

(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2018-200930

(P2018-200930A)

(43) 公開日 平成30年12月20日(2018.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 7 O	2 H 1 9 7
G O 3 F 7/20 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 D	4 F 2 O 2
B 2 9 C 59/02 (2006.01)	G O 3 F 7/20 5 2 1	4 F 2 O 9
B 2 9 C 33/38 (2006.01)	B 2 9 C 59/02 Z	5 F 1 4 6
	B 2 9 C 59/02 B	
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-104165 (P2017-104165)
 (22) 出願日 平成29年5月26日 (2017. 5. 26)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100132207
 弁理士 太田 昌孝
 (74) 代理人 100181490
 弁理士 金森 靖宏
 (72) 発明者 大川 泰央
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 小田 博和
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、凹凸構造体の製造方法、レプリカモールドの製造方法、レジストパターン改質装置及びパターン形成システム

(57) 【要約】

【課題】面内において互いに高さの異なる凹凸構造を形成するためのエッチングマスクとして用いることのできるレジストパターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】パターン形成方法は、第1面及びそれに対向する第2面を有する基材の第1面上のパターン領域に、複数の凸部及び凹部を有するレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンの少なくとも一部に活性エネルギー線を照射する工程と、照射後、レジストパターンを所定のガスに曝す工程とを有し、ガスに曝す工程は、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有する第1ガスにレジストパターンを所定の条件で曝すことで、無機元素含有化合物とレジストパターンを構成する材料とをレジストパターン内部にて化学反応させる工程と、その工程後、酸化剤を含有する第2ガスにレジストパターンを曝す工程とを含む。

【選択図】 図1

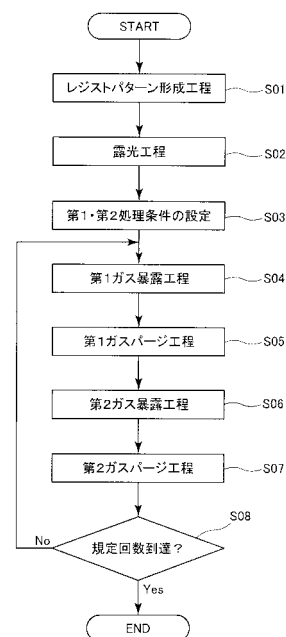


FIG.1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 面及びそれに対向する第 2 面を有する基材の当該第 1 面上のパターン領域に、複数の凸部及び凹部を有するレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、

前記パターン領域内に形成されている前記レジストパターンの少なくとも一部に活性エネルギー線を照射する露光工程と、

前記露光工程後、前記パターン領域内の前記レジストパターンを所定のガスに曝すガス暴露工程とを有し、

前記ガス暴露工程は、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有する第 1 ガスに前記レジストパターンを所定の条件で曝すことで、前記無機元素含有化合物と前記レジストパターンを構成する材料とを前記レジストパターン内部にて化学反応させる第 1 ガス暴露工程と、前記第 1 ガス暴露工程後、酸化剤を含有する第 2 ガスに前記レジストパターンを曝す第 2 ガス暴露工程とを含むパターン形成方法。

10

【請求項 2】

前記ガス暴露工程を複数回繰り返し行う請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】

前記露光工程において、前記パターン領域を複数の小領域に区分し、少なくとも、一の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量と、他の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量とを互いに異ならせるように、前記パターン領域内の前記レジストパターンに前記活性エネルギー線を照射する請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

20

【請求項 4】

前記露光工程において、前記パターン領域のうち前記活性エネルギー線が照射される領域に対応する開口部と、前記活性エネルギー線が照射されない領域に対応する遮光部とを有する少なくとも 1 つの活性エネルギー線露光用マスクを用いて前記レジストパターンに前記エネルギー線を照射する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

前記第 1 ガス暴露工程は、前記レジストパターンの周囲の雰囲気の前記第 1 ガス雰囲気にする工程と、前記レジストパターンの周囲から前記第 1 ガスを排気する工程とを含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のパターン形成方法。

30

【請求項 6】

前記レジストパターン形成工程において、前記凸部及び凹部に対応する凹部及び凸部を有するインプリントモールドを用い、ヘリウムガス又は凝集性ガス雰囲気下でインプリント処理を行うことにより前記レジストパターンを形成する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

前記レジストパターン形成工程において、電子線リソグラフィー法又はフォトリソグラフィー法により前記レジストパターンを形成する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のパターン形成方法。

40

【請求項 8】

前記基材が、石英ガラス基板又はシリコン基板である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のパターン形成方法により、前記基材の前記第 1 面上の前記パターン領域内に形成された前記レジストパターンをマスクとして、前記基材の前記第 1 面側をエッチングする工程を有する凹凸構造体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の凹凸構造体の製造方法により製造された前記凹凸構造体をマスターモールドとして用いてレプリカモールドを製造する方法であって、

50

前記マスターモールドと、第1面及びそれに対向する第2面を有する被転写基材とを準備し、前記被転写基材の前記第1面上の被転写材料に前記マスターモールドの凹凸パターンを転写し、前記マスターモールドの凹凸パターンを反転させた凹凸パターンを形成する工程と、

前記被転写基材の前記第1面上に形成された前記凹凸パターンをマスクとして前記被転写基材の前記第1面側をエッチングする工程と
を有するレプリカモールドの製造方法。

【請求項11】

前記被転写基材が、石英ガラス基板である請求項10に記載のレプリカモールドの製造方法。

【請求項12】

第1面及びそれに対向する第2面を有する基材の当該第1面上のパターン領域に形成された、複数の凸部及び凹部を有するレジストパターンの少なくとも一部に活性エネルギー線を照射する照射部と、

前記照射部により前記活性エネルギー線が照射された前記レジストパターンに対し所定のガスを暴露するガス暴露部と、

前記ガス暴露部により前記ガスが暴露された前記レジストパターンの改質状態を検出する検出部と、

前記照射部における前記活性エネルギー線の照射処理及び前記ガス暴露部における前記ガスの暴露処理を制御する制御部と、

前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量に関する照射関連情報及び前記検出部により検出された前記レジストパターンの改質状態に関する改質状態関連情報を相互に関連付けて記憶する記憶部と
を備え、

前記制御部は、前記記憶部に記憶されている前記照射関連情報及び前記改質状態関連情報に基づき、前記ガス暴露部における前記ガスの暴露処理を制御するレジストパターン改質装置。

【請求項13】

前記ガス暴露部は、前記レジストパターンに対し、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有する第1ガス及び酸化剤を含有する第2ガスのそれぞれを所定の条件で暴露する請求項12に記載のレジストパターン改質装置。

【請求項14】

前記記憶部は、前記レジストパターンを構成する樹脂材料に関する樹脂関連情報を、前記照射関連情報及び前記改質状態関連情報に関連付けて記憶しており、

前記制御部は、前記樹脂関連情報に基づいて、前記照射部における前記活性エネルギー線の照射処理に関する照射処理条件と前記ガス暴露部における前記ガスの暴露処理に関するガス暴露処理条件とを設定し、

前記照射部は、前記照射処理条件に従い、前記レジストパターンに前記活性エネルギー線を照射し、

前記ガス暴露部は、前記ガス暴露処理条件に従い、前記レジストパターンに前記ガスを暴露する請求項12又は13に記載のレジストパターン改質装置。

【請求項15】

前記照射部は、前記パターン領域を複数に区分した各小領域のうち、一の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量と、他の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量とを互いに異ならせるように、前記パターン領域内の前記レジストパターンに前記活性エネルギー線を照射する請求項12～14のいずれかに記載のレジストパターン改質装置。

【請求項16】

前記照射部は、前記パターン領域のうち前記活性エネルギー線が照射される領域に対応する開口部と、前記活性エネルギー線が照射されない領域に対応する遮光部とを有する少

10

20

30

40

50

なくとも1つの活性エネルギー線露光用マスクを介して前記レジストパターンに前記エネルギー線を照射する請求項12～15のいずれかに記載のレジストパターン改質装置。

【請求項17】

請求項12～16のいずれかに記載のレジストパターン改質装置と、

前記ガス暴露部において前記ガスが暴露された前記レジストパターンをマスクとして前記基材をエッチングするエッチング装置と

を備えることを特徴とするパターン形成システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本開示は、パターン形成方法、凹凸構造体の製造方法、レプリカモールドの製造方法、レジストパターン改質装置及びパターン形成システムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体デバイス（例えば、半導体メモリ等）等の製造工程において、基板の表面に微細凹凸構造を形成した型部材（モールド）を用い、微細凹凸構造を基板等の被加工物に転写することで微細凹凸構造を等倍転写するパターン形成技術であるナノインプリント技術や、微細パターンを有するフォトマスク等を用いたフォトリソグラフィ技術が利用されている。

【0003】

20

このような微細凹凸構造や微細パターンを有するナノインプリントモールドやフォトマスク等は、一般に、基板や基板上のハードマスク層の表面に設けたレジスト膜に対して露光・現像を行うことにより、微細凹凸構造や微細パターンに対応するレジストパターンを形成し、その後、当該レジストパターンが形成された基板やハードマスク層を、そのレジストパターンをマスクとするエッチング処理に付することにより製造される。

【0004】

半導体メモリ等の半導体デバイスもまた、上記ナノインプリントモールドやフォトマスク等と同様に、基板の表面に設けたレジスト膜に対してナノインプリントモールドの微細凹凸構造を転写することにより、又は当該レジスト膜に対して露光・現像を行うことにより微細なレジストパターンを形成し、当該レジストパターンが形成された基板を、そのレジストパターンをマスクとするエッチング処理に付して基板上に微細凹凸構造を形成した後、所定の工程を経て製造される。

30

【0005】

微細凹凸構造や微細パターンを有するナノインプリントモールド、フォトマスク、半導体デバイス等を製造するためには、当該微細凹凸構造や微細パターンに対応する微細な寸法のレジストパターンを高い精度で基板上に形成する必要がある。

【0006】

レジストパターンは、基板や基板上に設けられているハードマスク層等をエッチングするためのマスクとして用いられるものである。そのため、ナノインプリントモールド、フォトマスク、半導体デバイス等における微細凹凸構造や微細パターンを高い精度で形成するために、レジストパターンには、基板やハードマスク層のエッチング処理中に消失してしまわない程度のエッチング耐性が具備されていることが要求される。

40

【0007】

このような観点から、従来、レジストパターンの少なくとも側壁にALD（atomic layer deposition）等により側壁保護材料を堆積させることで、当該レジストパターンを高い精度で基板に転写する方法が提案されている（特許文献1参照）。

【0008】

また、電子線リソグラフィ法、フォトリソグラフィ法により形成したレジストパターンを、トリメチルアルミニウム（TMA）を含むガス及びH₂Oを含むガスに交互に曝すことで、プラズマエッチングやミリングに対する耐性に優れた有機レジストマスクを形

50

成する方法が提案されている（特許文献 2 参照）。

【0009】

近年、半導体装置等の技術分野において、面内において互いに高さの異なる微細凹凸構造を形成することも求められている。従来、一部のレジストパターンを倒壊させることにより、面内において互いに高さの異なるレジストパターンを形成する方法が提案されている（特許文献 3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】特開 2015-122497 号公報

10

【特許文献 2】米国特許公開 2012/0241411

【特許文献 3】特開 2008-286828 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記特許文献 3 において、面内における一部のレジストパターンを倒壊させることで、倒壊したレジストパターンと、倒壊していないレジストパターンとの高さを異ならせることができる。そのため、当該レジストパターンをマスクとしたエッチング処理を経て、互いに高さの異なる凹凸パターンを面内に形成することができる。このレジストパターンの倒壊は、微細な寸法、かつアスペクト比の大きいレジストパターンの現像処理により生じさせている。

20

【0012】

しかしながら、レジストパターンの倒壊を制御して高さの異なるレジストパターンを形成することは極めて困難である。例えば、現像処理を通じ、レジストパターンのすべてが同じ方向に倒壊するとは限らず、隣接するレジストパターン同士が寄り添うように倒壊し、それらが重なってしまうおそれもある。そのため、上記特許文献 3 に記載の方法によって面内において互いに高さの異なる凹凸パターンを高い精度で形成することは極めて困難である。

【0013】

上記課題に鑑みて、本発明は、面内において互いに高さの異なる凹凸構造を形成するためのエッチングマスクとして用いることのできるレジストパターンを形成する方法、当該レジストパターンをマスクとして用いたエッチング処理により互いに高さの異なる凹凸構造を高い精度で形成可能な凹凸構造体の製造方法及びレプリカモールドの製造方法、並びにレジストパターン改質装置及びパターン形成システムを提供することを一目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するために、本発明の一実施形態として、第 1 面及びそれに対向する第 2 面を有する基材の当該第 1 面上のパターン領域に、複数の凸部及び凹部を有するレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、前記パターン領域内に形成されている前記レジストパターンの少なくとも一部に活性エネルギー線を照射する露光工程と、前記露光工程後、前記パターン領域内の前記レジストパターンを所定のガスに曝すガス暴露工程とを有し、前記ガス暴露工程は、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有する第 1 ガスに前記レジストパターンを所定の条件で曝すことで、前記無機元素含有化合物と前記レジストパターンを構成する材料とを前記レジストパターン内部にて化学反応させる第 1 ガス暴露工程と、前記第 1 ガス暴露工程後、酸化剤を含有する第 2 ガスに前記レジストパターンを曝す第 2 ガス暴露工程とを含むパターン形成方法が提供される。

40

【0015】

前記ガス暴露工程は、複数回繰り返し行ってもよく、前記露光工程において、前記パターン領域を複数の小領域に区分し、少なくとも、一の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量と、他の小領域内の前記レジストパターンに対する

50

前記活性エネルギー線の照射量とを互いに異ならせるように、前記パターン領域内の前記レジストパターンに前記活性エネルギー線を照射することができる。

【0016】

前記露光工程において、前記パターン領域のうち前記活性エネルギー線が照射される領域に対応する開口部と、前記活性エネルギー線が照射されない領域に対応する遮光部とを有する少なくとも1つの活性エネルギー線露光用マスクを用いて前記レジストパターンに前記エネルギー線を照射することができる。

【0017】

前記第1ガス暴露工程は、前記レジストパターンの周囲の雰囲気の前記第1ガス雰囲気にする工程と、前記レジストパターンの周囲から前記第1ガスを排気する工程とを含んでいけばよい。前記レジストパターン形成工程において、前記凸部及び凹部に対応する凹部及び凸部を有するインプリントモールドを用い、ヘリウムガス又は凝集性ガス雰囲気下でインプリント処理を行うことにより前記レジストパターンを形成してもよいし、電子線リソグラフィ法又はフォトリソグラフィ法により前記レジストパターンを形成してもよく、前記基材として、石英ガラス基板又はシリコン基板を用いることができる。

【0018】

また、本発明の一実施形態として、上記パターン形成方法により、前記基材の前記第1面上の前記パターン領域内に形成された前記レジストパターンをマスクとして、前記基材の前記第1面側をエッチングする工程を有する凹凸構造体の製造方法が提供される。

【0019】

さらに、本発明の一実施形態として、上記凹凸構造体の製造方法により製造された前記凹凸構造体をマスターモールドとして用いてレプリカモールドを製造する方法であって、前記マスターモールドと、第1面及びそれに対向する第2面を有する被転写基材とを準備し、前記被転写基材の前記第1面上の被転写材料に前記マスターモールドの凹凸パターンを転写し、前記マスターモールドの凹凸パターンを反転させた凹凸パターンを形成する工程と、前記被転写基材の前記第1面上に形成された前記凹凸パターンをマスクとして前記被転写基材の前記第1面側をエッチングする工程とを有するレプリカモールドの製造方法が提供される。

前記被転写基材としては、石英ガラス基板を用いることができる。

【0020】

さらにまた、本発明の一実施形態として、第1面及びそれに対向する第2面を有する基材の当該第1面上のパターン領域に形成された、複数の凸部及び凹部を有するレジストパターンの少なくとも一部に活性エネルギー線を照射する照射部と、前記照射部により前記活性エネルギー線が照射された前記レジストパターンに対し所定のガスを暴露するガス暴露部と、前記ガス暴露部により前記ガスが暴露された前記レジストパターンの改質状態を検出する検出部と、前記照射部における前記活性エネルギー線の照射処理及び前記ガス暴露部における前記ガスの暴露処理を制御する制御部と、前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量に関する照射関連情報及び前記検出部により検出された前記レジストパターンの改質状態に関する改質状態関連情報を相互に関連付けて記憶する記憶部とを備え、前記制御部は、前記記憶部に記憶されている前記照射関連情報及び前記改質状態関連情報に基づき、前記ガス暴露部における前記ガスの暴露処理を制御するレジストパターン改質装置が提供される。

【0021】

前記ガス暴露部は、前記レジストパターンに対し、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有する第1ガス及び酸化剤を含有する第2ガスのそれぞれを所定の条件で暴露することができ、前記記憶部は、前記レジストパターンを構成する樹脂材料に関する樹脂関連情報を、前記照射関連情報及び前記改質状態関連情報に関連付けて記憶しており、前記制御部は、前記樹脂関連情報に基づいて、前記照射部における前記活性エネルギー線の照射処理に関する照射処理条件と前記ガス暴露部における前記ガスの暴露処理に関するガス暴露処理条件とを設定し、前記照射部は、前記照射処理条件に従い、前記レジストパターン

10

20

30

40

50

に前記活性エネルギー線を照射し、前記ガス暴露部は、前記ガス暴露処理条件に従い、前記レジストパターンに前記ガスを暴露することができる。

【0022】

前記照射部は、前記パターン領域を複数に区分した各小領域のうち、一の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量と、他の小領域内の前記レジストパターンに対する前記活性エネルギー線の照射量とを互いに異ならせるように、前記パターン領域内の前記レジストパターンに前記活性エネルギー線を照射することができる。

【0023】

前記照射部は、前記パターン領域のうち前記活性エネルギー線が照射される領域に対応する開口部と、前記活性エネルギー線が照射されない領域に対応する遮光部とを有する少なくとも1つの活性エネルギー線露光用マスクを介して前記レジストパターンに前記エネルギー線を照射することができる。

【0024】

また、本発明の一実施形態として、上記レジストパターン改質装置と、前記ガス暴露部において前記ガスが暴露された前記レジストパターンをマスクとして前記基材をエッチングするエッチング装置とを備えることを特徴とするパターン形成システムが提供される。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、面内において互いに高さの異なる凹凸構造を形成するためのエッチングマスクとして用いることのできるレジストパターンを形成する方法、当該レジストパターンをマスクとして用いたエッチング処理により互いに高さの異なる凹凸構造を高い精度で形成可能な凹凸構造体の製造方法及びレプリカモールドの製造方法、並びにレジストパターン改質装置及びパターン形成システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示すフローチャートである。

【図2】図2は、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法を含む凹凸構造体の製造方法の各工程を切断端面図にて示す工程フロー図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法を含む凹凸構造体の製造方法の各工程であって、図2に続く工程を切断端面図にて示す工程フロー図である。

【図4】図4は、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法を含む凹凸構造体の製造方法の各工程であって、図3に続く工程を切断端面図にて示す工程フロー図である。

【図5】図5は、本発明の一実施形態におけるレジストパターン改質装置を概略的に示す構成図である。

【図6】図6は、本発明の一実施形態におけるレジストパターン改質装置の概略構成を示すブロック図である。

【図7】図7は、本発明の一実施形態におけるパターン形成システムの概略構成を示すブロック図である。

【図8】図8は、本発明の一実施形態におけるパターン形成システムの他の態様の概略構成を示すブロック図である。

【図9】図9(A)～(C)は、本発明の一実施形態において製造され得る凹凸構造体の他の態様を示す切断端面図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。

本明細書に添付した図面においては、理解を容易にするために、各部の形状、縮尺、縦横の寸法比等を、実物から変更したり、誇張したりしている場合がある。本明細書等において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値のそれぞれを下

10

20

30

40

50

限值及び上限値として含む範囲であることを意味する。本明細書等において、「フィルム」、「シート」、「板」等の用語は、呼称の相違に基づいて相互に区別されない。例えば、「板」は、「シート」、「フィルム」と一般に呼ばれ得るような部材をも含む概念である。

【0028】

〔凹凸構造体の製造方法〕

図1は、本実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示すフローチャートであり、図2及び図3は、本実施形態に係るパターン形成方法を含む凹凸構造体の製造方法の各工程を切断端面図にて示す工程フロー図である。

【0029】

＜レジストパターン形成工程＞

第1面11及びそれに対向する第2面12を有する基材10を準備し、当該基材10の第1面11上のパターン領域PA内にレジストパターン31を形成する（図1のS01，図2（A）～（C）参照）。

【0030】

基材10としては、例えば、石英ガラス、ソーダガラス、蛍石、フッ化カルシウム基板、フッ化マグネシウム基板、アクリルガラス等のガラス基板、ポリカーボネート基板、ポリプロピレン基板、ポリエチレン基板等の樹脂基板、これらのうちから任意に選択された2以上の基板を積層してなる積層基板等の透明基板；ニッケル基板、チタン基板、アルミニウム基板等の金属基板；シリコン基板、窒化ガリウム基板等の半導体基板等を用いることができる。

【0031】

基材10の厚さは、基板の強度、取り扱い適性等を考慮し、例えば、 $300\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 程度の範囲で適宜設定され得る。なお、本実施形態において「透明」とは、波長 $300\text{nm} \sim 450\text{nm}$ の光線の透過率が85%以上であることを意味し、好ましくは90%以上である。

【0032】

レジストパターン31を構成する樹脂材料は、後述するガス暴露工程（第1ガス暴露工程，図1のS03）にてレジストパターン32（図2（D）参照）に曝される第1ガスに含有される無機元素含有化合物との反応性を示す反応性官能基を有するものである限り、特に制限されない。例えば、カルボニル基、チオカルボニル基、アクリロイル基、ヒドロキシル基、スルファニル基、エポキシ基等の反応性官能基を有する樹脂材料が用いられ得る。このような樹脂材料としては、インプリントモールドを用いたインプリント処理に一般的に用いられるインプリント樹脂（アクリル系、メタクリル系等の紫外線硬化性樹脂等）や、電子線リソグラフィー処理、フォトリソグラフィー処理に一般的に用いられる電子線感応性樹脂、紫外線感応性樹脂等が好適に用いられ得る。特に、インプリント樹脂においては、電子線リソグラフィー用樹脂やフォトリソグラフィー用樹脂と比較して反応性官能基を多く含む傾向があるため、効率良く反応を進行させ得る。

【0033】

レジストパターン31を形成する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、所定の開口部及び遮光部を有するフォトマスクを利用したフォトリソグラフィー法、電子線描画装置を用いた電子線リソグラフィー法、所定の凹凸パターンを有するインプリントモールドを用いたインプリント法等が挙げられ、特に量産性の観点からインプリント法が好適である。

【0034】

ここで、レジストパターン31をインプリント法により形成する方法を説明する。

まず、レジストパターン31に対応する凹凸構造41を有するインプリントモールド40を準備するとともに、基材10の第1面11上にインプリント樹脂膜30を形成する（図2（A）参照）。

【0035】

次に、インプリント樹脂膜 30 にインプリントモールド 40 の凹凸構造 41 を押し当てて、当該凹凸構造 41 内にインプリント樹脂を充填させ、その状態でインプリント樹脂膜 30 を硬化させる（図 2（B）参照）。インプリント樹脂膜 30 を硬化させる方法としては、インプリント樹脂膜 30 を構成する樹脂材料の硬化タイプに応じた方法を採用すればよく、例えば、当該樹脂材料が紫外線硬化性樹脂であれば、インプリントモールド 40 を介してインプリント樹脂膜 30 に紫外線を照射する方法等を採用することができる。なお、インプリント樹脂膜 30 にインプリントモールド 40 の凹凸構造 41 を押し当てる際、ヘリウムガス雰囲気下又は凝集性ガス雰囲気下にするのが好ましい。インプリントモールド 40 の凹凸構造 41 と、当該凹凸構造 41 内に充填させたインプリント樹脂との間に気泡が生じることでレジストパターン 31 にパターン欠陥（インプリント樹脂の充填が不十分であることによるパターン欠陥）が発生し得るが、ヘリウム雰囲気下又は凝集性ガス雰囲気下であることで、気泡を構成するヘリウムガスや凝集性ガスをインプリント樹脂に溶け込ませることができ、パターン欠陥の発生を防止することができる。

10

【0036】

硬化したインプリント樹脂膜 30 からインプリントモールド 40 を引き離す（図 2（C）参照）。このようにして、複数の凸部 31 a、凹部 31 b 及び凹部 31 b の底部に位置する残膜部 31 c を有する、レジストパターン 31 をインプリント法により形成することができる。

【0037】

なお、レジストパターン 31 を電子線リソグラフィー法やフォトリソグラフィー法により形成する場合、基材 10 の第 1 面 11 上に電子線感応性レジスト材料膜や紫外線感応性レジスト材料膜を形成し、電子線描画装置等を用いた描画処理や所定の開口部及び遮光部を有するフォトマスクを用いた露光処理、現像処理を経て、当該レジストパターン 31 を形成することができる。

20

【0038】

レジストパターン 31 の形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、ラインアンドスペース状、ホール状、ピラー状等、用途に応じた形状が挙げられる。レジストパターン 31 の寸法は、用途に応じた寸法であればよいが、10 nm 以上 100 nm 未満、特に 10 nm 以上 20 nm 未満（1 X nm）であると、本実施形態に係るパターン形成方法の効果が顕著に現われるため好ましい。レジストパターン 31 のアスペクト比は、特に限定されるものではないが、例えば、0.5～10 程度である。本実施形態においては、エッチングマスクとして利用され得るレジストパターン 32 のエッチング耐性を複数の小領域ごとに異ならせることで、基材 10 の第 1 面 11 に形成される凹凸構造 1 a～1 c の高さを異ならせる。すなわち、エッチング処理中にエッチング耐性に応じて段階的にレジストパターン 32 を消失させることで、基材 10 の第 1 面 11 に形成される凹凸構造 1 a～1 c の高さを異ならせることができる。そのため、レジストパターン 31 のアスペクト比が大きすぎると、エッチング処理中に段階的にレジストパターン 32 を消失させることができず、高さの異なる凹凸構造 1 a～1 c を形成することが困難となる。したがって、レジストパターン 31 のアスペクト比は、後述する露光工程（図 1 の S02）及びガス暴露工程（図 1 の S04～S07，図 3（C）参照）を経て向上するエッチング耐性を考慮した上で、エッチング処理中に段階的にレジストパターン 32 を消失させ得る程度に適宜設定されればよい。

30

40

【0039】

<残膜部除去工程>

インプリント処理により形成されたレジストパターン 31 の凹部 31 b の底部には、所定の厚さ（1 nm～20 nm 程度、好ましくは 5 nm～10 nm 程度）の残膜部 31 c が存在する（図 2（C）参照）。この残膜部 31 c は、基材 10 をエッチングする前に除去されるのが望ましい。残膜部 31 c を有するレジストパターン 31 に後述するガス暴露工程（図 1 の S04～S07，図 3（C）参照）を施すと、残膜部 31 c のエッチング耐性が向上し、残膜部 31 c を除去し難くなる。そこで、ガス暴露工程（図 1 の S04～S0

50

7, 図3 (C) 参照) を実施するよりも前に、残膜部31cを除去する(図2 (D) 参照)。

【0040】

残膜部31cを除去する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸素プラズマによるアッシング処理、紫外光によるUVオゾン処理、真空紫外光によるVUV処理等が挙げられる。

【0041】

なお、電子線リソグラフィ法、フォトリソグラフィ法により形成されたレジストパターンにおいても、凸部間に現像残渣が存在することがある。よって、ガス暴露工程(図1のS04~S07, 図3 (C) 参照) を実施するよりも前に、当該現像残渣を除去する

10

【0042】

<吸着防止層形成工程>

本実施形態においては、上述のようにして残膜部31cが除去されて得られたレジストパターン32は、後述するように活性エネルギー線の照射を受けた後、第1ガス及び第2ガスに曝されるが、それに先立ち、当該レジストパターン32の凸部の表面及び凹部の表面(残膜部31cが除去されて露出した基材10の第1面11の表面)を覆う吸着防止層を形成してもよい。後述する第1ガス暴露工程においてレジストパターン32を曝す第1ガスは、無機元素含有化合物を含むため、第1ガスに曝されることで、レジストパターン32の表面に無機元素含有化合物が吸着することがある。レジストパターン32の表面に無機元素含有化合物が吸着してしまうと、無機元素含有化合物がレジストパターン32の内部に浸透し難くなり、エッチング耐性を向上させる効果が奏され難くなる。また、レジストパターン32の凹部の表面(基材10の第1面11の表面)に無機元素含有化合物が堆積したり、残膜部31cが除去されきれずに樹脂材料が凹部に残存してしまったりすると、凹部から露出する基材10を加工(エッチング)し難くなる。そのため、第1ガス暴露工程を実施する前に、レジストパターン32の表面に吸着防止層を形成することで、無機元素含有化合物をレジストパターン32の表面に吸着させ難くし、内部に浸透しやすくすることができるとともに、無機元素含有化合物が内部に浸透したレジストパターン32をマスクとして基材10を加工(エッチング)しやすくすることができる。かかる吸着防止層を構成する材料としては、例えば、シランカップリング剤(例えば、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等に代表されるアルキルシランカップリング剤や、ベンゼン環、ベンゾフェノン基等を有するシランカップリング剤)、疎水性高分子ポリマー、グラフェン等の炭素膜等が挙げられ、吸着防止層は、例えば、液相法、気相法、CVDやALD等の蒸着法、スパッタリング法等により形成され得る。なお、レジストパターン31を形成する前に、基材10の第1面11上に予め上記吸着防止層を形成しておいてもよい。

20

30

【0043】

<露光工程>

続いて、基材10の第1面11に形成されているレジストパターン32に活性エネルギー線を照射する(図1のS02)。本実施形態において、パターン領域PAを複数の小領域(図3に示す態様においては3つの小領域)に区分し、各小領域内のレジストパターン321, 322, 323に、それぞれ異なる照射量で活性エネルギー線Eを照射する。レジストパターン32に活性エネルギー線Eが照射されることで、レジストパターン32を構成する樹脂材料の反応性官能基(特に電子を放出しやすい、求核性の高い官能基)の脱離又は変性が生じる。この活性エネルギー線Eの照射量に応じて反応性官能基の脱離又は変性の程度が異なる。反応性官能基の脱離又は変性が生じると、第1ガスに含まれる無機元素含有化合物の反応点(反応性官能基)の数が減少するため、活性エネルギー線の照射量の多いレジストパターン32よりも少ないレジストパターン32の方が高いエッチング耐性を有することになる。すなわち、パターン領域PAの各小領域内のレジストパターン321~323に対する活性エネルギー線の照射量を異ならせることで、活性エネルギー

40

50

線 E の照射された各小領域内のレジストパターン 3 3 1 ~ 3 3 3 (図 3 (C) 参照) のエッチング耐性を異ならせることができる。

【0044】

各小領域内のレジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 に対する活性エネルギー線の照射量を異ならせる方法として、活性エネルギー線の照射対象のレジストパターン 3 2 を有する小領域に対応する開口部と他の小領域に対応する遮光部とを有するマスクを介して活性エネルギー線の露光処理を行う方法が挙げられる。本実施形態においては、最初に、一の小領域内のレジストパターン 3 2 1 にのみ活性エネルギー線 E を照射し、他の小領域内のレジストパターン 3 2 2, 3 2 3 には活性エネルギー線 E を照射しない (図 3 (A) 参照)。具体的には、レジストパターン 3 2 1 を有する小領域に対応する開口部 2 1 と、レジストパ

10

【0045】

レジストパターン 3 2 に照射される活性エネルギー線 E としては、レジストパターン 3 2 を構成する樹脂材料の反応性官能基を脱離又は変性可能なエネルギー量を有するものであればよく、例えば、紫外線、電子線、X 線等が挙げられる。

【0046】

次に、レジストパターン 3 2 1, 3 2 2 に活性エネルギー線 E を照射し、レジストパターン 3 2 3 には活性エネルギー線 E を照射しない (図 3 (B) 参照)。そのため、レジストパターン 3 2 1 を有する小領域及びレジストパターン 3 2 2 を有する小領域に対応する開口部 2 1' と、レジストパターン 3 2 3 を有する小領域に対応する遮光部 2 2' とを有する第 2 マスク 2 0' を介して活性エネルギー線 E を照射する。

20

【0047】

各レジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 に対する活性エネルギー線 E の照射量 (積算照射量) は、特に限定されるものではない。活性エネルギー線 E の照射量が増大すると、レジストパターン 3 2 を構成する樹脂材料において第 1 ガスに含まれる無機元素含有化合物との反応点が減少するため、後述するガス暴露工程後の各レジストパターン 3 3 1 ~ 3 3 3 のエッチング耐性を異ならせることができる。そのため、後述するガス暴露工程後のレジストパターン 3 3 をマスクとして基材 1 0 をエッチングすることで製造される凹凸構造体 1 における各凹凸構造 1 a ~ 1 c に要求される高さ ($T_{1a} \sim T_{1c}$) や、レジストパターン 3 2 を構成する樹脂材料の種類等を考慮して、上記活性エネルギー線 E の照射量 (積算照射量) を適宜設定すればよい。本実施形態においては、レジストパターン 3 2 1 に対する活性エネルギー線 E の照射量 (積算照射量) が最も多く、レジストパターン 3 2 3 に対する活性エネルギー線 E の照射量 (積算照射量 = 0) が最も少ない。

30

【0048】

< 第 1 処理条件及び第 2 処理条件設定工程 >

次に、活性エネルギー線が照射されたレジストパターン 3 2 (3 2 1 ~ 3 2 3) を有する基材 1 0 を第 1 ガス及び第 2 ガスに曝すが (図 1 の S 0 4 ~ S 0 7)、予め第 1 ガス暴露工程 (図 1 の S 0 4) の処理条件 (第 1 処理条件) 及び第 2 ガス暴露工程 (図 1 の S 0 6) の処理条件 (第 2 処理条件) を設定する (図 1 の S 0 3)。

40

【0049】

本実施形態において、露光工程 (図 1 の S 0 2) によりレジストパターン 3 2 (3 2 1 ~ 3 2 3) に活性エネルギー線が照射され、当該レジストパターン 3 2 (3 2 1 ~ 3 2 3) を構成する樹脂材料の反応性官能基が脱離又は変性している。そのため、本実施形態において要求されるレジストパターン 3 3 (3 3 1 ~ 3 3 3) のエッチング耐性等を考慮して、第 1 ガス暴露工程 (図 1 の S 0 4) の繰り返し実施回数、各回の第 1 ガス暴露工程の処理時間等が第 1 処理条件として設定される。第 1 処理条件を設定するにあたって、レジストパターン 3 2 を構成する樹脂材料が、過去に第 1 ガス暴露工程の対象となったことのあるものであって、要求されるエッチング耐性等に応じた第 1 処理条件がすでに最適化されている場合には、その条件を設定すればよい。しかし、レジストパターン 3 2 を構成す

50

る樹脂材料が、第1ガス暴露工程の対象となったことのないものである場合、樹脂材料に関する情報と、露光工程（図1のS02）の処理条件（活性エネルギー線の積算照射量等）と、第1処理条件との関連性を示す情報を有しているのであれば、その情報に基づいて第1処理条件を設定すればよい。樹脂材料に関する情報としては、例えば、樹脂材料の電子密度に関する情報等が挙げられる。第1ガス暴露工程（図1のS04）において、後述するように、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有する第1ガスにレジストパターン32（321～323）が曝される。これにより、無機元素含有化合物がレジストパターン32（321～323）内に浸透し、当該レジストパターン32（321～323）を構成する樹脂材料と反応する。この反応の進行は、例えば、無機元素含有化合物の種類（例えば、求核性の化合物であるのか、求電子性の化合物であるのか等）や、樹脂材料の電子密度等に依存すると考えられる。そのため、第1処理条件がすでに最適化されている樹脂材料の電子密度と、初めて第1ガス暴露工程の対象となる樹脂材料の電子密度とを対比するとともに、露光工程（図1のS02）の処理条件を考慮することで、好適と考えられる第1処理条件の設定が可能となる。なお、第1処理条件は、レジストパターン32（321～323）の寸法、レジストパターン32（321～323）を構成する樹脂材料の種類、第1ガスに含有される無機元素含有化合物の種類、レジストパターン33（331～333）をマスクとしてエッチングされる基材10を構成する材料の種類、製造される凹凸構造体1における各凹凸構造1a～1cの高さ（ $T_{1a} \sim T_{1c}$ ）の設計値等、様々な条件を考慮して条件出しを行い、適宜設定されてもよい。

10

【0050】

20

また、第1ガス暴露工程（図1のS04）の後に実施される第2ガス暴露工程（図1のS06）の第2処理条件としては、第2ガス暴露工程の処理時間等が設定される。この第2処理条件も、上述した第1処理条件と同様に、過去の経験等から適宜設定され得る。

【0051】

<第1ガス暴露工程>

上記のようにして設定された第1処理条件に従い、レジストパターン32（321～323）に対して第1ガス暴露工程を行う（図1のS04）。具体的には、まず、第1処理条件に従い、レジストパターン32（321～323）の周囲の雰囲気、ルイス酸性を示す無機元素含有化合物を含有し、キャリアガスとして窒素（ N_2 ）等の不活性ガスを含有する第1ガスの雰囲気とすることで、当該第1ガスにレジストパターン32（321～323）を曝す。レジストパターン32（321～323）を第1処理条件に従って第1ガスに曝すことで、レジストパターン32（321～323）内部において、レジストパターン32（321～323）を構成する樹脂材料の化学構造中の反応性官能基と無機元素含有化合物とを反応させることができる。

30

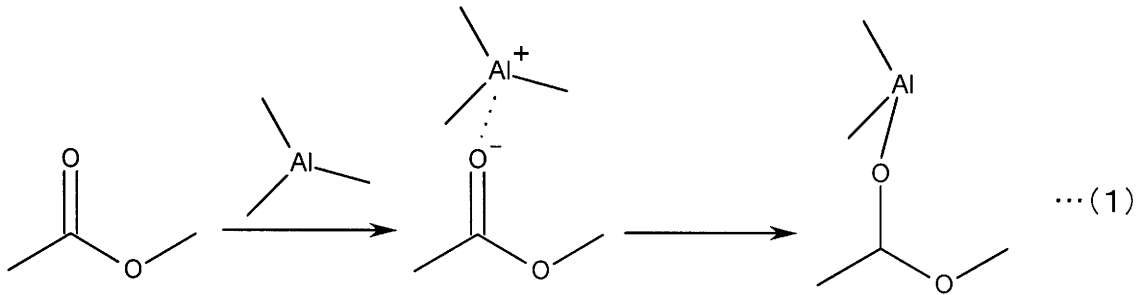
【0052】

第1ガスに含有される無機元素含有化合物としては、トリメチルアルミニウム（ $Al(CH_3)_3$, TMA）、メチルトリクロロシラン、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン(IV)、チタン(IV)イソプロポキシド、テトラクロロチタン(IV)、四塩化ケイ素、トリス（ α -ペンタキシ）シラノール、ビス（エチルメチルアミノ）シランを例示することができる。第1ガスに含有される無機元素含有化合物がトリメチルアルミニウム（TMA）であって、反応性官能基がカルボニル基である場合、下記反応式（1）に示すようにトリメチルアルミニウム（TMA）とカルボニル基とが反応する。

40

【0053】

【化 1】



10

【0054】

第1ガス暴露工程（図1のS03）は、例えば、後述するレジストパターン改質装置50（逐次気相化学反応装置，図5参照）等を用いて行われ得る。なお、第1ガス暴露工程（図1のS04）は、ALD（atomic layer deposition）装置を用いて行われてもよい。

【0055】

第1ガス暴露工程（図1のS04）は、レジストパターン32（321～323）の改質状態、すなわちレジストパターン32（321～323）を構成する樹脂材料と無機元素含有化合物との反応の進行度をモニタリングしながら実施されるのが好ましい。樹脂材料と無機元素含有化合物との反応が進行すると、例えば、レジストパターン32（321～323）の光学特性が変化する。具体的には、樹脂材料と無機元素含有化合物との反応の進行に伴い、所定の波長の光線に対する反射率や屈折率、IR特性、色調等が変化する。したがって、これらの光学特性の変化をモニタリングすることで、第1ガス暴露工程における反応の進行度を確認、把握することができ、その結果に基づいて第1ガス暴露工程を制御してもよい。また、樹脂材料と無機元素含有化合物との反応が進行すると、例えば、レジストパターン32（321～323）の重量が変化する。したがって、レジストパターン32（321～323）の重量変化をモニタリングすることで、第1ガス暴露工程における反応の進行度を確認、把握することができ、その結果に基づいて第1ガス暴露工程を制御してもよい。

20

30

【0056】

レジストパターン32（321～323）を第1ガスに曝す時間（各回の第1ガス暴露工程の処理時間）は、上述のようにして設定された第1処理条件に従えばよいが、例えば、30秒～1000秒程度である。第1ガス暴露時間が30秒未満であると、第1ガスに含有される無機元素含有化合物がレジストパターン32（321～323）の最表面に位置する反応性官能基と結合してレジストパターン32（321～323）の最表面に化学吸着し、後述の第2ガスに含まれる酸化剤の作用によりレジストパターン32（321～323）の表面に無機酸化物の薄膜（いわゆるALD膜）が形成されてしまうおそれがある。

【0057】

第1ガス暴露工程（図1のS04）における温度条件は、上述のようにして設定された第1処理条件に従えばよいが、レジストパターン32（321～323）を構成する樹脂材料のガラス転移温度未満の温度条件下で、レジストパターン32（321～323）を第1ガスに曝すのが好ましい。レジストパターン32（321～323）を加熱しながら第1ガスに曝すことで、レジストパターン32（321～323）内部において反応性官能基と第1ガスに含まれる無機元素含有化合物との反応を促進することができるが、各回の第1ガス暴露工程の処理時間が相対的に長時間になると、第1ガス暴露工程の温度条件によっては、レジストパターン32（321～323）が変形するおそれがある。そのため、レジストパターン32（321～323）を構成する樹脂材料のガラス転移温度未満の温度条件下にてレジストパターン32（321～323）を第1ガスに曝すことで、レ

40

50

ジストパターン32（321～323）が変形してしまうのを防止することができる。

【0058】

第1ガス暴露工程（図1のS03）における処理圧力条件は、上述のようにして設定された第1処理条件に従えばよいが、例えば、133.3Pa～1333.2Pa（1.0 Torr～10.0 Torr）程度に設定されるのが好ましく、400.0Pa～933.3Pa（3.0 Torr～7.0 Torr）程度に設定されるのがより好ましい。処理圧力条件が133.3Pa（1.0 Torr）未満であると、特にレジストパターン32（321～323）の表面に吸着防止層が形成されていない場合には、第1ガスに含有される無機元素含有化合物がレジストパターン32（321～323）の最表面に位置する反応性官能基と結合してレジストパターン32（321～323）の最表面に化学吸着し、後述の第2ガスに含まれる酸化剤の作用によりレジストパターン32（321～323）の表面に無機酸化物の薄膜（いわゆるALD膜）が形成されてしまうおそれがある。

10

【0059】

なお、第1ガスの流量は、特に限定されるものではなく、例えば、 $8.45 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec} \sim 5.07 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ （5.0 sccm～300.0 sccm）程度である。

【0060】

<第1ガスパージ工程>

次に、窒素（N₂）等の不活性ガスを供給し、余剰の第1ガスをパージ（排気）する（図1のS05）。第1ガスをレジストパターン32（321～323）に曝し続けると、反応性官能基と無機元素含有化合物との反応が経時的に進行し難くなるため、余剰の第1ガスをパージ（排気）し、第2ガス暴露工程（図1のS06）後に再び第1ガス暴露工程（図1のS04）を行うことで、反応性官能基と無機元素含有化合物との反応を効率的に進行させることができる。また、レジストパターン32（321～323）の内部に無機元素含有化合物を効果的に浸透させることができる。かかる第1ガスパージ工程は、例えば10秒～10000秒程度実施され得る。

20

【0061】

<第2ガス暴露工程>

続いて、第2処理条件に従い、酸化剤を含有する第2ガスにレジストパターン32を曝す（第2ガス暴露工程、図1のS06）。複数サイクルに亘って繰り返し第1ガスに曝されたレジストパターン32（321～323）を第2ガスに曝すことで、レジストパターン32を構成する樹脂材料の反応性官能基に結合した無機元素含有化合物部位に含まれる残余の反応活性基が加水分解されて水酸基に置換される。その後に脱水縮合反応が起こることで、レジストパターン32（321～323）のエッチング耐性を向上させることができる。

30

【0062】

第2ガスに含有される酸化剤としては、反応性官能基と結合している無機元素含有化合物部位に含まれる残余の反応活性基を水酸基に置換可能なものであればよく、例えば、水（H₂O）、酸素（O₂）、オゾン、過酸化水素等が挙げられる。

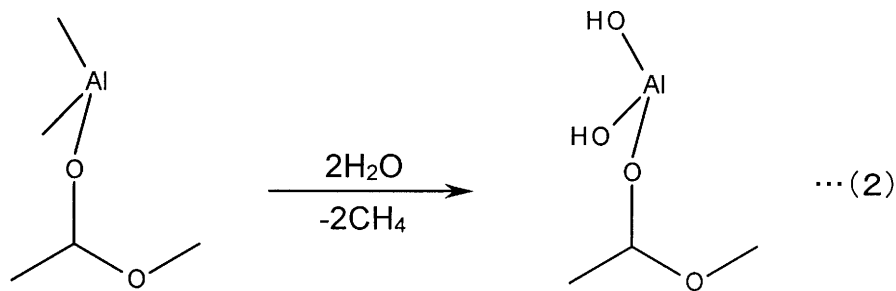
【0063】

第1ガスに含有される無機元素含有化合物がトリメチルアルミニウムであり、反応性官能基がカルボニル基である場合、下記反応式（2）に示すように、カルボニル基と結合しているジメチルアルミニウムに含まれる残余の反応性活性基（2つのメチル基）が酸化剤としての水により加水分解されて水酸基に置換される。その後、下記反応式（3）に示すように、ジヒドロキシアルミニウム部位の脱水縮合反応が起こる。

40

【0064】

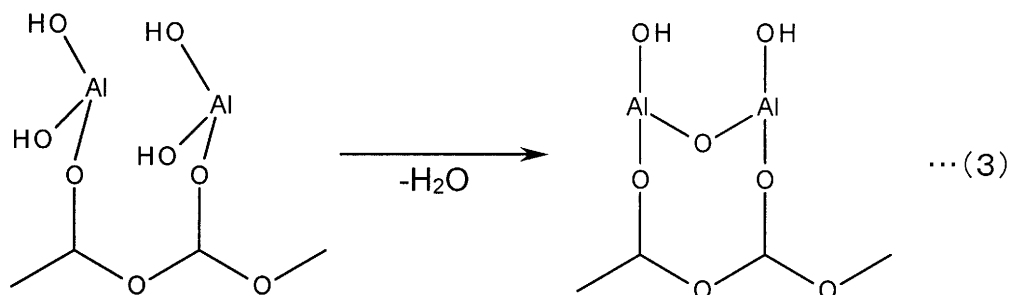
【化 2】



10

【0065】

【化 3】



20

【0066】

レジストパターン 32 (321~323) を第 2 ガスに曝す時間 (第 2 ガス暴露工程の処理時間) は、第 2 処理条件に従えばよいが、例えば、1 秒~3600 秒、より好ましくは 30 秒~1000 秒程度である。第 2 ガス暴露工程の処理時間が 1 秒未満であると、レジストパターン 32 (321~323) 内部の反応性官能基に結合した無機元素含有化合物部位に含まれる残余の反応活性基の加水分解反応が十分に行われないおそれがある。

【0067】

第 2 ガス暴露工程 (図 1 の S06) において、第 1 ガス暴露工程 (図 1 の S04) と同様に、レジストパターン 32 (321~323) を構成する樹脂材料の融点以下、好ましくはガラス転移温度未満の温度条件下で、レジストパターン 32 (321~323) を第 2 ガスに曝すのが好ましい。これにより、レジストパターン 32 (321~323) が軟化し、変形するのを防止しつつ、反応性官能基に結合した無機元素含有化合物部位に含まれる残余の反応活性基の加水分解反応を促進することができる。

30

【0068】

第 2 ガス暴露工程 (図 1 の S06) における処理圧力条件は、第 2 処理条件に従えばよいが、大気圧条件であってもよいし、真空条件であってもよい。真空条件である場合、当該処理圧力条件としては、例えば、133.3 Pa~1333.2 Pa (1.0 Torr~10.0 Torr) 程度に設定され、400.0 Pa~933.3 Pa (3.0 Torr~7.0 Torr) 程度に設定されるのが好ましい。第 2 ガス暴露工程が真空雰囲気下で実施されると、レジストパターン 32 (321~323) に欠陥が発生するおそれがあるが、第 2 ガス暴露工程が大気圧下で実施されることで、レジストパターン 32 (321~323) に欠陥が発生するのを防止することができる。

40

【0069】

<第 2 ガスパージ工程>

次に、窒素 (N₂) 等の不活性ガスを供給し、余剰の第 2 ガスをパージ (排気) する (図 1 の S07)。かかる第 2 ガスパージ工程 (図 1 の S07) は、例えば 30 秒~1000 秒程度実施されればよい。

50

【0070】

第2ガスパージ工程（図1のS07）が終了した後、第1処理条件及び第2処理条件として設定された第1ガス暴露工程から第2ガスパージ工程の一連の工程の繰り返し回数に到達したか否かを判断し（図1のS08）、当該繰り返し回数に到達していない場合（図1のS08, No）には、第1ガス暴露工程（図1のS04）を再び実施する。一方、繰り返し回数に到達している場合（図1のS08, Yes）、ガス暴露工程を終了する。

【0071】

<ウェットエッチング工程>

上記第1ガス暴露工程及び第2ガス暴露工程（図1のS04～S07）を施すことで、エッチング耐性が向上したレジストパターン33（331～333）が得られるが（図3（C）参照）、当該レジストパターン33（331～333）の凸部間から露出する基材10上に無機元素含有化合物由来の薄膜（無機元素含有化合物としてTMAを用いた場合には Al_2O_3 の薄膜、膜厚：0.1nm～10nm程度）が形成されてしまう。この薄膜が残存していると、後述する基材10をエッチングして凹凸構造1a～1cを形成する工程（図4参照）において、当該凹凸構造1a～1cの寸法等の精度が低下するおそれがある。そのため、この薄膜をウェットエッチングにより除去するのが好ましい。

【0072】

上記ウェットエッチング工程において用いられるエッチング液としては、薄膜を除去可能な酸を含むものであり、好ましくは、薄膜を構成する材料に対する酸化力が相対的に強い酸（次亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、硝酸、硫酸、過酢酸、過マンガン酸、ニクロム酸等）と相対的に弱い酸（リン酸、酢酸、フェノール等）とを含む混酸溶液であり、より好ましくは、当該酸化力が相対的に強い酸としての硝酸と、相対的に弱い酸としてのリン酸及び酢酸とを含む混酸溶液である。かかる混酸溶液におけるリン酸、酢酸及び硝酸の組成比（質量基準）は、60～80：1～20：1～20であるのが好ましく、65～75：5～15：1～5であるのが特に好ましい。上記混酸溶液における各酸の組成比が上記範囲内であることで、レジストパターン33を損傷させることなく、薄膜を除去することができる。

【0073】

ウェットエッチング方法としては、上記レジストパターン33が形成されている基材10をエッチング液に浸漬させる方法、基材10におけるレジストパターン33が形成されている面（第1面11）側にエッチング液を噴射する方法等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

上記ウェットエッチング工程においては、レジストパターン33の凸部間に形成された薄膜を除去可能な程度の低濃度のエッチング液（混酸溶液含有量：1質量%～80質量%）を用いるエッチング処理、及び／又は当該薄膜を除去可能な程度の短時間（1秒～30秒程度）のエッチング処理を行うのが好ましい。これにより、レジストパターン33を損傷させることなく、薄膜を除去することができる。

【0075】

<凹凸構造形成工程>

このようにして形成されたレジストパターン33をマスクとして用いて、基材10の第1面11側をドライエッチングし、凹凸構造1a～1cを形成し（図4（A）～（C）参照）、最後に残存するレジストパターン33を除去することで、凹凸構造1a～1cを有する凹凸構造体1が製造される（図4（C）参照）。なお、本実施形態において製造される凹凸構造体1としては、例えば、インプリントモールド、フォトマスク、凹凸構造1a～1cとしての配線パターンを有する半導体チップ等が挙げられる。

【0076】

本実施形態において、複数の小領域ごとにレジストパターン33（331～333）のエッチング耐性が異なるため、最もエッチング耐性の低いレジストパターン331が形成されている小領域においては、最初にレジストパターン331が消失する（図4（A）参

10

20

30

40

50

照)。このままエッチングを進行すると、レジストパターン331に対応して形成される凹凸構造1aは、エッチングマスクが存在しない状態でエッチャントに曝されるため、レジストパターン331が消失した時点で、凹凸構造1aの高さ T_{1a} が決定される。本実施形態においては、凹凸構造1aの高さ T_{1a} の設計値に応じて、レジストパターン321に対する活性エネルギー線の積算照射量やガス暴露工程における第1処理条件及び第2処理条件が設定されているため、高い精度で凹凸構造1aが形成されることになる。

【0077】

そのままエッチングを進行すると、次にエッチング耐性の低いレジストパターン332が消失する(図4(B)参照)。このままエッチングを進行すると、レジストパターン332に対応して形成される凹凸構造1bは、エッチングマスクが存在しない状態でエッチャントに曝されるため、レジストパターン332が消失した時点で、凹凸構造1bの高さ T_{1b} が決定される。本実施形態においては、凹凸構造1bの高さ T_{1b} の設計値に応じて、レジストパターン322に対する活性エネルギー線の積算照射量やガス暴露工程における第1処理条件及び第2処理条件が設定されているため、高い精度で凹凸構造1bが形成されることになる。

【0078】

さらにエッチングを進行し、レジストパターン333に対応して形成される凹凸構造1cの高さ T_{1c} が所望とする高さとなったときに、エッチングを終了する。このようにして、互いに高さの異なる凹凸構造1a~1cを有する凹凸構造体1が製造される。

【0079】

〔レプリカモールドの製造方法〕

本実施形態において製造される凹凸構造体1としてのインプリントモールドは、レプリカモールドを製造するためのマスターモールドとして用いることができる。当該レプリカモールドの製造方法は、マスターモールドとしての凹凸構造体1と、第1面及びそれに対向する第2面を有し、第1面上にハードマスク層(金属クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸窒化クロム等からなる)が形成されているレプリカモールド用基材とを準備する工程、レプリカモールド用基材のハードマスク層上にインプリント樹脂膜(アクリル系、メタクリル系等の紫外線硬化性樹脂等からなる膜)を成膜する工程、凹凸構造体1の凹凸構造1a~1cをインプリント樹脂膜に転写し、凹凸構造体1の凹凸構造1a~1cを反転させた凹凸パターンをインプリント樹脂膜に形成する工程、レプリカモールド用基材のハードマスク層上に形成された凹凸パターンをマスクとしてハードマスク層をエッチングしてハードマスクパターンを形成する工程、及びハードマスクパターンをマスクとしてレプリカモールド用基材の第1面側をエッチングして、凹凸構造体1の凹凸構造1a~1cを反転させた凹凸構造をレプリカモールド用基材の第1面に形成する工程を含む。

【0080】

レプリカモールド用基材としては、例えば、石英ガラス、ソーダガラス、蛍石、フッ化カルシウム基板、フッ化マグネシウム基板、アクリルガラス等のガラス基板、ポリカーボネート基板、ポリプロピレン基板、ポリエチレン基板等の樹脂基板、これらのうちから任意に選択された2以上の基板を積層してなる積層基板等の透明基板等が用いられ得る。

【0081】

上述したように、本実施形態において製造される凹凸構造体1(マスターモールド)は、高精度で形成された凹凸構造1a~1cを有する。そのため、それをマスターモールドとして用いて製造されるレプリカモールドもまた、高精度で形成された凹凸構造を有するものとして製造され得る。

【0082】

上述したように、本実施形態においては、基材10をエッチングする際のマスクとして用いられるレジストパターン33(331~333)が、エッチング耐性に優れるものであるものの、パターン形成面PA内の複数の小領域ごとに異なるエッチング耐性を有する。そのため、小領域ごとにエッチング耐性の異なるレジストパターン33(331~333)をエッチングマスクとして用いたエッチングにより、基材10の第1面11上に互い

10

20

30

40

50

に高さの異なる凹凸構造 1 a ~ 1 c が高精度で形成される。よって、本実施形態によれば、高精度で形成された高さの異なる凹凸構造 1 a ~ 1 c を有する凹凸構造体 1 を製造することができる。

【0083】

〔レジストパターン改質装置〕

続いて、本実施形態に係るパターン形成方法における第 1 ガス暴露工程及び第 2 ガス暴露工程（図 1 の S 0 4 ~ S 0 7）を実施可能なレジストパターン改質装置について説明する。図 5 は、本実施形態におけるレジストパターン改質装置の構成を概略的に示す概略構成図であり、図 6 は、本実施形態におけるレジストパターン改質装置の概略構成を示すブロック図である。

10

【0084】

図 5 に示すように、本実施形態におけるレジストパターン改質装置 5 0 は、チャンバ 5 1 と、ガス投入口 5 2 及びガス排気口 5 3 を有し、被処理物（本実施形態に係るパターン形成方法においてはレジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 が形成されている基材 1 0（図 2（D）参照））を載置可能なステージ 5 4 と、ステージ 5 4 上に載置された被処理物を加熱可能なヒータ（図示省略）と、ステージ 5 4 の上方に位置し、レジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 の改質状態を検出する検出部 5 5 とを備える。

【0085】

検出部 5 5 は、被処理物としての基材 1 0 に形成されているレジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 に対し第 1 ガスを曝しているときに、当該レジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 の光学特性（例えば、反射率、屈折率、I R 特性、色調等）や重量の変化を経時的にモニタリング可能な光学センサや重量センサ等により構成され得る。検出部 5 5 が重量センサにより構成される場合、当該検出部 5 5 は、ステージ 5 4 に内蔵されていけばよい。

20

【0086】

かかるレジストパターン改質装置 5 0 において、ガス投入口 5 2 から第 1 ガスがチャンバ 5 1 内に供給されると、ガス排気口 5 3 に向かって第 1 ガスが流れることで、その間に位置する被処理物（レジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3）の周囲を第 1 ガス雰囲気にすることができる。これにより、第 1 ガスに含まれる無機元素含有化合物をレジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 の内部に浸透させ、樹脂材料の反応性官能基と無機元素含有化合物とを反応させることができる。

30

【0087】

図 6 に示すように、本実施形態におけるレジストパターン改質装置 5 0 は、制御部 6 1 と、記憶部 6 2 と、レジストパターン改質装置 5 0 との間でデータ等の送受信を行うための通信部 6 3 とを有する制御装置 6 0 をさらに備える。制御部 6 1 は、記憶部 6 2 に記憶されている種々の情報や、ユーザから入力された情報等に基づいて、第 1 処理条件に関するデータ（例えば、第 1 ガス暴露工程の繰り返し実施回数、各回の第 1 ガス暴露工程の処理時間等に関するデータ等）や第 2 処理条件に関するデータ（例えば、第 2 ガス暴露工程の繰り返し実施回数、各回の第 2 ガス暴露工程の処理時間等に関するデータ等）を生成したり、それらのデータに基づいてレジストパターン改質装置 5 0 における第 1 ガス暴露工程（図 1 の S 0 4）及び第 2 ガス暴露工程（図 1 の S 0 6）等を制御したりするための演算処理を行う。

40

【0088】

記憶部 6 2 には、ユーザから入力された情報が一時的に記憶されたり、制御部 6 1 が種々の演算処理を行うためのプログラム、制御部 6 1 により生成された第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータ、検出部 5 5 によりモニタリングされて得られたモニタリング情報（例えば、レジストパターン 3 2 1 ~ 3 2 3 の光学特性や重量の変化に関する情報等）、レジストパターン 3 2 を構成し得る種々の樹脂材料に関する情報（例えば、樹脂材料の種類、樹脂材料の電子密度に関する情報等）等が記憶されたりしている。

【0089】

50

記憶部 62 に記憶されている第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータは、レジストパターン改質装置 50 にて過去に第 1 ガス暴露工程及び第 2 ガス暴露工程が実施されたときの第 1 処理条件及び第 2 処理条件に関するデータであって、そのときのレジストパターン 32 を構成する樹脂材料に関する情報と関連付けられている。また、第 1 処理条件及び第 2 処理条件に関するデータは、レジストパターン改質装置 50 にて過去に第 1 ガス暴露工程及び第 2 ガス暴露工程が実施されたときに検出部 55 によりモニタリングされて得られたモニタリング情報に基づいて更新されてもよい。

【0090】

本実施形態におけるレジストパターン改質装置 50 においてレジストパターンの改質処理を行う場合、制御部 61 は、ユーザから入力された情報等に従い、第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータを生成する。例えば、レジストパターン 32 を構成する樹脂材料の種類に関する情報が入力されたとき、当該樹脂材料に関連付けられている第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータが記憶部 62 に記憶されている場合には、当該第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータを読み出す。一方、当該樹脂材料に関連付けられている第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータが記憶部 62 に記憶されていない場合には、当該樹脂材料の電子密度の情報に基づいて、第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータを生成する。例えば、ユーザにより入力された樹脂材料の種類に関する情報から、当該新たな樹脂材料の電子密度を求める。そして、第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータに関連付けられている樹脂材料の電子密度と対比し、最も電子密度に近い樹脂材料に関連付けられている第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータに基づいて、新たな樹脂材料により構成されるレジストパターン 32 に対する第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータを生成する。

【0091】

制御部 61 は、上記のようにして生成された第 1 処理条件に関するデータ及び第 2 処理条件に関するデータに基づき、レジストパターン改質装置 50 における処理を制御し、レジストパターン改質装置 50 にて、ガス暴露工程（第 1 ガス暴露工程（図 1 の S04）から第 2 ガスパージ工程（図 1 の S07）までの一連の工程）が複数回繰り返し実施される。このとき、検出部 55 は、レジストパターン 32 の光学特性や重量の変化を経時的にモニタリングし、検出部 55 から出力されたモニタリング情報は、記憶部 62 に記憶される。ガス暴露工程の繰り返し回数が規定回数に達すると、レジストパターン 32 に対する改質処理が終了する。

【0092】

制御部 61 は、1 サイクルのガス暴露工程が終了するたびに、検出部 55 から出力されたモニタリング情報に基づき、ガス暴露工程を繰り返し実施すべきか否かを判断してもよい。例えば、レジストパターン改質装置 50 における処理開始時に生成した第 1 処理条件データ及び第 2 処理条件データにおける繰り返し回数にかかわらず、モニタリング情報に基づき、レジストパターン 32（321～323）を構成する樹脂材料と無機元素含有化合物との反応が不十分であると判断される場合に、ガス暴露工程を再度実施してもよい。一方、第 1 処理条件データ及び第 2 処理条件データにおける繰り返し回数に達していない状態であっても、モニタリング情報に基づき、レジストパターン 32（321～323）を構成する樹脂材料と無機元素含有化合物との反応が十分であると判断される場合には、ガス暴露工程を終了してもよい。このような制御を行うことで、レジストパターン 32（321～323）の最適な改質処理を行うことができる。

【0093】

また、制御部 61 は、検出部 55 から出力されたモニタリング情報を、最初に生成した第 1 処理条件データ及び第 2 処理条件データにフィードバックして、ガス暴露工程（図 1 の S04～S07）の繰り返し回数等を、レジストパターン改質装置 50 における処理途中に変更してもよい。このようなフィードバック機能を備えることで、最適な処理条件にてレジストパターン 32（321～323）の改質処理を行うことができる。

【0094】

〔パターン形成システム〕

続いて、本実施形態におけるパターン形成システムについて説明する。図7及び図8は、本実施形態におけるパターン形成システムの概略構成を示すブロック図である。

【0095】

図7に示すように、本実施形態におけるパターン形成システム100は、パターン形成装置70と、上記レジストパターン改質装置50と、基材加工装置90とを備える。また、図8に示すように、本実施形態におけるパターン形成システム100は、現像装置80をさらに備えていてもよい。

【0096】

パターン形成装置70は、レジストパターン改質装置50にて改質されるレジストパターン32を基材10の第1面11上に形成するとともに、第1面11上のレジストパターン32に対して活性エネルギー線Eを照射するための装置であり、例えば、ナノインプリント装置、電子線描画装置等により構成される。

【0097】

基材加工装置90は、レジストパターン改質装置50にて改質されたレジストパターン32をマスクとして基材10の第1面11に凹凸構造1aを形成したり、パターン形成装置70にて形成されたレジストパターン31の凹部31b間に残存する残膜部31cを除去したりするための装置であり、例えば、エッチング装置等により構成される。

【0098】

パターン形成装置70とレジストパターン改質装置50との間、及びレジストパターン改質装置50と基材加工装置90との間には、レジストパターン32が形成された基材10を搬送する搬送装置が設けられる。搬送装置は、パターン形成装置70（レジストパターン改質装置50）から搬出された基材10を、コンベアを介してレジストパターン改質装置50（基材加工装置90）に搬入するような構成を有していてもよいし、パターン形成装置70（レジストパターン改質装置50）から搬出された基材10を、ロボット搬送装置によりレジストパターン改質装置50（基材加工装置90）に搬入するような構成を有していてもよい。

【0099】

パターン形成装置70及びレジストパターン改質装置50のそれぞれのチャンパ内の圧力が異なる場合や、レジストパターン改質装置50及び基材加工装置90のそれぞれのチャンパ内の圧力が異なる場合、基材10の搬送の過程で基材10上のレジストパターン32に対して印加される圧力の変動が緩やかとなるように、搬送される基材10の周囲の圧力雰囲気調整されている。

【0100】

図8に示すように、本実施形態におけるパターン形成システム100は、現像装置80をさらに備えていてもよい。レジストパターン改質装置50にて処理された基材10の第1面11には、第1ガスに起因する無機元素含有化合物の酸化物（例えば Al_2O_3 等）の薄膜が形成されている。また、基材加工装置90にて加工処理された基材10の第1面11には、マスクとして用いられたレジストパターン32が残存している。現像装置80は、これらの薄膜や残存するレジストパターン32を剥離するための洗浄装置としての役割を果たすことができる。

【0101】

以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

【0102】

上記実施形態において、互いに高さの異なる凹凸構造1a～1cが全体として階段状を呈する凹凸構造体1を製造する方法を例に挙げて説明したが、この態様に限定されるものではない。例えば、上記実施形態における方法にて製造される凹凸構造体1としては、図

10

20

30

40

50

9 (A) に示すように、互いに高さの異なる凹凸構造 1 x が全体として略傾斜面状を呈するものであってもよいし、図 9 (B) 及び図 9 (C) に示すように、互いに高さの異なる凹凸構造 1 x が全体として凸レンズ状又は凹レンズ状を呈するものであってもよい。

【0103】

上記実施形態において、第 1 ガス暴露工程、第 1 ガスパージ工程、第 2 ガス暴露工程及び第 2 ガスパージ工程の一連の工程を含むガス暴露工程を複数回繰り返して実施する態様に例を挙げて説明したが、この態様に限定されるものではない。例えば、第 1 ガス暴露工程及び第 1 ガスパージ工程の一連の工程を複数回繰り返して実施した後、第 2 ガス暴露工程及び第 2 ガスパージ工程の一連の工程を 1 回実施する態様であってもよい。第 1 ガス暴露工程及び第 1 ガスパージ工程の一連の工程を含むガス暴露工程を複数回繰り返して実施した後、第 2 ガス暴露工程を実施することで、第 1 ガスに含まれる無機元素含有化合物をレジストパターン 3 2 の内部深くにまで効果的に浸透させることができ、レジストパターン 3 2 内部で効率的に化学反応させることができる。

【0104】

上記実施形態において、基材 1 0 の第 1 面 1 1 上にレジストパターン 3 1 を形成する態様に例を挙げて説明したが、この態様に限定されるものではない。例えば、基材 1 0 の第 1 面 1 1 上に Cr 等のハードマスク層が形成されており、そのハードマスク層上にレジストパターン 3 1 を形成してもよい。

【0105】

上記実施形態において、パターン形成システム 1 0 0 は、パターン形成装置 7 0 と、上記レジストパターン改質装置 5 0 と、基材加工装置 9 0 と、所望により現像装置 8 0 とを備え、パターン形成装置 7 0 がレジストパターン 3 2 に対する活性エネルギー線 E の照射処理を行う露光装置としての役割をも果たし得るが、この態様に限定されるものではない。例えば、パターン形成システム 1 0 0 は、パターン形成装置 7 0 とは別に露光装置を備えていてもよい。また、パターン形成システム 1 0 0 は、レジストパターン改質装置 5 0 と、パターン形成装置 7 0 とを備え、基材加工装置 9 0 を備えないものであってもよい。さらに、パターン形成システム 1 0 0 が備える搬送装置は、パターン形成装置 7 0 と基材加工装置 9 0 との間に設けられていてもよい。

【実施例】

【0106】

以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例等に何ら制限されるものではない。

【0107】

〔実施例 1〕

反応性官能基としてのカルボニル基を有する電子線レジスト (PMMA, アルドリッチ社製) をシリコンウェハの一方面 (第 1 面) 上にスピコートで塗布し、膜厚 119 nm のレジスト膜を形成した。当該レジスト膜を第 1 小領域と第 2 小領域とに区分し、第 1 小領域に対応する開口部及び第 2 小領域に対応する遮光部を有するマスクを介してレジスト膜に電子線を照射した (電子線照射量: 2 mC)。その後、ALD 装置 (ウルトラテック社製, 製品名: Savannah S200) のチャンバに当該シリコンウェハをセットして第 1 ガス暴露工程 (図 1 の S04) を実施した。

【0108】

第 1 ガス暴露工程においては、まず、下記条件にて、トリメチルアルミニウム (TMA) を含有する第 1 ガスをチャンバ内に供給した。

キャリアガス: 窒素 (N_2)

処理圧力条件: 466.6 Pa (3.5 Torr)

処理時間: 1200 秒

ガス流量: $3.38 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ (20 sccm)

【0109】

次に、窒素 (N_2) を 30 秒間チャンバ内に供給し、チャンバ内に残存する第 1 ガスを

パージした（第1ガスパージ工程、図1のS05）。続いて、下記条件にて、第2ガス（ H_2O ）をチャンバ内に供給した（第2ガス暴露工程、図1のS06）。

処理圧力条件：933.2 Pa（7.0 Torr）

処理時間：500秒

ガス流量： $3.38 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ （20 sccm）

【0110】

最後に、窒素（ N_2 ）を30秒間チャンバ内に供給し、チャンバ内に残存する第2ガスをパージした（図1のS07）。この一連のガス暴露工程（図1のS04～S07）を3サイクル繰り返し実施した後、段差計（Bruker社製、製品名：Dimension X3D）を用いてシリコンウェハの第1面上のレジスト膜厚（エッチング前）を測定したところ、第1小領域のレジスト膜厚が115nmであり、第2小領域のレジスト膜厚が119nmであった。

10

【0111】

ガス暴露工程後のシリコンウェハの第1面側に、塩素系ガス（ $Cl_2 + O_2$ ）によるドライエッチング処理（エッチング時間：60秒）を施し、エッチング処理後のシリコンウェハの第1面上のレジスト膜厚（エッチング後）を、段差計（Bruker社製、製品名：Dimension X3D）を用いて測定した。その結果、第1小領域のレジスト膜厚は93nmであり、第2小領域のレジスト膜厚は116nmであった。

【0112】

〔実施例2〕

20

第1小領域に対応する開口部及び第2小領域に対応する遮光部を有するマスクを介してレジスト膜に電子線を照射した（電子線照射量：5mC）以外は、実施例1と同様にしてシリコンウェハの第1面上のレジスト膜厚（エッチング前及びエッチング後）を測定した。その結果、エッチング前の第1小領域のレジスト膜厚は115nm、第2小領域のレジスト膜厚は119nmであり、エッチング後の第1小領域のレジスト膜厚は69nm、第2小領域のレジスト膜厚は116nmであった。

【0113】

〔比較例1〕

レジスト膜に電子線を照射しなかった以外は、実施例1と同様にしてシリコンウェハの第1面上のレジスト膜厚（エッチング前及びエッチング後）を測定した。その結果、エッチング前のレジスト膜厚は119nmであり、エッチング後のレジスト膜厚は116nmであった。

30

【0114】

〔比較例2〕

第1ガス暴露工程、第1ガスパージ工程、第2ガス暴露工程及び第2ガスパージ工程を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてシリコンウェハの第1面上のレジスト膜厚（エッチング前及びエッチング後）を測定した。その結果、エッチング前のレジスト膜厚は119nmであり、エッチング後のレジスト膜厚は24nmであった。

【0115】

上記のように、実施例1～2においては、ドライエッチング処理後の第1小領域のレジスト膜厚よりも、第2小領域のレジスト膜厚の方が厚く、これらの結果から、活性エネルギー線の照射量（積算照射量）により、レジストパターンのエッチング耐性を調整可能であることが理解される。したがって、基材上のレジストパターンを複数の領域に区分して各領域におけるエッチング耐性を調整することで、1回のドライエッチング処理により高さ（深さ）の異なる凹凸パターンを基材に形成可能であることが確認された。また、比較例1との対比においても、実施例1～2の方が、レジストパターンのエッチング耐性をより向上させ得るということが理解される。

40

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明は、半導体デバイスの製造過程等においてエッチングマスクとして用いられるレ

50

ジストパターンを形成する方法として有用である。

【符号の説明】

【0117】

- 1 … 凹凸構造体
- 1 a, 1 b, 1 c … 凹凸構造
- 10 … 基材
- 11 … 第1面
- 12 … 第2面
- 31, 32, 33 … レジストパターン
- 31 a … 凸部
- 31 b … 凹部
- 31 c … 残膜部

10

【図1】

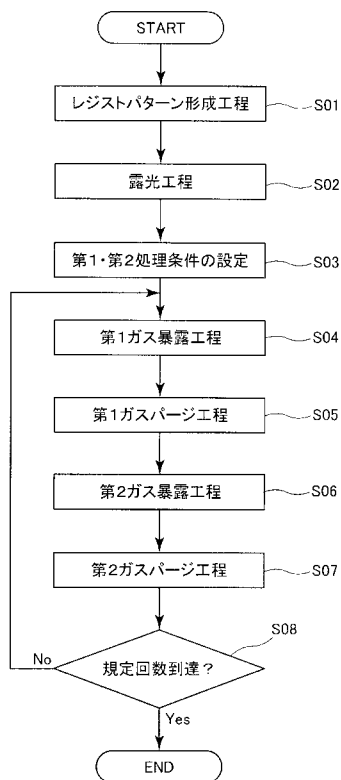


FIG.1

【図2】

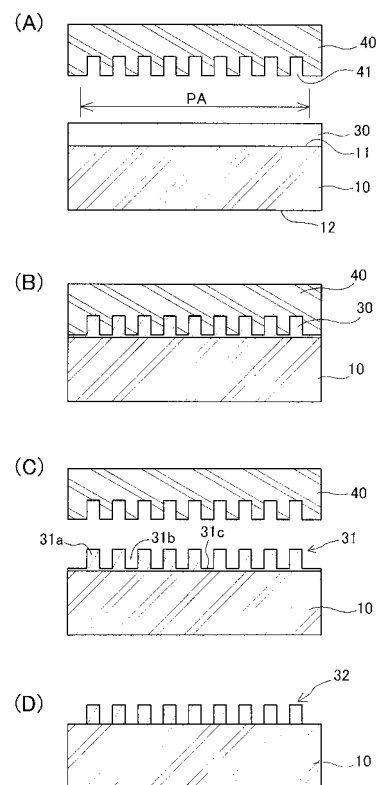


FIG.2

【 図 4 】

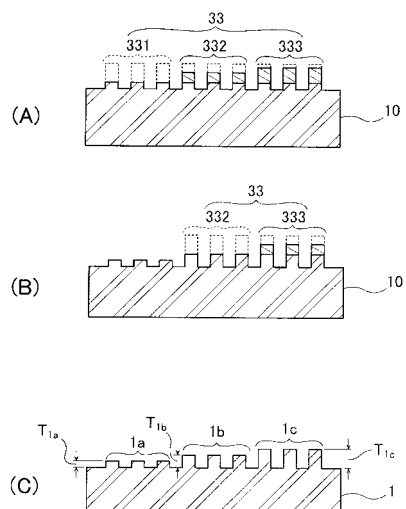


FIG.4

FIG.3

【図 5】

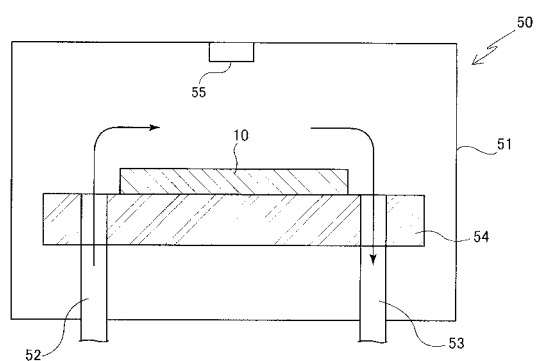


FIG.5

【图 7】

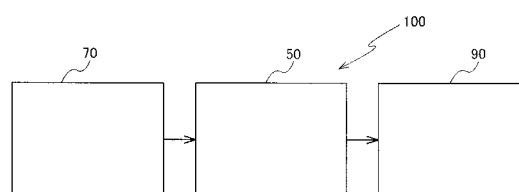


FIG.7

【图 8】

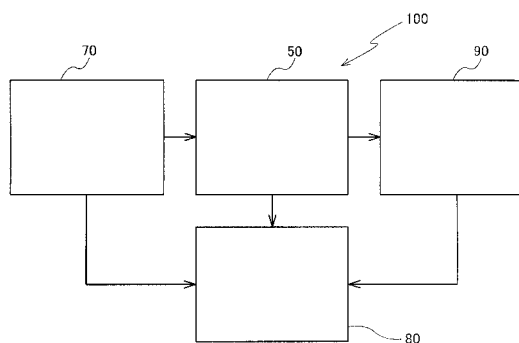


FIG.8

【图 6】

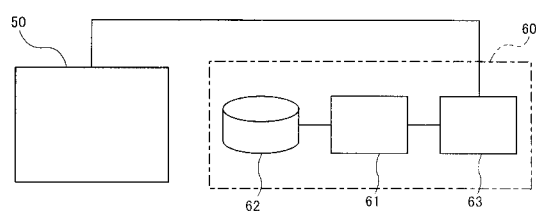


FIG.6

【図 9】

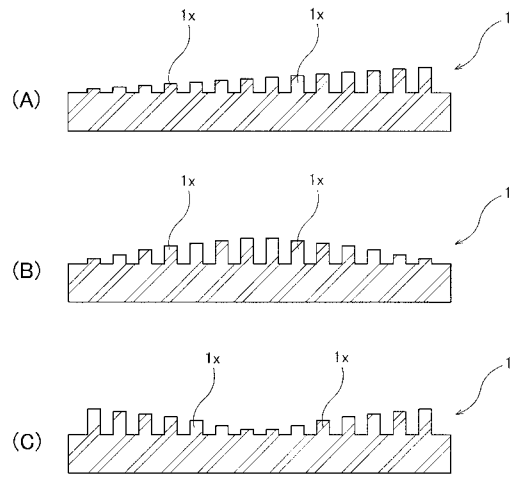


FIG.9

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

B 2 9 C 33/38

Fターム(参考) 2H197 AA04 AA05 AA24 CA09 CE10 DB06 DB21 HA03 HA10 JA15
JA21
4F202 AA44 AF01 AG05 AH33 AJ06 AR20 CA19 CB01 CB29 CD05
CD24 CD30 CK12
4F209 AA44 AF01 AG05 AH33 AJ06 AR20 PA02 PB01 PC01 PC05
PN09 PQ11 PW31
5F146 AA32 AA33 DA02 DA27 DA29 HA07 LA18