

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125571 A1

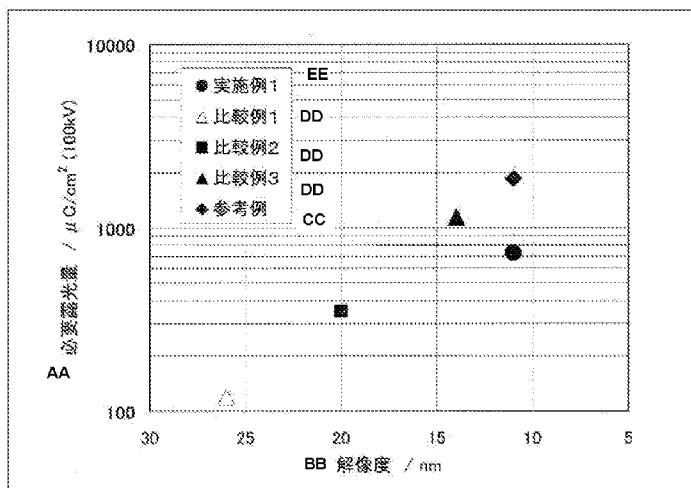
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/32 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057530
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-081394 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H
O Y A 株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP];
〒1618525 東京都新宿区中落合二丁目 7 番 5 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井山 博雅
(IYAMA Hiromasa) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿
区中落合二丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会
社内 Tokyo (JP). 小林 英雄 (KOBAYASHI Hideo)
[JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合二丁目 7
番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 阿仁屋 節雄, 外 (ANIYA Setuo et al.); 〒
1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 6 番 1 号
2 1 東和ビル 3 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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,
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, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RESIST DEVELOPER, METHOD FOR FORMING A RESIST PATTERN AND METHOD FOR MANUFACTURING A MOLD

(54) 発明の名称: レジスト現像剤、レジストパターンの形成方法及びモールドの製造方法

[図2]



AA Necessary exposure quantity
BB Resolution
CC Reference example
DD Comparative example
EE Embodiment 1

(57) Abstract: The disclosed resist developer is used when developing by irradiating an energy beam onto a resist layer containing a polymer of α -chloro methacrylate and α -methylstyrene for rendering or exposure, and contains a fluorocarbon-containing solvent (A) and an alcohol solvent (B), the latter of which has higher solubility relative to the resist layer than the former.

(57) 要約: α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層にエネルギービームを照射して描画又は露光して、現像を行う際に用いられるレジスト現像剤であって、フルオロカーボンを含む溶媒Aと、前記溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解度が高いアルコール溶媒Bとを含む。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

レジスト現像剤、レジストパターンの形成方法及びモールドの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、レジスト現像剤、レジストパターンの形成方法及びモールドの製造方法に関し、特に、レジストにパターンを形成する際の現像剤と現像方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ハードディスク等で用いられる磁気メディアにおいては、磁性粒子を微細化し、磁気ヘッド幅を極小化し、情報が記録されるデータトラック間を狭めて高記録密度化を図るという手法が用いられてきた。その一方で、高記録密度化の要求はますます進み、この磁気メディアでは隣接トラック間の磁気的影響が無視できなくなっている。そのため、従来手法だと高記録密度化に限界がきている。

[0003] 近年、磁気メディアのデータトラックを磁気的に分離して形成するパターンドメディアという、新しいタイプのメディアが提案されている。このパターンドメディアとは、記録に不要な部分の磁性材料を除去（溝加工）して信号品質を改善し、より高い記録密度を達成しようとするものである。

[0004] このパターンドメディアを量産する技術として、マスターモールド、又は、マスターモールドを元型モールドとして、一回又は複数回転写して複製したコピーモールド（ワーキングレプリカともいう）が有するパターンを被転写体（ここでは磁気メディア）に転写することによりパターンドメディアを作製するというインプリント技術（又は、ナノインプリント技術という）が知られている。以降、マスターモールド、コピーモールドをまとめて単にモールドともいう。

[0005] このインプリントモールドの製造のためのレジストパターン形成方法は、例えば特許文献1には、石英基板上に、レジストとして α -メチルスチレン

と α -クロロアクリル酸の共重合体を塗布してレジスト層を形成し、このレジスト層に電子線描画又は露光（以降、電子線描画という）を行い、そしてレジストの現像剤を酢酸-n-アミルとする技術が記載されている。

[0006] また関連技術であるが、半導体製造に用いられる技術として、 α -メチルスチレンと α -クロロアクリル酸の共重合体からなるレジストの現像剤にメチルイソブチルケトン及びイソプロパノールの混合液を用いた技術が知られている（例えば、特許文献2参照）。

[0007] また関連技術であるが、パターンドメディア製造に用いられる技術として、 α -メチルスチレンと α -クロロアクリル酸の共重合体からなるレジストの現像剤にイソプロパノールを用いた技術が知られている（例えば、非特許文献1参照）。

[0008] 同じく関連技術であるが、光画像形成、特に半導体製造に用いられる技術として、部分フッ素化二環式モノマーからなるレジストの現像剤にフルオロカーボンであるバートレルX F（登録商標 三井・デュポンフロケミカル株式会社製）を用いた技術が知られている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-226762号公報

特許文献2：特開2000-039717号公報

特許文献3：特表2002-525683号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：XiaoMin Yang et. al. J. Vac. Sci. Technol. B 25 (6), Nov/Dec 2007 p. 2202

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、 α -メチルスチレンと α -クロロアクリル酸の共重合体が

らなるレジストに対して、前記酢酸－*n*－アミルからなる現像剤により現像処理を行う場合、電子線描画した部位（以降、レジスト溶解部という）と電子線描画していない部位（以降、レジスト非溶解部という）との幅比を１対２としたライン・アンド・スペースの微細パターンをレジスト層に形成しようとしても、レジスト層におけるレジスト溶解部の線幅としては約２６ｎｍが実用的に使用する上での限界となる解像度（以降、解像度という）であった。そして、当該レジスト溶解部の幅を形成するのに必要な電子線露光量（以降、必要露光量という）は約１２０μＣ／ｃｍ^２（加速電圧１００ｋＶ）であった。

また、特許文献２のメチルイソブチルケトンとイソプロパノールとの混合液であって、メチルイソブチルケトン対イソプロパノールが５６対４４（体積混合比）の混合液を現像剤に用いた場合、前記解像度は２０ｎｍであった。そして、当該レジスト溶解部の幅を形成するための必要露光量は約３５０μＣ／ｃｍ^２（加速電圧１００ｋＶ）であった。

[0012] 即ち、前記２種類の現像剤では、比較的少ない電子線露光量でレジストパターンは形成されるが、前記解像度は２０ｎｍまでであった。

一方、パターンドメディアの一つであるディスクリット・トラック・レコーディング・メディア（Discrete Track Recording Media）で実用化を目指す磁気記録密度は、一般に、１ＴｅｒａＢｉｔ／ｉｎｃｈ^２であって、それに必要なトラックピッチは５０ｎｍ程度とされ、即ち、幅比１対２のライン・アンド・スペース・パターンにおける前記解像度はおおよそ１７ｎｍである。

[0013] 次に、非特許文献１のイソプロパノールを現像剤に用いた場合、前記解像度は１４ｎｍにまで改善された。その一方、当該レジスト溶解部の幅を形成するための必要露光量は約１１５０μＣ／ｃｍ^２（加速電圧１００ｋＶ）であった。

また、本発明者らが想到した知見を基にした例であり、未だ公知となっていない技術を基にした例である参考例として、以下のデータをあげることが

できる。即ち、 α -メチルスチレンと α -クロロアクリル酸の共重合体からなるレジストに対し、バートレルX Fのみを現像剤に用いた場合、前記解像度は11 nmにまで改善された。しかし、当該レジスト溶解部の幅を形成するための必要露光量は約1800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ （加速電圧100 kV）であった。

このとき、前記所望の解像度（17 nm）は達成できるものの、現像剤を前記のイソプロパノール又はバートレルX Fとした場合、レジスト溶解部を形成するための必要露光量は、前記解像度に拘わらずに酢酸-n-アミルを現像剤とした場合（120 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、加速電圧100 kV）と比較して、9.6倍（約1150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）から15倍（約1800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）と、相当に大きくなってしまう。その結果、電子線描画処理に相当の時間を要することになり、マスターモールド作製効率が低下してしまう。

なお、レジスト溶解部とレジスト非溶解部で形成されたレジスト層に形成された構造をレジストパターンという。

[0014] 本発明の目的は、上述の事情を考慮してなされたものであり、レジストパターンを形成する際の必要露光量を抑えつつも、所定の組成を有するレジスト層に対して所望の高い解像度をもたらすレジスト現像剤、レジストパターンの形成方法及びモールドの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の第1の態様は、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層にエネルギービームを照射して描画又は露光して、現像を行う際に用いられるレジスト層の現像剤であって、フルオロカーボンを含む溶媒Aと、当該溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解速度が高いアルコール溶媒Bとを含むことを特徴とするレジスト層の現像剤である。

本発明の第2の態様は、基板上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層を形成する工程と、前記レジスト層にエネルギービームを照射することにより、所望のパターンの描画又は露光

を行う工程と、フルオロカーボンを含む溶媒Aと、当該溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解速度が高いアルコール溶媒Bとを含む現像剤によって、前記描画又は露光されたレジスト層を現像する工程と、を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法である。

本発明の第3の態様は、第2の態様に記載の発明において、前記溶媒Aは、末端の一つあるいは両端に CF_3 基を、その他に $(\text{CFX})_n$ 基（XはF又はH）を有することを特徴とする。

本発明の第4の態様は、第2又は第3の態様に記載の発明において、前記溶媒Aは、 $\text{CF}_3-(\text{CFX})_n-\text{CF}_3$ （XはF又はH、かつnは自然数）であることを特徴とする。

本発明の第5の態様は、第2ないし第4のいずれかの態様に記載の発明において、前記溶媒Bは、イソプロパノールであることを特徴とする。

本発明の第6の態様は、第2ないし第5のいずれかの態様に記載の発明において、前記現像剤は前記溶媒A及び前記溶媒Bからなり、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率が25%より大きく、かつ、50%未満、とすることを特徴とする。

本発明の第7の態様は、第2ないし第6のいずれかの態様に記載の発明において、前記描画又は露光工程は電子線描画を行う工程であり、前記レジスト層は電子線に感度を持つレジストであることを特徴とする。

本発明の第8の態様は、基板上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含む電子線に感度を持つレジスト層を形成する工程と、前記レジスト層に電子線描画を行う工程と、 $\text{CF}_3-(\text{CFX})_n-\text{CF}_3$ （XはF又はH、かつnは自然数）である溶媒Aと、イソプロパノールである溶媒Bとからなり、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率が25%より大きく、かつ、50%未満、とする現像剤によって、前記電子線描画されたレジスト層を現像する工程と、を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法である。

本発明の第9の態様は、第2ないし第8のいずれかの態様に記載の発明に

において、前記現像工程の後に、レジスト層に対して前記溶媒Aによるリンス処理工程を設けることを特徴とする。

本発明の第10の態様は、基板上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層を形成する工程と、前記レジスト層にエネルギービームを照射することにより、所望のパターン形状の描画又は露光を行う工程と、フルオロカーボンを含む溶媒Aと前記溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解速度が高い溶媒Bとを含む現像剤によって、前記露光されたレジスト層を現像する工程と、を含むことを特徴とするモールドの製造方法である。

発明の効果

- [0016] 本発明によれば、描画又は露光後に、現像剤によりレジスト溶解部を形成するために、即ち、レジストパターンを形成するために、必要なエネルギーの照射量（必要露光量）を抑えつつも、所定の組成を有するレジスト層に対して高い解像度をもたらすことができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本実施形態に係るモールドの製造工程を説明するための断面概略図である。
- [図2]実施例及び比較例における電子線描画部のレジスト溶解に、即ち、レジストパターン形成に必要な露光量と解像度との関係を記載した図である。
- [図3]実施例及び比較例における試料（モールド）の作製途中であるレジストパターンを、走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す写真である。
- [図4]実施例1～5において、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率を、10%、25%、37.5%、50%、75%とした試料に対し、レジストパターン形成に必要な露光量が最少となる溶媒Aと溶媒Bの体積混合比率を記載した図であり、更に参考例、比較例1～3についても同様に体積混合比率を記載した図である。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明者らは、所定の組成を有するレジスト層（本実施形態においては α

ークロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層) に対して高い解像度をもたらすための手段について種々検討した。

[0019] 本発明者らは、特に、高い解像度を維持したまま、必要露光量の低減を図るべく、バートレルX Fとイソプロパノールの混合液を現像剤に採用し、その体積混合比率を変化させた。その結果、バートレルX Fとイソプロパノールの総体積に対するイソプロパノールの体積混合比率が25%より大きく、かつ、50%未満とすることで、必要露光量を抑えつつも、所望の高い解像度のレジストパターンを形成できることを見出した。

[0020] <実施の形態>

以下、本発明の実施形態を、マスターモールドの製造工程を説明するための断面概略図である図1に基づいて説明する。

[0021] (基板の準備)

まず、最終的にマスターモールド20となる基板1を用意する(図1(a))。

[0022] 本実施形態における基板とは、石英、サファイヤ、又はSi等の金属、プラスチック、セラミック等からなり、あるいはそれらの組み合わせからなり、マスターモールド20として用いることができるのならば材質あるいは構造は問わない。

[0023] 本実施形態においては、ウエハ形状の石英からなる基板1を用いて説明する。以降、このウエハ形状の石英からなる基板1を単に基板1という。ここで、基板1はウエハ形状以外であっても良く、平面(上面)から見たときに矩形、多角形、半円形状、あるいは、側面から見たときに矩形あるいは台形状等に加工作された基板であって、インプリント装置にモールドとして精度良く安定して固定しやすい形状であれば良い。また、モールド主表面のパターン形成領域に対しその周縁部の高さをやや低くした台地形(メサ(mesa)構造、あるいは台座)を主表面に持っていても良い。

[0024] (基板へのハードマスク層の形成)

まず、必要に応じて適宜研磨し洗浄した基板1(図1(a))をスパッタ

リング装置に導入する。そして本実施形態においては、クロム（Cr）からなるターゲットをアルゴンガスと窒素ガスでスパッタリングし、窒化クロムからなるハードマスク層2を形成する（図1（b））。

[0025] なお、本実施形態におけるハードマスク層2は、単一又は複数の層からなり、後出のレジストパターン4の溝（以降、溝部という）に対応する部位のハードマスク層2をエッチングして除去した後、基板1をエッチングして溝部を形成する際のマスク材として作用し、溝部以外を保護することができる層のことを指す。ここで、ハードマスク層2は、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層3との密着性が良好であるものが好ましい。また、ハードマスク層2は、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層3とのエッチング選択性が良好であるものが好ましい。また、この時のハードマスク層2の膜厚は、基板1に溝を形成するエッチングが完了するまで残存する厚さであることが好ましい。

[0026] （レジスト層の形成）

前記ハードマスク層2を形成した基板1に対して、適宜洗浄し、密着性向上のために必要に応じてレジスト塗布前の脱水ベーク処理あるいは密着補助層の形成を行った後、本実施形態においては、図1（c）に示すように、ハードマスク層2を形成した基板1に対して、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジストを塗布し、レジスト層3を形成する。塗布方法としては、本実施形態においては、ハードマスク層2を形成した基板1の主表面に上記レジストの溶液を滴下した後、所定の回転数にて基板1を回転させレジスト層3を形成するスピコート法を用いる。次いで、レジスト層3がスピコートされた基板1をホットプレートにて所定の温度と時間でベーク処理し、その後、例えば室温（22.5℃）に保たれた冷却プレート上に移載して冷却処理し、乾燥して、レジスト層3を形成した。

ここで、ハードマスク層2を必要とせずにレジストパターン4をマスク材として基板1をエッチングして溝形成できる場合、基板1に直接レジスト層

3を形成しても良い。またこの場合、基板1に対して脱水ベーク処理あるいは密着補助層の形成を行った後、その上にレジスト層3を設けても良い。

[0027] なお、このレジストは、エネルギービームを照射して描画又は露光したときに反応性を有するものであれば良い。具体的には、現像剤による現像処理を行う必要のあるレジストであれば良く、紫外線、X線、電子線、イオンビーム、プロトンビーム等に感度を持つレジストであっても良い。本実施形態においては、電子線描画を行う場合について述べる。なおこの際、レジスト層3の上に、チャージアップ防止のための導電剤を塗布しても良い。

また、この時のレジスト層3の厚さは、基板1に形成したハードマスク層2へのエッチングが完了するまでレジスト層が残存する程度の厚さであることが好ましい。ハードマスク層2へのエッチングにより、レジスト層3に形成されるレジスト溶解部に対応する部位のみならず、レジスト非溶解部のレジスト層3も少なからず除去されるためである。

[0028] (パターン描画)

次に、電子線描画装置を用いて、レジスト層3に所望のパターンを描画する。

この微細パターンはミクロンオーダーであっても良いが、近年の電子機器の性能という観点からはナノオーダーであっても良いし、最終製品の性能を考えると、その方が好ましい。

なお、本実施形態においては、レジスト層3はポジ型レジストあり、電子線描画した部位がレジスト溶解部となり、ひいてはモールド20の溝部に対応する場合について説明する。

[0029] (現像)

所望の微細パターンを電子線描画した後、図1(d)に示すように、レジスト層3を所定の現像剤で現像し、レジスト層3において電子線描画された部分(レジスト溶解部)を除去し、所望の微細パターンに対応するレジストパターン4を形成する。

[0030] ここで本実施形態においては、現像剤として、フルオロカーボンを含む溶

媒 A、そして前記溶媒 A よりも前記レジストに対する溶解度が高いアルコール溶媒 B という 2 種の溶媒を含む現像剤によって、前記描画されたレジスト層 3 を現像し、即ち、レジスト溶解部のレジスト層を溶解除去する。

[0031] 本実施形態においては、 $\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ （バートレル X F（登録商標 三井・デュポンフロロケミカル株式会社製）、以降、化合物 Y ともいう）を溶媒 A として、イソプロパノールを溶媒 B とした、溶媒 A と溶媒 B の混合液を現像剤に用いた場合について説明する。

[0032] そして、現像剤全体の組成は、（溶媒 A + 溶媒 B）に対するイソプロパノール（溶媒 B）の体積混合比率が、25%より大きく、かつ、50%未満とし、37.5%付近とするのが特に好ましい。

レジスト溶解に必要な露光量と解像度との関係を記載した図 2 や図 4（実施例にて後述）に示すように、上述の溶媒 A と溶媒 B を用い、好ましくは上述の体積混合比率とすることにより、化合物 Y のみを現像剤に用いた場合に得られる高い解像度を維持しつつ、化合物 Y のみ又はイソプロパノールのみを現像剤に用いた場合よりも、必要露光量を大きく下げることができるという顕著な効果を奏することができる。必要露光量が下がることにより、電子線の描画時間を短くすることができ、電子線描画の生産性を大きく向上させることが可能となり、あるいはまた、電子線の出力（電流値）を低下させることが可能となり、より精緻なパターンを描画することも可能となる。

[0033] なお、解像度を維持し、かつ、化合物 Y 又はイソプロパノール単独を現像剤とした場合より必要露光量が下がる理由については鋭意検討中であるが、化合物 Y の表面張力と粘度及びイソプロパノールとの相溶性が影響しているものと推測される。

[0034] このレジスト層 3 に対する現像処理の具体的方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

即ち、ハードマスク層 2 とレジスト層 3 が設けられ、所望のパターンを電子線描画された基板 1 を所定の回転数で回転させる。そして、この基板 1 の上方から、前記溶媒 A と前記溶媒 B との混合液からなる現像剤を滴下供給す

る。この際、この現像剤は室温であっても良いし、所定の温度に維持されていても良い。この現像剤の滴下が行われている際中に現像剤によるレジスト溶解部の溶解が起こる。

また、このレジスト溶解部の溶解が終了した後も、基板 1 を回転させながら現像液を過剰に滴下し続けることで、レジスト溶解物を含んだ現像剤は、基板 1 の回転による遠心力により、基板外縁部から流れ落ちる。また、基板 1 を回転させながら、さらに現像液を過剰に滴下し続けることで、レジスト溶解物を含んだ現像剤はレジスト溶解物を含まない現像剤に置換され、清浄なレジストパターンが形成される。

[0035] なお、前記溶媒 A は、フルオロカーボン、パーフルオロカーボン、又は、フルオロエーテルのいずれか、あるいは、これらの混合液であっても良い。当該溶媒 A を用いることにより、以下の効果が期待できる。フルオロカーボン、パーフルオロカーボン、又は、フルオロエーテルのいずれか、あるいは、これらの混合液からなる溶媒 A は、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層に対する溶解速度が極めて低い貧溶媒である。貧溶媒とすることにより、現像剤全体としてのレジスト層 3 の溶解速度を下げるができる。こうすることにより溶解速度が過度に高いことに起因するレジスト非溶解部の不必要な溶解を抑止することができ、ひいては解像度を向上することができる。また、フルオロカーボン、パーフルオロカーボン、又は、フルオロエーテルのいずれか、あるいは、これらの混合液からなる溶媒 A は、表面張力と粘度が比較的低い。従って、極微細な間隙に進入しやすく、電子線描画部（レジスト溶解部）が極微細であってもレジスト層を溶解しながら掘り進むことができ、ナノオーダーの極微細なレジストパターンを形成できる。

[0036] また、ここで挙げた溶媒 A は、表面張力を低下させることを考えると、 $\text{CF}_3 - (\text{CX})_n - \text{CF}_3$ （X は F 又は H が混在、かつ n は自然数）（即ちフルオロカーボン）、 $\text{CF}_3 - (\text{CX})_n - \text{CF}_3$ （X は F、かつ n は自然数、以降化合物 A という）（即ち、パーフルオロカーボン）（以降、化合物 B という

）、又は、 $\text{CF}_3-(\text{CX})_m-\text{O}-(\text{CX})_n-\text{CX}_3$ （XはF又はHあるいはFとHが混在、かつm、nは整数）（即ち、フルオロエーテル、以降化合物Cという）であること、あるいは、化合物AとBあるいはAとC、又は、化合物Bと化合物C、あるいは、化合物A、B、Cの混合液が好ましい。

[0037] また、もう1つの溶媒Bは、イソプロパノールでなくとも、前記レジスト層3の溶解速度が前記溶媒Aよりも高い溶媒であって、前記溶媒Aとの混合液として現像剤とした場合に、前記溶媒Bを単独で現像剤とした場合より、レジストパターン4を形成するに（レジスト溶解部を溶解させるに）必要な露光量が小さければ良い。

[0038] なお、本実施形態においては溶媒Aと溶媒Bの2種類の溶媒のみを用いたが、これらの溶媒以外にも他の溶媒を混合しても良い。例えば、溶媒Bよりもレジスト層3に対して貧溶媒となる化合物、かつ溶媒Aとの親和性が高い化合物を混合しても良い。またこの際においても、前記溶媒Aとの混合液として現像剤とした場合に、溶媒Bを単独で現像剤とした場合より、レジストパターン4を形成するに（レジスト溶解部を溶解させるに）必要な露光量が小さければ良い。

[0039] （リンス）

その後、前記現像剤の滴下供給を止めた直後に、基板1を回転させながら基板1の上方から、前記現像剤を洗い流すためにリンス剤を滴下供給する。

なお、このリンス剤の滴下供給は、現像剤の滴下供給を止める前に行うのが好ましい。こうすることにより、現像剤が瞬時にリンス剤に置換され、基板上に滞留している現像剤中に残存するレジスト溶解物が再度析出して汚れとなることを防止できる。

さらに、このリンス剤には現像剤の溶媒Aと同物質を用いるのが好ましい。表面張力の小さな溶媒Aをリンス剤に用いることで、後の、乾燥工程におけるパターン倒壊を防止あるいは低減できる。

[0040] （乾燥）

上記のリンス処理を行った基板1に対して乾燥処理を行う。この乾燥処理

は、リンス処理を行った後にリンス剤の滴下供給を止めた後、所定の回転数にて基板 1 を回転させることによって行う。これにより、リンス剤が遠心力により基板外縁部から流れ落ちる、又は、蒸発する。こうして、所望のレジスト溶解部とレジスト非溶解部からなるレジストパターン 4 が形成されたハードマスク層 2 付きの基板 1 が得られる。

なお、形成されたレジストパターン 4 の中に残存している現像剤あるいはリンス剤の除去と、レジストパターン 4 とハードマスク層 2 との密着性を向上させることを目的に、必要に応じて、乾燥工程に次いでベーク処理を行っても良い。

[0041] (レジストパターンのデスカム：第 1 のエッチング)

その後、レジストパターン 4 が形成されたハードマスク層 2 付きの基板 1 を、ドライエッチング装置に導入する。そして、酸素ガスとアルゴン (Ar) ガスの混合ガスによる第 1 のエッチングを行い、レジスト溶解部の残渣 (スカム) を除去する。ここで、酸素ガスに代えて、例えば CH_4 等のフッ素系ガスを用いても良い。また、ヘリウム (He) が添加されても良い。

[0042] (ハードマスク層のエッチング：第 2 のエッチング)

続いて、第 1 のエッチングで用いたガスを排気した後、塩素ガスと酸素ガスからなる混合ガスにより、第 2 のエッチングを行い、前記現像処理と上記第 1 のエッチング処理により露出したハードマスク層 2 を除去する。

こうして図 1 (e) に示すように、レジストパターン 4 に対応する溝加工が基板 1 上のハードマスク層 2 に施される。

なお、この時のエッチング終点は、例えば反射光学式の終点検出器又はプラズマモニター等を用いることで判別する。

[0043] (基板のエッチング：第 3 のエッチング)

続いて、第 2 のエッチングで用いたガスを排気した後、フッ素系ガスを用いた第 3 のエッチングを基板 1 に対して行う。

[0044] こうして図 1 (f) に示すように、レジストパターン 4 に対応する溝加工が基板 1 に施され、溝部以外が残存したハードマスク層 2 及びレジストパタ

ーン4の残存が除去される前のモールド10が作製される。

[0045] なお、ここで用い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。なお、基板1へのエッチングにおいては、基板1が石英あるいはSiウエハであって、形成すべきパターンがマイクロオーダーの場合、フッ酸を用いたウェットエッチングを行っても良い。

[0046] （レジストパターンの除去）

続いて、硫酸と過酸化水素水の混合液からなるレジスト剥離剤によって、前記第3のエッチングの後に生じたレジストパターン4の残存を除去し、レジストパターン4を完全に剥離する。

具体的には、基板1を前記レジスト剥離剤に所定の時間浸漬し、その後、リンス剤（ここでは、常温または加熱された純水）によりレジスト剥離剤を洗い流す。次いで前記乾燥処理と同様な手法で、基板1を乾燥させる。

なお、ここで用いるレジスト剥離剤としては、前記の硫酸と過酸化水素水の混合液の他、有機溶剤（ α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジストの場合、アニソール又はN,N-ジメチルアセトアミド（ZDMAC（日本ゼオン株式会社製））、オゾン水等が挙げられる。レジストを膨潤溶解又は化学的に分解して剥離除去できる化合物であれば良い。また、これらのレジスト剥離剤は、加熱して、レジスト剥離除去能力を高めても良い。さらには、酸素プラズマを用いた灰化処理であって良い。

また、当該レジストパターン4の除去は、前記第2のエッチング処理の後、前記第3のエッチング処理の前に実施しても良い。

[0047] （ハードマスク層の除去：第4のエッチング）

引き続き、第1のエッチングと同様の手法で、残存ハードマスク層2を除去する前のモールド10上に残存する前記レジストパターン4に対応してパターン形成されたハードマスク層2を、ドライエッチングにて剥離除去す

る工程が行われる。なお、ハードマスク層を溶解除去できる薬液が存在する場合、ウェットエッチングにてハードマスク層の除去を行っても良い。

[0048] 以上の工程を経た後、必要があれば基板 1 の洗浄等を行う。このようにして、図 1 (g) に示すようなマスターモールド 20 を完成させる。

[0049] なお、いずれかのエッチングのみをウェットエッチングとし、他のエッチングにおいてはドライエッチングを行っても良いし、全てのエッチングにおいてウェットエッチング又はドライエッチングを行っても良い。また、パターンサイズがミクロンオーダーである場合など、ミクロンオーダー段階ではウェットエッチングを行い、ナノオーダー段階ではドライエッチングを行うというように、パターンサイズに応じてウェットエッチングを導入しても良い。

[0050] 以上のような本実施形態においては、以下の効果を得ることができる。

即ち、フルオロカーボンを含む溶媒 A とアルコール溶媒 B とを含む現像剤を用いることにより、レジスト溶解の際の必要露光量を抑えつつも、レジストパターンを所望の高い解像度で形成することができる。

[0051] なお、本実施形態においては、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジストに焦点を当てて説明したが、本発明の技術的思想はこの種のレジストに限られないと推測される。即ち、レジストの種類に応じて、そのレジストへの現像剤を構成する溶媒 A 及び溶媒 B をその都度設定できるものと推測される。また、本実施形態で挙げたフルオロカーボンを用いずとも、別種の化合物を溶媒 A に用い、この溶媒 A よりもレジスト溶解度が高い化合物をアルコール溶媒 B に用いた場合であれば、本実施形態に記載の効果を奏する可能性がある。さらに、リンス液においても本実施形態で挙げたフルオロカーボンを用いずとも、別種の化合物をリンス液として用いることも可能であると推測される。

以上、本発明の技術的思想については、現在発明者により鋭意研究中被る。

[0052] また、実施の形態 1 における現像剤、レジストパターン形成方法、モールド

ド作製方法は、モールド作製以外にも、以下の用途に好適に適用でき、例えば、半導体装置用フォトマスク、半導体製造、マイクロ電気機械システム（MEMS）、センサ素子、光ディスク、回折格子や偏光素子等の光学部品、ナノデバイス、有機トランジスタ、カラーフィルター、マイクロレンズアレイ、免疫分析チップ、DNA分離チップ、マイクロリアクター、ナノバイオデバイス、光導波路、光学フィルター、フォトニック結晶等の作製にも幅広く適用できる。

[0053] 以上、本発明に係る実施の形態を挙げたが、上記の開示内容は、本発明の例示的な実施形態を示すものである。本発明の範囲は、上記の例示的な実施形態に限定されるものではない。本明細書中に明示的に記載されている又は示唆されているか否かに拘わらず、当業者であれば、本明細書の開示内容に基づいて本発明の実施形態に種々の改変を加えて実施し得る。

実施例

[0054] 次に実施例を示し、本発明について具体的に説明する。もちろんこの発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0055] <実施例 1>

本実施例においては、基板 1 としてウエハ形状の合成石英基板（外径 150 mm、厚み 0.7 mm）を用いた（図 1（a））。

そしてまず、前記基板 1 をスパッタリング装置に導入し、クロム（Cr）からなるターゲットをアルゴンガスと窒素ガスでスパッタリングし、厚さ 2 nm の窒化クロムからなるハードマスク層 2 を形成した（図 1（b））。このハードマスク層を形成した基板 1 に対して、ホットプレートにて 200℃ で 10 分間ベークを行い、脱水ベーク処理を行った。その後、基板 1 を室温（22.5℃）に保たれた冷却プレート上に載置して、基板 1 を冷却した。

[0056] 次に、ハードマスク層を形成した基板 1 をレジストコーターにセットした。そして、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体である ZEP 520A-7（日本ゼオン株式会社製）を、ZEP 520A-7 用の溶剤かつアニソールである ZEP-A（日本ゼオン株式会社製）で、ZEP

P520A-7対ZEP-Aが体積混合比1対3となるように希釈し、レジスト溶液を予め用意した。このレジスト溶液を基板1上に3mI程滴下し、次いで、4000rpmで45秒間基板1を回転させた。

[0057] レジスト液のスピコート後、この基板1に対して、ホットプレートにて200℃で15分間ベーク（塗布後ベーク）を行い、形成されたレジスト層における不要な残存溶媒を除去して、厚さ30nmのZEP520Aからなるレジスト層を得た。

[0058] そして、加速電圧100kVのポイントビーム型電子線描画機を用い、電子線描画部（レジスト溶解部）と電子線未描画部（レジスト非溶解部）との幅比を1対2としたライン・アンド・スペース・パターンを描画した。このとき、レジスト溶解部の寸法が8～30nmの範囲で3nmごとにレジスト溶解部に対応する部位の幅を変化させて電子線描画した。

[0059] その後、この基板1のレジスト層を、本実施例に係る現像剤にて現像した。本実施例に係る現像剤は、溶媒Aに $\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ （バートレルXF（登録商標 三井・デュポンフロロケミカル株式会社製））を用い、溶媒Bにイソプロパノールを用いた。このとき、溶媒Aと溶媒Bとの体積混合比は5対3、即ち、バートレルXFとイソプロパノールの総体積に対するイソプロパノールの体積混合比率を37.5%とした。

[0060] この現像処理の際には、基板1を250rpmで回転させ続けた。そして、この基板1の上方から、現像剤を30秒間滴下供給した。この際、この現像剤は室温（22.5℃）に保った。

[0061] そして、基板1を回転させ続け、現像処理後の現像剤をリンス液に置換する処理を行った。即ち、基板1の上方からリンス剤（バートレルXF）を滴下供給した。このリンス液は室温（22.5℃）に保った。このリンス液の滴下供給は、現像剤の滴下供給を止める10秒前に行った。その後、基板1を回転させ続けながら、現像剤の滴下供給を止めた後、リンス剤を30秒間滴下供給し、その後、リンス剤の滴下供給も止めた。そして、基板1を1500rpmで適宜回転させて乾燥処理を行った。こうして実施例に係る試料

を作製した。

[0062] この時、本来レジスト溶解部である箇所に著しい残渣がなく、また、隣り合ったレジスト未溶解部のくっつきがなく、さらには、所定の描画パターン部から大きく逸脱したパターンの湾曲又は蛇行がなく、かつ、電子線描画部（レジスト溶解部）と電子線未描画部（レジスト非溶解部）との幅比がほぼ1対2である、正常に解像しているレジスト溶解部の線幅を測定し、この線幅を実用的に使用する上での限界となる解像度と定めた。また、この実的に使用する上での限界となる解像度を得たときの露光量を必要露光量と定めた。

[0063] <実施例2～5>

実施例1においては溶媒Aと溶媒Bとの体積混合比を5対3、即ち、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率を37.5%とした。一方、本実施例2～5においては、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率を、10%、25%、50%、75%とした。これ以外は実施例1と同様に試料を作製した。なお、参考例として、0%とした場合についても試料を作製した。また、100%とした場合は、後述する比較例3に該当する。

[0064] <参考例>

なお、実施例の効果が顕著であることを示すものとして、本発明者らが想到した知見を基にした例であって、未だ公知となっていない参考例について、以下のような試料を作製した。即ち、実施例では現像剤がバートレルXFとイソプロパノールの混合液であったかわりに、参考例には現像剤をバートレルXFのみとした以外は、実施例1と同様に試料を作製した。

[0065] <比較例1～3>

実施例では現像剤がバートレルXFとイソプロパノールであったかわりに、比較例1においては現像剤を酢酸-n-アミルからなるZED-N50（日本ゼオン株式会社製）のみとし、比較例2においては現像剤をメチルイソブチルケトンとイソプロパノールの混合液（体積混合比は56対44）から

なるZMD-C（日本ゼオン株式会社製）とし、比較例3においては現像剤をイソプロパノールのみにした以外は、実施例1と同様に試料を作製した。

[0066] <評価>

実施例、参考例及び比較例により得られた試料（レジストパターン付き石英基板（石英基板直上にハードマスク層として窒化クロム膜を形成し、その上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体であるZEP520Aからなるレジストパターンを形成したもの））について評価した。その結果を図2～図4に示す。

図2は、実施例1、参考例及び比較例1～3における実用的に使用する上での限界となる解像度とレジスト溶解に必要な露光量との関係を記載した図である。

図3は、実施例1、参考例及び比較例1～3における試料（モールド）の作製途中であるレジストパターンを、走査型電子顕微鏡を用いて上面観察した写真である。

図4は、実施例1及び実施例2～5において、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率を、37.5%（実施例1）、10%、25%、50%、75%（以上、順に、実施例2～5）とした試料について、レジストパターン形成に必要な露光量が最小となる溶媒Aと溶媒Bの体積混合比率を記載した図である。

[0067] 実施例1においては、図2及び図3（a）に示す通り、11nmという高い解像度のレジストパターンが得られた。特に、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bとの体積混合比率を37.5%とした（即ち実施例1の場合に、比較例3の溶媒B100%を現像剤とした場合の必要露光量約 $1150\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に対比して、約 $725\mu\text{C}/\text{cm}^2$ （約63%）の低い露光量で11nmという高い解像度のレジストパターンが得られた。また、比較例2の場合に比べて高い解像度のレジストパターンが得られた。

結果、実施例1では、比較例1～3よりも解像度は向上し、参考例と同程度の解像度を得ることができた。

[0068] また、実施例 1～5、参考例及び比較例 3 の試料の評価結果から求めた図 4 より、バートレル X F とイソプロパノールの総体積に対するイソプロパノールの体積混合比率が 25% より大きく、かつ、50% 未満とすることにより、より良好な結果が得られることが分かった。更に、37.5% 付近としたときに、最も良好な結果が得られた。

[0069] なお、参考例の溶媒 A (バートレル X F) 100% を現像剤とした場合、必要露光量約 $1800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で 11 nm の解像度が得られたのに対し、実施例 1 だと約 $725 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (約 40%) の低い露光量で 11 nm という高い解像性のレジストパターンが得られた (図 3 (b))。

[0070] 一方、図 2 及び図 3 (c)～(e) に示す通り、比較例 1 においては解像度 26 nm かつ必要露光量 $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、必要露光量は低く済むものの、実施例 1 に比べて実用的に使用する上での限界となる解像度は低かった (図 2 (比較例 1)、図 3 (c))。

比較例 2 においては、解像度 20 nm かつ必要露光量 $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、比較例 1 と同じく、必要露光量は低く済むものの、実用的に使用する上での限界となる解像度は実施例 1 に比べて劣っていた (図 2 (比較例 2)、図 3 (d))。

上述の通り、磁気記録密度「 $1 \text{ TeraBit}/\text{inch}^2$ 」を達成するために必要な D T R M でのトラックピッチである 50 nm 程度に対して必要となる解像度 17 nm (幅比 1 対 2 のライン・アンド・スペース・パターン) は、比較例 1 及び比較例 2 では得られない。

次に、比較例 3 においては解像度 14 nm かつ必要露光量は $1150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、上記所望の解像度 17 nm は満たすものの、解像度、必要露光量ともに実施例 1 に劣っていた (図 2 (比較例 3)、図 3 (e))。

符号の説明

- [0071] 1 基板
2 ハードマスク層
3 レジスト層

- 4 レジストパターン
- 1 0 残存ハードマスク層及びレジスト層除去前モールド
- 2 0 モールド（マスターモールド）

請求の範囲

- [請求項1] α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層にエネルギービームを照射して描画又は露光して、現像を行う際に用いられるレジスト現像剤であって、
- フルオロカーボンを含む溶媒Aと、前記溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解度が高いアルコール溶媒Bとを含むことを特徴とするレジスト現像剤。
- [請求項2] 基板上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層を形成する工程と、
- 前記レジスト層にエネルギービームを照射することにより、所定のパターンの描画又は露光を行う工程と、
- フルオロカーボンを含む溶媒Aと、前記溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解度が高いアルコール溶媒Bとを含む現像剤によって、前記描画又は露光されたレジスト層を現像する工程と、
- を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。
- [請求項3] 前記溶媒Aは、末端の一つあるいは両端に CF_3 基を、その他に（ CFX ）基（XはF又はH）を有することを特徴とする請求項2に記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項4] 前記溶媒Aは、 $\text{CF}_3-(\text{CFX})_n-\text{CF}_3$ （XはF又はH、かつnは自然数）であることを特徴とする請求項2又は3に記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項5] 前記溶媒Bは、イソプロパノールであることを特徴とする請求項2ないし4の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] 前記現像剤は前記溶媒A及び溶媒Bからなり、（溶媒A＋溶媒B）に対する溶媒Bの体積混合比率が25%より大きく、かつ、50%未満であることを特徴とする請求項2ないし5のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項7] 前記描画又は露光工程は電子線描画を行う工程であり、

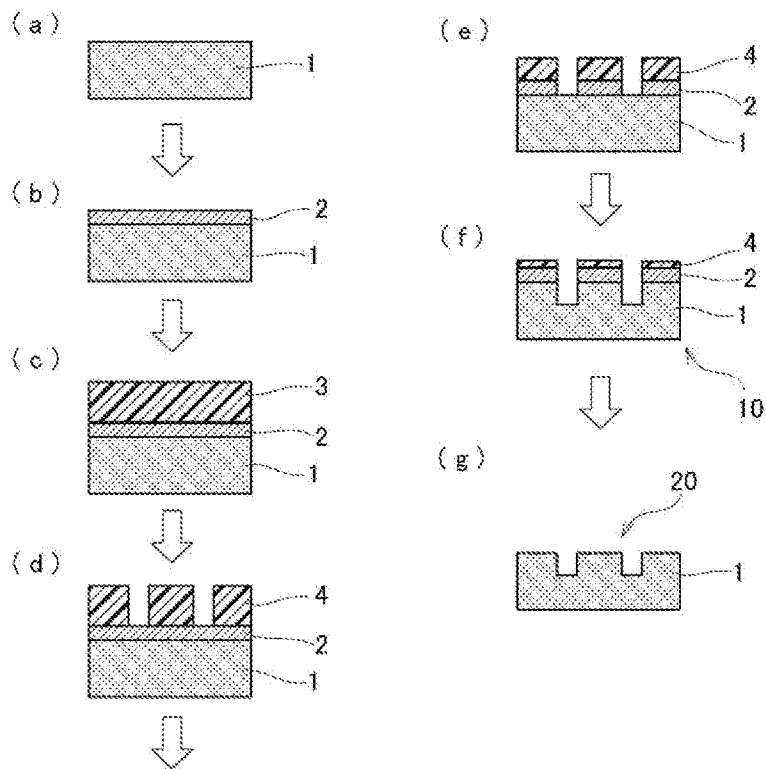
前記レジスト層は電子線に感度をもつレジストであることを特徴とする請求項2ないし6のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

- [請求項8] 基板上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含む、電子線に感度をもつレジスト層を形成する工程と、
- 前記レジスト層に電子線描画を行う工程と、
- $\text{CF}_3-(\text{CFX})_n-\text{CF}_3$ (XはF又はH、かつnは自然数)である溶媒Aと、イソプロピルアルコールである溶媒Bとからなり、(溶媒A+溶媒B)に対する溶媒Bの体積混合比率が25%より大きく、かつ、50%未満である現像剤によって、前記描画又は露光されたレジスト層を現像する工程と、
- を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

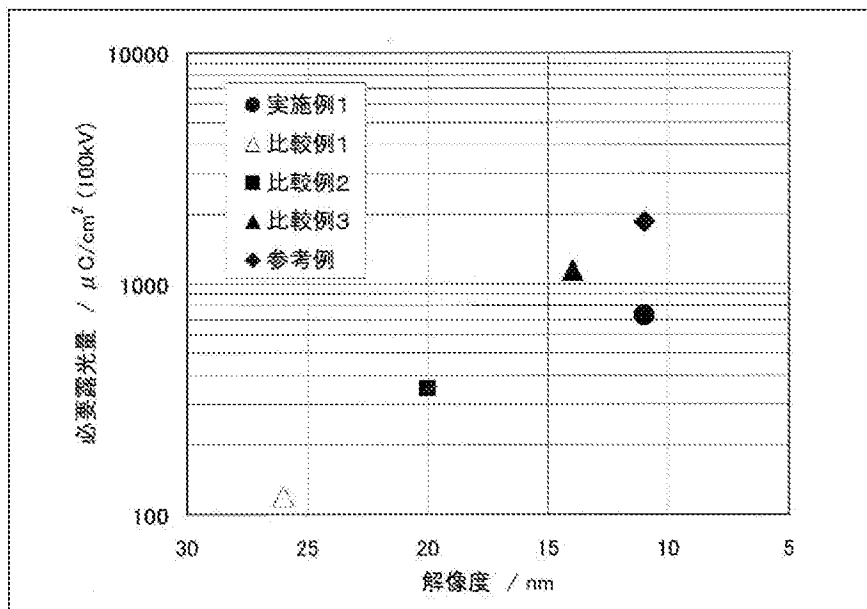
- [請求項9] 前記現像工程後に、レジスト層に対して前記溶媒Aによるリンス処理工程を設けることを特徴とする請求項2ないし8のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

- [請求項10] 基板上に、 α -クロロメタクリレートと α -メチルスチレンとの重合体を含むレジスト層を形成する工程と、
- 前記レジスト層にエネルギービームを照射することにより、所定のパターン形状の描画又は露光を行う工程と、
- フルオロカーボンを含む溶媒Aと前記溶媒Aよりも前記レジスト層に対する溶解度が高い溶媒Bとを含む現像剤によって、前記描画又は露光されたレジスト層を現像する工程と、
- を含むことを特徴とするモールドの製造方法。

[図1]

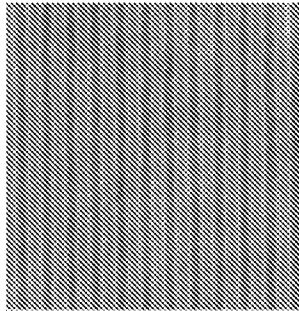


[図2]

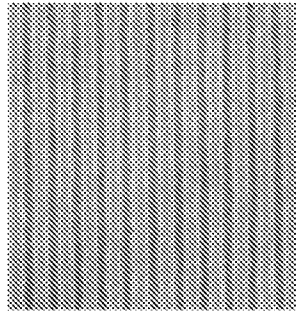


[図3]

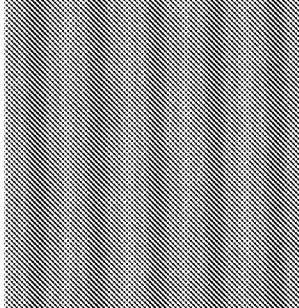
(a)



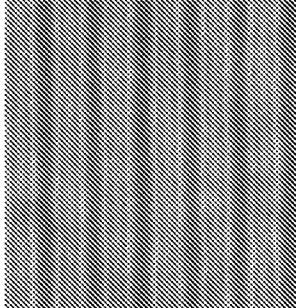
(b)



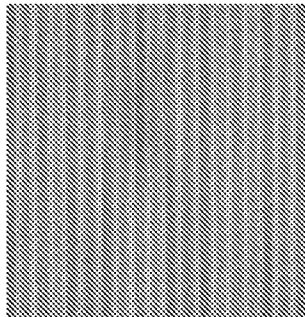
(c)



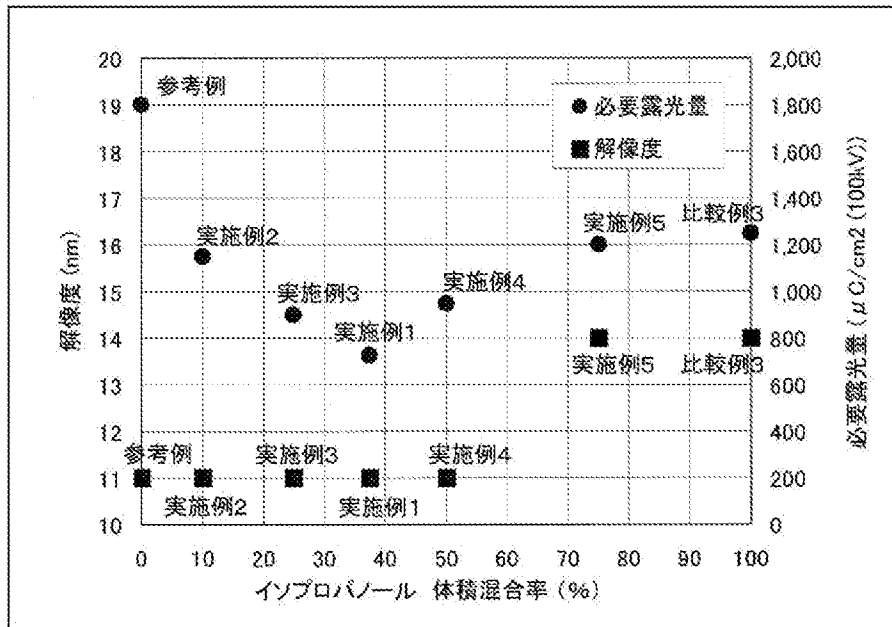
(d)



(e)



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/32(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(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)

G03F7/32, G03F7/039, H01L21/027

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
X A	JP 2-221962 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 September 1990 (04.09.1990), claims 1 to 2; page 4, upper left column, line 10 to upper right column, line 4; example 10 (Family: none)	1 2-10
A	JP 2009-226762 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claim 3; paragraphs [0036] to [0042] (Family: none)	1-10
A	JP 2006-227174 A (Ricoh Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), entire text (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2011 (12.05.11)Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-39717 A (Fujitsu Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims 1 to 10; paragraphs [0047] to [0048] (Family: none)	1-10
A	JP 10-228117 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 25 August 1998 (25.08.1998), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/32(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(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（I P C））

Int.Cl. G03F7/32, G03F7/039, H01L21/027

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X A	JP 2-221962 A（旭硝子株式会社）1990.09.04, 請求項 1-2, 公報第 4 頁左上欄 10 行目-右上欄 4 行目、実施例 10（ファミリーなし）	1 2-10
A	JP 2009-226762 A（凸版印刷株式会社）2009.10.08, 請求項 3, [0036]-[0042]（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2006-227174 A（株式会社リコー）2006.08.31, 全文（ファミリーなし）	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

1 2 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

大瀧 真理

2 H

9 8 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
A	JP 2000-39717 A (富士通株式会社) 2000.02.08, 請求項 1-10, [0047]-[0048] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-228117 A (日本電信電話株式会社) 1998.08.25, 全文 (ファ ミリーなし)	1-10