

(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2014-110368

(P2014-110368A)

(43) 公開日 平成26年6月12日(2014.6.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502D	3C081
<b>B29C 59/02 (2006.01)</b>	B29C 59/02 Z	4F209
<b>B81C 1/00 (2006.01)</b>	B81C 1/00	5F146

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-264991 (P2012-264991)  
 (22) 出願日 平成24年12月4日 (2012.12.4)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 薬師寺 隆  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 若松 哲史  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内  
 Fターム(参考) 3C081 AA18 CA37 DA43

最終頁に続く

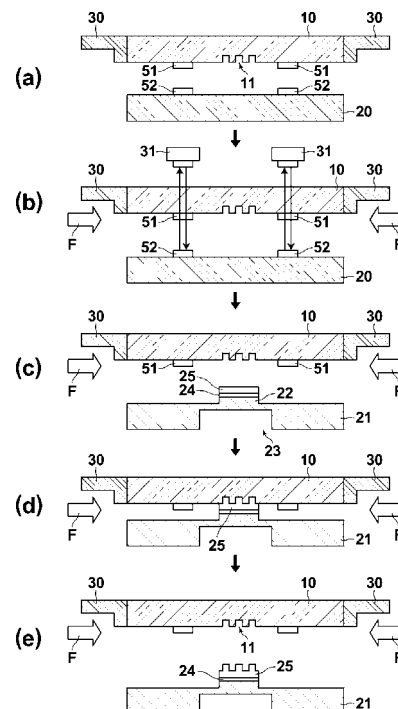
(54) 【発明の名称】 ナノインプリント方法およびそれを用いたパターン化基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 テンプレート等のパターン化基板の製造において、簡易な方法でパターン形状の再現性を向上させる。

【解決手段】 第1のずれ量評価マーク51aを含む第1のマーク51を有するモールド10、および、第2のずれ量評価マーク52aを含む第2のマーク52を有する参照基板20を用意する。第1および第2のずれ量評価マーク51a、52aは、互いに対をなし組み合わせられて互いの相対的な位置関係を表す。そして、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a、52aの相対的な位置関係に基づいて、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a、52aの組のそれぞれが、基準状態から目標ずれ状態となるようにモールド10を変形させ、上記組のそれぞれが目標ずれ状態に至った後その状態を維持したまま、加工対象基板21上に塗布されたレジスト25に上記凹凸パターン11を転写する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

微細な凹凸パターンと、第 1 のずれ量評価マークをそれぞれ含む複数の第 1 のマークとを有するモールド、および、第 1 のずれ量評価マークと対をなす第 2 のずれ量評価マークであって前記第 1 のずれ量評価マークと組み合わせられて該第 1 のずれ量評価マークとの相対的な位置関係を表す第 2 のずれ量評価マークを含む第 2 のマークを前記複数の第 1 のマークに対応する位置に複数有する参照基板を用意し、

前記複数の第 1 のマークおよび前記複数の第 2 のマークを対応させて前記モールドおよび前記参照基板を配置し、

対応する第 1 および第 2 のずれ量評価マークの相対的な位置関係に基づいて、対応する第 1 および第 2 のずれ量評価マークの組のそれぞれが、基準状態から所望のずれ量だけずれた状態である目標ずれ状態となるように、前記モールドを変形させ、

前記組のそれぞれが前記目標ずれ状態に至った後その状態を維持したまま、加工対象基板上に塗布されたレジストに前記凹凸パターンを転写することを特徴とするナノインプリント方法。

**【請求項 2】**

対をなす第 1 および第 2 のずれ量評価マークが、異なる 2 方向についての位置関係を表すものであることを特徴とする請求項 1 に記載のナノインプリント方法。

**【請求項 3】**

対をなす第 1 および第 2 のずれ量評価マークが、対をなすモアレ干渉用のマークの組合せであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノインプリント方法。

**【請求項 4】**

対をなす第 1 および第 2 のずれ量評価マークが、格子マークおよび該格子マーク上の位置を示す記号マークの組合せであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノインプリント方法。

**【請求項 5】**

対をなす第 1 および第 2 のずれ量評価マークが、目盛りマークおよび該目盛りマーク上の位置を示す記号マークの組合せであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノインプリント方法。

**【請求項 6】**

前記第 1 および第 2 のマークが、対をなす位置合わせ用のアライメントマークを含むことを特徴とする請求項 1 から 5 いずれかに記載のナノインプリント方法。

**【請求項 7】**

前記凹凸パターンを転写するときに、前記組のそれぞれが前記目標ずれ状態に至った時の雰囲気条件も維持することを特徴とする請求項 1 から 6 いずれかに記載のナノインプリント方法。

**【請求項 8】**

前記第 1 および第 2 のマークが金属材料から構成されることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれかに記載のナノインプリント方法。

**【請求項 9】**

ヘリウム雰囲気中で実施することを特徴とする請求項 1 から 8 いずれかに記載のナノインプリント方法。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 9 いずれかに記載のナノインプリント方法により凹凸パターンが転写されたレジスト膜を加工対象基板上に形成し、

前記レジスト膜をマスクとして前記加工対象基板をエッチングすることにより、前記レジスト膜に転写された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを前記加工対象基板上に形成することを特徴とするパターン化基板の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、微細な凹凸パターンを表面に有するモールドを用いたナノインプリント方法およびそれを用いたパターン化基板の製造方法に関するものである。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

半導体デバイスの微細化にともない、従来のフォトリソグラフィ（或いは電子線リソグラフィ）技術の露光装置およびマスクは高価になってきている。そこで、高解像の微細パターンを安価に形成することができるナノインプリントリソグラフィが注目されている。

## 【 0 0 0 3 】

半導体デバイスの中には、複雑なパターンを有する各層が積層されて、三次元的に複雑な回路パターンを有するものがある。したがって、その製造において歩留まりを向上させるためには、上下層間のパターンを位置合わせした際の重ね合わせ誤差（以下単に誤差とも言う。）を低減することが重要である。

## 【 0 0 0 4 】

そして近年では、半導体デバイスの製造に必要な層のリソグラフィを全てナノインプリントで実施するのではなく、パターンの複雑さ等に応じて層ごとに従来のフォトリソグラフィとナノインプリントを使い分けるミックス・アンド・マッチ方式を採用することも検討されている。一般的に、フォトリソグラフィで形成されるパターンには、フォトマスク（設計精度や歪みなど）および露光装置（ステージのアライメント精度、機械変形および光学系の設計精度など）等に起因する形状の歪みが生じることが多い。したがって、ミックス・アンド・マッチ方式によって、フォトリソグラフィでパターンが形成された下層上にナノインプリントでパターンを形成する場合には、下層のパターンと上層のパターンの全体的な位置関係を調整したのみでは、下層のパターン形状の歪みには対応できないため、アライメントマークから離れた領域のパターンについては十分に誤差を低減することができないという問題がある。

## 【 0 0 0 5 】

例えば上記誤差を低減する方法としては、特許文献 1 から 3 の方法が知られている。

## 【 0 0 0 6 】

具体的には特許文献 1 または 2 には、テンプレート（或いはモールド）内のパターンが所定の量だけ縮小または変形するようにテンプレートの側面部の一部または全部をアクチュエータで圧縮し、圧縮されて変形したテンプレートを基板上に塗布されたレジストに押し付けてパターンを転写する方法が開示されている。この方法によれば、テンプレートの実際のパターンが転写すべきパターンよりも大きい場合に、その実際のパターンを縮小する方向に補正することができるという点で誤差を低減することができる。

## 【 0 0 0 7 】

また、特許文献 3 には、フォトリソグラフィによって、基準となるパターン形状からずれ量をそれぞれ変更したパターン形状を有する複数のシリコン原盤を製造し、ナノインプリントによって、各シリコン原盤からガラス製のテンプレートをそれぞれ複製し、下層のパターン形状との関係で誤差が許容値以下となるテンプレートを上記テンプレートの中から選択し、当該選択したテンプレートで上記下層上にナノインプリントリソグラフィを実施する方法が開示されている。

## 【 0 0 0 8 】

特に、特許文献 3 の方法によれば、シリコン原盤からテンプレートを複製する工程を経るため、手間のかかるフォトリソグラフィ工程を何度も行う必要がなく、低コストでナノインプリントを実施することができる。さらに、下層のパターン形状の歪みに応じて、パターン形状がそれぞれ異なるテンプレートの中から適切なテンプレートを選択するため、上下層間のパターンの位置合わせを精度よく行うことができる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特表2008-504141号公報

【特許文献2】特開2012-160635号公報

【特許文献3】特開2011-258605号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、パターン形状の微細化に伴い高い精度の位置合わせが要求される昨今では、特許文献3の方法でも誤差を十分に低減することができない場合がある。

【0011】

具体的には、特許文献3の方法では、フォトリソグラフィによって複数のシリコン基板に、基準となるパターン形状からずれ量をそれぞれ変更したパターン形状をそれぞれ形成し、これらをシリコン原盤とする。しかし、シリコン原盤は石英原盤と比較して歪みが生じやすくかつ熱膨張係数が大きいため、例えば同じシリコン原盤からテンプレートを複製しても複製の際の保持方法や温度条件の違いによって、テンプレートに転写されるパターン形状がテンプレートごとに異なってしまう場合がある。したがって、パターン形状がそれぞれ異なるテンプレート群を製造するに際し、複数のシリコン原盤を使用したのではパターン形状の複製の精度や再現性を担保することは尚更難しい。仮に、特許文献3の方法でこのような影響を低減し、インプリント時の上下層間の誤差を許容値以下とすることが可能なテンプレートを安定的に供給するためには、厳しい温度管理機構や精密な基板保持機構を有する装置が必要となるが、これでは安価な複版テンプレートの提供が困難となる。

【0012】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、テンプレート等のパターン化基板の製造において、簡易な方法でパターン形状の複製の再現性を向上させることを可能とするナノインプリント方法およびパターン化基板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、本発明に係るナノインプリント方法は、

微細な凹凸パターンと、第1のずれ量評価マークをそれぞれ含む複数の第1のマークとを有するモールド、および、第1のずれ量評価マークと対をなす第2のずれ量評価マークであって第1のずれ量評価マークと組み合わせられて第1のずれ量評価マークとの相対的な位置関係を表す第2のずれ量評価マークを含む第2のマークを複数の第1のマークに対応する位置に複数有する参照基板を用意し、

複数の第1のマークおよび複数の第2のマークを対応させてモールドおよび参照基板を配置し、

対応する第1および第2のずれ量評価マークの相対的な位置関係に基づいて、対応する第1および第2のずれ量評価マークの組のそれぞれが、基準状態から所望のずれ量だけ離れた状態である目標ずれ状態となるように、モールドを変形させ、

上記組のそれぞれが目標ずれ状態に至った後その状態を維持したまま、加工対象基板上に塗布されたレジストに上記凹凸パターンを転写することを特徴とするものである。

【0014】

つまり本発明は、1つの参照基板を基準にして所定のずれ量を実現するようにモールドを変形させ、インプリントを行うものである。特に、そのずれ量を種々変更すれば、1つのモールドを使用してパターン形状がそれぞれ異なる複数のテンプレートを製造（複製）することが可能となる。

【0015】

そして、本発明に係るナノインプリント方法において、対をなす第1および第2のずれ量評価マークは、異なる2方向についての位置関係を表すものであることが好ましい。

【0016】

10

20

30

40

50

また、本発明に係るナノインプリント方法において、対をなす第1および第2のずれ量評価マークは、対をなすモアレ干渉用のマークの組合せであることが好ましく、或いは格子マークおよびこの格子マーク上の位置を示す記号マークの組合せであることが好ましく、或いは目盛りマークおよびこの目盛りマーク上の位置を示す記号マークの組合せであることが好ましい。

【0017】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、第1および第2のマークは、対をなす位置合わせ用のアライメントマークを含むことが好ましい。

【0018】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、凹凸パターンを転写するときに、上記組のそれぞれが目標ずれ状態に至った時の雰囲気条件も維持することが好ましい。

10

【0019】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、第1および第2のマークは金属材料から構成されることが好ましい。

【0020】

また、本発明に係るナノインプリント方法はヘリウム雰囲気中で実施することが好ましい。

【0021】

本発明に係るパターン化基板の製造方法は、

上記に記載のナノインプリント方法により凹凸パターンが転写されたレジスト膜を加工対象基板上に形成し、

20

レジスト膜をマスクとして加工対象基板をエッチングすることにより、レジスト膜に転写された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを加工対象基板上に形成することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係るナノインプリント方法およびパターン化基板の製造方法は、第1のずれ量評価マークを含む第1のマークを有するモールド、および、第2のずれ量評価マークを含む第2のマークを有する参照基板を用意し、対応する第1および第2のずれ量評価マークの相対的な位置関係に基づいて、対応する第1および第2のずれ量評価マークの組のそれぞれが、基準状態から所望のずれ量だけずれた状態である目標ずれ状態となるように、モールドを変形させ、上記組のそれぞれが目標ずれ状態に至った後その状態を維持したまま、加工対象基板上に塗布されたレジストに上記凹凸パターンを転写することを特徴とする。つまり、本発明は、1つの参照基板を基準にして所定のずれ量を実現するようにモールドを変形させ、インプリントを行うものであるから、例えばシリコン原盤を使用してもテンプレート同士のパターン形状がばらつくという問題が起こりにくい。つまり、テンプレート等のパターン化基板の製造において、パターン形状の再現性を向上させることが可能となる。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

40

【図1】実施形態のナノインプリント方法の工程を示す概略断面図である。

【図2】実施形態のナノインプリント方法の工程を示すフロー図である。

【図3】モールドまたは参照基板に設けられる位置ずれ評価用のマークを示す概略図である。

【図4】位置ずれ評価用のマークが重ね合わされたときの様子を示す概略図である。

【図5】ずれ量評価マークとしてのモアレ干渉用のマークを示す概略図である。

【図6】ずれ量評価マークの他の構成を示す概略図である。

【図7】マーク点数と識別可能なパターン形状との関係を示す概略図である。

【図8】マーク点数と識別可能なパターン形状との関係を示す概略図である。

【図9】位置ずれ評価用のマークの配置の例を示す概略図である。

50

【図10】変形前後のモールドのパターン形状を示す概略図である。

【図11】参照基板を基準にしてモールドに変形を加える様子を示す概略図である。

【図12】モールドの目標パターン形状の決定方法を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明するが、本発明はこれに限られるものではない。なお、視認しやすくするため、図面中の各構成要素の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。

【0025】

図1は、実施形態のナノインプリント方法の工程を示す概略断面図である。また図2は、実施形態のナノインプリント方法の工程を示すフロー図であり、図3は、本実施形態における位置ずれ評価用の第1および第2のマークを示す概念図である。

10

【0026】

図1および図2に示されるように、本実施形態のナノインプリント方法では、微細な凹凸パターン11と位置ずれ評価用の複数の第1のマーク51とを有するモールド10、および、位置ずれ評価用の複数の第2のマーク52を有する参照基板20を使用する。第1および第2のマーク51, 52は、モールド10および参照基板20が重ね合わされた際にこれらのマーク51, 52が対応する位置関係になるように、それぞれモールド10または参照基板20上に設けられている。第1のマーク51のそれぞれには第1のずれ量評価マーク51aが含まれており、第2のマーク52のそれぞれには第1のずれ量評価マーク51aと対をなす第2のずれ量評価マーク52aが含まれている。対をなす第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aは、例えば重ね合わさるように互いに組み合わされて、互いの相対的な位置関係を表す指標となる。対をなす第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aは、例えば本実施形態では図3に示されるように、対をなすモアレ干渉用のマークの組合せである。また本実施形態では、第1および第2のマーク51, 52はそれぞれ、対をなす位置合わせ用のアライメントマーク51b, 52bも含んでいる。

20

【0027】

本実施形態のナノインプリント方法では、上記のようなモールド10および参照基板20を使用して、まず、複数の第1のマーク51および複数の第2のマーク52を対応させてモールド10および参照基板20を配置し(図1aおよびSTEP1)、アライメントマーク51b, 52bを利用してモールド10および参照基板20の位置合わせを行う(STEP2)。そして、モールド10および参照基板20の位置合わせが完了したら、第1および第2のマーク51, 52が設けられているマーク位置ごとに、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aの相対的な位置関係を参照しながら、例えばアクチュエータ30によってモールド10に外力Fを及ぼしてモールド10を変形させていく(図1bおよびSTEP3)。

30

【0028】

ここで、マーク位置ごとに、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aの位置ずれが、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aの相対的な位置関係に基づいて、基準状態から所望のずれ量(目標ずれ量)に至ったか否かを評価する(STEP4からSTEP7)。例えば本実施形態では、STEP4において、各マーク位置でモアレ干渉ピークのずれ量  $X_1 \sim X_n$  が計測され、STEP5において、ずれ量  $X_1 \sim X_n$  に基づき、後述する関係式からモアレ干渉用マークのずれ量  $x_1 \sim x_n$  が算出される。そして、ずれ量  $x_1 \sim x_n$  と目標ずれ量が対比されて、それらの値が一致するか否かが評価される。評価された結果それらの値が一致していないと判断されれば、外力の付与条件を変更するSTEP3に戻ることになる。

40

【0029】

なお、基準状態とは、変化量や変化した状態を規定する際の基準となる状態を意味する。つまり、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aのずれ量に関して

50

は、基準状態とは、これらを位置合わせしたときにずれ量がないとされる状態を意味し、例えばモアレ干渉用のマークを利用した本実施形態では、モアレ干渉ピークのずれが生じていないとされる状態である。この「基準状態」という語は、個々のずれ量評価マーク51a, 52aやマーク51, 52について使用する他、複数のマーク全体についてもそれらのすべてについてずれ量がないとされる状態という意味で、さらにはモールドの凹凸パターンの形状については変形がないとされる状態という意味でも同様に使用する。マーク51, 52の観察は、例えば光学顕微鏡やカメラ等の観察手段31を用いて行う。

#### 【0030】

上記評価により、ずれ量評価マーク51a, 52aの位置ずれが目標ずれ量に至っていないと評価された場合には、外力Fを付与する条件を変更し、再度モールド10を変形させ、ずれ量評価マーク51a, 52aの位置ずれが目標ずれ量に至るまでこの工程を繰り返す。一方、対応する第1および第2のずれ量評価マーク51a, 52aの組のそれぞれが、目標ずれ量だけずれた状態である目標ずれ状態になったら、つまりすべての上記組が目標ずれ状態となり凹凸パターン11が目標とするパターン形状(目標パターン形状)になったら、参照基板20は搬出される(STEP8)。

10

#### 【0031】

その後、加工対象基板21を搬入し(図1cおよびSTEP9)、加工対象基板21上に塗布されたレジスト膜25に上記凹凸パターン11を押し付けおよび露光し(図1d)、モールド10をレジスト膜25から剥離して(図1e)、凹凸パターン11をレジスト膜25に転写する(STEP10)。

20

#### 【0032】

(モールド)

モールド10は、例えば石英基板上にフォトリソグラフィまたは電子線リソグラフィによって凹凸パターンを形成した石英モールドである。特に、図1bのように、モールド10を通してずれ量を計測する場合には、石英モールドが好ましい。しかしながら、例えば参照基板20を通してずれ量を計測する場合には、モールド10は透明である必要はない。このような場合にはシリコンや金属材料からなるモールドを使用することもできる。しかしながら、シリコンや金属材料は歪みが発生しやすく熱膨張係数が大きいいため、石英モールドを使用することが好ましい。

30

#### 【0033】

モールド10の凹凸パターンの形状は、特に限定されず、ナノインプリントの用途に応じて適宜選択される。例えば典型的なパターンとしてライン&スペースパターンである。そして、ライン&スペースパターンの凸部の長さ、凸部の幅、凸部同士の間隔および凹部底面からの凸部の高さ(凹部の深さ)は適宜設定される。例えば、凸部の幅は10~100nm、より好ましくは20~70nmであり、凸部同士の間隔は10~500nm、より好ましくは20~100nmであり、凸部の高さは10~500nm、より好ましくは30~100nmである。また、凹凸パターンを構成する凸部の形状は、その他、矩形、円および楕円等の断面を有するドットが配列したような形状でもよい。

#### 【0034】

(離型剤)

本発明では、レジストとモールド10との離型性を向上させるためにモールド10の表面に離型処理を行うことが好ましい。離型処理に使用する離型剤としては、フッ素系のシランカップリング剤として、ダイキン工業株式会社製のオプツール(登録商標)DSXや、住友スリーエム株式会社製のNovac(登録商標)EGC-1720等、が挙げられる。

40

#### 【0035】

この他にも、公知のフッ素系樹脂、炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、フッ素系シランカップリング剤などが使用できる。

#### 【0036】

例えばフッ素系樹脂としては、PTFA(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テ

50

トラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、ETFE(テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体)などが挙げられる。

【0037】

例えば炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸およびオレイン酸等のカルボン酸類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類、リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類、ステアリルアルコールおよびオレイルアルコール等のアルコール類、ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類、ステアリルアミン等のアミン類などが挙げられる。

【0038】

例えばフッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

【0039】

例えばパーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ-n-プロピレンオキシド重合体( $CF_2CF_2CF_2O$ )<sub>n</sub>、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体( $CF(CF_3)CF_2O$ )<sub>n</sub>またはこれらの共重合体等である。ここで、添え字のnは重合度を表す。

【0040】

例えばフッ素系シランカップリング剤としては、分子中に少なくとも1個、好ましくは1~10個のアルコキシシラン基、クロロシラン基を有するものであり、分子量200~10,000のものが好ましい。例えば、アルコキシシラン基としては、-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基、-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基が挙げられ、クロロシラン基としては、-Si(Cl)<sub>3</sub>基などが挙げられる。具体的には、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラ-ヒドロデシルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルジメチルクロロシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラ-ヒドロオクチルトリエトキシシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラ-ヒドロオクチルトリメトキシシランなどの化合物である。

【0041】

(参照基板)

参照基板20は、凹凸パターン11の形状の基準状態からの変形量を計測するための物差しとして機能する。複数の第2のマーク52は、凹凸パターン11の基準状態における複数の第1のマーク51に設計上対応する参照基板20上の位置に設けられる。参照基板20の材料、形状および構造は特に限定されない。しかしながら、形状の安定性に優れた石英を使用することが好ましい。モールド10と参照基板20を近接させる際の間隔は、100μm以下であることが好ましく、10μm以下であることがより好ましく、1μm以下であることが特に好ましい。モールド10と参照基板20の間隔が狭いほどずれ量の評価精度が向上するからである。また、モールド10と参照基板20を近接させる際のこれらの平行度誤差は、0.02度以下であることが好ましく、0.002度以下であることがより好ましく、0.0002度以下であることが特に好ましい。モールド10と参照基板20の間隔が狭い場合に、これらの平行度誤差が小さくないとこれらが接触し破損する恐れがあるからである。

【0042】

(位置ずれ評価用のマーク)

位置ずれ評価用の第1および第2のマーク51,52は、凹凸パターン11の形状の基準状態からの変形量を計測するための指標である。第1および第2のマーク51,52は、例えば蒸着法等のマークを形成する公知の方法を採用することができる。また、視認性向上の観点から、第1および第2のマーク51,52は金属材料から構成されることが好ましい。また、観察光を入射する側(観察手段31側)のマークについては、光の透過性を高めるため、マーク部のみ金属膜が残るようにすることが好ましい(図3の左側マーク

10

20

30

40

50



51)。一方、観察光を反射する側（観察手段31から遠い側）のマークについては、反射光強度を高めるため、金属膜の地から金属膜を除去してこの除去された部分をマークとすることが好ましい（図3の右側マーク52）。ただし、参照基板全面を金属膜で被覆すると、膜応力による歪みが発生する可能性があるため、マークの周辺領域のみを金属膜の地にして、マークの視認性に影響が少ない領域の金属膜は除去することが好ましい。金属膜の厚さは、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることが特に好ましい。

【0043】

第1および第2のマーク51, 52は、実際に上記変形量を計測するための手段として、マーク位置ごとのパターン形状の変形量（ずれ量）を示すずれ量評価マーク51a, 52aを含む。本実施形態においては、例えば対をなすモアレ干渉用のマークである。図4は、第1および第2のマークが重ね合わされたときの様子を示す概略図である。具体的には、図4の左図は、第1および第2のマーク51, 52が、ずれのない基準状態にある様子を示し、図4の右図は、第1のマーク51が第2のマーク52に対して相対的にx方向（例えば図4における左右方向）にずれ量  $x$  およびy方向（例えば図4における上下方向）にずれ量  $y$  だけずれた状態を示している。図4の右図のようにずれ量に応じて干渉縞が生じることが分かる。本実施形態では、異なる2方向のずれ量を効率よく計測することができるように、モアレ干渉用のマークがx軸用およびy軸用に2つ設けられている。なお、上記異なる2方向は直交している必要はない。

【0044】

モアレ干渉用のマークを利用する場合には、具体的なずれ量  $x$  および  $y$  は以下のようにして求められる。図5は、ずれ量評価マークとしてのモアレ干渉用のマークを示す概略図である。例えば図5の左上図および右上図がモールド10に設けられたずれ量評価マーク51a、図5の左真ん中および右真ん中の図が参照基板20に設けられたずれ量評価マーク52aを表す。ずれ量評価マーク51aには、ピッチの異なるラインの配列が上下に並んでおり、ずれ量評価マーク52aには、そのラインの配列が上記とは逆の並びで上下に並んでいる。なお、ラインの配列のそれぞれのピッチを  $p_1$  および  $p_2$  とする。そして、左下図は左上図および左真ん中の図を重ね合わせた様子を示し、右下図は右上図および右真ん中の図を重ね合わせた様子を示す。このとき、右上図および右真ん中の図はずれ量  $x$ （または  $y$ ）だけずれているから、右下図では干渉縞のピークがずれる。干渉縞のピークのずれ量を  $X$ （または  $Y$ ）とすると、 $X$ （または  $Y$ ）は下記式1で求められる。

【0045】

【数1】

$$\Delta X = \frac{2p_2}{p_2 - p_1} \Delta x$$

$$\Delta Y = \frac{2p_2}{p_2 - p_1} \Delta y$$

式1

【0046】

したがって、測長機能のある観察手段（例えば観察視野内に測長目盛りのある光学顕微鏡や、測長目盛りのある映像表示手段に接続されたカメラ等）によって、 $X$ （または  $Y$ ）を計測することで、ずれ量  $x$ （または  $y$ ）を算出することができる。

【0047】

なお、ずれ量評価マーク51a, 52aに関して、上記ではモアレ干渉用のマークを利用した場合について説明したが、本発明におけるずれ量評価マークは、凹凸パターン11の形状の基準状態からの変形量を計測することができるマークであれば、特に限定されない。例えば、図6は、ずれ量評価マークの他の構成を示す概略図である。具体的には、図6aは、目盛りの付いた格子マーク53aとこの格子マーク53a上の位置を示す記号マ

10

20

30

40

50

ーク53bの組合せ53を示す。一方、図6bは、目盛りマーク54aおよびこの目盛りマーク54a上の位置を示す記号マーク54bの組合せ54を示す。上記組合せ53の場合には、1つの組合せで異なる2方向のずれ量を効率よく計測することができる。なお、上記組合せ54をx軸用およびy軸用に2つ設けることにより、上記組合せ54においても同様に異なる2方向のずれ量を効率よく計測することができる。また、記号マーク53b, 54bは、図示した形状のものに限らず、例えば矢印等の他の記号であってもよい。

#### 【0048】

位置ずれ評価用の第1および第2のマークの組合せ(つまりマーク位置)の個数は、凹凸パターン11の変形量を計測するために、少なくとも2つあればよい。例えば凹凸パターン11の形状が外力Fによる圧縮に応じて全体的に均等に縮小するような場合には、2つのマーク位置の距離により縮小の程度を把握することが可能だからである。当然ながら、より複雑な変形を目標とする場合には、凹凸パターン11の変形量を精度よく計測するためにより多くのマーク位置を設定することが好ましい。マーク位置の個数は、8個以上であることが好ましく、16個以上であることがより好ましく、40個以上であることが特に好ましい。例えば、図7および図8は、マーク点数と識別可能なパターン形状との関係を示す概略図である。図7に示されるように、4ヶ所のマーク位置では、形状12dおよび12eをそれぞれ識別することができる。その一方で、4ヶ所のマーク位置では、形状12a、12bおよび12cを識別することができない。そこで、形状12a、12bおよび12cを識別するためには、例えば8ヶ所のマーク位置を設定すればよい。しかし、8ヶ所のマーク位置を設定しても、例えば図8に示すような形状13aおよび13bをそれぞれ識別することはできない。そこで、形状13aおよび13bを識別するためには、例えば16ヶ所のマーク位置を設定すればよい。

10

20

#### 【0049】

第1および第2のマーク51, 52によるマーク位置は、パターンの変形を精度よく計測するため凹凸パターン11の周囲に均等に配置することが好ましい。例えば図9aは、凹凸パターン11の周囲に均等に8ヶ所のマーク位置が設定された様子を示し、図9bは、凹凸パターン11の周囲に均等に16ヶ所のマーク位置が設定された様子を示す。また、図9cは、凹凸パターン11の周囲に均等に8ヶ所のマーク位置が設定され、さらにその周りに均等に16ヶ所のマーク位置が設定された様子を示す。

30

#### 【0050】

また、第1および第2のマークがアライメントマークを含む場合には、ずれ量の評価を行う前の初期位置への位置合わせが容易となる。さらに、アライメントマークとずれ量評価マークを同時に観察することができるため、位置合わせとずれ量の評価を同時にすることができるという利点もある。

#### 【0051】

(外力付与方法)

外力Fを付与方法は、例えば特許文献1および2に示されたような方法、すなわちモールド10の凹凸パターン11が所定の量だけ縮小または所定の形状に変形するようにモールド10の側面部の一部または全部をアクチュエータ30で圧縮する方法を採用することができる。例えば、図10aに示すようなモールド10を考える。図10aのモールド10には、図10bに示すようなパターンが形成されており、その周囲に8個の第1のマークM1~M8が設けられている。このようなモールド10を用いて図10cに示されるように、パターンの左辺と右辺の真ん中がそれぞれ中央に向かって湾曲しかつ上下方向に均等に縮小したパターンをレジストに転写したい場合には、例えば以下のように外力を与える。第1のマークM1~M8のそれぞれを第2のマークR1~R8のそれぞれに対応させて(つまり、MiをRiに対応させる。i=1、・・・、8である。)位置合わせをした後、Riに対するMiのずれ量 $\delta_i$ を参照しながら、アクチュエータ30によってモールド10の側面を圧縮する。この際、図11に示されるように、パターンの左辺と右辺に対応するモールド部分にはその真ん中のみ外力Fを付与し、パターンの上辺と下辺に対応するモールド部分には均等に外力Fを付与する。そして、ずれ量 $\delta_i$ が所望の値に

40

50

なった時点で外力Fの増加を止めその時の外力Fの強度を維持する。上記の作業をすべてのiについて行うことにより、モールド10の所望の変形が完了する。

#### 【0052】

(ずれ量の設定)

ずれ量は、ナノインプリントすべきパターンに応じてマーク位置ごとに予め設定される。特に、取扱いが容易になることから、本実施形態のようにx軸方向およびy軸方向に分けてx軸成分のずれ量  $x$  およびy軸成分のずれ量  $y$  をそれぞれ設定することが好ましい。

#### 【0053】

また、半導体デバイスの製造のようにナノインプリントを行う基板(図12のシリコンウェハ)に既に複数のパターン40a~40lおよび41a~41lが形成されており、これら複数のパターン40a~40lおよび41a~41lは本来同じ形状を有するべきものであるがそれぞれ異なる歪みを有している場合には、例えば以下のようにしてパターンの目標パターン形状(第1および第2のマークの目標ずれ状態)を決定することが好ましい。まず、この複数のパターン40a~40lおよび41a~41lそれぞれの倍率および変形の程度を基準に、複数のパターン40a~40lおよび41a~41lの平均形状(共通成分)を算出する。一方、複数のパターン40a~40lおよび41a~41lのそれぞれについて、個々のパターン特有のずれ量の固有成分として上記平均形状からのずれ量を算出し、当該固有成分の例えば3分を考慮して必要な拡大倍率を決定する。そして、上記平均形状を上記拡大倍率で拡大した形状をパターンの目標パターン形状とする。上記の方法で得られた目標パターン形状を使用することで、複数のパターン40a~40lおよび41a~41lの全体に対して、インプリント時の上下層間の誤差を許容値以下とすることが可能なテンプレートが製造可能となる。なお、上記の説明では、複数のウェハ間で平均形状を算出したが、例えば単一のウェハ内のみで平均形状を算出してもよいし、処理バッチ間にわたって平均形状を算出してもよい。

#### 【0054】

(加工対象基板)

シリコンモールドに対しては、レジストへの露光を可能とするために石英基板が好ましい。石英基板は、光透過性を有し、厚みが0.3mm以上であれば、特に制限されることなく、目的に応じて適宜選択される。例えば、石英基板表面をシランカップリング剤で被覆したものや、石英基板上にCr、W、Ti、Ni、Ag、Pt、Auなどからなる金属層を積層したものや、石英基板上にCrO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>などからなる金属酸化膜層を積層したものや、前記積層体の表面をシランカップリング剤で被覆したもの、などが挙げられる。金属層または金属酸化膜層の厚さは、通常30nm以下、好ましくは20nm以下にする。30nmを超えるとUV透過性が低下し、レジストの硬化不良が起こりやすいためである。

#### 【0055】

また、上記「光透過性を有する」とは、具体的には、基板にレジスト膜が形成される一方の面から出射するように、基板の他方の面から光を入射した場合に、レジスト膜が十分に硬化することを意味しており、少なくとも、上記他方の面から上記一方の面へ波長200nm以上の光の透過率が5%以上であることを意味する。

#### 【0056】

石英基板の厚さは、通常0.3mm以上が好ましい。0.3mm以下では、ハンドリングやインプリント中の押圧で破損しやすい。

#### 【0057】

一方、石英モールドに対する加工対象基板は、その形状、構造、大きさ、材質等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。形状としては、例えば、情報記録媒体である場合には、円板状である。構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。材質としては、基板材料として公知のものの中から、適宜選択することができ、例えば、シリコン、ニッケル、アルミニウム、ガラス、樹脂、などが

10

20

30

40

50

挙げられる。これらの基板材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記基板は、適宜合成したものであってもよいし、市販品を使用してもよい。また、表面をシランカップリング剤で被覆したものでよい。基板の厚さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.05mm以上が好ましく、0.1mm以上がより好ましい。基板の厚さが0.05mm未満であると、レジストとモールドとの密着時に基板側に撓みが発生し、均一な密着状態を確保できない可能性がある。

【0058】

さらに、本発明では、台地形状を有するメサ型構造のモールドおよび/または加工対象基板を使用することもできる。この場合には、パターン領域はメサ型構造のメサ部22上に転写される(例えば図1c)。また、本発明では、裏面に掘り込みを有するモールドおよび/または加工対象基板を使用することもできる。本実施形態では加工対象基板21が掘り込み23を有している。

10

【0059】

(レジスト)

レジストは、特に制限されるものではないが、本実施形態では例えば重合性化合物に、光重合開始剤(2質量%程度)、フッ素モノマー(0.1~1質量%)を加えて調製された材料を用いることができる。

【0060】

また、必要に応じて酸化防止剤(1質量%程度)を添加することもできる。上記の手順により作成した材料は波長360nmの紫外光により硬化することができる。溶解性の悪いものについては少量のアセトンまたは酢酸エチルを加えて溶解させた後、溶媒を留去することが好ましい。

20

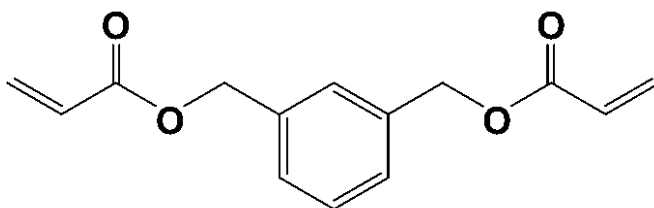
【0061】

上記重合性化合物としては、ベンジルアクリレート(ビスコート(登録商標) #160 : 大阪有機化学株式会社製)、エチルカルビトールアクリレート(ビスコート(登録商標) #190 : 大阪有機化学株式会社製)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(アロニックス(登録商標) M-220 : 東亜合成株式会社製)、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート(アロニックス(登録商標) M-310 : 東亜合成株式会社製)等の他、下記構造式1で表される化合物A等を挙げることができる。

構造式1 :

30

【化1】



【0062】

また、上記重合開始剤としては、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン(IRGACURE(登録商標) 379 : 豊通ケミプラス株式会社製)等のアルキルフェノン系光重合開始剤を挙げることができる。

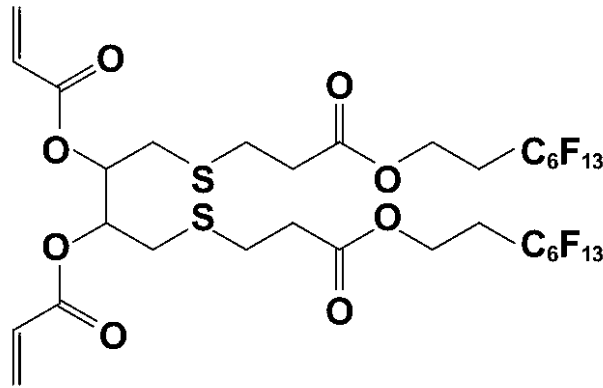
40

【0063】

また、上記フッ素モノマーとしては、下記構造式2で表される化合物B等を挙げることができる。

構造式2 :

## 【化 2】



10

## 【0064】

なお、図1に示されるように、レジスト25と加工対象基板21との密着を向上させるために密着層24を設けることが好ましい。

## 【0065】

(インプリント工程)

モールド10とレジスト25を接触させる前に、モールド10と基板21間の雰囲気を減圧または真空雰囲気にする事で残留気体を低減することが好ましい。ただし、高真空雰囲気下では硬化前の硬化性樹脂が揮発し、均一な膜厚を維持することが困難となる可能性はある。そこで、好ましくはモールド10と基板21間の雰囲気を、He雰囲気または減圧He雰囲気にする事で残留気体を低減することがより好ましい。Heは石英基板を透過するため、取り込まれた残留気体(He)は徐々に減少する。Heの透過には時間を要するため減圧He雰囲気とすることがより好ましい。減圧雰囲気は、1~90kPaであることが好ましく、1~10kPaが特に好ましい。

20

## 【0066】

なお、本発明では、凹凸パターンを転写するとき、対応する第1および第2のずれ量評価マークの組のそれぞれが目標ずれ状態に至った時の雰囲気条件も維持することが好ましい。上記組のそれぞれが目標ずれ状態に至った後に、雰囲気条件が変化すると、モールド10が膨張或いは縮小することで、モールド10の変形状態が変化してしまうためである。なお、雰囲気条件は、雰囲気による気圧および温度が少なくとも維持されていればよい。

30

## 【0067】

モールドと、レジストを塗布した基板は所定の相対位置関係となるように両者を位置合わせした後に接触させる。位置合わせにはアライメントマークを用いることが好ましい。アライメントマークは光学顕微鏡やモアレ干渉法等で検出可能な凹凸パターンで形成される。位置合わせ精度は好ましくは10μm以下、より好ましくは1μm以下、更に好ましくは100nm以下である。

## 【0068】

モールド10の押し付け圧は、100kPa以上、10MPa以下の範囲で行う。圧力が大きい方が、モールド10と基板2の表面形状を互いに倣わせることが容易であり、レジストの流動が促進される。さらに、圧力が大きい場合には、残留気体の除去、圧縮、残留気体のレジストへの溶解、石英基板中のHeの透過も促進し、レジストパターンの品質向上に繋がる。しかし、加圧力が強すぎるとモールド10接触時に異物を噛みこんだ際にモールド10および基板を破損する可能性がある。よって、モールド10の押し付け圧は、100kPa~5MPaであることが好ましく、100kPa~1MPaであることが特に好ましい。100kPa以上としたのは、大気中でインプリントを行う際、モールド10と基板間が液体で満たされている場合、モールド10と基板間が大気圧(約101kPa)で加圧されているためである。

40

## 【0069】

50

モールド10を押し付けてレジスト膜を形成した後、レジストに含まれる重合開始剤に合わせた波長を含む光で露光し、レジストを硬化させる。硬化後に離型する方法としては、例えば、モールド10または基板のどちらかの裏面または外縁部を保持し、他方の基板またはモールドの裏面または外縁部を保持した状態で、外縁の保持部もしくは裏面の保持部を押圧と反対方向に相対移動させる方法が挙げられる。

【0070】

以上のように、本発明は、1つの参照基板を基準にして所定のずれ量を実現するようにモールドを変形させ、インプリントを行うものであるから、テンプレート同士でパターン形状がばらつくという問題が起こりにくい。この結果、テンプレート等のパターン化基板の製造において、簡易な方法でパターン形状の再現性を向上させることが可能となる。特に、そのずれ量を種々変更すれば、1つのモールドを使用してパターン形状がそれぞれ異なる複数のテンプレートを複製することが可能となる。

10

【0071】

「パターン化基板の製造方法」

次に、パターン化基板（モールドの複版としてのテンプレート）の製造方法の実施形態について説明する。本実施形態では、前述したナノインプリント方法を用いてモールド10の複版が製造される。

【0072】

まず、上記のナノインプリント方法を用いて、パターン転写されたレジスト膜を加工対象基板の一方の面に形成する。次に、パターン転写されたレジスト膜をマスクにして、ドライエッチングを行い、レジスト膜に形成された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを加工対象基板上に形成して、所定のパターンを有する基板を得る。

20

【0073】

ドライエッチングとしては、加工対象基板に凹凸パターンを形成できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イオンミリング法、反応性イオンエッチング（RIE）、スパッタエッチング、などが挙げられる。これらの中でも、イオンミリング法、RIEが特に好ましい。

【0074】

イオンミリング法は、イオンビームエッチングとも言われ、イオン源にArなどの不活性ガスを導入し、イオンを生成する。これを、グリッドを通して加速させ、試料基板に衝突させてエッチングするものである。イオン源としては、カウフマン型、高周波型、電子衝撃型、デュオプラズマトロン型、フリーマン型、ECR（電子サイクロトロン共鳴）型などが挙げられる。

30

【0075】

イオンミリング法におけるプロセスガスとしては、Arガス、RIEのエッチャントとしては、フッ素系ガスや塩素系ガスを用いることができる。

【0076】

以上のように、本発明のパターン化基板の製造方法よれば、パターン形状の再現性を向上させることが可能なナノインプリントによって凹凸パターンをレジスト膜に転写しているから、パターン化基板の製造においてパターン形状の再現性を向上させることが可能となる。

40

【符号の説明】

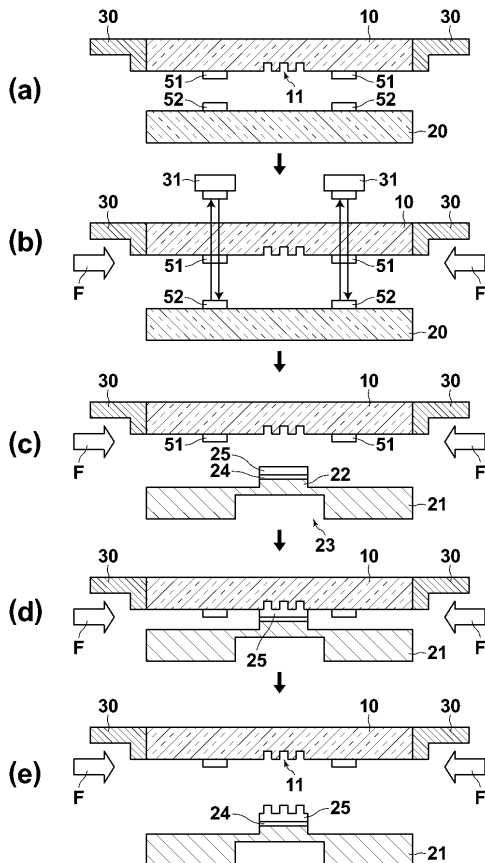
【0077】

- 10 モールド
- 11 凹凸パターン
- 20 参照基板
- 21 加工対象基板
- 25 レジスト膜
- 30 アクチュエータ
- 31 観察手段

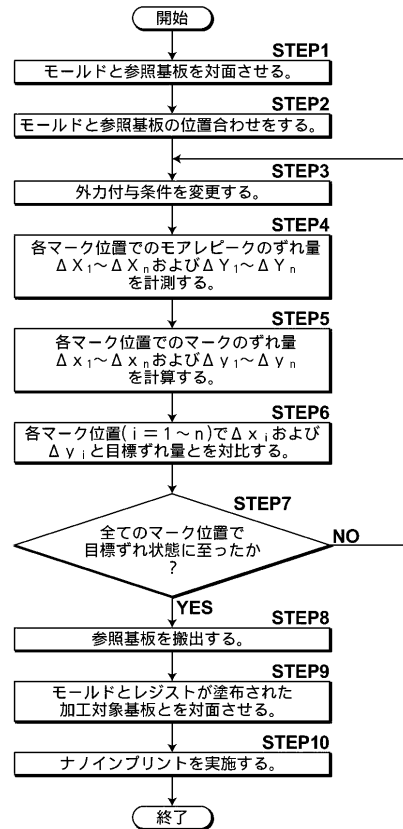
50

- 5 1 位置ずれ評価用の第 1 のマーク
- 5 1 a 第 1 のずれ量評価マーク
- 5 1 b アライメントマーク
- 5 2 位置ずれ評価用の第 2 のマーク
- 5 2 a 第 2 のずれ量評価マーク
- 5 2 b アライメントマーク
- F 外力

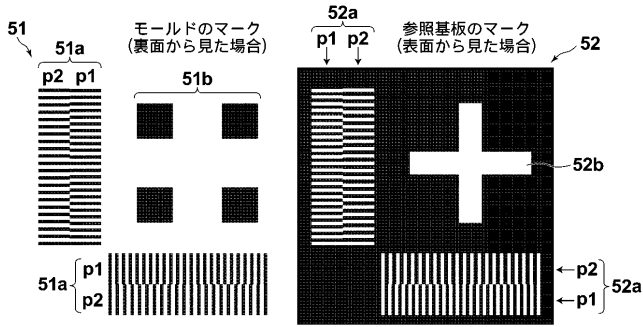
【 図 1 】



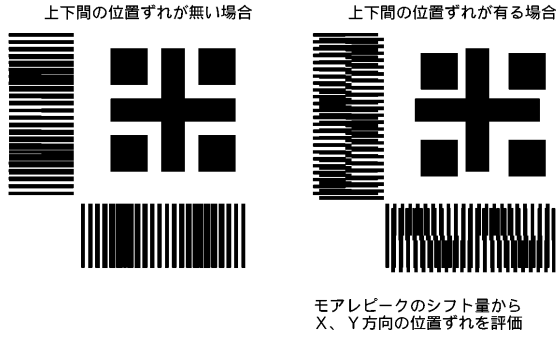
【 図 2 】



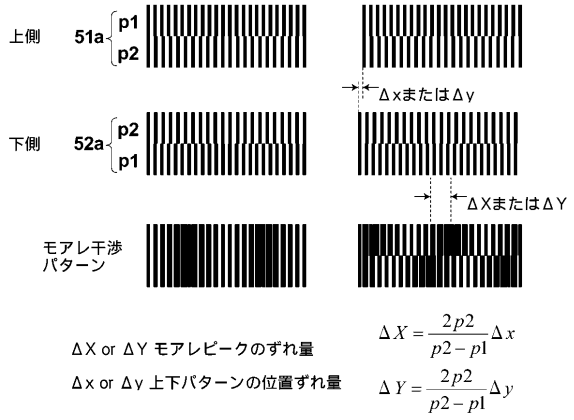
【 図 3 】



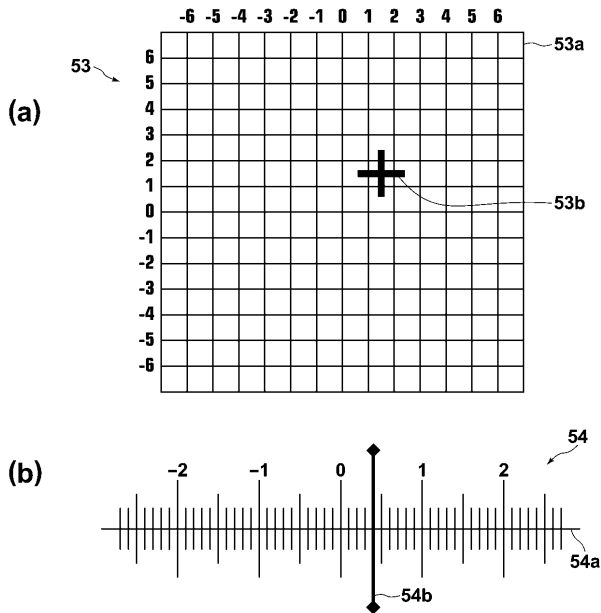
【 図 4 】



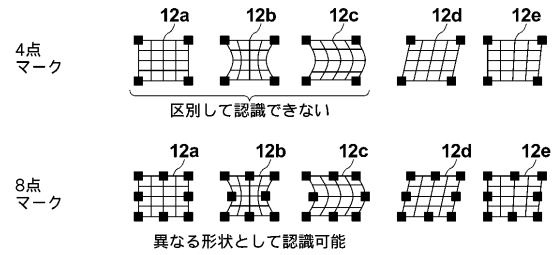
【 図 5 】



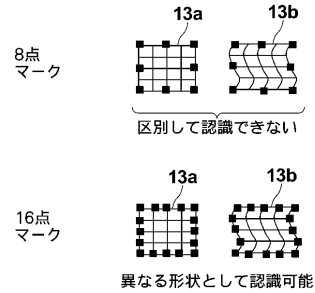
【 図 6 】



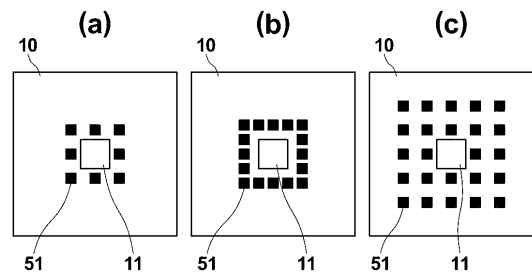
【 図 7 】



【 図 8 】

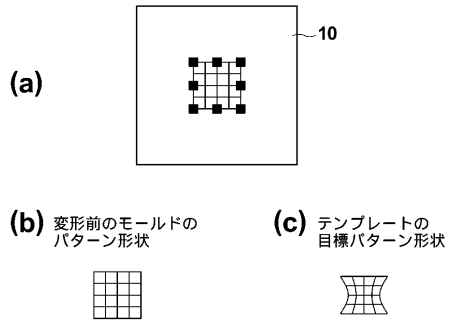


【 図 9 】

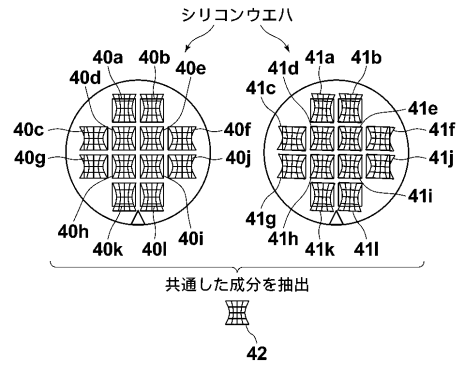




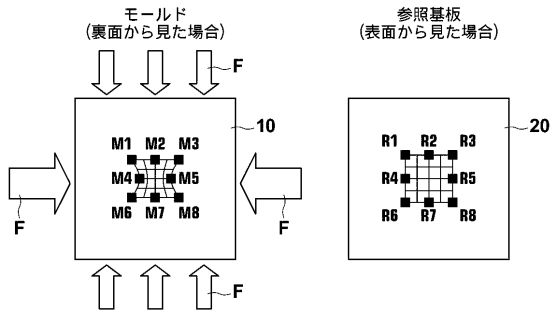
【図 10】



【図 12】



【図 11】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F209 AA44 AF01 AG05 AH33 AJ02 AJ06 AM26 AM32 AR07 PA02  
PB01 PC01 PC05 PN09 PN13 PN20 PQ11  
5F146 AA31 EA02 EA07 ED01 FA17