(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
2013 年 8 月 1 日(01.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/111812 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051432

(22) 国際出願日: 2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)

(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 2012-014820 2012 年 1 月 27 日(27.01.2012) JP
特願 2012-128275 2012 年 6 月 5 日(05.06.2012) JP
特願 2012-185252 2012 年 8 月 24 日(24.08.2012) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308205 大阪府大阪市北区中之島三丁目３番２３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 三田村　哲理 (MITAMURA, Yoshimichi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木　宏義 (AOKI, Hiroyoshi); 〒1020084 東京都千代田区二番町４番３　二番町カシュービル７Ｆ 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, BN, 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, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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

[続葉有]

(54) **Title**: FINE UNEVENNESS STRUCTURE BODY, DRY ETCHING THERMO-REACTIVE RESIST MATERIAL, MOLD FABRICATION METHOD, AND MOLD

(54) 発明の名称 : 微細凹凸構造体、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料、モールドの製造方法及びモールド

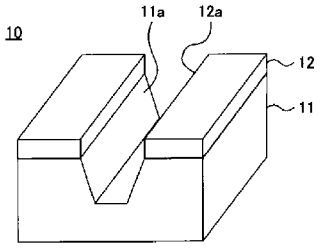


図3A

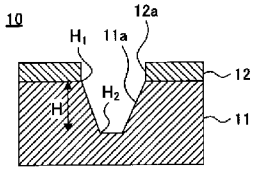


図3B

(57) **Abstract**: Provided is a fine unevenness structure body (10), comprising an etching layer (11), and a resist layer (12) which is configured of a dry etching thermo-reactive resist material which is disposed upon the etching layer (11). An unevenness structure which corresponds to opening parts (12a) which are formed in the resist layer (12) is formed in the etching layer (11). The pattern pitch (P) of the fine pattern of the unevenness structure is 1-10nm. The pattern depth (H) of the fine pattern is 1-10nm. The pattern cross-section shapes of the fine pattern are trapezoids, triangles, or mixtures of these. The dry etching thermo-reactive resist material has at least one primary constituent element selected from a group consisting of copper, niobium, tin, manganese, oxides and nitrides of these, and nickel bismuth.

(57) 要約: 微細凹凸構造体（１０）は、エッチング層（１１）と、前記エッチング層（１１）上に設けられたドライエッチング用熱反応型レジスト材料で構成されたレジスト層（１２）と、を具備し、前記レジスト層（１２）に形成された開口部（１２ａ）に対応する凹凸構造がエッチング層（１１）に形成され、凹凸構造の微細パターンのパターンピッチＰが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、微細パターンのパターン深さＨが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、且つ、微細パターンのパターン断面形状が、台形又は三角形或いはそれらが混在している。ドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｓｎ及びＭｎ、それらの酸化物及び窒化物並びにＮｉＢｉからなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とする。

WO 2013/111812 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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 ：

微細凹凸構造体、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料、モールドの製造方法及びモールド

技術分野

[0001] 本発明は、微細凹凸構造体、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料、それを用いたモールドの製造方法及びモールドに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体、光学・磁気記録などの分野において高密度化、高集積化などの要求が高まるにつれ、数百ｎｍ～数十ｎｍ程度以下の微細パターン加工技術が必須となっている。そこで、これら微細パターン加工を実現するためにマスク・ステッパー、露光、ドライエッチング、レジスト材料などの各工程の要素技術が盛んに研究されている。

[0003] 例えば、マスク・ステッパーの工程においては、位相シフトマスクと呼ばれる特殊なマスクを用い、光に位相差を与え、干渉の効果により微細パターン加工精度を高める技術や、ステッパー用レンズとウエハーとの間に液体を充填し、レンズを通過した光を大きく屈折させることにより、微細パターン加工を可能にする液浸技術などが検討されている。しかしながら、前者ではマスク開発に莫大なコストが必要なことや、後者では高価な装置が必要になることなど製造コストの削減は非常に困難である。

[0004] 一方、レジスト材料においても多くの検討が進められている。現在、最も一般的なレジスト材料は、紫外光、電子線、Ｘ線などの露光光源に反応する光反応型有機レジスト（以下、「フォトレジスト」ともいう）である（特許文献１、非特許文献１参照）。

[0005] 図１は、レーザー光のスポット径と、レーザー強度との関係を示すグラフである。図１中横軸はレーザー光のスポット径（Ｒｓ）であり、縦軸はレーザー光強度（Ｅ）である。露光に用いられるレーザー光において、通常レン

ズで絞り込まれたレーザー光の強度（Ｅ）は、図１に示すように、スポット径（Ｒｓ）に対してガウス分布を示す。このときスポット径（Ｒｓ）は１／ｅ^{2}で定義される。一般的にフォトレジストの反応は、Ｅ＝ｈν（Ｅ：エネルギー、ｈ：プランク定数、ν：波長）で表されるエネルギーを吸収することよって光反応が開始される。従って、その光反応は、光の強度には強く依存せず、むしろ光の波長に依存するため、光が照射された領域（以下、露光領域という）は、ほぼ全て光反応が生じることになる。このため、フォトレジストを使った場合は、スポット径（Ｒｓ）に対応した領域が露光領域となる。

[0006] フォトレジストを用いる方法は、数百ｎｍ程度の微細なパターンを形成するには非常に有効な方法ではあるが、光反応がスポット径に対応した領域で進行する。このため、微細なパターンを形成するには、原理的に必要とされるパターンより小さなスポット径で露光する必要がある。従って、露光光源として波長が短いＫｒＦやＡｒＦレーザーなどを使用せざるを得ない。しかしながら、これらの光源装置は非常に大型でかつ高価なため、製造コスト削減の観点からは不向きである。また、電子線、Ｘ線などの露光光源を用いる場合には、露光雰囲気を真空状態にする必要があるため、真空チェンバーを使用する必要があり、コストや大型化の観点から制限がある。

[0007] 一方、図１に示すようなガウス分布を示すレーザー光を物体に照射すると、物体の温度もレーザー光の強度分布と同じガウス分布を示す。図２は、レーザー光の露光領域と温度との関係を示すグラフである。図２中、横軸は、露光領域（Ａｅ）を、縦軸は温度（Ｔ）を示す。このとき、所定温度以上で反応するレジスト（以下、「熱反応型レジスト」という）を使うと、図２に示すように、所定温度（レジスト反応温度；Ｔｒ）以上になった部分のみ反応が進むため、スポット径（Ｒｓ）より小さな領域（Ａｅ）を露光することが可能となる。すなわち、露光光源を短波長化することなく、スポット径（Ｒｓ）よりも微細なパターンを形成することが可能となるので、熱反応型レジストを使うことにより、露光光源波長の影響を小さくすることができる。

[0008] 光記録の分野においては、WO_X、MoO_X、その他カルコゲナイドガラス（Ａｇ－Ａｓ－Ｓ系）などを熱反応型レジストとして用い、半導体レーザーや４７６ｎｍレーザーで露光して微細パターンを形成する技術が提案されている（特許文献２、非特許文献２参照）。これら光記録分野で用いられる光ディスクは、レジスト材料が塗布されたディスクにレーザーを照射して、ディスク表面に設けられた微細な凹凸に記録された情報を読み取るメディアの総称である。光ディスクにおいては、トラックピッチと呼ばれる記録単位の間隔が狭いほど、記録密度が向上し、面積ごとに記録できるデータ容量が増加する。そのため、記録密度を向上させるためにレジスト材料による微細な凹凸パターンの加工技術の研究が行われている。

[0009] しかしながら、これらの熱反応型レジストを用いた研究は、膜面方向にパターンのピッチを狭める（情報の記録密度向上）要望に対応したもので、膜厚方向へ深く溝を形成する要望がなかった。一方、近年、膜厚方向へ深い溝を有するパターン形状を用いるアプリケーションの要望が多分野で増えてきている。膜厚方向の溝の深さは、熱反応型レジストの膜の厚さがそのまま膜厚方向の溝の深さになるため、深く溝を形成するためには、熱反応型レジストを厚くする必要がある。しかしながら、熱反応型レジストは、膜厚が厚くなることにより、露光による膜厚方向への熱反応の均一性が失われてしまう。その結果、膜厚方向に深い溝を形成することが困難となると共に、膜面方向の微細パターンの加工精度も低下してしまうという問題があった。

[0010] そこで、これらの熱反応型レジストの下に所望の溝深さに対応する厚みの膜（以下、「エッチング層」ともいう）を予め成膜する方法も考えられる。この場合、露光・現像によりパターン形状を付与された熱反応型レジストをマスクとして用いる。そして、このマスクを用いてエッチング層をエッチングすることにより、深い溝を形成する。通常、膜厚方向に均一にエッチングするためにはドライエッチングが用いられる。例えば、エッチング層にSiO_2を使用するとフッ素系ガスでドライエッチングすることが可能である。ドライエッチングにより加工する場合、マスクとなる熱反応型レジストには微

細パターン加工ができることに加え、フッ素系ガスのドライエッチングに対して耐性があることが求められる。

[0011] 一方、ドライエッチング技術においても、アプリケーションに応じて、多種多様なエッチング形状が求められるために、ドライエッチング装置の電極構造などを改良した検討や、使用するエッチング用ガス種を制御する検討などが数多く実施されている。例えば、パターンの溝深さを深くする技術として、ボッシュ社が開発したボッシュ法がある。このボッシュ法においては、プロセスチェンバー内の雰囲気をエッチング用ガス（例えば、CF_4ガスやSF_6ガス）と側壁保護用ガス（例えば、C_4F_8ガスなどのF／Cが３以下のガス）との間で切り替えてドライエッチングすることにより、膜厚方向における深い溝を形成する技術がフォトレジストを用いて報告されている（非特許文献３参照）。また、側壁保護用ガスを用いたドライエッチングにおいては、ドライエッチングによって形成されるエッチング層の側壁にフルオロカーボンの保護膜が形成される。この保護膜により膜厚方向のドライエッチング速度と膜面方向のドライエッチング速度とを変化させることで、所望のエッチング角度（テーパー角）を達成する技術もフォトレジスト共に報告されている。

[0012] これまでに、本発明者は、無機系の熱反応型レジスト材料のドライエッチング耐性に関して、フッ化物の沸点が２００℃以上の元素が、高いドライエッチング耐性を有すること見出している（特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００７－１４４９９５号公報

特許文献2：特開２００７－３１５９８８号公報

特許文献3：国際公開第２０１０／０４４４００号パンフレット

非特許文献

[0014] 非特許文献1：（株）情報機構　発刊　「最新レジスト材料」　Ｐ．５９－Ｐ．７６

非特許文献2：ＳＰＩＥ　Ｖｏｌ．３４２４　（１９９８）　Ｐ．２０

非特許文献3：（株）シーエムシー出版　発刊　「マイクロ・ナノデバイスのエッチング技術」　Ｐ．１５９－１６９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] ところで、上述したボッシュ法においては、エッチング用ガスを用いた膜厚方向におけるエッチング層のドライエッチングと、側壁保護用ガスを用いた膜面方向におけるエッチング層の保護膜の形成とを繰り返すことにより、エッチング層に膜面方向における深い溝を形成する。このため、エッチング層上に設けられた熱反応型レジスト層をマスクとしてドライエッチングする場合、熱反応型レジスト層には、エッチング用ガスに対するドライエッチング耐性に加え、側壁保護用ガスに対しても高いドライエッチング耐性が必要とされる。

[0016] しかしながら、従来の熱反応型レジスト材料においては、エッチング用ガスに対してドライエッチング耐性が高い元素に関する知見はあるものの、側壁保護用ガスに対してドライエッチング耐性が高い元素に関する知見はなかった。このため、従来の熱反応型レジスト材料をマスクとしてドライエッチングする際に、側壁保護用ガスによって熱反応型レジストがドライエッチングされ、膜厚方向において必ずしも十分に深い溝を形成できない場合や、所望のエッチング角度（テーパー角）を制御できない場合がある。

[0017] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、多分野への応用に適した微細パターンを有する微細凹凸構造体、微細凹凸構造体の製造に適したドライエッチング用熱反応型レジスト材料、及び、それを用いたモールドの製造方法及びモールドを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の微細凹凸構造体は、エッチング層と、前記エッチング層上に設けられたドライエッチング用熱反応型レジスト材料で構成されたレジスト層と、を具備し、前記レジスト層に形成された開口部に対応する凹凸構造がエッ

チング層に形成され、前記凹凸構造の微細パターンのパターンピッチＰが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、前記微細パターンのパターン深さＨが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、且つ、前記微細パターンのパターン断面形状が、台形又は三角形或いはそれらが混在していることを特徴とする。

[0019] 本発明に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、フッ素の原子数と炭素の原子数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下であるフッ素系ガスを用いて上記記載の微細凹凸構造体を形成するためのドライエッチング用熱反応型レジスト材料であって、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ並びにそれらの酸化物及び窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とする。

[0020] 本発明のモールド製造方法は、前記エッチング層となる基材上に、上記説明した本発明のドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含むレジスト層を設ける工程と、前記レジスト層を露光してから現像してマスクを形成する工程と、前記マスクを介してドライエッチングする工程と、前記レジスト層を除去してモールドを製造する工程と、を有することを特徴とする。

[0021] 本発明のモールドは、上記説明した本発明のモールド製造方法により製造されたことを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、凹凸パターンが凹凸構造の微細パターンのパターンピッチＰが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、微細パターンのパターン深さＨが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、且つ、微細パターンのパターン断面形状が、台形又は三角形或いはそれらが混在しているので、微細凹凸付基材の応用に適するように微細パターンを自由に設計できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]レーザー光のスポット径と、レーザー強度との関係を示すグラフである。

[図2]レーザー光の露光領域と温度との関係を示すグラフである。

[図3]本実施の形態に係る微細凹凸構造体を示す斜視概略図及び断面概略図で

ある。

[図4]本実施の形態に係る微細凹凸構造体を示す斜視概略図及び断面概略図である。

[図5]本実施の形態に係る微細凹凸構造体を示す斜視概略図及び断面概略図である。

[図6]本実施の形態に係る微細凹凸構造体の凹部を示す断面概略図である。

[図7]熱反応型レジスト材料にレーザー光を照射した場合におけるレーザー光のスポット径（照射領域）とスポット径内の温度分布との関係を示す説明図である。

[図8]本実施の形態に係るモールドの製造方法の各工程を示す断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の一実施の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について、添付図面を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0025] 従来、微細パターンを有する凹凸構造を備えた基材（以下、微細凹凸付基材という）が、多分野で応用が検討されている。近年、微細パターンの凹凸構造の凹部の深さが深い微細構造を有する微細凹凸付基材の応用が増加している。本発明者は、これらの応用の中でも、反射防止、集光、光取出し、撥水、親水、培地、膜成長用の基材などへの展開を考慮すると、パターンピッチが１ｎｍ以上１０μｍ以下程度と微細であり、パターン深さを１ｎｍ以上１０μｍ以下程度と自由に深さが設計でき、且つ、パターンの深さ方向にテーパー角、即ち傾斜を施した微細パターンが設計できることが非常に重要であることを見出した。

[0026] 従来、微細凹凸付基材の製造方法としては、微細パターンを有する凹凸構造を備えたモールドを作製し、このモールドの表面に樹脂を塗工して凹凸構造に樹脂を充填し、これにより凹凸構造が付与された樹脂層を基材上へ転写

するのが一般的である。

[0027] モールド基材にパターンを形成する技術としては、まず、機械切削がある。この技術は、切削刃を制御することでパターン深さや、テーパー角の設計は自由に行うことができる。しかしながら、パターンピッチが切削刃のサイズに依存するため、最小パターンピッチを１０μｍ以下にするのは困難であった。

[0028] 他のパターンを形成する技術として、フォトレジストを用いる方法がある。この技術によれば、ｎｍオーダーのパターンピッチで微細パターンを形成することが可能である。しかしながら、上述の通り、フォトレジストは光の波長に応じて微細化の幅が決定されるため、ｎｍオーダーのパターンピッチで凹凸構造を形成するためには、光源波長を微細化する必要があり、装置コストが大幅に高くなり経済的ではない。また、パターン成形のためのドライエッチング工程において、フォトレジストは、熱反応型レジストに比してドライエッチング耐性に乏しいため、溝深さの深い微細パターンを形成するのは比較的困難であった。

[0029] そこで、本発明者は、上記課題を鑑み、凹凸構造のパターンピッチが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、パターン深さが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、且つ、パターン深さ方向にエッチング角（テーパー角）を施した微細パターン形状を設計できるドライエッチング用熱反応型レジスト材料及びエッチッチング材料を鋭意研究し、開発した。そして、これらのレジスト材料及びエッチング材料を用いて、様々な応用に適した微細パターンを有するモールドを実現することができた。

[0030] 即ち、本発明に係る微細凹凸構造体は、エッチング層と、エッチング層の表面上に設けられた、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料からなるレジスト層と、を具備し、レジスト層に形成された開口部に対応する微細パターンが前記エッチング層に形成され、微細パターンを構成する凹凸構造のピッチ（以下、パターンピッチＰという）が、１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、微細パターンを構成する凹凸構造の深さ（以下、パターン深さＨという）

が、１ｎｍ以上１０ｎｍであり、且つ、微細パターンを構成する凹凸構造の断面形状（以下、パターン断面形状という）が、台形又は三角形であり、或いは、又はそれらが混在していることを特徴とする。

[0031] ここで、パターンピッチＰとは、凹凸構造を構成する複数の凸部及び凹部において、隣接する凸部間又は凹部間の距離である。

[0032] また、パターン深さＨは、凹凸構造を構成する複数の凸部及び凹部のうち任意の一つの最高点（H_1）と最深点（H_2）との差ΔＨである。

[0033] 本実施の形態に係る微細凹凸構造体によれば、微細凹凸付基材の応用に適するように、微細パターンを自由に設計できる。

[0034] 微細凹凸付基材の応用としては、例えば、反射防止、集光、光取出し、撥水、親水、培地、膜成長用の基材などが挙げられる。反射防止や集光、光取出しなどは、適用される光の波長に応じてパターンピッチＰ、パターン深さＨやパターン断面形状を適宜最適化することできる。特にパターン形状にテーパー角がある際これらの効率が向上するため、本実施の形態に係る微細凹凸付基材が最適である。加えてこれらの用途はフィルムでの使用が考えられるため、本実施の形態に係る微細凹凸付基材をモールドとして、フィルムに微細凹凸を転写して使用することもできる。また撥水性や親水性を必要とする用途には、パターンピッチＰ、パターン深さＨやパターン断面形状を適宜最適化することで、最適の撥水性、親水性が得られる。なお、本実施の形態に係る微細凹凸付基材の側面には、フルオロカーボン膜が付着しているため、撥水性用途に用いるのが好ましい。次に、培地用途は、再生医療などの分野で細胞を培養する際の基材（テンプレート）として使用することができる。細胞は三次元的に成長するめ、パターンピッチＰ、パターン深さＨやパターン断面形状を適宜最適化することが重要である。加えて、培養した細胞を基材から剥す際、剥しやすい形状が求められる。その中でテーパー角を有する本実施の形態に係る微細凹凸付基材は、培地分野に最適である。

[0035] また、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、上述の本実施の形態に係る微細凹凸構造体に用いられるものであり、フッ素

の原子数と炭素の原子数との比（以下、Ｆ／Ｃと記す）が３以下であるフッ素系ガスを用いるドライエッチング用熱反応型レジスト材料であって、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ、並びに、それらの酸化物又は窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とする。

[0036] この構成によれば、ドライエッチングの際に主要フッ化物の沸点が２００℃以上となるので、構成元素がフッ素化されて除去される化学的現象によるドライエッチングを低減できる。また、Ｆ／Ｃが３以下、又はＦ／Ｃが２．７以下であるフッ素系ガスによるスパッタリングを低減できるので、構成元素がスパッタリングにより除去される物理的現象によるドライエッチングを低減できる。本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料及びエッチング材料を用いることで、本実施の形態に係る微細凹凸構造体に上記のような微細パターンを形成することができる。即ち、パターンピッチＰが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、パターン深さＨが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、且つ、凹凸構造を構成する凹部にその深さ方向にエッチング角（テーパー角）を施したパターン形状が設計できる。

[0037] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料において、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料に用いる主要元素のフッ化物の沸点が２００℃以上であることが好ましく、エッチング材料に用いる主要元素のフッ化物の沸点が２００℃以下であることが好ましい。ドライエッチング用熱反応型レジスト材料及びエッチング材料をフッ化物の沸点の観点で選択することで、パターン設計が容易に行える。

[0038] また、本実施の形態に係るモールドの製造方法は、基材上に、上述の本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含むレジスト層を設ける工程と、前記レジスト層を露光、現像してマスクを形成する工程と、前記マスクを介して前記基材をドライエッチングする工程と、前記レジスト層を除去してモールドを得る工程と、を具備することを特徴とする。

[0039] 本実施の形態に係るモールドの製造方法において、ドライエッチングには

、Ｆ／Ｃが３以下、又はＦ／Ｃが２．７以下であるフッ素系ガスを用いることが好ましい。

[0040] 本実施の形態に係るモールドは、上述の本実施の形態に係るモールドの製造方法より製造されたことを特徴とする。

[0041] また、本実施の形態に係るモールドは、微細凹凸構造体からレジスト層を除いたものであることを特徴とする。

[0042] 以下、本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明する。

［微細凹凸構造体］

本実施の形態に係る微細凹凸構造体は、エッチング材料からなるエッチング層上に、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料からなるレジスト層を設け、レジスト層を露光、現像して、レジスト層に所望の開口部を形成したマスクを形成し、このマスクを介してエッチング層をドライエッチングして得られたものである。マスクは、以下で説明する微細パターンに対応するように設計されたものである。

[0043] 微細凹凸構造体からレジストを除去することにより、モールドが得られる。得られたモールドの表面に樹脂を塗工して凹凸構造に樹脂を充填し、これにより凹凸構造が付与された樹脂層を基材上へ転写し、これにより、微細凹凸付基材を得ることができる。

[0044] ［パターンピッチＰ］

本実施の形態に係る微細凹凸構造体において、パターンピッチＰとは、微細パターンを有する凹凸構造を構成する複数の凸部のうち、隣接する凸部間の距離である。なお、ここでのパターンピッチＰとは、必ずしも凹凸構造の隣接する凸部間の距離でなくともよく、隣接する凹部間の距離であってもよい。

[0045] パターンピッチＰは１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、より好ましくは１ｎｍ以上５μｍ以下であり、さらに好ましくは１ｎｍ以上１μｍ以下であり、最も好ましくは１０ｎｍ以上９５０μｍ以下である。このパターンピッチＰを、これらの範囲内にすることで、微細パターンの必要なアプリケーション

に対して、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料とエッチング材料が、効率的且つ製造上安価に微細パターンを形成することが可能である。加えて、通常、パターンピッチＰがより小さくなると、一般的な方法では作製が困難か、コストアップが避けられないが、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料とエッチング材料を用いることで製造上安価に微細パターンを形成することが可能である。

[0046] ［パターン深さＨ］

本実施の形態に係る微細凹凸構造体において、パターン深さＨは、例えば、凹凸構造を構成する複数の凹部のうち任意の一つの最高点（H_1）と最低点（H_2）との差ΔＨで定義することができる。

[0047] まず、凹部の表面形状がラインアンドスペースであって断面形状が台形である場合を例に挙げてパターン深さＨについて説明する。図３は、本実施の形態に係る微細凹凸構造体を示す斜視概略図及び断面概略図である。図３Ａの斜視概略図に示すように、微細凹凸構造体１０は、略平板状のエッチング層１１の表面上にレジスト層１２が設けられている。レジスト層１２には、ラインアンドスペース形状の開口部１２ａが形成されている。そして、開口部１２ａに対応して、エッチング層１１には断面が台形の凹部１１ａが形成されている。図３Ｂの断面図に示すように、凹部１１ａの断面形状において、エッチング層１１の最高点H_1と最深点H_2との差ΔＨを、パターン深さＨと定義する。

[0048] 次に、凹部の表面形状がラインアンドスペースであって断面形状が三角形である場合を例に挙げてパターン深さＨについて説明する。図４は、本実施の形態に係る微細凹凸構造体を示す斜視概略図及び断面概略図である。図４Ａの斜視概略図に示すように、レジスト層１２には、ラインアンドスペース形状の開口部１２ａが形成されている。そして、開口部１２ａに対応して、エッチング層１１には断面が三角形の凹部１１ａが形成されている。図４Ｂの断面図に示すように、凹部１１ａの断面形状において、エッチング層１１の最高点H_1と最深点H_2との差ΔＨを、パターン深さＨと定義する。

[0049] 次に、凹部の表面形状がドットであって断面形状が三角形である場合を例に挙げてパターン深さＨについて説明する。図５は、本実施の形態に係る微細凹凸構造体を示す斜視概略図及び断面概略図である。図５Ａの斜視概略図に示すように、レジスト層１２にはドット形状の複数の開口部１２ａが形成されている。そして、複数の開口部１２ａに対応して、エッチング層１１には断面が三角形の複数の凹部１１ａが形成されている。図５Ｂの断面図に示すように、凹部１１ａの断面形状において、エッチング層１１の最高点H_1と最深点H_2との差ΔＨを、パターン深さＨと定義する。

[0050] パターン深さＨは、１ｎｍ以上１０μｍ以下であることが好ましい。なお、パターン深さは、微細パターンが必要なアプリケーションに応じて選択することができ、通常、パターン深さＨをパターンピッチＰで除した値（アスペクト比）が０．１～１００の範囲で使用可能であり、好ましくは０．２～１０の範囲で、より好ましくは０．３～５の範囲である。このパターン深さＨをこれらの範囲内にすることで、微細パターンの必要なアプリケーションに対して、本発明のドライエッチング用熱反応型レジスト材料とエッチング材料が、効率的且つ製造上安価にパターンを形成することが可能である。通常、パターンピッチＰが小さくなるにつれて、パターン深さＨを深く形成することが困難になるが、本発明のドライエッチング用熱反応型レジスト材料とエッチング材料を用いることで、上記範囲内のパターン深さＨを製造上安価に形成することが可能になる。

[0051] ［パターン断面形状］

パターン断面形状の断面とは、例えばラインアンドスペース形状のように、一つの凹部において、当該凹部の開口部とエッチング層の上側（レジスト層側）表面との境界線（即ち、縁）が２本の線であり当該２本の線は互いに交差していないとき、当該２本の線の一方の上の１点と他方の上の１点であって両者の距離が最も近いものを２つの最高点とし、この２つの最高点を含むように、微細凹凸構造体をエッチング層の厚さ方向に沿って切断した断面をいう。この断面において、前記２つ最高点と、凹部の最低点が１つだけの

ときはその１点と、凹部の最低点が２つ以上のときはそのうち両者の距離が最も遠い２点と、を直線で結んで描かれる形状を、パターン断面形状という。

[0052] また、パターン断面形状の断面とは、例えばホール形状のように、凹部の開口部とエッチング層の上側（レジスト層側）表面との境界線（即ち、縁）が１本の線でありその両端がつながって閉じているとき、当該１本の線の上の２点であって両者の距離が最も遠いものを、２つの最高点とし、当該２つの最高点を含むように、微細凹凸構造体をエッチング層の厚方向に沿って切断したときの断面をいう。この断面において、２つの最高点と、凹部の最低点が１つだけのときはその１点と、凹部の最低点が２つ以上のときはそのうち両者の距離が最も遠い２点とを直線で結んで描かれる形状を、パターン断面形状という。

[0053] 前記パターン断面形状が、前記凹凸構造を構成する複数の凸部のうちの任意の１つにおいて、当該凸部の最高点が１つの場合は当該１つの最高点を含むように、又は、当該凸部の最高点が２つ以上の場合は、前記エッチング層の上側表面と側壁面との境界線が１本の線でありその両端がつながって閉じているとき、当該１本の線の上の２点であって両者の間隔が最も遠い２つの最高点を含むように、前記微細凹凸構造体を前記エッチング層の厚さ方向に沿って切断したときの断面において、前記１つの最高点又は前記２つの最高点と、前記凸部の最低点のうち両者の距離が最も遠い２点と、を直線で結んで描かれる形状である。

[0054] 本実施の形態に係る微細凹凸構造において、パターン断面形状は、微細凹凸構造体のエッチング層に形成された複数の凹部のうち任意の一つの断面の形状である。パターン断面形状が、台形又は三角形或いはそれらが混在していることを特徴とする。断面形状は、微細凹凸付基材の応用に応じて選択することができる。

[0055] なお、凹凸構造の表面形状としては、特に限定はないが、例えば、ラインアンドスペース形状、ドット形状（ホール形状）又は長穴形状などが挙げら

れ、さらにこれらが混在していても良い。

[0056] 本実施の形態に係る微細凹凸構造体において、パターン断面形状は、式（１）又は式（２）を満たす形状であることを特徴とする。

式（１）$0 < T_0 = B_1 < T_1 \leqq 10\ \mu m$

式（２）$0 \leqq B_1 < T_0 = T_1 < 10\ \mu m$

T_0：ドライエッチング前のレジスト層の開口部の幅

T_1：ドライエッチング後にエッチング層に形成された凹部の最高部側の幅

B_1：ドライエッチング後にエッチング層に形成された凹部の最深部側の幅

[0057] 図６を用いて、上記式（１）、（２）について説明する。図６は、本実施の形態に係る微細凹凸構造体の凹部を示す断面概略図である。図６Ａは、ドライエッチング前のエッチング層及びレジスト層からなる積層構造体を示す。レジスト層１２はその一部が除去され、開口部１２ａが形成されている。開口部１２ａの幅をT_0と定義する。

[0058] 図６Ｂは、ドライエッチング後の微細凹凸構造体の凹部を示す断面概略図であり、パターン断面形状が台形である場合を示す。エッチング層１１に形成された凹部１１ａの最高部（開口部）側の幅をT_1と、最深部（底部）側の幅をB_1と、それぞれ定義する。この例では、T_1はT_0と等しい。つまり、式（２）を満たしている。

[0059] 図６Ｃは、ドライエッチング後の微細凹凸構造体の凹部を示す断面概略図であり、パターン断面形状が三角形である場合を示す。この場合、$B_1 = 0$、即ち、最深部が尖った状態である。また、この例では、T_1はT_0と等しい。つまり、式（２）を満たしている。

[0060] 図６Ｄは、ドライエッチング後の微細凹凸構造体の凹部を示す断面概略図であり、パターン断面形状が台形である場合を示す。この例では、T_1はT_0よりも大きく、B_1はT_0と等しい。つまり、式（１）を満たしている。

[0061] ［微細凹凸構造体の製造方法］

本実施の形態に係る微細凹凸構造体の製造方法について説明する。

ここで、ドライエッチングを用いて微細パターンを形成する場合、大別し

て２つの方法が考えられる。即ち、（Ａ）マスクとして機能しているレジスト層はエッチングしないで、エッチング層のみをエッチングする方法、（Ｂ）マスクとして機能しているレジスト層をエッチングしながら並行してエッチング層をエッチングする方法である。方法（Ａ）を用いて微細パターンを形成した場合パターン断面形状が式（２）で表され、方法（Ｂ）を用いて微細パターンを形成した場合パターン断面形状が式（１）で表される。

[0062] 方法（Ａ）を用いて形成されたパターン断面形状は、図６Ｂ及び図６Ｃに示す通り、ドライエッチング前のレジスト層１２の開口部１２ａの幅T_0と、凹部１１ａの最高部側の幅T_1とが等しい関係にあり、ドライエッチング時にレジスト層１２がエッチングされていないことがわかる。この際、エッチング深さに応じてパターン深さＨが決定され、さらにドライエッチングによりエッチング角（テーパー角）が決定される。パターン深さＨやエッチング角に依存してパターン断面形状において凹部の底部側の幅B_1が決まる。B_1は０からT_0未満の値をとることができる。このように、方法（Ａ）を用いて形成されたパターン断面形状は式（２）で表される。

[0063] 一方、方法（Ｂ）を用いて形成されたパターン断面形状は、図６Ｄに示す通り、エッチング前のレジスト層１２の開口部１２ａの幅T_0よりも、凹部１１ａの最高部側の幅T_1が大きい関係（$T_1 > T_0$）にあり、ドライエッチング時にレジスト層１２がエッチングされて開口部１２ａが拡大していることがわかる。この際、パターン断面形状は、エッチング深さに応じてパターン深さＨが決定され、さらにレジスト層１２のエッチングによりエッチング角（テーパー角）が決定される。凹部１１ａの最深部側の幅B_1は、パターン深さやエッチング角に依存しないで、レジスト層１２の開口部１２ａの幅T_0と同じ値になる。このように、方法（Ｂ）を用いて形成されたパターン断面形状が式（１）を満たす。

[0064] 方法（Ａ）、（Ｂ）のいずれを選択するかは、微細凹凸付基材の応用やドライエッチング用熱反応型レジスト材料に応じて決定することができる。

[0065] 本実施の形態に係る微細凹凸構造体において、式（１）を満たすパターン

断面形状を有するものは、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｍｎ、又はそれらの酸化物及び窒化物、とＮｉＢｉからなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とする。これにより、式（１）を満たすパターン断面形状を有する微細凹凸構造体を効率よく製造することができる。中でも、微細パターンのさらなる微細化の観点で、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、Ｃｕの酸化物を主たる構成元素から選択されることが好ましい。

[0066] 本実施の形態に係る微細凹凸構造体において、式（２）を満たすパターン断面形状を有するものは、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ、Ｐｂ又はそれらの酸化物及び窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とする。これにより、式（２）を満たすパターン形状を有する微細凹凸構造体を効率よく製造することができる。

[0067] 以下、本発明の微細凹凸構造体の製造に適したドライエッチング用反応型レジスト材料について説明する。

[0068] 本発明者は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにおいては、主要フッ化物の沸点が２００℃以上の元素が高いドライエッチング耐性を有すること、及び主要フッ化物の沸点が高くなるにつれドライエッチング耐性がより高くなる傾向があることを既に見出している（国際公開第２０１０／０４４４００号パンフレット）。

[0069] 一方で、ボッシュ法などにおいては、エッチング層をエッチングするエッチング用のフッ素系ガス（以下、「エッチング用ガス」という）と、エッチング用ガスによって形成されたエッチング層の側壁を保護する側壁保護用のフッ素系ガス（以下、「側壁保護用ガス」という）と、が用いられている。本発明者は、主要フッ化物の沸点が２００℃以上である元素が、側壁保護用ガスに対して比較的高いドライエッチング耐性を有する一方、側壁保護用ガスによる側壁保護効果の大小の傾向と、側壁保護用ガスによるドライエッチング耐性の大小の傾向と、が一致しないことに着目した。

[0070] 一般に、フッ素系ガスを用いたドライエッチングのメカニズムとしては、（１）被ドライエッチング材料がフッ素系ガスと反応してフッ化物の気体となり、そのフッ化物の気体が除去される化学的現象によるドライエッチングと、（２）被ドライエッチング材料がフッ素系ガスによりスパッタリングされる物理的現象によるドライエッチングと、が挙げられる。通常のドライエッチングは、（１）化学的現象によるドライエッチングを主に利用するものであり、この場合、上述したように、主要フッ化物の沸点が高い元素を用いることにより、ドライエッチング耐性を高めることが可能である。

[0071] 一方で、本発明者は、（２）物理的現象によるドライエッチングについては、主要フッ化物の沸点とドライエッチング耐性とが必ずしも相関しないことを見出した。そして、本発明者は、（２）物理的現象によるドライエッチング耐性の大小が、フッ素系ガスに対するスパッタリング耐性の大小と相関し、スパッタリング耐性の高い元素を用いることにより、側壁保護用ガスに対しても高いドライエッチング耐性が得られることを着想した。

[0072] さらに、本発明者は、スパッタリング耐性に関する指標であるスパッタリング率（共立出版（株）発刊 「スパッタ技術」 Ｐ．１５～Ｐ．１８参照）と、スパッタリングが生じる物理的現象によるドライエッチングと関係を調べた。その結果、物理的現象によるドライエッチングに対するドライエッチング耐性が、スパッタリング率と同様に原子番号に従い周期的に変化すること、及び物理的現象によるドライエッチングに対するドライエッチング耐性の傾向がスパッタリングする元素には大きく依存しないこと、を見出した。

[0073] 以上の知見に基づいて、本発明者は、（１）化学的現象によるドライエッチングに対するドライエッチング耐性及び（２）物理的現象によるドライエッチングに対するドライエッチング耐性の双方を満たす元素を用いることにより、エッチング用ガスに対して高い耐性を有すると共に、側壁保護用ガスに対しても高いドライエッチング耐性を有する熱反応型レジストを実現できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0074] 以下、本発明の一実施の形態について、添付図面を参照して詳細に説明する。

本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、フッ素の原子数と炭素の原子数との比（以下、単に「Ｆ／Ｃ」とも表記する）が３．０以下、又は２．７以下であるフッ素系ガスを用いるドライエッチング用熱反応型レジスト材料であって、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ、並びに酸化物及び窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とするドライエッチング用熱反応型レジスト材料である。

[0075] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、Ｆ／Ｃが３以下であるフッ素系ガス、より好ましくはＦ／Ｃが２．７以下であるフッ素系ガスを用いたドライエッチングに用いられる。ここで、Ｆ／Ｃが３以下であるフッ素系ガスとは、使用するフッ素ガスを構成するフッ素原子の数を炭素の原子数で除した値：Ｆ［Ｆｌｕｏｒｉｎｅ］／Ｃ［Ｃａｒｂｏｎ］）が３以下のガスである。Ｆ／Ｃが２．７以下であるフッ素系ガスも同様である。一般的なドライエッチングの条件においては、Ｆ／Ｃが３以下であるフッ素ガスを用いることにより、側壁保護効果が生じる。このため、Ｆ／Ｃが３以下であるフッ素ガスは、側壁保護用ガスとして用いることができる。また、Ｆ／Ｃが３以下であるフッ素ガスは、Ｆ／Ｃの値が小さくなるに従い側壁保護効果が大きくなる（以下、「Ｆ／Ｃが３以下であるフッ素ガス」を「側壁保護用ガス」ともいう）。Ｆ／Ｃが２．７以下であるフッ素系ガスはより側壁保護効果が大きくなる。

[0076] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ、並びに酸化物及び窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とする。これらの元素は、主要フッ化物の沸点が２００℃以上であるため、各元素がフッ素系ガスと反応してフッ化物の気体となり、そのフッ化物の気体が除去される化学的現象によるドライエッチングを低減できる。なお、本発明の被ドライエ

ッチング材料に用いられる元素群Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂの主要フッ化物の沸点は、９５０℃以上であるため、化学的現象によるドライエッチングを大幅に低減できる。また、これらの元素は、低いスパッタリング率を有するので、側壁保護用ガスによるスパッタリングを低減でき、構成元素がスパッタリングにより除去される物理的現象によるドライエッチングを低減できる。なお、低いスパッタリン率の元素の選択は、スパッタリング耐性に関する指標であるスパッタリング率（共立出版（株）発刊　「スパッタ技術」　Ｐ．１５～Ｐ．１８参照）のデータにおいて、Ａｒガスを用いた時のＡｇのスパッタリング率の１／２以下の元素を選択することが好ましい。すなわち、本発明の被ドライエッチング材料に用いられる元素群Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂは、主要フッ化物の沸点は、９５０℃以上であり且つ、Ａｒガスを用いた時のＡｇのスパッタリング率の１／２以下である元素からなることを特徴とする。従って、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料によれば、側壁保護用ガスを用いたドライエッチングを行う場合においても、ドライエッチング耐性に優れたドライエッチング用熱反応型レジスト材料を実現できる。

[0077] 本実施の形態において、熱反応型レジスト材料における主たる構成元素とは、熱反応型レジスト材料を構成する全元素中、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ、並びにそれらの酸化物及び窒化物からなる群から選択された元素の含有量が５０ｍｏｌ％以上であることをいう。これらの元素の含有量としては、６０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、６５ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、７０ｍｏｌ％以上であることがさらに好ましく、７５ｍｏｌ％以上であることがさらにより好ましく、８０ｍｏｌ％以上であることが最も好ましく、８５ｍｏｌ％以上であることがより最も好ましい。これらの元素の含有量が高いほど側壁保護用ガスを用いたドライエッチングに対して高いドライエッチング耐性が得られる。

[0078] 微細凹凸構造体は、複数の凹部の側面にフッ素系カーボン（フルオロカーボンとも記す）が被覆されていることが好ましい。前述の通り、本発明の微

細凹凸構造体はドライエッチングにより形成する。このドライエッチング工程において、微細凹凸構造体の凹部の側面にフッ素系カーボンで被覆されることで、本発明の微細凹凸構造体すなわちテーパー角を有する微細凹凸構造体を形成することができる。従って、本発明の微細凹凸構造体は、凹部の側面にフッ素系カーボンが被覆されていることが好ましい。

[0079] 側壁保護用ガスとしては、フッ素の原子数と炭素の原子数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下のフッ素系ガスであれば特に制限はないが、Ｆ／Ｃが２．７以下の方がより効果を奏する。側壁保護用ガスとしては、例えば、CHF_3、CH_2F_2、C_2F_6、C_3F_8、C_4F_6、C_4F_8、C_4F_{10}、C_5F_{10}、CCl_2F_2、CF_3I、CF_3Br、CHF_2COF、CF_3COFなどのフッ素系ガスが挙げられる。これらのフッ素系ガスは単独で側壁保護用ガスとして用いてもよく、これらのガスを混合した混合ガスを側壁保護用ガスとして用いてもよい。また、これらのフッ素系ガスとCF_4、SF_6などの他のフッ素系ガスと混合した混合ガスを側壁保護用ガスとして用いてもよい。さらには、上述したフッ素系ガスとO_2、H_2、Ａｒ、N_2、ＣＯ、ＨＢｒ、NF_3、ＨＣｌ、ＨＩ、BBr_3、BCl_3、Cl_2、$SiCl_4$などのガスとを混合した混合ガスもドライエッチングにおいて側壁保護効果が達成できるものであれば側壁保護用ガスとして用いることできる。これらの側壁保護用ガスを用いて、本発明に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料をマスクに用いてドライエッチングすることで、膜厚方向に深いドライエッチングや、エッチング角度（テーパー角）の制御が可能になる。なお膜厚方向のドライエッチング深さは、本発明に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料を用いることで浅い場合は勿論可能であるが、５００ｎｍを超える深いパターンも形成可能になる。加えてＦ／Ｃが３を超えるフッ素系ガスを用いたドライエッチングにおいても使用することが可能である。

[0080] 本実施の形態においては、側壁保護用ガスとして、CHF_3、C_3F_8及びC_4F_8、並びにCHF_3、C_3F_8又はC_4F_8とCF_4との混合ガスなどのフッ素系ガスを用いる場合、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、

Ｃｒ、Ｃｏ、Ｇａ及びＰｂ、並びにそれらの酸化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることが好ましい。これにより、高精度に微細パターンが制御できるだけでなく、側壁保護ガスが容易に入手できる利点がある。また、側壁保護用ガスとして、CHF_3、C_3F_8及びC_4F_8、並びにCHF_3、C_3F_8又はC_4F_8とCF_4との混合ガスなどのフッ素系ガスを用いる場合、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｐｂの酸化物及びＧａからなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることがより好ましい。さらには、製造上の簡便さの観点からドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｐｂの酸化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることが最も好ましい。

[0081] フッ素系ガス（側壁保護用ガス）は、例えば、ＲＩＥ（反応性イオンエッチング）、ＥＣＲ（電子サイクロトロン共鳴）プラズマエッチング、マイクロ波エッチングを用いたドライエッチングに使用できる。また、フッ素系ガスは、これらに制限されず、従来公知の各種のエッチング方法において使用可能である。

[0082] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料においては、酸化、分解、溶融、相変化、凝集、昇華のいずれかによりパターン形成可能な熱反応型レジスト材料を含有することが好ましい。これらの中でも、酸化、分解、溶融、相変化のいずれかによりパターン形成可能な熱反応型レジスト材料を含有することが好ましい。酸化、分解、溶融、相変化のいずれかによりパターン形成可能な熱反応型レジスト材料を選択することでより微細なパターンが形成可能になる。

[0083] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、フォトレジスト材料と異なり、例えば、レーザー光で露光した際に、レーザー光のスポット系内（照射領域内）に熱反応レジスト材料が熱反応した熱反応領域と未反応の未反応領域とを形成できる。

[0084] 図７は、熱反応型レジスト材料にレーザー光を照射した場合におけるレー

ザー光のスポット径（照射領域）とスポット径内の温度分布との関係を示す説明図である。図７に示すように、熱反応型レジスト材料の主面に対して略垂直にレーザー光を照射した場合、レーザー光のスポット径Ｒｓは、レーザー光の焦点を中心に、熱反応型レジスト材料の主面に対して略円形形状に形成される。ここで、レーザー光のスポット径Ｒｓ内における温度分布Ｔは、図７の上段に示すように、レーザー光の焦点付近を頂点とし、照射領域Ａｅの外周縁に向かうにつれて低くなる。この場合、所定の温度で反応する熱反応型レジスト材料を用いることにより、レーザー光の焦点付近を選択的に露光することができる。つまり、温度が高い領域７１では反応が起こり、温度が低い領域７２では反応が起こらない。

[0085] 即ち、熱反応型レジスト材料が、レーザーのスポット径内に生じた温度分布Ｔに対して、所定温度（Ｔｒ；レジスト反応温度）以上で反応する領域（図７中７１）を持つようにすることで、スポット径Ｒｓより微細な加工を実現することを可能にしている。これにより、本実施の形態においては、小型でかつ安価で特殊な付帯設備が不要である半導体レーザーを使って露光を行うことができる。例えば、現状市販されている短波長の半導体レーザーの波長は４０５ｎｍ程度で、そのスポット径は４２０ｎｍ程度（開口数：０．８５）である。このため、４２０ｎｍ以下の微細加工は、フォトレジスト材料を使う限り原理的に不可能であるが、熱反応型レジスト材料を使うことでこの限界を超えることができ、半導体レーザーの波長以下の微細加工を行うことができる。

[0086] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、CrO_X（０＜Ｘ＜３）と、添加材と、を含み、添加材が、CrO_X（０＜Ｘ＜３）と化合物を形成しない材料から選択された少なくとも一つを含んでなることが好ましい。ここで、CrO_X（０＜Ｘ＜３）と化合物を形成しない材料とは、CrO_X（０＜Ｘ＜３）と化学結合を形成しないものである。CrO_X（０＜Ｘ＜３）と化合物を形成するか否かは、酸化物材料の相図から確認することができる。添加材としてCrO_X（０＜Ｘ＜３）と化合物を形成しない材料を

選択することで、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、レジスト材料として性能を発揮することができる。

[0087] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、CrO_X（0＜X＜3）と、添加材と、を含んでなるドライエッチング用熱反応型レジスト材料であって、添加材が、Ａｌ、Ｓｉ、Ｎｉ、Ｇｅ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ及びＢｉ、それらの酸化物及び窒化物並びにこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでなることが好ましい。上記添加材は、CrO_X（0＜X＜3）と化合物を形成しない材料であることから、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、レジスト材料として性能を発揮することができる。

[0088] また、添加剤としては、露光時の加熱によってCrO_X（0＜X＜3）と化合物を形成しない添加材が好ましく、どのような条件下においても全くCrO_X（0＜X＜3）と化合物を形成しない添加材がさらに好ましい。

[0089] 本実施の形態において、添加材は、ドライエッチング耐性を重要視する場合には、Ａｌ、Ｓｉ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ及びＢｉ、それらの酸化物及び窒化物並びにこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでなることが好ましい。また、添加剤は、微細パターンの形成能力を重要視する場合には、Ａｌ、Ｓｉ、Ｎｉ、Ｇｅ、Ｍｏ及びＴａ、それらの酸化物及び窒化物並びにこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでなることが好ましく、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｍｏ及びＴａ、それらの酸化物及び窒化物並びにこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでなることがより好ましく、Ｓｉ及びＴａ、それらの酸化物及び窒化物並びにこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでなることがさらに好ましく、Ｓｉの酸化物が最も好ましい。

[0090] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料に用いられるCrO_X（0＜X＜3）は、ドライエッチングの際に主要フッ化物の沸点が２００℃以上であるため、フッ素系ガスと反応してフッ化物の気体となり、

そのフッ化物の気体が除去される化学的現象によるドライエッチングを低減できる。また、CrO_X（0＜X＜3）は、低いスパッタリング率を有するので、側壁保護用ガスによるスパッタリングを低減でき、構成元素がスパッタリングにより除去される物理的現象によるドライエッチングを低減できる。従って、本実施の形態に熱反応型レジスト材料に用いられるCrO_X（0＜X＜3）は、側壁保護用ガスを用いたドライエッチングを行う場合は勿論のこと、エッチング用ガスや様々なドライエッチング用のガス種に対しても優れたドライエッチング耐性を有する。

[0091] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料においては、CrO_XのXの範囲が（0＜X＜2）であることが好ましい。酸化度Xが、この範囲にあることにより、露光によって急峻に結晶化又は酸化が進行して微細パターンを形成することができる。CrO_XのXの範囲としては、（0．2＜X＜1．5）であることがより好ましく、（0．35＜X＜1．5）であることがさらに好ましく、（0．35＜X＜1．0）であることが最も好ましい。酸化度Xが好ましい範囲に設定されることで、微細パターンを形成できることは勿論のこと、現像時の現像選択比（溶解部と未溶解部の現像速度の比）を大きくできるため製造上好適である。この酸化度Xは、ラザフォードバックスキャッタリング分析（RBS）などを用いて求めることができる。なお、酸化度Xを求める際、添加材からの影響をなくすために、CrO_Xのみで測定を行うことが好ましい。

[0092] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、材料内で酸化度Xが異なる状態を含んでいてもよい。例えば、スパッタリング法による成膜を用いて、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料を成膜する際、スパッタリングの条件として酸素の濃度を変えることで、膜厚方向に酸化度の異なるドライエッチング用熱反応型レジスト材料を作製することができる。酸素濃度の変え方は、連続的でもよく、不連続的でもよい。上述の通り本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、酸化度Xによって現像速度が異なる。従って、酸化度Xの異なる膜を形成することで

、膜厚方向に現像速度が異なる材料を得ることができる。例えば、基板面に残渣ができやすい場合は、基板面側に現像速度が速くなる酸化度Ｘの材料を配置することで、残渣を抑制することができる。

[0093] また、本実施の形態に係るドライエッチング熱反応型レジスト材料においては、添加材を含むので、アモルファスとなる。これにより、後述の図８の熱反応領域８２ａと未反応領域８２ｂとの境界部分における結晶の成長を抑制できるので、境界部分が明瞭となる。これにより、所望のパターン形状を付与した微細パターンを有するモールドの製造が可能になる。

[0094] また、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料においては、添加材として、シリコン酸化物を含むことが好ましい。シリコン酸化物を含むことにより、より良好な微細パターンを形成することが可能になる。

[0095] 本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料においては、添加材の添加量が、モル換算で、２．０ｍｏｌ％以上３５．０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。添加量を２．０ｍｏｌ％以上３５．０ｍｏｌ％以下にすることで、ドライエッチング耐性に優れたレジスト耐性を持ち、且つ、微細パターンを形成することが容易となる。添加材の添加量としては、２．０ｍｏｌ％以上２５．０ｍｏｌ％以下が好ましく、５．０ｍｏｌ％以上１５．０ｍｏｌ％以下がより好ましく、６．０ｍｏｌ％以上１２．０ｍｏｌ％以下が最も好ましい。添加材の添加量を上記範囲に設定することで、明瞭なパターン形状を有する微細パターンを形成することが可能になる。

[0096] 次に、図８を参照して本実施の形態に係るモールドの製造方法について説明する。図８は、本実施の形態に係るモールドの製造方法の各工程を示す断面概略図である。

[0097] 図８に示すように、本実施の形態に係るモールド８０の製造方法は、基材８１上に、上述した実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層８２を設ける工程（１）と、熱反応型レジスト層８２を露光してから、現像してマスク８２ｃを形成する工程（２）と、

マスク８２ｃを介して基材８１をフッ素の原子数を炭素の原子数で除した値（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下であるフッ素系ガス（側壁保護用ガス）でドライエッチングする工程（３）と、熱反応型レジスト層８２を除去してモールド８０を製造する工程（４）と、を有する。

[0098] 工程（１）においては、基材８１上に、上記実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層８２を成膜する（図８Ａ、図８Ｂ）。基材８１としては、後述する工程（３）において、基材８１をドライエッチングしてモールド８０を製造する観点から、ドライエッチング可能なものを用いる。基材８１としては、例えば、シリコンや石英などが好ましく、より好ましくは石英である。

[0099] 基材８１としては、平板形状又はスリーブ（ロール、ドラム）形状のいずれも用いることができる。平板形状の基材８１を用いた場合には、平板形状のモールド８０が得られ、スリーブ形状の基材８１を用いた場合には、スリーブ形状のモールド８０が得られる。ここで、一般に光ディスクの原盤やナノインプリントなどで用いられるモールドの多くは小型で平板形状であるため、簡単な装置により転写することが可能である。一方で、平板形状のモールドで大面積の転写を行う場合、大型のモールドを作製する必要が有るが、大型のモールド全面に均一にパターンを付与する必要や、転写時にモールド全面に均一にプレス圧力をかける必要や、被転写材から大型のモールドを綺麗に剥離する必要がある。従来のスリーブ形状のモールドは、大面積へのパターンの転写は容易であるが、レーザー加工や機械加工によりサブミクロン（１μｍ以下）のサイズのパターンを形成することは困難であった。これに対して、本実施の形態に係るモールドの製造方法によれば、平板形状のモールド８０を製造できるだけでなく、スリーブ形状のモールド８０を製造した場合においても、サブミクロンのサイズのパターンの形成が可能となるので、大面積へのサブミクロンのサイズの微細パターンの転写が可能となる。

[0100] また、基材８１としては、ドライエッチングが困難なものを用いることもできる。この場合には、基材８１と熱反応型レジスト層８２との間にドライ

エッチング層（不図示）を設ける。ドライエッチング層としては、ドライエッチング可能なものであれば特に制限はなく、例えば、Ｓｉ、Ｔａ、Ｇｅ、Ｔｅ及びＰ、これらの酸化物、窒化物及び炭化物、並びに、Ｍｏ及びＷの酸化物及び珪化物などを用いることができる。これらの中でも、ドライエッチング層の成膜の容易性、経時安定性、強度、コストなどの観点から、Ｓｉ及びＴａ並びにこれらの酸化物及び窒化物からなる群より選ばれた材料を用いることが最も好ましい。

[0101] 熱反応型レジスト層８２及び必要に応じて設けるドライエッチング層は、スパッタリング法、蒸着法又はＣＶＤ法を用いて設けることが好ましい。熱反応型レジスト層８２を構成するドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、数十ｎｍレベルの微細パターン加工が可能であるため、微細パターンのサイズによっては、成膜時のドライエッチング用熱反応型レジスト材料の膜厚分布、表面の凹凸が非常に大きく影響することが考えられる。スパッタリング法、蒸着法又はＣＶＤ法を用いて熱反応型レジスト層８２を設けることにより、これらの影響を抑制できる。

[0102] 一般的に熱反応型レジスト材料においては、膜厚が厚い方がドライエッチングに対する耐性が高くなるため有利であるが、膜厚が厚くなることにより、露光による膜厚方向への均一性が失われてしまい、微細パターンの加工精度が低下してしまうという問題が生じる。従って、本発明に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料の膜厚としては、１５０ｎｍ以下であることが好ましく、１００ｎｍ以下であることがより好ましく、６０ｎｍ以下であることがさらに好ましく、４０ｎｍ以下であることが最も好ましい。本実施の形態に係るドライエッチング用レジスト材料を用いることで、ドライエッチングに対して十分に耐性があるために、膜厚を薄くでき、微細パターンの加工精度を上げることができる。

[0103] また、熱反応型レジスト層８２上に熱吸収層（不図示）を積層してもよい。熱吸収層を設けることにより、熱反応型レジスト層８２における光の吸収特性の選択範囲を広げることができる。通常、熱反応型レジスト層８２は広

い波長域で吸収を持つ材料で構成される場合が多いが、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料によっては半導体レーザーの波長、例えば、４０５ｎｍ近傍に光学的に吸収を持たないこともある。その場合、熱吸収層にてレーザーのエネルギーを吸収し熱に変換することで、その熱によって熱反応型レジスト層８２を反応させることが可能となる。

[0104] 熱吸収層に用いる材料としては、レーザーの波長域で光吸収性を有する材料、例えば、Ｃ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｓｅ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ及びＢｉからなる群から選ばれた元素又はその合金などが好適である。また、これらの元素を含む酸化物、窒化物、硫化物若しくは炭化物又はその混合物でもよい。

[0105] さらに必要に応じて、熱反応型レジスト層８２は、放熱設計、断熱設計とすることができる。放熱設計は、レーザーの照射によって昇温された部分の熱エネルギーをできるだけ早く逃がす必要があるときに設計する。放熱設計は、熱が篭ることで、露光による熱反応のスポット形状より広い領域で熱による反応が進行してしまい、所望の形状が得られない場合に有効である。一方、断熱設計は、レーザーの照射によって昇温された部分の熱エネルギーの散逸を防止する必要があるときに設計する。通常、モールドは加工性に富む金属やガラスなどで作製される。ところが、金属やガラスは熱伝導率が高いため、レーザーの照射によって昇温された部分の熱エネルギーがモールドに逃げる現象が起こり得る。従って、露光部分を熱反応型レジスト層８２の反応温度に昇温するためには、より大きな出力のレーザーが必要となる。レーザーの高出力化は、光学部品の大型化やレーザー寿命の低下に繋がり好ましくない。そこで、断熱設計により、モールド８０側に熱絶縁層を設けることで熱の散逸を防ぎ、レーザーのエネルギーをより効率良く使えるようになる。

[0106] 次に、工程（２）においては、露光により熱反応型レジスト層８２のドライエッチング用熱反応型レジスト材料を熱反応させて熱反応型レジスト層８

２の一部に熱反応領域８２ａを形成する。熱反応型レジスト層８２の熱反応領域８２ａ以外の領域は、未反応領域８２ｂとなる（図８Ｃ）。次に、現像液により熱反応領域８２ａ又は未反応領域８２ｂのいずれかを溶解して除去することにより、マスク８２ｃ（微細パターン）を形成する（図８Ｄ）。

[0107] 現像液としては、特に制限はなく、例えば、酸、アルカリ溶液などを用いることができる。酸溶液として、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、酢酸、シュウ酸、フッ酸などの一般的な溶液を単独又は混合溶液として用いることができる。また、アルカリ溶液として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、ＴＭＡＨ（水酸化テトラメチルアンモニウム）などの一般的な溶液を単独又は混合溶液として用いることができる。また、現像液中に過酸化水素や過酸化マンガンなどの電位調整剤などを加えることも可能である。さらに、現像液中に界面活性剤などを添加して濡れ性を向上させることも可能である。

[0108] また、現像液としては、熱反応領域８２ａを除去する場合には、使用する現像液に対して熱反応領域８２ａが可溶であり、未反応領域８２ｂが耐性を有するものを使用する。また、未反応領域８２ｂを除去する場合には、使用する現像液に対して未反応領域８２ｂが可溶であり、熱反応領域８２ａが耐性を有するものを使用する。

[0109] 次に、工程（３）においては、熱反応型レジスト層８２をパターニングして形成したマスク８２ｃを介して基材８１をドライエッチングして基材８１に凹部８１ａを形成する（図８Ｅ）。ここで、本実施の形態に係るモールドの製造方法においては、マスク８２ｃ（熱反応型レジスト層８２）が上述したドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含むので、フッ素の原子数と炭素の原子数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下であるフッ素系ガス（側壁保護用ガス）を使用した場合においても、マスク８２ｃが高いドライエッチング耐性を有する。これにより、マスク８２ｃのエッチング量を低減することができるので、アスペクト比が高い微細パターンを形成することができる。ドライエッチングの条件としては、フッ素の原子数と炭素の原子

数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下であるフッ素系ガスを使用し、基材８１をエッチングできるものであれば、特に制限はない。

[0110] 次に、工程（４）においては、マスク８２ｃ（熱反応型レジスト層８２）を除去してモールド８０を製造する（図８Ｆ）。マスク８２ｃ（熱反応型レジスト層８２）は、基材８１（ドライエッチング層）に影響がないものであれば、特に制限はなく、ウェットエッチング、ドライエッチングなどを用いることができる。ウェットエッチングやドライエッチングによりマスク８２ｃ（熱反応型レジスト層８２）を除去する場合、基材８１が耐性を有し、かつ熱反応領域８２ａ又は未反応領域８２ｂが可溶性又は反応性を有するエッチング液又は反応性ガスを使用する。

[0111] 次に、本発明の中でも特に本実施の形態に係るCrO_X（０＜Ｘ＜３）と、添加材と、を含むドライエッチング用熱反応型レジスト材料を使用したモールドの製造方法について説明する。図８Ａ～図８Ｆは、本実施の形態に係るモールド８０の製造方法の概略を示す図である。図８Ａ～図８Ｆに示すように、本実施の形態に係るモールド８０の製造方法は、基材８１上に、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層８２を設ける工程（１）と、熱反応型レジスト層８２を露光してから、熱反応型レジスト層８２を現像してマスク８２ｃを形成する工程（２）と、マスク８２ｃを介して基材８１をドライエッチングする工程（３）と、熱反応型レジスト層８２を除去してモールド８０を得る工程（４）と、を有する。

[0112] まず、工程（１）においては、基材８１上に、CrO_X（０＜Ｘ＜３）と、添加材と、を含むドライエッチング用熱反応型レジスト材料をスパッタリング法などによって成膜し、熱反応型レジスト層８２を設ける（図８Ａ、図８Ｂ）。なお、熱反応型レジスト層８２の成膜は、スパッタリング法に限定されず、各種成膜方法を適用可能である。基材８１としては、後述する工程（３）において、基材８１をドライエッチングしてモールド８０を製造する観点から、ドライエッチング可能なものを用いる。基材８１としては、例えば、シリコンや石英などが好ましく、特に石英がより好ましい。

[0113] 次に、工程（２）においては、露光により熱反応型レジスト層８２のドライエッチング用熱反応型レジスト材料を熱反応させて熱反応型レジスト層８２の一部に熱反応領域８２ａを形成する。熱反応型レジスト層８２の熱反応領域８２ａ以外の領域は、未反応領域８２ｂとなる（図８Ｃ）。このとき、本実施の形態においては、熱反応型レジスト層８２がCrO_X（０＜Ｘ＜３）と、添加材と、を含む熱反応型レジスト材料を含むので、露光時の熱反応領域８２ａと未反応領域８２ｂとの境界領域における熱反応型レジスト材料の結晶の成長を防ぐことができる。次に、現像液により熱反応領域８２ａ又は未反応領域８２ｂのいずれかを溶解して除去することにより、マスク８２ｃ（微細パターン）を形成する（図８Ｄ）。ここでは、熱反応領域８２ａと未反応領域８２ｂとの間の境界領域に結晶が無いので、熱反応領域８２ａと未反応領域８２ｂとの間の境界が明瞭になり、露光及び現像によって明瞭なパターンを有するマスク８２ｃを形成することが可能となる。

[0114] 工程（２）における現像は、ウェットエッチングで行うことが好ましい。現像液としては、例えば、一般的に使用される酸性エッチング液の硝酸第２セリウムアンモニウムと過酸化水素との混合液、やアルカリ性エッチング液などを用いることができる。さらに、現像液中に界面活性剤などを添加して濡れ性を向上させることも可能である。

[0115] 次に、工程（３）においては、熱反応型レジスト層８２をパターニングして形成したマスク８２ｃを介して、フッ素系ガスにより基材８１をドライエッチングして基材８１に凹部８１ａを形成する（図８Ｅ）。ここで、本実施の形態に係るモールドの製造方法においては、マスク８２ｃ（熱反応型レジスト層８２）が上述したドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含むので、フッ素系ガスとして側壁保護用ガスを用いてドライエッチングを行う場合は勿論のこと、エッチング用ガスや様々なフッ素系ガスを用いてドライエッチングする場合においても、マスク８２ｃが高いドライエッチング耐性を有する。これにより、ドライエッチングを長時間実施した場合においても、マスク８２ｃのエッチング量を低減することができるので、アスペクト比が

高い微細パターンを形成することができる。この結果、膜厚方向に深いドライエッチングや、エッチング角度（テーパー角）の制御など、任意のパターンを付与したモールド８０を製造することが可能になる。

[0116] 工程（３）において、ドライエッチングの条件としては、フッ素系のガスにより基材８１をドライエッチングできるものであれば、特に制限はない。なお、基材８１のドライエッチングに用いるフッ素系ガスとしては、得られるモールド８０の凹凸構造のパターン形状の制御を容易にする観点から、フッ素の原子数を炭素の原子数で除した値（Ｆ／Ｃ）が３以下であるフッ素系ガス（側壁保護用ガス）を用いることが好ましい。特に、ＣｒＯｘを用いる場合は、Ｆ／Ｃが２．７以下であることが側壁保護効果を得る上でより好ましく、本条件の場合、よりテーパー角を持った構造に制御しやすい。

[0117] 次に、工程（４）においては、マスク８２ｃ（熱反応型レジスト層８２）を除去してモールド８０を製造する（図８Ｆ）。マスク８２ｃは、基材８１又は後述するドライエッチング層に影響がないものであれば、特に制限はなく、ウェットエッチング、ドライエッチングなどを用いることができる。ウェットエッチングやドライエッチングによりマスク８２ｃを除去する場合、基材８１が耐性を有し、且つ、熱反応領域８２ａ又は未反応領域８２ｂが可溶性又は反応性を有するエッチング液又は反応性ガスを使用する。

[0118] 工程（４）におけるマスク８２ｃの除去は、基材８１又は後述するドライエッチング層に影響がないものであれば、特に制限はなく、例えば、ウェットエッチング、ドライエッチングを用いることができる。ウェットエッチングによってマスク８２ｃを除去する場合、熱反応型レジスト層８２の現像に用いた現像液の電位を変えることなどでマスク８２ｃの除去が可能である。

[0119] 次に、各工程（１）～工程（４）で用いる材料などについて詳細に説明する。

基材８１としては、平板形状又はスリーブ形状のいずれも用いることができる。スリーブ形状の基材としては、ロール状のものであってもよく、ドラム状のものであってもよい。平板形状の基材８１を用いた場合には、平板形

状のモールド８０が得られ、スリーブ形状の基材８１を用いた場合には、スリーブ形状のモールド８０が得られる。ここで、一般に光ディスクの原盤やナノインプリントなどで用いられるモールドの多くは小型で平板形状であるため、簡単な装置により転写することが可能である。一方で、平板形状のモールドで大面積の転写を行う場合、大型のモールドを作製する必要があるが、大型のモールド全面に均一にパターンを付与する必要や、転写時にモールド全面に均一にプレス圧力をかける必要や、被転写材から大型のモールドを綺麗に剥離する必要がある。従来のスリーブ形状のモールドは、大面積へのパターンの転写は容易であるが、レーザー加工や機械加工によりサブミクロン（１μｍ以下）のサイズのパターンを形成することは困難であった。これに対して、本実施の形態に係るモールドの製造方法によれば、平板形状のモールド８０を製造できるだけでなく、スリーブ形状のモールド８０を製造した場合においても、サブミクロンのサイズのパターンの形成が可能となるので、大面積へのサブミクロンのサイズの微細パターンの転写が可能となる。

[0120] 基材８１としては、上述の通り、ドライエッチングしてモールドを製造する観点から、ドライエッチング可能なものを用いることが好ましい。基材としては、シリコンや石英などが好ましく、スリーブ形状のモールドを作製する観点からは石英がより好ましい。

[0121] また、基材８１としては、ドライエッチングが困難なものを用いることもできる。この場合には、基材８１と熱反応型レジスト層８２との間に必要に応じてドライエッチング層（不図示）を設ける。ドライエッチング層としては、ドライエッチング可能なものであれば特に制限はなく、例えば、Ｓｉ、Ｔａ、Ｇｅ、Ｔｅ及びＰ、並びにこれらの酸化物、窒化物及び炭化物、並びにＭｏ及びWの酸化物及び珪化物などを用いることができる。これらの中でも、ドライエッチング層の成膜の容易性、経時安定性、強度、コストなどの観点から、Ｓｉ及びＴａ、並びにこれらの酸化物及び窒化物からなる群より選ばれた材料を用いることが最も好ましい。

[0122] 熱反応型レジスト層８２及び必要に応じて設けるドライエッチング層は、

スパッタリング法、蒸着法及びＣＶＤ法の中から選ばれるいずれかの方法を用いて設けることが好ましい。熱反応型レジスト層８２を構成するドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、数十ｎｍレベルの微細パターン加工が可能であるため、微細パターンのサイズによっては、成膜時のドライエッチング用熱反応型レジスト材料の膜厚分布、表面の凹凸が非常に大きく影響することが考えられる。そこで、これらの影響をできる限り少なくするために、膜厚の均一性などの制御がやや困難な塗布法やスプレー法などによる成膜方法より、スパッタリング法、蒸着法及びＣＶＤ法の中から選ばれるいずれかの成膜方法で熱反応型レジスト材料を形成することが好ましい。

[0123] また、熱反応型レジスト層８２上に熱吸収層（不図示）を積層してもよい。熱吸収層を設けることにより、熱反応型レジスト層８２における光の吸収特性の選択範囲を広げることができ、効率的に熱反応型レジスト層の温度を上昇させることができる。通常、熱反応型レジスト層８２は広い波長域で吸収を持つ材料で構成される場合が多いが、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料によっては半導体レーザーの波長、例えば、４０５ｎｍ近傍に光学的に吸収を持たないこともある。その場合、熱吸収層にてレーザーのエネルギーを吸収し熱に変換することで、その熱によって熱反応型レジスト層８２を反応させることが可能となる。

[0124] 熱吸収層に用いる材料としては、レーザーの波長域で光吸収性を有する材料、例えば、Ｃ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｓｅ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ及びＢｉからなる群から選ばれた元素又はその合金などが好適である。また、これらの元素を含む酸化物、窒化物、硫化物若しくは炭化物又はその混合物でもよい。

[0125] さらに、必要に応じて、熱反応型レジスト層８２は、放熱設計、断熱設計とすることができる。放熱設計は、レーザーの照射によって昇温された部分の熱エネルギーをできるだけ早く逃がす必要があるときに設計する。放熱設計は、熱が篭ることで、露光による熱反応のスポット形状より広い領域で熱

による反応が進行してしまい、所望の形状が得られない場合に有効である。一方、断熱設計は、レーザーの照射によって昇温された部分の熱エネルギーの散逸を防止する必要があるときに設計する。通常、モールドは加工性に富む金属やガラスなどで作製される。ところが、金属やガラスは熱伝導率が高いため、レーザーの照射によって昇温された部分の熱エネルギーがモールドに逃げる現象が起こり得る。従って、露光部分を熱反応型レジスト層８２の反応温度に昇温するためには、より大きな出力のレーザーが必要となる。レーザーの高出力化は、光学部品の大型化やレーザー寿命の低下に繋がり好ましくない。そこで、断熱設計により、モールド８０側に熱絶縁層を設けることで熱の散逸を防ぎ、レーザーのエネルギーをより効率良く使えるようになる。

[0126] 本実施の形態に係るモールドの製造方法においては、熱反応型レジスト層８２の膜厚は、１０ｎｍ以上８０ｎｍ以下であることが好ましい。一般的に熱反応型レジスト材料においては、膜厚が厚い方がドライエッチングに対する耐性が高くなるため有利であるが、膜厚が厚くなることにより、露光による膜厚方向への均一性が失われてしまい、微細パターンの加工精度が低下してしまうという問題が生じる。従って、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料の膜厚としては、８０ｎｍ以下であることが好ましく、５０ｎｍ以下であることがより好ましく、４０ｎｍ以下であることがさらに好ましく、３０ｎｍ以下であることが最も好ましい。一方、膜厚が１０ｎｍ以上であれば、レーザーによる熱の吸収効率の低下を防ぐことができる。本実施の形態に係る熱反応型レジスト材料を用いることで、ドライエッチングに対して十分に耐性があるために、膜厚を薄くでき、微細パターンの加工精度を上げることができる。

[0127] 熱反応型レジスト層８２の露光に用いるレーザーは、ＫｒＦレーザーやＡｒＦレーザーなどのエキシマレーザーや、半導体レーザー、電子線、Ｘ線などを用いることができる。ＫｒＦレーザーやＡｒＦレーザーなどのエキシマレーザーは装置が非常に大型で高価なこと、電子線、Ｘ線などは真空チェン

バーを使用する必要があることからコストや大型化の観点からかなりの制限がある。従って、光源装置が非常に小型化でき、安価である半導体レーザーを用いることが好ましい。一般的に、電子線やエキシマレーザー等を用いて露光光源を短波長化することで微細パターンの形成を可能にしてきたが、本実施の形態に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は半導体レーザーでも十分に微細パターンを形成することが可能である。

[0128] なお、基材８１のドライエッチングに用いるフッ素系ガスとしては、一般的なドライエッチングに用いられるエッチング用ガスを用いてもよい。エッチング用ガスとしては、CF_4、SF_6、などのフッ素系ガスなどが挙げられ、これらは単独で用いても、複数のガスを混合して用いても構わない。さらには、上述したフッ素系ガスとO_2、H_2、Ａｒ、N_2、ＣＯ、ＨＢｒ、NF_3、ＨＣｌ、ＨＩ、BBr_3、BCl_3、Cl_2、$SiCl_4$などのガスとを混合した混合ガスもフッ素系ガスの範囲内とする。

[0129] フッ素系ガスは、例えば、ＲＩＥ（反応性イオンエッチング）、ＥＣＲ（電子サイクロトロン共鳴）プラズマエッチング、マイクロ波エッチングを用いたドライエッチングに使用できる。また、フッ素系ガスは、これらに制限されず、従来公知の各種のエッチング方法において使用可能である。

[0130] 現像液としては、特に制限はなく、例えば、酸、アルカリ溶液などを用いることができる。酸溶液として、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、酢酸、シュウ酸、フッ酸、硝酸第２セリウムアンモニウムなどの一般的な溶液を単独又は混合溶液として用いることができる。また、アルカリ溶液として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、ＴＭＡＨ（水酸化テトラメチルアンモニウム）などの一般的な溶液を単独又は混合溶液として用いることができる。また、現像液中に過酸化水素や過酸化マンガンなどの電位調整剤などを加えることも可能である。さらに、現像液中に界面活性剤などを添加して濡れ性を向上させることも可能である。

[0131] また、現像液としては、熱反応領域８２ａを除去する場合には、使用する現像液に対して熱反応領域８２ａが可溶であり、未反応領域８２ｂが耐性を

有するものを使用する。また、未反応領域８２ｂを除去する場合には、使用する現像液に対して未反応領域８２ｂが可溶であり、熱反応領域８２ａが耐性を有するものを使用する。

[0132] 以上説明したように、上記実施の形態に係るモールド８０の製造方法によれば、CrO_X（０＜Ｘ＜３）と、添加材と、を含むドライエッチング用熱反応型レジスト材料によって形成された熱反応型レジスト層８２がアモルファス状態となるので、露光によって熱反応型レジスト層８２に形成される熱反応領域８２ａと未反応領域８２ｂとの間における結晶の成長を防ぐことができる。これにより、熱反応領域８２ａと未反応領域８２ｂとの間の境界が明瞭となるので、露光及び現像によって明瞭なパターンを有するマスク８２ｃを形成することが可能となる。そして、このマスク８２ｃは、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としてCrO_X（０＜Ｘ＜３）を含むので、側壁保護用ガスは勿論のこと、ドライエッチングに用いられるフッ素系ガス全般に対して優れたドライエッチング耐性が得られるので、工程（３）において長時間ドライエッチングを実施してもマスクのエッチング量を低減できる。これらの結果、膜厚方向において十分な深さの溝を形成でき、しかもエッチング角度の制御が容易なモールド８０の製造方法を実現できる。

[0133] 本実施の形態に係るモールドは、上記モールドの製造方法により製造される。本実施の形態に係るモールドの製造方法によれば、凹凸構造のピッチ（隣接する凸部８０ａ間のピッチＰ）が、１ｎｍ以上１μｍ以下の微細パターンを有するモールドを製造することができる（図８Ｆ参照）。なお、ここでのピッチとは、必ずしも凹凸構造の隣接する凸部８０ａ間のピッチでなくともよく、隣接する凹部間のピッチであってもよい。また、凹凸構造の形状としては、特に限定はないが、ラインアンドスペース形状、ドット形状又は長穴形状などが挙げられ、さらにこれらが混在していても良い。また、凹凸構造の断面構造としては、三角形状、ドーム形状、レンズ形状などが挙げられる。

実施例

[0134] 以下、本発明の効果を明確にするために実施した実施例により本発明を詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0135] （実施例１）

ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、ＣｒＯ、Co_3O_4を用いた。基材としては、５０ｍｍφの平板形状の石英を用いた。

[0136] まず、基材上にスパッタリング法によりドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層を２０ｎｍ成膜した。ターゲットとしては、ＣｒＯ、Co_3O_4を使用した。成膜の条件を下記表１に示す。

[0137] 次に、成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。本実施例では、露光精度を確かめるために、熱反応型レジスト層が連続した溝形状のパターンとなるように露光した。なお、熱反応型レジストパターンの形状は露光中にレーザーの強度を変調させることにより、製造するモールドの用途によって円形形状、楕円形状など様々なパターンを形成できる。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～１０ｍＷ

送りピッチ：１２０ｎｍ～３５０ｎｍ

[0138] 次に、露光した熱反応型レジスト層を現像した。現像には、ウェット工程を用いた。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表１に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表２に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0139] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、エッチングガスとしてCF_4とC_4F_8をそれぞれ７０ｖｏｌ％：３０ｖｏｌ％の比率で混合したフッ素系ガス（Ｆ／Ｃ＝２．７）を用い、処理ガス圧５Ｐａ、処理電力３００Ｗ、処理

時間６０分の条件で実施した。エッチング後にＳＥＭにて断面形状を観察したところ、下記表２に示す開口幅Ｂの微細パターンが形成されていた。また、熱反応型レジスト層のパターンの開口幅Ａが維持されたまま、側壁保護効果によるテーパー角がついたエッチング形状が形成されていた。

[0140] （実施例２）

ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、ＧａＳｂを用いた。基材としては、φ８０ｍｍスリーブ形状の石英を用いた。

[0141] まず、スリーブ形状の基材上にスパッタリング法によりドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層を４０ｎｍ成膜した。ターゲットとしては、ＧａＳｂターゲットを使用した。成膜の条件を下記表１に示す。

[0142] 次に、スリーブ形状の基材上に成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～２５ｍＷ

送りピッチ：１２０ｎｍ～３５０ｎｍ

回転速度：２１０ｒｐｍ～１６７０ｒｐｍ

[0143] 次に、露光した熱反応型レジスト層を現像した。現像には、ウェット工程を用いた。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表１に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表２に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0144] 次に、ＵＶ硬化樹脂を用いて現像した熱反応型レジスト層のパターン形状をフィルムに転写した。パターン形状を転写したフィルムの表面形状をＳＥＭにて観察したところ、下記表２に示す開口幅Ａのパターンが形成されていた。

[0145] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、エッチングガスとしてC_3F_8ガス（Ｆ／Ｃ＝２．６）を用い、処理ガス圧５Ｐａ、処理電力３００Ｗ、処理時間２５分の条件で実施した。エッチング後にＵＶ硬化樹脂を使って表面形状をフィルムに転写させた。得られたフィルムを、ＳＥＭにて表面形状を観察したところ、表１に示す開口幅Ｂのパターンが形成され、熱反応型レジスト層の開口幅Ａが維持されたまま、側壁保護効果によるテーパー角がついたエッチング形状が形成されていた。

[0146] [表1]

	レジスト材料	ターゲット	O_2の割合 (vol%)	圧力 (Pa)	現像液	現像時間 (分)
実施例１	CrO	CrO (3inΦ)	2	0.1	硝酸二アンモニウムセリウム＋硝酸	0.5
	Co_3O_4	Co_3O_4 (3inΦ)	10	0.1	塩酸	10
実施例２	GaSb	GaSb (3inΦ)	5	0.5	塩酸	3

[0147] [表2]

	レジスト材料	フッ素系ガス	開口幅 A (nm)	開口幅 B (nm)
実施例１	CrO	CF_4(70vol%) C_4F_8 (30vol%) F/C=2.7	170	170
	Co_3O_4		125	125
実施例２	GaSb	C_3F_8(100vol%) F/C=2.6	100	100

[0148] 表２から分かるように、本発明に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料は、フッ素原子数と炭素数との比が３以下であるフッ素系ガス（側壁保護用ガス）を用いたドライエッチングに対して高い耐性を有するので、ドライエッチング前後の開口幅Ａ及び開口幅Ｂが略同一となる。この結果から、本発明に係るドライエッチング用熱反応型レジスト材料を用いることにより、フッ素原子数と炭素数との比が３以下であるフッ素系ガスに対しても高

いドライエッチング耐性が得られるので、ドライエッチングにおける深堀りやデーパー角制御が容易となることが分かる。

[0149] （実施例３）

ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、$CrO_{0.5}$／SiO_2（SiO_2＝１０ｍｏｌ％）を用いた。基材としては、５０ｍｍφの平板形状の石英を用いた。

[0150] まず、基材上にスパッタリング法によりドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層を２５ｎｍ成膜した。ターゲットとしては、ＣｒとＳｉO_2の混合ターゲットを使用した。成膜の条件を下記表３に示す。

[0151] 次に、成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。なお、本実施例では、露光精度を確かめるために、熱反応型レジスト層が連続した溝形状のパターンとなるように露光したが、熱反応型レジストパターンは、露光中にレーザーの強度を変調させることにより、製造するモールドの用途によって円形形状、楕円形状など様々なパターンを形成できる。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～１０ｍＷ

送りピッチ：１２０ｎｍ～３５０ｎｍ

[0152] 次に、露光した熱反応型レジスト層をウェット工程にて現像した。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表３に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表４に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0153] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、フッ素系ガスとしてCF_4とC_4F_8をそれぞれ７０ｖｏｌ％：３０ｖｏｌ％の比率で混合した側壁保護用ガ

ス（Ｆ／Ｃ＝２．７）を用い、処理ガス圧５Ｐａ、処理電力２００Ｗ、処理時間６０分の条件で実施した。エッチング後にＳＥＭにて断面形状を観察したところ、下記表４に示す開口幅Ｂの微細パターンが形成されていた。パターン形状の断面ＳＥＭ像で観察したところ、熱反応型レジスト層のパターンの開口幅Ａが維持されたまま、側壁保護効果によるテーパー角がついたエッチング形状が形成されていた。

[0154] （実施例４）

ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、$CrO_{0.8}$／SiO_2（SiO_2＝１５ｍｏｌ％）を用いた。基材としては、φ８０ｍｍスリーブ形状の石英を用いた。

[0155] まず、スリーブ形状の基材上にスパッタリング法によりドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層を２５ｎｍ成膜した。ターゲットとしては、ＣｒとＳｉO_2の混合ターゲットを使用した。成膜の条件を下記表３に示す。

[0156] 次に、スリーブ形状の基材上に成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～２５ｍＷ

送りピッチ：１２０ｎｍ～３５０ｎｍ

回転速度：２１０ｒｐｍ～１６７０ｒｐｍ

[0157] 次に、露光した熱反応型レジスト層をウェット工程にて現像した。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表３に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表４に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0158] 次に、ＵＶ硬化樹脂を用いて現像した熱反応型レジスト層のパターン形状

をフィルムに転写した。パターン形状を転写したフィルムの表面形状をＳＥＭにて観察したところ、下記表４に示す開口幅Ａのパターンが形成されていた。パターン形状の断面ＳＥＭ像で観察したこととところ、熱反応型レジスト層のパターンの開口幅Ａが維持されたまま、断面視にて矩形形状のエッチング形状が形成されていた。

[0159] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、フッ素系ガスとしてCF_4ガス（Ｆ／Ｃ＝４）を用い、処理ガス圧５Ｐａ、処理電力２００Ｗ、処理時間８分の条件で実施した。エッチング後にＵＶ硬化樹脂を使って表面形状をフィルムに転写させた。得られたフィルムをＳＥＭにて表面形状を観察したところ、表４に示す開口幅Ｂのパターンが形成され、熱反応型レジスト層の開口幅Ａが維持されたまま、矩形のエッチング形状が形成されていた。

[0160] （実施例５）

実施例３で準備したドライエッチング用熱反応型レジスト材料を用いて、以下の条件で露光した。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～１０ｍＷ

送りピッチ：１００ｎｍ

[0161] 次に、露光した熱反応型レジスト層をウェット工程にて現像した。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表３に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表４に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0162] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、フッ素系ガスとしてCF_4ガス（Ｆ／Ｃ＝４）を用い、処理ガス圧５Ｐａ、処理電力２００Ｗ、処理時間８分の条件で実施した。エッチング後にＳＥＭにて断面形状を観察したところ

、下記表４に示す開口幅Ｂの微細パターンが形成されていた。パターン形状の斜め表面ＳＥＭ像で観察したところ、表４に示す開口幅Ｂのパターンが形成され、熱反応型レジスト層の開口幅Ａが維持されたまま、矩形のエッチング形状が形成されていた。

[0163] （実施例６）

ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、$CrO_{0.5}$／Ta_2O_5（Ta_2O_5＝１０ｍｏｌ％）を用いた。基材としては、５０ｍｍφの平板形状の石英を用いた。

[0164] まず、基材上にスパッタリング法によりドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層を２５ｎｍ成膜した。ターゲットとしては、ＣｒとＴａ$_2$Ｏ$_5$の混合ターゲットを使用した。成膜の条件を下記表３に示す。

[0165] 次に、成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。なお、本実施例では、露光精度を確かめるために、熱反応型レジスト層が連続した溝形状のパターンとなるように露光したが、熱反応型レジストパターンは、露光中にレーザーの強度を変調させることにより、製造するモールドの用途によって円形形状、楕円形状など様々なパターンを形成できる。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～１０ｍＷ

送りピッチ：１００ｎｍ～３５０ｎｍ

[0166] 次に、露光した熱反応型レジスト層をウェット工程にて現像した。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表３に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表４に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0167] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材を

ドライエッチングした。ドライエッチングは、フッ素系ガスとしてCF_4とC_4F_8をそれぞれ７０ｖｏｌ％：３０ｖｏｌ％の比率で混合した側壁保護用ガス（Ｆ／Ｃ＝２．７）を用い、処理ガス圧５Ｐａ、処理電力２００Ｗ、処理時間６０分の条件で実施した。エッチング後にＳＥＭにて断面形状を観察したところ、下記表４に示す開口幅Ｂの微細パターンが形成されていた。熱反応型レジスト層のパターンの開口幅Ａが維持されたまま、側壁保護効果によるテーパー角がついたエッチング形状が形成されていた。

[0168] （実施例７）

ドライエッチング用熱反応型レジスト材料としては、CuO/SiO_2（SiO_2＝１０ｍｏｌ％）と、$CrO_{0.5}/SiO_2$（SiO_2＝１０ｍｏｌ％）を用いた。基材としては、５０ｍｍφの平板形状の石英を用いた。

[0169] まず、基材上にスパッタリング法によりドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含む熱反応型レジスト層を２５ｎｍ成膜した。ターゲットとしては、CuO/SiO_2がCuOとSiO_2の混合ターゲットを、$CrO_{0.5}/SiO_2$がCrとSiO_2の混合ターゲットを使用した。成膜の条件を下記表３に示す。

[0170] 次に、成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。なお、本実施例では、露光精度を確かめるために、熱反応型レジスト層が連続した溝形状のパターンとなるように露光したが、熱反応型レジストパターンは、露光中にレーザーの強度を変調させることにより、製造するモールドの用途によって円形形状、楕円形状など様々なパターンを形成できる。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～２５ｍＷ

送りピッチ：１００ｎｍ～１０μｍ

[0171] 次に、露光した熱反応型レジスト層をウェット工程にて現像した。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像

した。下記表３に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭにて観察したところ、下記表５に示すパターンピッチ及び開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0172] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、フッ素系ガスとしてCF_4とC_4F_8をそれぞれ７０ｖｏｌ％：３０ｖｏｌ％の比率で混合した側壁保護用ガス（Ｆ／Ｃ＝２．７）を用い、表５の条件でドライエッチングを実施した。

[0173] エッチング後にＳＥＭにて表面形状及び面形状を観察したところ、表５に示す開口幅Ｂ及びドライエッチング深さを有する微細凹凸付基板が形成されていた。加えて、凹部の側壁のフッ素系カーボンの存在を確認するためにＳＥＭ－ＥＤＸ分析を行った。その結果、側壁部分からフッ素及びカーボンに起因するシグナルが観察され、微細凹凸付基板の凹部の側壁はフッ素系カーボンで被覆されていることを確認した。

[0174]（比較例１）

熱反応型レジスト材料としては、$WO_{0.5}$／SiO_2（SiO_2＝１０ｍｏｌ％）を用いた以外は、実施例３と同様の条件で、成膜した。ターゲットとしては、ＷとSiO_2の混合ターゲットを使用した。成膜の条件を下記表３に示す。

[0175] 次に、成膜したドライエッチング用熱反応型レジスト層を露光し、熱反応型レジスト層に熱反応領域を形成した。露光条件を以下に示す。

露光用半導体レーザー波長：４０５ｎｍ

レンズ開口数：０．８５

露光レーザーパワー：１ｍＷ～１０ｍＷ

送りピッチ：１２０ｎｍ～３５０ｎｍ

[0176] 次に、露光した熱反応型レジスト層を現像した。現像には、ウェット工程を用いた。現像液により熱反応型レジスト層の熱反応領域を室温にて溶解させて除去して現像した。下記表３に現像の条件を示す。現像した熱反応型レジスト材料の表面形状を、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）にて観察したところ

、下記表４に示す開口幅Ａを有するパターンが形成されていた。

[0177] 次に、パターンが形成された熱反応型レジスト層をマスクとして、基材をドライエッチングした。ドライエッチングは、実施例３と同様の条件で実施した。エッチング後にＳＥＭにて断面形状を観察したところ、下記表４に示す開口幅Ｂの微細パターンが形成され、熱反応型レジスト層のパターンの開口幅Ａに比べ大幅に開口幅が増加し、熱反応型レジスト層がドライエッチングされていた。

[0178] [表3]

	レジスト材料	ターゲット	O_2の割合 (vol%)	圧力 (Pa)	現像液	現像時間 (分)
実施例３	$CrO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	Cr(3inΦ)/SiO_2	5	0.1	アルカリ性現像液	15
実施例４	$CrO_{0.8}/SiO_2$ (SiO_2=15mol%)	Cr(3inΦ)/SiO_2	7	0.1	アルカリ性現像液	15
実施例５	$CrO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	Cr(3inΦ)/SiO_2	5	0.1	アルカリ性現像液	15
実施例６	$CrO_{0.5}/Ta_2O_5$ (Ta_2O_5=10mol%)	Cr(3inΦ)/Ta_2O_5	5	0.1	アルカリ性現像液	15
実施例７Ａ	$CrO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	Cr(3inΦ)/SiO_2	5	0.1	アルカリ性現像液	15
実施例７Ｂ	CuO/SiO_2 (SiO_2=10mol%)	Cu(3inΦ)/SiO_2	5	0.1	グリシン水溶液	5
比較例１	$WO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	W(3inΦ)/SiO_2	10	0.1	アルカリ性現像液	5

[0179]

[表4]

	レジスト材料	フッ素系ガス	開口幅A (nm)	開口幅B (nm)
実施例３	$CrO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	CF_4(70vol%)+C_4F_8(30vol%)	220	220
実施例４	$CrO_{0.8}/SiO_2$ (SiO2=15mol%)	CF_4	160	160
実施例５	$CrO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	CF_4	50	50
実施例６	$CrO_{0.5}/Ta_2O_5$ (Ta_2O_5=10mol%)	CF_4(70vol%)+C_4F_8(30vol%)	200	200
比較例１	$WO_{0.5}/SiO_2$ (SiO2=10mol%)	CF_4(70vol%)+C_4F_8(30vol%)	220	300

[0180] [表5]

実施例７	ドライエッチング条件			微細凹凸形状			
	圧力 (Pa)	電力 (W)	時間 (min)	ピッチ (nm)	開口幅A (nm)	開口幅B (nm)	パターン深さ (nm)
$CrO_{0.5}/SiO_2$ (SiO_2=10mol%)	5	200	60	300	220	220	150
CuO/SiO_2 (SiO_2=10mol%)	10	300	10	300	220	280	150

[0181] 表３～表５から分かるように、CrO_X（0＜X＜3）と、CrO_X（0＜X＜3）と化合物を形成しない材料を含む添加材と、を含有するドライエッチング用レジスト材料を用いた場合には、開口幅Ａ及び開口幅Ｂとが同一となる（実施例３から実施例７）。この結果から、CrO_X（0＜X＜3）と、添加材と、を含むドライエッチング用レジスト材料を用いた場合には、フッ素系ガスに対して高い耐性を有し、マスクとしての機能が十分に得られ、膜厚方向において十分な深さの溝を形成できることが分かる（実施例３から実施例７）。特に、フッ素系ガスとして側壁保護用ガスを用いた場合には、テーパー角がついたパターンを形成でき、エッチング用ガスを用いた場合には

、矩形形状のパターンできることから、エッチング角度を容易に制御できることが分かる。

[0182] これに対して、ドライエッチング用熱反応型レジスト材料として、CrO_X（０＜Ｘ＜３）の代わりにＷＯｘ（Ｘ＝０．５）を用いた場合には、開口幅Ａ及び開口幅Ｂが大きく異なり、膜厚方向における十分な深さを有する溝を形成できないことが分かる（比較例１）。この結果は、フッ素系ガスによってドライエッチング用熱反応型レジスト材料がエッチングされ、マスクとして十分な機能が得られなかったためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0183] 本発明は、微細凹凸付基材の製造に好適に適用することが可能であり、例えば、反射防止、集光、光取出し、撥水、親水、培地及び膜成長用の基材に応用可能な微細凹凸付基材の製造に好適に利用することができる。

[0184] 本出願は、２０１２年１月２７日出願の日本特許出願特願２０１２－０１４８２０、２０１２年６月５日出願の日本特許出願特願２０１２－１２８２７５、及び、２０１２年８月２４日出願の日本特許出願特願２０１２－１８５２５２に基づく。この内容及び本明細書中で引用する国際公開第２０１０／０４４４００号パンフレットの内容は全てここに含めておく。

請求の範囲

［請求項1］ エッチング層と、前記エッチング層上に設けられたドライエッチング用熱反応型レジスト材料で構成されたレジスト層と、を具備し、

前記レジスト層に形成された開口部に対応する凹凸構造がエッチング層に形成され、

前記凹凸構造の微細パターンのパターンピッチＰが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、

前記微細パターンのパターン深さＨが１ｎｍ以上１０μｍ以下であり、且つ、前記微細パターンのパターン断面形状が、台形又は三角形或いはそれらが混在していることを特徴とする微細凹凸構造体。

［請求項2］ 前記パターン断面形状が、前記凹凸構造を構成する複数の凹部のうちの任意の１つにおいて、当該凹部の開口部とエッチング層の上側表面との境界線が２本の線であり当該２本の線は互いに交差していないとき、当該２本の線の一方の上の１点と他方の上の１点であって両者の距離が最も近いものを２つの最高点とし、この２つの最高点を含むように、前記微細凹凸構造体を前記エッチング層の厚さ方向に沿って切断した断面における、前記２つの最高点と、前記凹部の最低点が１つだけのときはその１点と、前記凹部の最低点が２つ以上のときはそのうち両者の距離が最も遠い２点と、を直線で結んで描かれる形状であることを特徴とする請求項１記載の微細凹凸構造体。

［請求項3］ 前記パターン断面形状が、前記凹凸構造を構成する複数の凹部のうちの任意の１つにおいて、前記凹部の開口部とエッチング層の上側表面との境界線が１本の線でありその両端がつながって閉じているとき、当該１本の線の上の２点であって両者の距離が最も遠いものを２つの最高点とし、当該２つの最高点を含むように、前記微細凹凸構造体を前記エッチング層の厚さ方向に沿って切断したときの断面における、前記２つの最高点と、前記凹部の最低点が１つだけのときはその１点と、前記凹部の最低点が２つ以上のときはそのうち両者の距離が最

も遠い２点と、を直線で結んで描かれる形状をであることを特徴とする請求項１記載の微細凹凸構造体。

［請求項4］ 前記パターン断面形状が、前記凹凸構造を構成する複数の凸部のうちの任意の１つにおいて、当該凸部の最高点が１つの場合は当該１つの最高点を含むように、又は、当該凸部の最高点が２つ以上の場合は、前記エッチング層の上側表面と側壁面との境界線が１本の線でありその両端がつながって閉じているとき、当該１本の線の上の２点であって両者の間隔が最も遠い２つの最高点を含むように、前記微細凹凸構造体を前記エッチング層の厚さ方向に沿って切断したときの断面において、前記１つの最高点又は前記２つの最高点と、前記凸部の最低点のうち両者の距離が最も遠い２点と、を直線で結んで描かれる形状であることを特徴とする請求項１記載の微細凹凸構造体。

［請求項5］ 前記パターン断面形状が、式（１）又は式（２）を満たすことを特徴とする請求項１から請求項４のいずれかに記載の微細凹凸構造体。

式（１）$0 < T_0 = B_1 < T_1 \leqq 10\ \mu m$

式（２）$0 \leqq B_1 < T_0 = T_1 < 10\ \mu m$

T_0：ドライエッチング前の前記レジスト層の開口部の幅

T_1：ドライエッチング後に前記エッチング層に形成された凹部の最高部側の幅

B_1：ドライエッチング後に前記エッチング層に形成された凹部の最深部側の幅

［請求項6］ 前記パターンピッチＰが１ｎｍ以上１μｍ以下であることを特徴とする請求項１から請求項５のいずれかに記載の微細凹凸構造体。

［請求項7］ 前記微細パターンが前記式（１）を満たし、且つ、前記ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｓｎ及びＭｎ、それらの酸化物及び窒化物並びにＮｉＢｉからなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とする請求項５又は請求項６記載の微細凹凸構造体。

[請求項8] 前記ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、Ｃｕの酸化物を主たる構成元素とすることを特徴とする請求項７記載の微細凹凸構造体。

[請求項9] 前記微細パターンが前記式（２）を満たし、且つ、前記ドライエッチング用熱反応型レジスト材料が、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ並びにそれらの酸化物及び窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とする請求項５又は請求項６記載の微細凹凸構造体。

[請求項10] 前記微細パターンを構成する複数の凹部の側面にフッ素系カーボンが被覆されていることを特徴とする請求項９記載の微細凹凸構造体。

[請求項11] フッ素の原子数と炭素の原子数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下であるフッ素系ガスを用いて請求項９又は請求項１０記載の微細凹凸構造体を形成するためのドライエッチング用熱反応型レジスト材料であって、

Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｈｆ及びＰｂ並びにそれらの酸化物及び窒化物からなる群から選択された少なくとも１種を主たる構成元素とすることを特徴とするドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

[請求項12] 前記フッ素系ガスが、以下の（１）～（３）のガスのいずれか一種を含むことを特徴とする請求項１１記載のドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

（１）フッ素の原子数と炭素の原子数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下のCHF_3、CH_2F_2、C_2F_6、C_3F_8、C_4F_6、C_4F_8、C_4F_{10}、C_5F_{10}、CCl_2F_2、CF_3I、CF_3Br、CHF_2COF、CF_3COF及びそれらの混合ガス

（２）（１）に記載のガスにCF_4、SF_6を添加して、原子数と炭素の原子数との比（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下にした混合ガス

（３）（１）又は（２）に記載のガスにO_2、H_2、Ａｒ、N_2、ＣＯ、ＨＢｒ、NF_3、ＨＣｌ、ＨＩ、BBr_3、BCl_3、Cl_2、$SiCl_4$を添加した混合ガス

［請求項13］ Ｃｒの酸化物及び添加剤を含み、

前記Ｃｒの酸化物が、CrO_X（０＜Ｘ＜３）からなり、

前記添加材が、前記CrO_X（０＜Ｘ＜３）と化合物を形成しない材料から選択された少なくとも１つの材料を含んでなることを特徴とする請求項１１から請求項１２のいずれかに記載のドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

［請求項14］ 前記添加材が、Ａｌ、Ｓｉ、Ｎｉ、Ｇｅ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ及びＢｉ、それらの酸化物及び窒化物並びにこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでなることを特徴とする請求項１３記載のドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

［請求項15］ 前記Ｘの範囲が、０＜Ｘ＜１であることを特徴とする請求項１３又は請求項１４記載のドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

［請求項16］ 前記添加材がシリコン酸化物を含むことを特徴とする請求項１３から請求項１５のいずれかに記載のドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

［請求項17］ 前記添加材の添加量が、モル換算で、２．０ｍｏｌ％以上３５．０ｍｏｌ％以下であることを特徴とする請求項１３から請求項１５のいずれかに記載のドライエッチング用熱反応型レジスト材料。

［請求項18］ 前記エッチング層となる基材上に、請求項１１から請求項１７のいずれかに記載の前記ドライエッチング用熱反応型レジスト材料を含むレジスト層を設ける工程と、

前記レジスト層を露光してから現像してマスクを形成する工程と、

前記マスクを介してドライエッチングする工程と、

前記レジスト層を除去してモールドを製造する工程と、を有するこ

とを特徴とするモールドの製造方法。

[請求項19] 前記ドライエッチングする工程において、前記マスクを介して前記基材をフッ素の原子数を炭素の原子数で除した値（Ｆ／Ｃ）が３以下、又は２．７以下であるフッ素系ガスでドライエッチングすることを特徴とする請求項１８記載のモールドの製造方法。

[請求項20] 前記レジスト層を形成する工程において、前記レジスト層を、スパッタリング法、蒸着法又はＣＶＤ法にて設けることを特徴とする請求項１８又は請求項１９記載のモールドの製造方法。

[請求項21] 前記基材が、平板形状であることを特徴とする請求項１８から請求項２０のいずれかに記載のモールドの製造方法。

[請求項22] 前記基材が、スリーブ形状であることを特徴とする請求項１８から請求項２０のいずれかに記載のモールドの製造方法。

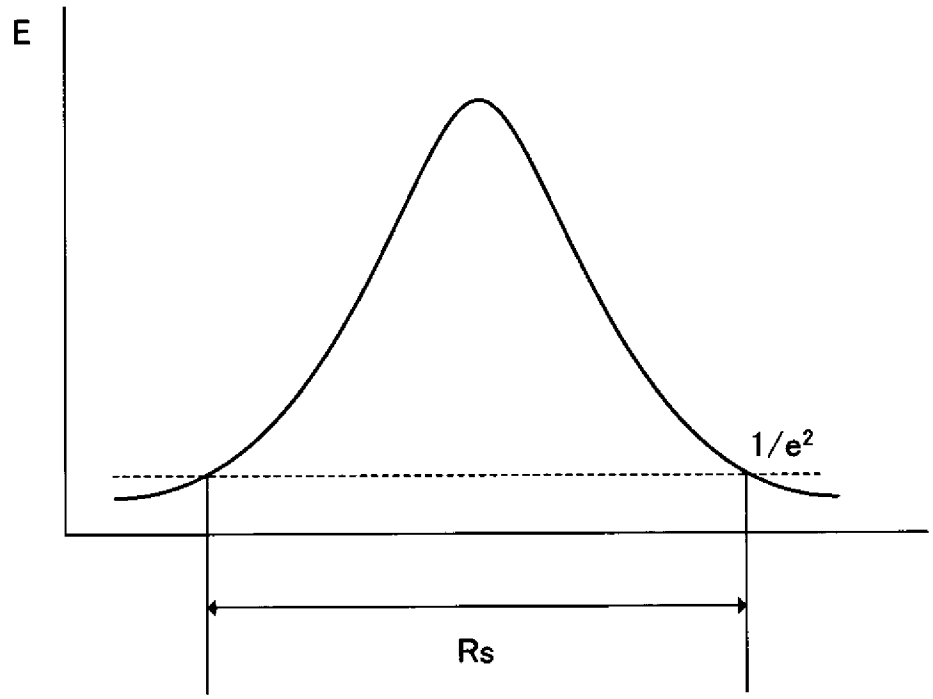
[請求項23] 前記基材が、石英であることを特徴とする請求項１８から請求項２２のいずれかに記載のモールドの製造方法。

[請求項24] 前記マスクを形成する工程において、前記レジスト層を半導体レーザーで露光することを特徴とする請求項１８から請求項２３のいずれかに記載のモールドの製造方法。

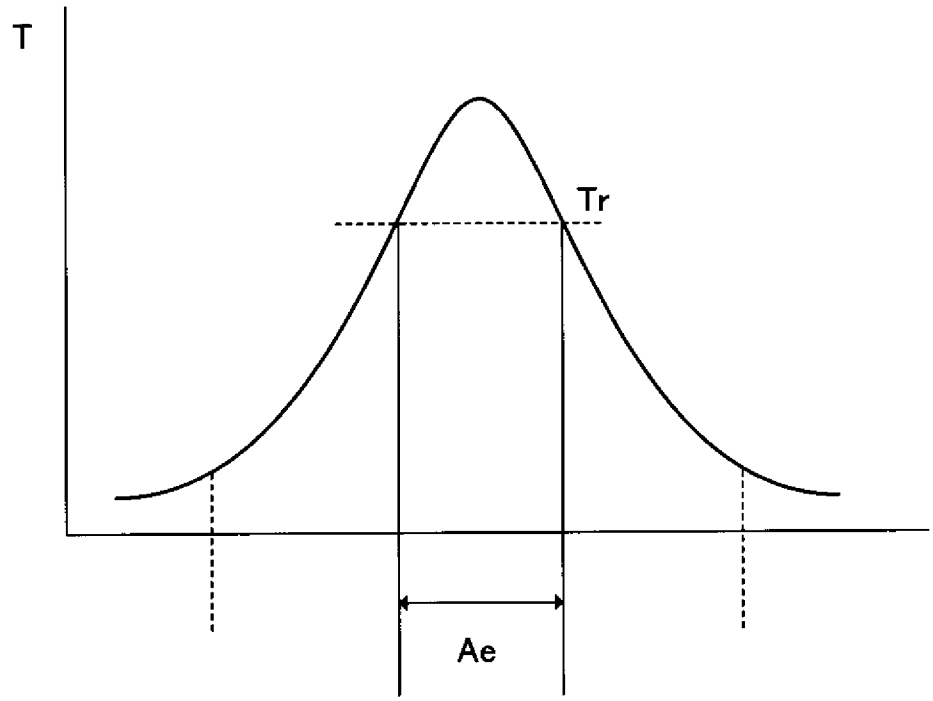
[請求項25] 請求項１８から請求項２４のいずれかに記載のモールドの製造方法により製造されたことを特徴とするモールド。

[請求項26] ピッチが１ｎｍ以上１μｍ以下の微細パターンの凹凸構造を有することを特徴とする請求項２５記載のモールド。

[図1]



[図2]



[図3]

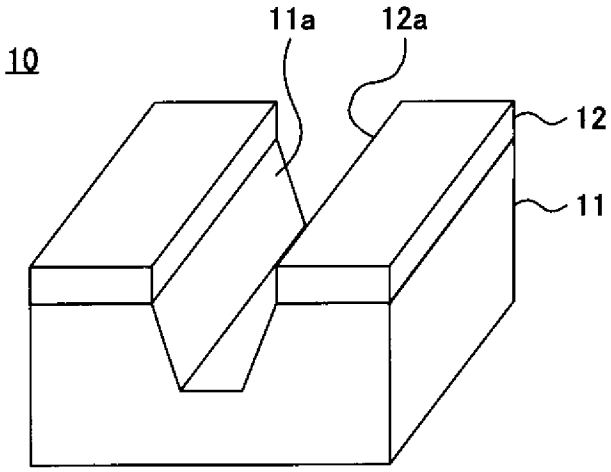


図3A

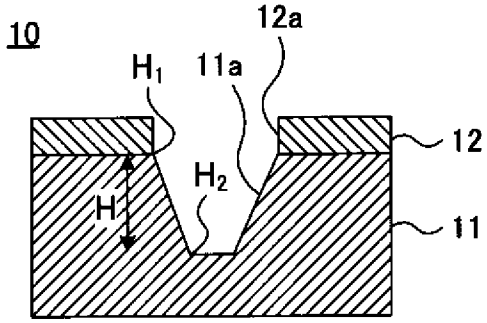


図3B

[図4]

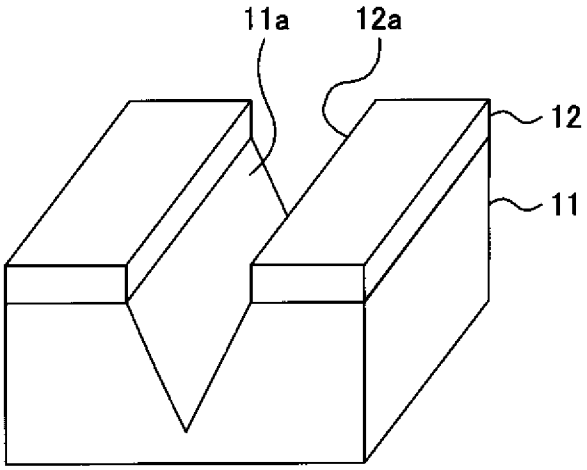


図4A

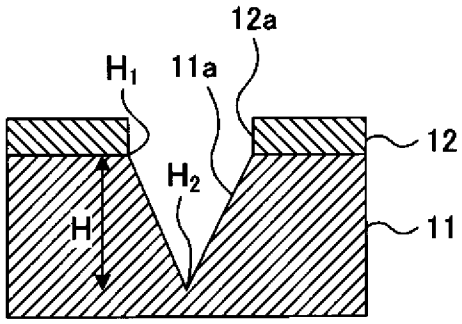


図4B

[図5]

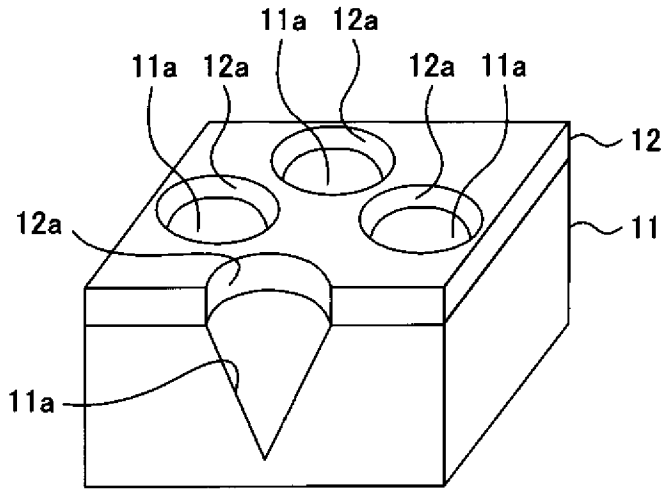


図5A

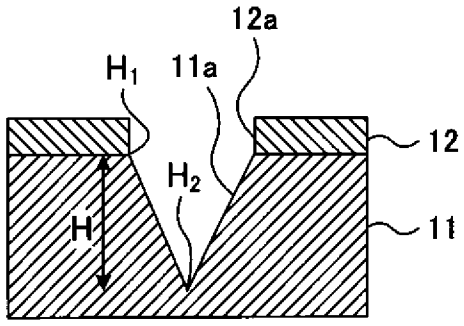


図5B

[図6]

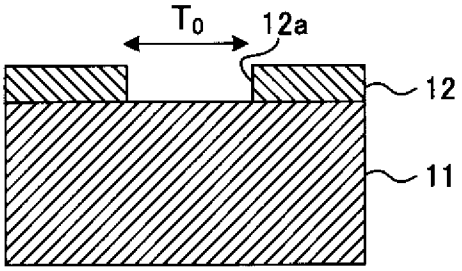


図6A

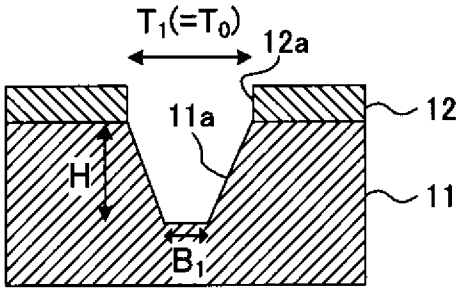


図6B

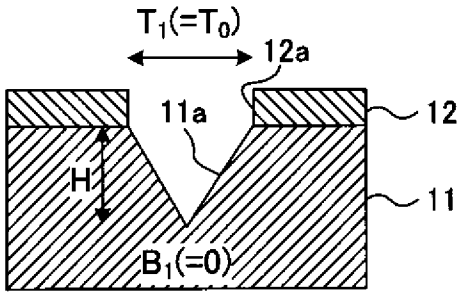


図6C

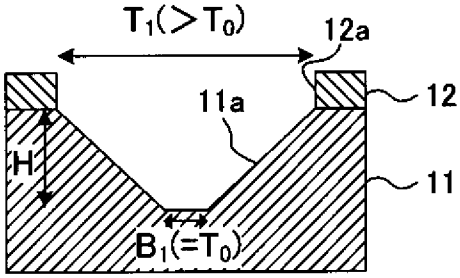
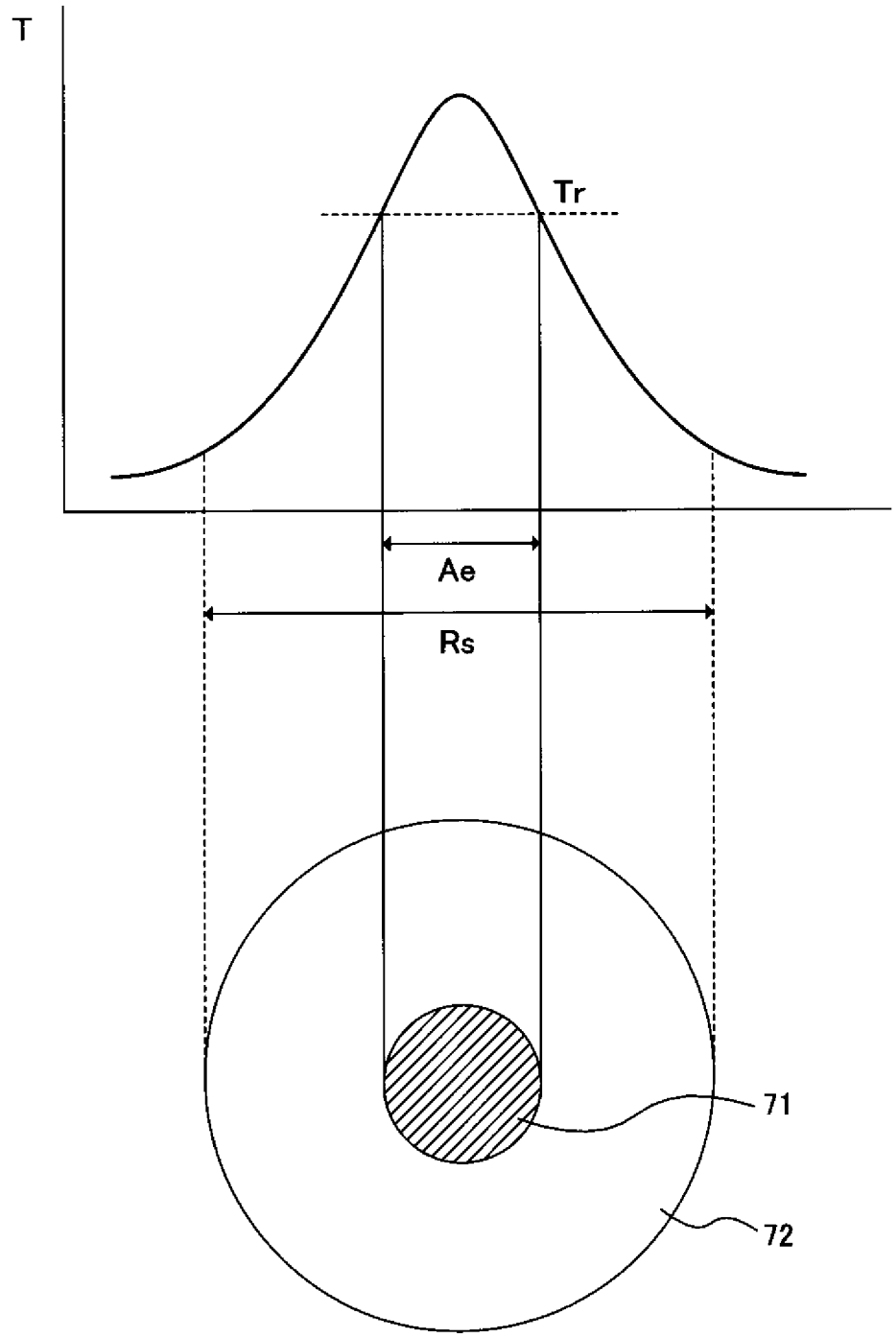


図6D

[図7]



[図8]

図8A

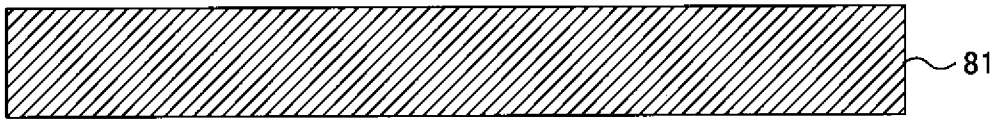


図8B

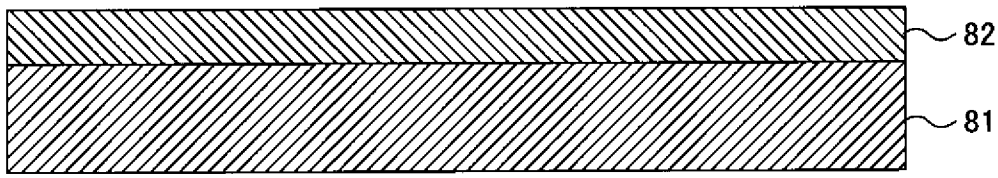


図8C

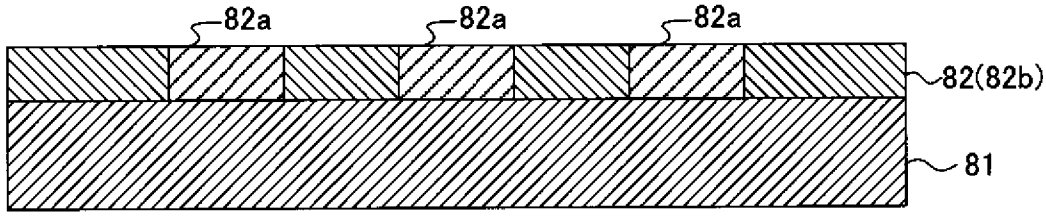


図8D

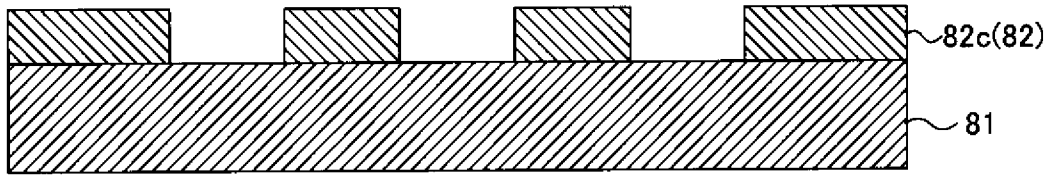


図8E

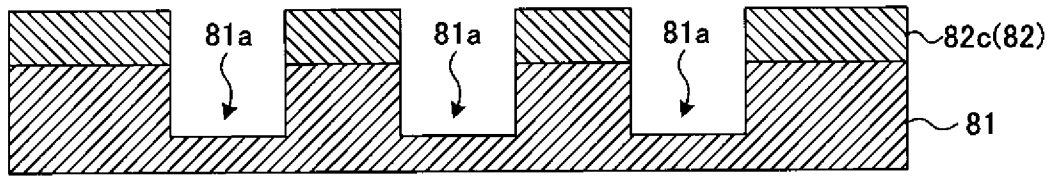
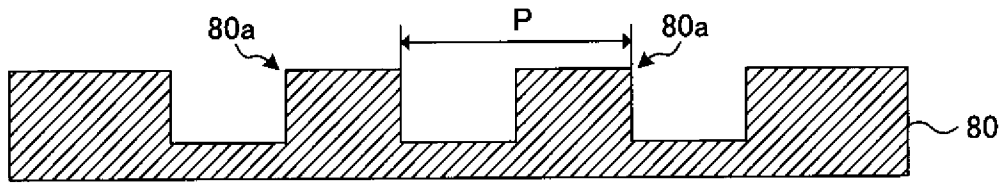


図8F



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *B29C33/38*(2006.01)i, *G03F7/40*(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)
G03F7/004, B29C33/38, G03F7/40, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2010/44400 A1 (Asahi Kasei Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims 1 to 33; paragraphs [0132] to [0254]; fig. 6, 7 & EP 2345932 A1 & CN 102187276 A & TW 201026638 A	1-26
X	WO 2011/02060 A1 (Hoya Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1 to 19; paragraphs [0210] to [0250] & SG 177531 A & CN 102472963 A & KR 10-2012-0044355 A	11-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 March, 2013 (01.03.13)	12 March, 2013 (12.03.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-100602 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), claims 1 to 13; paragraphs [0027] to [0054] & US 2005/0045587 A1 & EP 1513144 A2 & KR 10-2005-0021314 A & CN 1591630 A	11-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１４３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, G03F7/40(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004, B29C33/38, G03F7/40, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	WO 2010/44400 A1 (旭化成株式会社) 2010.04.22, [請求項 1]-[請求項 33], [0132]-[0254], [図 6], [図 7] & EP 2345932 A1 & CN 102187276 A & TW 201026638 A	1-26
X	WO 2011/02060 A1 (ＨＯＹＡ株式会社) 2011.01.06, [請求項 1]-[請求項 19], [0210]-[0250] & SG 177531 A & CN 102472963 A & KR 10-2012-0044355 A	11-12

☑　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 ０１．０３．２０１３	国際調査報告の発送日 １２．０３．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　2H　３７０９ 中村　博之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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
X	JP 2005-100602 A (松下電器産業株式会社) 2005.04.14, [請求項 1]-[請求項 13], [0027]-[0054] & US 2005/0045587 A1 & EP 1513144 A2 & KR 10-2005-0021314 A & CN 1591630 A	11-12