004-363444 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明は、インプリント法に用いるテンプレートに残留する異物を効果的に除去できるパターン形成用テンプレートの洗浄方法と、この洗浄方法で洗浄されたテンプレートを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本願の第一の発明は、凹凸を有するパターン面を備えたテンプレートを保持する工程と、前記テンプレートのパターン面に付着した異物を含む領域に洗浄剤を供給する洗浄剤供給工程と、前記テンプレートの前記パターン面と反対側の面から放射光を照射し、前記放射光により前記洗浄剤を光励起してラジカルを生じさせる洗浄剤励起工程と、前記異物と前記ラジカルとを反応させて前記異物の少なくとも一部を親水化する異物親水化工程と、前記親水化工程後、前記異物を前記テンプレートから除去する異物除去工程と、を具備したことを特徴とする。

30

【発明の効果】

#### 【0008】

本発明によれば、インプリント法に用いるテンプレートに残留する異物を効果的に除去できるテンプレートの洗浄方法と、この洗浄方法で洗浄されたテンプレートを用いたパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

以下、図面を参照して本発明の実施形態について詳細に説明する。

#### 【0010】

(第 1 の実施形態)

40

本発明の第 1 の実施形態に係る光ナノインプリント装置及びその装置を用いた光ナノインプリント法によるパターン形成方法を、それぞれ図 1 及び図 2 を参照して説明する。

#### 【0011】

図 1 は、光硬化を用いたインプリント法に用いられるナノインプリント装置 100 の一例を示す概略図である。ナノインプリント装置 100 は、被処理基板 (ウェハ) 110 を固定する被処理基板チャック 102 と、これを載置し、2次元的に移動させるための被処理基板用ステージ 101、被処理基板上に選択的にレジスト材料を供給するインプリント用レジスト塗布手段 103 と、ナノインプリント用テンプレート 120 を保持するテンプレート保持機構 104、テンプレートを介してレジスト材料を硬化するための UV 照射を行う UV ランプ 105 を具備している。ナノインプリント用のテンプレート 120 は、例え

50

ば、一般のフォトリソマスクに用いる全透明な石英基板にプラズマエッチングで凹凸のパターンを形成したものである。

#### 【0012】

この装置100を用いた一般的なナノインプリント法によるパターン形成工程の一例を図2に示す。図2は、一般的なナノインプリント法によるパターン形成方法を示す工程断面図である。

#### 【0013】

まず、図2(a)に示すように、被処理基板110を被処理基板チャックで保持した後、被処理基板110をインプリントレジスト塗布手段103の直下に相対移動させ、被処理基板110の被インプリント領域111に流動性を有するインプリント用レジスト112を選択的に形成した。レジスト112の塗布はインプリントレジスト塗布手段103を操作させることにより行った。

#### 【0014】

次いで、図2(b)に示すように、被処理基板用ステージを駆動して、被処理基板110を、テンプレート保持機構に保持されたテンプレート120の直下に移動させた。

#### 【0015】

続いて、図2(c)に示すように、レジスト112を挟むように被処理基板110主面にテンプレート120の凹凸パターン面を近接させ、レジスト112に接触させる。このとき、流動性を有するレジスト112は毛細管現象によりテンプレートの凹領域に充填される。

#### 【0016】

充填後、図2(d)に示すように、被処理基板110の主面とテンプレート120に形成されたパターンとの位置あわせを行った後、テンプレート120のパターン形成面(凹凸面)と反対側の面から、レジストを硬化させるための光照射105を行う。

#### 【0017】

さらにレジスト112を硬化後、図2(e)に示すように、テンプレート120を離型することにより、被処理基板110上にレジストパターン113を形成する。

#### 【0018】

しかし、図3に示すように、テンプレート120の離型の際にレジストパターン113がちぎれて、テンプレート120の凹パターン中に残留レジスト124が生じてしまう場合がある。この状態でテンプレートを続けて使用した場合にはレジストパターンに共通欠陥を生じてしまうので、テンプレート上の凹部に残留したレジスト124を除去する洗浄プロセスを行う必要がある。図4を参照して、本実施形態に係るテンプレートの洗浄に用いる洗浄装置の一例を説明する。図4は、本実施形態に係るテンプレートの洗浄に用いる洗浄装置を示す概略図である。

#### 【0019】

図4に示すように、本実施形態に係る洗浄装置400は、洗浄対象となるテンプレート120を保持するテンプレート保持機構401と、テンプレート120のパターン形成面に洗浄剤402を供給する洗浄剤供給機構403と、洗浄剤402に光を照射して活性化させるための光照射機構404とを備えている。

#### 【0020】

洗浄剤供給機構403としては、テンプレート120のパターン面を浸水させるための洗浄槽を用いた。洗浄槽には、配管(図示を省略)を通して洗浄剤が供給される。なお、洗浄剤供給機構403は、上記洗浄槽に限定されるものではなく、テンプレート120のパターン面に洗浄剤を供給できるものであればよい。洗浄剤供給機構の他の例については後述する。

#### 【0021】

洗浄剤402には、酸素水を用いた。酸素水は、脱気した純水中に酸素ガスを溶解したものである。なお洗浄剤402は、この酸素水に限定されるものではなく、光が照射されることにより少なくともOHラジカルを発生させるものであればよい。例えば、水または水を

10

20

30

40

50

溶媒とする水溶液、過酸化水素を溶質とする水溶液または有機物、アルコールのいずれかを用いることができる。

#### 【0022】

テンプレート保持機構401は、テンプレート120のパターン面を洗浄剤402が供給される方向に向けて保持する。テンプレート保持機構401は、保持するテンプレート120を平面方向及び垂直方向へ駆動、及びチルト駆動させることが可能であり、テンプレート120のパターン面を洗浄槽に溜められた洗浄剤402に向けて駆動させ、パターン面に洗浄剤402を接触させて供給することが可能である。

#### 【0023】

光照射機構404は、光源としてXeエキシマランプを備えている。Xeエキシマランプからは、波長172nmの光がテンプレート120に照射される。本実施形態に係る光照射機構404は、光がテンプレート120のパターン面と反対側の面から照射されるよう、パターン面よりもパターン面と反対側の面に近い位置に設けられている。また光照射機構404は、平面方向及び垂直方向に駆動可能に設けられ、テンプレート120のパターン面と反対側の面に近接又は接触させて光を照射することが可能である。さらに光照射機構404は、テンプレート120に対する光の照射角度を調節することができるよう構成されている。また反対に、テンプレート保持機構401が照射光に対するテンプレート120の傾きを調節する機構を備えていてもよい。

#### 【0024】

本実施形態に係る洗浄装置400或いはその機構の一部が、図1に示したパターン形成に用いられるインプリント装置100内に設けられていてもよい。この場合、インプリント装置100のテンプレート保持機構104は、洗浄装置400のテンプレート保持機構401として機能させることもできる。

#### 【0025】

続いて、図5を参照して、上記装置を用いた本実施形態に係るテンプレートの洗浄方法について説明する。図5は、本実施形態に係るテンプレートの洗浄方法を示す工程断面図である。

#### 【0026】

まず、図5(a)右図に示すように、テンプレート保持機構401により、テンプレート120を凹凸パターン面(洗浄面)が光照射機構404と反対側に向くように、さらに洗浄剤402が溜める洗浄剤供給機構403に向けられるように保持する。図5(a)左図は、図5(a)右図の点線部の拡大図である。図5(a)左図に示すように、テンプレート120のパターン面にはレジスト残差が付着している。なお、以降の図5を用いた説明では、図5(a)左図に示す箇所の拡大図のみを参照して進める。

#### 【0027】

次いで、図5(b)に示すように、テンプレート保持機構を駆動させて、テンプレート120のレジスト残渣124を含むパターン面を洗浄槽内の洗浄剤(酸素水)402に接触させ、パターン面に洗浄剤402を供給した。このとき、洗浄剤402がテンプレート120のパターン面と反対側の面を覆わない程度にテンプレート120を洗浄剤402に浸水させることが望ましい。パターン面と反対側の面に洗浄剤402が供給されたまま後述する光照射工程に進むと、パターン面と反対側の面から照射される光が、パターン面と反対側の面を覆う洗浄剤402に吸収され、パターン面側に光が到達しないか、もしくは、到達する光が弱く、洗浄が十分に行われない恐れが生じるためである。

#### 【0028】

次いで、図5(c)に示すように、テンプレート120の凹凸パターン面を浸水させた状態で、光照射機構を用いて、テンプレート120の凹凸パターン面と反対の面からテンプレート120のパターン面に対し、波長172nmの光(励起光105)を照射した。波長172nmの光は、テンプレート母材の石英で若干吸収されるものの、レジスト残渣124とその周辺の洗浄剤402に照射される。波長172nmの光により励起された水ではOHラジカルが発生し、このOHラジカルがレジスト残渣との反応を開始する。なお、

10

20

30

40

50

洗浄剤 402 に水または水を溶媒とする水溶液を用いた場合、波長 172 nm の光に限らず、波長が 200 nm 以下の光を洗浄剤に照射して、洗浄液中の水を励起して OH ラジカルを生じさせることが可能である。なお、本実施形態では、テンプレート 120 のパターン面を洗浄剤 402 に浸水させた後、光照射機構を駆動することにより光照射機構をテンプレート 120 のパターン面と反対側の面に接触させ、これらを接触させた状態で光を照射した。照射光 105 が、光照射機構とテンプレートの間の媒質（空気や水蒸気等）を通過すると、光が媒質に吸収されて、パターン面に光が十分に到達しない場合がある。しかし、このように、光照射機構をテンプレートのパターン面と反対側の面に接触させて光照射することにより、光照射機構とテンプレート間の媒質における光の吸収を防止することができる。

10

#### 【0029】

ただし、光照射機構とテンプレート間の媒質における照射光の吸収の影響があまり大きく無く、パターン面に所望の光量の光が到達する場合、例えば窒素パージすることで波長 172 nm の光の吸収を少なくする、或いはテンプレートと光照射機構との間を真空に近い状態にするなどの処理を行なった場合には、必ずしも光照射機構をテンプレートのパターン面と反対側の面に接触させなくともよく、光照射機構をテンプレートに近接させる程度でもよい。

#### 【0030】

また、光照射機構とテンプレート間の媒質における照射光の吸収を抑えるために、光照射機構とテンプレート間の媒質に光吸収率の高い水分等が含まれないように、光照射機構とテンプレート間の空間にドライエアーを導入してもよい。

20

#### 【0031】

さらに、図 5 (c) では、テンプレート面に対して垂直に光を入射したが、必ずしも垂直に入射する必要はない。パターン凹部内のレジスト残差の位置に応じて、斜めから入射することもできる。

#### 【0032】

図 5 (d) に示すように、レジスト残渣 124 の表面（洗浄剤 402 との接触面）は徐々に OH ラジカル反応により親水性になるため、レジスト残渣 124 とテンプレート 120 の界面（凹部パターンの側面部）に洗浄剤が染込む。更に染込んだ洗浄剤が波長 172 nm の光で励起されレジスト残渣 124 の親水化領域が拡大し、それに応じて界面への洗浄剤 402 の浸透が進み、やがてレジスト残渣 124 はテンプレート界面から剥離する。なお、反応の進行に伴いレジスト残渣 124 の一部が水溶性になり、溶解する場合もある。

30

#### 【0033】

また、洗浄剤 402 中の酸素も波長 172 nm の光で励起され酸素ラジカルを発生する。この酸素ラジカルもレジスト残渣を分解する作用があるため、レジスト残渣 124 に対して OH ラジカル反応が進み溶解性を有するようになりつつ、酸素ラジカル反応による酸化分解反応が進む。

#### 【0034】

図 5 (e) に示すように、テンプレート 120 から剥離したレジスト残渣 124 に対して波長 172 nm の光 105 が照射されている間は、更に、水から生じる OH ラジカルと酸素から生じる酸素ラジカルを受け、溶解と酸化分解反応が進行する。

40

#### 【0035】

最後に、図 5 (f) に示すように、テンプレート 120 の凹凸パターン面を水洗して、洗浄剤 402 中に残存する浮遊物の除去を行い、更にイソプロパノールに置換し、これを乾燥させて処理を終了した。本実施形態に係る洗浄方法により、テンプレートの凹凸パターン面に生じていたレジスト残渣を完全に除去することができた。

#### 【0036】

本実施形態では洗浄剤に酸素水を用いたが、光照射により OH ラジカルを生じる水やアルコールなどの OH を含む溶媒に酸素またはオゾンが含まれるものが利用できる。大気に接触させた純水中でも酸素が数 10 ppm 程度溶解しているが、そのような（純）水を用い

50

ても効果を確認できた。オゾン水単独でも酸化作用を有するが、本実施形態のようにテンプレート側から波長172nmの光を照射することで、より効果的にレジスト残渣を除去することができた。

#### 【0037】

ただし、オゾン水をテンプレートの凹凸パターン面に供給した状態で、波長172nmの光をテンプレートのパターン面側から照射させた場合には、殆どレジスト残渣を除去できなかった。これは、波長172nmの光をオゾン水が強く吸収し、光が照射されたオゾン水表面ではOHラジカルを生じるものの、レジスト残渣近傍まで光が到達しないため、レジスト残渣周辺で励起を行うことができず、レジスト残渣表面に対するラジカル反応を生じ得なかったためである。

10

#### 【0038】

本実施形態では洗浄剤を静的に供給したが、流動させてもよい、テンプレート側より洗浄剤を励起する光を照射するため、洗浄剤が静止、流動しているのに関わらずテンプレートとレジスト残渣界面でレジスト残渣に対してラジカル反応を生じさせることが特徴であり、流動（流水）させた場合は、剥離し、分解した残渣を効果的にテンプレートの凹凸パターン面から除去できるため、より高い洗浄効果を得ることができる。

#### 【0039】

一般に、大気中でレジストなどの有機物に対してエキシマランプを照射することで、酸素に直接作用して励起酸素原子を生成し、これを用いて有機物を二酸化炭素と水に分解して除去可能であることが知られている。しかし、大気中でテンプレートのパターン面側からエキシマランプを照射した場合には、残渣表面では十分なオゾンが供給されるため分解されていることが確認できたが、レジスト残渣とテンプレート界面では、光照射初期には短波長照射による架橋反応のみが進むため、むしろ強固な残渣として残存した。

20

#### 【0040】

（第二の実施形態）

本実施形態に係るテンプレートの洗浄方法は、第一の実施形態に係る洗浄方法において用いた洗浄剤である酸素水にかえて、オゾンと二酸化炭素が含有された過酸化水素を溶質とする水溶液または有機物を用いたテンプレートの洗浄方法である。その他はほぼ同様であるので、一部の工程については詳細説明を省略する。

#### 【0041】

洗浄剤に過酸化水素を溶質とする水溶液または有機物を用いた場合、第一の実施形態で用いた波長172nmの光を洗浄剤の励起光として用いると、過酸化水素水等の中で光の減衰が大きくなってしまう。このため、波長250nm以下の吸収帯のなかからKrClのエキシマランプを光照射機構として採用し、波長222nmの光（励起光）を洗浄剤に照射することとした。

30

#### 【0042】

第一の実施形態と同様の方法を用いて、この励起光をテンプレートの凹凸パターン面と反対側の面を通して照射した。過酸化水素は、波長250nm以下の波長222nmの光が照射されることで、2つのOHラジカルを生成する。このため、レジスト残渣表面で効果的にOHラジカル反応させることができ、本実施形態に係る洗浄方法では、第一の実施形態に係る洗浄方法よりも、約1/2の処理時間でレジスト残渣をテンプレートから剥離できた。

40

#### 【0043】

過酸化水素水に含まれる微量の二酸化炭素は、テンプレートから剥離されたレジスト残渣及びその酸化分解物がテンプレートに再付着しないように電位コントロールする役割を持つ。このため、過酸化水素に微量に含まれるオゾンの波長222nmの光による励起効果で剥離されたレジスト残渣を効率よく水と二酸化炭素、二酸化硫黄などに分解できた。テンプレートからOHラジカルとオゾン酸化により剥離され、分解したレジスト残渣を純水で除去し、テンプレート表面を乾燥することでレジスト残渣除去プロセスを終了した。

#### 【0044】

50

### (第三の実施形態)

本実施形態に係るテンプレートの洗浄方法は、第一の実施形態に係る洗浄方法において用いた洗浄剤である酸素水にかえて、洗浄剤として二酸化炭素が溶解しているイソプロピルアルコールを用いた洗浄方法である。その他は、ほぼ同様であるので、詳細説明を省略する。

#### 【0045】

本実施形態に係るテンプレートの洗浄方法では、第一の実施形態に係る洗浄方法と同様に、Xeエキシマランプ（光照射機構）を用いて、テンプレートの凹凸パターン面と反対側の面を通して波長172nmの光を照射した。洗浄剤中のイソプロピルアルコールは、波長172nmの光を効率よく吸収することができる。

10

#### 【0046】

テンプレートとの界面近傍のイソプロピルアルコールは、波長172nmの光を照射することによる励起反応によりOHラジカルを発生し、このOHラジカルがレジスト残渣と反応してレジスト残渣をテンプレートから剥離させた。なお、OHラジカルとの反応で水溶性になった一部のレジスト残渣は洗浄剤のイソプロピルアルコールに溶解した。剥離及び溶解したレジスト残渣をイソプロピルアルコールでテンプレートの凹凸パターン面から洗い流した。この時、第二の実施形態に係る洗浄方法と同様、イソプロピルアルコール中に含まれた二酸化炭素により、レジスト残渣の剥離物と溶解物のテンプレートへの再付着を抑制することができた。上述のイソプロピルアルコールによるリンスの後、テンプレートを乾燥して洗浄プロセスを終了した。

20

#### 【0047】

本実施形態では、イソプロピルアルコールを洗浄剤に用いたが、これに限るものではない。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど炭素数4以下の低分子アルコールを用いても同様の効果が得られた。

#### 【0048】

また、これらのアルコールに過酸化水素を溶解した洗浄剤を用いることで更にOHラジカル反応を効果的に生じさせることができた。

#### 【0049】

なお、上記洗浄剤に更に酸素やオゾン溶解した洗浄剤を用いると、剥離したレジスト残渣や溶解物を更に酸化分解することができ、より大きい洗浄効果が得られた。

30

#### 【0050】

本実施形態では波長172nmの光を用いたが、これに限るものではない。洗浄液の光吸収帯であって、OHラジカルを生じる波長の光で、且つ、テンプレート材を透過する光であれば如何なる波長の光を用いても良い。洗浄剤にアルコールを用いた場合、例えば波長250nm以下の光を用いてラジカルを発生させることができる。（第四の実施形態）

本実施形態に係るテンプレート洗浄方法は、テンプレートのパターン面に生じたレジスト残渣を効果的に除去する洗浄方法である。本実施形態に係る洗浄方法と第一の実施形態に係る洗浄方法との主要な違いは、テンプレートへの洗浄剤の供給方法である。従って以下では、図6を参照して、本実施形態に係るテンプレートへの洗浄剤の供給方法について主に説明する。図6は、本実施形態に係る洗浄方法の工程断面図である。

40

#### 【0051】

まず、図6(a)右図に示すように、テンプレート洗浄装置500にテンプレート120を保持する。本実施形態では、テンプレート保持機構501により、テンプレート120を上方に向けて保持する。このように、洗浄対象となるパターン内部のレジスト残差と供給される洗浄剤502間に空隙が生じるのを防ぐためにテンプレート120のパターン面を上方設置するのが好ましい。

#### 【0052】

本実施形態に係る洗浄方法を実施する際に用いる洗浄装置500では、第一の実施形態と異なり、洗浄剤供給機構503として洗浄槽を用いておらず、湿度調整機構を採用している。湿度調整機構は、装置500内に蒸気化又はミスト化された洗浄剤502を供給す

50



るなどにより装置 500 内の湿度を調整し、洗浄剤 502 をテンプレートのパターン面に供給する。湿度調整機構は、テンプレート 120 のパターン面近傍及びパターン面と反対側の面近傍の湿度をそれぞれ独立して制御できるよう構成されていることが好ましい。光照射機構 504 は、第一の実施形態と同様、テンプレート 120 のパターン面と反対側の面近傍に配置されている。また、湿度調整された雰囲気がテンプレート 120 と光照射機構 504 の間に回りこまないように制御されている。

#### 【0053】

図 6 (a) の左図は、図 6 (a) の右図の点線部分を拡大した図である。以降、図 6 を用いた説明について、図 6 (a) 左図に示すものと同様の拡大図のみを参照して進める。

#### 【0054】

湿度調整機構を用いて、レジスト残渣 124 が生じているテンプレート 120 を室温で湿度 45 % の雰囲気に晒した後、図 6 (b) に示すように、テンプレート 120 を冷却してテンプレート 120 の表面とレジスト残渣 124 の表面に洗浄水 502 を結露させた。

#### 【0055】

上記のように、結露によってテンプレート 120 のパターン面へ洗浄剤 502 を供給する方法としては、洗浄剤供給機構（湿度調整機構）により、第一の温度で飽和湿度の雰囲気を形成し、その雰囲気を第一の温度より低温のテンプレート 120 のパターン面（洗浄面）に接触させることにより容易に実施可能である。

#### 【0056】

この方式で洗浄水 502 として機能水を用いる場合は、結露水に酸素、オゾン、過酸化水素を接触させて結露水に溶解させることで吸着した酸素水、オゾン水、過酸化水素水にすることができる。

#### 【0057】

なお、上述の各実施形態と同様、本実施形態に係る光照射工程においても、光照射機構をテンプレート 120 のパターン面と反対側の面に接触させた状態でテンプレート 120 のパターン面と反対側の面から光照射を行うことが望ましい。

#### 【0058】

また、光照射機構とテンプレート 120 を接触させずに光照射を行う場合には、光照射機構からテンプレートのパターン面と反対側の面までの光路媒質中における照射光の吸収を抑制すればよい。具体的には、湿度調整機構により、テンプレートのパターン面と反対側の面近傍の雰囲気の水分含有量を低減し、パターン面と反対側の面における結露を防止しておくことが望ましい。例えば、テンプレートのパターン面と反対側の面近傍を加熱したり、乾燥状態に保っておくことで結露を抑制することができる。

#### 【0059】

次いで、図 6 (c) に示すように、テンプレート 120 のパターン面と反対の面から Xe エキシマランプを備えた光照射機構を用いて波長 172 nm の光 105 を照射した。波長 172 nm の光は、テンプレート母材の石英で若干吸収されるものの、レジスト残渣とその周辺の結露した水に照射される。光照射により励起された結露水 502 では OH ラジカルが発生し、この OH ラジカルがレジスト残渣 124 との反応を開始する。

#### 【0060】

レジスト残渣 124 の表面は徐々に OH ラジカル反応により親水性になるため、レジスト残渣 124 とテンプレート 120 の界面に結露が進行し、更に界面に結露した水が光で励起され、この反応が繰り返されてやがてレジスト残渣 124 はテンプレート界面から剥離する。一方、大気中の酸素も波長 172 nm の光で励起され酸素ラジカルを発生する。この酸素ラジカルもレジスト残渣に作用し酸化分解反応が進む。

#### 【0061】

図 6 (d) に示すように、テンプレート 120 から剥離したレジスト残渣 124 に対して波長 172 nm の光が照射されている間は、更に、洗浄剤 502 中の水から生じる OH ラジカルと酸素から生じる酸素ラジカルを受けて溶解と酸化分解反応が進行し、最終的には水と二酸化炭素、二硫化炭素などに完全分解する。

10

20

30

40

50

## 【0062】

最後に、図6(e)に示すように、テンプレート120の温度を上昇させ、結露水502を気化することで洗浄を完了した。この方式で励起された洗浄剤502による親水(OH)化と分解が十分に進み、洗浄剤502とレジスト残差124との反応生成物の蒸気圧が高ければ、テンプレート120の温度を昇温させるだけで容易に洗浄剤502と反応生成物を気化できるので、ドライ状態での洗浄が可能になる。

## 【0063】

なお、テンプレートの温度上昇で結露水を気化する工程においてウォーターマーク(Water-mark)が生じる場合には、水洗処理を付加してもよく、また、低温の状態から水洗処理を行い、乾燥させてもよい。また、乾燥にイソプロピルアルコールなどを用いても良い。

10

## 【0064】

本実施形態のように洗浄剤を結露させたテンプレートの特許文献3または4で開示されている手法のように結露後パターン面から励起光を照射した場合、レジスト残渣表面からOHラジカルと酸素ラジカルにより分解反応が進むものの、分解反応がレジスト残渣表面からの方向のみとなるため、本実施形態に係る洗浄方法と比べて2倍以上の時間を要した。

## 【0065】

分析したところ、本実施形態に係る洗浄方法のように、テンプレートのパターンと反対側の面を通して光を照射することで、テンプレートとレジスト残渣界面で水の浸透と分解を効果的に行うことができ、また、残渣を透過した光が残渣表面のOHラジカル反応及び酸素ラジカル反応を加速したため時間的な利得が得られたことがわかった。

20

## 【0066】

以上のように本実施形態に係る洗浄方法は、洗浄対象となるテンプレートのパターン面を結露させることにより洗浄剤を供給するが、他の洗浄剤供給方法も考えられる。例えば、パターン面を上方に向けて保持されたテンプレートに対し、洗浄剤供給機構により、洗浄剤をバブリングし、ミスト状態でテンプレートのパターン面(洗浄面)に結露させることなく洗浄剤を供給することも可能である。

## 【0067】

この方式で機能水を用いるには、バブリングする気体中の酸素濃度、オゾン濃度、過酸化水素濃度を適宜設定することで所望の酸素水、オゾン水、過酸化水素水を洗浄面に供給できる。

30

## 【0068】

この方式で励起された洗浄剤による親水(OH)化と分解が十分に進み、洗浄剤と異物との反応生成物として蒸気圧が高い物質が得られた場合には、テンプレート温度を昇温させるだけで容易に洗浄剤と反応生成物を気化できるので、ドライ状態での洗浄が可能になる。

## 【0069】

この洗浄剤供給方法を用いたテンプレートの洗浄方法における光照射工程においても、光照射機構をテンプレートのパターン面と反対側の面に接触させた状態でテンプレートのパターン面と反対側の面から光照射行うことが望ましい。

## 【0070】

また、光照射機構とテンプレートを接触させずに光照射を行う場合には、光照射機構からテンプレートのパターン面と反対側の面までの媒質中における光の吸収を抑制すればよい。具体的には、テンプレートのパターン面と反対側の面近傍に対する洗浄剤の供給を防止しておくことが望ましい。例えば、テンプレートのパターン面(洗浄面)にのみ、ミスト状の洗浄剤を供給すればよい。

40

## 【0071】

上記各実施形態に係る洗浄方法は、光露光を行うインプリント方式に用いられるテンプレートの洗浄に限らず、光を用いず熱硬化を利用するインプリントに用いるテンプレートであっても、テンプレート材が合成石英、サファイアなどOHラジカルを生じさせるのに必要な光を透過できる部材のものであれば、同様の手法で適用可能である。

50

## 【0072】

上記各実施形態では、テンプレートのパターン面に生じたレジスト残差を除去対象としているが、除去対象はレジスト残差に限られない。同様の手法により、テンプレートに付着した有機物を洗浄対象とすることも可能である。

## 【0073】

上記各実施形態に係る洗浄方法により洗浄したテンプレートを用いて、図2に示したような方法で半導体基板上にレジストパターンを形成することにより、共通欠陥のないレジストパターンを形成し、半導体装置を製造することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0074】

10

【図1】本発明の第一の実施形態に係るナノインプリント装置の概略図。

【図2】本発明の第一の実施形態に係るナノインプリント法を用いたパターン形成方法を示す工程断面図。

【図3】ナノインプリント法を用いた場合に生じるレジスト残渣を示すテンプレートの断面図。

【図4】本発明の第一の実施形態に係るテンプレートの洗浄装置を示す概略図。

【図5】本発明の第一の実施形態に係るテンプレートの洗浄方法を示す工程断面図。

【図6】本発明の第四の実施形態に係るテンプレートの洗浄方法を示す工程断面図。

## 【符号の説明】

## 【0075】

20

105 照射光（励起光）

110 被処理基板

112 インプリント用レジスト

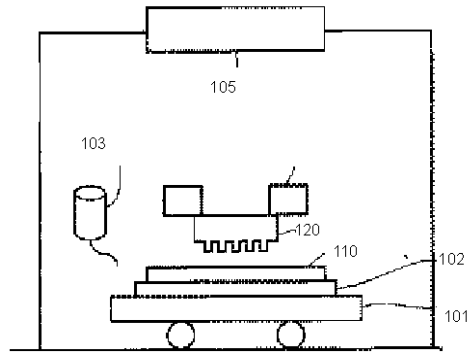
113 インプリントレジストパターン

120 テンプレート

124 テンプレートに残留したレジスト

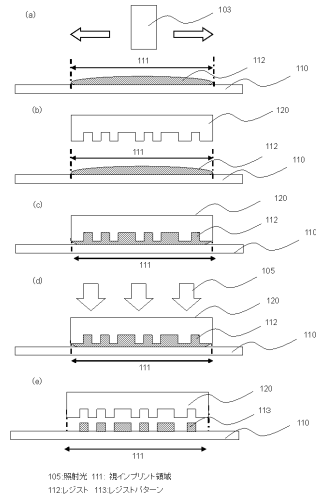
402、502 洗浄剤

【図 1】

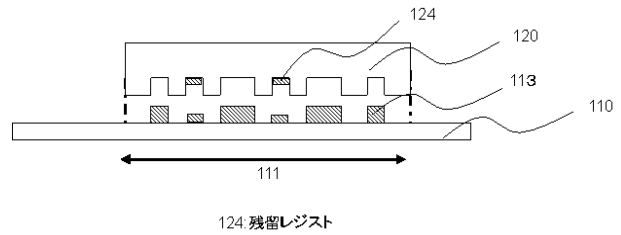


100:インプリント装置 101:被処理基板用ステージ 102:被処理基板チャック  
103:レジスト塗布手段 104:テンプレート保持機構 105:UVランプ  
110:被処理基板 120: テンプレート

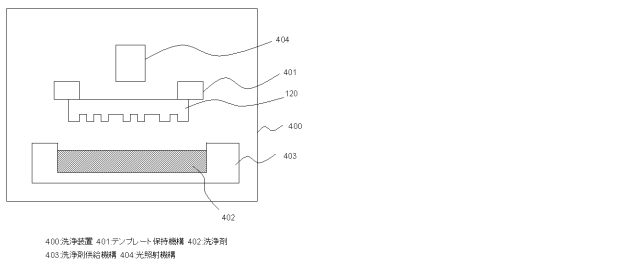
【図 2】



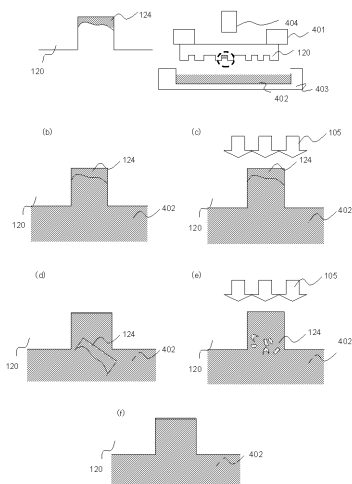
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

