

(21) 申請案號：105103202

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 02 日

(51) Int. Cl. : *H01L21/027 (2006.01)**B29C59/02 (2006.01)**B29L11/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/02/10 日本

2015-024186

(71) 申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：大津曉彦 OHTSU, AKIHIKO (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 39 頁

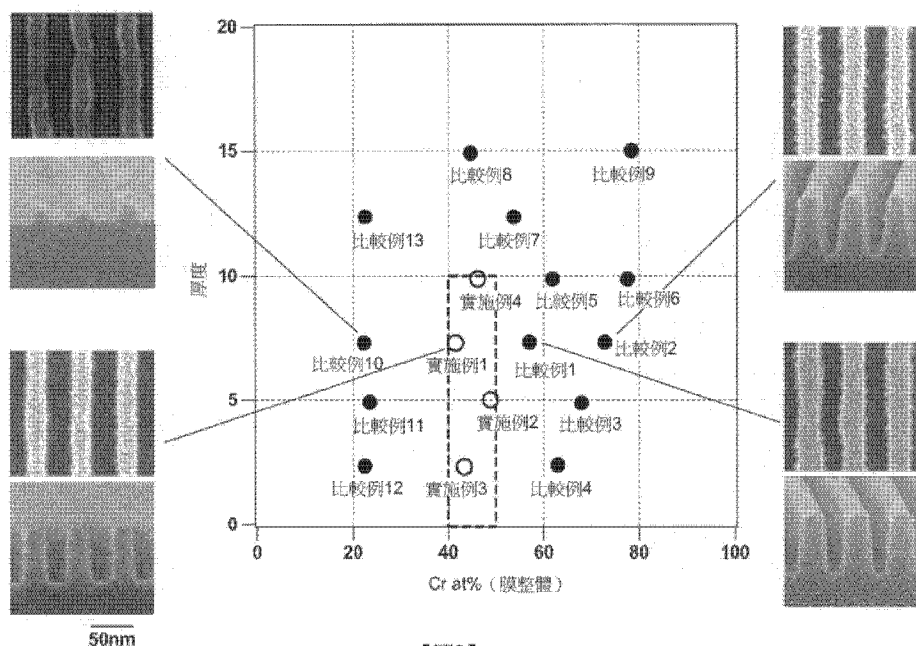
(54) 名稱

帶圖案形成單幕用薄膜層的基體及圖案化基體的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種可藉由乾式蝕刻而於基體的表面形成高加工精度的凹凸圖案的帶圖案形成單幕用薄膜層的基體以及使用該帶圖案形成單幕用薄膜層的基體的圖案化基體的製造方法。本發明的帶圖案形成單幕用薄膜層的基體 1 包括包含矽或矽系化合物的基體 40 以及薄膜層 50，所述薄膜層 50 設置於基體 40 的表面，且藉由使用氧及氯的混合氣體的電漿的蝕刻處理而得以圖案化，從而用作圖案形成用單幕，其中將薄膜層 50 設為包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物且具有 10 nm 以下的厚度者。

指定代表圖：



【圖8】



申請日: 105. 2. 2.

201640562

【發明摘要】

IPC分類: H01L 21/027 (2006.1)
B29C 59/02 (2006.1)
B29L 11/00 (2006.1)

【中文發明名稱】帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體及圖案化基體的製造方法

【中文】

本發明提供一種可藉由乾式蝕刻而於基體的表面形成高加工精度的凹凸圖案的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體以及使用該帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的圖案化基體的製造方法。本發明的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 包括包含矽或矽系化合物的基體 40 以及薄膜層 50，所述薄膜層 50 設置於基體 40 的表面，且藉由使用氧及氯的混合氣體的電漿的蝕刻處理而得以圖案化，從而用作圖案形成用罩幕，其中將薄膜層 50 設為包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物且具有 10 nm 以下的厚度者。

【指定代表圖】圖8。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體及圖案化基體的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體及圖案化基體的製造方法，所述帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體是於表面形成有凹凸圖案的基體的被圖案形成面上設置在圖案形成時作為罩幕圖案的罩幕用薄膜層而成。

【先前技術】

【0002】與大規模積體電路的高積體化相伴的微細加工技術成為近年來極其重要的技術。半導體微細加工技術中，近年來，就生產成本的觀點而言，與現有的光微影術相比，不花費裝置成本的紫外線（Ultra Violet，UV）奈米壓印微影術受到關注。現有的光微影術中，通常使用在透光性的玻璃基板上設置有包含金屬薄膜等的遮光性微細圖案的光罩（專利文獻 1 等）。另一方面，UV 奈米壓印微影術中，使用在透過 UV 光（紫外光）的基板的表面形成微細凹凸圖案而成的奈米壓印模板（專利文獻 2、專利文獻 3 等）。

【0003】所述半導體器件的製造中使用的奈米壓印模板可同樣地使用光罩的製作中所使用的於石英基板上具備硬罩幕層而成的空白罩幕（mask blanks）。具體而言，可藉由如下方式來製作：於

空白罩幕的硬罩幕層上製作抗蝕劑圖案後，將抗蝕劑圖案作為罩幕，對硬罩幕層進行蝕刻而形成罩幕圖案，然後使用所述罩幕圖案對石英進行蝕刻。

【0004】 隨著半導體電路的高積體化的要求，對奈米壓印模板的圖案的尺寸要求更進一步的微細化，隨著圖案尺寸的微細化，石英基板的蝕刻中的加工精度的提高逐漸成為必需。

【0005】 另外，並不限定於半導體器件的製造，於藉由格柵（grating）等微細圖案而附加有光學功能的光學零件中，亦要求小於作為對象的光的波長的圖案尺寸以及精度，因此於光學零件製作用壓印模板、或於光學零件自身的製作中亦要求提高蝕刻中的加工精度。

【0006】 就蝕刻比的觀點而言，對石英基板進行蝕刻時的硬罩幕主要使用含有鉻的鉻化合物，於專利文獻 1～專利文獻 3 中揭示有於石英基板上具備鉻化合物層的空白罩幕。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2007-33470 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2011-207163 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2008-209873 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 經本發明者等人的研究而明確，石英的蝕刻中的加工精

度大大依存於硬罩幕層的膜質，具體而言，根據其組成，完成圖案的加工精度大為不同。

【0009】 專利文獻 1 中揭示有具備鉻金屬層與鉻化合物層的積層膜狀硬罩幕層的空白罩幕。專利文獻 1 由於是以光罩的製作為目的，故而以硬罩幕層具有遮光性作為前提，與不以遮光性為前提的情況相比較，必須使硬罩幕層整體的厚度變厚。為了確保遮光性，認為硬罩幕層整體的厚度必須為 30 nm 以上的厚度。另外，專利文獻 1 中藉由對硬罩幕層進行圖案化而製作光罩，故而關於對石英進行蝕刻的情況並未敘述。

【0010】 專利文獻 3 亦主要以光罩的製作為目的，故而以硬罩幕層具有遮光性作為前提。專利文獻 3 中揭示有以鉻作為主成分且包含 60 at% 以上的氧的層與以鈿、鉛或鋳作為主成分的層的積層結構的硬罩幕層。具備以鈿、鉛或鋳作為主成分的層的硬罩幕層存在成本變高的問題。

另外，經本發明者等人的研究而明確，於以鉻作為主成分的層中包含 60 at% 以上的氧的情況下，對石英進行乾式蝕刻時的罩幕稱不上具有充分的耐蝕刻性。

【0011】 專利文獻 2 揭示具備包含 CrO_xNyCz (其中 $x > 0$) 作為鉻化合物的硬罩幕層的空白罩幕。然而，專利文獻 2 中並未示出當對包含 CrO_xNyCz (其中 $x > 0$) 的硬罩幕層進行乾式蝕刻時能夠獲得高加工精度的較佳組成範圍。

【0012】 本發明是鑒於所述情況而完成，目的在於提供一種可藉

由乾式蝕刻而以高加工精度於基體的表面形成凹凸圖案的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體。另外，本發明的目的在於提供一種使用帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的圖案化基體的製造方法。

[解決課題之手段]

【0013】 本發明的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體包括：包含矽或矽系化合物的基體；以及

薄膜層，設置於基體的表面，且藉由使用氧及氮的混合氣體的電漿的蝕刻處理而得以圖案化，從而用作圖案形成用罩幕；並且

薄膜層包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物，且具有 10 nm 以下的厚度。

【0014】 本發明的圖案化基體的製造方法為如下方法：準備帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體，所述帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體包括包含矽或矽系化合物的基體以及薄膜層，所述薄膜層設置於基體的表面，包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物，且具有 10 nm 以下的厚度；

於薄膜層上形成圖案化用罩幕層；

使用罩幕層，並利用氧及氮的混合氣體的電漿進行蝕刻處理，藉此對薄膜層進行圖案化；

將經圖案化的薄膜層作為罩幕，利用含有氟系氣體的電漿進行蝕刻處理，藉此對基體的表面進行圖案化。

【0015】 本發明的圖案化基體的製造方法適合於包含以圖案化

中的圖案線寬計為 50 nm 以下的部分的情況，更適合於包含以圖案線寬計為 30 nm 以下的部分的情況。

【0016】 本發明的圖案化基體的製造方法較佳為將氧及氯的混合氣體中的氧與氯的比設為 0.05~0.40。

此處，氧與氯的比為導入至蝕刻裝置中的氧及氯的流量比(氧/氯)。

【0017】 另外，含有氟系氣體的電漿中的氟系氣體含有率較佳為設為 50%以下。此外，此處，所謂氟系氣體是指氟碳氣體及六氟化硫氣體等至少包含氟作為構成元素的氣體，電漿中所含有的氣體可為任一種氟系氣體，亦可為多種氟系氣體種類。

【0018】 圖案化用罩幕層的形成中，亦可使用如下方法：於薄膜層上塗佈抗蝕劑膜，利用壓印法於抗蝕劑膜上形成凹凸圖案。

【0019】 圖案化基體例如可製造奈米壓印模板或光學元件。奈米壓印模板中包含：主模板；或者利用主模板且利用壓印法來轉印凹凸圖案而製作的次模板。

[發明的效果]

【0020】 本發明的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體由於在包含矽或矽系化合物的基體上，包括包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物的 10 nm 以下厚度的薄膜層，故而若藉由使用氧及氯的混合氣體的電漿的蝕刻處理對薄膜層進行圖案化，則可形成加工精度非常高的罩幕圖案，其結果為可於基體的表面形成高加工精度的凹凸圖案。

【0021】 另外，本發明的圖案化基體的製造方法由於藉由使用氧及氯的混合氣體的電漿進行蝕刻處理來對所述本發明的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的薄膜層進行圖案化，故而可獲得高加工精度的罩幕圖案，然後，藉由將所述經圖案化的薄膜層作為罩幕來對基體進行蝕刻，可獲得具備加工精度高的凹凸圖案的圖案化基體。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 是第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的剖面圖。

圖 2 是第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的剖面圖。

圖 3 (a) ~ 圖 3 (f) 是表示由第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體來製作圖案化基體的步驟的圖。

圖 4 (a) ~ 圖 4 (e) 是表示由第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體來製作圖案化基體的步驟的圖。

圖 5 (b₁) ~ 圖 5 (b₅) 是表示於帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體上利用奈米壓印法來形成抗蝕劑圖案的步驟的圖。

圖 6 是表示實施本發明的蝕刻方法的一實施形態的蝕刻裝置的概略構成的圖。

圖 7 是表示薄膜層的含有元素於深度方向上的含有率分佈的圖。

圖 8 是以薄膜層的厚度作為縱軸，以薄膜層中的鉻含有率作為橫軸，對實施例及比較例製圖而成的圖。

【實施方式】

【0023】 以下，使用圖式來對本發明的實施形態進行說明，但本發明並不限定於此。此外，為了容易進行視覺辨認，圖式中的各構成要素的比例尺等可與實際者適當改變。

【0024】 <第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體>

圖 1 是本發明的第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 的剖面圖。

本實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 包括包含矽或矽系化合物的基體 40 以及薄膜層 50，所述薄膜層 50 設置於所述基體 40 的表面，且藉由使用氧及氯的混合氣體的電漿的蝕刻處理而得以圖案化，從而用作圖案形成用罩幕，並且該薄膜層 50 包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物且具有 10 nm 以下的厚度。

【0025】 基體 40 是具有於表面形成有微細的凹凸圖案的被圖案形成面的基體，圖 1 中，基體 40 為平板狀的基板。

構成基體 40 的矽系化合物可列舉 SiO_2 、 SiON 等。就與包含鉻氧化物的薄膜層 50 的蝕刻比的方面而言，特佳為包含以 SiO_2 作為主成分的合成石英者。此處，所謂主成分是指佔全部成分中的 90%以上的成分。

【0026】 薄膜層 50 包含鉻氧化物，若層整體中的鉻含有率為 40

原子%以上、50 原子%以下，則根據深度方向位置，鉻含有率可小於 40 原子%，或者超過 50 原子%。關於相對於層整體的鉻含有率，一邊自層的表面向深度方向進行 Ar 蝕刻一邊進行 X 射線光電子分光法，測定關於各元素的元素含有率的深度依存性，將該元素含有率於深度方向進行積分而得的值的比率作為各元素的膜中含有率（原子%），來求出作為膜整體的鉻含有率（原子%）。

【0027】 薄膜層 50 並非必須為具有遮光性的層，薄膜層 50 的厚度較佳為 10 nm 以下。厚度較佳為 0.5 nm 以上，更佳為 2.5 nm 以上。此外，此處薄膜層的厚度設為藉由利用聚焦離子束對基板進行加工，利用透過型電子顯微鏡來觀察加工剖面而測定的厚度。

【0028】 本實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 例如可用於製作奈米壓印的主模板，應用於光壓印法時，基體 40 必須對壓印所使用的光具有透明性。例如於應用於包括利用 UV 光來使抗蝕劑硬化的步驟的壓印法的情況下，較佳為至少對 UV 光為透明。

【0029】 本發明的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的基體並不限定於平板狀的基板，若為具有可形成凹凸圖案的面包含矽或矽系化合物者，則並無特別限制。可形成凹凸圖案的面亦不限定為平面，亦可為曲面，例如可將凹透鏡、凸透鏡等光學構件作為基體。此外，於製作光學構件的情況下，通常使用包含對可見光為透明的材料的基體。

【0030】 < 第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 >

圖 2 是第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 的剖面圖。本實施形態中，包括於一面具有沉頭孔部(counterbore)11 的基體 10。基體 10 進而於另一面的與沉頭孔部 11 對應的區域包括台座部 12。

【0031】 此種基體 10 於藉由奈米壓印來進行凹凸圖案轉印時特別適合，基體特佳為包含石英者。若製作於設置於基體 10 的表面的台座部 12 上具備凹凸圖案的模板，則於器件製造步驟中使用時，可將模板與晶圓等被轉印媒體接觸的區域限定於台座部 12 表面，故而具有能夠避免與存在於模板的圖案形成區域外的結構接觸等優點。台座部 12 的高度（階差）較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $20\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0032】 基體 10 可使用：2 英吋～8 英吋的圓形晶圓；或以半導體微影術中使用的網線（reticle）的大小，於 $65\ \text{mm}\times 65\ \text{mm}$ 、5 英吋×5 英吋、6 英吋×6 英吋、或者 9 英吋×9 英吋的方形形狀的基體的背面中央設置有圓形的沉頭孔部者。沉頭孔部 11 的形狀是考慮到氣體的透過性、藉由沉頭孔加工而薄層化的部位的基板的彎曲情況（撓曲剛性）來決定。

【0033】 此外，本實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 的薄膜層 20 的構成及效果與第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 的薄膜層 50 的構成及效果相同。

【0034】 對帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1、帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 中的於基體 10、基體 40 上的薄膜層 20、薄膜

層 50 的形成方法進行說明。

薄膜層 20、薄膜層 50 的成膜方法並無特別限定，例如可利用氣相成膜，更詳細而言可利用濺鍍法、化學氣相蒸鍍法、分子束磊晶法或者離子束濺鍍法等來形成。更佳為藉由濺鍍法來形成。

【0035】 更具體而言，利用濺鍍法的成膜，較佳為於靶材中使用 Cr，且使用 Ar 氣體及氧的混合氣體、或者僅使用 Ar 氣體。於使用 O₂ 氣體的情況下，濺鍍時的 O₂ 氣體流量比率較佳為相對於 Ar 而為二十分之一以下。可使用直流（direct current，DC）濺鍍、或者高頻（radio frequency，RF）濺鍍，於單獨利用 Ar 氣體來進行濺鍍的情況下可使用任一種，於使用 O₂ 氣體與 Ar 氣體的混合氣體的情況下較佳為使用 RF 濺鍍。

【0036】 氣體中的氧量是為了控制藉由濺鍍獲得的膜中的鉻含量而適當決定。為了控制深度方向的氧含有率，視需要可僅於成膜開始時、或者成膜中途的極短時間內導入氧。

【0037】 薄膜層 20、薄膜層 50 的厚度為 10 nm 以下，可考慮到最終獲得的基體上的凹凸圖案凹部的目標加工深度、與抗蝕劑的蝕刻選擇比以及透過率來適當選擇。厚度的下限值是為了於基體表面一致地形成膜而必需的 0.5 nm 左右，厚度為 1 nm 以上，更佳為 2.5 nm 以上。

【0038】 作為對薄膜層 20、薄膜層 50 進行蝕刻而形成的罩幕圖案，圖案的凹部寬度越狹窄，藉由微負載效應（micro loading effect）而凹部底的薄膜層的蝕刻速度越下降。藉由將薄膜層的厚度設為

10 nm 以下，可抑制罩幕圖案形成時的蝕刻時間，其結果為，可於對薄膜層蝕刻完畢之前，抑制因抗蝕劑圖案消失而引起的間斷（斷線）缺陷的產生。

【0039】 另外，藉由將作為薄膜層的膜整體的鉻含有率設為 40 原子%以上，可使對基體進行蝕刻時的罩幕的耐性充分，可獲得凸部剖面接近於矩形的圖案形狀。另外，藉由將鉻含有率設為 50% 原子以下，可降低線邊緣粗糙度（Line Edge Roughness，LER），且將側壁角度設為更接近於 90°者。此外，可稱為罩幕圖案的加工精度高的標準為：側壁角度為 85°以上，LER 的 3σ 值為設定線寬的十分之一以下。

【0040】 當欲於基體 10、基體 40 的表面精度良好地形成凹凸圖案時，要求對薄膜層 20、薄膜層 50 進行蝕刻而形成的罩幕圖案的加工精度充分高。藉由包括層整體中的鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下且 10 nm 以下的薄膜層，可獲得高加工精度的罩幕圖案，結果可於基體的被加工面上形成 50 nm 以下、30 nm 以下、進而小於 30 nm 的圖案線寬的凹凸圖案。

【0041】 繼而，對本發明的圖案化基體的製造方法進行說明。本發明的圖案化基體的製造方法是由所述帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體來製造圖案化基體的方法。

【0042】 <第一實施形態的圖案化基體的製造方法>

圖 3 (a) ~ 圖 3 (f) 是表示第一實施形態的圖案化基體的製造方法的步驟的圖。此處，對使用第一實施形態的帶圖案形成罩

幕用薄膜層的基體 1 來製作作為圖案化基體的奈米壓印用主模板製作的步驟進行說明。

【0043】 本實施形態的圖案化基體的製造方法為準備所述第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 (步驟 a)，於薄膜層 50 上形成圖案化用罩幕層 65 (步驟 b-c)，藉由使用罩幕層 65，並利用氧及氟的混合氣體的電漿進行蝕刻處理，對薄膜層 50 進行圖案化而形成罩幕圖案 55 (步驟 d)，藉由將罩幕圖案 55 作為罩幕，利用含有氟的電漿對基體 40 的表面實施蝕刻處理，而於基體 40 的表面形成凹凸圖案 (步驟 e)，藉由去除罩幕圖案 55 而獲得圖案化基體 40A (步驟 f)。

【0044】 本實施形態的步驟 a 中，例如準備於 6 英吋見方、厚度為 0.25 英吋 (0.635 cm) 的包含石英基板的基體 40 上形成有薄膜層 50 而成的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1。

【0045】 於形成罩幕層 65 的步驟 b-c 中，例如藉由旋轉塗佈來塗佈以聚羥基苯乙烯 (polyhydroxy styrene, PHS) 系的化學增幅型抗蝕劑等作為主成分的抗蝕劑液而形成抗蝕劑層 60，然後，將基體 1 一邊於 XY 平台上掃描一邊照射電子束，對抗蝕劑層 60 的 25 mm×31 mm 見方的範圍進行圖案曝光。然後，對抗蝕劑層進行顯影處理，去除曝光部分而形成抗蝕劑圖案 (以下作為抗蝕劑圖案 65) 作為罩幕層 65。

【0046】 於對薄膜層 50 進行圖案化而形成罩幕圖案 55 的步驟 d 中，作為蝕刻，例如使用反應性離子蝕刻 (Reactive Ion Etching，

RIE)。關於 RIE 的蝕刻條件，以薄膜層相對於抗蝕劑層的蝕刻選擇比變大的方式來選擇。其原因在於：若選擇比變小，則抗蝕劑圖案會部分性地消失而產生間斷（斷線）缺陷。此處，定義為選擇比=薄膜層的蝕刻速度/抗蝕劑層的蝕刻速度。

【0047】 於本步驟 d 中，為了進行各向異性蝕刻，較佳為進行對蝕刻裝置賦予偏壓電力的蝕刻。藉由賦予偏壓電力，各向異性地進行蝕刻，可抑制臨界尺寸（Critical Dimension，CD）的增加。其中，若偏壓電力過大，則抗蝕劑圖案消失的速度變快，故而偏壓投入電力通常較佳為 $0.01 \text{ W/inch}^2 \sim 0.3 \text{ W/inch}^2$ ($15.5 \text{ W/m}^2 \sim 465 \text{ W/m}^2$) (以將投入電力除以基板面積而得的值來表示)。此外，蝕刻裝置的詳情將後述。

【0048】 本步驟 d 的蝕刻中，使用氧與氯的混合氣體，並利用該混合氣體的電漿來進行蝕刻。薄膜層由於是鉻氧化物，故而可藉由利用氯 (Cl_2) 與氧 (O_2) 的混合氣體，生成氯化氧鉻 (CrO_2Cl_2) 而對鉻氧化物進行蝕刻。

【0049】 於以罩幕圖案 55 作為罩幕的基體 40 的蝕刻步驟 e 中，與薄膜層的蝕刻同樣地，較佳為使用 RIE，特佳為感應耦合電漿 (inductively coupled plasma，ICP)-RIE、電容耦合電漿 (capacitively coupled plasma，CCP)-RIE 或者電子回旋加速共振 (Electron Cyclotron Resonance，ECR)-RIE。針對包含石英的基體 40 的蝕刻氣體是使用氟系氣體 (CHF_3 、 CF_4 、 SF_6 、及/或 C_4F_8) 與 Ar、He 或 Xe 等稀有氣體稀有氣體的混合氣體。氟系氣體與稀

有氣體的比較佳為 1 以下。此處，氟系氣體與稀有氣體的比為導入至蝕刻裝置中的氟系氣體及稀有氣體的流量比（氟系氣體/稀有氣體）。

【0050】 於去除罩幕圖案 55 的步驟 f 中，例如可藉由利用氯與氧的混合氣體進行蝕刻而去除罩幕圖案 55。

【0051】 藉由以上的步驟，例如可獲得於包含石英基板的基體 40 的中央部形成包含寬度為 28 nm、間距為 56 nm、深度為 60 nm 的槽形狀的線圖案的凹凸圖案而成的圖案化基體 40A。

【0052】 該圖案化基體 40A 可用作奈米壓印法中的主模板。此外，可將對該圖案化基體 40A 的表面利用浸漬塗佈法實施脫模處理而成者用於下述第二實施形態的圖案化基體的製造方法中。

【0053】 <第二實施形態的圖案化基體的製造方法>

圖 4 (a) ~ 圖 4 (e) 是表示第二實施形態的圖案化基體的製造方法的步驟的圖。此處，對如下步驟進行說明，所述步驟是將使用第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 並利用所述第一實施形態的圖案化基體的製造方法來製造的圖案化基體 40A 用作主模板（以下作為主模板 40A），利用奈米壓印法來轉印凹凸圖案而製作作為圖案化基體的次模板。

【0054】 本實施形態的圖案化基體的製造方法為準備所述第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2（步驟 a），於薄膜層 20 上形成圖案化用罩幕層 35（步驟 b），藉由使用罩幕層 35，並利用氧及氯的混合氣體的電漿進行蝕刻處理，對薄膜層 20 進行

圖案化而形成罩幕圖案 25 (步驟 c)，藉由將罩幕圖案 25 作為罩幕，利用含有氟的電漿對基體 10 的表面實施蝕刻處理而於基體 10 表面形成凹凸圖案 (步驟 d)，藉由去除罩幕圖案 25 而獲得圖案化基體 10A (步驟 e)。

【0055】 本實施形態的步驟 a 中，例如準備於 6 英吋×6 英吋、並非為沉頭孔部 11 的部分的厚度為 6.35 mm、圓形沉頭孔部的直徑為 63 mm、沉頭孔部的其餘厚度為 1.1 mm 的包含石英的基體 10 上形成有薄膜層 20 而成的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2。

【0056】 於形成罩幕層 35 的步驟 b 中，使用利用第一實施形態的圖案化基體的製造方法中獲得的主模板 40A 的奈米壓印法。圖 5 (b₁) ~ 圖 5 (b₅) 是示意性地表示利用奈米壓印法來形成抗蝕劑圖案 (以下作為抗蝕劑圖案 35) 作為罩幕層 35 的步驟的圖。利用奈米壓印法的抗蝕劑圖案 35 的形成依次包括：步驟 b₁，於形成於基體 10 上的薄膜層 20 上塗佈抗蝕劑液 30；擠壓步驟 b₂，使主模板 40A 與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 的塗佈有抗蝕劑液 30 的面接觸並按壓；硬化步驟 b₃-b₄，使凹凸圖案狀的抗蝕劑膜 32 硬化而作為抗蝕劑圖案 35；以及脫模步驟 b₅，自抗蝕劑圖案 35 上將主模板 40A 脫模。以下對各步驟進行說明。

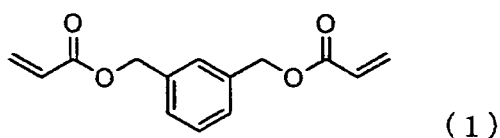
【0057】 [抗蝕劑液塗佈步驟 b₁]

首先，對所使用的抗蝕劑液 30 進行說明。

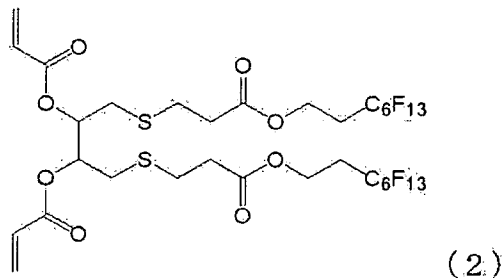
抗蝕劑液 30 並無特別限制，例如可使用於聚合性化合物中添加光聚合起始劑 (2 質量%左右)、氟單體 (0.1 質量%~1 質量%)

來製備的材料。另外，視需要亦可添加抗氧化劑（1 質量%左右）。藉由所述順序而獲得的抗蝕劑液可利用波長為 360 nm 的 UV 光而使其硬化。關於溶解性差者，較佳為添加少量的丙酮或者乙酸乙酯而使其溶解後，將溶媒蒸餾而去除。所述聚合性化合物可列舉：丙烯酸苄酯（畢斯寇特（Viscoat）#160：大阪有機化學股份有限公司製造）、乙基卡必醇丙烯酸酯（畢斯寇特（Viscoat）#190：大阪有機化學股份有限公司製造）、聚丙二醇二丙烯酸酯（亞羅尼斯（Aronix）M-220：東亞合成股份有限公司製造）、三羥甲基丙烷 PO 改質三丙烯酸酯（亞羅尼斯（Aronix）M-310：東亞合成股份有限公司製造）等，除此以外可列舉下述結構式（1）所表示的化合物 A 等。另外，所述聚合起始劑可列舉：2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮（豔佳固（IRGACURE）379：豐田通商化工（Toyotsu Chemiplas）股份有限公司製造）等苯烷基酮系光聚合起始劑。另外，所述氟單體可列舉下述結構式（2）所表示的化合物 B 等。此處，抗蝕劑的黏度較佳為 8 cP~20 cP，抗蝕劑液塗佈後的抗蝕劑層的表面能量較佳為 25 mN/m~35 mN/m。

【0058】 [化 1]



[化 2]



【0059】 塗佈所述抗蝕劑液的抗蝕劑塗佈方法使用噴墨法或分配法等可將既定量的液滴配置於基體或者主模板上的既定位置的方法。但亦可使用旋轉塗佈法或浸漬塗佈法等可以均勻的膜厚來塗佈抗蝕劑的方法。於基體上配置液滴時，亦可根據所需的液滴量來分開使用噴墨印表機或者分配器。例如可列舉：於液滴量小於 100 nl (奈升 (nanoliter)) 的情況下使用噴墨印表機，於 100 nl 以上的情況下使用分配器等的方法。

【0060】 自噴嘴中噴出液滴的噴墨頭中可列舉壓電方式、熱方式、靜電方式等。該些方式中，較佳為可調整液滴量 (所配置的每一滴液滴的量) 或噴出速度的壓電方式。於基體上配置液滴之前，預先設定及調整液滴量或噴出速度。例如，液滴量較佳為進行以下等調整：在與主模板的凹凸圖案的空間體積大的區域對應的基體上的位置上增多，在與主模板的凹凸圖案的空間體積小的區域對應的基體上的位置上減少。此種調整是根據液滴噴出量 (噴

出的每一滴液滴的量)來適當控制。具體而言,於將液滴量設定為 5 pl (皮升 (picoliter)) 的情況下,以使用液滴噴出量為 1 pl 的噴墨頭,於相同的部位噴出 5 次的方式來控制液滴量。液滴量是藉由如下方式來求出:例如利用共焦點顯微鏡等,來測定事先以相同條件噴出至基體上的液滴的三維形狀,根據其形狀來計算體積。以所述方式調整液滴量後,依據既定的液滴配置圖案,於基體上配置液滴。液滴配置圖案是由包含與基體上的液滴配置對應的格子點群組的二維座標資訊來構成。

【0061】 另一方面,當使用旋轉塗佈法或浸漬塗佈法時,以成為既定厚度的方式將抗蝕劑以溶媒加以稀釋,於旋轉塗佈法的情況下只要藉由控制轉數,於浸漬塗佈法的情況下只要藉由控制提拉速度,而於基體上形成均勻的塗佈膜即可。

【0062】 <擠壓步驟 b₂>

於使主模板 40A 與基體 10 上的薄膜層 20 表面的抗蝕劑塗佈面接觸之前,藉由將主模板 40A 與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 之間的環境設為減壓或者真空環境來減少殘留氣體。但,於高真空環境下,硬化前的抗蝕劑會揮發而存在難以維持均勻膜厚的可能性,故而較佳為藉由將主模板與基體間的環境設為 He 環境或者減壓 He 環境來減少殘留氣體。He 由於透過石英基板,故而所進入的殘留氣體 (He) 慢慢減少。He 的透過需要時間,故而更佳為設為減壓 He 環境。減壓環境較佳為 1 kPa~90 kPa,特佳為 1 kPa~10 kPa。

【0063】 以主模板 40A 與塗佈有抗蝕劑液 30 的基體 2 成為既定的相對位置關係的方式將兩者對準後使其接觸。對準時較佳為使用對準標記 (alignment mark)。

【0064】 主模板 40A 的按壓壓是於 100 kPa 以上、10 MPa 以下的範圍內進行。壓力大者促進抗蝕劑液的流動，另外，亦促進殘留氣體的壓縮、殘留氣體於抗蝕劑中的溶解、石英基板中的 He 的透過，從而使得殘留氣體的去除率提高。但是，若加壓力過強，則於主模板接觸時，存在當咬入異物時會使主模板及帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體破損的可能性。因此，主模板的按壓壓較佳為 100 kPa 以上、10 MPa 以下，更佳為 100 kPa 以上、5 MPa 以下，尤佳為 100 kPa 以上、1 MPa 以下。設為 100 kPa 以上的原因在於：當於大氣中進行壓印時，於主模板與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體之間由液體填滿的情況下，主模板與基體是於大氣壓 (約 101 kPa) 下進行加壓。

【0065】 <硬化步驟 b₃-b₄>

按壓主模板 40A 而形成抗蝕劑膜 32 後，以包含與抗蝕劑液中所含的聚合起始劑相應的波長的光進行曝光，使抗蝕劑硬化而形成抗蝕劑圖案 35。

【0066】 <脫模步驟 b₅>

自硬化後的抗蝕劑圖案 35 上剝離主模板 40A (脫模)。脫模方法可列舉如下方法：於保持主模板 40A 或者基體 10 的其中一個背面或者外緣部，且保持另一背面或者外緣部的狀態下，使外緣

的保持部或背面的保持部向與擠壓相反的方向上相對移動。

【0067】 以所述方式，將主模板 40A 脫模後，進行用以將形成於抗蝕劑圖案 35 的凹部的底處的抗蝕劑殘膜去除的殘膜蝕刻，繼而，經過圖 4 的步驟 c、步驟 d 的蝕刻處理而獲得圖案化基體 10A。

對該些各蝕刻處理進行說明。圖 6 是表示用以實施各蝕刻步驟的蝕刻裝置 100 的一例的示意圖。

【0068】 蝕刻裝置 100 包括：處理容器（腔室）101，可維持較大氣壓而言進一步減壓的環境；減壓部 103，包含用以將處理容器 101 的內部減壓至既定壓力的壓力調整部 102a 及真空泵等排氣系統 102b；基體載置結構部 110，設置於處理容器 101 的內部，載置有被加工基體，將被加工基體支持固定；以及電漿產生部 107，用以產生電漿且包含高頻電源 105 及電漿產生天線 106。

【0069】 基體載置結構部 110 包含下部電極 112，本裝置 100 包括用以賦予偏壓電壓的偏壓電源 108，所述偏壓電源 108 經由匹配箱 118 而與所述下部電極 112 連接。另外包括：溫度調整器 104，控制基體載置結構部 110 的溫度；以及氣體導入部 109，具備用以向處理容器 101 內導入所需氣體的氣體流量控制器。

【0070】 藉由本裝置 100 所實施的蝕刻較佳為 RIE，特別是用以產生電漿的機構較佳為感應耦合型電漿（ICP）-RIE、電容耦合型電漿（CCP）-RIE 或者電子回旋加速共振型（ECR）-RIE。本實施形態中，為了容易控制偏壓電力（用以於電漿與下部電極之間形成偏壓的電力），而採用可與電漿電力（用以形成電漿的電力）

獨立地控制的方式。

【0071】 (1) 殘膜蝕刻

殘膜蝕刻是用以將利用圖 5 的步驟 b₁~步驟 b₄ 中所示的奈米壓印法來形成抗蝕劑圖案 35 時，形成於圖案凹部的底處的抗蝕劑殘膜去除的步驟。蝕刻氣體可使用氧氣、氫氣或氟碳氣體。

【0072】 (2) 薄膜層的蝕刻 (圖 4 的步驟 c)

薄膜層 20 的蝕刻步驟可以與第一實施形態的圖案化基體製造方法中的薄膜層 50 的蝕刻步驟相同的方式來進行。

【0073】 (3) 基體的蝕刻 (圖 4 的步驟 d)

關於將對薄膜層 20 進行圖案化而獲得的罩幕圖案 25 作為罩幕來對基體 10 進行蝕刻的步驟，亦可以與第一實施形態的圖案化基體製造方法中的蝕刻步驟相同的方式來進行。

【0074】 經過以上的蝕刻步驟，於基體 10 的表面形成與抗蝕劑圖案 35 對應的凹凸圖案，可獲得凹凸圖案化基體 10A。

此外，於本實施形態的圖案化基體 10A 的製造方法中，使用第一實施形態的圖案化基體 40A 作為用以利用壓印法來形成抗蝕劑圖案的主模板，主模板亦可使用預先準備者、或者利用其它的方法來製作者。

[實施例]

【0075】 以下，對本發明的實施例及比較例進行說明。

【0076】 <帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的製作>

作為帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的基體，使用如下者，

其為 152 mm 見方、厚度為 6.35 mm 的石英基板，且藉由濕式蝕刻而於石英基板的基板中心部形成 26 mm×32 mm 見方、高度為 30 μm 的台座形狀來作為被轉印區域，並且於基板背面中央設置有直徑為 63 mm、深度為 5 mm 的沉頭孔部。

【0077】 利用 RF 濺鍍法，並藉由將鉻氧化物濺鍍成膜而於基體上形成圖案形成罩幕用薄膜層。此時，RF 濺鍍的條件為將基礎真空度設為 8.0×10^{-4} Pa 以下，將 RF 功率設為 150 W，且使成膜時的真空度及氣體種類的比率、成膜膜厚（目標膜厚）以下述表 1 所示的方式加以各種變化，來製作實施例 1～實施例 4、比較例 1～比較例 13 的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體。

【0078】 各實施例及比較例的薄膜層的組成可藉由如下方式來測定：在不會成為後步驟的凹凸圖案形成區域的區域中，利用一邊進行 Ar 蝕刻一邊進行的 X 射線光電子分光法來求出含有元素的深度分佈。將分佈的一例示於圖 7 中。圖 7 中，橫軸為濺鍍時間。 t_f 相當於鉻氧化物薄膜層與石英基板的邊界位置。

對於各種元素，測定元素含有率的深度依存性，以將該元素含有率於深度方向進行積分而得的值的比率作為各元素的膜中含有率（原子%），求出作為膜整體的鉻含有率（原子%）。

【0079】 <利用各實施例及比較例的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的圖案化基體的製作>

於各實施例及比較例的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的薄膜層的表面，利用與抗蝕劑的密合性優異的矽烷偶合劑即

KBM-5103 (信越化學工業(股)製造)來實施表面處理。具體而言，將 KBM-5103 以丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯 (propylene glycol 1-monomethyl ether 2-acetate, PGMEA) 稀釋至 1 質量%，利用旋轉塗佈法塗佈於帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的薄膜層的表面，將塗佈有該稀釋液的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體於加熱板上以 150°C、5 分鐘的條件進行退火，使矽烷偶合劑結合於基板表面。

【0080】 (抗蝕劑圖案形成步驟)

此處，利用奈米壓印法來進行抗蝕劑圖案形成。

作為主模板，使用於 6 英吋見方、厚度為 0.25 英吋的石英基板上的中央部的 25 mm×31 mm 見方範圍內形成有寬度為 28 nm、間距為 56 nm、深度為 60 nm 的槽形狀的線圖案者。主模板的槽的錐角為 86°。對於主模板的表面，利用浸漬塗佈法，以歐普拓 (Optool) (註冊商標) DSX 來進行脫模處理。

【0081】 製備含有 48 w% 的已述化學式 (1) 所表示的化合物 A、48 w% 的亞羅尼斯 (Aronix) (註冊商標) M220、3 w% 的豔佳固 (IRGACURE) (註冊商標) 379、1 w% 的已述化學式 (2) 所表示的化合物 B 的光硬化性抗蝕劑，將該抗蝕劑塗佈於各實施例及比較例的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的薄膜層上。抗蝕劑的塗佈時使用作為壓電方式的噴墨印表機的富士膠片戴麥提克斯 (FUJIFILM Dimatix) 公司製造的 DMP-2838。噴墨頭使用專用的 10 pl (皮升) 頭即 DMC-11610。液滴配置圖案設為 450 μm 間距

的格子狀圖案。預先設定及調整噴出條件，依據該液滴配置圖案而於轉印區域（基板台座上）配置液滴。

【0082】使主模板與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體接近至間隙成為 0.1 mm 以下的位置為止，自基體的背面，以基體上的對準標記與主模板上的對準標記一致的方式進行對準。將主模板與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體之間的空間以 99 體積%以上的 He 氣體進行置換，He 置換後減壓至 50 kPa 以下。於減壓 He 條件下使主模板與包含抗蝕劑的液滴接觸。接觸後，以 1 MPa 的按壓壓來加壓 5 秒，然後，利用包含 360 nm 的波長的 UV 光，以照射量成為 300 mJ/cm² 的方式進行曝光而使抗蝕劑硬化，然後，使主模板與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體剝離。

【0083】利用所述奈米壓印法來形成抗蝕劑圖案後，依次進行以下的蝕刻及灰化。均使用感應耦合型（ICP）的反應性離子蝕刻裝置。

【0084】 <殘膜蝕刻>

首先，利用所述奈米壓印法來形成抗蝕劑圖案後，為了將殘留於凹部的抗蝕劑膜去除，而利用下述所示的蝕刻條件進行殘膜蝕刻。

氣體種類：氧：氬=2：1

製程壓力：1 Pa

ICP 功率：100 W

偏壓功率：50 W

過蝕刻量：50%

【0085】 <薄膜層的蝕刻>

繼而，將抗蝕劑圖案作為罩幕，以下述所示的蝕刻條件進行薄膜層的蝕刻，來形成罩幕圖案。

氣體種類：氯：氧=4：1

製程壓力：4.5 Pa

ICP 功率：300 W

偏壓功率：5 W

過蝕刻量：100%

【0086】 <基體（石英）蝕刻>

繼而，將薄膜層的罩幕圖案作為罩幕，以下述所示的蝕刻條件進行基體（石英）的蝕刻。

氣體種類：CHF₃：SF₆：Ar=10：1:50

製程壓力：3 Pa

ICP 功率：75 W

偏壓功率：75 W

目標深度：60 nm

【0087】 <罩幕去除>

進而，利用以下的條件來進行罩幕去除。

氣體種類：氯：氧=3：1

製程壓力：5 Pa

ICP 功率：100 W

偏壓功率：0 W

【0088】 經過以上的蝕刻步驟，於各實施例及比較例的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體的基體表面形成凹凸圖案而製作圖案化基體。

【0089】 （評價）

對於由各實施例及比較例的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體來製作的圖案化基體，利用電子顯微鏡來觀察表面的凹凸圖案，進行以下的評價。

觀察上表面（俯視（TOP-VIEW））以及剖面，根據圖像分析來求出 LER 的 3σ 、以及側壁角度。

此處，關於 LER 的 σ 值，根據以 10 萬倍來觀察的俯視的電子顯微鏡像，沿著邊緣，以 1 nm 間隔來選出 500 個任意位置的線圖案的邊緣點（邊界點），根據該些邊緣點的座標資訊來算出 LER 的 σ 值。對線圖案的任意 10 處進行所述操作，採用其平均值作為最終的 σ 值，求出 LER 的 3σ 。

側壁角度為凸部圖案的側壁立起角度，根據以 15 萬倍來觀察的電子顯微鏡的剖面像，選出剖面中的圖案的凹凸邊界線，求出圖案凸部的頂點與圖案凹部的底處的中間高度的位置的圖案邊緣邊界線的傾角。對任意 10 處求出所述傾角，將其平均值作為最終的側壁角度。

【0090】 LER（ 3σ 值） ≤ 2.8 nm、且側壁角度為 85° 以上的情況評價為良好（G），將其以外的情況評價為不良（N）。另外，由於

圖案形成不良而無法測定者全部評價為不良 (N)。

【0091】 表 1 中歸納示出薄膜層的成膜條件、薄膜層中的 Cr 含有率、圖案化基體的 LER、側壁角度。此外，薄膜層雖記載為目標膜厚，但確認實際的膜厚相對於目標膜厚而在 $\pm 5\%$ 以內。

[表 1]

	氣體比率(%)		製程 壓力(Pa)	目標膜厚 (nm)	Cr 含有率(%)	LER 3 σ (nm)	側壁角度 (°)	評價
	Ar	O ₂						
實施例 1	100	-	5.50	7.50	41.6	2.7	87	G
實施例 2	100	-	5.50	5.00	48.9	2.7	87	G
實施例 3	100	-	4.50	2.50	43.4	2.6	86	G
實施例 4	100	-	6.00	10.00	46.3	2.7	86	G
比較例 1	100	-	1.70	7.50	57.0	3.7	83	N
比較例 2	100	-	0.31	7.50	73.0	4.7	83	N
比較例 3	100	-	0.31	5.00	68.2	4.9	83	N
比較例 4	100	-	0.31	2.50	63.3	4.5	81	N
比較例 5	100	-	1.70	10.00	61.9	4.4	82	N
比較例 6	100	-	0.31	10.00	77.8	5.2	82	N
比較例 7	100	-	6.00	12.50	53.9	4.5	81	N
比較例 8	100	-	7.00	15.00	44.9	無法測定	無法測定	N
比較例 9	100	-	0.31	15.00	79.3	無法測定	無法測定	N
比較例 10	95	5	1.01	7.50	22.4	無法測定	無法測定	N
比較例 11	95	5	1.01	5.00	23.6	無法測定	無法測定	N
比較例 12	95	5	1.01	2.50	22.4	無法測定	無法測定	N
比較例 13	95	5	1.01	12.50	22.6	無法測定	無法測定	N

【0092】 比較例 8~比較例 9 於薄膜層的罩幕圖案中，應成為空間部（凹部）的區域的薄膜層無法充分蝕刻而殘留，故而無法於基體的表面形成凹凸圖案。另外，比較例 10~比較例 13 由於薄膜層的罩幕圖案的耐蝕刻性脆弱，故而基體表面的凹凸圖案的圖案形成不良。

【0093】 圖 8 是以薄膜層的厚度作為縱軸，以薄膜層中的鉻含有率作為橫軸，對實施例及比較例製圖而成的圖。圖 8 中以白圓(○)表示實施例，以黑圓(●)表示比較例。另外，圖 8 中合併示出關於實施例 1、比較例 1、比較例 2 及比較例 10 的圖案化基體的表面的凹凸圖案的上表面以及剖面的掃描型電子顯微鏡像。可確認實施例 1 形成有 LER 得到抑制且側壁角度亦良好的凹凸圖案。另一方面，可確認比較例 1、比較例 2 及比較例 10 的側壁角度大且為鈍角，特別是比較例 10 的凸部的高度非常低，且 LER 亦大。

【0094】 如圖 8 所示，由虛線包圍的作為膜整體的鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下且厚度為 10 nm 以下的區域中，石英乾式蝕刻後的 LER、側壁角度優異，另外作為蝕刻罩幕的耐性亦可確保，故而顯示出本發明的有效性。

【符號說明】

【0095】

1、2：帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體

10、40：基體

10A、40A：圖案化基體

11：沉頭孔部

12：台座部

15、45：凹凸圖案

20、50：薄膜層

25、55：罩幕圖案

- 30：抗蝕劑液
- 32：抗蝕劑膜
- 35：罩幕層（抗蝕劑圖案）
- 60：抗蝕劑層
- 65：罩幕層（抗蝕劑圖案）
- 100：蝕刻裝置
- 101：處理容器
- 102a：壓力調整部
- 102b：排氣系統
- 103：減壓部
- 104：溫度調整器
- 105：高頻電源
- 106：電漿產生天線
- 107：電漿產生部
- 108：偏壓電源
- 109：氣體導入部
- 110：基體載置結構部
- 112：下部電極
- 118：匹配箱

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體，其包括：

包含矽或矽系化合物的基體；以及

薄膜層，設置於所述基體的表面，且藉由使用氧及氯的混合氣體的電漿的蝕刻處理而得以圖案化，從而用作圖案形成用罩幕；並且

所述薄膜層包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物，且具有 10 nm 以下的厚度。

【第 2 項】一種圖案化基體的製造方法，其準備帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體，所述帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體包括包含矽或矽系化合物的基體以及薄膜層，所述薄膜層設置於所述基體的表面，包含鉻含有率為 40 原子%以上、50 原子%以下的鉻氧化物，且具有 10 nm 以下的厚度；

於所述薄膜層上形成圖案化用罩幕層；

使用所述罩幕層，並利用氧及氯的混合氣體的電漿進行蝕刻處理，藉此對所述薄膜層進行圖案化；並且

將所述經圖案化的所述薄膜層作為罩幕，利用含有氟系氣體的電漿進行蝕刻處理，藉此對所述基體的表面進行圖案化。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的圖案化基體的製造方法，其中包含以所述圖案化中的圖案線寬計為 50 nm 以下的部分。

【第 4 項】如申請專利範圍第 2 項所述的圖案化基體的製造方法，其中將所述氧及氯的混合氣體中的氧與氯的比設為 0.05~0.40。

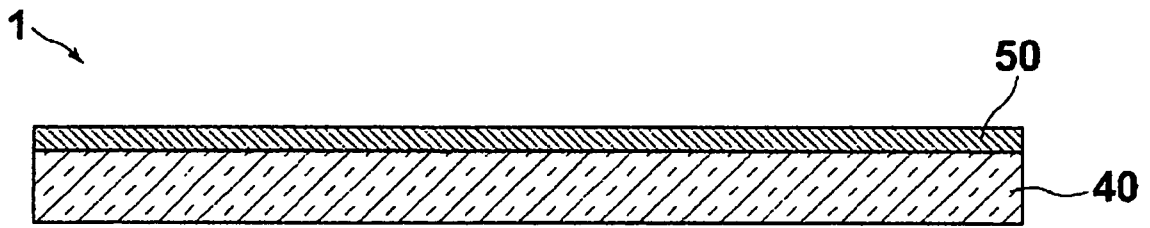
【第 5 項】如申請專利範圍第 2 項所述的圖案化基體的製造方法，其中將所述含有氟系氣體的電漿中的氟系氣體含有率設為 50% 以下。

【第 6 項】如申請專利範圍第 2 項所述的圖案化基體的製造方法，其中所述圖案化用罩幕層的形成是利用如下方法：於所述薄膜層上塗佈抗蝕劑膜，利用壓印法於抗蝕劑膜上形成凹凸圖案。

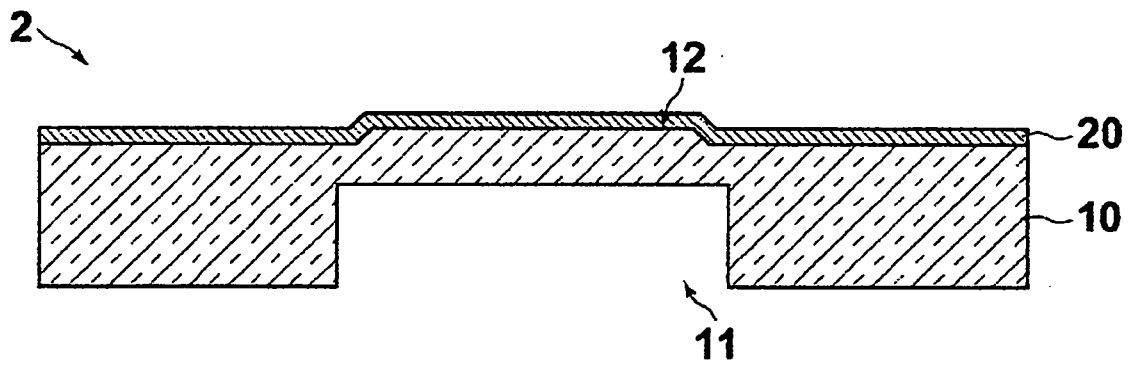
【第 7 項】如申請專利範圍第 2 項至第 6 項中任一項所述的圖案化基體的製造方法，其中所述圖案化基體為奈米壓印模板。

【第 8 項】如申請專利範圍第 2 項至第 6 項中任一項所述的圖案化基體的製造方法，其中所述圖案化基體為光學元件。

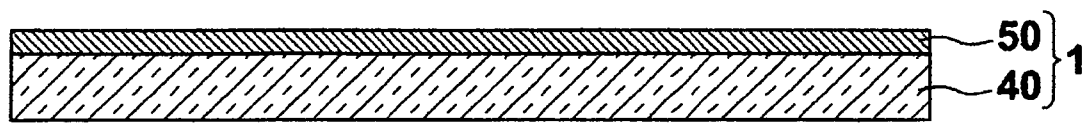
【發明圖式】



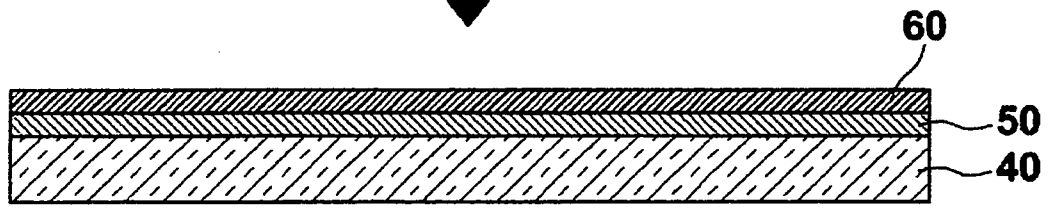
【圖1】



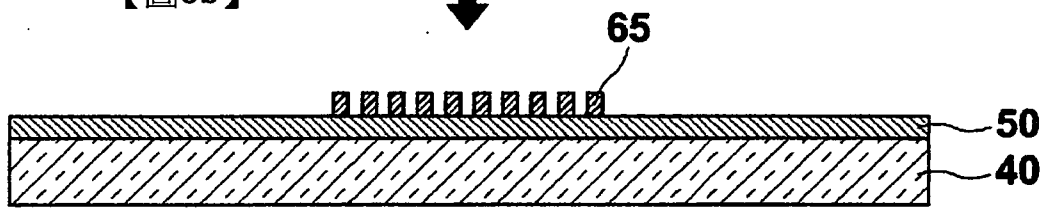
【圖2】



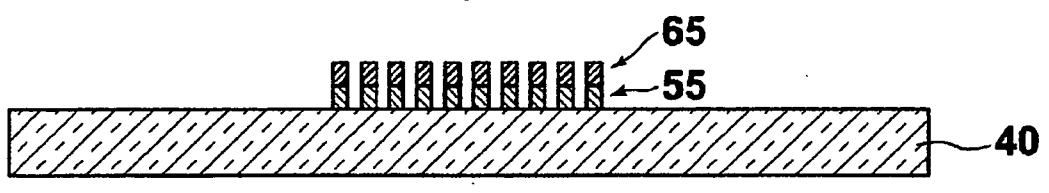
【圖3a】



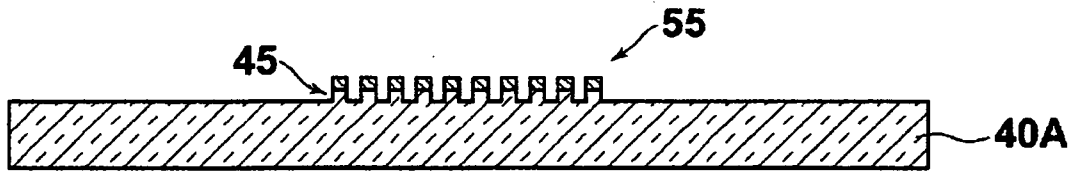
【圖3b】



【圖3c】



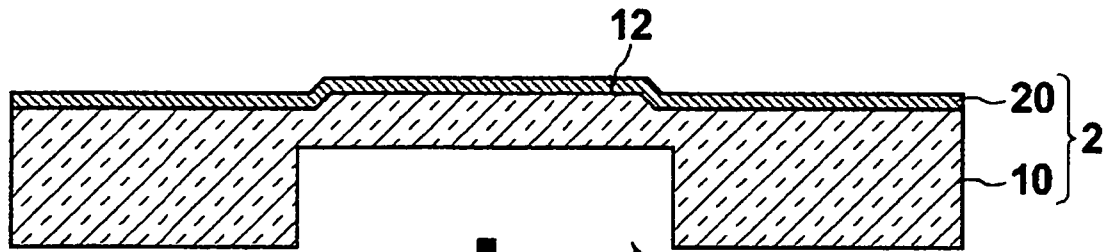
【圖3d】



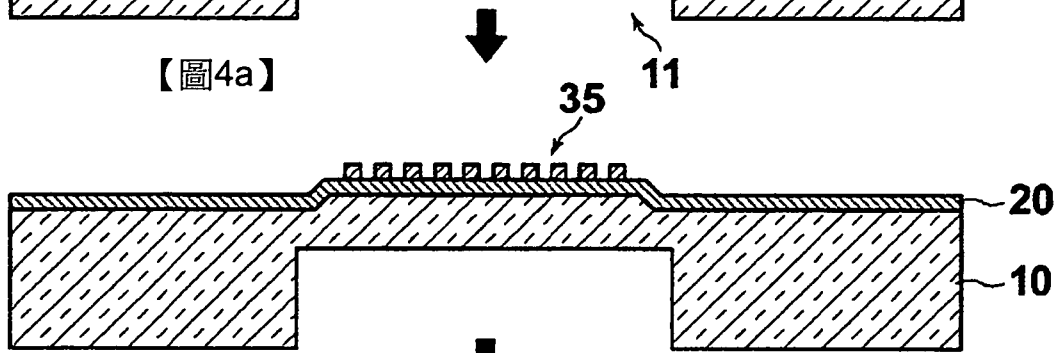
【圖3e】



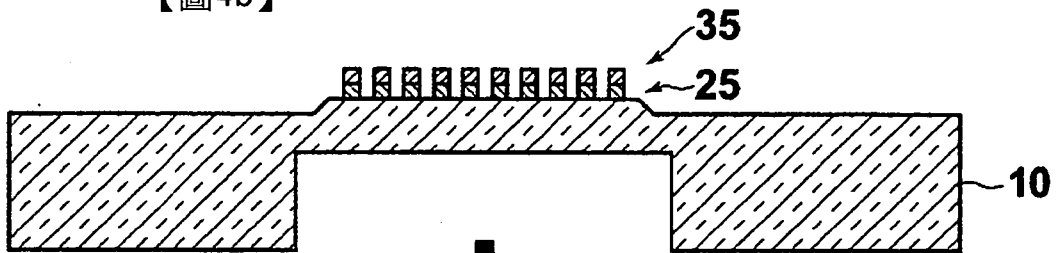
【圖3f】



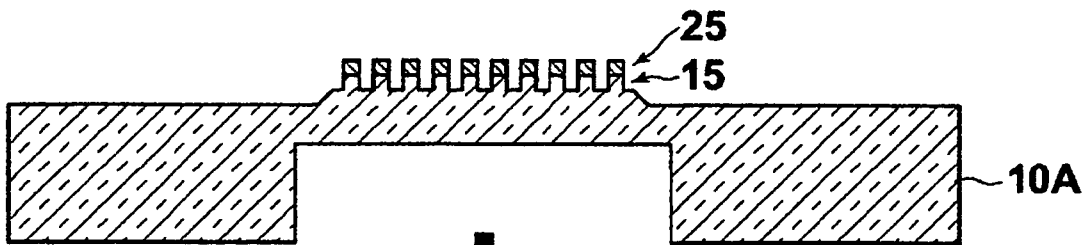
【圖4a】



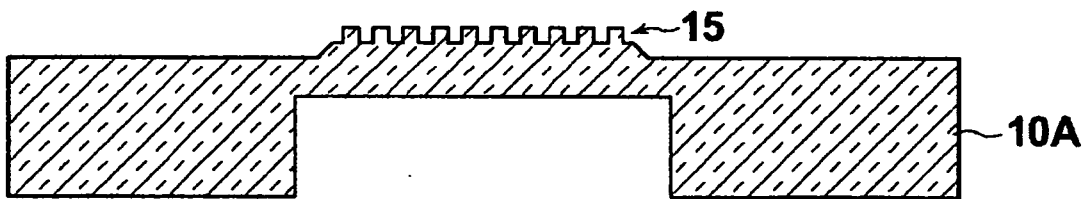
【圖4b】



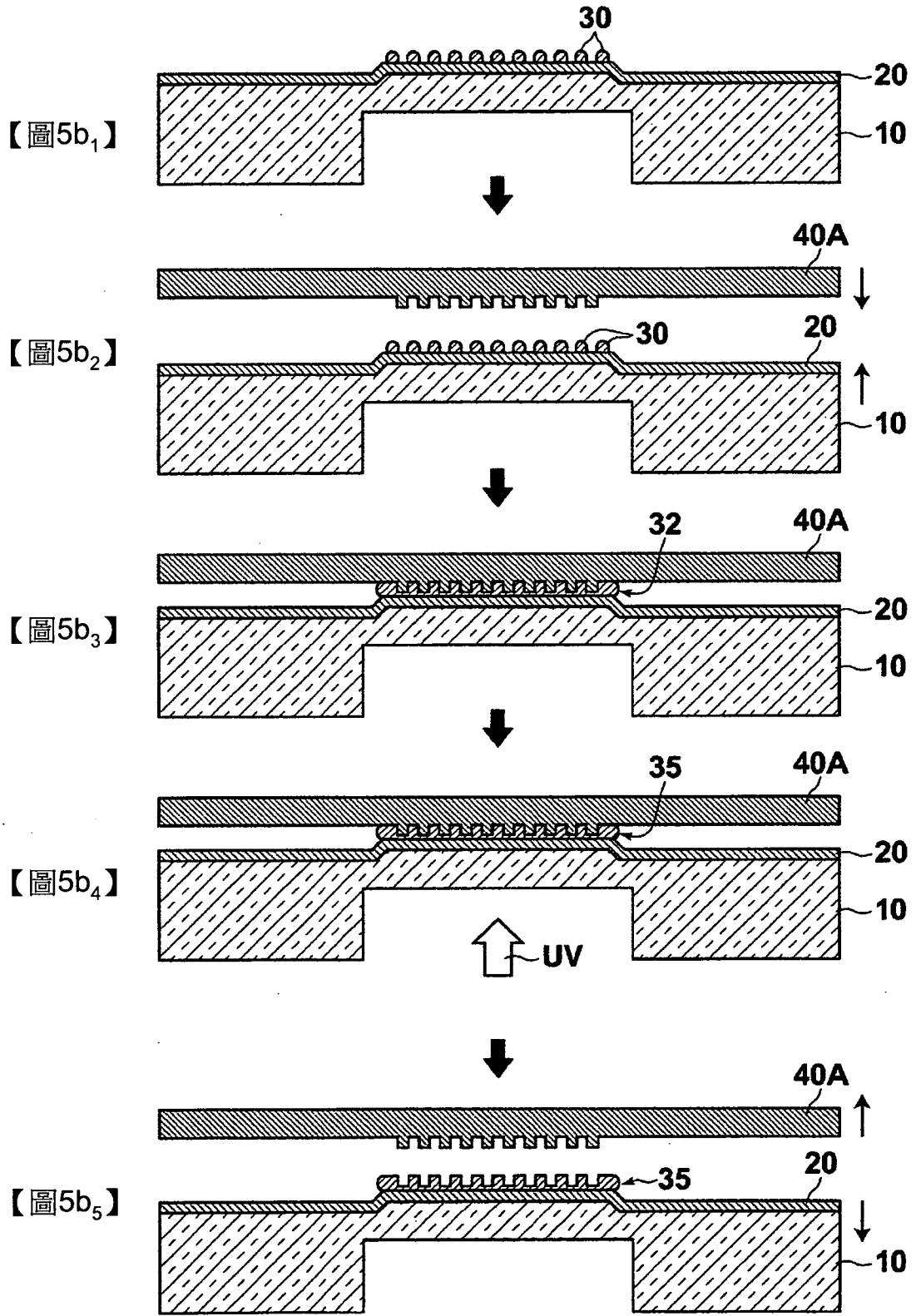
【圖4c】

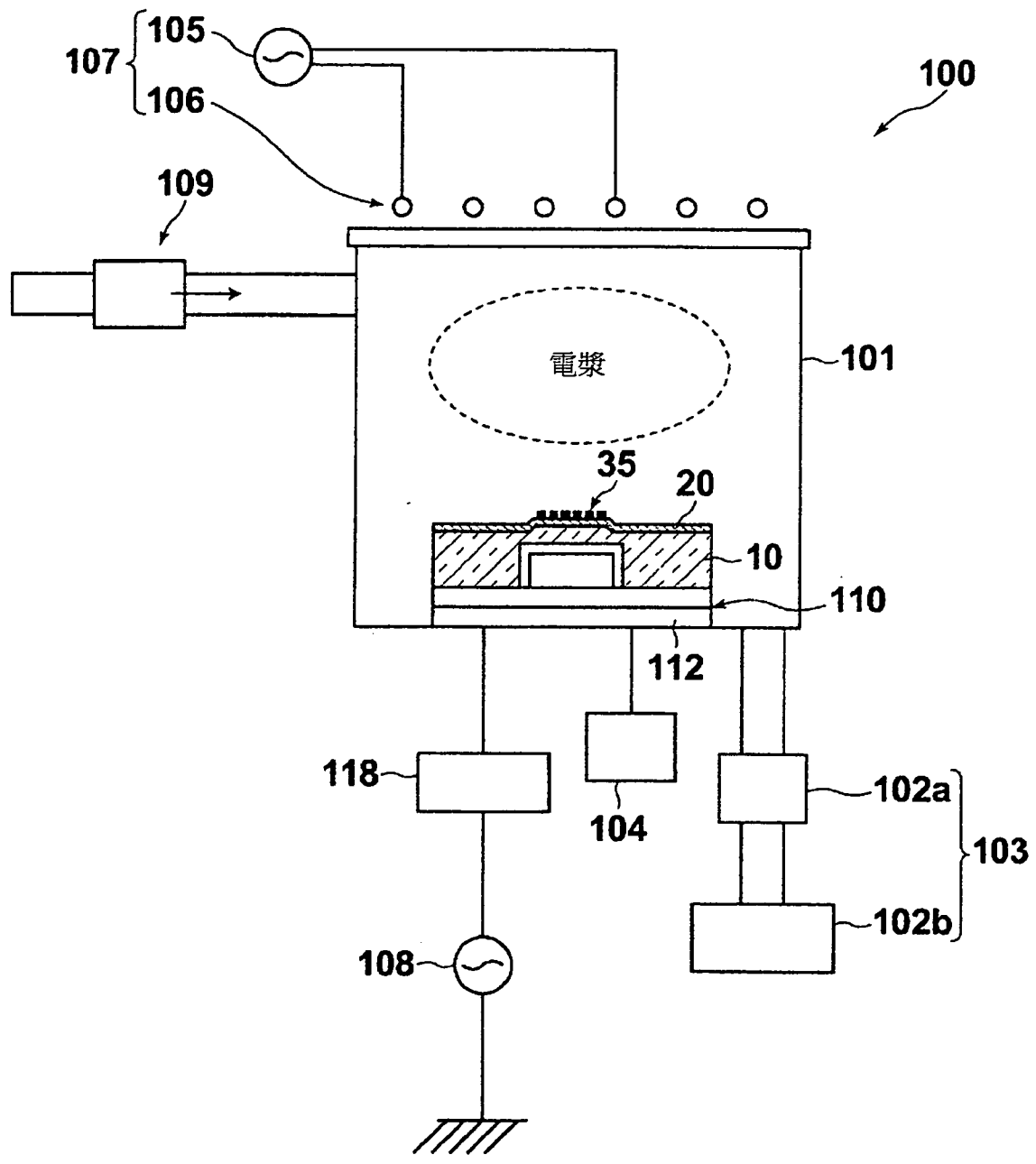


【圖4d】

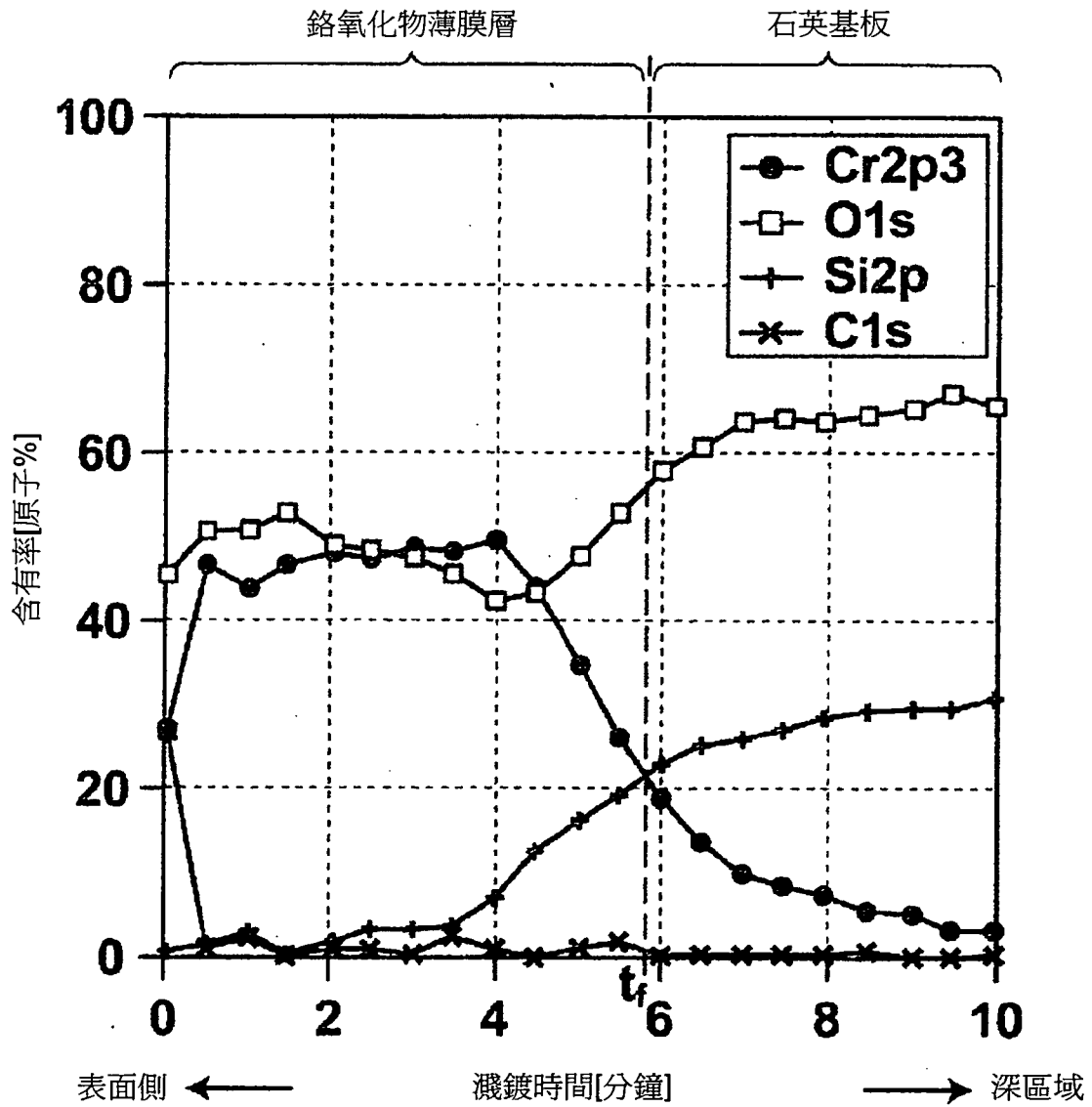


【圖4e】





【圖6】



【圖7】

為第 105103202 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:105 年 03 月 10 日

幕用薄膜層的基體 1 來製作作為圖案化基體的奈米壓印用主模板製作的步驟進行說明。

【0043】 本實施形態的圖案化基體的製造方法為準備所述第一實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1 (步驟 a)，於薄膜層 50 上形成圖案化用罩幕層 65 (步驟 b-c)，藉由使用罩幕層 65，並利用氧及氯的混合氣體的電漿進行蝕刻處理，對薄膜層 50 進行圖案化而形成罩幕圖案 55 (步驟 d)，藉由將罩幕圖案 55 作為罩幕，利用含有氟的電漿對基體 40 的表面實施蝕刻處理，而於基體 40 的表面形成凹凸圖案 45 (步驟 e)，藉由去除罩幕圖案 55 而獲得圖案化基體 40A (步驟 f)。

【0044】 本實施形態的步驟 a 中，例如準備於 6 英吋見方、厚度為 0.25 英吋 (0.635 cm) 的包含石英基板的基體 40 上形成有薄膜層 50 而成的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 1。

【0045】 於形成罩幕層 65 的步驟 b-c 中，例如藉由旋轉塗佈來塗佈以聚羥基苯乙烯 (polyhydroxy styrene, PHS) 系的化學增幅型抗蝕劑等作為主成分的抗蝕劑液而形成抗蝕劑層 60，然後，將基體 1 一邊於 XY 平台上掃描一邊照射電子束，對抗蝕劑層 60 的 25 mm×31 mm 見方的範圍進行圖案曝光。然後，對抗蝕劑層進行顯影處理，去除曝光部分而形成抗蝕劑圖案 (以下作為抗蝕劑圖案 65) 作為罩幕層 65。

【0046】 於對薄膜層 50 進行圖案化而形成罩幕圖案 55 的步驟 d 中，作為蝕刻，例如使用反應性離子蝕刻 (Reactive Ion Etching，

為第 105103202 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:105 年 03 月 10 日

有氣體的比較佳為 1 以下。此處，氟系氣體與稀有氣體的比為導入至蝕刻裝置中的氟系氣體及稀有氣體的流量比（氟系氣體/稀有氣體）。

【0050】 於去除罩幕圖案 55 的步驟 f 中，例如可藉由利用氯與氧的混合氣體進行蝕刻而去除罩幕圖案 55。

【0051】 藉由以上的步驟，例如可獲得於包含石英基板的基體 40 的中央部形成包含寬度為 28 nm、間距為 56 nm、深度為 60 nm 的槽形狀的線圖案的凹凸圖案 45 而成的圖案化基體 40A。

【0052】 該圖案化基體 40A 可用作奈米壓印法中的主模板。此外，可將對該圖案化基體 40A 的表面利用浸漬塗佈法實施脫模處理而成者用於下述第二實施形態的圖案化基體的製造方法中。

【0053】 <第二實施形態的圖案化基體的製造方法>

圖 4 (a) ~ 圖 4 (e) 是表示第二實施形態的圖案化基體的製造方法的步驟的圖。此處，對如下步驟進行說明，所述步驟是將使用第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 並利用所述第一實施形態的圖案化基體的製造方法來製造的圖案化基體 40A 用作主模板（以下作為主模板 40A），利用奈米壓印法來轉印凹凸圖案而製作作為圖案化基體的次模板。

【0054】 本實施形態的圖案化基體的製造方法為準備所述第二實施形態的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2（步驟 a），於薄膜層 20 上形成圖案化用罩幕層 35（步驟 b），藉由使用罩幕層 35，並利用氧及氯的混合氣體的電漿進行蝕刻處理，對薄膜層 20 進行

為第 105103202 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:105 年 03 月 10 日

圖案化而形成罩幕圖案 25 (步驟 c)，藉由將罩幕圖案 25 作為罩幕，利用含有氟的電漿對基體 10 的表面實施蝕刻處理而於基體 10 表面形成凹凸圖案 15 (步驟 d)，藉由去除罩幕圖案 25 而獲得圖案化基體 10A (步驟 e)。

【0055】 本實施形態的步驟 a 中，例如準備於 6 英吋×6 英吋、並非為沉頭孔部 11 的部分的厚度為 6.35 mm、圓形沉頭孔部的直徑為 63 mm、沉頭孔部的其餘厚度為 1.1 mm 的包含石英的基體 10 上形成有薄膜層 20 而成的帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2。

【0056】 於形成罩幕層 35 的步驟 b 中，使用利用第一實施形態的圖案化基體的製造方法中獲得的主模板 40A 的奈米壓印法。圖 5 (b₁) ~ 圖 5 (b₅) 是示意性地表示利用奈米壓印法來形成抗蝕劑圖案 (以下作為抗蝕劑圖案 35) 作為罩幕層 35 的步驟的圖。利用奈米壓印法的抗蝕劑圖案 35 的形成依次包括：步驟 b₁，於形成於基體 10 上的薄膜層 20 上塗佈抗蝕劑液 30；擠壓步驟 b₂，使主模板 40A 與帶圖案形成罩幕用薄膜層的基體 2 的塗佈有抗蝕劑液 30 的面接觸並按壓；硬化步驟 b₃-b₄，使凹凸圖案狀的抗蝕劑膜 32 硬化而作為抗蝕劑圖案 35；以及脫模步驟 b₅，自抗蝕劑圖案 35 上將主模板 40A 脫模。以下對各步驟進行說明。

【0057】 [抗蝕劑液塗佈步驟 b₁]

首先，對所使用的抗蝕劑液 30 進行說明。

抗蝕劑液 30 並無特別限制，例如可使用於聚合性化合物中添加光聚合起始劑 (2 質量%左右)、氟單體 (0.1 質量%~1 質量%)