

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年9月9日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108259 A1

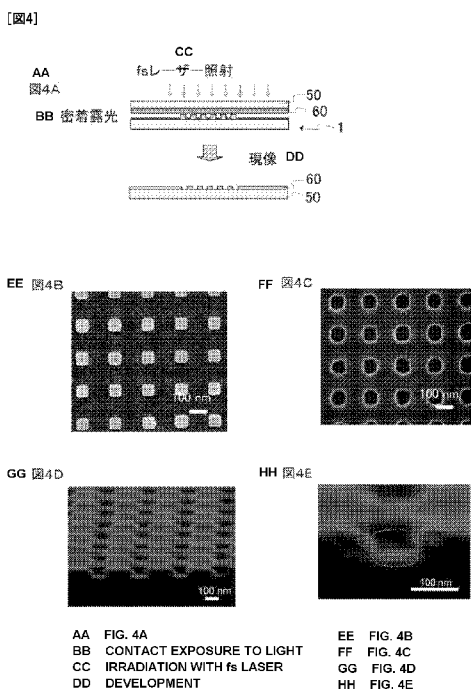
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001192
- (22) 国際出願日: 2011年3月1日(01.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-045503 2010年3月2日(02.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 上野貢生 (UENO, Kosei), 三澤弘明(MISAWA, Hiroaki).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-2-3-7 新宿ファーストウエスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF PHOTORESIST PATTERN

(54) 発明の名称: フォトレジストパターンの作製方法



(57) Abstract: It becomes possible to achieve the nanometer level (preferably single nanometer level) of photoresist patterning even on a photoresist film having a thickness equal to or higher than a certain thickness regardless of the length of the wavelength of light to which the photoresist film is to be exposed (even if the light has, for example, a wavelength of visible light). Thus, disclosed is a process for producing a photoresist pattern, comprising the steps of: preparing a photomask that comprises a metal nano structure having a metal film arranged thereon and can generate a plasmon resonance, on a mask substrate; preparing a photoresist film that is formed on the surface of the resist substrate and is sensible to light having a wavelength (X); bringing the photomask into contact with the photoresist film; and exposing the photoresist film to light having a wavelength (Y) that is longer than the wavelength (X) and is shorter than the peak wavelength of a plasmon resonance band of the metal nano structure, thereby transferring a pattern of the metal film in the photomask onto the photoresist film.

(57) 要約: 本発明の目的は、一定以上の厚みのフォトレジスト膜であっても、露光する光の波長の長さに関わらず、例えば可視光波長であったとしても、ナノメートル(好ましくは、シングルナノメートル)のフォトレジストパターンを実現することである。本発明は、マスク基板に金属膜が配置されたプラズモン共鳴を生じる金属ナノ構造体からなるフォトマスクを準備するステップと; レジスト基板表面に成膜された、波長Xの光に感光するフォトレジスト膜を準備するステップと; 前記フォトレジスト膜に前記フォトマスクを接触させるステップと; 前記フォトレジスト

ト膜に、前記波長Xよりも長く、かつ前記金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い波長Yの光を露光し、前記フォトマスクの金属膜のパターンを前記フォトレジスト膜に転写するステップを含む、フォトレジストパターンを作製する方法を提供する。

WO 2011/108259 A1

明 細 書

発明の名称： フォトレジストパターンの作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、フォトレジストをパターニングする方法に関する。より詳細に本発明は、フォトレジストを、ナノパターンを含むパターンにパターニングする方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体加工技術の基礎となるフォトリソグラフィ技術による加工分解能は、一般的に、露光する光を短波長化することにより向上されている。例えば、極紫外光（EUV、波長13.4nm）を用いたEUVリソグラフィ技術による分解能は、現在、20nm～30nm領域にまで到達している。しかしながら大気下（非減圧雰囲気下）での露光プロセスは不可能であり、装置自身も極めて高額となることから、汎用性が高まるとは予想されていない。

[0003] また、エキシマーレーザー（ArF、波長193nm）を光源として、光学系に液浸レンズを用いた露光装置は、30nmの加工分解能を有することが明らかにされ、量産化への研究が盛んに行われている。しかしながら、波長による加工分解能の限界にすでに到達しており、分解能の飛躍的な向上は見込まれていない。したがって、半導体加工における集積密度・性能の向上は、近い将来限界に到達することが予想されている。

[0004] 一方、近接場光を利用したリソグラフィ技術が知られている。これは、ナノ構造体の端部に発生する近接場光を利用して、フォトレジストをパターニングする技術である。

[0005] ナノパターニング技術として競合する技術は、ナノインプリントもある。しかし、ナノインプリントには金型とレジスト基板との離型が困難であるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2006/098446号パンフレット

特許文献2：国際公開第2006/092963号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] さらに本発明者は、2以上のナノ金属微粒子が、ナノレベルのギャップを介して配置された金属ナノ構造体をフォトマスクとして、長波長の光（例えば近赤外光）を露光することで、より短波長の光（例えば紫外光）に感光するフォトレジストをパターンニングする技術を開発し、特許出願をした（特願2009-011965）。当該技術は、ナノ金属微粒子同士のギャップにおいて増強された光電場（いわゆる「近接場光」）を用いることを特徴とする。本技術により、ナノメートル（好ましくは、シングルナノメートル）のフォトレジストパターンニングを実現することができる。

[0008] 上記技術により、フォトレジストのファインパターンニングが簡便に実現されるが、一方で、パターンニングできるフォトレジスト膜の厚みが実用上、十分でない場合もあった。そこで本発明は、一定上の厚みのフォトレジスト膜であっても、露光する光の波長の長さに関わらず、容易にファインパターンニングする方法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

[0009] 前記の通り、本発明者は、金属ナノ構造体のナノギャップにおいて増強された光電場（いわゆる「近接場光」）を用いて、レジストが感光する光よりも長波長の光を露光することで、フォトレジスト膜をパターンニングする手法を開発した。しかし、前述のナノギャップを用いる近接場光による露光では、平面方向の空間広がりを数nmまで小さくすることができる半面、深さ方向の広がりも平面方向のサイズに制約されてしまい、深い露光は達成されない。

[0010] これに対して本発明では、プラズモン共鳴に基づく散乱光（伝搬する光）を活用して、レジストが感光する光よりも長波長の光を露光することで、フォトレジスト膜をパターンニングする手法を開発した。

[0011] つまり本発明は、金属膜が配置された金属ナノ構造体に「金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い波長の光」を照射することで、プラズモンの高次の共鳴モードを励起すると、金属膜の端部だけでなく、中央部にも高い光電場増強が誘起されることを見出した。さらに、その散乱光は、フォトレジスト膜中を伝搬することができるので、フォトレジスト膜が一定以上の厚みを有していても、フォトレジストを感光可能であることがわかった。

[0012] すなわち本発明の第1は、以下に示すフォトレジストパターンを作製する方法に関する。

[1] 基板表面に凹凸構造を有するマスク基板の少なくとも凸部に金属膜が配置された、プラズモン共鳴を生じる金属ナノ構造体からなるフォトマスクを準備するステップ；レジスト基板表面に成膜された、波長 X の光に感光するフォトレジスト膜を準備するステップ；前記フォトレジスト膜に前記フォトマスクを接触させるステップ；前記フォトレジスト膜に、前記波長 X よりも長く、かつ前記金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い波長 Y の光を露光し、前記フォトマスクの金属膜のパターンを前記フォトレジスト膜に転写するステップを含む、フォトレジストパターンを作製する方法。

[2] 前記金属膜は、前記凹凸構造の凸部および凹部に配置されている、[1]に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。

[3] 前記マスク基板に配置された金属膜間のギャップは、 $10\text{nm} \sim 1\text{nm}$ の範囲である、[1]または[2]に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。

[4] 前記波長 X は紫外波長であり、かつ前記波長 Y は近赤外波長または可視光波長である、[1]に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。

[5] 前記露光するステップは、非減圧雰囲気下で行われる、[1]に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。

[0013] 本発明の第2は、以下に示すフォトリソグラフィ装置に関する。

[6] マスク基板に金属膜が配置されたプラズモン共鳴を生じる金属ナノ構造体からなるフォトマスクを用いて、紫外線に感光するフォトレジストのフォトリソグラフィを行うためのフォトリソグラフィ装置であって、

露光光源として、ハロゲン光源、近赤外光源または可視光光源を有し、かつ前記露光光源からの光の波長は、前記金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い、フォトリソグラフィ装置。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、フォトマスクとして用いる金属ナノ構造体に配置された金属膜のパターンを、フォトレジスト膜に容易に転写することができる。つまり、露光する光の波長を、レジストが本来感光する光よりも長波長とし、かつ金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短くすることで、一定以上の厚みのレジスト膜に、フォトマスクとしての金属ナノ構造体に配置された金属膜のパターンを転写することができる。

[0015] したがって、安価な光源（ハロゲン光源など）を用いたフォトリソグラフィ装置を用いて、通常の紫外光に感光するフォトレジストを、ナノパターンニングすることができる。そのため、非常に低コストで、かつ従来にない微細なレジストパターンニングを作製することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明において、フォトマスクとして用いる金属ナノ構造体の作製プロセスの例を示す。

[図2]本発明のフォトレジストパターンの作製フローを示す。

[図3]本発明のフォトレジストパターンの作製メカニズムを説明する図である。

[図4]実施例1におけるフォトレジストパターンの作製を示す図である。

[図5]実施例1で作製したフォトレジストパターンを用いて、リフトオフにより作製した金パターンニングを示す。

[図6]種々のフォトマスクを用いて作製したフォトレジストパターン；それを

用いてリフトオフにより作製した金パターンニングを示す。

[図7]二量体構造の金属膜を有するフォトマスクを用いて、作製したフォトレジストパターン；それを用いてリフトオフにより作製した金パターンニングを示す。

[図8]図7で作製した金パターンニングのプラズモンの共鳴スペクトルを示すグラフである。

[図9]図9Aは実施例2で作製したフォトマスクを示し、図9Bはフォトマスクを用いてパターンニングしたフォトレジストパターンを示し、図9Cはそれらの形状を説明する図である、

[図10]図10Aは実施例2で作製したフォトマスクを示し、図10Bはフォトマスクを用いてパターンニングしたフォトレジストパターンを示し、図10Cはフォトマスクのパターンを説明する図である。

[図11]図9Aのフォトマスクの減衰スペクトルを示す。

[図12]図9AのフォトマスクのFDTD (Finite Difference Time Domain) シミュレーションの結果を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 前記のとおり本発明は、フォトレジストをパターンニングするフォトリソグラフィ技術において、ナノレベルの加工分解能を達成することができる方法である。

[0018] 1. フォトマスク

本発明のフォトリソグラフィにおいて用いられるフォトマスクは、基板表面に凹凸構造を有するマスク基板と、前記マスク基板の表面に配置された金属膜とを有する。マスク基板の材質は特に制限されず、例えばガラス基板であればよい。ただし、マスク基板の材料は、特に透明材料である必要はない。露光のための光は、マスク基板を通して入射させるよりもむしろ、レジスト基板（後述）を通して入射させるためである。

[0019] マスク基板の、金属膜を配置する表面は凹凸構造を有していることが好ましい。凹凸構造を有するマスク基板表面の少なくとも凸部に、金属膜を配置

するが、凹部にも金属膜を配置してもよい。マスク基板表面を凹凸構造とすることで、フォトマスクの凸部とフォトレジスト膜との密着性を高めつつ、露光後の離型性をも高めることができる。つまり、マスク基板の表面が平坦であると、マスク基板とレジスト膜との間に隙間が生じやすく、密着させにくい。また、フォトマスクの表面（レジスト膜と接する面）が汚染された場合であっても、金属膜を除去して、再び金属膜を成膜（スパッタリングや蒸着）すれば、フォトマスクを容易に複製できる。

- [0020] さらに、マスク基板表面を凹凸構造とし、凸部に金属膜を配置することで、露光により生じる局在表面プラズモン共鳴に基づく散乱光がフォトレジスト膜の厚み方向に伝搬しやすくなる。つまり、マスク基板とレジスト膜との間に空気層がなくなるので、散乱光がフォトレジスト膜中を伝搬しやすくなる。そのため、一定以上の厚みを有するフォトレジスト膜であっても、パターンニングしやすくなる。
- [0021] マスク基板表面を凹凸構造とする場合には、凸部と凹部との差（段差）は、30nm～100nmとすることが好ましい。
- [0022] マスク基板に配置される金属膜は、プラズモン共鳴を発生させる金属膜であればよく、その材質は金や銀などであることが多いが、特に限定されない。金属膜の材質を選択することで、プラズモン共鳴バンドを所望の範囲に調整することができる。
- [0023] マスク基板に配置される金属膜の大きさ（マスク基板面からの厚さや、マスク基板面の法線方向からみたときの面積などに依存する）は、プラズモン増強作用を有する限り任意である。金属膜のサイズを適宜制御することにより、プラズモン共鳴バンドを所望の範囲に調整することができる。また、金属膜を薄くすることで、プラズモン共鳴波長を長波長にすることができる。それにより、近赤外光源でも、プラズモン共鳴バンドの短波長側を励起できる。
- [0024] 金属ナノ構造体の金属膜の配置パターンは、特に限定されない。金属膜同士のギャップの距離も任意である。ギャップとは、マスク基板の凹凸構造の

凸構造に配置された金属膜同士の「最短の隔たりの長さ」を意味する。ギャップは、マスク基板の凹凸構造の凸構造のギャップに対応し、そのギャップは、10 nm～1 μmの範囲に調整され、そのギャップを反映したパターニングを実現することができる。金属膜自体の形状も任意であり、金属膜自体の形状は、例えば、ライン状、ドット状などが考えられる。

[0025] 本発明におけるフォトマスクである金属ナノ構造体の作製

フォトマスクである金属ナノ構造体の作製方法は特段限定されない。具体的に図1を用いて、作製プロセスを簡単に説明する。

[0026] まず、マスク基板10を準備する(図1A)。マスク基板10の材質は、例えばガラスである。マスク基板10の表面は、凹凸構造を有する。この凹凸構造は、実現したいパターンに応じて描画されている。

[0027] マスク基板10の表面に金属膜20を形成する(図1B)。金属膜20の形成は、例えばスパッタリングや真空蒸着によって行えばよい。金属膜20は、プラズモン共鳴吸収を示す金属であればよく特に制限されないが、例えば金である。また、金属膜20は多層構造であってもよく、例えば、付着性の高いクロム膜と、金膜との二層構造であってもよい。金属膜20の金の厚さは、例えば10 nmであればよい。金属膜20は、マスク基板10の凸部に配置されていればよいが、図1Bに示すように凹部にも配置されていても構わない。

[0028] このように、本発明におけるフォトマスクは、所望の凹凸構造を有するマスク基板10を準備できれば、きわめて利便性よく製造することができる。そして、マスク基板10の凹凸構造に対応したパターニングが実現される。また、フォトマスクの金属膜が損傷を受けたり、汚染された場合には金属膜を除去して、再度、金属膜を成膜すれば、容易にフォトマスクを再生することができる。

[0029] 2. パターニングされるフォトレジスト膜

本発明のフォトリソグラフィに用いられるフォトレジストは、非線形光反応性を有するレジストであれば特に限定されない。非線形光反応性を有する

レジストとは、特定の波長の光に選択的に感光して反応する性質を有するレジストをいう。

[0030] 本発明の方法に用いられるフォトレジストは、紫外光に感光するレジストであることが好ましい。紫外光とは、約10～約400nmの波長の光であるが、好ましくは近紫外光であることが好ましい。例えばフォトレジストは、g線（435nm）、h線（405nm）、i線（365nm）の光に感光することが好ましい。

[0031] フォトレジストは、ネガ型レジストであってもポジ型レジストであってもよい。ネガ型レジストとは、露光されることにより、現像液に対して溶解性が低下し、現像後に露光部分が残るレジストをいう。ポジ型とは、露光されることにより、現像液に対して溶解性が増大し、露光部が除去されるレジストをいう。一般的に、微細パターニングにはポジ型レジストが対応しやすいといわれており、本発明のようにナノパターニングする場合にも、ポジ型レジストが適している場合がある。

[0032] パターニングされるフォトレジスト膜の厚さは特に限定されないが、本発明によれば、5nm以上の厚みのフォトレジスト膜をパターニングすることができ、さらに100nm以上の厚みのフォトレジスト膜をパターニングすることができる。一方、レジスト膜が過剰に厚いと、十分に光反応させるために長時間が必要である場合があるため、通常は150nm未満であるが、特に限定されない。

[0033] フォトレジスト膜は、任意のレジスト基板の表面に形成されていればよい。フォトレジスト膜は任意の方法で形成すればよく、例えばスピコートで成膜すればよい。フォトレジスト膜を形成するレジスト基板の例には、ガリウムヒ素、シリコンカーバイド、およびシリコンなどの半導体基板（ウェハ）、ならびにガラス基板、サファイア基板、ポリスチレン・PET・PMM Aなどのポリマー基板、二酸化チタンなどの結晶板などがありうる。

[0034] レジスト基板は、露光する光に対して、ある程度透明であることが求められる場合がある。露光する光は、レジスト基板を通してレジスト膜に照射す

る場合があるからである。ほとんどの半導体は近赤外光などに対して透明であるので、ほとんどの半導体基板が本発明におけるレジスト基板として用いることができる。例えば、シリコン基板であっても、一定以下の厚みであれば、近赤外光に対して透明とみなされる。

[0035] 3. 露光される光

フォトレジスト膜に照射する光（露光）は、フォトマスクである金属ナノ構造体にプラズモン吸収を生じさせる光を含むが、その露光光の波長 γ は以下の特徴を有する。

特徴1：波長 γ は、フォトレジスト膜のレジストが感光する光の波長（波長 x ）よりも長波長であること。

特徴2：波長 γ は、フォトマスクである金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも、短波長であること。

[0036] 金属ナノ構造体にプラズモン吸収を生じさせる光とは、例えば、金属ナノ構造体の金属膜が金である場合には510nm以上の光であり；金属ナノ構造体の金属膜が銀である場合には400nm以上の光であり、概して近赤外波長または可視光波長であることが好ましく、波長600～1200nmの光であることがより好ましい。一方で、アルミニウムなどの一部の金属を除いて、一般的には紫外光によってプラズモンを励起させることはできない。

[0037] 前記の通り、フォトレジスト膜のレジストが感光する光の波長（波長 x ）は、レジストの種類によって異なる。いずれにしても、露光する光の波長（波長 γ ）は、波長 x よりも長いことが必要である（特徴1）。例えば、紫外光に感光するレジストである場合には、近赤外波長または可視光波長の光を露光することが好ましい。

[0038] さらに、露光する光の波長（波長 γ ）は、フォトマスクである金属ナノ構造体が生じるプラズモンの吸収ピーク波長（「プラズモン共鳴バンドのピーク波長」ともいう）よりも、短波長であることが必要である。露光する光の波長（波長 γ ）が、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピークよりも短いと、プラズモン吸収の高次のモードが励起されて、金属膜の端部だけで

なく、中央部にも高い光電場増強が誘起される。

- [0039] プラズモン吸収の高次のモードを励起すると、その散乱光が構造体の形状に反映する。通常、プラズモン吸収の低次のモードだけを励起しても、金属構造体の金属構造（金属膜）の両端だけ、あるいはナノギャップの領域だけなど、非常に空間選択的に光が局在し、その散乱光の分布も局在する。つまり、ナノギャップの領域だけしか露光されず、フォトマスクの金属の形状を反映したパターンニングが実現されない。
- [0040] 金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドは、マスク基板の凹凸構造の凸部に配置された金属膜のサイズや材質によって調整することができる。一般的にプラズモン共鳴バンドのピークは、前記金属膜の厚み（範囲10～100nm程度）を厚くすれば短波長側にシフトし、薄くすれば長波長側にシフトする。また、前期金属膜の構造のサイズ（縦横）が大きくなれば長波長側にシフトし、小さくなれば短波長側にシフトする。
- [0041] さらに、マスク基板の凹凸構造の凸部に配置された金属膜間のギャップ幅が小さくなれば、プラズモン共鳴バンドは長波長にシフトする。例えば、金属膜間のギャップ幅が20nm以下であると、ギャップ幅が100nmである場合と比較して、プラズモン共鳴バンドのピークは長波長側にシフトする。より具体的には、ギャップ幅が100nmである場合のピークが約700nmであると、ギャップ幅が20nm以下の場合のピークは約100nm程度長波長側にシフトする。
- [0042] マスク基板の凹凸構造の凸部に配置された金属膜間のギャップ幅がナノレベルであり、当該ギャップ領域において近接場光が生じる場合には、露光する光の偏光方向を適切に設定する必要がある場合がある。つまり、露光する光の偏光方向を、ギャップ方向（最短の二点を結ぶ線の方角）に対して垂直に設定する必要がある。一方、露光する光の偏光方向を、ギャップ方向に対して平行に設定すると、ギャップ領域で近接場光によりレジストが感光して、マスク基板の金属パターンが適切に反映されない場合がある。
- [0043] ただし、マスク基板の凹凸構造の凸部に配置された金属膜間のギャップ幅

がナノレベルであって、当該ギャップ領域において近接場光が生じる場合であっても、レジスト膜が厚い（例えば70 nm以上）場合には、偏光を調整する必要がない場合もある（無偏光でよい場合もある）。近接場光により露光される領域は、レジスト表面（表面から数nm（～数10 nm）のみであるので、ギャップ領域が近接場光によって露光されても、結果としてパターンニングに影響はないからである。

[0044] 金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドは、顕微鏡下での吸収スペクトル測定に基づいて計測することができる。具体的には、顕微鏡照明用のハロゲンライト（正立型光学顕微鏡（オリンパス、BX-51）の光を、コンデンサーレンズを通して金属ナノ構造体に照射する。金属ナノ構造体を透過した光を対物レンズ（×40）で捕集し、さらに、φ200 mmのピンホールを通して分光光検出器に導入する。金属ナノ構造体のうち金属膜が配置されている部分を透過させた光をIとし、金属膜が配置されていない部分（ガラス基板）を透過した光をI₀とする。吸光値を、 $-10 \log(I/I_0)$ として算出する。分光光検出器を検出に用いているので、各波長における吸光値が求められ、吸光スペクトルが計測される。

[0045] また、1 mmφ以上の大面積に作製された金属積層体であれば、通常の紫外・可視分光光度計（スペクトロメーター）でも吸光スペクトルが計測される。

[0046] 金属ナノ構造体の吸光スペクトルは、金属ナノ構造体の金属膜が配置された表面に、パターンニングしようとするレジスト膜と同一のレジストを塗布（膜厚100 nm以上が好ましい）した状態で、測定されるべきである。金属ナノ構造体の表面に、空気があるか、またはレジスト膜があるかによって、吸光スペクトルがシフトするからである。つまり、レジストの屈折率は、空気の屈折率に比べて高いため、レジストを塗布した状態では、吸光スペクトルが長波長シフトする。本発明の金属ナノ構造体は、レジスト膜をパターンニングするためのフォトマスクとして用いられるのであるから、レジスト膜が存在する状態での吸収または散乱スペクトルを測定するべきである。

- [0047] 以上の通り、露光する光の波長（波長 γ ）は、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも、短波長であることが求められる。波長 γ とプラズモン共鳴バンドのピークとのずれの絶対値は特に限定されないが、例えば50nm～200nmである。
- [0048] 本発明の方法では、金属膜を配置した金属ナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴に基づく散乱光による感光反応で、フォトレジスト膜を感光する。金属膜の端部のみならず、中央部でも散乱光を生じさせ、その散乱光をフォトレジスト膜に伝搬させる。そのため、一定以上の厚みを有するフォトレジスト膜にも、マスクの金属膜の形状をより適切に反映したレジストパターンを形成することができる。また、一定以上の厚みを有するレジスト膜であってもパターンニングできるので、アスペクト比の高いパターンが得られる。
- [0049] フォトマスクに照射する光は、パルスレーザーであってもよいし、連続発振波長（CW）レーザーであってもよいし、ハロゲンランプ光などであってもよい。ハロゲンランプ光である場合には、フィルタリングして、所望の波長（例えば波長600nm～900nm）だけを照射することが好ましい。
- [0050] 4. フォトレジストパターンの作製フロー
- 本発明のフォトレジストのパターニングは、まず、金属ナノ構造体からなるフォトマスクを、レジスト基板に成膜されたフォトレジスト膜に接触させる。フォトマスクである金属ナノ構造体の金属膜が配置された面を、フォトレジスト膜に接触させることが好ましい。
- [0051] ここで「接触」とは、フォトマスクをレジスト膜に一定の圧力で押し当てて「密着」させることを含む。フォトマスクをフォトレジスト膜に密着させれば、加工分解能を向上させることができる。本発明のフォトマスクの表面を凹凸構造とすれば、離型性が高まるので、レジスト膜に密着させて用いることができる。
- [0052] 次に、レジスト膜に波長 γ の光を照射する（露光する）。露光光は、レジスト基板側から照射してもよいし、マスク基板側から照射してもよいが、通常はマスク基板側から照射する。前記の通り、波長 γ の光は金属ナノ構造体

にプラズモン吸収を生じさせ、かつレジストが感光する波長 λ よりも長く、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピークよりも短い波長の光である。

- [0053] 基板に形成されたフォトレジスト膜の全面に光を照射するために、光をレジスト膜の全面に走査して露光することが好ましい。走査速度を下げればレジストを十分に感光させることができ、走査速度を上げればスループットが向上し生産性が高まる。
- [0054] 露光は、減圧雰囲気下で行う必要はなく、非減圧雰囲気下（大気環境下）で行うことができる。つまり、EUVリソグラフィなどのように減圧環境にて行う必要がないので、簡便な方法である。
- [0055] 露光が完了したら、現像液で現像を行う。ポジ型レジストの場合には露光された部分のレジストが除去され、ネガ型レジストの場合には露光された部分以外のレジストが除去される。現像後、レジストで描かれたパターンを利用して目的とする回路などを作製することができる。
- [0056] 図2A～図2Eには、ポジ型レジストを用いて、フォトレジスパターンを作製し、さらに成膜・リフトオフの工程により、回路を作製した例が示される。図2Aでは金属ナノ構造体1を、レジスト基板50に形成されたポジ型フォトレジスト膜60に密着させる。金属ナノ構造体1は、透明なマスク基板10と、金属膜20からなる。ポジ型フォトレジスト膜60のレジストは、本来、紫外光に対して感光するが、近赤外光には感光しないレジストとする。
- [0057] 図2Bには、フォトレジスト膜60に密着させた金属ナノ構造体1のマスク基板10の側から、近赤外光80を照射している（密着露光している）。その結果、金属膜20が配置されていない領域のレジストには、近赤外光が照射されるが、その領域のレジストは感光しない。一方、金属膜20が配置が配置されている領域のレジストには、局在表面プラズモン共鳴に基づく散乱光が作用するので、その領域のレジストは感光する。
- [0058] 図2Cには、現像により、感光領域のレジストを除去した状態が示される

。つまり、金属膜 20 が配置されていた領域のレジストが除去される。このように、フォトマスクの金属膜 20 に対応するナノレベルのパターニングが実現される。

[0059] 図 2 D では、パターニングされたレジスト膜に、スパッタリングで金膜 70 を形成した状態が示される。成膜する手法はスパッタリングに限定されず、また成膜する成分も特に限定されない。図 2 E では、リフトオフをすることにより、フォトマスクの金属構造体 1 の金属膜 20 のパターンと同様の金膜 70 を形成した状態が示される。このようにして、フォトマスクの金属構造体 1 の金属膜 20 のパターンを転写することができる。

[0060] 5. フォトリソグラフィ装置

本発明のフォトリソグラフィ装置は、前述のフォトマスクを用いるフォトリソグラフィするための装置である。より具体的に、フォトリソグラフィ装置は、露光光源としてハロゲン光源、近赤外光源または可視光光源を有しつつ、紫外線に感光するフォトレジストを露光することができる。また、前記露光光源は、パルス光源であっても、連続発振光源であってもよい。さらに、本発明のフォトリソグラフィ装置は、通常の装置と同様の部材を有していてもよい。

実施例

[0061] 以下、図面を参照しながら、本発明をより詳細に説明する。

[0062] まず、図 3 A ~ F を用いて、局在表面プラズモン共鳴に基づく散乱光がフォトレジスト膜を感光するメカニズムを、FDTDシミュレーションの結果を参照して説明する。

[0063] FDTDシミュレーションでは、100 nmのサイズの凹凸構造を有するガラス基板の凸部上に、接着層としてクロムやチタンを1~2 nm程度堆積し、さらに金を10 nm程度堆積させたフォトマスクを仮定する(図 3 A)。フォトマスクのプラズモン共鳴バンドのピークは、FDTDシミュレーションでは880 nmであり、実験値(実際にフォトマスクを作製して実測した値)は870 nmであった。そして、得られたフォトマスクの金配置面を

、厚さ70nm程度のポジ型フォトリソ膜に密着させ、波長800nmのレーザーを入射することとする（図3A参照）。

[0064] 波長800nmの1波長分の周期は、2.66フェムト秒である。波長800nmのレーザーの1波長分の光を入射した場合に、光が金に到達した瞬間（0フェムト秒後）と、それから1.33フェムト秒（半周期）後の状態を仮定する。0フェムト秒後では、図3Bに示されるように、光の電場成分によって金表面の自由電子の集団運動が誘起され、金属膜の両端で光の電場成分の逆方向に電子が移動する。さらに、1.33フェムト秒後には、図3Cに示されるように、その逆の方向に自由電子の集団運動（プラズマ振動）が誘起される。

[0065] より詳細にプラズマ振動を説明する。光の波（電場）が金属に到達すると、マイナスの電荷を帯びている電子は、ある共鳴周波数にて電場と逆向きに移動し、瞬間的に電子-ホール対になる（図3Bの状態）。その後、また逆向きに戻る（図3Cの状態）。これをプラズマ振動という。プラズマ振動は20フェムト秒ほど持続する。入射光はサブフェムト秒で通り過ぎるが、このプラズモン共鳴の位相緩和時間は～10フェムト秒ほど持続し、光電場増強が誘起される。

[0066] シミュレーションの結果では、金膜の一辺を100nmとし、厚みを10nmに設計することで、電子四重極子を励起することができ、金膜の中央においても、構造の両端とは逆向きの方向に電子が移動するようになることがわかった。また、FDTDシミュレーション結果から、前記プラズマ振動は20フェムト秒ほど持続することが明らかになった。

[0067] 金膜を薄くすることで、100nm角のサイズの構造でも、金属構造体のプラズモン共鳴のピーク波長を890nmにすることができる。これにより、800nmのレーザーでも短波長側を励起することができ、プラズモン共鳴の電気四重極子を誘起できる。電気四重極子は、アンテナと同様、電荷の偏りが、プラス-マイナス-プラスとマイナス-プラス-マイナスのプラズマ振動を繰り返す（なお、双極子は、プラス-マイナスとマイナス-プラスの繰り返し）。

返しとなる)。この繰り返しを電子の動きで示すと、図3Bと図3Cに示すように、矢印の方向で電子がプラズマ振動を繰り返している状態となる。

[0068] 図3D～Fには、電場強度を算出した結果が示される。0フェムト秒後には、構造(金属膜)の両端に強い近接場光(電場強度は100倍であった)が存在する。その後、0.4フェムト秒後(図3E)、0.67フェムト秒後(図3F)には、散乱光がレジスト内部に伝搬していく様子がシミュレーションされた。本発明は、この伝搬する散乱光を利用して、レジスト膜を感光させる。

[0069] また、シミュレーション結果から、70nmの厚みを有するレジストの底面において、約2倍強い光(2倍の電場強度)が照射されることがわかった。また、金属膜の中央領域のレジスト膜の深さ35nmの部分において、6倍の電場強度となり;表面中心付近において、21倍の電場強度となった。

[0070] SEMおよびAFM観察

以下の実施例1および2において、サンプル(フォトマスクまたはフォトレジストパターン)を電子顕微鏡写真にて観察した。電子顕微鏡写真による観察は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)(JSM-6700FT, 日本電子)を用いて行った。電子加速電圧15kVでの到達分解能は、1nmである。

[0071] [実施例1] 図4A～Eを参照して、本発明によるフォトレジストパターンの形成と、その結果を示す。まず、110nm×110nm×110nmの凸部を有するガラス基板を準備し、凸部に厚み10nmの金を成膜してフォトマスク(金蔵匂構造体1)を得た。図4Bには、得られたフォトマスクの金のパターンを示す。得られたフォトマスクのプラズモン共鳴バンドのピークは、880nmであった。

[0072] 一方、ガラスからなるレジスト基板50に、フォトレジストをコートしてフォトレジスト膜60を成膜してフォトレジスト基板を得た。フォトレジストは、東京応化工業のTSMR-V90としたが、TDMR-AR80のようなi線レジストでも同様の結果が得られた。フォトレジスト膜の厚みは、70nmとした。

- [0073] 図4Aに示されるように、フォトマスクの金の成膜面に、フォトリソ膜を密着させた。これに、フェムト秒レーザー（波長800nm, 120fs, 82MHz, 50W/cm²）を29秒間照射した。照射後、現像液（NM D-3, 東京応化工業）で現像を行った。
- [0074] 図4Cは、現像後のレジストパターンの上面の電子顕微鏡写真であり；図4Dおよび図4Eは、現像後のレジストパターンの上面の電子顕微鏡写真である。これらの電子顕微鏡写真から、レジスト膜は底面まで露光され、現像が達成されていることが分かる。
- [0075] g線レジストでは2光子、i線レジストでは3光子反応によりパターンが形成される。断面電子顕微鏡写真（図4Dおよび図4E）から、レジスト表面では近接場露光によるパターンニングが、一方、レジスト内部では散乱光の伝搬によりパターンニングが達成されていることが示唆される。レジスト膜の表面付近では、プラズモン共鳴に基づいて光電場強度の高い部位が露光されており、金属ナノ構造の光電場増強プロファイルに基づいた露光が達成されている。一方、レジスト内部や奥においては、プラズモン共鳴に基づく散乱光に強度分布に基づいて露光が達成されている。この結果は、FDTDシミュレーションの結果とよい一致を示した。
- [0076] 図4のリソグラフィによりパターンニングされたフォトリソ膜が、レジスト基板の底面にまで露光・現像が達成されていることを確認するために、図4で得られたフォトリソパターンに、厚み7nmの金70をスパッタリング成膜し、リフトオフを行った（図5A）。
- [0077] 図5B（縮尺10000倍）および図5C（縮尺50000倍）は、リフトオフにより得られた金ブロック構造の電子顕微鏡写真である。図5Bおよび図5Cに示すように、約140nm角の金ブロック構造が、光照射面積全域に転写されたことが明らかになった。つまり、ナノ光リソグラフィ/リフトオフにより金ブロック構造を作製することが可能であることが明らかになった。
- [0078] また、図5Dに示されるように、図5Bおよび図5Cの金ブロック構造は、プラズモン共鳴スペクトルを与えた。さらに、図5Bおよび図5Cに示す

金ブロック構造の、金ブロックのサイズ分布を高分解能SEMにより評価したところ、標準偏差でサイズのばらつきが3.8 nmであった。

[0079] 電子ビームリソグラフィ/リフトオフにより作製した金ブロック構造のサイズのばらつきは、3.2 nmであると報告されている（JACS, 128, 14226, 2006）。そのデータと対比したグラフを図5Eに示す。図5Eに示されるように、本発明の光リソグラフィ技術は、電子ビームリソグラフィと同等の加工分解能を有し、シングルナノメートルの加工分解能を持つことが明らかになった。

[0080] 図4Bに示すような四角形の金属膜を有するフォトマスクだけではなく、ラインアンドスペース構造の金属膜を有するフォトマスク（図6A）、ディスク形の金属膜を有するフォトマスク（図6B）、あるいは三角形の金属膜を有するフォトマスク（図6C）を用いても、同用の露光条件によりフォトレジストをパターニングすることができる。さらには、パターニングされたレジストを用いて、金ナノ構造を作製することが可能であることがわかった。

[0081] また、本発明のパターニング手法によれば、パターン間のギャップをも、ナノメートル単位で制御することができる。図7Aには、2つの金膜を4 nmのギャップを介して配置したフォトマスクを用いた例；図7Bには、2つの金膜を18 nmのギャップを介して配置したフォトマスクを用いた例；図7Cには、2つの金膜を33 nmのギャップを介して配置したフォトマスクを用いた例；図7Dには、2つの金膜を45 nmのギャップを介して配置したフォトマスクを用いた例が示される。

[0082] 図7A～図7Dのいずれにおいても、レジストのパターニングが実現され、リフトオフにより、フォトマスクに対応するギャップを有する金パターン（金の厚み7 nm）を作製できることがわかった。

[0083] 図7A～図7Dにおいて、リフトオフにより作製した金パターンの吸収スペクトルを測定した。測定は、金パターンの配列に対する偏光ごとにおこなった（図8Aおよび図8B）。図8Aには、金パターンを構成する二量体の

配列方向に対して垂直な偏光を用いて測定した場合；図8Bには、金パターンを構成する二量体の配列方向に対して平行な偏光を用いて測定した場合を示す。

[0084] 図8Aに示されるように、2量体の配列方向に垂直な偏光を用いた場合は、図7A～図7Dのいずれで得られた金パターンでもスペクトルの変化がなかった。一方、図8Bに示されるように、2量体の配列方向に平行な偏光を用いた場合は、図7A～図7Dで得られた金パターンごとに、スペクトルが変化した。つまり、ギャップが短くなるほど、プラズモンの共鳴スペクトルが系統的に長波長シフト（プラズモンの電磁的な相互作用、双極子-双極子相互作用によりピーク波長がシフト）した。この結果からも、ナノギャップを形成していることが確認された。

[0085] [実施例2]

フォトマスクの作製

次に、図9Aおよび図10Aに示されるフォトマスクを、以下の手順で得た。マツナミガラス基板（24mm × 24mm, Matsunamiglass substrate）に、ネガティブEBレジスト（XR-1541, Dow Corning Co.）膜をスピコート法で成膜した。スピコートの条件は、1000rpmで10秒間、さらに2000rpmで60秒間とした。成膜したレジスト膜を、ホットプレート上でプリベークした。プリベークの条件は、150℃で1分間、さらに200℃で2分間とした。

[0086] プリベークしたレジスト膜に、高解像度電子ビームリソグラフィ（EBL）法でナノ構造体を作製した。EBLは、電子ビーム描画装置（ELS-7700H, Elionix SEM）を用いて行い、ドーズ量を1600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、電流値10pAとした。

[0087] 現像されたガラス基板の被現像面に、クロム層と金層の二層金属層を積層して、フォトマスクを得た。クロム層の厚みは2nmとし、金層の厚みは10nmとした。二層金属層は、スパッタリング法（ULVAC, MPS-4000）で形成した。

[0088] 図9Aに示されるフォトマスクは、ガラス基板上に三角柱状の金ナノ粒子を有している。金ナノ粒子は、300nm周期でマトリックス状に配列されている。図9Cに示されるように、金ナノ粒子の一辺の長さLの平均は141.2nmであり、標準偏差は4.4nmであった。

[0089] 図10Aに示されるフォトマスクは、四角形のナノ粒子が連結したチェーン構造を有しており、ナノ粒子同士の連結部の最短幅は10nmであった（図10C参照）。

[0090] フォトレジストのパターニング

一方で、ガラス基板にポジティブフォトレジスト（TSMR V-90，東京応化工業）膜をスピコート法で成膜した。膜の厚みは70nmであった。成膜したポジティブフォトレジスト膜に、前述のフォトマスクの二層金属層を積層した面を重ねて、二層金属層の頂面を接触させた。フェムト秒レーザー（中心波長 $\lambda_p = 800\text{nm}$ 、パルス幅 $\tau_p = 100$ フェムト秒、パルス繰り返し数 $f = 82\text{MHz}$ ）を、ポジティブフォトレジスト膜にフォトマスクを通して照射して、フォトレジストパターンサンプルを得た。

[0091] 図9Bおよび図10Bに示されるように、図9Aおよび図10Aに示されるフォトマスクを用いて得たフォトレジストパターンサンプルには、フォトマスクのパターンが正確に転写されていることがわかる。例えば、図9Bに示されたフォトレジストパターンの一辺の長さLの平均は145.1nmであり、その標準偏差は5.5nmであった。また、フォトレジストパターンの直角頂点の曲率半径は16.6nmであり、その標準誤差は2.8nmであった。

[0092] 光減衰測定

図9Aに示されるフォトマスクを、光学顕微鏡（BX-51，オリンパス）にマウントした。ハロゲンランプからの平行ビームを、光学フィルターに通して350～950nmの波長を取り出し、取り出した波長の光をフォトマスクに集光した。光学顕微鏡の集光レンズを用いて視準を行った。

[0093] フォトマスクを透過した光を、対物レンズ（倍率 $\times 40$ 、開口数 $NA = 0$

5) で集め、多チャンネル光検出器 (PMA-11, 浜松ホトニクス) に連結させた。得られたスペクトルを、入射光のスペクトルに正規化した (normalized)。赤外領域 (800 nm ~ 2000 nm) の減衰スペクトルを、顕微鏡付属装置 (IRT-3000) とともにフーリエ変換赤外分光光度計で測定した。測定した減衰スペクトルを図 11 に示す。

[0094] 図 11 に示されるように、減衰スペクトルのピーク波長は、860 nm 付近にあることがわかる。つまり、フォトマスクのプラズモン共鳴バンドのピーク波長は 860 nm 付近にある。前述の通り、レジストパターンニングに用いたレーザー光の中心波長は 800 nm であった。このように、フォトマスクのプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い波長の光を照射することで、多重プラズモン吸収が誘起されて光電場増強が誘起されたことがわかる。

[0095] FDTD (Finite Difference Time Domain) シミュレーション

図 9 A に示されるフォトマスクに、フェムト秒レーザー (中心波長 $\lambda_p = 800$ nm、パルス幅 $\tau_p = 100$ フェムト秒、パルス繰り返し数 $f = 82$ MHz) を照射したときに生じる電場とその強度を、FDTD Solution ソフトウェアパッケージ (Lumerical, Inc.) を用いてプロファイリングした。モデル構造の設計は、メインテキストに示されたフォトマスク構造のサイズや形状のパラメータを用いた。金の誘電関数は、実験から得られた光学定数 (P. Johnson, R. Christy, Phys. Rev. B 1972, 6, 4730.) から、ドルーデモデルによりフィッティングして算出した。ガラス基板とフォトレジスト膜は一定の屈折率 (ガラス 1.47、フォトレジスト 1.6) を有する誘電体として定義した。FDTD シミュレーションのメッシュサイズは、1 nm³ で行った。シミュレーション結果を図 12 に示す。

[0096] 図 12 A と図 12 B は、光がフォトマスクの金に到達した瞬間 (0 フェムト秒後) の状態を示しており; 図 12 C と図 12 D は、光がフォトマスクの金に到達した瞬間から 0.63 フェムト秒後の状態を示している。また、図 12 A と図 12 C は、マスク表面 (つまり、レジスト膜の膜表面) での状態

を示しており；図12Bと図12Dは、マスク表面から40nm離間した面（つまり、レジスト膜の膜表面から深度40nmの面）での状態を示す。

[0097] 0フェムト秒後に着目する（図12Aと図12B）。図12A（0フェムト秒後、マスク表面）には、フォトマスクの金粒子の端部で近接場光が確認された。しかしながら、図12B（0フェムト秒後、マスク表面から40nm離間した面）には、近接場光が確認されなかった。

[0098] 一方、0.63フェムト秒後に着目する（図12Cと図12D）。図12C（0.63フェムト秒後、マスク表面）には、フォトマスクの金粒子の端部で近接場光が確認されるとともに、プラズモン共鳴に基づく散乱光（scattering component of light）も確認された。さらに、図12D（0.63フェムト秒後、マスク表面から40nm離間した面）には、近接場光が確認されなかったが、散乱光が確認された。

[0099] このように、本発明の方法によれば、厚みのあるフォトレジスト膜を、散乱光の伝搬により確実に感光させることができ、正確なパターンニングをすることができることがわかる。

[0100] 以上の結果から、本発明のリソグラフィ技術は、シングルナノメートルの加工分解能を有し、且つ構造間の距離もシングルナノメートルが可能で、高密度なパターン形成にも対応したナノ光リソグラフィ技術であることが明らかになった。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明による、ナノ光リソグラフィ／エッチングを用いれば、半導体回路やフォトニック結晶作製などの応用が、ナノ光リソグラフィ／リフトオフを用いれば、プラズモニック材料やナノギャップ電極作製などへ応用される。

符号の説明

[0102] 1 金属ナノ構造体 10 マスク基板 20 金属膜 50 レジスト基板 60
ポジ型フォトレジスト膜 70 金膜 80 近赤外光

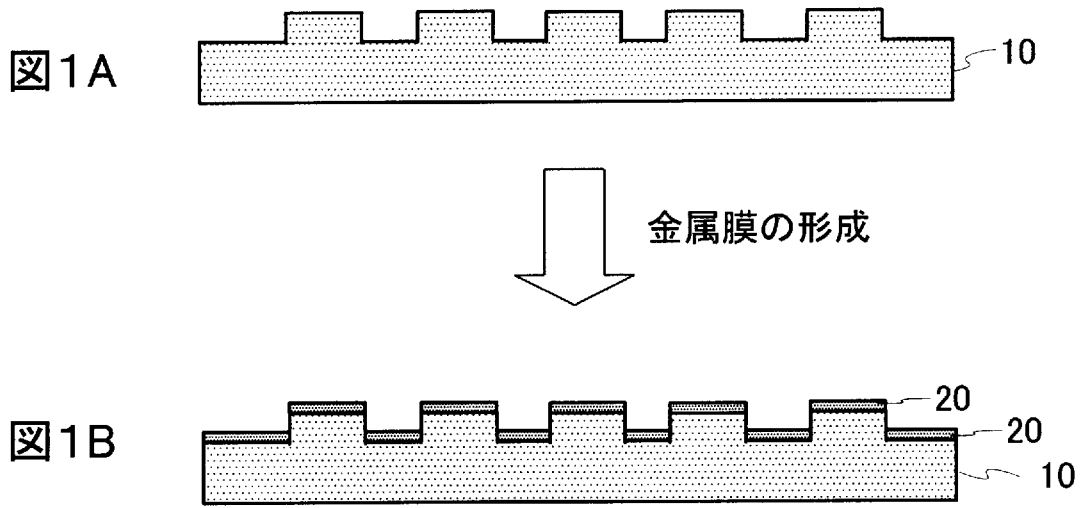
請求の範囲

- [請求項1] 基板表面に凹凸構造を有するマスク基板の少なくとも凸部に金属膜が配置された、プラズモン共鳴を生じる金属ナノ構造体からなるフォトマスクを準備するステップ、
- レジスト基板表面に成膜された、波長 X の光に感光するフォトレジスト膜を準備するステップ、
- 前記フォトレジスト膜に前記フォトマスクを接触させるステップ、
- 前記フォトレジスト膜に、前記波長 X よりも長く、かつ前記金属ナノ構造体のプラズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い波長 Y の光を露光し、前記フォトマスクの金属膜のパターンを前記フォトレジスト膜に転写するステップを含む、
- フォトレジストパターンを作製する方法。
- [請求項2] 前記金属膜は、前記凹凸構造の凸部および凹部に配置されている、請求項1に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。
- [請求項3] 前記マスク基板に配置された金属膜間のギャップは、 $10\text{nm} \sim 1\text{nm}$ の範囲である、請求項1に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。
- [請求項4] 前記波長 X は紫外波長であり、かつ前記波長 Y は近赤外波長または可視光波長である、請求項1に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。
- [請求項5] 前記露光するステップは、非減圧雰囲気下で行われる、請求項1に記載のフォトレジストパターンを作製する方法。
- [請求項6] マスク基板に金属膜が配置されたプラズモン共鳴を生じる金属ナノ構造体からなるフォトマスクを用いて、紫外線に感光するフォトレジストのフォトリソグラフィを行うためのフォトリソグラフィ装置であって、
- 露光光源として、ハロゲン光源、近赤外光源または可視光光源を有し、かつ前記露光光源からの光の波長は、前記金属ナノ構造体のプラ

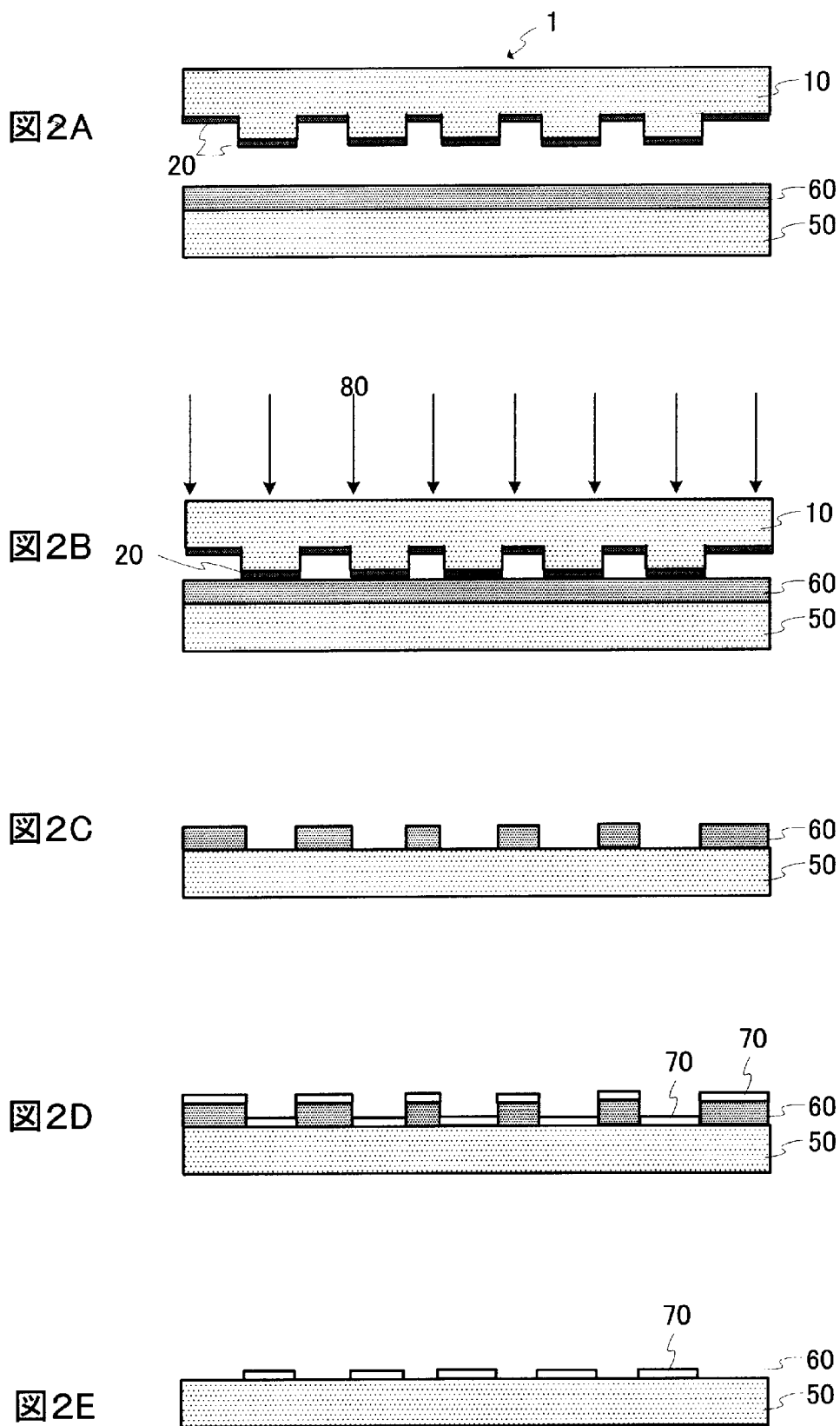
ズモン共鳴バンドのピーク波長よりも短い、フォトリソグラフィ装置

。

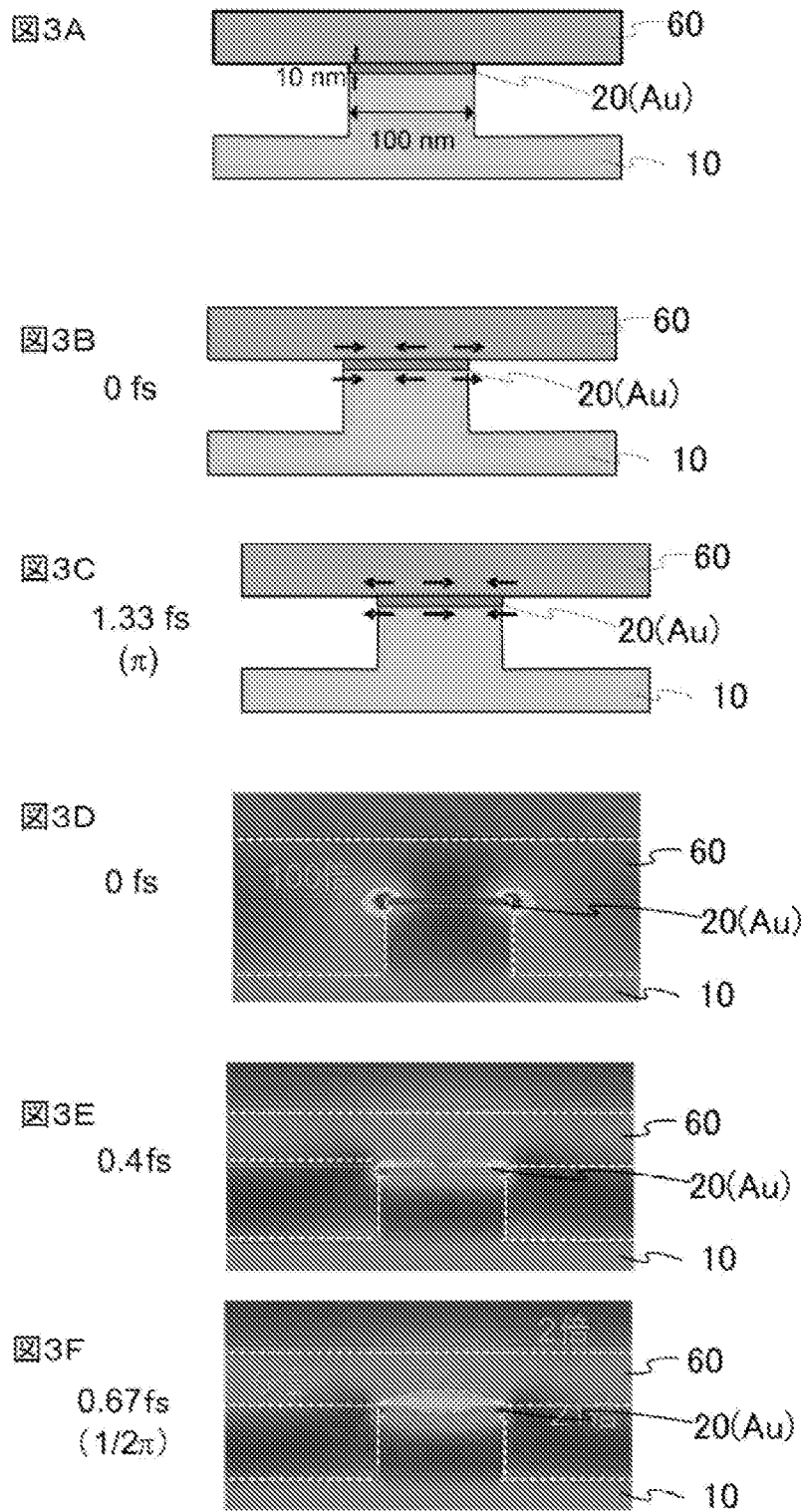
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

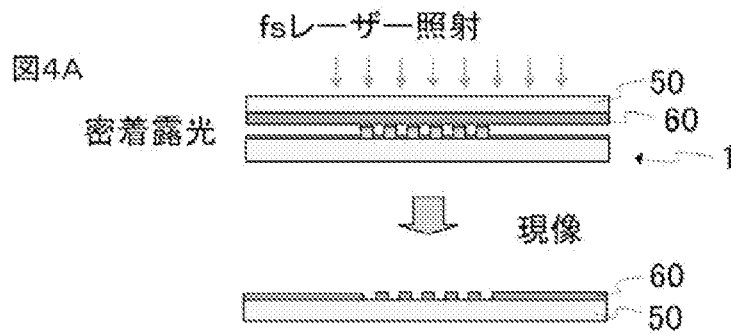


図4B

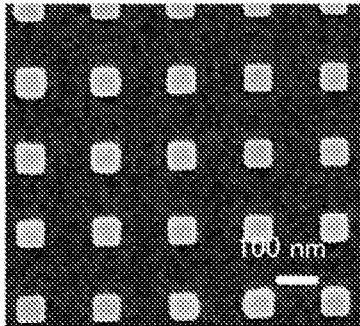


図4C

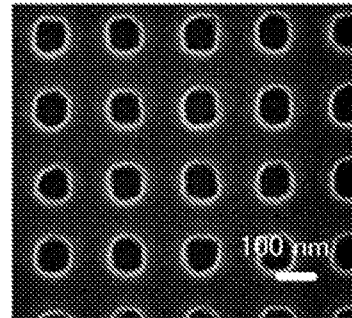


図4D

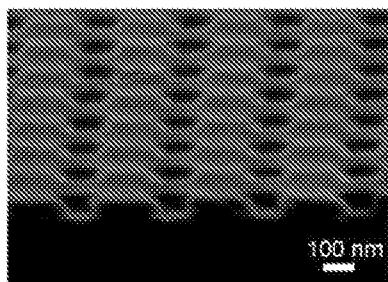
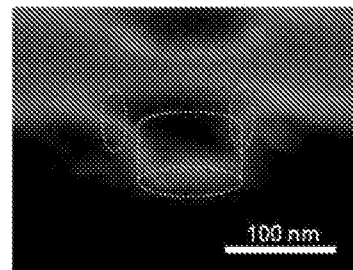


図4E



[図5]

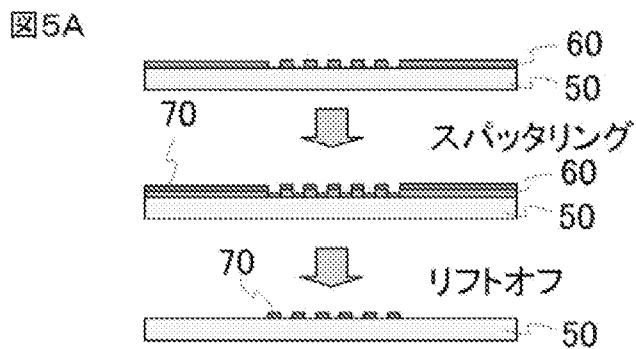


図5B

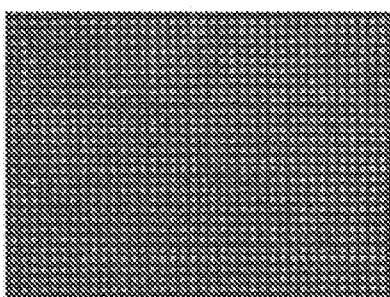


図5C

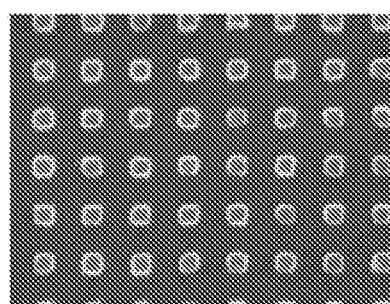


図5D

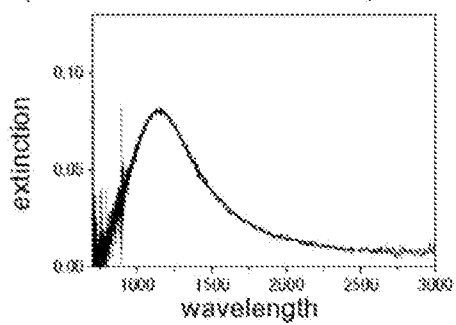
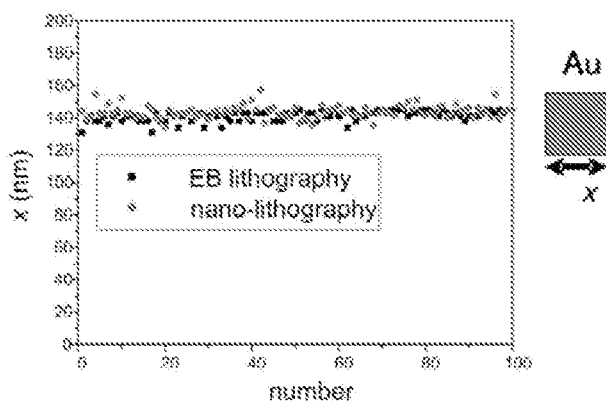
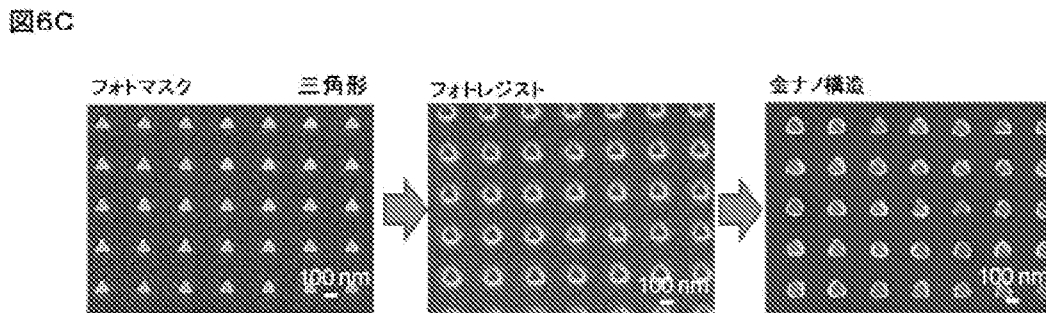
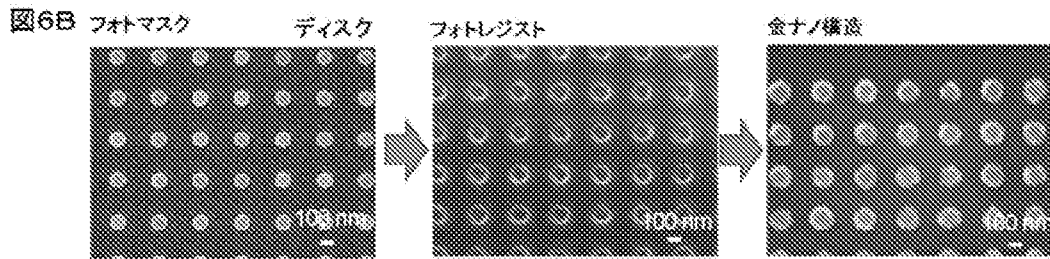
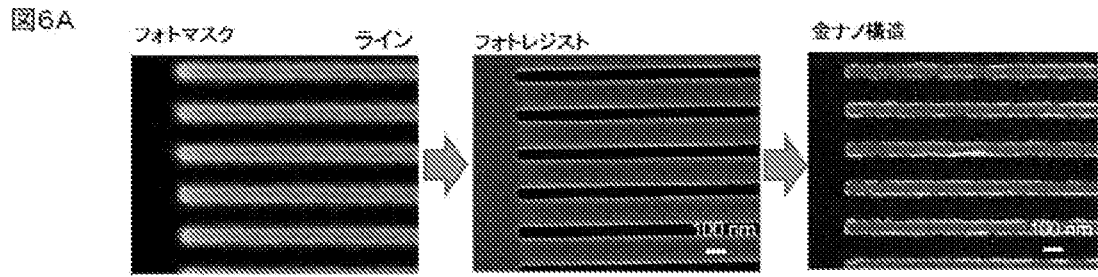


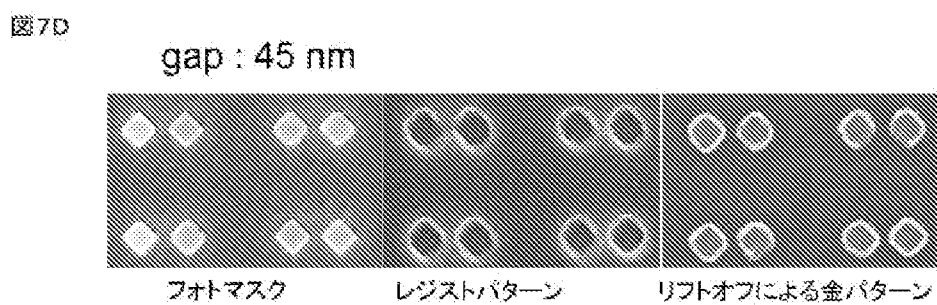
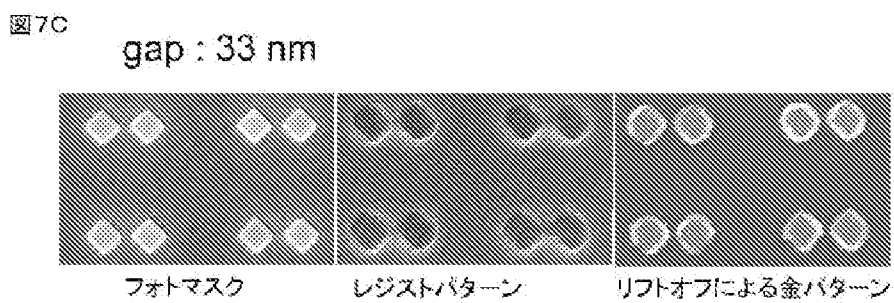
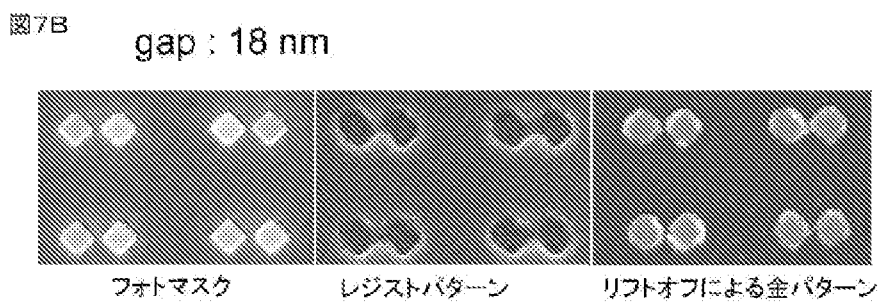
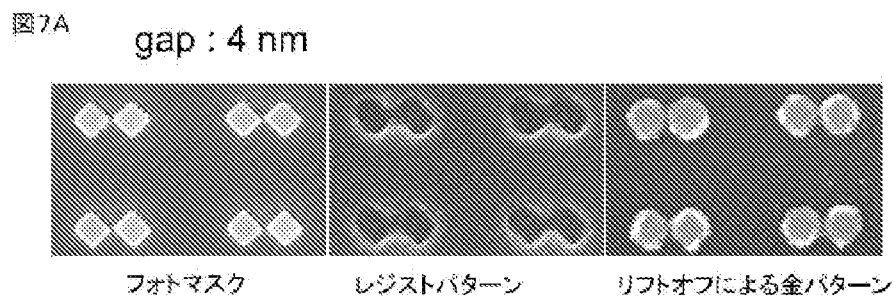
図5E



[図6]



[図7]



[図8]

図8A

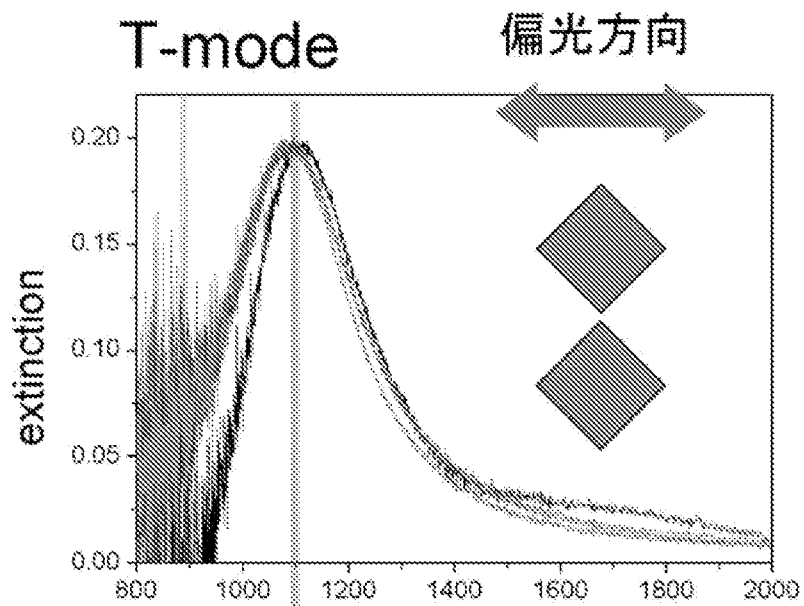
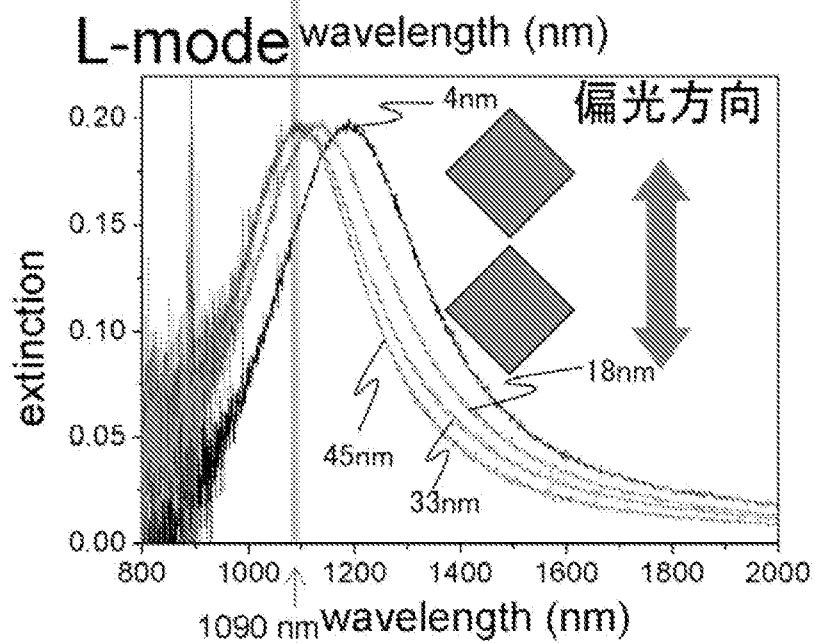


図8B



[図9]

図9A

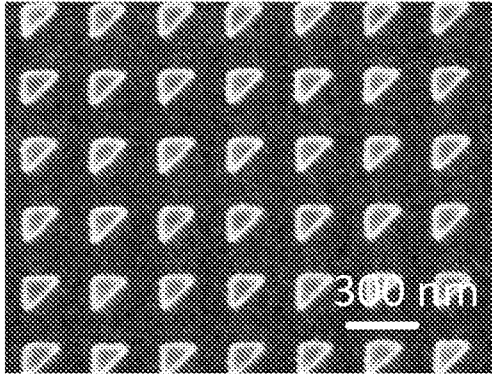


図9B

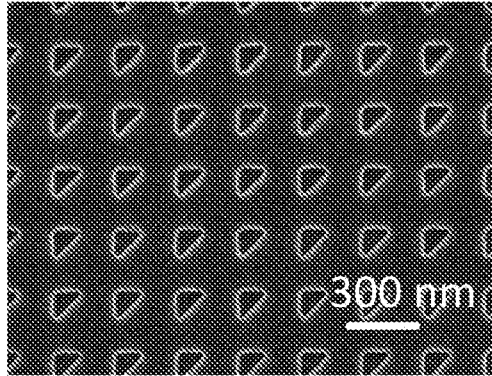
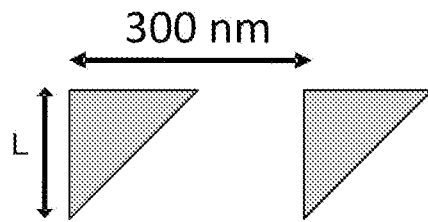


図9C



[図10]

図10A

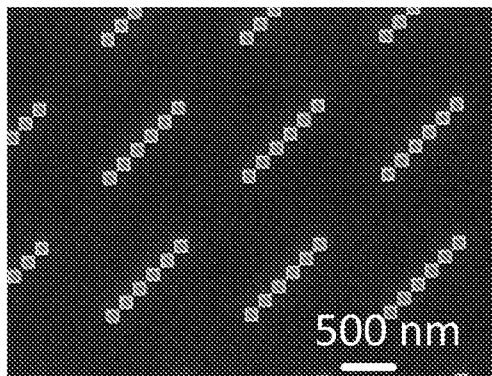


図10B

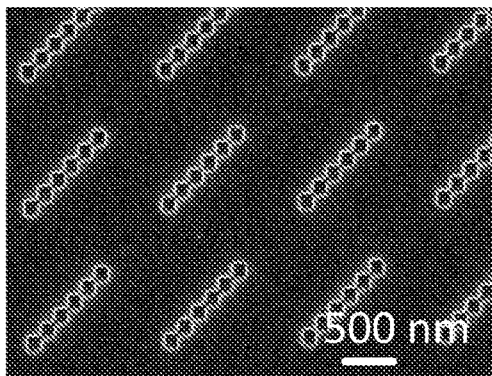
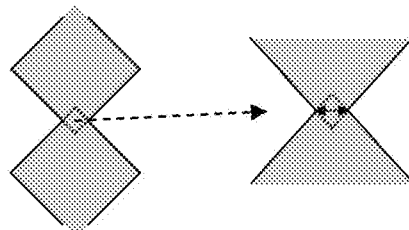
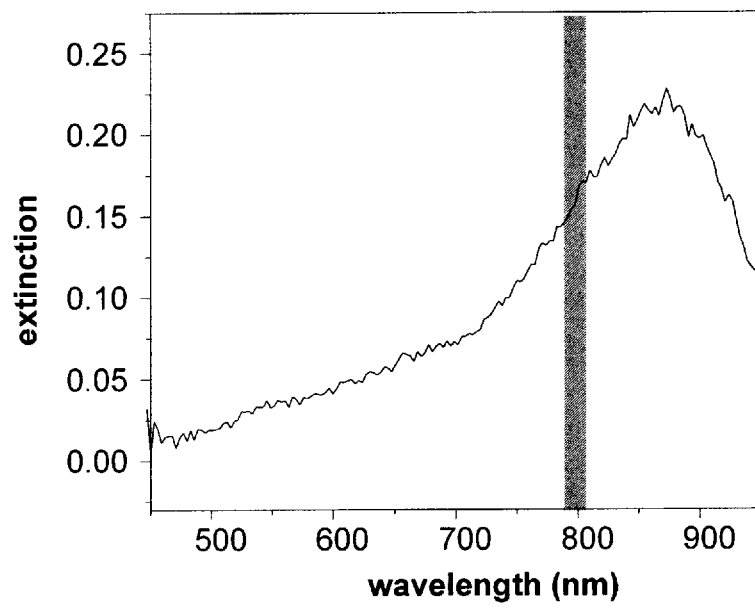


図10C



[圖11]



[図12]

図12A

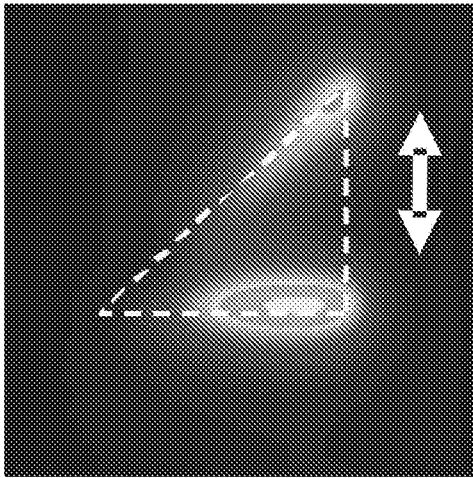


図12B

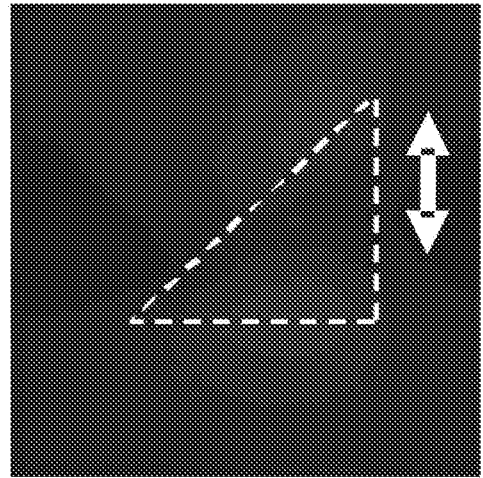


図12C

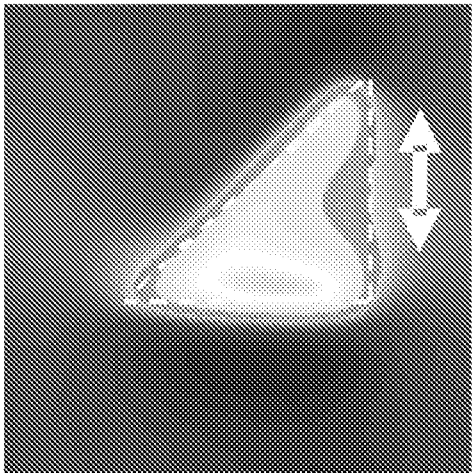
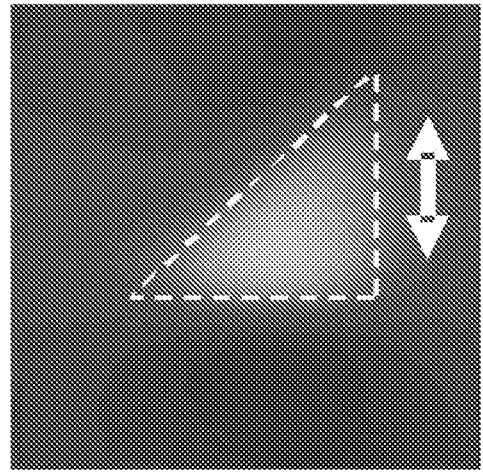


図12D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01) i, G03F1/08(2006.01) i, G03F7/20(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)

H01L21/027, G03F1/08, G03F7/20, B82B1/00-3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-260178 A (SHARP CORP.), 22 September 2005 (22.09.2005), entire text (particularly, paragraphs [0004], [0007], [0026] to [0028], [0033]) (Family: none)	1-6
A	JP 2001-284245 A (TOSHIBA CORP.), 12 October 2001 (12.10.2001), entire text (Family: none)	1-6

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
24 May, 2011 (24.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001192

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-523322 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.), 18 June 2009 (18.06.2009), entire text (particularly, paragraphs [0035], [0040], [0056]) & US 2007/0159617 A1 & US 2009/0203216 A1 & EP 1971899 A2 & WO 2007/081813 A2 & CN 101371193 A & KR 10-2009-0006059 A	1-6
A	JP 2005-303197 A (RICOH CO., LTD.), 27 October 2005 (27.10.2005), entire text (particularly, paragraph [0050]) (Family: none)	1-6
A	JP 2009-087519 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text (particularly, paragraph [0018]) & US 2009/0087793 A1 & EP 2045659 A1 & KR 10-2009-0033726 A & CN 101403854 A	1-6
A	Xiangang LUO and Teruya ISHIHARA, Sub-100-nm Photolithography Based on Plasmon Resonance, Japanese Journal of Applied Physics, 2004.06. 29, Vol.43, No.6B, pp.4017-4021	1-6
A	Kosei Ueno, et.al., Nanoparticle-Enhanced Photopolymerization, The Journal of Physical Chemistry C, 2009.06.02, Vol.113, pp.11720- 11724	1-6
A	Naoki Murazawa, et.al., Spatially Selective Nonlinear Photopolymerization Induced by the Near-Field of Surface Plasmons Localized on Rectangular Gold Nanorods, The Journal of Physical Chemistry C Letters, 2009.01.06, Vol.113, pp.1147-1149	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/027 (2006.01)i, G03F1/08 (2006.01)i, G03F7/20 (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. H01L21/027, G03F1/08, G03F7/20, B82B1/00-3/00

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 JSTPlus (JDreamII)

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	JP 2005-260178 A (SHARP CORP.) 2005.09.22, 全文 (特に、[0004], [0007], [0026]-[0028], [0033]) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-284245 A (TOSHIBA CORP.) 2001.10.12, 全文 (ファミリーなし)	1-6

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 24.05.2011	国際調査報告の発送日 07.06.2011
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) 佐藤 秀樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3274

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-523322 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.) 2009.06.18, 全文 (特に、[0035], [0040], [0056]) & US 2007/0159617 A1 & US 2009/0203216 A1 & EP 1971899 A2 & WO 2007/081813 A2 & CN 101371193 A & KR 10-2009-0006059 A	1-6
A	JP 2005-303197 A (RICOH CO., LTD.) 2005.10.27, 全文 (特に、[0050]) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-087519 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2009.04.23, 全文 (特に、[0018]) & US 2009/0087793 A1 & EP 2045659 A1 & KR 10-2009-0033726 A & CN 101403854 A	1-6
A	Xiangang LUO and Teruya ISHIHARA, Sub-100-nm Photolithography Based on Plasmon Resonance, Japanese Journal of Applied Physics, 2004.06.29, Vol. 43, No. 6B, pp. 4017-4021	1-6
A	Kosei Ueno, et.al., Nanoparticle-Enhanced Photopolymerization, The Journal of Physical Chemistry C, 2009.06.02, Vol. 113, pp. 11720-11724	1-6
A	Naoki Murazawa, et.al., Spatially Selective Nonlinear Photopolymerization Induced by the Near-Field of Surface Plasmons Localized on Rectangular Gold Nanorods, The Journal of Physical Chemistry C Letters, 2009.01.06, Vol. 113, pp. 1147-1149	1-6