

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6339727号
(P6339727)

(45) 発行日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日(2018.5.18)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/027 (2006.01)

HO 1 L 21/30 5 O 2 D

B 3 2 B 3/30 (2006.01)

HO 1 L 21/30 5 7 3

B 3 2 B 3/30

請求項の数 1 (全 114 頁)

(21) 出願番号	特願2017-114298 (P2017-114298)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成29年6月9日 (2017.6.9)		旭化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-504855 (P2014-504855) の分割		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
原出願日	平成25年3月11日 (2013.3.11)	(74) 代理人	100121083
(65) 公開番号	特開2017-201698 (P2017-201698A)		弁理士 青木 宏義
(43) 公開日	平成29年11月9日 (2017.11.9)	(74) 代理人	100138391
審査請求日	平成29年6月9日 (2017.6.9)		弁理士 天田 昌行
(31) 優先権主張番号	特願2012-54943 (P2012-54943)	(74) 代理人	100121049
(32) 優先日	平成24年3月12日 (2012.3.12)		弁理士 三輪 正義
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	古池 潤
(31) 優先権主張番号	特願2012-54944 (P2012-54944)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内
(32) 優先日	平成24年3月12日 (2012.3.12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	審査官	山口 敦司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジスト積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面の一部又は全面に凹凸構造を有するレジスト積層体の製造方法であって、
一主面上にレジスト層が設けられた無機基板を用意する工程と、
表面の一部又は全面に凹凸構造を具備し、前記凹凸構造は、複数の凹部から構成され、
前記凹部開口部が非n角形であるホール構造であり、正六方配列、正四方配列、準六方配列、準四方配列、又は、前記複数の凹部のうち隣接する凹部間のピッチが±5%～±25%の変動を有した六方配列であり、平均ピッチPaveが式(12)を満たし、且つ、以下の要件(i)～(v)を満たすモールドを前記レジスト層に押圧する工程と、を具備することを特徴とするレジスト積層体の製造方法。

式(12)

$$50\text{nm} \leq Pave \leq 1500\text{nm}$$

(i) 前記凹凸構造の単位面積(Scm)と、前記単位面積(Scm)の領域下に存在する開口部面積(Sh)との比率(Sh/Scm)が、 $0.4 \leq (Sh/Scm) \leq 0.95$ を満たし、

(ii) 前記凹凸構造の凸部頂部幅(lcv)と凹部開口幅(lcc)との比率(lcv/lcc)が $0.01 \leq (lcv/lcc) < 1.0$ を満たし、

(iii) 前記比率(lcv/lcc)及び前記比率(Sh/Scm)が、下記式(6)を満たし、

【数 1】
式 (6)

$$\sqrt{0.78/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{0.91/(Sh/Scm)} - 1$$

(i v) 前記凹凸構造の高さが、50 nm以上1000 nm以下であり、且つ、
(v) 前記凸部頂部幅 (lcv) は、500 nm以下である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、集積回路 (LSI) の製造工程においては、凹凸構造の加工技術としてフォトリソグラフィ技術が多く用いられてきた。しかしながら、フォトリソグラフィ技術は、露光に用いる光の波長よりも小さなサイズの凹凸構造を形成することが困難という問題がある。また、他の凹凸構造の加工技術としては、電子線描画装置によるマスクパターン描画技術 (EB法) がある。しかしながら、EB法は、被処理体の表面に電子線により直接マスクパターンを描画するため、描画するマスクパターンが多いほど描画時間が増加し、凹凸構造形成までのスループットが大幅に低下するという問題がある。また、フォトリソグラフィ用露光装置ではマスク位置を高精度に制御する必要があり、EB法用露光装置では電子線描画装置の大型化が必要となる。このため、これらの方法では、装置コストが高くなるという問題もあった。

【0003】

これらの問題点を解消し得る凹凸構造の加工技術としては、ナノインプリントリソグラフィ技術が知られている。ナノインプリントリソグラフィ技術においては、ナノスケールの微細パターンが形成されたモールドを、被処理体の表面に形成されたレジスト膜に押圧し、レジスト膜の表面にモールドに形成された微細パターンを転写して凹凸構造を形成する。そして、形成したレジスト膜の凹凸構造をマスクとして用い、被処理体をドライエッチングすることにより被処理体の表面に凹凸構造を形成する。

【0004】

ところで、凹凸構造が転写されたレジスト膜を被処理体のマスクとして用いる場合には、レジスト膜の凹部底部と被処理体との間の薄膜 (以下、「残膜」という) の膜厚を薄く、且つ、均一にする必要がある。しかしながら、一般的なナノインプリント法においては、残膜の膜厚を薄くし、且つ、残膜の膜厚を均一にすることは困難である。

【0005】

さらに、加工困難な被処理体を用いる場合には、被処理体に所望の凹凸構造を形成するために必要なドライエッチングの時間が長くなるため、凹凸構造の凸部の高さを高くして長時間のドライエッチングに耐え得るマスクを用いる必要がある。しかしながら、凹凸構造の凸部の高さを高くした場合、レジスト層からモールドを剥離する際の凹凸構造への剥離応力を増大させることになる結果、凹凸構造の転写精度が大きく減少する問題がある。

【0006】

そこで、図1に示すように、被処理体101上に高さの高い凹凸構造を形成するために被処理体101上にレジスト層102を設け、このレジスト層102上に設けた被転写層103にモールド104の微細パターンを転写する方法が知られている。この方法においては、モールド104の微細パターンを転写した被転写層103をマスクとしてレジスト層102をドライエッチングすることにより、レジスト層102、及び、被転写層103からなる高さの高い凹凸構造を形成できる。しかしながら、この方法を用いた場合であっても、上述した従来のナノインプリント法と同様に、被転写層103の凹凸構造の残膜RFの膜厚を薄くすることは困難である。さらに、この方法を用いた場合には、凹凸構造の残膜

10

20

30

40

50

を薄くするために大きな圧力を加える必要があるため、レジスト層 102 の厚み精度を維持した状態で加工することは非常に困難である。

【0007】

このような中で、残膜を薄くでき、又は残膜がない凹凸構造が得られる微細マスク形成方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1に記載の微細マスク形成方法においては、微細パターンを表面に具備した型の微細パターン上にマスク材料膜を直接成膜し、成膜したマスク材料膜にエッチバックをかける。これにより、型の微細パターン上に配置されたマスク材料膜の膜厚が薄くなるので、残膜を薄くし、又は残膜を完全に除去できる。そして、マスク材料上に基材を貼り合せた後、型側をアッシング処理することにより、型の微細パターンを除去して残膜のない凹凸構造（微細マスクパターン）を得ることがで

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2011-66273号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1に記載の微細マスク形成方法においては、残膜を薄くし、又は残膜が無い微細マスクパターンを得るまでの総工程数が多い。このため、微細マスクを得るための工程が複雑となり、残膜を薄くし、且つ、残膜を均等にするという問題に対する抜本的解決には至っていない。

20

【0010】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、被処理体としての無機基板上にアスペクト比が高い凹凸構造を容易に形成できるレジスト積層体の製造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】

【0011】

本発明のレジスト積層体の製造方法の一態様は、表面の一部又は全面に凹凸構造を有するレジスト積層体の製造方法であって、一主面上にレジスト層が設けられた無機基板を用意する工程と、表面の一部又は全面に凹凸構造を具備し、前記凹凸構造は、複数の凹部から構成され、前記凹部開口部が非n角形であるホール構造であり、正六方配列、正四方配列、準六方配列、準四方配列、又は、前記複数の凹部のうち隣接する凹部間のピッチが±5%～±25%の変動を有した六方配列であり、平均ピッチPaveが式(12)を満たし、且つ、以下の要件(i)～(v)を満たすモールドを前記レジスト層に押圧する工程と、を具備することを特徴とする。

30

式(12)

$$50\text{ nm} \leq P_{ave} \leq 1500\text{ nm}$$

(i) 前記凹凸構造の単位面積(Scm)と、前記単位面積(Scm)の領域下に存在する開口部面積(Sh)との比率(Sh/Scm)が、 $0.4 \leq (Sh/Scm) \leq 0.95$ を満たし、

40

(ii) 前記凹凸構造の凸部頂部幅(lcv)と凹部開口幅(lcc)との比率(lcv/lcc)が $0.01 \leq (lcv/lcc) < 1.0$ を満たし、

(iii) 前記比率(lcv/lcc)及び前記比率(Sh/Scm)が、下記式(6)を満たし、

【数1】

式(6)

$$\sqrt{0.78/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{0.91/(Sh/Scm)} - 1$$

50

(i v) 前記凹凸構造の高さが、50 nm以上1000 nm以下であり、且つ、

(v) 前記凸部頂部幅 (l c v) は、500 nm以下である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、被処理体上にアスペクト比が高い凹凸構造を容易に形成できるレジスト積層体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】従来の微細パタンの転写方法を使用したレジスト積層体を示す断面模式図である。

10

【図2】本実施の形態に係るレジスト積層体の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

【図3】本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

【図4】本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法の押圧工程において、モールドの微細パタンを第nレジストに押圧している状態を示す説明図である。

【図5】本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法の離型工程において、モールドの微細パタンを第nレジストの凹凸構造より剥離している状態を示す説明図である。

【図6】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

【図7】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

20

【図8】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

【図9】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

【図10】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

【図11】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

【図12】本実施の形態に係るモールドを示す断面模式図である。

30

【図13】本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第1～第4の条件を説明するためのグラフである。

【図14】本実施の形態に係るモールドの微細パタンにおける微細パタンGと非G領域との関係を示す模式図である。

【図15】本実施の形態に係るモールドの微細パタンにおける微細パタンG領域により作られる輪郭形状及びモールドの輪郭形状を示す模式図である。

【図16】本実施の形態に係るモールドを微細パタンが形成された表面より観察した状態を示す平面模式図である。

【図17】本実施の形態に係るモールドを微細パタンが形成された面より観察した状態を示す平面模式図である。

40

【図18】本実施の形態に係るモールドの微細パタンがホール構造の例を示す模式図である。

【図19】本実施の形態に係るモールドのホール構造の微細パタンを表面から観察した状態を示す模式図である。

【図20】本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パタンを表面から観察した状態を示す模式図である。

【図21】本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パタンを表面から観察した状態を示す模式図である。

【図22】本実施の形態に係るモールドのラインアンドスペース構造の微細パタンを表面から観察した状態を示す模式図である。

50

【図 2 3】本実施の形態に係るモールドのホール構造の微細パターンを示す模式図である。
【図 2 4】本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パターンを示す模式図である。
【図 2 5】本実施の形態に係るモールドにおける微細パターンと単位面積（ $S \text{ cm}$ ）との関係を示す説明図である。

【図 2 6】本実施の形態に係るモールドにおける微細パターンの開口率の説明図である。
【図 2 7】本実施の形態に係るモールドにおける凹凸構造の開口率の説明図である。
【図 2 8】本実施の形態に係るモールドの微細パターンを示す斜視模式図である。
【図 2 9】本実施の形態に係るモールドを微細パターンが形成された表面から観察した状態を示す模式図である。

【図 3 0】本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パターンを示す断面模式図である。 10

【図 3 1】本実施の形態に係るモールドのホール構造の微細パターンを示す上面図である。
【図 3 2】本実施の形態に係るドット形状（ホール形状）の微細パターンを示すモールドの上面図である。

【図 3 3】本実施の形態に係るモールドのラインアンドスペース構造の微細パターンを示す上面図である。

【図 3 4】本実施の形態に係るレジスト積層体を示す断面模式図である。
【図 3 5】本実施の形態に係るレジスト積層体の微細パターンにおける単位面積（ $S \text{ cm}$ ）及び凹部体積（ $V \text{ cm}$ ）の関係をj示す説明図である。

【図 3 6】本実施の形態に係るレジスト積層体の微細パターンにおける単位面積（ $S \text{ cm}$ ）及び凹部体積（ $V \text{ cm}$ ）の関係をj示す説明図である。 20

【図 3 7】本実施の形態に係るレジスト積層体における第 n レジスト層と単位面積（ $S \text{ cr} 2$ ）との関係をj示す説明図である。

【図 3 8】本実施の形態に係るレジスト積層体の押圧工程における、弾性体の配置例を示す断面模式図である。

【図 3 9】本実施の形態に係るレジスト積層体における微細パターンと第 n レジスト層との貼合方法を説明するための断面模式図である。

【図 4 0】本実施の形態に係るレジスト積層体における微細パターンの第 n レジスト層からの離型方法を説明するための断面模式図である。

【図 4 1】本実施の形態に係るレジスト積層体における微細パターンの第 n レジスト層からの剥離角度を説明するための断面模式図である。 30

【図 4 2】本実施の形態に係る半導体発光素子を示す断面模式図である。

【図 4 3】実施例 4 の結果を示すグラフである。

【図 4 4】実施例 5 のレジスト積層体の評価結果を示すグラフである。

【図 4 5】実施例 5 の凹凸構造体の評価結果を示すグラフである。

【図 4 6】実施例 5 の半導体発光素子の評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本実施の形態に係るモールドは、被転写材にモールドの微細パターンを転写するために用いられるものである。本実施の形態に係るモールドは、表面に微細パターンを具備し、下記 4 つの条件を同時に満たす微細パターンを、モールドの一部又は全面に有すことを特徴とする。 40

【0015】

第 1 に、微細パターンの凸部頂部幅（ $l \text{ cv}$ ）と凹部開口幅（ $l \text{ cc}$ ）との比率（ $l \text{ cv} / l \text{ cc}$ ）と、微細パターンが形成された表面（以下、微細パターン面ともいう）の単位面積（ $S \text{ cm}$ ）の領域下に存在する開口部面積（ $S \text{ h}$ ）と該単位面積（ $S \text{ cm}$ ）との比率（ $S \text{ h} / S \text{ cm}$ ）と、が下記式（1）を満たす。

第 2 に、該比率（ $S \text{ h} / S \text{ cm}$ ）が下記式（2）を満たす。

第 3 に、該比率（ $l \text{ cv} / l \text{ cc}$ ）が下記式（3）を満たす。 50

最後に、微細パタンの高さHは下記式（４）を満たす。

【００１６】

【数２】

式（１）

$$\sqrt{0.5/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{1.1/(Sh/Scm)} - 1$$

【００１７】

式（２）

$$0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$$

式（３）

$$0.01 \leq (lcv/lcc) < 1.0$$

式（４）

$$50\text{nm} \leq H \leq 1500\text{nm}$$

【００１８】

本実施の形態に係るモールドによれば、（１）モールドの微細パタンを被転写材に押圧する際の温度や圧力を極度に増大させることなく、微細パタンの凹部内部へ被転写材を充填することができると共に、微細パタンの凸部下部に位置する被転写材の流動性（流出性）を向上できるため、残膜厚みの薄い凹凸構造を容易に得ることができる。そして、（２）凹凸構造の転写された被転写材の残膜が薄くなった場合であっても、モールドを剥離する際の被転写材の凹凸構造の残膜への応力集中を緩和できるため、残膜の破損を防ぐことができると共に、凹凸構造への剥離応力を抑制できるため凹凸構造の破損を防ぐことができ、被転写材の転写精度が向上する。これらの結果、被処理体上に残膜厚みが薄く且つ均等な被転写材からなる凹凸構造を付与することが可能となる。よって、（３）凹凸構造に対する残膜処理が容易となることから、凹凸構造をマスクとした被処理体の加工精度を面内にわたり向上させることができる。

【００１９】

本発明のレジスト積層体の製造方法は、上記記載のレジスト積層体の製造方法であって、低酸素雰囲気下において、第nレジスト層の表面に、モールドの微細パタンを押圧してモールド積層体とする押圧工程と、前記モールド側及び／又は前記無機基板側から前記モールド積層体の前記第nレジスト層にエネルギー線を照射し、前記第nレジスト層に前記微細パタンを転写して前記凹凸構造を設けるエネルギー線照射工程と、前記凹凸構造が転写された第nレジスト層から前記モールドを剥離して前記レジスト積層体を得る離型工程と、を含み、前記レジスト積層体は、下記式（１６）を満たすことを特徴とする。

式（１６）

$$0.1 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$$

【００２０】

本発明の凹凸構造体は、上記記載のレジスト積層体を用いて製造された凹凸構造体であって、前記第nレジスト層が設けられた表面側から前記第nレジスト層の前記凹凸構造における凹部の底部と第(n-1)レジスト層及び前記第nレジスト層の界面との間に存在する前記第nレジスト層の残膜をドライエッチングにより除去する第１のエッチング工程と、前記残膜を除去してから前記第１のレジスト層と前記無機基板との界面まで前記第１から第(n-1)レジスト層をドライエッチングによりエッチングする第２のエッチング工程と、前記第２のエッチング工程後に前記無機基板をエッチングする第３のエッチング工程と、を含む製造方法で製造されたことを特徴とする。

【００２１】

本発明のレジスト積層体の製造方法は、表面の一部又は全面に凹凸構造を有するレジスト積層体の製造方法であって、一主面上にレジスト層が設けられた無機基板を用意する工程と、前記レジスト層に上記記載のモールドを押圧する工程と、を具備する。

【００２２】

10

20

30

40

50

また、本実施の形態に係るレジスト積層体は、凹凸構造体の製造に用いられるものである。このレジスト積層体は、無機基板と、無機基板の一主面上に設けられた n 層のレジスト層($n \geq 1$)と、を具備し、前記 n 層のレジスト層の最外層である第 n レジスト層表面は凹凸構造を具備する。凹凸構造は、モールドの微細パタンの転写によって設けられ、転写後における残膜の厚みが 50 nm 以下であり、モールドの微細パタンの凸部頂部幅(lcv)と凹部開口幅(lcc)との比率(lcv/lcc)が所定範囲内である。また、モールドの微細パターン面の単位面積(Scm)の領域下に存在する微細パタンの凹部体積(Vcm)と、無機基板の一主面に平行な面内における第 n レジスト層が形成された表面(以下、第 n レジスト層面ともいう)内の単位面積($Scr2$)の領域下に存在する第 n レジスト層の体積($Vr2$)と、の比率($Vr2/Vcm$)が所定範囲内である。

10

【0023】

このような構成により、(1)モールドの微細パタンの凸部頂部幅(lcv)と凹部開口幅(lcc)とが所定の範囲内となることから、押圧時の温度や圧力を極度に増大させることなくモールドの微細パタンの凹部内部へ第 n レジスト層を充填することができると共に、モールドの微細パタンの凸部下部に位置する第 n レジスト層の流動性(流出性)を向上できるため、残膜厚みの薄い凹凸構造を容易に得ることができる。また、モールドの微細パタンの体積(Vcm)と第 n レジスト層の単位体積($Vr2$)とが所定の範囲内となることから、モールドが押圧される第 n レジスト層の単位体積($Vr2$)当たりの微細パタンの体積(Vcm)が適度な範囲となるので、微細パタンの凸部と第($n-1$)レジスト層との間に残存する第 n レジスト層が減少し、残膜 50 nm 以下の残膜の薄い凹凸構造を容易に形成することが可能となる。そして、(2)凹凸構造の残膜が 50 nm 以下となっても、モールドの微細パタンの凸部頂部幅(lcv)と凹部開口幅(lcc)とが所定の範囲内となることから、モールドを剥離する際の第 n レジスト層の凹凸構造の残膜への応力集中を抑制できるので、凹凸構造の破損を防ぐことができ、第 n レジスト層の転写精度が向上する。これらの結果、被処理体としての無機基板上に高さの高い凹凸構造を容易に形成できるレジスト積層体及びそれを用いた凹凸構造体を実現できる。よって、(3)凹凸構造に対する残膜処理が容易となることから、レジストの積層数 n が1の場合は、凹凸構造をマスクとした無機基板の加工精度を面内に渡り向上させることができる。また、(4)レジストの積層数 n が2以上の場合は、凹凸構造をマスクとした第1から第($n-1$)レジストの加工性を向上させることができるため、(3) n 層のレジストをマスクとした無機基板の加工精度を面内にわたり向上させることができる。

20

30

【0024】

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。まず、本実施の形態に係るナノインプリント法について説明する。本明細書においてナノインプリント法とは、ナノインプリントリソグラフィ法を指す。すなわち、モールドの微細パターンをレジストに転写付与し凹凸構造を作製し、該凹凸構造を利用して被処理体である無機基板を加工(リソグラフィ)し、凹凸構造体を得る方法である。本実施の形態に係る凹凸構造体は、以下の製造方法のいずれかにより得られる。

【0025】

<<レジスト層の積層数 n が1の場合：単層>>

40

まず、無機基板及び一層のレジスト層が積層されてなる積層体を用意する。表面に微細パターンが設けられたモールドの微細パターンを、該積層体のレジスト層に転写し、表面に凹凸構造を有するレジスト積層体を形成する。そして、このレジスト層の凹凸構造の凹部を、無機基板の主面が露出するまでエッチングして、レジスト層による微細マスクパターンを無機基板上に形成する。最後に、この微細マスクパターンを介して被処理体としての無機基板をエッチングすることにより凹凸構造体を形成する。このような、無機基板とモールドとの間に設けられるレジスト層が1層の場合を単層レジストと称す。なお、無機基板上に予めハードマスクを設けた基板を、上記説明した無機基板として使用することもできる。この場合、レジスト層の凹凸構造によりハードマスクを加工し、ハードマスクパターンにより無機基板を加工できる。

50

【0026】

<<レジスト層の積層数 n が2以上の場合：多層>>

まず、無機基板及び n 層のレジスト層が積層されてなる積層体を用意する。表面に微細パターンが設けられたモールドの微細パターンを、該積層体の最外層、すなわち第 n 番目の第 n レジスト層に転写し、表面に凹凸構造を有するレジスト積層体を形成する。そして、この第 n レジスト層の凹凸構造の凹部及び第1から第 $(n-1)$ レジスト層の一部を無機基板と第1レジスト層との界面が露出するまでエッチングして n 層のレジスト層による微細マスクパターンを無機基板上に形成する。最後に、この微細マスクパターンを介して被処理体としての無機基板をエッチングすることにより凹凸構造体を形成する。このような、無機基板とモールドとの間に設けられるレジスト層が n 層($n \geq 2$)の場合を多層レジストと称す。なお、無機基板上に予めハードマスクを設けた基板を、上記説明した無機基板として使用することもできる。この場合、レジスト層の凹凸構造によりハードマスクを加工し、ハードマスクパターンにより無機基板を加工できる。

10

【0027】

上記説明したように、本実施の形態に係るレジスト積層体においては、レジスト層の積層数 n は、2以上であることが好ましい。

【0028】

この構成によれば、第 $(n-1)$ レジスト層上に均等であり且つ薄い残膜の凹凸構造を付与することができる。このため、凹凸構造をマスクとすることで、第1から第 n レジストから成る高さの高い凹凸構造を無機基板上に設けることができる。よって、無機基板を加工する際のマスク(第1から第 n レジストから成る凹凸構造)の体積が増加するため、無機基板の加工性を向上させることができる。

20

【0029】

次に、本実施の形態に係るレジスト積層体の製造方法について説明する。

本実施の形態に係るレジスト積層体の製造方法においては、無機基板及びこの無機基板の一主面上に設けられた n 層のレジスト層($n \geq 1$)を具備する積層体と、表面に微細パターンを有するモールドと、を使用する。

【0030】

本実施の形態に係るレジスト積層体の製造方法は、第 n レジスト層表面にモールドの微細パターンを押圧してモールド積層体とする押圧工程と、凹凸構造が転写された第 n レジスト層からモールドを剥離してレジスト積層体を得る離型工程と、を含む。特に、少なくとも第 n レジスト層にエネルギー線硬化性物質が含有される場合、押圧工程と離型工程との間に、モールド側及び／又は無機基板側からモールド積層体にエネルギー線を照射するエネルギー線照射工程を含むことが好ましい。これらの工程により第 n レジスト層の表面に転写された凹凸構造の残膜の厚みを薄く且つ均等にすることが可能となる。なお、モールドの微細パターン面の単位面積(S_{cm})の領域下に存在する微細パターンの凹部体積(V_{cm})と、無機基板の一主面に平行な面内における第 n レジスト層面内の単位面積(S_{cr2})の領域下に存在する第 n レジスト層の体積(V_{r2})と、の比率(V_{r2}/V_{cm})が1以下であり、第 n レジスト層がエネルギー線硬化性物質である場合、上記押圧工程は低酸素雰囲気下にて行う。

30

40

【0031】

図2は、本発明の一実施の形態に係るレジスト積層体の製造方法の各工程を示す断面模式図である。図2Aから図2Dに示すように、レジスト積層体30は、モールド10を用いたナノインプリント法により製造する。このモールド10は、モールド基材11と、このモールド基材11上に設けられた微細パターン12と、を有する。微細パターン12の表面には、複数の凸部12a及び複数の凹部12bが設けられている。このモールド10は、例えば、フィルム状又はシート状の樹脂モールドである。なお、モールド10としては、必ずしもモールド基材11を有するものを用いる必要はなく、微細パターン12のみを有するものを用いてもよい。

【0032】

50

まず、図2Aに示すように、無機基板21と、この無機基板21上に設けられた第1から第 $(n-1)$ レジスト層22と、この第1から第 $(n-1)$ レジスト層22上に設けられた第 n レジスト層23とを具備する積層体20を準備する。なお、単層レジストの場合、すなわちレジスト層の積層数 n が1の場合、図2Aにおける第1から第 $(n-1)$ レジスト層22と、第 n レジスト層23と、は同一であり、図2A中の第1から第 $(n-1)$ レジスト層22と、第 n レジスト層23と、の界面は存在しない。一方、多層レジストの場合、すなわち n 層のレジスト層の積層数 n が2以上の場合、図2Aにおけるレジスト層22は、無機基板21に接した第1レジスト層から第 n レジスト層23に接した第 $(n-1)$ レジスト層と、から構成される。また、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23が2層以上の多層構造で構成したものを用いてもよい。なお、以下の説明においては多層レジストとして表現し、単層レジストの場合は、以下の説明における積層数 n に1を代入することで同時に説明するものとする。

10

【0033】

次に、図2Bに示すように、押圧工程においては、積層体20の第 n レジスト層23にモールド10の微細パタン12を押圧してモールド積層体24とする。ここで、比率 $(Vr2/Vcm)$ が1以下であり第 n レジスト層がエネルギー線硬化性物質を含む場合は低酸素雰囲気下にて押圧を行う。ここでは、第 n レジスト層23の表層部の一部がモールド10の微細パタン12の凹部12b内に充填され、第 n レジスト層23におけるモールド10の微細パタンの凸部12aに対応する領域の膜厚が減少する。この膜厚が減少した領域に、凹凸構造23aの凹部23bの底部と第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23との界面S2との間に所定の厚みを有する薄膜（以下、「残膜RF」という）が形成される（図2C、図2D参照）。また、比率 $(Vr2/Vcm)$ が1以下の場合、モールド10の微細パタン12の凹部12bと第 n レジスト層23の凸部との間に所定の隙間24aが形成される。この隙間24a内には、押圧環境の雰囲気が存在する。すなわち、隙間24a内は、押圧時に使用した環境雰囲気となる。

20

【0034】

次に、図2Cに示すように、エネルギー線照射工程においては、モールド10側及び／又は無機基板21側からモールド積層体24の第 n レジスト層23にエネルギー線（図中矢印で示す）を照射し、第 n レジスト層23を構成する未硬化状態の硬化性樹脂にエネルギー線を照射することにより、第 n レジスト層23を硬化する。これにより、第 n レジスト層23の表面にモールド10の微細パタン12に対応した凹凸構造23aが転写される。すなわち、エネルギー線照射工程は、少なくとも第 n レジスト層23にエネルギー線硬化性物質が含まれる場合に行う。

30

【0035】

次に、図2Dに示すように、離型工程においては、モールド積層体24の第 n レジスト層23から、モールド10の微細パタン12を剥離する。この結果、無機基板21と、この無機基板21上に設けられた第1から第 $(n-1)$ レジスト層22と、この第 $(n-1)$ レジスト層22上に設けられ、表面に凹凸構造23aが転写された第 n レジスト層23と、を備えたレジスト積層体30が得られる。このレジスト積層体30は、凹凸構造体31（図3E参照）の形成に用いられる。ここでは、第 n レジスト層23の凹凸構造23aとモールド10の微細パタン12とが密着した状態から微細パタン12を剥離するので、微細パタン12の凹部12bの開口幅が小さい場合や、凹部12bの深さが深い場合には、モールド10の剥離時に凹凸構造23aの凸部23c（図3A参照）の外縁部に応力が生じ、凹凸構造23aが破損する不具合が生じる場合がある。

40

【0036】

次に、本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法について説明する。

本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法は、エッチングにより第 n レジスト層の残膜RFを除去して第 n レジスト層の凹凸構造によるマスクを形成する第1のエッチング工程と、第 n レジスト層をマスクとして、無機基板と第1レジスト層との界面まで第1から第 $(n-1)$ レジスト層をエッチングして第1から第 n レジスト層によるマスクを形成する

50

第2のエッチング工程と、第1から第 n レジスト層によるマスクを介して、ドライエッチング又はウェットエッチングにより無機基板をエッチングして凹凸構造体を形成する第3のエッチング工程と、を含む。

【0037】

図3は、本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法の各工程を示す断面模式図である。なお、図3の第1から第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23も、図2と同様に多層レジストとして表現し、レジスト層の積層数 n に1を代入することで単層レジストの場合を同時に説明するものとする。まず、図3A及び図3Bに示すように、第1のエッチング工程においては、ドライエッチングによりレジスト積層体30の第 n レジスト層23の残膜RFを除去する。この結果、第 n レジスト層23の凸部23cからなるマスクが形成される。ここでは、上述したモールド10の微細パタン12の転写によって形成される残膜RFが薄く、且つ均等であるほど、残膜RFの除去に要する時間が短縮され、凸部23cの形状変化を抑制できるため処理が容易となる。なお、第1のエッチング工程は、残膜RFが存在しない場合には必ずしも行う必要はない。

10

【0038】

次に、図3Cに示すように、第2のエッチング工程においては、第 n レジスト層23からなるマスクを介してドライエッチングにより第1から第 $(n-1)$ レジスト層22の一部を無機基板21が露出するまで除去する。この結果、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23からなる微細マスクパタン25が形成される。なお、第2のエッチング工程においては、微細マスクパタン25の形状を制御する目的で、ドライエッチング条件を複数適用することもできる。また、単層レジストの場合、第1のエッチング工程のみを行うことで、微細マスクパタン25を形成することができる。

20

【0039】

次に、微細マスクパタン25を介して無機基板21をドライエッチングして無機基板21の表面に凹凸構造31aを形成する(第3のエッチング工程)。多層レジストの場合は、図3Dに示すように、第 n レジスト層23を除去して第1から第 $(n-1)$ レジスト層22からなる微細マスクパタン25を形成し、この後、この微細マスクパタン25を介して無機基板21をドライエッチングして無機基板21の表面に凹凸構造31aを形成してもよい。最後に、図3Eに示すように、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22を除去することにより表面に凹凸構造31aが設けられた凹凸構造体31を製造する。なお、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22の除去は、第3のエッチング工程に含めてもよい。

30

【0040】

ところで、上述したレジスト積層体30の製造方法においては、第 n レジスト層23にモールド10を押圧した際に、第 n レジスト層23を構成する材料の組成、モールド10の微細パタン12の凹部12bの開口の形状、及び凹部12bの形状により第 n レジスト層23を構成する材料が十分にモールド10の微細パタン12の凹部12bに充填されない場合がある。すなわち、第 n レジストの凹凸構造23aの残膜RFが大きな厚みを有する場合がある。また、残膜RFを薄くするために、第 n レジスト層23の膜厚を薄くする場合、モールド10を第 n レジスト層23に押圧する際に、ナノ・マイクロバブル又はエアボイドを巻き込むことがある。ここで、ナノ・マイクロバブルとは、微細パタンの凹部が1つから数十個程度のスケールのエアボイドであり、エアボイドとは、ミリメートルスケールの気泡を巻き込む現象のことである。また、残膜RFの膜厚を50nm以下とした場合においては、第 n レジスト層23に密着したモールド10を剥離する際に、残膜RFに剥離応力が集中して凹凸構造23aが破損する場合がある。さらには、モールド10の材質や微細パタン12の形状、配列によっては、モールド10の微細パタン12を第 n レジスト層23に押圧する際及び第 n レジスト層23より剥離する際に、微細パタン12が破損する場合がある。これらの場合、第 n レジスト層23の表面に転写される凹凸構造23aのパタン特性が悪化し、レジスト積層体30を用いて製造される凹凸構造体31の凹凸構造31aのアスペクト比及び形状精度が悪化し、又は、凹凸構造体31の凹凸構造31aの面内分布が大きくなる場合がある。

40

50

【0041】

本発明者は、モールド10の微細パターン12の凹部12bの開口の形状、及び凹部12bの形状を所定の範囲とすることにより、残膜RFの膜厚を50nm以下とすることが可能となると共に、上述した不具合を解消できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0042】

すなわち、本実施の形態に係るモールドは、微細パターン12の凸部頂部幅（lcv）と凹部開口幅（lcc）との比率（lcv/lcc）と、微細パターン12面の単位面積（Scm）の領域下に存在する開口部面積（Sh）と単位面積（Scm）との比率（Sh/Scm）と、が下記式（1）を満たすと共に、比率（Sh/Scm）、比率（lcv/lcc）及び高さHが、それぞれ下記式（2）、下記式（3）、及び下記式（4）を満たす微細パターン12を、モールドの表面の一部又は全面に設けることにより、上記課題を解決するものである。

10

【数3】

式（1）

$$\sqrt{0.5/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{1.1/(Sh/Scm)} - 1$$

式（2）

$$0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$$

20

式（3）

$$0.01 \leq (lcv/lcc) < 1.0$$

式（4）

$$50\text{nm} \leq H \leq 1500\text{nm}$$

【0043】

このモールド10によれば、（1）モールド10の微細パターン12を第nレジスト層23に押圧する際の温度や圧力を極度に増大させることなく微細パターン12の凹部12b内部へ第nレジスト層23を充填することができると共に、微細パターン12の凸部12a下部に位置する第nレジスト層23の流動性（流出性）を向上できるため、残膜RFの膜厚の薄い凹凸構造23aを容易に得ることができる。

30

【0044】

そして、（2）凹凸構造23aの転写された第nレジスト層23の残膜RFが薄くなった場合であっても、モールド10を剥離する際の第nレジスト層23の凹凸構造23aの残膜RFへの応力集中を緩和できるため、凹凸構造23a及び残膜RFの破損を防ぐことができ、第nレジスト層23の転写精度が向上する。さらに、モールド10を押圧及び剥離する際に生じるモールド10の微細パターン12の破壊を抑制できる。これらの結果、残膜RFの膜厚の薄い凹凸構造23aを転写精度高くすることができる。

【0045】

よって、（3）凹凸構造23aに対する残膜処理が容易となることから、単層レジストの場合は、凹凸構造23aをマスクとした無機基板21の加工精度を面内に渡り向上させることができる。また、（4）多層レジストの場合は、凹凸構造23aをマスクとした第1から第（n-1）レジストの加工性を向上させることができるため、（3）n層の微細マスクパターン25をマスクとした無機基板21の加工精度を面内に渡り向上させることができる。

40

【0046】

また、本実施の形態に係るレジスト積層体は、（A）モールド10の微細パターン12の凸部頂部幅（lcv）と凹部開口幅（lcc）との比率（lcv/lcc）が下記式（3）を満たし、（B）モールド10の微細パターン12が形成された表面の単位面積（Scm）の領域下に存在する微細パターン12の凹部体積（Vcm）と、無機基板21の一主面に平行な面内における第nレジスト層23の表面内の単位面積（Scr2）の領域下に存在

50

する第nレジスト層23の体積(V_{r2})と、の比率(V_{r2}/V_{cm})が、下記式(9)を満たすと共に、(C)図2Cに示すレジスト積層体30における残膜RFの膜厚が50nm以下であることにより、上記課題を解決するものである。

式(3)

$$0.01 \leq (l_{cv}/l_{cc}) < 1.0$$

式(9)

$$0.1 \leq (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.5$$

【0047】

このレジスト積層体30によれば、(A/1)モールド10の微細パターン12の凸部頂部幅(l_{cv})と凹部開口幅(l_{cc})とが所定の範囲内となることから、押圧時の温度や圧力を極度に増大させることなくモールド10の微細パターン12の凹部12b内部への第nレジスト層23の流入性を向上させると共に、モールド10の微細パターン12の凸部12a下部に配置される第2のレジスト層の流出性を向上させることができる。

【0048】

また、(B/1)モールド10の微細パターン12の体積(V_{cm})と第nレジスト層23の単位体積(V_{r2})とが所定の範囲内となることから、モールド10が押圧される第nレジスト層23の単位体積(V_{r2})当たりの微細パターン12の体積(V_{cm})が適度な範囲となるので、第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12の凹部12b内部への充填性を向上させると共に、微細パターン12の凸部12aと第(n-1)レジスト層22との間に残存する第nレジスト層23が減少し、(C)残膜RFの膜厚が50nm以下の凹凸構造23aを容易に形成することが可能となる。

【0049】

そして、凹凸構造23aの残膜RFの膜厚を50nm以下とした場合であっても、(2/A)モールド10の微細パターン12の凸部頂部幅(l_{cv})と凹部開口幅(l_{cc})とが所定の範囲内となることから、モールド10を剥離する際の第nレジスト層23の凹凸構造23aへの応力集中を抑制できるので、凹凸構造23aの破損を防ぐことができ、第nレジスト層23の転写精度が向上する。これらの結果、被処理体としての無機基板21上にアスペクト比が高い微細マスクパターン25を容易に形成できるレジスト積層体30及びそれを用いた凹凸構造体31を実現できる。

【0050】

以下、上述したモールド10、レジスト積層体30及び凹凸構造体31の構成について詳細に説明する。

【0051】

<<モールド10>>

モールド10は、表面の一部又は全面に微細パターン12を有し、微細パターン12の凸部頂部幅(l_{cv})と凹部開口幅(l_{cc})との比率(l_{cv}/l_{cc})と、微細パターン12面の単位面積(S_{cm})の領域下に存在する開口部面積(S_h)と単位面積(S_{cm})との比率(S_h/S_{cm})と、が下記式(1)を満たすと共に、比率(S_h/S_{cm})、比率(l_{cv}/l_{cc})及び高さHが、それぞれ下記式(2)、下記式(3)及び下記式(4)を同時に満たすものであれば、特に限定されない。

【数4】

式(1)

$$\sqrt{0.5/(S_h/S_{cm})} - 1 \leq l_{cv}/l_{cc} \leq \sqrt{1.1/(S_h/S_{cm})} - 1$$

$$\sqrt{0.5/(S_h/S_{cm})} - 1 \leq l_{cv}/l_{cc} \leq \sqrt{1/(S_h/S_{cm})} - 1$$

式(2)

$$0.23 < (S_h/S_{cm}) \leq 0.99$$

式(3)

$$0.01 \leq (l_{cv}/l_{cc}) < 1.0$$

式 (4)

$$50\text{ nm} \leq H \leq 1500\text{ nm}$$

【0052】

以下、上記式 (1) ~ (4) の意味をそれぞれ説明する。なお、以下の説明においては、各式について説明するが、全ての式を同時に満たすことで (1) 充填性、(2) 転写性、(3/4) 加工性を良好に発現することができる。

【0053】

まず、モールド10の微細パターン12を第nレジスト層23に押圧する押圧工程において、均等、且つ薄い残膜RFを達成するポイントを説明する。図4は、本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法の押圧工程において、モールドの微細パターンを第nレジストに押

10

【0054】

残膜RFを均等、且つ薄くするためには、主に下記3つの要件を同時に満たす必要がある。

【0055】

(A) 図4に示すように、微細パターン12の凸部12aの頂部下部に配置される第nレジスト層23の、凸部12a頂部下部からの流出性を向上させること。該流出性が低い場合、凸部12a頂部下部に配置される第nレジスト層23の膜厚の減少に対して負のバイアス加わることとなるため、薄い残膜RFを実現することが困難となる。

【0056】

20

(B) 図4に示すように、微細パターン12の凸部12aの頂部下部に配置される第nレジスト層23が、凸部12aの頂部下部から流出する際の、微細パターン12の凸部12aの頂部外縁部12cにおける第nレジスト層23を構成するレジスト材の流れのアンカーやピン止め効果を抑制すること。該頂部外縁部12cにおいて第nレジスト層に対してアンカーやピン止め効果が生じる場合、第nレジスト層23を構成するレジスト材の流れは乱れる。すなわち、残膜の均等性が悪化する。

【0057】

(C) 微細パターン12の凹部12bの開口部下部に配置される第nレジスト層23の、微細パターン12への流入性を向上させること。該流入性が低い場合、上記説明した(A)の流出性が減少するため、残膜RFを薄くすることが困難となる。

30

【0058】

上記要件(A) ~ (C)を考慮することにより、均等であり薄い残膜RFを実現できると共に、押圧工程におけるナノ・マイクロバブルを効果的に抑制できる。

【0059】

次に、微細パターン12を第nレジスト層23より剥離する離型工程において、残膜RFの破損及び凹凸構造23aの破壊を抑制し転写精度を高めるポイントについて説明する。図5は、本実施の形態に係る凹凸構造体の製造方法の離型工程において、モールドの微細パターンを第nレジストの凹凸構造より剥離している状態を示す説明図である。

【0060】

薄い残膜RFの破損及び凹凸構造23aの破壊を抑制するためには、主に下記3つの要件を同時に満たす必要がある。

40

【0061】

(D) 図5Aに示すように、凹凸構造23aの凸部23cに加わるモーメントエネルギーを小さくすること。モーメントエネルギーによって、図5A中に一点破線で示すように凸部23cが変形する。該モーメントエネルギーが大きい場合、まず凹凸構造23aの折れ、すなわち凹凸構造23aの破壊が生じる。さらに、該モーメントエネルギーが大きい場合、以下に説明する(E)の集中応力が大きくなるため、残膜RFの破損を促進することとなる。

【0062】

(E) 図5Aに示すように、凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに対する

50

集中応力を小さくすること。該集中応力が大きい場合、上記（Ｄ）のモーメントエネルギーが大きくなるため、凹凸構造２３ａの破壊が促進される。さらに、凸部２３ｃの底部外縁部２３ｄを起点にした残膜ＲＦへのモーメントエネルギーが大きくなることから、残膜ＲＦが薄い程、残膜ＲＦの該モーメントエネルギーに対する耐性が小さくなり、残膜ＲＦの破壊が促進される。

【００６３】

（Ｆ）図５Ｂに示すように、第ｎレジスト層２３の残膜ＲＦに対する剥離エネルギー５０を小さくすること。該剥離エネルギー５０が大きい場合、残膜ＲＦの破損、具体的には、残膜ＲＦの凝集破壊或いは、残膜ＲＦの第ｎレジスト層２３と第（ｎ－１）レジスト層２２との界面による剥離が生じる。特に、上記（Ｄ）及び（Ｅ）のモーメントエネルギーと集中応力が大きい場合、該剥離エネルギー５０も大きくなる。

10

【００６４】

上記要件（Ｄ）～（Ｆ）を考慮することにより、残膜ＲＦの破損及び凹凸構造２３ａの破壊を抑制し、微細パタン１２を第ｎレジスト層２３より剥離することが可能となる。すなわち、上記要件（Ａ）～（Ｆ）を考慮することにより、薄く且つ均等な残膜を有す凹凸構造２３ａを得ることができる。

【００６５】

下記式（１）～（４）を同時に満たす微細パタン１２がモールド１０の表面の一部又は全面に設けられることで、上記説明した押圧工程における（Ａ）第ｎレジスト層２３の流出性、（Ｂ）第ｎレジスト層２３に対するアンカーやピン止め効果、及び（Ｃ）第ｎレジスト層２３の流入性、そして離型工程における（Ｄ）凹凸構造２３ａに対するモーメントエネルギー、（Ｅ）凹凸構造２３ａに対する集中応力、及び（Ｆ）残膜ＲＦに対する剥離エネルギー５０を適当な値にすることができるため、（１）第ｎレジスト層２３の微細パタン１２への充填性が向上し、且つ（２）凹凸構造２３ａの転写精度が向上する。すなわち、薄く且つ均等な残膜を有す凹凸構造２３ａを得ることができる。

20

【数５】

式（１）

$$\sqrt{0.5/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{1.1/(Sh/Scm)} - 1$$

30

$$\sqrt{0.5/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{1.1/(Sh/Scm)} - 1$$

式（２）

$$0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$$

式（３）

$$0.01 \leq (lcv/lcc) < 1.0$$

式（４）

$$50\text{ nm} \leq H \leq 1500\text{ nm}$$

【００６６】

<<（ｌｃｖ／ｌｃｃ）と（Ｓｈ／Ｓｃｍ）との関係>>

比率（ｌｃｖ／ｌｃｃ）が、 $\sqrt{0.5/(Sh/Scm)} - 1$ 以上、或いは、比率（ｌｃｖ／ｌｃｃ）が $\sqrt{1.1/(Sh/Scm)} - 1$ 以下の場合、微細パタン１２のと凸部１２ａの頂部外縁部１２ｃにおける第ｎレジスト層２３を構成するレジスト材の流れの乱れが大きくなる。このため、第ｎレジスト層２３内の残留応力が大きくなると推定される。さらに、離型工程における微細パタン１２の凸部１２ａの頂部外縁部１２ｃより加えられる第ｎレジスト層２３の凹凸構造２３ａの凸部２３ｃの底部外縁部２３ｄへの応力分布が大きくなる。換言すれば、凹凸構造２３ａの凹部２３ｂの底部外縁部２３ｄにおいて応力が極度に集中するポイントが発生する。以上から、凹凸構造２３ａ内の残留応力が大きくなると考えられるため、凹凸構造２３ａの力学強度が減少し、且つ、凹凸構造２３ａの凹部２３ｂの底部外縁部２３ｄへの集中応力が大きくなることから、凹凸構造２３ａの破壊、又は残膜ＲＦの破損が引き起こされる頻度が高くなる。比率（ｌｃｖ／ｌ

40

50

c) が、上記式 (1) の範囲を満たすことで、特に、既に説明した押圧工程時における第 n レジスト層流の乱れが抑制されるため、第 n レジスト層 23 内の残留応力が減少し、凹凸構造 23 a の力学的強度が向上すると考えられる。さらに、離型工程時における凹凸構造 23 a の凹部 23 b の底部外縁部 23 d に加わる応力を分散化できることから、該底部外縁部 23 d に加わる集中応力を抑制でき、転写精度を向上させることができる。

【0067】

特に、比率 (lcv/lcc) が $\sqrt{(0.5/(Sh/Scm)) - 1}$ 以上、比率 (Sh/Scm) が 0.23 超、比率 (lcv/lcc) が 1.0 未満、且つ高さ H が 1500 nm 以下であることにより、(1) モールド 10 の微細パタン 12 の凸部 12 a の下部に位置する第 n レジスト層 23 の流出性及び微細パタン 12 の凹部 12 b 下部に位置する第 n レジストの微細パタン 12 の凹部 12 b への流入性が向上するため、第 n レジスト層の残膜 RF を、レジストの積層数 n によらず均等に且つ薄くすることができる。また、(2) モールド 10 を第 n レジスト層 23 から剥離する際に、凹凸構造 23 a の残膜 RF に加わる剥離応力の集中を緩和することができるため、凹凸構造 23 a の転写精度が向上する。

【0068】

一方で、比率 (lcv/lcc) が $\sqrt{(1.1/(Sh/Scm)) - 1}$ 以下、比率 (Sh/Scm) が 0.99 以下、且つ比率 (lcv/lcc) が 0.01 以上を満たすことで、モールド 10 を第 n レジスト層 23 に押圧する際や剥離する際の、微細パタン 12 の破損を抑制できるため、(1) 第 n レジスト層 23 の凹凸構造 23 a の転写精度が向上する。さらに、高さ H が 50 nm 以上を満たすことで、第 n レジスト層 23 の凹凸構造 23 a の凸部 23 c の体積を大きくできるため、単層レジストの場合は、無機基板 21 の加工精度が向上し、面内に渡り精度の高い凹凸構造体 31 を得ることができる。(4) 多層レジストの場合は、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の加工精度が向上すると共に、微細マスクパタン 25 の物理的安定性を向上させることができる。よって、(3) 微細マスクパタン 25 をマスクとして無機基板 21 を加工する際の、加工精度を向上させることができる。

【0069】

すなわち、図 6 に斜線にて示す領域 e をみたす微細パタン 12 を含むモールド 10 を使用することで、(1) 第 n レジスト層 23 の残膜 RF を均等に薄くでき、且つ (2) 薄い残膜 RF の凹凸構造 23 a を破損することなく転写することができる。図 6 は、本実施の形態に係るモールドの微細パタンの第 1 ~ 第 4 の条件を説明するためのグラフである。図 6 中、横軸に比率 (Sh/Scm) を、縦軸に比率 (lcv/lcc) をとっている。図 6 に示す曲線 a は、 $(lcv/lcc) = \sqrt{(1.1/(Sh/Scm)) - 1}$ である。曲線 b は、 $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.5/(Sh/Scm)) - 1}$ である。また、直線 c は、 $(Sh/Scm) = 0.23$ であり、直線 d は $(Sh/Scm) = 0.99$ である。直線 f は、 $(lcv/lcc) = 1.0$ である。また、直線 g は、 $(lcv/lcc) = 0.01$ である。すなわち、上記式 (1) の範囲は、縦軸方向に曲線 b 以上且つ曲線 a 以下の領域であり、上記式 (2) の範囲は、横軸方向に直線 c 超直線 d 以下であり、上記式 (3) の範囲は、縦軸方向に直線 f 未満且つ直線 g 以上の範囲である。よって、図 6 中斜線領域 e にて示される領域且つ、上記式 (4) を満たす微細パタン 12 を一部又は全面に具備するモールド 10 が本発明に係るモールド 10 である。なお、モールドの上記領域 e を満たさない領域は、上記領域 e を満たさない微細パタンより構成されても、微細パタンのない平坦部であってもよい。

【0070】

上記効果をいっそう発揮する観点から、比率 (lcv/lcc) は、 $\sqrt{(0.6/(Sh/Scm)) - 1}$ 以上であることが好ましく、 $\sqrt{(0.7/(Sh/Scm)) - 1}$ 以上であることがより好ましく、 $\sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ 以上であることがさらに好ましく、 $\sqrt{(0.78/(Sh/Scm)) - 1}$ 以上であることが最も好ましい。すなわち、図 7 に示す曲線 b1、b2、b3、b4 及び b5 以上の順により好ましい。

図7は、横軸に比率（ Sh / Scm ）を、縦軸に比率（ lcv / lcc ）をとったグラフである。（ lcv / lcc ）＝ $\sqrt{(\alpha / (Sh / Scm)) - 1}$ と記載した場合に、図7に示す曲線b1は $\alpha = 0.5$ を、曲線b2は $\alpha = 0.6$ を、曲線b3は $\alpha = 0.7$ を、曲線b4は $\alpha = 0.76$ を、曲線b5は $\alpha = 0.78$ を示す。

【0071】

また、曲線a、直線c、直線d、直線f、及び直線gは図6のそれと同様である。すなわち、縦軸方向に曲線a以下の領域であり、横軸方向に直線c超且つ直線d以下であり、縦軸方向に直線f未満且つ直線g以上であり、且つ、縦軸方向に曲線b1、b2、b3、b4又はb5以上の領域が本発明に係るより好ましい微細パターン12である。特に、（ lcv / lcc ）＝ $\sqrt{(\alpha / (Sh / Scm)) - 1}$ と記載した場合の α が大きくなる程、換言すれば曲線bがb1から順番にb5へと上方へシフトする程、曲線a以下、直線c超且つ直線d以下、直線f未満且つ直線g以上、及び曲線b以上の領域は狭まり、このより狭くなる領域を満たす微細パターン12であるほど、特に、押圧工程時における（B）第nレジスト層23を構成するレジスト材の流れに対するアンカーやピン止め効果を抑制できるため、残膜RFの均等性をより向上させることができる。さらに、離型工程時における（E）凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を小さくし、これに伴い（F）残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの破壊及び残膜RFの破損を抑制できる。すなわち、上記説明した（1）第nレジスト層23の残膜RFを均等に薄くすること、及び、（2）薄い残膜RFの凹凸構造23aを破損することなく転写することをより良好に達成することができる。なお、モールドの、上記説明した本発明に係る微細パターンを満たさない部分は、上記説明した本発明に係る微細パターンとは異なる微細パターンより構成されても、微細パターンのない平坦部であってもよい。

【0072】

また、上記効果をより発揮する観点から、比率（ lcv / lcc ）は、 $\sqrt{(1.0 / (Sh / Scm)) - 1}$ 以下を満たすことが好ましく、 $\sqrt{(0.95 / (Sh / Scm)) - 1}$ 以下を満たすことが好ましく、 $\sqrt{(0.93 / (Sh / Scm)) - 1}$ 以下を満たすことがより好ましく、 $\sqrt{(0.91 / (Sh / Scm)) - 1}$ 以下を満たすことが最も好ましい。すなわち、図8に示す曲線a1、a2、a3、a4及びa5以下の順に好ましい。図8は、横軸に比率（ Sh / Scm ）を、縦軸に比率（ lcv / lcc ）をとったグラフである。（ lcv / lcc ）＝ $\sqrt{(\alpha / (Sh / Scm)) - 1}$ と記載した場合に、図8に示す曲線a1は $\alpha = 1.1$ を、曲線a2は $\alpha = 1.0$ を、曲線a3は $\alpha = 0.95$ を、曲線a4は $\alpha = 0.93$ を、曲線a5は $\alpha = 0.91$ を示す。

【0073】

また、曲線b、直線c、直線d、直線f、及び直線gは図6のそれと同様である。すなわち、縦軸方向に直線b以上の領域であり、横軸方向に直線c超且つ直線d以下であり、縦軸方向に直線f未満且つ直線g以上の領域であり、且つ、縦軸方向に直線a1、a2、a3、a4、又はa5以下の領域が本発明に係るより好ましい微細パターン12である。特に、（ lcv / lcc ）＝ $\sqrt{(\alpha / (Sh / Scm)) - 1}$ と記載した場合の α が小さくなる程、換言すれば曲線aがa1から順番にa5へと下方へシフトする程、曲線b以上、直線c超且つ直線d以下、直線f未満且つ直線g以上、及び曲線a以上の領域は狭まり、このより狭くなる領域を満たす微細パターン12であるほど、特に、押圧工程時における（B）第nレジスト層23を構成するレジスト材の流れに対するアンカーやピン止め効果を抑制できるため、（A）凸部12aの頂部下部に配置される第nレジスト層23の流出性がより向上し、残膜RFの薄肉化と均等性をより向上させることができる。さらに、離型工程時における（E）凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を小さくし、これに伴い（F）残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの破壊及び残膜RFの破損を抑制できる。すなわち、上記説明した（1）第nレジスト層23の残膜RFを均等に薄くすること、及び、（2）薄い残膜

R Fの凹凸構造23aを破損することなく転写することをより良好に達成することができる。なお、モールドの、上記説明した本発明に係る微細パターンを満たさない部分は、上記説明した本発明に係る微細パターンとは異なる微細パターンより構成されても、微細パターンのない平坦部であってもよい。

【0074】

以上説明したように、本実施の形態に係るモールド10においては、微細パターン12は、下記式(5)を満たすことが好ましい。

【数6】

式(5)

$$\sqrt{0.76/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{0.93/(Sh/Scm)} - 1$$

【0075】

この構成によれば、モールド10の微細パターン12を被転写材に押圧する際に生じる、微細パターン12の凸部12aの頂部外縁部における第nレジスト層23のアンカーやピン止め効果をより抑制できる。このため、(1)第nレジスト層23の微細パターン12への充填性を向上させることができる。さらに、モールド10を凹凸構造23aより剥離する際に生じる、微細パターン12の凸部12aの底部外縁部より凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を緩和できるため、(2)残膜R Fの破損及び凹凸構造23aの破損をより抑制できる。

【0076】

さらに、本実施の形態に係るモールド10は、下記式(6)を満たしてもよい。

【数7】

式(6)

$$\sqrt{0.78/(Sh/Scm)} - 1 \leq lcv/lcc \leq \sqrt{0.91/(Sh/Scm)} - 1$$

【0077】

この場合、上記効果をより一層発現できるため、(1)第nレジスト層23の微細パターン12への充填性が良好となり、低残膜化が均等に進行する。さらに(2)凹凸構造23aへの剥離に係る力(応力)を緩和できるため、残膜R Fの破損及び凹凸構造23aの破損を抑制でき転写精度を向上させることができる。

【0078】

<<比率(Sh/Scm)>>

比率(Sh/Scm)が0.23以下の場合、押圧工程時において、微細パターン12の凸部下部に配置される第nレジスト層23の流動性が低下すると考えられる。これは、微細パターン12の凸部12aの下部に配置される第nレジスト層23の膜厚(R F)が薄くなる程、該第nレジスト層23の粘度が見かけ上大きくなる現象が、早期に生じるためと推定される。一方で、比率(Sh/Scm)が0.99超の場合、第nレジスト層23に微細パターン12を押圧した際の微細パターン12の変形或いは破損程度が大きくなるため、転写精度が低下する。上記効果をより発揮する観点から、比率(Sh/Scm)は、0.28以上であることが好ましい。特に、(A)押圧工程時における微細パターン12の凸部12aの下部に配置される第nレジスト層23の流出性を促進させと共に、微細パターン12の凹部12bの下部に配置される第nレジスト層の流入性を向上させる観点から、0.4以上であることが好ましく、0.45以上であることがより好ましく、0.6以上であると最も好ましい。

【0079】

特に、比率(Sh/Scm)が0.4以上の範囲を満たすと共に、既に説明した比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係を同時に満たすことで、(E)第nレジスト層23の凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を小さくすることがで

10

20

30

40

50

き、第 n レジスト層23の転写精度が向上する。また、比率(S_h/S_{cm})が0.45以上の範囲を満たすと共に、既に説明した比率(l_{cv}/l_{cc})と比率(S_h/S_{cm})と、の関係を同時に満たすことで、以下に説明するようにモールド10の微細パタン12が低表面エネルギーの場合であっても、第 n レジスト層23が微細パタン12を認識することができ、微細パタン12の凹部12b内部に形成される第 n レジスト層23の仮想液滴の曲率半径が極大化するように、第 n レジスト層23が微細パタン12内部へと濡れ広がることができる。すなわち、押圧工程時にける(B)第 n レジスト層23に対するアンカーやピン止め効果を抑制できるため、第 n レジスト層23の流動乱れを抑制し、残膜を薄くすると共に均等性を向上できる。なお、仮想液滴とは、微細パタン12の凹部12b内部に存在すると仮定した、第 n レジスト層23の液滴を意味する。

10

【0080】

さらに、比率(S_h/S_{cm})が0.6以上、より好ましくは0.65以上の範囲を満たすと共に、既に説明した比率(l_{cv}/l_{cc})と比率(S_h/S_{cm})と、の関係を同時に満たすことで、上記効果に加え、微細パタン12の凸部12a上から凹部12bの内部方向へのポテンシャルが働き、モールド10を第 n レジスト層23に押圧する際の第 n レジスト層23の安定性が向上するため好ましい。すなわち、押圧工程時の(C)微細パタン12の凹部12bの下部に配置される第 n レジスト層23の凹部12bへの流入性が向上すると共に、該流入性により(B)微細パタン12の凸部12aの下部に配置される第 n レジスト層23の流出性を促進できる。

【0081】

20

また、上記効果をより一層発揮するために、比率(S_h/S_{cm})は0.7以上であることが望ましい。(S_h/S_{cm})は、0.75以上であることがより好ましく、0.8以上であることがさらに好ましい。すなわち、図9に示す曲線c1、c2、c3、c4、c5、c6及びc7以上の順により好ましい。図9は、横軸に比率(S_h/S_{cm})を、縦軸に比率(l_{cv}/l_{cc})をとったグラフである。図9に示す直線c1は(S_h/S_{cm})=0.23を、直線c2は(S_h/S_{cm})=0.4を、直線c3は(S_h/S_{cm})=0.45を、直線c4は(S_h/S_{cm})=0.6を、直線c5は(S_h/S_{cm})=0.65を、直線c6は(S_h/S_{cm})=0.7を、直線c7は(S_h/S_{cm})=0.8を示す。また、曲線a4及び曲線b4は、(l_{cv}/l_{cc})= $\sqrt{(\alpha/(S_h/S_{cm}))}-1}$ と記載した場合の α が、それぞれ0.93と0.76の場合である。

30

【0082】

また、直線d、直線f、及び直線gは図6のそれと同様である。すなわち、縦軸方向に曲線a4以下曲線b4以上の領域であり、横軸方向に直線d以下であり、縦軸方向に直線f未満且つ直線g以上であり、且つ、横軸方向に直線c1超、c2、c3、c4、c5、c6又はc7以上の領域が本発明に係るより好ましい微細パタン12である。特に、比率(S_h/S_{cm})が大きくなる程、換言すれば直線cがc1から順番にc7へと右方ヘシフトする程、該領域は狭まり、このより狭くなる領域を満たす微細パタン12であるほど、(E)第 n レジスト層23の凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を小さくすることができ、第 n レジスト層23の転写精度が向上する。すなわち、押圧工程時にける(B)第 n レジスト層23に対するアンカーやピン止め効果を抑制できるため、第 n レジスト層23の流動乱れを抑制し、残膜を薄くすると共に均等性を向上できる。さらに、押圧工程時の(C)微細パタン12の凹部12bの下部に配置される第 n レジスト層23の凹部12bへの流入性が向上すると共に、該流入性により(B)微細パタン12の凸部12aの下部に配置される第 n レジスト層23の流出性を促進できるため、残膜RFの薄肉化と均等化がより進行する。同時に、(F)離型工程における第 n レジスト層23の凸部23cの底部外縁部23dより残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの破壊及び残膜RFの破損を抑制できるため、凹凸構造23aの転写精度が向上する。なお、図9においては、(l_{cv}/l_{cc})= $\sqrt{(\alpha/(S_h/S_{cm}))}-1}$ と記載した場合の α が0.93と0.76の曲線a4及びb4を図示したが、これらの曲線a及びbは、上記説明した式(1)及び式(1)内のより好ましい範囲を採用する

40

50

ことができる。なお、モールドの、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12の第1～第4の条件を満たさない部分は、上記説明した本発明に係る微細パターンとは異なる微細パターンより構成されても、微細パターンのない平坦部であってもよい。

【0083】

また、比率(S_h/S_{cm})は、0.95以下であることが好ましい。0.95以下であることにより、モールド10を第nレジスト層23に押圧する際に生じる微細パターン12の破損を抑制できる。特に、0.93以下、より好ましくは0.91以下であることで、前記効果をより発揮すると共に、押圧工程時における(A)第nレジスト層の微細パターン12の凹部12b内部への流出性を向上できるため、モールド10の破損を抑制しつつ、残膜を薄く且つ均等にすることができる。

10

【0084】

以上説明したように、本実施の形態に係るモールド10は、下記式(7)を満たしてもよい。

式(7)

$$0.4 \leq (S_h/S_{cm}) \leq 0.95$$

【0085】

この場合、特に第nレジスト層23を構成するレジスト材料の微細パターン12の凹部12bへの流入性が向上すると共に、凹凸構造23aへの剥離応力をより小さくできる。

【0086】

さらに、本実施の形態に係るモールド10は、下記式(8)を満たしてもよい。

20

式(8)

$$0.6 \leq (S_h/S_{cm}) \leq 0.95$$

【0087】

この構成によれば、モールド10の微細パターン12を第nレジスト層23に押圧する際に生じる、微細パターン12の凸部12aの頂部外縁部における第nレジスト層23のアンカーやピン止め効果をより抑制できる。このため、(1)第nレジスト層23の微細パターン12への充填性を向上させることができる。さらに、モールド10を凹凸構造23aより剥離する際に生じる、微細パターン12の凸部12aの底部外縁部より凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を緩和できるため、(2)残膜RFの破損及び凹凸構造23aの破損をより抑制できる。

30

【0088】

$$\langle \text{比率}(l_{cv}/l_{cc}) \rangle$$

モールド10の微細パターン12における凸部頂部幅(l_{cv})と凹部開口幅(l_{cc})との比率(l_{cv}/l_{cc})が、1.0未満であることにより、(C)モールド10の微細パターン12の凹部12bの開口部の下に配置される第nレジスト層23の、該凹部12bへの流入性が向上すると共に、(A)モールド10の微細パターン12の凸部12aの頂部下における第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12の凹部12bへの流出性が向上するため、モールド10の微細パターン12の凹部12bの内部に対する第nレジスト層23の充填性を向上させると共に、残膜RFの膜厚を薄くできる。また、(E)第nレジスト層23からモールド10を剥離する際に凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる応力を小さくすることが可能となる。すなわち、(l_{cv}/l_{cc})<1.0であることにより、(1)微細パターン12への第nレジスト層23の充填性を向上させると共に、(2)残膜RFの膜厚が薄い凹凸構造23aを転写精度高く得ることが可能となる。また、 $0.01 \leq (l_{cv}/l_{cc})$ を満たすことにより、(2)第nレジスト層23からモールド10を剥離する際の微細パターン12の凸部12aの破壊を抑制できる。

40

【0089】

特に比率(l_{cv}/l_{cc})が、0.02以上を満たすことで、押圧工程時における(A)第nレジスト層の微細パターン12の凹部12b内部への流出性を向上できるため、モールド10の破損を抑制しつつ、残膜を薄く且つ均等にすることができる。

50

【0090】

また、比率 (lcv/lcc) が、0.85以下を満たすことで、特に押圧工程時における (B) 第nレジスト層23に対するアンカーやピン止め効果を抑制できることから、(A) 第nレジスト層23の微細パターン12の凸部12aの下部からの流出を促進できる。同様の効果から、比率 (lcv/lcc) は、0.65以下を満たすことがより好ましく、0.50以下を満たすことが最も好ましい。なお、モールドの、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12の第1～第4の条件を満たさない部分は、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12とは異なる微細パターンより構成されても、微細パターンのない平坦部であってもよい。

【0091】

10

ここで、第nレジスト層23とモールド10の微細パターン12との密着力を低下させて離型工程におけるモールド10の剥離を容易にするために、モールド10の微細パターン12の表面自由エネルギーを減少させた場合、凹凸構造23aの転写精度を向上できる一方、押圧工程における第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12への充填性が低下する場合がある。

【0092】

このような場合であっても、モールド10の微細パターン12に接する第nレジスト層23の液滴が、Cassie-BaxterモードからWenzelモードに転位する際の圧力、微細パターン12の凹部12bからの凸部12aに加わるポテンシャルに起因したWenzelモードからCassie-Baxterモードへの逆転移、第nレジスト層23が安定化する大きさと微細パターン12との大小関係、及び微細パターン12の凸部12aに接した第nレジスト層23の振る舞いが最終的に必ずWenzelモードになる条件を考慮すると、上述した最も広い範囲 ($0.01 \leq (lcv/lcc) < 1.0$) において比率 (lcv/lcc) が以下の範囲を満たすことで、第nレジスト層23の微細パターン12への充填性を良好に保つことが可能となる。

20

【0093】

すなわち、(lcv/lcc) ≤ 0.42 を満たすことにより、(1) 第nレジスト層23をモールド10の微細パターン12へと容易に充填でき、且つ、(2) モールド10の剥離による凹凸構造23aの脱落を抑制できる。また、モールド10を剥離する際の凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる剥離時に解放されるエネルギーを小さくできるため、転写精度を一層向上させることができる。

30

【0094】

以上の効果をより一層発現する観点から (lcv/lcc) ≤ 0.35 であることが好ましく、(lcv/lcc) ≤ 0.28 であることがより好ましい。また、第nレジスト層23の材料選択マージンを大きくすると共に、モールド10の微細パターン12の凸部12aに接し、ピン止め効果により準安定化する第nレジスト層23の体積を小さくし、より小さな押圧力にて残膜RFの膜厚を薄くする観点から、(lcv/lcc) ≤ 0.18 であることが好ましく、(lcv/lcc) ≤ 0.14 であることがより好ましく、(lcv/lcc) ≤ 0.10 であることが特に好ましい。さらに、(lcv/lcc) ≤ 0.06 であれば、押圧工程における第nレジスト層23の膜厚の厚み斑をより小さくでき、凹凸構造23aの残膜厚均等性を向上することもできる。

40

【0095】

上記説明した所定の範囲を満たす微細パターンを含むモールド10を使用することで、(1) 第nレジスト層23の充填性及び(2) 凹凸構造23aの転写精度が向上するため、これに伴い、(3) 無機基板21の加工精度そして(4) 微細マスクパターン25の物理的安定性をより向上させることができる。

【0096】

特に、微細パターン12が、図10に示す領域eを満たすと、第nレジスト層23の膜厚を薄くし、第nレジスト層23の弾性率がバルクの弾性率より高くなった場合であっても、第nレジスト層23の流動性を高めることができるため、容易に残膜RFを薄く且つ均

50

等にすると共に、転写精度を向上させることができる。図10は、横軸に比率(Sh/Scm)を、縦軸に比率(lcv/lcc)をとったグラフである。領域eは、(lcv/lcc) $\geq \sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ (図10中曲線b4以上)、(lcv/lcc) $\leq \sqrt{(0.93/(Sh/Scm)) - 1}$ (図10中曲線a4以下)、(lcv/lcc) ≥ 0.01 (図10中直線g以上)、(lcv/lcc) ≤ 0.50 (図10中直線f以下)、(Sh/Scm) ≥ 0.40 (図10中横軸方向に直線c2以上)、且つ(Sh/Scm) ≤ 0.95 以下 (図10中横軸方向に直線d以下)を同時に満たす領域である。なお、モールド10の、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12の第1～第4の条件を満たさない部分は、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12とは異なる微細パターンより構成されても、微細パタンのない平坦部であってもよい。

10

【0097】

前記効果をより発現する観点から、モールド10の微細パターン12は、図11に示す領域eを満たすことが好ましい。図11は、横軸に比率(Sh/Scm)を、縦軸に比率(lcv/lcc)をとったグラフである。領域eは、(lcv/lcc) $\geq \sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ (図11中曲線b4以上)、(lcv/lcc) $\leq \sqrt{(0.93/(Sh/Scm)) - 1}$ (図11中曲線a4以下)、(lcv/lcc) ≥ 0.01 (図11中直線g以上)、(lcv/lcc) ≤ 0.28 (図11中直線f以下)、(Sh/Scm) ≥ 0.60 (図11中横軸方向に直線c4以上)、且つ(Sh/Scm) ≤ 0.95 以下 (図11中横軸方向に直線d以下)を同時に満たす領域である。なお、モールドの、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12の第1～第4の条件を満たさない部分は、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12とは異なる微細パターンより構成されても、微細パタンのない平坦部であってもよい。

20

【0098】

<<高さ(H)>>

以上説明した、比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係、比率(lcv/lcc)の範囲、及び比率(Sh/Scm)の範囲を満たすと共に、微細パタンの高さHは、上記式(4)を満たす。図12は、本実施の形態に係るモールドを示す断面概略図である。図12に示す高さ(H)は、微細パターン12の高さ(又は深さ、以下同様)を意味する。高さ(H)にばらつきがある場合は、次の手順に従い、凸部高さ(H)の相加平均値を求め、凸部高さ(H)として使用する。まず、モールド10を10mm×10mm角の領域が含まれるように、サンプリングする。なお、この試料片は、微細パターン12の第1～第4の条件を構成するパラメーターである lcv 、 lcc 、 Sh 、及び Scm を測定する際にも使用する。すなわち、高さ(H)、 lcv 、 lcc 、 Sh 、及び Scm は、該10mm×10mm角の領域内にて測定される。次に、10mm×10mm角以上の試料片の断面を走査型電子顕微鏡により観察する。走査型電子顕微鏡観察においては、長さ10mmの試料片の中から、任意に5点を選び出し、高さHを測定する。ここでは、サンプル点A、B、C、D及びEを選択したとする。まず、サンプル点Aに対して、少なくとも10か所以上の微細パターン12の凹部形状が写るまで拡大する。次に、観察された10以上の凹部に対して高さ(H)を測定する。測定された高さ(H)の最大の高さ(H)を h_A とする。サンプル点B、サンプル点C、サンプル点D及びサンプル点Eについても同様の操作を行い、 h_B 、 h_C 、 h_D 及び h_E を求める。凸部高さ(H)の相加平均値は、($h_A + h_B + h_C + h_D + h_E$)/5として与えられる。高さ(H)がこの範囲を満たすことにより、(1)微細パターン12への第nレジスト層23の充填性を確保し、且つ、(2)離型工程時における第nレジスト層23に形成された凹凸構造23aのパターン破壊を抑制できる。特に、押圧工程時における(C)第nレジスト層23の微細パターン12の凹部12bへの流入性を向上させると共に、離型工程時における(D)凹凸構造23aの凸部23cに加わるモーメントエネルギーを小さくする観点から、高さ(H)は、50nm以上1000nm以下であることがより好ましく、100nm以上800nm以下であると最も好ましい。さらに、微細パターン12内部に巻き込まれる押圧環境雰囲気を低減し、第nレジスト層23により形成される凹凸構造23aの転写精度を向上させる観点

30

40

50

から、高さ（H）は、600nm以下であることがより好ましく、400nm以下であることが最も好ましい。なお、モールド10の、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12の第1～第4の条件を満たさない部分は、上記説明した本実施の形態に係る微細パターン12とは異なる微細パターンより構成されても、微細パタンのない平坦部であってもよい。

【0099】

上記説明した微細パターン12を含むモールド10を使用することで、容易に無機基板を加工できる。特に、本発明のモールドを、半導体発光素子用基板表面の加工用を使用することで、高効率な半導体発光素子を製造できる。例えば、無機基板としてサファイア基板、SiC基板、Si基板、スピネル基板、或いは窒化物半導体基板を選定し加工した場合、加工された無機基板を使用し発光半導体素子（例えば、LED）を製造すれば、LEDの内部量子効率と光取り出し効率と、を同時に向上させることができる。すなわち、サファイア基板、SiC基板、Si基板、スピネル基板、或いは窒化物半導体基板から成る表面に凹凸構造31aが設けられた凹凸構造体31を半導体発光素子用の基板として使用し、LEDを製造することで、高い外部量子効率を達成可能なLEDを製造できる。

【0100】

図6に斜線にて示す領域eをみたす微細パターン12を含むモールド10を使用することで、凹凸構造体31の凹凸構造31aの凸部の大きさと、凹部底部の平坦面の割合を適度にするのが可能となる。このため、凹凸構造31a上に半導体結晶層を成膜する際に、半導体結晶層の成長モードを乱すことが可能となり、半導体結晶層内に生じる転位の密度を低減することができ、内部量子効率を向上させることができる。図6については、既に説明したとおりであり、曲線aが、 $(lc v / lc c) = \sqrt{(1.1 / (Sh / Sc m))} - 1$ である。曲線bが、 $(lc v / lc c) = \sqrt{(0.5 / (Sh / Sc m))} - 1$ である。また、直線cが、 $(Sh / Sc m) = 0.23$ であり、直線dが $(Sh / Sc m) = 0.99$ であり、直線fが、 $(lc v / lc c) = 1.0$ であり、直線gが、 $(lc v / lc c) = 0.01$ である。

【0101】

さらに、LEDの内部量子効率の向上を維持した状態で、光取り出し効率をより改善する観点から、特に、図10に示す領域eを満たす微細パターン12を含むモールド10を使用することが好ましい。この場合、凹凸構造体31の凸部の大きさを大きくできるため、LEDの発光光に対する光回折のモード数を増加させることが可能となり、光取り出し効率が向上する。図10については既に説明した通りであり、領域eは、 $(lc v / lc c) \geq \sqrt{(0.76 / (Sh / Sc m))} - 1$ （図10中曲線b4以上）、 $(lc v / lc c) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Sc m))} - 1$ （図10中曲線a4以下）、 $(lc v / lc c) \geq 0.01$ （図10中直線g以上）、 $(lc v / lc c) \leq 0.50$ （図10中直線f以下）、 $(Sh / Sc m) \geq 0.40$ （図10中横軸方向に直線c2以上）、且つ $(Sh / Sc m) \leq 0.95$ 以下（図10中横軸方向に直線d以下）を同時に満たす領域である。

【0102】

前記効果をより発現する観点から、モールド10の微細パターン12は、図11に示す領域eを含むことが好ましい。図11については、既に説明した通りであり、領域eは、 $(lc v / lc c) \geq \sqrt{(0.76 / (Sh / Sc m))} - 1$ （図11中曲線b4以上）、 $(lc v / lc c) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Sc m))} - 1$ （図11中曲線a4以下）、 $(lc v / lc c) \geq 0.01$ （図11中直線g以上）、 $(lc v / lc c) \leq 0.28$ （図11中直線f以下）、 $(Sh / Sc m) \geq 0.60$ （図11中横軸方向に直線c4以上）、且つ $(Sh / Sc m) \leq 0.95$ 以下（図11中横軸方向に直線d以下）を同時に満たす領域である。

【0103】

さらに、内部量子効率と光取り出し効率をより向上させる、すなわち凹凸構造体31の凹凸構造31aの凸部の大きさと凹部底部の平坦面の大きさを好適な範囲にする観点から

、図13に示す領域eを満たす微細パターン12を含むモールド10を使用することが好ましい。図13は横軸に比率(Sh/Scm)を、縦軸に比率(lcv/lcc)をとったグラフである。領域eは、 $(lcv/lcc) \geq \sqrt{(0.76/(Sh/Scm))} - 1$ (図13中曲線b4以上)、 $(lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93/(Sh/Scm))} - 1$ (図13中曲線a4以下)、 $(lcv/lcc) \geq 0.01$ (図13中直線g以上)、 $(lcv/lcc) \leq 0.20$ (図13中直線f以下)、 $(Sh/Scm) \geq 0.65$ (図13中横軸方向に直線c5以上)、且つ $(Sh/Scm) \leq 0.93$ 以下 (図13中横軸方向に直線d以下)を同時に満たす領域である。

【0104】

本実施の形態に係るモールド10は、上記説明した本実施の形態に係る、上記第1～第4の条件を満たす微細パターン12を、モールド10の表面の一部又は全面に具備する。すなわち、モールド10の表面全面が上記説明した微細パターン12により覆われても、モールド10の表面の一部に上記説明した微細パターン12が設けられてもよい。以下の説明においては、上記説明した第1～第4の条件を満たす微細パターン12を微細パターンGと記載し、上記説明した微細パターン12に含まれない、第1～第4の条件を満たさない微細パターンを微細パターンBと記載する。例えば、図6においては、領域eが微細パターンGであり、領域eの外側が微細パターンBである。すなわち、図6を参照すれば、領域eである微細パターンGのみによりモールド10の表面が構成されても、領域eの外側である微細パターンB及び微細パターンGよりモールド10の表面が構成されてもよい。

【0105】

モールド10は、少なくとも一部に微細パターンGを有す。すなわち、モールド10の表面は微細パターンGにより全面が覆われても、一部が覆われても良い。ここで、微細パターンGにより覆われていない領域を「非G領域」と呼ぶ。ここで、非G領域は、微細パターンB又は／及び平坦部より構成される。モールド10の表面の一部に非G領域が設けられる場合であっても、微細パターンGで覆われた領域において、既に説明した効果を発現できるため、残膜RFが薄く、且つ、均等な第nレジスト層23を得ることができる。

【0106】

(α) モールド10の表面に設けられる微細パターンGは、以下に説明する平均ピッチ($Pave$)を用いた時に、 $10Pave \times 10Pave$ の面積を有す領域内に少なくとも設けられると、上記説明した効果を奏するため好ましい。すなわち、例えば走査型電子顕微鏡を用いモールド10の表面を観察した場合に、 $10Pave \times 10Pave$ の面積を有す領域内が微細パターンGにより構成されていればよい。特に、 $10Pave \times 10Pave$ の面積を有す領域内を満たす微細パターンGの総和により、以下に説明する微細パターンGの割合、又は大きさを満たすことが好ましい。すなわち、 $10Pave \times 10Pave$ の面積を有す範囲内が微細パターンGにより構成され、このような範囲を複数個設けることができる。特に、 $20Pave \times 20Pave$ 以上、より好ましくは $25Pave \times 25Pave$ 以上を満たすことにより、微細パターンGにより作られる領域における均等且つ薄い残膜の凹凸構造23aを得る効果がより顕著になるため好ましい。この場合も、微細パターンGの総和により、以下に説明する微細パターンGの割合、又は大きさを満たすことが好ましい。さらに、 $50Pave \times 50Pave$ 以上、より好ましくは、 $75Pave \times 75Pave$ 以上の面積を有す領域が微細パターンGにより構成されることで、微細パターンGで覆われた領域に隣接する非G領域における第nレジスト層23の転写精度も改善するため好ましい。本効果は、 $100Pave \times 100Pave$ 以上、 $150Pave \times 150Pave$ 以上、そして $450Pave \times 450Pave$ 以上になるにつれ、より発揮される。これらの場合も、微細パターンGの総和により、以下に説明する微細パターンGの割合、又は大きさを満たすことが好ましい。

【0107】

(β) 微細パターンGで覆われた領域の中に、非G領域を設ける場合、非G領域の割合は、微細パターンGに対して、 $1/5$ 以下であることが好ましい。これにより、微細パターンGの効果を発揮できる。同様の効果をより発揮する観点から、 $1/10$ 以下であることがよ

り好ましく、 $1/25$ 以下であることがより好ましく、 $1/50$ 以下であることが最も好ましい。なお、 $1/100$ 以下を満たすことにより、第 n レジスト層23の凹凸構造23aの残膜RFの均等性をより向上させることができる。特に、 $1/500$ 以下、より好ましくは $1/1000$ 以下を満たすことにより、凹凸構造23aの残膜RFの均等性がより向上すると共に、残膜RFの絶対値をより小さくできる。同様の観点から、 $1/10000$ 以下であることが好ましく、 $1/100000$ 以下であることが好ましく、 $1/1000000$ 以下であることが好ましい。なお、下限値は特に限定されず、小さい程、換言すれば0に漸近する程、微細パタンGの効果がより顕著になるため好ましい。

【0108】

(γ) モールド10の表面に対する微細パタンGの割合は、加工される無機基板21の用途にもよるが、0.002%以上であると、微細パタンGにおいて既に説明した効果を奏することが可能となるため好ましい。特に、0.02%以上、より好ましくは0.2%以上の微細パタンGをモールド10が具備することにより、無機基板21上に転写付与される残膜が薄く且つ均等な第 n レジスト層23の凹凸構造23aの割合が増加する。これに伴い、非G領域の凹凸構造の転写精度、特に凹凸構造の破壊を抑制する効果が高まるため好ましい。さらに、2.3%以上、より好ましくは10%以上の微細パタンGをモールド10が含むことで、前記効果をいっそう発揮できる。また、20%以上の場合、微細パタンGによるモールド10を第 n レジスト層23から剥離する際の応力緩和効果を、非G領域へと伝搬させる効果がより顕著になる。すなわち、微細パタンGにより非G領域の凹凸構造の転写精度を向上させることが容易となる。本効果をより発揮する観点から、微細パタンGは、30%以上含まれることが好ましく、40%以上含まれることがより好ましく、50%以上含まれることが最も好ましい。また、微細パタンGを60%以上含む場合、モールド10を無機基板21に押圧する際の、アライメントが容易となるため、第 n レジスト層の充填及び転写精度を維持した状態にて、第 n レジスト層23への転写速度を向上させることができる。前記効果をより発揮する観点から、微細パタンGは、70%以上含まれることが好ましく、80%以上含まれることがより好ましく、90%以上含まれることが最も好ましい。なお、微細パタンGが100%含まれる場合、換言すればモールドの表面が微細パタンGにより埋め尽くされる場合は、無機基板21の面内全面にわたり、第 n レジスト層23の残膜を薄く且つ均等にできる。

【0109】

(δ) 本実施の形態に係るモールド10を、LED用基板の加工用モールドに使用する場合について説明する。既に説明したように、本実施の形態に係るモールド10を使用することで、LED用基板表面に凹凸構造体31を作製できる。凹凸構造体31を具備するLED用基板を使用し、LEDを製造することにより、内部量子効率及び光取り出し効率の改善されたLEDを製造できる。ここで、モールド10の表面に含まれる微細パタンGは、 $0.0025 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることが好ましい。この範囲を満たすことにより、LED基板内に精度の高い凹凸構造体31を設けることができるため、効率の高いLEDを得ることができる。前記効果をより発揮する観点から、モールド10の表面に含まれる微細パタンGは、 $0.01 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることが好ましく、 $0.04 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $0.09 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることが最も好ましい。さらに、 $0.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることにより、微細パタンGによる非G領域の転写精度向上の効果が向上するため、LED用基板に設けられる精度の高い凹凸構造体31の割合が急増するため好ましい。前記効果をより発揮する観点から、 $9 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $90 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上であることが最も好ましい。なお、 $900 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 以上、より好ましくは、 $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 以上であることで、モールド10をLED用基板に押圧する際のアライメントが容易となるため好ましい。特に、 $3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 以上、より好ましくは、 $7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 以上であることで、LED用基板の外縁部に対する凹凸構造体31の製造精度も向上するため好ましい。以上説明した微細パタンGの大きさを満たす微細パタンGが、モールド10の表面上に1以上設けられることで、高効率なLEDを製造することが可能なLED用

基板を得ることができる。なお、上記説明した微細パタンGの大きさを満たす微細パタンGを複数個設けることもできる。この場合、少なくとも1つの微細パタンGが、上記大きさを満たす。特に、微細パタンGの個数に対して50%以上が上記大きさの範囲をみたすことが好ましく、100%が上記大きさの範囲をみたすことが最も好ましい。

【0110】

微細パタンGと非G領域との配置関係は上記内容を満たせば特に限定されないが、例えば、以下の関係が挙げられる。微細パタンGと非G領域との配置関係は、微細パタンGと非G領域を考えた場合、以下に説明する配置を挙げることができる。なお、微細パタンGは、上記説明した α 、 β 、 γ 、 δ の1以上を満たす微細パタンGによる集合、すなわち、微細パタンG領域である。また、図14に示すように、微細パタンG領域201内に非G領域202が設けられる場合、非G領域202は、上記 β にて説明した割合を満たせば、その規則性や非規則性は限定されない。図14は、本実施の形態に係るモールドの微細パタンにおける微細パタンGと非G領域との関係を示す説明図である。図14A及び図14Bにおいては、微細パタンG領域201の中に、輪郭が不定形の非G領域202が複数配置されている。図14Cにおいては、微細パタンG領域201の中に、格子状の非G領域202が設けられている。また、図14Dにおいては、微細パタンG領域201の中に、略円形状の非G領域202が複数形成されている。

10

【0111】

微細パタンG領域201により作られる輪郭形状は特に限定されない。すなわち、微細パタンG領域201と非G領域202との界面形状は限定されない。このため、例えば、微細パタンG領域201と非G領域202との界面形状は、 n 角形($n \geq 3$)、非 n 角形($n \geq 3$)や、格子状、ライン状等が挙げられる。 n 角形は正 n 角形であっても、非正 n 角形であってもよい。

20

【0112】

図15は、本実施の形態に係るモールドの微細パタンにおける微細パタンG領域により作られる輪郭形状及びモールドの輪郭形状を示す模式図である。例えば、4角形を代表させると、正4角形(正方形)、長方形、平行四辺形、台形、また、これらの4角形の対向する辺の1組以上が非平行な形状が挙げられる。さらに、 n 角形($n \geq 3$)において、 n が4以上の場合は、図15Aから図15Dに示すような形状を含む。図15Aは4角形であり、図15Bは6角形であり、図15Cは8角形であり、図15Dは12角形である。非 n 角形は、角のない構造、例えば、円、楕円、上記説明した上記 n 角形の角が丸みを帯びた形状(上記 n 角形の角の曲率半径が0超の形状)、又は丸みを帯びた角(曲率半径が0超の部位)を含む上記説明した n 角形($n \geq 3$)である。このため、例えば、図15Eから図15Hに例示する形状を含む。なお、非G領域202の輪郭形状は、上記説明した微細パタンG領域201の輪郭形状に挙げた形状を採用できる。

30

【0113】

まず、微細パタンG領域201が非G領域202により、囲まれる、又は挟まれる状態が挙げられる。図16は、本実施の形態に係るモールドを微細パタンが形成された表面より観察した状態を示す平面模式図である。図16A～図16Fでは、微細パタンG領域201が非G領域202により囲まれている状態を示している。図16Aに示すように、モールド10の表面に微細パタンG領域201が設けられ、その外側が非G領域202により構成されてもよい。この微細パタンG領域201は、上記説明した比率を満たすことが好ましい。また、LED用基板の加工にモールド10を使用する場合、この微細パタンG領域201は、既に説明した大きさを満たすことが好ましい。図16Bは図16Cのように、モールド10の表面に微細パタンG領域201が互いに離間して複数個配置され、且つ、微細パタンG領域201同士の間及び微細パタンG領域201の外側が非G領域202により満たされていてもよい。この場合、微細パタンGの合計面積に対して、上記説明した比率を満たすことが好ましい。また、LED用基板の加工にモールド10を使用する場合は、少なくとも1つの微細パタンGが既に説明した大きさを満たすことが好ましく、全ての微細パタンGが既に説明した大きさを満たすことがより好ましい。また、微細パ

40

50

タンGが複数個設けられる場合、微細パターンG領域201は図16Cに示すように規則的に配置されても、図16Dに示すように非規則的に配置されてもよい。規則的な配置としては、四方配列、六方配列、これらの配列が一軸方向に延伸された配列、又は、これらの配列が二軸方向に延伸された配列等が挙げられる。さらに、微細パターンG領域201の輪郭形状は、図16Aから図16Dにおいては、円状に記載したが、図16Eに示すように不定形の形状を採用することもできる。例えば、微細パターンG領域201の外形として、 n 角形($n \geq 3$)、角の丸まった n 角形($n \geq 3$)、円、楕円、線状、星状、格子状等の形状を挙げることができる。また、図16Fに示すように、微細パターンG領域201が非G領域により囲まれ、その外周を微細パターンG領域201が囲み、さらにその外周を非G領域202が囲むこともできる。なお、図16Aから図16Dにおいては、円状に記載したが、微細パターンGの集合により作られる輪郭形状は、図15を参照し説明した形状を採用できる。

10

【0114】

図17は、本実施の形態に係るモールドを微細パターンが形成された表面より観察した状態を示す平面模式図である。図17は、微細パターンG領域201が非G領域202により挟まれている場合を示している。図17A及び図17Bに示すように、モールド10の表面に微細パターンG領域201が設けられ、その外側が非G領域202により構成されてもよい。この微細パターンGは、上記説明した比率を満たすことが好ましい。また、LED用基板の加工にモールド10を使用する場合、この微細パターンGは、既に説明した大きさを満たすことが好ましい。図17Cのように、モールド10の表面に微細パターンG領域201が互いに離間して複数個配置され、且つ、微細パターンG領域201同士の間及び微細パターンG領域201の外側が非G領域202により満たされていてもよい。この場合、微細パターンGの合計面積に対して、上記説明した比率を満たすことが好ましい。また、LED用基板の加工にモールド10を使用する場合は、少なくとも1つの微細パターンGが既に説明した大きさを満たすことが好ましく、全ての微細パターンGが既に説明した大きさを満たすことがより好ましい。また、図17Dのように、微細パターンG領域201が非G領域202を内包するように且つ連続的に設けられるような配置もできる。この場合、微細パターンGの面積に対して、上記説明した比率を満たすことが好ましい。また、LED用基板の加工にモールド10を使用する場合は、微細パターンGが既に説明した大きさを満たすことが好ましい。また、微細パターンG領域201と非G領域202との界面形状は直線状であっても、図17Eに示すように撓んでいてもよい。微細パターンG領域201の形状としては、線状、格子状、網目状等が挙げられる。また、図17Fに示すように、微細パターンG領域201が非G領域202により挟まれ、その外周を微細パターンG領域201がはさみ、さらにその外周を非G領域202が挟むこともできる。なお、図17においては、微細パターンG領域201により作られる輪郭線を線状或いは略線状にて記載したが、図15を参照し説明した形状を採用できる。

20

30

【0115】

上記説明した微細パターンG領域201が複数個設けられる場合においては、各微細パターンG領域201と非G領域202との界面形状は、単一であっても、微細パターンG領域201ごとに異なってもよい。

40

【0116】

また、上記説明した微細パターンG領域201及び非G領域202との配置関係においては、微細パターンG領域201が非G領域202に囲まれる場合と、微細パターンG領域201が非G領域202に挟まれる場合と、を混在し得る。

【0117】

また、図16F及び図17Fに示すように、第1の微細パターンG領域201(G1)の外側に非G領域202が設けられ、さらにその外側に第2の微細パターンG領域201(G2)が設けられ、さらにその外側に非G領域202が設けられる場合、第2の微細パターンG領域201(G2)は不連続であってもよい。

【0118】

50

非G領域は、微細パターンBにより構成されても、平坦部により構成されても、微細パターンB及び平坦部により構成されてもよい。

【0119】

また、上記説明においては、モールド10の外形を全て長方形として描いているが、モールド10の外形はこれに限定されずn角形($n \geq 3$)、非n角形($n \geq 3$)や、格子状、ライン状等を採用できる。n角形は正n角形であっても、非正n角形であってもよい。例えば、4角形を代表させると、正4角形(正方形)、長方形、平行四辺形、台形、また、これらの4角形の対向する辺の1組以上が非平行な形状が挙げられる。さらに、n角形($n \geq 3$)において、nが4以上の場合は、図15Aから図15Dに示すような、形状を含む。図15Aは4角形であり、図15Bは6角形であり、図15Cは8角形であり、図15Dは12角形である。非n角形は、角のない構造、例えば、円、楕円、上記説明した上記n角形の角が丸みを帯びた形状(n角形の角の曲率半径が0超の形状)、又は丸みを帯びた角(曲率半径が0超の角部)を含む上記説明したn角形($n \geq 3$)である。このため、例えば、図15Fから図15Hに例示する形状を含む。中でも、線対称の形状を採用することが好ましく、点対称な形状を選定することが最も好ましい。

10

【0120】

次に、上記使用した用語である凸部頂部幅(lcv)、凹部開口幅(lcc)、開口部面積(Sh)及び単位面積(Scm)の定義を説明する。

【0121】

<凹部開口幅(lcc)>

20

記号(lcc)は、モールド10における微細パターン12の凹部12bの開口幅と定義する。

【0122】

まず、モールド10の微細パターン12がホール構造の場合、すなわち隣接する凹部が連続する凸部により隔てられる場合について説明する。図18は、本実施の形態に係るモールドの微細パターンがホール構造の例を示す模式図である。図18A及び図18Bに示すホール構造であり、且つ、微細パターン12の開口部の形状がn角形($n \geq 3$)の場合、微細パターンの開口部はn個の辺により構成される。この時、n個の辺の中で最も長い辺の長さを凹部開口幅(lcc)として定義する。図18Aの場合、微細パターン12の凹部12bの凹部開口部の形状は4角形である。この場合、凹部開口部はa, b, c, dの4つの辺より構成される。この時、a, b, c, dの中で最長の線分の長さを凹部開口幅(lcc)として定義する。図18Bの場合、微細パターン12の凹部12bの凹部開口部の形状は6角形である。この場合、凹部開口部はa, b, c, d, e, fの6つの辺により構成される。この時、a, b, c, d, e, fの中で最長の線分の長さを凹部開口幅(lcc)として定義する。なお、n角形は正n角形であっても、非正n角形であってもよい。例えば、4角形を代表させると、正4角形(正方形)、長方形、平行四辺形、台形、また、これらの4角形の対向する辺の1組以上が非平行な形状が挙げられる。さらに、n角形($n \geq 3$)において、nが4以上の場合は、図15Aから図15Dに示すような形状を含む。図15Aは4角形であり、図15Bは6角形であり、図15Cは8角形であり、図15Dは12角形である。

30

40

【0123】

一方、微細パターン12が、図18C及び図18Dに示すホール構造であり、且つ、微細パターン12の凹部12bの開口部が非n角形の場合、微細パターン12の開口部外縁部の所定の一点から他の一点までの距離が最長となる時の長さを、凹部開口幅(lcc)として定義する。図18Cの場合、微細パターン12の凹部12bの凹部開口部の形状は円形である。この場合、凹部12bの開口外縁部のある一点Aから他の一点Bまでの距離(AB)の最大値を凹部開口幅(lcc)として定義する。図18Dの場合、微細パターン12の凹部12bの凹部開口部は複数の曲率を有す形状である。この場合、凹部12bの開口外縁部のある一点Aから他の一点Bまでの距離(AB)の最大値を凹部開口幅(lcc)として定義する。ここで、非n角形は、角のない構造、例えば、円、楕円、上記説明したn角

50

形の角が丸みを帯びた形状、又は丸みを帯びた角を含む上記説明した n 角形($n \geq 3$)である。このため、例えば、図15Eから図15Hに例示する形状を含む。

【0124】

なお、上記説明したホールの形状が n 角形のホールと、非 n 角形のホールを混在させて設けることができる。

【0125】

なお、凹部開口幅(1cc)にばらつきが存在する場合は、任意に10点の凹部12bを選択し、それらの凹部に対する凹部開口幅(1cc)の相加平均値を凹部開口幅(1cc)とする。なお、凹部12bの選択は、例えば走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)により観察される1画像内の所定範囲内において行う。また、既に説明した高さ(H)の相加平均値を求めるのに使用した10mm×10mm角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ(H)と、凹部開口幅(1cc)、以下に説明する凸部頂部幅(1cv)及び比率(Sh/Scm)とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、凹部開口幅(1cc)、以下に説明する凸部頂部幅(1cv)及び比率(Sh/Scm)は、同一試料片の同一箇所にて観察される。凹部開口幅(1cc)の相加平均値は以下の手順により算出する。まず、既に説明した10mm×10mm角以上の試料片の凹凸構造が形成された面(以下、凹凸構造面という)に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、観察像内に、以下に説明する平均ピッチ(Pave)を用いて、10Pave×10Paveの正方形の領域を設定し、10Pave×10Paveの正方形の領域内から、任意に10点の凹部を選択し、選択された10個の凹部それぞれに対して測定された凹部開口幅(1cc)の相加平均値を求める。例えば、ホールの開口形状が異なるものが混在している場合等に凹部開口幅(1cc)はばらつく。図19は、本実施の形態に係るモールドのホール構造の微細パターンを表面から観察した状態を示す模式図である。図19に示す微細パターン12は、複数のホール301で構成されている。これらのホール301の開口形状は殆どが円形であるが、中には不定形のホール302や、楕円形のホール303が混在している。この場合、平均ピッチ(Pave)の10倍の長さを一辺とする正方形(図中に破線で示す)の領域内から、任意に10点のホールを選び、各々のホールに対して凹部開口幅(1cc)を求め、それらの相加平均値を凹部開口幅(1cc)とする。

【0126】

次に、モールド10の微細パターン12がドット構造、すなわち隣接する凸部が連続する凹部により隔てられる場合について説明する。図20は、本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パターンを表面から観察した状態を示す模式図である。図20A～図20Dに示すドット構造の場合、複数のドット401から任意に1つのドット(A)を選択し、このドット(A)の外縁部の一点と、ドット(A)の周囲を囲む他のドット(B)の外縁部との距離が最短になる時の、該距離を凹部開口幅(1cc)として定義する。なお、モールド10を表面から観察した際のドット401の輪郭形状は、上記説明した微細パターン12がホール構造の場合の、ホールの形状を採用できる。

【0127】

なお、凹部開口幅(1cc)にばらつきが存在する場合は、任意に10点の凸部を選択し、それらの凸部に対する凹部開口幅(1cc)の相加平均値を凹部開口幅(1cc)とする。なお、凸部の選択は、例えば走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)により観察される1画像内の所定範囲内において行う。また、既に説明した高さ(H)の相加平均値を求めるのに使用した10mm×10mm角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ(H)と、凹部開口幅(1cc)、以下に説明する凸部頂部幅(1cv)及び比率(Sh/Scm)とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、凹部開口幅(1cc)、以下に説明する凸部頂部幅(1cv)及び比率(Sh/Scm)は、同一試料片の同一箇所にて観察される。凹部開口幅(1cc)の相加平均値は以下の手順により算出する。まず、既に説明した10mm×10mm角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。こ

で、観察像内に、以下に説明する平均ピッチ (P a v e) を用いて、 $10\text{ P a v e} \times 10\text{ P a v e}$ の正方形の領域を設定し、 $10\text{ P a v e} \times 10\text{ P a v e}$ の正方形の領域内から、任意に10点の凸部を選択し、選択された10個の凸部それぞれに対して測定された凹部開口幅 (l c c) の相加平均値を求める。例えば、ドットを表面から観察した場合の輪郭形状が異なる場合や、ピッチがばらつく場合等に凹部開口幅 (l c c) はばらつく。図21は、本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パターンを表面から観察した状態を示す模式図である。図21に示す微細パターン12は、複数のドット401で構成されている。図21に示す微細パターン12では、ピッチがバラつき、部分的にドット401の欠落している部分がある場合、ドット401の底部輪郭形状もばらついている。これらのドット401の輪郭形状は殆どが円形であるが、中には不定形のドット402や、径が小さいドット403が混在している。この場合、平均ピッチ (P a v e) の10倍の長さを一辺とする正方形 (図中に破線で示す) の領域内から、任意に10点のドットを選び、各々のドットに対して凹部開口幅 (l c c) を求め、それらの相加平均値を凹部開口幅 (l c c) とする。

10

【0128】

図22に示すラインアンドスペース構造の場合、隣り合う凸状ライン間の最短距離を凹部開口幅 (l c c) とする。凹部開口幅 (l c c) にばらつきが存在する場合は、任意に10点の凹部開口幅 (l c c) を測定し、それらの相加平均値を凹部開口幅 (l c c) とする。なお、凹部開口幅 (l c c) にばらつきが存在する場合は、任意に10点の凸ラインを選択し、それらの凸ラインに対する凹部開口幅 (l c c) の相加平均値を凹部開口幅 (l c c) とする。

20

【0129】

なお、凸ラインの選択は、例えば走査型電子顕微鏡 (S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p e) により観察される1画像内の所定範囲内において行う。また、既に説明した高さ (H) の相加平均値を求めるのに使用した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ (H) と、既に説明した凹部開口幅 (l c c)、凸部頂部幅 (l c v) 及び以下に説明する比率 (S h / S c m) とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、凹部開口幅 (l c c)、以下に説明する凸部頂部幅 (l c v) 及び比率 (S h / S c m) は、同一試料片の同一箇所にて観察される。凹部開口幅 (l c c) の相加平均値は以下の手順により算出する。まず、既に説明した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、観察像内に、以下に説明する平均ピッチ (P a v e) を用いて、 $10\text{ P a v e} \times 10\text{ P a v e}$ の正方形の領域を設定し、 $10\text{ P a v e} \times 10\text{ P a v e}$ の正方形の領域内から、10本の凸状ラインを選択し、選択された10本の凸状ラインそれぞれに対して測定された凹部開口幅 (l c c) の相加平均値を求める。

30

【0130】

なお、上記説明したホール構造とラインアンドスペース構造、或いはドット構造とラインアンドスペース構造と、は混在して設けることができる。

【0131】

<凸部頂部幅 (l c v)>

40

記号 (l c v) は、モールド10における微細パターン12の凸部頂部幅と定義する。

【0132】

モールド10の微細パターン12がホール構造の場合、すなわち隣接する凹部が連続する凸部により隔てられる場合について説明する。図23は、本実施の形態に係るモールドのホール構造の微細パターンを示す模式図である。図23A~23Dに示すホール構造の微細パターン12の場合、複数のホール301から任意に1つのホール (A) を選択し、このホール (A) の外縁部の一点と、ホール (A) の周囲を囲む他のホール (B) の外縁部との距離が最短になる時の該距離を凸部頂部幅 (l c v) として定義する。なお、ホール301の形状は既に<凹部開口幅 (l c c)>にて説明したホールの形状を採用できる。

【0133】

50

なお、凸部頂部幅（ l_{cv} ）にばらつきがある場合は、任意に10点のホール（A）を選択し、それらのホール（A）に対する凸部頂部幅（ l_{cv} ）の相加平均値を凸部頂部幅（ l_{cv} ）とする。なお、ホール（A）の選択は、例えば走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope）により観察される1画像内の所定範囲内において行う。また、既に説明した高さ（H）の相加平均値を求めるのに使用した10mm×10mm角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ（H）と、既に説明した凹部開口幅（ l_{cc} ）、凸部頂部幅（ l_{cv} ）及び以下に説明する比率（ Sh/S_{cm} ）とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、既に説明した凹部開口幅（ l_{cc} ）、凸部頂部幅（ l_{cv} ）及び以下に説明する比率（ Sh/S_{cm} ）は、同一試料片の同一箇所にて観察される。凸部頂部幅（ l_{cv} ）の相加平均値は以下の手順により算出する。まず、既に説明した10mm×10mm角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、観察像内に、以下に説明する平均ピッチ（ $Pave$ ）を用いて、 $10Pave \times 10Pave$ の正方形の領域を設定し、 $10Pave \times 10Pave$ の正方形の領域内から、任意に10個のホールを選択し、選択された10個のホールそれぞれに対して測定された凸部頂部幅（ l_{cv} ）の相加平均値を求める。

10

【0134】

次に、モールド10の微細パタン12がドット構造の場合、すなわち隣接する凸部が連続する凹部により隔てられる場合について説明する。図24は、本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パタンを示す模式図である。図24A及び図24Bに微細パタン12は、ドット構造であり、且つ、微細パタン12の凸部12aの形状が n 角形（ $n \geq 3$ ）の場合である。この場合、微細パタンの凸部12aは n 個の辺により構成される。この時、 n 個の辺の中で最も長い辺の長さを凸部頂部幅（ l_{cv} ）として定義する。図24Aの場合、凸部12aの頂部の形状は4角形である。この場合、凸部12aの頂部は a 、 b 、 c 、 d の4つの辺より構成される。この時、 a 、 b 、 c 、 d の中で最長の線分の長さを凸部頂部幅（ l_{cv} ）として定義する。図24Bの場合、凸部12aの頂部の形状は6角形である。この場合、凸部12aの頂部は a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f の6つの辺により構成される。この時、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f の中で最長の線分の長さを凸部頂部幅（ l_{cv} ）として定義する。なお、 n 角形は正 n 角形であっても、非正 n 角形であってもよい。例えば、4角形を代表させると、正4角形（正方形）、長方形、平行四辺形、台形、また、これらの4角形の対向する辺の1組以上が非平行な形状が挙げられる。さらに、 n 角形（ $n \geq 3$ ）において、 n が4以上の場合は、図15Aから図15Dに示すような形状を含む。図15Aは4角形であり、図15Bは6角形であり、図15Cは8角形であり、図15Dは12角形である。

20

30

【0135】

一方、微細パタン12が、図24C及び図24Dに示すドット構造であり、且つ、微細パタン12の凸部12aが非 n 角形の場合、微細パタン12の凸部12aの頂部の外縁部の所定の一点Aから他の一点Bまでの距離が最長となる時の長さを、凸部頂部幅（ l_{cc} ）として定義する。図24Cの場合、凸部12aの頂部の形状は円形である。この場合、凸部12aの凸部12aの頂部の外縁部のある一点Aから他の一点Bまでの距離（AB）の最大値を凸部頂部幅（ l_{cv} ）として定義する。図24Dの場合、凸部12aの頂部は複数の曲率を有する形状である。この場合、凸部12aの凸部12aの頂部の外縁部のある一点Aから他の一点Bまでの距離（AB）の最大値を凸部頂部幅（ l_{cv} ）として定義する。ここで、非 n 角形は、角のない構造、例えば、円、楕円、上記説明した n 角形の角が丸みを帯びた形状、又は丸みを帯びた角を含む上記説明した n 角形（ $n \geq 3$ ）である。このため、例えば、図15Eから図15Hに例示する形状を含む。

40

【0136】

なお、凸部頂部幅（ l_{cv} ）にばらつきがある場合は、任意に10点のドットを選択し、それらのドットに対する凸部頂部幅（ l_{cv} ）の相加平均値を凸部頂部幅（ l_{cv} ）とする。なお、ドットの選択は、例えば走査型電子顕微鏡（Scanning Electron

50

ron Microscope) により観察される 1 画像内の所定範囲内において行う。また、既に説明した高さ (H) の相加平均値を求めるのに使用した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ (H) と、既に説明した凹部開口幅 (lcc)、凸部頂部幅 (lcv) 及び以下に説明する比率 (Sh/Scm) とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、既に説明した凹部開口幅 (lcc)、凸部頂部幅 (lcv) 及び以下に説明する比率 (Sh/Scm) は、同一試料片の同一箇所にて観察される。凸部頂部幅 (lcv) の相加平均値は以下の手順により算出する。まず、既に説明した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、観察像内に、以下に説明する平均ピッチ (Pave) を用いて、 $10\text{ Pave} \times 10\text{ Pave}$ の正方形の領域を設定し、 $10\text{ Pave} \times 10\text{ Pave}$ の正方形の領域内から、任意に 10 個のドットを選択し、選択された 10 個のドットそれぞれに対して測定された凸部頂部幅 (lcv) の相加平均値を求める。

10

【0137】

図 22 に示すラインアンドスペース構造の場合、凸ライン幅を凸部頂部幅 (lcv) と定義する。ライン幅は、凸ラインの 1 辺上に任意に点 x を取り、対向する辺上に点 y を取った時に、点 x と点 y との間の距離が最短になる時の、線分 xy の距離を意味する。凸部頂部幅 (lcv) にばらつきが存在する場合は、任意に 10 点の凸部頂部幅 (lcv) を測定し、それらの相加平均値を凸部頂部幅 (lcv) とする。

【0138】

なお、凸部頂部幅 (lcv) にばらつきがある場合は、任意に 10 点の凸ラインを選択し、それらの凸ラインに対する凸部頂部幅 (lcv) の相加平均値を凸部頂部幅 (lcv) とする。なお、凸ラインの選択は、例えば走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) により観察される 1 画像内の所定範囲内において行う。また、既に説明した高さ (H) の相加平均値を求めるのに使用した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ (H) と、既に説明した凹部開口幅 (lcc)、凸部頂部幅 (lcv) 及び以下に説明する比率 (Sh/Scm) とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、既に説明した凹部開口幅 (lcc)、凸部頂部幅 (lcv) 及び以下に説明する比率 (Sh/Scm) は、同一試料片の同一箇所にて観察される。凸部頂部幅 (lcv) の相加平均値は以下の手順により算出する。まず、既に説明した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、観察像内に、以下に説明する平均ピッチ (Pave) を用いて、 $10\text{ Pave} \times 10\text{ Pave}$ の正方形の領域を設定し、 $10\text{ Pave} \times 10\text{ Pave}$ の正方形の領域内から、10 本の凸ラインを選択し、選択された 10 本の凸ラインそれぞれに対して測定された凸部頂部幅 (lcv) の相加平均値を求める。

20

30

【0139】

<単位面積 (Scm)>

図 25 は、本実施の形態に係るモールドにおける微細パターンと単位面積 (Scm) との関係を示す説明図である。図 25 A においては微細パターン 12 の上面を模式的に示し、図 25 B においては微細パターン 12 の断面を模式的に示している。図 25 A 及び図 25 B に示すように、単位面積 (Scm) とは、微細パターン 12 の一主面に平行な面内における微細パターン 12 の上部に配置され、且つ、微細パターン 12 の一主面と平行な面の面積である。単位面積 (Scm) の大きさは、以下に説明する平均ピッチ (Pave) を用いて、 $10\text{ Pave} \times 10\text{ Pave}$ の正方形の領域として定義する。また、既に説明した高さ (H) の相加平均値を求めるのに使用した $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、高さ (H) と、既に説明した凹部開口幅 (lcc)、既に説明した凸部頂部幅 (lcv) 及び比率 (Sh/Scm) とは、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、既に説明した凹部開口幅 (lcc)、既に説明した凸部頂部幅 (lcv) 及び比率 (Sh/Scm) は、同一試料片の同一箇所にて観察される。

40

【0140】

<比率 (Sh/Scm)>

50

図26は、本実施の形態に係るモールドにおける微細パタンの開口率の説明図である。モールド10の微細パターン12がホール構造の場合は、図26Aに示すように、微細パターン12の主面と平行な面内において、微細パターン12上の単位面積（ S_{cm} ）下に含まれる、凹部12bの面積（ $S_{h'}$ ）の比率が開口率である。図26Cは、図26Aに示す単位面積（ S_{cm} ）下に含まれる微細パターン12を抜き出した模式図である。図26Cに示す例では、単位面積（ S_{cm} ）内に微細ホール（凹部12b）が12個含まれている。この12個の微細ホール（凹部12b）の開口部面積（ $S_{h'1} \sim S_{h'12}$ ）の和が $S_{h'}$ として与えられ、開口率は、 $S_{h'}$ を S_h と置き換えて、 (S_h / S_{cm}) で与えられる。一方で、微細パターン12がドット状の場合は、図26Bに示すように、微細パタンの主面と平行な面内において、微細パターン上の単位面積（ S_{cm} ）下に含まれる、凹部12bの面積（ $S_{cm} - S_{h'}$ ）の比率が開口率である。図26Cは、図26Bに示す単位面積（ S_{cm} ）下に含まれる微細パターンを抜き出した模式図である。図26Cに示す例では、単位面積（ S_{cm} ）内に微細ドット（凸部12a）が12個含まれている。この12個の微細ドット（凸部12a）の頂部面積（ $S_{h'1} \sim S_{h'12}$ ）の和が $S_{h'}$ として与えられ、開口率は、 $(S_{cm} - S_{h'})$ を S_h にて書き換えて (S_h / S_{cm}) で与えられる。開口率を100倍すればパーセントとして表記できる。

【0141】

図27は、本実施の形態に係るモールドにおける凹凸構造の開口率の説明図である。例えば、図27に示すような、開口形状が円形であり、開口径（ ϕ ）が430nm、x軸方向のピッチ P_x が398nm、y軸方向のピッチ P_y が460nmの凹部が六方最密充填配列で並んだ微細パタンの場合、 S_h / S_{cm} は0.79（開口率79%）となる。なお、上記定義に従えば、凹部開口幅（ l_{cc} ）は開口径（ ϕ ）と等しくなる。

【0142】

同様に、例えば開口形状が円形であり、開口径（ ϕ ）が180nm、x軸方向のピッチ P_x が173nm、y軸方向のピッチ P_y が200nmの凹部が六方最密充填配列で並んだ微細パターンに対しては、 (S_h / S_{cm}) は0.73（開口率73%）となる。

【0143】

同様に、例えば、開口形状が円形であり、開口径（ ϕ ）が680nm、x軸方向のピッチ P_x が606nm、y軸方向のピッチ P_y が700nmの凹部が六方最密充填配列で並んだ微細パターンに対しては、 (S_h / S_{cm}) は0.86（開口率86%）となる。

【0144】

例えば、図27に示すような、凸部形状が円形であり、凸部頂部径が80nm、x軸方向のピッチ P_x が398nm、y軸方向のピッチ P_y が460nmの凸部が六方最密充填配列で並んだ微細パタンの場合、 S_h / S_{cm} は0.97（開口率97%）となる。なお、上記定義に従えば、凸部頂部幅（ l_{cv} ）は凸部頂部径と等しくなる。

【0145】

同様に、例えば凸部形状が円形であり、凸部頂部径が30nm、x軸方向のピッチ P_x が173nm、y軸方向のピッチ P_y が200nmの凸部が六方最密充填配列で並んだ微細パターンに対しては、 S_h / S_{cm} は0.98（開口率98%）となる。

【0146】

同様に、例えば、凸部形状が円形であり、凸部頂部径が100nm、x軸方向のピッチ P_x が606nm、y軸方向のピッチ P_y が700nmの凸部が六方最密充填配列で並んだ微細パターンに対しては、 S_h / S_{cm} は0.98（開口率98%）となる。

【0147】

次に、微細パターン12の凹部12bのより好ましい形状について説明する。

凹部開口幅（ l_{cc} ）と凸部頂部幅（ l_{cv} ）と、の和（ $l_{cc} + l_{cv}$ ）は、以下に説明する平均ピッチ（ P_{ave} ）を用いて、 $(l_{cc} + l_{cv}) \leq 3 P_{ave}$ 以下であることが好ましい。この範囲を満たすことにより、微細パターン12のと凸部23cの頂部外縁部における第nレジスト層23を構成するレジスト材料の流れ（以下、第nレジスト層流ともいう）の乱れを小さくできる。このため、第nレジスト層23内の残留応力が小さ

10

20

30

40

50

くなると推定される。さらに、離型工程における微細パタン12の凸部12aの頂部外縁部12cより加えられる第nレジスト層23の凹凸構造23aの凹部23bの底部外縁部23dへの応力分布が小さくなる。換言すれば、凹凸構造23aの凹部23bの底部外縁部23dにおいて応力の極度に集中するポイントが発生することを抑制できる。以上から、凹凸構造23a内の残留応力が小さくなると考えられるため、凹凸構造23aの力学強度が向上し、且つ、凹凸構造23aの凹部23bの底部外縁部23dへの集中応力が小さくなることから、凹凸構造23aの破壊、又は残膜RFの破損を抑制できる。上記効果をより発揮する観点から、 $(1cc + 1cv) \leq 2\sqrt{2}$ 以下であることがより好ましく、 $(1cc + 1cv) \leq 1.2$ 以下であることがより好ましく、 $(1cc + 1cv) \leq 1$ であることが最も好ましい。

10

【0148】

凹部23bの径がその底部から開口部に向かうに従い大きくなることで、押圧工程時における(B)モールド10の微細パタン12の凸部12a下部に位置する第nレジスト層23の、凸部23cの頂部外縁部におけるピン止め効果を抑制できるため、残膜RFの均等性を向上できると共に、(A)微細パタン12の凸部12aの下部に配置される第nレジスト層23の、該凸部下部からの流出性が向上するため、残膜RFを容易に薄くできる。このため、第nレジスト層の残膜RFを、レジストの積層数nによらず均等に且つ薄くできる。また、(C)モールド10を第nレジスト層23から剥離する際に、凹凸構造23aの残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの残膜の破損を抑制でき、転写精度が向上する。すなわち、残膜RFが薄く且つ均等な凹凸構造23aをより精度高く得ることができる。これらの効果から、(3)単層レジストの場合は、無機基板21の加工精度が向上し、面内に渡り精度の高い凹凸構造体31を得ることができる。(4)多層レジストの場合は、第1から第(n-1)レジスト層22の加工精度が向上すると共に、微細マスクパタン25の物理的安定性を向上させることができる。よって、(3)微細マスクパタン25をマスクとして無機基板21を加工する際の、加工精度を向上させることができる。

20

【0149】

さらに、微細パタン12の凹部12bの底部の平坦面は小さい程好ましく、凹部12bの底部に平坦面が存在しないとより好ましい。また、凹部12bの底部に角部が存在しないことが好ましい。すなわち、凹部12bの底部は非角部により構成されると好ましい。ここで非角部とは、曲率半径が0超の角部である。これらの条件を満たす場合、凹部12bの開口縁部と凹部底部とをつなぐ凹部12bの側面の傾斜により、(B)第nレジスト層23の凹部23bの開口縁部におけるピン止め効果をより効果的に抑制できるため、第nレジスト層23の充填性を向上させることができる。さらに(E)凹部開口縁部より第nレジスト層23にむけて生じる集中応力を小さくできるため、(F)残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくすることが可能となるため、凹凸構造の転写精度が向上する。

30

【0150】

さらに、凹部12bの開口縁部と凹部側面とは、連続的に滑らかにつながっていると、上記効果をより一層発揮できるため好ましい。すなわち、凸部12aの頂部と凹部12bの側面部と、から構成される角部は、非角部であることが好ましい。ここで非角部とは、曲率半径が0超の角部である。

40

【0151】

微細パタン12の表面上への水滴の接触角は、押圧工程時の(A)第nレジスト層23の流出性、(B)第nレジスト層23へのアンカー或いはピン止め効果、そして(C)第nレジスト層23の流入性の観点から90度よりも小さいことが好ましく、この効果を一層発揮する観点から、70度以下であることがより好ましい。一方、微細パタン12の表面上への水滴の接触角は、離型工程時の(D)凹凸構造23aに加わるモーメントエネルギーと(F)残膜RFに加わる剥離エネルギーの観点から、90度より大きいことが好ましく、95度以上であることがより好ましく、この効果をより一層発揮する観点から、100度以上であることが最も好ましい。同様の効果から、微細パタン12の表面に対する

50

水滴の転落角は、90度未満であることが好ましく、65度以下であることがより好ましく、35度以下であることが最も好ましい。なお、微細パタン12の表面エネルギーは、微細パタン12と第nレジスト層23と、の密着力が第nレジスト層23と第(n-1)レジスト層と、の密着力よりも小さくなる範囲であればよい。

【0152】

なお、微細パタン12の表面エネルギーは、微細パタン12に対する水の接触角に相関する。この接触角が大きい程、表面エネルギーは小さくなる。上述した表面エネルギーの低い微細パタンとは、接触角が85度以上の状態として定義する。なお、接触角は、『基板ガラス表面のぬれ性試験方法』として、JIS R 3257 (1999)に制定された接触角測定方法を用いて測定する。この場合、接触角測定対象となる基材としては、本実施の形態に係るモールド10の微細パタン12が形成された表面を使用するものとする。

10

【0153】

モールド10の微細パタン12が、低表面エネルギーの場合であっても、上記説明した比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係、比率(lcv/lcc)の範囲、比率(Sh/Scm)の範囲、及び高さHの範囲を満たす微細パタン12であることにより、第nレジスト層23が微細パタン12を認識できるため、微細パタン12の凹部12b内部に形成される第nレジスト層23の仮想液滴の曲率半径が極大化するように、第nレジスト層23が微細パタン12内部へと濡れ広がり、残膜を薄くすると共に均等性を向上できる。さらに、微細パタン12の凸部12a上から凹部12b内部方向へのポテンシャルが働き、モールド10を第nレジスト層23に押圧する際の第nレジスト層23の安定性が向上する。押圧工程時における(C)微細パタン12の凹部12bの下部に配置される第nレジスト層23の該凹部12bへの流入性を加速させると共に、この加速より(A)微細パタン12の凸部12a下部に配置される第nレジスト層23の流出性を促進できるため、残膜RFの薄肉化と均等化を実現できる。すなわち、微細パタン12の表面エネルギーが低く、第nレジスト層23の剥離性を良好にした場合であっても、(1)第nレジスト層23を微細パタン12の凹部12b内部へと容易に充填することが可能となり、(2)転写精度を向上させることができる。

20

【0154】

また、微細パタン12は、第nレジスト層23の(1)充填性及び(2)転写精度を向上する観点から、フッ素(F)元素、メチル基($-CH_3$)又はシリコン(Si)元素からなる群より選ばれる少なくとも1以上の元素或いは基を含むことが好ましい。これらの元素或いは基を含むことにより、第nレジスト層23と微細パタン12と、の密着力を小さくすることが可能となり、(2)転写精度が大きく向上する。さらに、以下に説明する曲げ弾性率の範囲を満たすことが容易となることから、(1)第nレジスト層23の充填性を向上させることができる。

30

【0155】

モールド10の曲げ弾性率は、5MPa以上10GPa以下であると、微細パタン12を第nレジスト層23に押圧した際の、(A)微細パタン12の凸部12a下に配置される第nレジスト層23の流出性をより向上させることができる。これは、曲げ弾性率が所定の範囲内であることにより、微細パタン12を第nレジスト層23に押圧する際の、微細パタン12の変形を、第nレジスト層23の流動促進に充てることができるためである。

40

【0156】

すなわち、曲げ弾性率が、5MPa以上10GPaである場合、(1)モールド10の微細パタン12を第nレジスト層23に押圧する際に、微細パタン12の凸部12aの下部に位置する第nレジスト層23の流出性、及び、微細パタン12の凹部12bの下部に位置する被転写材の流入性を向上できるため、残膜RFの厚みの薄い凹凸構造をより容易に得ることができる。さらに、モールド10の微細パタン12を第nレジスト層23に押圧する際の気泡の巻き込みを抑制することが容易となる。さらに、(2)モールド10を剥離する際の力を線として加えることができるため、剥離力の絶対値が減少する。このた

50

め、第nレジスト層23の凹凸構造23aの残膜RFへの応力を緩和できるため、残膜RFの破損を防ぐことができると共に、凹凸構造23aへの剥離応力を抑制できるため凹凸構造23aの破損を防ぐことができ、第nレジスト層23の転写精度が向上する。

【0157】

ここで、モールド10の曲げ弾性率は、モールド10が微細パターン12とモールド基材11より構成される場合と、微細パターン12のみにて構成される場合によって、分類できる。

【0158】

モールド10が微細パターン12のみより構成される場合、上記効果をより発揮する観点から、モールド10の曲げ弾性率は、100Mpa以上5Gpa以下であることがより好ましく、400Mpa以上3.0Gpa以下であることが最も好ましい。特に、微細パターン12に対する第nレジスト層23の充填性を向上させる観点からは、400Mpa以上2Gpa以下を満たすことが好ましく、450Mpa以上1.5Gpa以下を満たすことがより好ましい。一方、モールド10の微細パターン12を第nレジスト層23に押圧する際の気泡を除去する観点、及び(2)剥離精度を向上させ第nレジスト層23からなる凹凸構造の破損を抑制する観点から、2Gpa超3Gpa以下を満たすことがより好ましい。

10

【0159】

モールド10が微細パターン12及びモールド基材11より構成される場合、モールド10の曲げ弾性率は、750Mpa以上10Gpa以下を満たすことが好ましく、1.3Gpa以上10Gpa以下を満たすことがより好ましく、2.3Gpa以上10Gpa以下を満たすことが最も好ましい。中でも、5Gpa以上10Gpa以下であることで、モールド10の操作性が向上すると共に、モールド10の微細パターン12を第nレジスト層23に押圧する際の気泡の巻き込みを抑制できるため好ましい。同様の効果から、7.5Gpa以上10Gpa以下であることがより好ましい。

20

【0160】

また、上記曲げ弾性率は、JIS K 7171、ISO 178に準拠し測定される値とする。

【0161】

また、モールド10の微細パターン12は、上記モールド10が微細パターン12のみより構成される場合、にて説明した曲げ弾性率値を満たす材料により構成されると好ましく、モールド10のモールド基材11は、上記モールド10が微細パターン12及びモールド基材11にて構成される場合、にて説明した曲げ弾性率値を満たす材料であると好ましい。

30

【0162】

<微細パターン12の形状>

微細パターン12の配列や形状は、上記説明した第1～第4の条件である比率(l_{cv}/l_{cc})と比率(S_h/S_{cm})と、の関係、比率(l_{cv}/l_{cc})の範囲、比率(S_h/S_{cm})の範囲、及び高さHの範囲を満たせば、(1)第nレジスト層23の微細パターン12への充填性及び(2)転写性を良好に保つことができるため、特に限定されない。微細パターン12の配列や形状としては、例えば、複数の柵状体が配列したラインアンドスペース構造、複数のドット(凸部、突起)状構造が配列したドット構造、複数のホール(凹部)状構造が配列したホール構造などが挙げられる。ドット構造やホール構造は、例えば、円錐、円柱、四角錐、四角柱、リング状、二重リング状、多重リング状などの構造が挙げられる。また、これらが混在してもよい。

40

【0163】

微細パターン12の形状がドット状であれば、ドット間の連続的な隙間、すなわち凹部12bを第nレジスト層23の流路として機能させることができるため、(1)第nレジスト層23の微細パターン12への充填精度が向上する。また、微細パターン12の形状がホール構造であれば、(4)被処理体である無機基板21を加工する際の間状態である微細マスクパターン25の形状安定性が向上するため、(3)無機基板21の加工精度が向上す

50

る。

【0164】

ここで、「ドット形状」とは、「柱状体（錐状体）が複数配置された形状」であり、「ホール形状」とは、「柱状（錐状）の穴が複数形成された形状」である。すなわち、ドット形状とは、図28Aに示すように、複数の凸部12a（柱状体（錐状体））が配置された形状であり、凸部12a間の凹部12bは連続性のある状態である。一方、ホール形状とは、図28Bに示すように、複数の凹部12b（柱状（錐状）の穴）が配置された形状であり、隣接する凹部12b同士は凸部12aにより隔離されている状態である。なお、凸部12aとは、微細パターン12の平均高さより高い部位を示し、凹部12bとは、微細パターン12の平均高さより低い部位を示す。

10

【0165】

また、図29に示すように、面内において直交する第1方向D1と第2方向D2に対し、第1方向D1にピッチ（P）で凹部12bが配列し、且つ、第2方向D2にピッチ（S）で凹部12bが配列し、さらに、第2方向D2に列をなす凹部12bの第1方向D1のシフト量 α の規則性が低い、周期性と非周期性とを併せ持つ配列であってもよい。ピッチ（P）及びピッチ（S）は、想定する用途に応じて適宜設計できるため、ピッチ（P）とピッチ（S）が等しく、且つ、シフト量 α の規則性が高くてもよい。なお、ここでのシフト量 α とは、第1方向D1における隣接する（N）列と（N+1）列との間の位置差である。

【0166】

また、図29においては、凹部12bが重なりを持たず独立した状態で描かれているが、第1方向D1及び／又は第2方向D2に配列する凹部12bが重なっていてもよい。なお、シフト量 α とは、隣り合う列（第1方向D1）において最も近接する凹部12bの中心を通る線分（第2方向D2）の距離をいう。より具体的には、例えば、図29に示すように、第1方向D1に列をなす、第（N）列のある凹部12b中心を通る第2方向D2の線分と、この凹部12bから最も近い距離にある、第（N+1）列のある凸部12aの中心を通る第2方向D2の線分との距離を意味する。

20

【0167】

図29に例示した周期性の低い構造の場合、凹部12bの密度に分布が生じることとなる。このような場合、モールド10の微細パターン12の表面エネルギーを低くしている場合においては、特に、微細パターン12の密度が低い部分（粗部）から該密度の高い部分（密部）へと第nレジスト層23のエネルギー勾配が生じる。すなわち、第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12への充填、という物理現象の観点から見た場合、残膜RFの膜厚の分布を生じることとなる。

30

【0168】

このように、モールド10の微細パターン12に密度分布が存在する場合、残膜RFの膜厚の分布を生じることとなるため、モールド10の微細パターン12の配列は規則性の高い配列が好ましい。ここで、規則性が高いとは、微細パターン12を構成する凹部12b又は凸部12aが線対称に配列することが好ましい。例えば、正六方配列、正四方配列、準六方配列、準四方配列等の点対称な配列を一軸方向に延伸した配列が挙げられる。特に、点対称に配列した状態がより好ましい。例えば、正六方配列、正四方配列、準六方配列、準四方配列等が挙げられる。

40

【0169】

しかしながら、モールド10の微細パターン12に密度分布を有する場合であっても、既に説明した第1～第4の条件である比率（ l_{cv}/l_{cc} ）と比率（ Sh/Scm ）と、の関係、比率（ l_{cv}/l_{cc} ）の範囲、比率（ Sh/Scm ）の範囲、及び高さHの範囲を満たせば、第nレジスト層23の充填性（流動性）が向上するため、残膜RFの膜厚を均等にする効果を得ることが可能となる。

【0170】

すなわち、既に説明した第1～第4の条件である比率（ l_{cv}/l_{cc} ）と比率（ Sh

50

／ S_{cm})と、の関係、比率(l_{cv}/l_{cc})の範囲、比率(S_h/S_{cm})の範囲、及び高さHの範囲を満たす場合、(1)モールド10の微細パタン12の配列は限定されず、加工され使用される無機基板21の用途によりモールド10の微細パタン12の配列を決定することが可能となる。言い換えれば、第1～第4の条件である比率(l_{cv}/l_{cc})と比率(S_h/S_{cm})と、の関係、比率(l_{cv}/l_{cc})の範囲、比率(S_h/S_{cm})の範囲、及び高さHが既に説明した範囲を満たすことは、モールド10の微細パタン12の開口形状と配列を、(1)第nレジスト層23の充填性及び(2)凹凸構造23aの転写精度が良好となるように制限していることを意味する。

【0171】

このような観点から、モールド10の微細パタン12の配列としては、正六方配列、正四方配列、準六方配列、準四方配列や、図29を参照し説明した配列、又は、平均ピッチ(P_x)の集合Xと平均ピッチ(P_y)の集合Yが交互に並んだ配列、平均ピッチ(P_x)の集合X及び平均ピッチ(P_y)の集合Yが隣接した集合XYと、平均ピッチ(P_x)及び平均ピッチ(P_z)の集合Zが隣接した集合XZと、が交互に配列した集合、平均ピッチ(P_{ave})が連続的に増加し続いて減少する長周期を一単位とし、この単位が繰り返される配列等を使用できる。なお、準六方配列とは、正六方に並んだ配列を一軸或いは二軸方向に延伸した配列であり、準四方配列とは、正四方に並んだ配列を一軸或いは二軸方向に延伸した配列である。

【0172】

例えば、LEDのサファイア基材表面の加工を行うためのモールド10の場合、LED素子の効率向上メカニズムから、モールドの微細パタン12は、上記説明した比率(l_{cv}/l_{cc})と比率(S_h/S_{cm})と、の関係、比率(l_{cv}/l_{cc})の範囲、比率(S_h/S_{cm})の範囲、及び高さHの範囲を満たすことが好ましい。この範囲の中で、モールドの微細パタン12を決定できる。LED素子の効率(外部量子効率)は、主に電流注入効率、光取り出し効率及び内部量子効率の積により決定され、特に、光取り出し効率と内部量子効率を向上させることが、高効率なLED素子を製造するために重要である。無機基板21に凹凸構造を設けた凹凸構造体31を使用しLED素子を製造することで、光取り出し効率及び内部量子効率を制御できる。ナノ構造により凹凸構造体31を製造する時間を短縮し且つ、半導体結晶層の使用量を低下させると共に、光取り出し効率を向上させる場合、微細パタン12の形状は、ピッチが200nm以上1200nm以下、及びアスペクト比が0.3以上1.5以下であると好ましい。特に、ピッチが300nm以上900nm以下であり、アスペクト比が0.5以上1.3以下であることで、上記効果をより発現できる。配列は光回折による光取り出し効率向上を実現する観点から、六方配列や四方配列を採用できる。ここで、配列に乱れを加えた準六方配列や準四方配列、或いは六方配列から四方配列へと変化する配列等を採用することにより、光回折性と光散乱性の双方の効果をえることができるため、光取り出し効率をより向上させることができる。一方、内部量子効率を光取り出し効率の双方を同時に向上させる場合、ピッチは200nm以上350nm以下であり、アスペクト比が0.3以上1.5以下であると好ましい。この場合、凹凸構造体31の密度が向上するため、半導体結晶層内に発生する転位を分散化し、局所的及び巨視的な転位密度を低減できるため、内部量子効率が向上する。しかしながら、高密度な凹凸構造の場合、光取り出し効率の向上程度が小さくなることがあるが、配列に乱れを加えることで、光取り出し効率を向上させることができる。配列の乱れは、準六方配列や準四方配列、或いは六方配列から四方配列へと変化する配列等により達成できる。より具体的には、ピッチが150nm～350nmである六方配列であり、且つ、ピッチが±5%～±25%の変動を有し、該変動が1000nm～5000nmの長周期を有すホール形状であることが好ましい。

【0173】

図30は、本実施の形態に係るモールドのドット構造の微細パタンを示す断面模式図である。図30に示すように、微細パタン12の凹凸形状がドット形状の場合、1つの凸部12aの頂部を形成する面における最長の線分の長さ(l_x)がサブミクロンスケールで

あると、(1) 第nレジスト層23の微細パターン12内部への充填性が向上すると共に、微細パターン12の凸部12aへの応力集中度合が高まるため、第nレジスト層23の残膜RFを効果的に減少できるため好ましい。より具体的には、(A) 微細パターン12の凸部12aの頂部から、微細パターン12の凸部下部に配置される第nレジスト層23に加わる応力を大きくできるため、微細パターン12の凸部12aの下部に配置される第nレジスト層23の流出性が向上する。これに伴い、(B) 第nレジスト層流に対するアンカーやピン止め効果の影響が相対的に減少するため、残膜RFを薄くすると共に、均等にすることができる。さらに、(B) 長さ(1x)がサブミクロンスケールであると、モールド10を剥離する際に加わる、第nレジスト層23の凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を小さくできる。これに伴い、(C) 残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの破壊及び残膜RFの破損を抑制でき、転写精度が向上する。

10

【0174】

特に、最長の線分の長さ(1x)が、500nm以下であると、上記効果に加え、微細パターンの規則性が低い場合であっても残膜RFの膜厚の均等性を向上できるため好ましい。線分の長さ(1x)は、300nm以下であることがより好ましく、150nm以下であることが最も好ましい。なお、1つの凸部12aの頂部を形成する面とは、各凸部12aの頂部位置を通る面と1つの凸部12aの頂部とが交わる面を意味する。

【0175】

図30Aに示すように、凸部12aは、凸部底部12eの面積の方が凸部頂部12dの面積より大きい形状、すなわち、凸部12aが傾斜面12fを持つ形状であると、上記効果をより発揮すると共に、(B) 第nレジスト層23の凸部12aの外縁部におけるピン止め効果を低減できるため、残膜RFの均等性が向上する。また、第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12上における動的な接触角を見かけ上小さくすることが可能となり、(A) 第nレジスト層23の微細パターン12への流出性が向上するため、残膜厚を小さくすることが可能となる。さらに、図30Bに示すように、凸部頂部12dの外側面と傾斜面12fとは、連続的に滑らかにつながっている、すなわち凸部頂部12dと傾斜面12fと、から作られる角部が0超の曲率を有すと、上記効果をより一層発揮できるため好ましい。

20

【0176】

図31は、本実施の形態に係るモールドのホール構造の微細パターンを示す上面図である。図31に示す微細パターン12の凹凸構造形状がホール形状の場合、1つのホール(A)及び当該ホール(A)に最近接するホール(B)において、ホール(A)の開口縁部とホール(B)の開口縁部とをつなぐ、最短の線分(1y)の長さがサブミクロンスケールであると、(1) 第nレジスト層23の微細パターン12内部への充填性が向上すると共に、微細パターン12の凸部12aへの応力集中度合が高まるため、第nレジスト層23の残膜RFを効果的に減少できるため好ましい。より具体的には、(A) 微細パターン12の凸部12aの頂部から、微細パターン12の凸部下部に配置される第nレジスト層23に加わる応力を大きくできるため、微細パターンの凸部下部に配置される第nレジスト層の流出性が向上する。これに伴い、(B) 第nレジスト層流に対するアンカーやピン止め効果の影響が相対的に減少する。さらには、(C) 微細パターン12の凹部下部に配置される第nレジスト層23の流入性が大きくなるため、前記(A/B)の効果がより大きくなり、残膜RFを薄くすると共に、均等にすることができる。さらに、(2) 長さ(1y)がサブミクロンスケールであると、モールド10を剥離する際に加わる第nレジスト層23の凸部底部12eの外縁部に加わる集中応力を小さくできる。これに伴い、(C) 残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの破壊及び残膜RFの破損を抑制でき、転写精度が向上する。

30

40

【0177】

特に、最短の線分の長さ(1y)が、500nm以下であると、上記効果に加え、微細パターンの規則性が低い場合であっても残膜RFの膜厚の均等性を向上できるため好ましく、より好ましくは400nm以下、最も好ましくは300nm以下である。その中でも、

50

押圧工程時における（Ａ）微細パターン１２の凸部下部に配置される第ｎレジスト層２３の微細パターン１２への流出性及び（Ｂ）微細パターン１２の凹部下部に配置される第ｎレジスト層２３の微細パターンへの流入性をより促進し、残膜ＲＦを薄くする観点から、最短の線分の長さは１５０ｎｍ以下であると好ましく、さらに好ましくは１００ｎｍ以下、最も好ましくは０ｎｍである。なお、最短の線分の長さが０ｎｍとは、ホール（Ａ）の開口縁部の一部とホール（Ｂ）の開口縁部の一部とが重なり合う状態を意味している。

【０１７８】

なお、図示していないが、凹部１２ｂは、その開口部の面積の方が凹部底部の面積より大きい構造、すなわち、凹部１２ｂが傾斜面を持つ構造であると、上記効果をより発揮すると共に、（Ｂ）第ｎレジスト層２３の凸部１２ａの外縁部におけるピン止め効果を抑制できるため、残膜ＲＦの均等性が向上する。また、第ｎレジスト層２３のモールド１０の微細パターン１２上における動的な接触角を見かけ上小さくすることが可能となり、（１）第ｎレジスト層２３の微細パターン１２への充填性が向上すると共に、残膜ＲＦの膜厚を小さくすることが可能となるため好ましい。さらに、凹部１２ｂを隔てる凸部１２ａにおいて、凸部頂部と傾斜面とが連続的に滑らかにつながっている、すなわち、凸部頂部と傾斜面と、から作られる角部が０超の曲率を有すと、上記効果をより一層発揮できるため好ましい。すなわち、隣接する凹部１２ｂ同士は連続的につながっていると好ましい。

【０１７９】

<平均ピッチ（Pave）>

図１２に示すピッチ（Ｐ）は、微細パターン１２における隣接する凸部１２ａ間の距離、又は隣接する凹部１２ｂ間の距離を意味する。微細パターン１２がホール構造の場合、図３２に示すように、あるホールＡ１から最も近くにあるホールＢ１を選択し、ホールＡ１の中心とホールＢ１の中心との距離 P_{A1B1} をピッチ（Ｐ）と定義する。

【０１８０】

図３２は、本実施の形態に係るドット形状（ホール形状）の微細パターンを示すモールドの上面図である。図３２に示すように、選択するホールによりピッチ（Ｐ）が異なる場合は任意に１０点のホールを選択し、選択されたそれぞれのホールに対してピッチ（Ｐ）を求め、それらの相加平均値を微細パターン１２の平均ピッチ（Pave）と定義する。また、既に説明した高さ（Ｈ）の相加平均値を求めるのに使用した１０ｍｍ×１０ｍｍ角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、既に説明した高さ（Ｈ）と、凹部開口幅（lcc）、凸部頂部幅（lcv）、比率（Sh／Scm）及び平均ピッチ（Pave）は、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、既に説明した凹部開口幅（lcc）、凸部頂部幅（lcv）、比率（Sh／Scm）と平均ピッチ（Pave）は、同一試料片の同一箇所にて観察される。ピッチ（Ｐ）の相加平均値である平均ピッチ（Pave）は以下の手順により算出する。まず、既に説明した１０ｍｍ×１０ｍｍ角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、走査型電子顕微鏡の倍率を、少なくとも１００個以上のホールが鮮明に映るまで拡大する。拡大された像内から１００個のホールを選び出し、該１００個のホールより任意に１０個のホールを選択し、それぞれのホールに対してピッチ（Ｐ）を算出する。図３２においては、２５個のホールのみが描かれているが、実際は１００個のホールがから任意に１０個のホールを選択し、選択されたホールに対してピッチ（Ｐ）を算出する。ここでは、図３２においては、ホールＡ１を選択し、ピッチ P_{A1B1} を求めている。同様に、 $P_{A2B2} \sim P_{ANBN}$ を求め、これらの相加平均値、すなわち、 $(P_{A1B1} + P_{A2B2} + \dots + P_{A10B10}) / 10 = Pave$ と定義する。なお、上述した平均ピッチ（Pave）の定義は、微細パターン１２がドット構造の場合は、上記平均ピッチ（Pave）の説明に使用したホールをドットを読み替えることで定義できる。

【０１８１】

また、微細パターン１２がラインアンドスペース構造の場合、図３３に示すように、ある凸ラインＡ１から最も近くにある凸ラインＢ１を選択し、凸ラインＡ１の中心線と凸ラインＢ１の中心線との最短距離 P_{A1B1} をピッチ（Ｐ）と定義する。

【0182】

図33は、本実施の形態に係るモールドのラインアンドスペース構造の微細パターンを示す上面図である。図33に示すように、選択する凸ラインによりピッチ(P)が異なる場合は、任意に10点の凸ラインを選択し、選択されたそれぞれの凸ラインに対してピッチ(P)を求め、それらの相加平均値を微細パターン12の平均ピッチ(Pave)と定義する。また、既に説明した高さ(H)の相加平均値を求めるのに使用した10mm×10mm角の領域が含まれる試料片に対して、観察を行う。すなわち、既に説明した高さ(H)と、凹部開口幅(lcc)、凸部頂部幅(lcv)、比率(Sh/Scm)及び平均ピッチ(Pave)は、同一試料片の異なる箇所にて観察される。また、既に説明した凹部開口幅(lcc)、凸部頂部幅(lcv)、比率(Sh/Scm)と平均ピッチ(Pave)は、同一試料片の同一箇所にて観察される。ピッチ(P)の相加平均値である平均ピッチ(Pave)は以下の手順により算出する。まず、既に説明した10mm×10mm角以上の試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、走査型電子顕微鏡の倍率を、少なくとも20本以上の凸ラインが鮮明に映るまで拡大する。拡大された像内から20本の凸ラインを選び出し、該20本の凸ラインより任意に10本の凸ラインを選択し、それぞれの凸ラインに対してピッチ(P)を算出する。図33においては、7の凸ラインのみが描かれているが、実際は20本の凸ラインから任意に10本の凸ラインを選択し、選択された凸ラインに対してピッチ(P)を算出する。ここでは、図33においては、凸ラインA1を選択し、ピッチ P_{A1B1} を求めている。同様に、 $P_{A2B2} \sim P_{ANBN}$ を求め、これらの相加平均値、すなわち、 $(P_{A1B1} + P_{A2B2} + \dots + P_{A10B10}) / 10 = Pave$ と定義する。なお、上述したラインアンドスペース構造における平均ピッチ(Pave)の定義は、凹ラインの場合も凸ラインの場合と同様である。

【0183】

微細パターン12の平均ピッチ(Pave)は、下記式(12)を満たすことが好ましい。この範囲を満たすことにより、(1)第nレジスト層23の微細パターン12の凹部12bへの流動性を確保し、且つ、(2)離型工程時における第nレジスト層23に形成された凹凸構造23aの微細パターンの破壊を抑制できる。特に平均ピッチ(Pave)が、1500nm以下であることにより、押圧工程時における(B)微細パターン12の凹部下部に配置される第nレジスト層23を構成する材料の微細パターン12への流入性を促進し、残膜RFを薄くすると共に、離型工程時における(D)凹凸構造23aの凸部23cに加わるモーメントエネルギーを小さく、且つ(D)凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力を小さくできるため、転写精度を向上できる。一方、平均ピッチ(Pave)が50nm以上であることにより、残膜RFのに対する平均ピッチ(Pave)が相対的に大きくなるため、残膜RFの均等性を向上させることができる。これらの効果をより一層発揮すると共に、表面自由エネルギーを低下させたモールドを使用し転写精度を向上させた状態でも、第nレジスト層23の微細パターン12の凹部12bへの流動性を向上させる観点から、平均ピッチ(Pave)は、150nm以上1300nm以下であることがより好ましく、200nm以上1200nm以下であることがさらに好ましい。さらに、(E)微細パターン12を剥離する際に加わる第nレジスト層23により形成される凹凸構造23aへの集中応力を小さくし転写精度を向上させる観点から、平均ピッチ(Pave)は、250nm以上950nm以下であることがより好ましく、300nm以上750nm以下であることが最も好ましい。

式(12)

$$50\text{ nm} \leq Pave \leq 1500\text{ nm}$$

【0184】

<アスペクト比(H/lcc)>

アスペクト比(H/lcc)とは、微細パターン12の凹部開口幅(lcc)と高さ(H)との比率である。このアスペクト比(H/lcc)は、押圧工程における第nレジスト層23の充填性と離型工程における第nレジスト層23に形成された凹凸構造23aのパ

タン破壊抑制の観点から、5.0以下であることが好ましい。特に、押圧工程時における（C）微細パタン12の凹部下部に配置される第nレジスト層の微細パタン12の凹部への流入性を向上させると共に、離型工程時における（D）凹凸構造23aの凸部に加わるモーメントエネルギーを小さくする観点から、アスペクト比は、3.0以下がより好ましく、2.5以下であると最も好ましい。さらに、離型工程時における微細パタン12を剥離する際の摩擦エネルギーを小さくし、（E）凹凸構造23aに加わる集中応力を小さくし、これに伴い（F）残膜RFに加わる剥離エネルギーを小さくする観点から、アスペクト比は2.0以下であることがより好ましく、1.5以下であることが最も好ましい。なお、下限値は、レジスト積層体30を使用し被処理体としての無機基板21上に微細マスクパタン25を精度高く形成する観点から、0.1以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましい。なお、アスペクト比は、上記定義に従い算出され高さ（H）と凹部開口幅（lcc）より計算される値である。

10

【0185】

次にモールド10の製造方法について説明する。モールド10の製造方法は特に限定されるものではない。モールド10の微細パタン12は、マスタースタンパの微細パタンを転写法により転写形成して製造することが好ましい。なお、樹脂から構成される樹脂モールドや、Ni電鍍により複製したモールドをマスタースタンパとして用いることもできる。例えば、マスタースタンパは、SiやSiO₂に代表される無機基板の表面に、フォトリソグラフィ法、干渉露光法、電子線描画法や熱リソグラフィ法などにより直接描画する方法や、上述した方法により作製した微細パタンをNiに代表される電鍍法により転写する方法などにより作製できる。マスタースタンパ表面の微細パタンを転写する転写材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂が挙げられる。特に、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を使用する場合は、一般的に熱ナノインプリントと称され、光硬化性樹脂を使用する場合は、一般的に光ナノインプリントと称す。マスタースタンパが平板状の場合はバッチ式にて転写することができ、円筒（円柱）状の場合は、連続的に転写形成できる。

20

【0186】

微細パタン12は、ポリジメチルシロキサン（PDMS）から構成されていてもよく、Si、NiやSiO₂に代表される無機物から構成されていてもよく、フッ素樹脂、シクロオレフィン樹脂（COP）、ポリイミド（PI）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン（PE）等によって構成されていてもよい。

30

【0187】

特に、微細パタン12は、微細パタン12の表面エネルギーが減少し、第nレジスト層23の転写精度が向上する観点から、ポリイミド（PI）、シクロオレフィン樹脂（COP）、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂、ポリジメチルシロキサン（PDMS）のいずれかから構成されることが好ましい。微細パタン12は、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂、ポリジメチルシロキサンのいずれかで構成されることが特に好ましい。以下、このような樹脂より構成されるモールドを樹脂モールドと称す。

【0188】

微細パタン12中の光硬化性樹脂の硬化物の表層部のフッ素濃度（Es）は、微細パタン12中の平均フッ素濃度（Eb）より大きくすることが好ましい。これにより、微細パタン12表面は自由エネルギーの低さゆえに第nレジスト層23及び第1から第（n-1）レジスト層22との離型性に優れ、モールド基材11付近では自由エネルギーが高く保たれるので、離型性に直結するモールド基材11と微細パタン12との接着性を向上できる。

40

【0189】

さらに、上記効果をより発揮する観点から、微細パタン12を構成する樹脂中の平均フッ素元素濃度（Eb）と微細パタン12の表層部におけるフッ素元素濃度（Es）との比が $1 < (Es / Eb) \leq 30000$ を満たすことが好ましい。特に、 $3 \leq (Es / Eb) \leq 1500$ 、 $10 \leq (Es / Eb) \leq 100$ の範囲となるにつれて、より離型性が向上す

50

るため好ましい。

【0190】

なお、上述した最も広い範囲 ($1 < (E_s / E_b) \leq 30000$) の中にあって、 $20 \leq (E_s / E_b) \leq 200$ の範囲であれば、微細パターン12の表層部におけるフッ素元素濃度 (E_s) が、微細パターン12中の平均フッ素濃度 (E_b) より十分高くなり、微細パターン12の表面の自由エネルギーが効果的に減少するので、転写材樹脂や、第nレジスト層23及び第1から第(n-1)レジスト層22との離型性が向上する。

【0191】

また、微細パターン12中の平均フッ素元素濃度 (E_b) を微細パターン12の表層部におけるフッ素元素濃度 (E_s) に対して相対的に低くすることにより、微細パターン12自体の強度が向上すると共に、微細パターン12中におけるモールド基材11付近では、自由エネルギーを高く保つことができるので、微細パターン12とモールド基材11との密着性が向上する。これにより、モールド基材11との密着性に優れると共に、第nレジスト層23との離型性に優れ、且つ、ナノメートルサイズの凹凸形状を樹脂から樹脂へ繰り返し転写できる微細パターン12を得ることができる。

【0192】

また、 $26 \leq (E_s / E_b) \leq 189$ の範囲であれば、微細パターン12表面の自由エネルギーをより低くすることができ、繰り返し転写性が良好になるため好ましい。さらに、 $30 \leq (E_s / E_b) \leq 160$ の範囲であれば、微細パターン12表面の自由エネルギーを減少させると共に、微細パターン12の強度を維持することができ、繰り返し転写性がより向上するため好ましく、 $31 \leq (E_s / E_b) \leq 155$ であればより好ましい。 $46 \leq (E_s / E_b) \leq 155$ であれば、上記効果をより一層発現できるため好ましい。

【0193】

上記 (E_s / E_b) を所定範囲にし、第2のレジスト層に対する転写精度を向上させるためには、モールド10の微細パターン12の表面側からモールド基材11側へと低下するフッ素元素濃度の農奴勾配が重要となる。微細パターン12の形状によっても異なるが、概ねモールド基材11と微細パターン12との界面から凸部頂部までの距離である微細パターン12の厚みが1500nm以上であることにより、フッ素元素濃度の勾配を熱力学的に安定化することが可能となるため、上記 (E_s / E_b) を満たし、第nレジスト層23に対する転写精度を高めることが可能となる。同様の効果から、微細パターン12の厚みは2000nm以上が好ましく、2500nm以上がより好ましい。なお、上限値は樹脂モールド製造時のハンドリングやスループット、又使用原料量の観点から10μm以下であることが好ましい。ロール・ツー・ロール法により連続的に且つ、転写精度を保ちながらスループット性を向上させる観点から8μm以下であるとより好ましい。

【0194】

なお、上記繰り返し転写性とは、樹脂モールドから樹脂モールドを容易に複製できることを意味する。すなわち、樹脂モールドの凹凸構造が凸型の樹脂モールドG1を鋳型として、凹凸構造が凹型の樹脂モールドG2を転写形成可能であり、樹脂モールドG2を鋳型として、凹凸構造が凸型の樹脂モールドG3を転写形成することが可能となる。同様に、凹凸構造が凸型の樹脂モールドGNを鋳型として、凹凸構造が凹型の樹脂モールドGN+1を転写形成することが可能となる。また、一つの樹脂モールドG1を鋳型として複数枚の樹脂モールドG2を得ることも、一つの樹脂モールドG2を鋳型として複数枚の樹脂モールドG3を得ることも可能となる。同様に、一つの樹脂モールドGMを鋳型として複数枚の樹脂モールドGM+1を得ることも可能となる。また、樹脂モールドを何度を使用することも可能となる。このように、上記 (E_s / E_b) を満たす樹脂モールドを使用することにより、環境対応性が向上する。

【0195】

ここで、微細パターン12の表層部とは、例えば、微細パターン12の第nレジスト層23が形成された表面側からモールド基材11に向かって、略1%~10%厚み方向に侵入した部分、又は厚み方向に2nm~20nm侵入した部分を意味する。

【0196】

なお、微細パタン12の表層部のフッ素元素濃度(Es)は、XPS(X線光電子分光)法により定量できる。XPS法のX線の浸入長は数nmと浅いため、Es値を定量する上で適している。他の解析方法として、透過型電子顕微鏡を使ったエネルギー分散型X線分光法(TEM-EDX)を用いて(Es/Eb)を算出することもできる。

【0197】

また、微細パタン12を構成する樹脂中の平均フッ素濃度(Eb)は、仕込み量から計算できる。また、微細パタン12を物理的に剥離した切片を、フラスコ燃焼法にて分解し、続いてイオンクロマトグラフ分析にかけることでも、樹脂中の平均フッ素元素濃度(Eb)を同定できる。

10

【0198】

微細パタン12を構成する樹脂のうち、光重合可能なラジカル重合系の樹脂としては、非フッ素含有の(メタ)アクリレート、フッ素含有(メタ)アクリレート及び光重合開始剤の混合物である硬化性樹脂組成物(1)や、非フッ素含有の(メタ)アクリレート及び光重合開始剤の混合物である硬化性樹脂組成物(2)や、非フッ素含有の(メタ)アクリレート、シリコン及び光重合開始剤の混合物である硬化性樹脂組成物(3)である硬化性樹脂組成物等を用いることが好ましい。また、金属アルコキシドに代表されるゾルゲル材料を含む硬化性樹脂組成物(4)を用いることもできる。

【0199】

硬化性樹脂組成物(4)は、シランカップリング材を含む金属アルコキシドのみ、光重合性官能基を具備するシランカップリング材、光重合開始材及び金属アルコキシド、シランカップリング材を含む金属アルコキシドと上記硬化性樹脂組成物(1)～(3)の混合物等である。特に、硬化性樹脂組成物(1)を用いることで、表面自由エネルギーの低い疎水性界面などに硬化性樹脂組成物(1)を接触させた状態で硬化性樹脂組成物(1)を硬化させると、樹脂モールドを構成する樹脂層表層部のフッ素元素濃度(Es)を、樹脂モールドを構成する樹脂層を構成する樹脂中の平均フッ素元素濃度(Eb)より大きくでき、さらには樹脂中の平均フッ素元素濃度(Eb)をより小さくするように調整できる。

20

【0200】

フッ素含有(メタ)アクリレートとしては、ポリフルオロアルキレン鎖及びペルフルオロ(ポリオキシアルキレン)鎖の両方、又はいずれか一方と、重合性基と、を有するものが好ましく、直鎖状ペルフルオロアルキレン基、又は炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入され、且つ、トリフルオロメチル基を側鎖に有するペルフルオロオキシアルキレン基がさらに好ましい。また、トリフルオロメチル基を分子側鎖又は分子構造末端に有する直鎖状のポリフルオロアルキレン鎖と直鎖状のペルフルオロ(ポリオキシアルキレン)鎖の両方、又はいずれか一方が特に好ましい。

30

【0201】

ポリフルオロアルキレン鎖としては、炭素数2～炭素数24のポリフルオロアルキレン基を有するものが好ましい。このポリフルオロアルキレン基は、官能基を有していてもよい。

【0202】

ペルフルオロ(ポリオキシアルキレン)鎖としては、(CF₂CF₂O)単位、(CF₂CF(CF₃)O)単位、(CF₂CF₂CF₂O)単位及び(CF₂O)単位からなる群から選ばれた1種以上のペルフルオロ(オキシアルキレン)単位からなることが好ましく、(CF₂CF₂O)単位、(CF₂CF(CF₃)O)単位又は(CF₂CF₂CF₂O)単位からなることがより好ましい。ペルフルオロ(ポリオキシアルキレン)鎖は、含フッ素重合体の物性(耐熱性、耐酸性等)が優れることから、(CF₂CF₂O)単位からなることが特に好ましい。ペルフルオロ(オキシアルキレン)単位の数、含フッ素重合体の離型性と硬度が高いことから、2～200の整数が好ましく、2～50の整数がより好ましい。

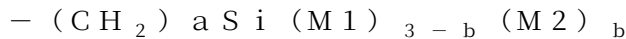
40

【0203】

50

重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、ジオキタセン基、シアノ基、イソシアネート基又は下記化学式（A）で表される加水分解性シリル基が好ましく、アクリロイル基又はメタクリロイル基がより好ましい。

化学式（A）



【0204】

上記化学式（A）において、M1は加水分解反応により水酸基に変換される置換基である。このような置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアシロキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基又はエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。M1としては、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

10

【0205】

M2は、1価の炭化水素基である。M2としては、アルキル基、1以上のアリール基で置換されたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基及びアリール基等が挙げられ、アルキル基又はアルケニル基が好ましい。M2がアルキル基である場合、炭素数1～炭素数4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。M2がアルケニル基である場合、炭素数2～炭素数4のアルケニル基が好ましく、ビニル基又はアリル基がより好ましい。aは1～3の整数であり、3が好ましい。bは0又は1～3の整数であり、0が好ましい。加水分解性シリル基としては、 $(CH_3O)_3SiCH_2-$ 、 $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_2-$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-$ 又は $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3-$ が好ましい。

20

【0206】

重合性基の数は、重合性に優れることから1～4の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましい。2種以上の化合物を用いる場合、重合性基の平均数は1～3が好ましい。

【0207】

フッ素含有（メタ）アクリレートは、官能基を有すると透明基板との密着性に優れる。官能基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、エステル結合を有する官能基、アミド結合を有する官能基、水酸基、アミノ基、シアノ基、ウレタン基、イソシアネート基及びイソシアヌル酸誘導体を有する官能基等が挙げられる。特に、カルボキシ基、ウレタン基及びイソシアヌル酸誘導体を有する官能基の少なくとも1つの官能基を含むことが好ましい。なお、イソシアヌル酸誘導体には、イソシアヌル酸骨格を有するものであって、窒素原子に結合する少なくとも1つの水素原子が他の基で置換されている構造のものが含まれる。フッ素含有（メタ）アクリレートとしては、フルオロ（メタ）アクリレート、フルオロジエン等を用いることができる。

30

【0208】

特に、フッ素含有（メタ）アクリレートは、樹脂中の平均フッ素元素濃度（Eb）を低くした状態で、効果的に微細パタン12表層部のフッ素元素濃度（Es）を高くでき、モールド基材への接着性と第nレジスト層23との離型性を一層効果的に発現できる観点から、下記化学式（B）～下記化学式（D）で示されるフッ素含有ウレタン（メタ）アクリレートであることがより好ましい。このようなウレタン（メタ）アクリレートとしては、

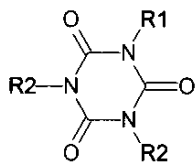
40

【0209】

例えば、ダイキン工業社製の「オブツールDAC」を用いることができる。

【化 1】

化学式 (B)



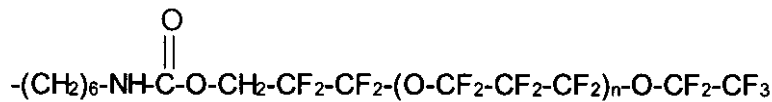
(化学式 (B) 中、R 1 は、下記化学式 (C) を表し、R 2 は、下記化学式 (D) を表す。)

【0 2 1 0】

10

【化 2】

化学式 (C)



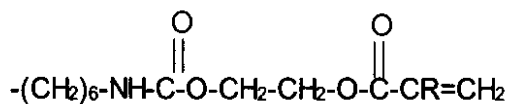
(化学式 (C) 中、n は、1 以上 6 以下の整数である。)

【0 2 1 1】

【化 3】

20

化学式 (D)



(化学式 (D) 中、R は、H 又は C H 3 である。)

【0 2 1 2】

微細パタン 1 2 上に離型層を形成することで、第 n レジスト層 2 3 の転写精度が向上する。離型層は、微細パタン 1 2 の表面エネルギーを減少させるため、第 n レジスト層 2 3 と微細パタン 1 2 と、の密着力を低減させることが可能となる。一方で、微細パタン 1 2 の表面エネルギーの低下は、第 n レジスト層 2 3 の微細パタン 1 2 への充填阻害を引き起こすが、既に説明した比率 (l c v / l c c) と比率 (S h / S c m) と、の関係、比率 (l c v / l c c) の範囲、比率 (S h / S c m) の範囲、及び高さ (H) の範囲を満たすことで、第 n レジスト層 2 3 の充填性を悪化させることなく良好に充填し、且つ、第 n レジスト層と微細パタンと、の密着力を低減することが可能となる。

30

【0 2 1 3】

離型層の厚みは、転写精度の観点から 3 0 n m 以下であることが好ましく、単分子層以上の厚みであることが好ましい。離型層の厚みは、離型性の観点から、2 n m 以上であることがより好ましく、転写精度の観点から 2 0 n m 以下であることがより好ましい。

40

【0 2 1 4】

離型層を構成する材質は、水に対する接触角が 9 0 度より大きければ特に限定されないが、メチル基を含む材料、シリコンを含む材料、フッ素を含む材料であることが離型性の観点から好ましい。フッ素を含む材料としては、例えば、フッ素系離型剤が挙げられる。特に、シランカップリング剤あるいは P D M S を含む材料であると、離型層の膜厚を容易に薄くでき、且つ、転写精度を保持できるため好ましい。離型層に使用される材料は、1 種類を単独で用いても、複数を同時に使用してもよい。ダイヤモンドライクカーボン (D L C) や、ダイヤモンドライクカーボンにフッ素を添加した物質を離型層として採用することもできる。

【0 2 1 5】

50

また、微細パターン12上に金属と金属酸化物の両方、又はいずれか一方から構成される金属層を形成してもよい。このような金属層を設けることで、微細パターン12の表面硬度を向上できるため、押圧工程時における(A)微細パターン12の凸部下部に配置される第nレジスト層23の流出性を促進できる。モールド10の微細パターン12を第nレジスト層に貼合し、第nレジスト層23の残膜RFを薄くしようとした場合、残膜RFが薄くなればなるほど、第nレジスト層23の残膜RFに相当する部位の硬さや粘度が上昇する。残膜RFが50nm以下といった非常に小さな領域においては、バルクの物性とは異なる物性が発揮され、特に、第nレジスト層23においては、硬さや粘度が上昇する傾向にある。

【0216】

すなわち、残膜RFを小さくしようとするほど、モールド10の微細パターン12の凸部12aの下部に存在する第nレジスト層23の流動性は減少することとなる。既に説明した比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係、比率(lcv/lcc)の範囲、比率(Sh/Scm)の範囲、及び高さHの範囲を満たすことにより、第nレジスト層23の物性変化による残膜RFの薄肉化阻害の影響を抑制でき、良好な残膜RFを有する微細パターン12を得ることが可能となると共に、上述した金属層を予め設けることにより、残膜RFの膜厚を薄くする際の微細パターン12の変形を抑制できるので、良好な形状を有する残膜RFを得ることが可能となる。この金属層の厚みは30nm以下であると、転写精度の観点から好ましく、20nm以下であることがより好ましい。さらに好ましくは15nm以下である。金属層を形成することで、微細パターン12の物理的強度が増加する。さらに、金属層上に離型層を形成した場合の転写精度及び転写耐久性が向上する。

【0217】

金属層上に形成される離型層の厚みは、転写精度の観点から30nm以下単分子層以上の厚みであることが好ましい。離型層の厚みは、離型性の観点から2nm以上であることがより好ましく、転写精度の観点から20nm以下であることがより好ましい。

【0218】

金属層を構成する材料は、微細パターン12との密着性や、離型層との密着性により適宜選択できる。金属としては、例えば、クロム、アルミ、タングステン、モリブデン、ニッケル、金及びプラチナ等が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、上記金属の酸化物の他、 SiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaO 、 SnO_2 等が挙げられる。また、シリコンカーバイド、ダイヤモンドライクカーボンやフッ素含有ダイヤモンドライクカーボン等も使用できる。これらの混合物を使用してもよい。また、金属層を構成する材料としては、転写精度の観点から、金属としてはCrが好ましく、金属酸化物としては SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO が好ましい。金属層は、単層であっても多層であってもよい。

【0219】

特に、最表面に形成する金属層とモールド10の微細パターン12との密着性が悪い場合などは、モールド10の微細パターン12上に第1の金属層を形成し、さらに第1の金属層上に第2の金属層を形成するとよい。同様に、密着性や帯電性の改善のために、第Nの金属層上に、第N+1の金属層を形成できる。層数としては、転写精度の観点から、 $N \leq 4$ が好ましく、 $N \leq 2$ がより好ましく、 $N \leq 1$ がさらに好ましい。例えば、 $N = 2$ の場合、微細パターン12表面に SiO_2 からなる第1の金属層を設け、第1の金属層上にCrからなる第2の金属層を設けることができる。

【0220】

上述したように種々手法により微細パターン12は作製可能であるが、特に、光重合性樹脂を使用した連続プロセスにより形成することが、微細パターン12の転写精度や速度の観点から好ましい。

【0221】

モールド基材11を構成する材質としては、特に限定されず、例えば、ガラス、セラミ

10

20

30

40

50

ック、金属等の無機材料、プラスチック等の有機材料を問わず使用できる。成形体の用途に応じて、板、シート、フィルム、薄膜、織物、不織布、その他任意の形状及びこれらを複合化したものを使用できる。これらの中でも、屈曲性を有し連続生産性に優れたシート、フィルム、薄膜、織物及び不織布等を含むことが特に好ましい。

【0222】

屈曲性を有する材質としては、例えば、ガラスフィルム、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロオレフィン樹脂（COP）、架橋ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリサルフォン樹脂及びポリエーテルケトン樹脂などの非晶性熱可塑性樹脂や、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂及びポリアミド樹脂などの結晶性熱可塑性樹脂や、アクリル系、エポキシ系及びウレタン系などの紫外線（UV）硬化性樹脂や熱硬化性樹脂が挙げられる。

10

【0223】

また、紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂と、ガラスなどの無機基板、上記熱可塑性樹脂、又はトリアセタート樹脂と、を組み合わせるか、あるいは単独で用いてモールド基材11を構成することもできる。

【0224】

モールド10のモールド基材11としては、上述した構成を有するものを用いることができるが、以下に示す屈折率、ヘーズ、微粒子を含有する樹脂層の観点から考慮したモールド基材11を使用することにより、第nレジスト層23の形状安定性や第nレジスト層23の転写精度が向上する。

20

【0225】

モールド基材11／微細パターン12／第nレジスト層23／第1から第（n-1）レジスト層22／無機基板21を含むモールド積層体を形成した後に、モールド基材11面側からエネルギー線を照射する場合、モールド基材11と微細パターン12との界面におけるエネルギー線の反射が小さい程、転写精度は向上すると共に、使用するエネルギー線源のパワーを小さくすることが可能となる。このため、第nレジスト層23の反応に必要な主波長（λ）に対するモールド基材11の屈折率（n1）と微細パターン12の屈折率（n2）との差（|n1-n2|）は0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.15以下であることがさらに好ましい。なお、エネルギー線はモールド基材11と微細パターン12との界面を略認識しなくなる観点から、屈折率差（|n1-n2|）が0.1以下であることが好ましい。

30

【0226】

モールド基材11のヘーズは、30%以下であることが好ましい。これにより、微細パターン12のモールド基材11に対する密着性を確保することが可能となる。さらに、微細パターン12の凸部頂部により構成される面の面精度を向上させることができる。特に、転写精度と微細パターン12との密着性の観点から、ヘーズは10%以下であることが好ましく、6%以下であることがより好ましく、1.5%以下であることが最も好ましい。

40

【0227】

また、パターニングされたエネルギー線を照射し、パターニングされた第nレジスト層23／第1から第（n-1）レジスト層22／無機基板21を含む積層体（以下、単に「積層体A」という）を形成する場合は、その解像度の観点から、モールド基材11のヘーズは1.5%以下であることが好ましい。ヘーズ（haze）とは、濁度を表わす値であり、光源により照射され試料中を透過した光の全透過率T及び試料中で拡散され散乱した光の透過率Dより求められ、ヘーズ値 $H = D / T \times 100$ として定義される。これらはJIS K 7105により規定されている。市販の濁度計（例えば、日本電色工業社製、NDH-1001DP等）により容易に測定可能である。上記1.5%以下のヘーズ値を

50

有すモールド基材 11 としては、例えば、帝人社製高透明フィルム G S シリーズ、ダイア
ホイルヘキスト社製 M-310 シリーズ、デュボン社製マイラー D シリーズ等のポリエチ
レンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。

【0228】

フィルム状のモールド基材 11 としては、二軸配向ポリエステルフィルムの一方の面に
、微粒子を含有する樹脂層を積層したものをを用いてもよい。ロール・ツー・ロールプロセ
スにより連続的に微細パターン 12 を製造する際の作業性、連続的に無機基板 21 に対しモ
ールドを貼合する際の作業性の向上、及び押圧工程時に発生するマイクロ・ナノバブルや
ミリメートルスケールのエアボイドの発生を抑制する観点から、微粒子の平均粒径は 0.
01 μm 以上であることが好ましい。パターンニングされたエネルギー線を照射し、パター
ニングされた積層体 20 を形成する場合の解像度を向上させる観点から、微粒子の平均粒
径は 5.0 μm 以下であることが好ましい。この効果を一層発揮する観点から、0.02
 μm ~ 4.0 μm であることがより好ましく、0.03 μm ~ 3.0 μm であることが特
に好ましい。

10

【0229】

微粒子の配合量は、例えば、樹脂層を構成するベース樹脂、微粒子の種類及び平均粒径
、所望の物性等に応じて適宜調整できる。微粒子としては、例えば、シリカ、カオリン、
タルク、アルミナ、リン酸カルシウム、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、
フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子、架橋高
分子粒子及びシュウ酸カルシウム等の有機粒子などを挙げることができる。特に、透明性
の観点から、シリカの粒子が好ましい。なお、微粒子はフィラーを含む。これらの微粒子
は単独で使用しても、2 種類以上を併用し使用してもよい。

20

【0230】

微粒子を含有する樹脂層を構成するベース樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂
、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂及びこれらの混合物、又は、これらの共重合物等
が挙げられる。ロール・ツー・ロールプロセスにより連続的に微細パターン 12 を製造する
際の作業性や、連続的に無機基板 21 に対しモールド 10 を貼合する際の作業性を向上さ
せ、凹凸構造の欠陥や、ミリスケールやセンチスケールといったマクロな欠陥を抑制する
観点から、樹脂層の厚みは、0.01 μm 以上であることが好ましい。パターンニングされ
たエネルギー線を照射し、パターンニングされた積層体 20 を形成する場合の解像度を向上
させる観点から、0.05 μm ~ 3.0 μm であることが好ましく、0.1 ~ 2.0 μm
であることがより好ましく、0.1 μm ~ 1.0 μm であることがさらに好ましい。

30

【0231】

二軸配向ポリエステルフィルムの一方の面に、樹脂層を積層する方法としては、特に制
限はなく、例えば、コーティング等が挙げられる。二軸配向ポリエステルフィルムを構成
するポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン
テレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ジカルボン酸類とジオール類と
を構成成分とする芳香族線状ポリエステル、脂肪族ジカルボン酸類とジオール類とを構成
成分とする脂肪族線状ポリエステル、これらの共重合体等のポリエステルなどから主とし
てなるポリエステル系樹脂などが挙げられる。これらは単独で使用しても、2 種類以上を
併用し使用してもよい。

40

【0232】

さらに、樹脂層が積層される二軸配向ポリエステルフィルムには、微粒子が含有されて
いてもよい。微粒子としては、例えば、樹脂層に含有される微粒子と同様のものが挙げら
れる。微粒子の含有量としては、モールド基材 11 の透明性を保つ観点から、0 ppm ~
80 ppm であることが好ましく、0 ppm ~ 60 ppm であることがより好ましく、0
ppm ~ 40 ppm であることが特に好ましい。

【0233】

上記二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法は、特に限定されず、例えば、二軸延伸
方法等を用いることができる。また、未延伸フィルム又は一軸延伸フィルムの一方向の面に

50

樹脂層を形成後、さらに延伸してモールド基材 11 としてもよい。二軸配向ポリエステルフィルムの厚みは、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。これらのモールド基材 11 としては、例えば、東洋紡績社製の A2100-16、A4100-25 等が挙げられる。

【0234】

なお、上記二軸配向ポリエステルフィルムの一方の面に、微粒子を含有する樹脂層を積層してなるモールド基材 11 を使用する場合は、接着性や転写耐久性の観点から、微粒子を含有する樹脂層面上に微細パターン 12 を形成することが好ましい。

【0235】

モールド基材 11 と微細パターン 12 との接着性を向上させるため、微細パターン 12 を設けるモールド基材 11 の一主面に、微細パターン 12 との化学結合や、浸透などの物理的結合のための易接着コーティング、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理、UV/オゾン処理、高エネルギー線照射処理、表面粗化処理、多孔質化処理などを施してもよい。

【0236】

微細パターン 12 は、第 n レジスト層 23 の充填性及び転写精度を向上する観点から、フッ素含有光硬化性樹脂の硬化物、メチル基含有光硬化性樹脂の硬化物又はフッ素及びメチル基含有光硬化性樹脂であることがより好ましい。

【0237】

<<レジスト積層体 30>>

図 34 は、本実施の形態に係るレジスト積層体 30 の断面模式図である。図 34 に示すように、レジスト積層体 30 においては、無機基板 21、第 1 から第 (n-1) レジスト層 22、及び第 n レジスト層 23 がこの順に積層され、且つ、第 n レジスト層 23 の表面に凹凸構造 23a が設けられている。レジスト積層体 30 のレジスト層の積層数 n は 1 以上の整数である。ここで、積層数 n が 1 の場合を単層レジストと呼び、積層数 n が 2 以上の場合を、多層レジストと呼ぶ。積層数 n は 1 以上の整数であれば特に限定されない。これは、上記説明した微細パターン 12 を具備するモールド 10 を使用することで、レジスト積層体 30 の凹凸構造 23a の残膜 RF を薄く且つ均等にすることができるとためである。特に、積層数 n が 2 以上 10 以下である場合、第 1 から第 (n-1) レジスト層 22 を、微細パターン 12 を第 n レジスト層 23 に押圧する際の緩衝層として機能させることができるため、上記説明した (A) 第 n レジスト層 23 の流出性、(B) 第 n レジスト層流に対するアンカーやピン止め、及び (C) 第 n レジスト層の流入性をより好適に進行させることができるため、好ましい。また、積層数 n が、2 以上 5 以下である場合、無機基板 21 の加工精度を向上させることができる。なお、積層数 n が 2 以上 3 以下であれば、無機基板 21 の加工性を向上させると共に、過剰なレジストの使用を抑制できるため、環境適合性が向上する。最も好ましくは、積層数 n は 2 である。

【0238】

<凹部底部位置 (S1)>

図 34 に示す記号 (S1) は、第 n レジスト層 23 の凹部 23b の底部の位置、すなわち凹部底部位置を意味する。なお、凹凸構造 23a の凹部 23b の底部の位置にバラつきがある場合には、凹部底部位置 (S1) は、各凹部 23b の底部の位置の面内平均の位置を意味する。平均数としては、10 点が好ましい。

【0239】

<界面位置 (S2)>

図 34 に示す記号 (S2) は、第 n レジスト層 23 と第 (n-1) レジスト層 22 との界面の位置、すなわち界面位置を意味する。当該界面の位置にバラつきがある場合には、界面位置 (S2) は、各界面の位置の面内平均の位置を意味する。平均数としては、10 点が好ましい。

【0240】

<界面位置 (S3)>

図 34 に示す記号 (S3) は、第 1 レジスト層 22 と無機基板 21 との界面の位置、す

なわち界面位置を意味する。当該界面の位置にバラつきがある場合には、界面位置（S3）は、各界面の位置の面内平均の位置を意味する。平均数としては、10点が好ましい。

【0241】

なお、上記凹部底部位置（S1）、界面位置（S2）及び界面位置（S3）は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光法を使用した断面観察より求めることができる。特に、上記凹部底部位置（S1）、界面位置（S2）及び界面位置（S3）は、同一試料且つ同一箇所に対する上記観察より求められる。観察方法は以下の通りである。まず、レジスト積層体30をサンプリングする。サンプリングされた試料片に対して上記観察を行う。観察においては、レジスト積層体30の面方向、すなわちレジスト積層体30の厚み方向に対して垂直方向に、100 μ mの領域を設定する。100 μ mの領域の中から、任意に5点を選び出し、凹部底部位置（S1）、界面位置（S2）及び界面位置（S3）を測定する。ここでは、サンプル点A、B、C、D及びEを選択したとする。まず、サンプル点Aにおいて、凹部底部位置（S1）、界面位置（S2）及び界面位置（S3）をそれぞれ10点測定し、これらの相加平均値を求める。サンプル点B、サンプル点C、サンプル点D及びサンプル点Eについても同様の操作を行い、相加平均値を求める。最後に、サンプル点A～Eによりそれぞれ得られた5つの相加平均値の平均（相加平均）を求める。この値により凹部底部位置（S1）、界面位置（S2）及び界面位置（S3）を定義する。

【0242】

<残膜厚>

図34における残膜RFの厚さ（残膜厚）は、凹部底部位置（S1）と界面位置（S2）との間の最短距離を意味する。

【0243】

残膜RFの膜厚は、後述する第1のエッチング工程における凹凸構造23aの形状安定性の観点から、高さHの1/3以下であることが好ましい。特に、1/5以下であれば後述する第1のエッチング工程における凹凸構造23aの形状変化が小さくなるため、無機基板21の加工精度が向上する。なお、最も好ましくは1/10以下である。また、残膜RFの膜厚の絶対値としては、100nm以下、より好ましくは50nm以下である。この場合、モールド10の微細パターン12の平均ピッチPaveによらず、良好な第1のエッチング工程を経ることができる。特に、30nm以下であることがより好ましく、10nm以下であることがさらに好ましい。最も好ましくは5nm以下である。残膜RFの膜厚が上記範囲を満たすことで、後述する第1のエッチング工程において該残膜RFを除去する際の凹凸構造23aの凸部23cの形状変化を小さくできる。単層レジストの場合、無機基板21の加工精度は、第1のエッチング工程の後に残る凹凸構造23aの凸部23cの形状により決定される。すなわち、残膜RFの膜厚が上記範囲を満たすことで、第1のエッチング工程を経た後の凸部23cの形状精度が向上するため、無機基板21の加工精度を向上させることができる。一方、多層レジストの場合、無機基板21の加工精度は、残膜を除去した後の第nレジスト層23の凸部23cの精度により決定される。すなわち、上記残膜RFの膜厚範囲を満たすことで、モールドの微細パターンの精度を反映させ、被処理体としての無機基板21をナノ加工することが可能となる。

【0244】

<膜厚（lr1）>

図34に示す記号（lr1）は、界面位置（S2）と界面位置（S3）との間の最短距離であって、第1から第（n-1）レジスト層22の膜厚と定義する。

【0245】

<比率（lr1/Pave）>

多層レジストの場合、積層体における第1から第（n-1）レジスト層22の膜厚（lr1）と微細パターン12の平均ピッチ（Pave）との比率（lr1/Pave）は、下記式（11）を満たすことが好ましい。この範囲を満たすことにより、第1から第（n-1）レジスト層22の膜厚を、微細パターン12の構造分解能に応じて選択できる。これに

より、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22を、モールド10の微細パターン12を第 n レジスト層23に押圧する際の微細パターン12の凸部頂部に対する応力集中緩和のための層として機能させることが可能となり、第 n レジスト層23の残膜厚を略均等にすることが可能となる。さらに、(4)後述するレジスト積層体30を用いた無機基板21の加工時における微細マスクパターン25の安定性及び加工精度が向上すると共に、無機基板21の加工精度が向上するため好ましい。

式(11)

$$0.01 \leq (l_{r1} / P_{ave}) \leq 5$$

【0246】

これらの効果をより発揮する観点から、比率 (l_{r1} / P_{ave}) は、 $(l_{r1} / P_{ave}) \leq 4$ を満たすことがより好ましく、 $(l_{r1} / P_{ave}) \leq 2.5$ を満たすことがさらに好ましい。一方で、無機基板21の加工深さを十分に確保する観点から、 $0.05 \leq (l_{r1} / P_{ave})$ を満たすことが好ましく、 $0.25 \leq (l_{r1} / P_{ave})$ を満たすことがより好ましく、 $0.5 \leq (l_{r1} / P_{ave})$ を満たすことが最も好ましい。

【0247】

尚、第1レジスト層と無機基板と、の間にハードマスク層が設けられる場合、ハードマスク層の膜厚を l_{hm} とした場合、 (l_{hm} / P) が0.01以上であることにより、第 n レジスト層23によるハードマスク層の加工精度が向上するため、無機基板21の加工精度が向上する。同様の観点から、第1レジスト層23がハードマスクの場合、比率 (l_{hm} / P) は、0.01以上1.0以下であることが好ましく、0.015以上0.8以下であることがより好ましく、0.02以上0.5以下であることが最も好ましい。

【0248】

なお、微細パターン12の平均ピッチ (P_{ave}) は、レジスト積層体30の凹凸構造23aの平均ピッチ (P_{ave}) と同様である。このため、上記説明した (l_{r1} / P_{ave}) については、レジスト積層体30の凹凸構造23aの平均ピッチを適用できる。レジスト積層体30の凹凸構造23aの平均ピッチは、上記凹部底部位置 $(S1)$ 、界面位置 $(S2)$ 及び界面位置 $(S3)$ を求める際に使用した試料片と同一であり、僅かに異なる箇所に対する観察より求める。算出方法は、以下の通りである。既に説明した凹部底部位置 $(S1)$ 、界面位置 $(S2)$ 及び界面位置 $(S3)$ を求める際に使用した試料片に対して、観察を行う。まず、既に説明した試料片の凹凸構造面に対して、走査型電子顕微鏡観察を行う。ここで、走査型電子顕微鏡の倍率を、少なくとも100個以上のドットが鮮明に映るまで拡大する。拡大された像内から100個のドットを選び出し、該100個のドットより任意に10個のドットを選択し、それぞれのドットに対してピッチ (P) を算出する。ここでは、ドットA1～ドットA10を選定したとする。ドットA1を選択し、ピッチ P_{A1} を求める。同様に、 $P_{A2} \sim P_{A10}$ を求め、これらの相加平均値、すなわち、 $(P_{A1} + P_{A2} + \dots + P_{A10}) / 10 = P_{ave}$ と定義する。なお、上述した平均ピッチ (P_{ave}) の定義は、凹凸構造23aがホール構造の場合は、上記平均ピッチ (P_{ave}) の説明に使用したドットをホールと読み替えることで定義できる。

【0249】

レジスト積層体30の第 n レジスト層23に凹凸構造23aを転写付与するために用いるモールドは、上記<<モールド10>>にて説明したモールド10である。上記説明したモールド10を使用することにより、第 n レジスト層23のモールド10の微細パターン12に対する充填性が良好となるため、残膜厚が薄く、且つ均等な凹凸構造23aを得ることができる。

【0250】

本実施の形態に係るレジスト積層体30の製造方法においては、上記<<モールド10>>にて説明した微細パターン12を具備するモールド10を使用することで、(1)押圧工程において第 n レジスト層23が微細パターン12に充填される際の第 n レジスト層23の流動性が向上して充填性が良好になると共に、微細パターン12の凸部12aに対する応力集中がより増すため、第 n レジスト層23の流動性が向上し残膜RFを薄くする効果が

得られる。さらに、(2) モールド10を剥離する際の凹凸構造23aの凸部底部外縁部に加わる剥離時の解放エネルギーを小さくできるため、凹凸構造23aの折れや脱落などによる破損を抑制できる。

【0251】

特に、以下に説明する、モールド10の微細パタン12の凹部体積(V_{cm})と第nレジスト層23の体積(V_{r2})と、の関係を満たすことで、凹凸構造23aの残膜RFを薄くすると共に、その均等性をより向上させることが可能となる。

【0252】

<凹部体積(V_{cm})>

図35は、本実施の形態に係るレジスト積層体の微細パタンにおける単位面積(S_{cm})及び凹部体積(V_{cm})の関係を示す説明図である。図35Aにおいては、微細パタン12の上面を模式的に示し、図35Bにおいては、微細パタン12の断面を模式的に示している。凹部体積(V_{cm})は、図35A及び図35Bに示すように、単位面積(S_{cm})の領域下に存在する微細パタン12の凹部体積として定義される。この単位面積(S_{cm})を微細パタン12の主面方向に垂直に降下させたときに、単位面積(S_{cm})が、微細パタン12の頂部と交わってから底部と交わり終わるまでに通過した微細パタン12の凹部12b体積が凹部体積(V_{cm})である。なお、図35における微細パタンの配列や形状は、凹部体積(V_{cm})の定義には影響を与えず、凹凸構造の配列や形状は後述する形状を採用することができる。

【0253】

例えば、図36A及び図36Bに示すように、開口形状が円形であり開口径(ϕ)430nm、x軸方向のピッチ(P_x)398nm、y軸方向のピッチ(P_y)460nm、深さ(高さ)460nmの先端の丸まった円柱状凹部が六方配列で並んだ微細パタン12の場合、単位面積(S_{cm})を六角形の単位格子として図36A及び図36Bのように設定すると、単位面積(S_{cm})及び凹部体積(V_{cm})の値はそれぞれ独立に決定され、(V_{cm}/S_{cm})=364と算出される。なお、1つの先端の丸まった円柱状凹部の体積は、1つの円柱状凹部の体積の8割と定義した。

【0254】

同様に、例えば、開口形状が円形であり開口径(ϕ)180nm、x軸方向のピッチ(P_x)173nm、y軸方向のピッチ(P_y)200nm、深さ(高さ)200nmの先端の丸まった円柱状凹部が六方配列で並んだ微細パタン12においても、単位面積(S_{cm})及び凹部体積(V_{cm})の値はそれぞれ独立に決定され、(V_{cm}/S_{cm})=163と算出される。なお、1つの先端の丸まった円柱状凹部の体積は、1つの円柱状凹部の体積の8割と定義した。

【0255】

同様に、例えば、開口形状が円形であり開口径(ϕ)680nm、x軸方向のピッチ606nm、y軸方向のピッチ700nm、深さ(高さ)700nmの先端の丸まった円柱状凹部が六方配列で並んだ凹凸構造に対しても、単位面積(S_{cm})及び凹部体積(V_{cm})の値はそれぞれ独立に決定され、(V_{cm}/S_{cm})=599と算出される。なお、1つの先端の丸まった円柱状凹部の体積は、1つの円柱状凹部の体積の8割と定義した。

【0256】

<単位面積(S_{cr2})>

図37は、本実施の形態に係るレジスト積層体における第nレジスト層と単位面積(S_{cr2})との関係を示す説明図である。図37Aにおいては、第nレジスト層23の上面を模式的に示しており、図37Bにおいては、第nレジスト層23の断面を模式的に示している。図37A及び図37Bに示すように、単位面積(S_{cr2})とは、レジスト積層体30における無機基板21の一主面に平行な面内における第nレジスト層23の上部に配置され、無機基板21の一主面と平行な面における単位面積(S_{cm})と同一の面積である。この単位面積(S_{cr2})は、第nレジスト層23の上部に配置され、且つ、無機基板21の一主面と平行な面を形成する。

【0257】

<体積 (V_{r2}) >

また、図37A及び図37Bに示すように、体積 (V_{r2}) とは、レジスト積層体30における単位面積 (S_{cr2}) の領域下に存在する第nレジスト層23の体積と定義される。この体積 (V_{r2}) とは、単位面積 (S_{cr2}) を無機基板21の主面に対して垂直に降下させたときに、単位面積 (S_{cr2}) が、第nレジスト層23の表面と交わってから第(n-1)レジスト層22と第nレジスト層23との界面と交わるまでに通過した第nレジスト層23の領域の体積である。

【0258】

<比率 (V_{r2}/V_{cm}) >

10

モールド10の微細パターン12における凹部体積 (V_{cm}) と第nレジスト層23の体積 (V_{r2}) との比率 (V_{r2}/V_{cm}) は、 $0.1 \leq (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.5$ を満たすことが好ましい。 $0.1 \leq (V_{r2}/V_{cm})$ を満たすことにより、詳細については後述する押圧工程における貼り合わせ時のマイクロ・ナノバブルやマクロな気泡抱き込みを抑制できるため好ましい。また、 $(V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.5$ を満たすことにより、モールド10の微細パターン12への第nレジスト層23の充填性が向上するため好ましい。

【0259】

これらの効果をより発揮すると共に、凹凸構造23aの残膜厚を小さくするために、下記式(14)を満たすことが好ましく、 $0.6 \leq (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.3$ を満たすことより好ましく、 $0.8 \leq (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.3$ を満たすことが最も好ましい。

20

式(14)

$$0.5 \leq (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.4$$

【0260】

また、残膜厚を薄くする観点から、微細パターン12を構成する材料のヤング率(縦弾性率)は、第nレジスト層23のヤング率(縦弾性率)よりも大きいことが好ましい。特に、微細パターン12を構成する材料のヤング率(縦弾性率)を Y_{12} とし、第nレジスト層23のヤング率(縦弾性率)を Y_{23} とした場合に、 $Y_{12} \geq 1.1 Y_{23}$ であることが好ましく、 $Y_{12} \geq 1.3 Y_{23}$ であることがより好ましく、 $Y_{12} \geq 1.5 Y_{23}$ であることが最も好ましい。

【0261】

30

ただし、既に説明した微細パターン12上に金属層又は離型層を設けた場合、上記の Y_{12} と Y_{23} の関係は、 $Y_{12} \geq 0.8 Y_{23}$ を満たしてもよい。特に、 $Y_{12} \geq 1.0 Y_{23}$ であるとより好ましく、 $Y_{12} \geq 1.2 Y_{23}$ であると最も好ましい。

【0262】

なお、微細パターン12を構成する材料のヤング率は、以下のいずれかの方法により測定される。(1) 石英やSUS基材上に成膜した微細パターン12原料を安定化したものに対して測定する。例えば、微細パターン12原料が光硬化性(或いは、熱硬化性)である場合、微細パターン12の原料を光硬化(或いは、熱硬化)させたのちの薄膜に対して測定する。この場合、ヤング率の測定は、微細パターン12原料の硬化物よりなる薄膜に対するナノインデンテーション法や表面弾性波(SAW)法により測定できる。(2) 安定化後の微細パターン12の原料が自立できる、バルク薄膜を準備する。得られた微細パターン12の原料の硬化物からなるバルク薄膜に対して引っ張り試験法(JIS G0567J)を適用することで測定できる。

40

【0263】

続いて、レジスト積層体30を作製するためのナノインプリント法について説明する。このナノインプリント法は、押圧工程と離型工程とをこの順に含む。

【0264】

<押圧工程>

押圧工程においては、第nレジスト層23の微細パターン12の凹部12b内部への充填と第nレジスト層23の残膜RFの薄肉とを行う。第nレジスト層23の充填性・残膜R

50

Fの薄肉化は、上述した<<モールド10>>に記載の微細パターン12を具備するモールド10を使用することで、既に説明した効果から実現できる。このため、押圧工程については、第nレジスト層23の充填性及び残膜RFの薄肉化を実現できるものであれば特に制限はない。

【0265】

押圧工程における押圧力は、第1から第(n-1)レジスト層22、第nレジスト層23、及び微細パターン12の材質等により適宜選定できる。押圧工程における押圧力は、残膜RFの膜厚を薄くする観点から、概ね0.01MPa以上であることが好ましく、0.03MPa以上であることがより好ましい。一方、過大な設備化を抑制すること、及び、モールド10の繰り返し使用を可能とする観点から、押圧工程における押圧力は、20MPa以下であることが好ましく、10MPa以下であることがより好ましい。さらに、上記効果をより発揮する観点から、押圧工程における押圧力は、5MPa以下であることが好ましく、1.5MPa以下であることがより好ましく、1MPa以下であることがさらに好ましい。

【0266】

なお、モールド10として<<モールド10>>にて説明した樹脂モールドを使用する場合、押圧工程における押圧力は上記範囲の中で、モールド10の微細パターン12が弾性変形を生じる値であってもよい。このような場合、押圧工程により、まず、第nレジスト層23の流動が生じる。残膜RFが薄くなるに伴い、第nレジスト層23の運動性は束縛されるため、第nレジスト層23の硬さ（例えば、ヤング率）はバルクに比べ大きくなり、第nレジスト層23の流動性が低下する。第nレジスト層23よりも微細パターン12の変形抵抗が小さくなった場合、微細パターン12は変形する。微細パターン12が変形することにより、第nレジスト層23の新たな流動経路が生まれると共に、第nレジスト層23に対する応力集中点が変化する。このような原理から、モールド10として樹脂モールドを使用し、樹脂モールドの弾性変形を利用することで、残膜RFを容易に薄くすることが可能となる。さらに、このような場合、離型工程に対し、弾性変形したモールド10の微細パターン12の復元力を利用できると共に、弾性変形によりレジスト積層体30の面内方向に部分的に膨らんだ微細パターン12が元に戻ることに伴って生じる空隙を利用することもできるため、第nレジスト層23の凹凸構造の転写精度を向上させることもできる。

【0267】

また、押圧工程は、第nレジスト層23を加熱した状態にて行ってもよい。例えば、25℃における粘度が概ね1000mPa・sより大きな材料を、第nレジスト層23として使用する場合には、加熱を行うことが好ましい。この場合の加熱温度は、モールド10や第nレジスト層材料の選択幅が広がる観点から、200℃以下であることが好ましい。過大な設備化の抑制及びスループット性向上の観点から、加熱温度は、150℃以下であることがより好ましい。加熱方法は、レジスト積層体30をホットプレート上に配置する方法であってもよいし、レジスト積層体30に対しマイクロ波或いは赤外線（IR）を照射する方法であってもよいし、押圧工程を行う系全体を加熱雰囲気に入れる方法でもよいし、モールド10のみを加熱する方法でもよいし、モールド10及び無機基板21の両方を加熱する方法でもよい。

【0268】

一方、25℃における粘度が概ね1000mPa・sより小さい材料を、第nレジスト層23として使用する場合には、加熱を行わずに押圧してもよい。この場合の温度は、環境雰囲気によるため限定されないが、概ね10℃以上40℃以下である。

【0269】

また、押圧工程において、モールド10の微細パターン12と第nレジスト層23とを貼合した後に、加熱工程を加えてもよい。特に第nレジスト層23に含まれるメタロキサン結合部位に未反応縮合部位が含まれる場合、押圧状態にて加熱処理を行うことにより、縮合が促進されて転写精度が向上するため好ましい。この場合の加熱は、ホットプレート上に配置する方法でもよいし、マイクロ波或いは赤外線（IR）を照射する方法であっても

よいし、系全体を加熱雰囲気に入れる方法でもよいし、モールド10のみを加熱する方法でもよいし、モールド10と無機基板21の両方を加熱する方法でもよい。加熱温度は、概ね25℃以上200℃以下が好ましく、25℃以上150℃以下であるとより好ましい。

【0270】

加熱工程は、押圧工程にて押圧力が第nレジスト層23に加わっている間に行うことが好ましい。より具体的には、押圧工程においてモールドの微細パターン12を第nレジスト層23に押圧し、圧力(P_{ress})を維持し、その後圧力(P_{ress})を解放し、離型工程へと移る。加熱工程は少なくとも、圧力(P_{ress})を維持している状態における加熱を含むことが好ましい。圧力(P_{ress})を維持した状態とは、圧力(P_{ress})に対して±50%の圧力変動を含む。特に、±20%におさめると残膜厚の均等性が向上するため好ましい。より好ましくは、±5%である。

10

【0271】

さらに、残膜RFの膜厚を薄く均等にするために、図38に示すようにモールド10におけるモールド基材11の表面上(図38A参照)又はレジスト積層体30における無機基板21の表面上(図38B参照)に弾性体27、28を設けてもよい。なお、弾性体27は、モールド10が微細パターン12からのみ構成される場合、微細パターン12とは反対側の面上に設けられる。これらの弾性体27、28を設けることにより、モールド10の微細パターン12の凸部頂部にかかる応力が略均等化される結果、残膜RFを略均一にすることが可能となる。なお、これらの弾性体27、28は、図38Cに示すように、モールド10におけるモールド基材11の表面上及びレジスト積層体30における無機基板21表面上の両方に設けてもよい。

20

【0272】

弾性体27、28としては、公知市販のゴム板、樹脂板、又はフィルムなどを使用できる。これらの中でも、弾性体のヤング率(縦弾性率)は、残膜RFを小さくかつ略均等にできる観点から、1MPa以上100MPa以下であることが好ましく、4MPa以上50MPa以下であることがより好ましい。また、同様の効果が得られる観点から、弾性体27、28の厚さは、0.5mm以上10cm以下であることが好ましく、1mm以上8cm以上であることがより好ましく、5mm以上10cm以下であることがさらに好ましい。

30

【0273】

また、圧縮空気や圧縮ガス等を弾性体27、28として用いることもできる。特に圧縮空気や圧縮ガスを使用する場合には、図38Aに示すように、モールド10におけるモールド基材11の表面上から加圧することが好ましい。

【0274】

貼合時の微細パターン12の凹部12b内部への環境雰囲気のミクロな巻き込みは、第nレジスト層23の転写不良に直結する。ここで、ミクロな巻き込みとは、微細パターン12の凹部1つから数十個程度のスケールの気泡の巻き込みのことであり、マイクロ・ナノバブルと呼ばれる。また、貼合時の微細パターン12と第nレジスト層23との間に形成されるミリメートルスケールの気泡のマクロな巻き込みは、一般的にエアボイドと呼ばれ、大きな欠陥となる。そのため、モールド10の微細パターン12と第nレジスト層23とを貼合する際には、以下に示すいずれかの方法、又はそれらの複合方法を用いることが好ましい。

40

【0275】

(1)モールド10の微細パターン12と第nレジスト層23との貼り合わせを減圧(真空を含む)下で行う方法が挙げられる。この減圧により、第nレジスト層23の転写精度を向上させることができる。

【0276】

(2)モールド10の微細パターン12と第nレジスト層23との貼り合わせを圧縮性ガス雰囲気下で行う方法が挙げられる。圧縮性ガスとしては、二酸化炭素やペンタフルオロ

50

プロパンガス等が挙げられる。この場合には、モールド10の貼合時に、モールド10及び積層体20全体を圧縮性ガス下に配置してもよく、第nレジスト層23の表面上に圧縮性ガスを吹き付けた状態で貼合してもよい。圧縮性ガスは、加わる圧縮力に応じ、気体から液体へと状態が変化する材料である。すなわち、圧縮性ガスを使用することで、貼合時に加わる圧力が所定値を超えた場合、エアボイドを形成する予定だった部位の圧縮性ガスは液化する。気体から液体への変化は急激な体積収縮を意味するため、エアボイドが見かけ上消失することとなる。以上から、圧縮性ガスを使用する場合、圧縮性ガスの液化圧力以上の貼合圧力をもって貼合すると好ましい。

【0277】

図39は、本実施の形態に係るレジスト積層体における微細パターンと第nレジスト層との貼合方法を説明するための断面模式図である。なお、図39においては、モールド10を簡略化して微細パターン12のみの形状を模式的に示している。また、第nレジスト層23は、モールド10側の表面に凹凸構造23aが設けられ、この凹凸構造23a形成面の反対面には第1から第(n-1)レジスト層22及び無機基板21が順次積層されているものとする。

【0278】

図39Aに示す貼合方法は、モールド10の微細パターン12における一端部を第nレジスト層23に接触させ、接触面積を徐々に増加させる貼合方法である。この場合、平行平板型のモールド10を用いた場合に比べ、環境雰囲気気の逃げ道が作られるため、環境雰囲気気の抱き込みが減少する。

【0279】

図39Bに示す貼合方法は、モールド10の中央付近を下に凸の形状に変形させて、この凸部の中心を第nレジスト層23に接触させ、徐々に変形を元に戻していく貼合方法である。この場合、平行平板型のモールド10を用いた場合に比べ、環境雰囲気気の逃げ道が作られるため、環境雰囲気気の抱き込みが減少する。特に、モールド10がフレキシブルモールドの場合に有効である。

【0280】

図39Cに示す貼合方法は、モールド10を湾曲させると共に、モールド10の一端部を第nレジスト層23に接触させ、ラミネートの要領で貼合する貼合方法である。この場合、平行平板型のモールド10を用いた場合に比べ、環境雰囲気気の逃げ道が作られるため、環境雰囲気気の抱き込みが減少する。特に、モールド10がフレキシブルモールドの場合に有効である。

【0281】

上記貼合方法においては、ラミネーターを使用できる。ラミネーターとしては、モールド10の微細パターン12とは反対側の面上部に1組のラミネートロールを用いる1段式ラミネーター、2組以上のラミネートロールを用いる多段式ラミネーター、及びラミネートする部分を容器で密閉した上で真空ポンプによって減圧あるいは真空にする真空ラミネーター等が使用される。

【0282】

これらの中でも、ラミネート時のエアの混入を抑制する観点から、真空ラミネーターを使用することが好ましい。ラミネート速度は0.1[m/分]以上6[m/分]以下であることが好ましい。圧力はラミネートロールの単位長さ当たりの圧力として、0.01[MPa/cm]以上1[MPa/cm]以下が好ましく、0.1[MPa/cm]以上1[MPa/cm]以下が好ましく、0.2[MPa/cm]以上0.5[MPa/cm]以下がより好ましい。なお、ラミネートロールに温度を加える場合は、200℃以下であることが好ましい。

【0283】

押圧工程においては、モールド10の微細パターン12を第nレジスト層23に押圧した状態で詳細については後述するエネルギー線照射工程を行うことにより、残膜RFの膜厚が薄く、残膜RFの膜厚の均一性を確保できるため好ましい。より具体的には、押圧工程

においてモールド10の微細パタン12を第nレジスト層23に押圧し、所定の圧力（ P_{ress} ）で所定時間（ T_{press} ）押圧する。その後、圧力（ P_{ress} ）を維持した状態でエネルギー線を照射する。なお、圧力（ P_{ress} ）を維持した状態とは、圧力（ P_{ress} ）に対して $\pm 50\%$ の圧力変動を含む。特に、 $\pm 20\%$ におさめると残膜厚の均一性が向上するため好ましい。より好ましくは、 $\pm 5\%$ である。また、時間（ T_{press} ）としては、概ね20秒以上10分以下であると好ましい。

【0284】

さらに、押圧した状態、且つ、低酸素雰囲気下でエネルギー線照射工程を行うことにより、上記効果をより一層発揮できるため好ましい。この場合の低酸素雰囲気下としては、例えば、減圧（真空）条件下、圧縮性ガス環境下、又はArやN₂に代表される不活性ガス環境下が挙げられる。

10

【0285】

以上説明したように、本実施の形態に係るレジスト積層体は、モールド10による微細パタン12の第nレジスト層23への凹凸構造23aの転写が、減圧下、真空下、不活性ガス環境下又は圧縮性ガス環境下にて行われ、転写時のモールド10又は無機基板21の温度が200℃以下であり、且つ、押圧力が5MPa以下であることが好ましい。

【0286】

この場合には、第nレジスト層23のモールド10の微細パタン12の凹部12bの内部への充填性が良好となるため、インプリント法におけるスループット性の改善及び過大な設備化を抑制できる。さらに、（2）モールド10の微細パタン12の劣化を抑制することから、第nレジスト層23の凹凸構造23aの転写精度を向上させると共に、モールド10を繰り返し使用することも可能となる。

20

【0287】

<離型工程>

離型工程は、残膜RFを薄くしている場合、剥離時の応力が残膜RFに集中するため、第nレジスト層23の第（n-1）レジスト層22からの剥離などの離型不良を生じる場合がある。このような問題は、上述した<<モールド10>>に記載の微細パタン12を使用することや、第1から第（n-1）レジスト層22及び第nレジスト層23の組成最適化の他により解決可能である。このため、離型工程の機構は特に限定されない。以下に説明する離型の方法によっても対応可能であり、モールドの剥離速度を向上させることができる。

30

【0288】

離型工程において、微細パタン12と第nレジスト層23との熱膨張率差を利用することで、離型時に加わる応力を低減することが可能である。熱膨張率差を生み出す環境雰囲気は、微細パタン12の素材及び第nレジスト層23の組成により異なるため、特に限定されない。離型における熱膨張率差を生み出す環境雰囲気としては、例えば、冷却水、冷媒、液体窒素などにより冷却した状態や、40℃～200℃程度の温度で加温した状態が挙げられる。

【0289】

なお、冷却した状態及び加温した状態とは、少なくとも無機基板21を冷却又は加温することと定義する。冷却及び加温の方法としては、例えば、無機基板21を配置する土台に冷却機構又は加温機構を付帯する方法が挙げられる。なお、モールド10／第nレジスト層23／第1から第（n-1）レジスト層22／無機基板21から構成される積層体（以下、「モールド積層体」ともいう）全体を冷却又は加温してもよい。この場合、離型工程自体を冷却雰囲気又は加温雰囲気にて行うことが挙げられる。また、冷却に関しては、液体窒素等一旦モールド積層体を浸漬させた後に離型工程を行うことも含める。また、加温は赤外線を照射する方法を用いてもよい。特に、加温条件下の剥離は、微細パタン12の表面にフッ素成分が存在する場合に有効である。

40

【0290】

また、離型工程において、モールド10と、第nレジスト層23、第1から第（n-1

50

レジスト層 22 及び無機基板 21 と、の溶解度差を利用することで、モールド 10 を除去する際に加わる第 n レジスト層 23 への応力を小さくできる。換言すれば、モールド積層体のモールド 10 に所定の溶液を作用させ、溶解させることで、離型工程を行うことができる。ここで、溶解には膨潤剥離も含めるものとする。このような溶解（膨潤）剥離を利用しモールド 10 を除去することで、レジスト層 23 への離型応力を極小化できるため、離型時に生じる欠陥を抑制できる。

【0291】

図 40 は、本実施の形態に係るレジスト積層体における微細パタンの第 n レジスト層からの離型方法を説明するための断面模式図である。なお、図 40 においては、図 40 と同様にモールド 10 を簡略化して示し、第 n レジスト層 23 の構成も省略して示している。

10

【0292】

図 40 A に示す離型方法は、モールド 10 の微細パタン 12 の一端部から剥離を開始し、接触面積を徐々に減少させる離型方法である。この場合、平行平板型のモールドを用いた場合に比べ、第 (n-1) レジスト層 22 及び第 n レジスト層 23 の界面への力が減少するため、離型性が向上する。

【0293】

図 40 B に示す離型方法は、モールド 10 の中央付近を下に凸の形状に変形させた状態で離型を開始して、変形程度を増加させていく離型方法である。この場合、平行平板型のモールドを用いた場合に比べ、第 (n-1) レジスト層 22 及び第 n レジスト層 23 の界面への力が減少するため、離型性が向上する。

20

【0294】

図 40 C に示す離型方法は、モールド 10 を湾曲させると共に、モールド 10 の一端部から第 n レジスト層 23 の剥離を開始し、接触面積を徐々に減少させる離型方法である。この場合、平行平板型のモールドを用いた場合に比べ、第 (n-1) レジスト層 22 及び第 n レジスト層 23 の界面への力が減少するため、離型性が向上する。特に、モールド 10 がフレキシブルモールドの場合に有効である。

【0295】

上記図 40 A ~ 図 40 C に示したモールドの剥離方法においては、図 41 に示す剥離角度 θ を 90 度以下にすることが好ましい。図 41 は、本実施の形態に係るレジスト積層体における微細パタンの第 n レジスト層からの剥離角度を説明するための断面模式図である。剥離角度 θ は、剥離時におけるモールド 10 の微細パタン 12 とは反対側の面と無機基板 21 の主面との角度として表される。この剥離角度 θ を 90 度以下にすることにより、モールド 10 を剥離する際に加わる第 n レジスト層 23 の凸部底部外縁部（図 41 中点 P にて示される位置）に加わる剥離エネルギーを減少させることができる。

30

【0296】

すなわち、モールド 10 を剥離する際に加わる第 n レジスト層 23 の凸部底部への負荷を減らすことが可能となり、転写精度高く且つ迅速に凹凸構造 23 a を転写することが可能となる。このような観点から剥離角度 θ としては、80 度以下であることが好ましく、60 度以下であることがより好ましく、45 度以下であることが最も好ましい。

【0297】

40

一方で、剥離角度 θ は 0 度超であることが好ましい。剥離角度 θ が 0 度の場合とは、モールド 10 の主面と第 n レジスト層 23 の主面とが平行な状態を維持したままモールド 10 を剥離することを意味する。このような場合、モールド 10 の微細パタン 12 の深さ (H) に起因する摩擦エネルギーが、第 n レジスト層 23 に加わることで転写精度が低下する。さらに、剥離角度 θ が 0 度の場合、第 n レジスト層 23 に接するモールド 10 の微細パタン 12 の凹部 12 b 又は凸部 12 a の密度 $\times$ 第 n レジスト層 23 の平面積に、各微細パタン 12 に起因する摩擦エネルギーを乗じた値である剥離エネルギーが増大する。すなわち、剥離に係る力としては大きくなる。このような過大な剥離力をもって剥離する場合、剥離力の不均一性の問題から、大きな剥離力が部分的に集中し、凹凸構造 23 a の凸部が折れて脱落し、凹凸構造 23 a の破損を招くこととなる。このよう観点から、剥離

50

角度 θ は3度以上であることが好ましく、5度以上であることがより好ましい。

【0298】

押圧工程時に減圧していた場合には、離型工程においても減圧を維持してよいが、圧力を解放した状態で離型することが、転写精度の観点から好ましい。

【0299】

次に、第 n レジスト層23が光重合性物質を含むレジスト積層体30の製造方法についてより詳細に説明する。

【0300】

本発明においては、ナノインプリント法では、上述した押圧工程と離型工程との間に、エネルギー線照射工程を加えてもよい。

10

【0301】

<エネルギー線照射工程>

積層体20における第 n レジスト層23とモールド10における微細パターン12とを貼り合わせた後に、エネルギー線を照射することにより、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23の安定性を向上させると共に、第 $(n-1)$ レジスト層22と第 n レジスト層23との界面密着力を大幅に向上させることができる。このエネルギー線の照射は、特に、第 $(n-1)$ レジスト層22と第 n レジスト層23との界面に、化学反応に基づく化学結合が生じる場合及び、 n 層のレジスト層のうちいずれかの層にエネルギー線硬化性物質を含む場合に有効である。特に、第 n レジスト層23にエネルギー線硬化性物質が含まれる場合に有効である。

20

【0302】

第 n レジスト層23をモールド10から良好に剥離して転写精度の高い凹凸構造23aを得るには、モールド10の微細パターン12と第 n レジスト層23との剥離性、第 n レジスト層23と第 $(n-1)$ レジスト層22との密着性、及び第1レジスト層22と無機基板21との密着性が重要である。このように密着性を向上して転写精度を向上するためには、第 $(n-1)$ レジスト層22と第 n レジスト層23の界面に化学結合を形成することが有効である。

【0303】

エネルギー線の種類は、第1から第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23の組成により適宜選択できるため、特に限定されない。エネルギー線の種類としては、例えば、X線、紫外光線、可視光線、赤外光線等が挙げられる。これらの中でも、紫外光線を用いることにより、第 n レジスト層23と第 $(n-1)$ レジスト層22との密着力を向上しやすい。紫外光線としては、特に、250nm～450nmの波長域の紫外光線が好ましい。

30

【0304】

エネルギー線の線源としては、例えば、各種の放電灯、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ発光素子、及びレーザを用いることができる。レーザとしては、例えば、紫外光LED、Arガスレーザ、エキシマレーザ、半導体レーザなどを用いることができる。

【0305】

また、エネルギー線を照射し始めてから照射し終わるまでの積算光量は、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の範囲であることが好ましい。積算光量が、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であれば、エネルギー線照射による化学反応進行度が大きくなり、第 n レジスト層23の安定化と第 n レジスト層23及び第 $(n-1)$ レジスト層22の密着性を向上させることができる。また、積算光量が、 $5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であれば、エネルギー線照射に係る発熱やモールド10の劣化、モールド10の微細パターン12表面に形成した離型層（低表面エネルギー層）の劣化を低減することが可能となる。

40

【0306】

特に、モールド10の微細パターン12の平均ピッチ(Pave)が小さく、アスペクト比が大きくなった場合においても良好な転写精度を得る観点から、積算光量が800mJ

50

／ cm^2 以上であることが好ましく、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。また、環境対応性を図り、モールド10の劣化に起因する転写不良を抑制する観点から、積算光量が $4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

【0307】

また、エネルギー線の照射においては、複数の線源を使用し照射を行ってもよい。これにより、上述した積算光量の範囲を満たしやすくなり転写精度を向上させることができる。さらに、2以上の線源において、波長帯域の異なる線源を含むことにより、第nレジスト層23の安定化と第nレジスト層23及び第(n-1)レジスト層22の密着性とを一層向上させることができる。複数の線源を用いる照射方法としては、例えば、紫外線LEDを2台使用し、1台目の主波長を λ_x とし、2台目の主波長を $\lambda_y\text{nm}$ にする($\lambda_x \neq \lambda_y$ 、 $\lambda_x = 365$ 、 385 、 395 、 405nm 等、 $\lambda_y = 365$ 、 385 、 395 、 405nm 等)方法や、発光スペクトルのシャープな紫外線LEDと広帯域の波長成分を含むメタルハライド光源や高圧水銀灯光源を併用する方法が挙げられる。

10

【0308】

また、エネルギー線は、モールド10側と無機基板21側の両方、又はいずれか一方から照射することが好ましい。特に、モールド10又は無機基板21がエネルギー線吸収体である場合は、エネルギー線を透過する媒体側から、エネルギー線を照射することが好ましい。

20

【0309】

上述した説明したレジスト積層体30の製造方法においては、第nレジスト層23が光重合性(ラジカル重合系)物質を含み、且つ、 $1.0 < (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.5$ を満たす範囲においては、特に、モールド積層体24の第nレジスト層23に対するエネルギー線照射工程を得ると好ましい。なお、押圧工程の押圧・貼合方法、エネルギー線照射工程におけるエネルギー線の種類、光量等、離型工程における剥離方法等は上述したものを採用できる。特に、押圧した状態にて、且つ、低酸素雰囲気下にてエネルギー線を照射すると好ましい。

【0310】

すなわち、第nレジスト層23が光重合性物質を含み、且つ、 $1.0 < (V_{r2}/V_{cm}) \leq 1.5$ を満たす場合、エネルギー線照射工程を経ると、第nレジスト層23の硬化が十分となり、第nレジスト層23の転写精度が向上する。これは、第nレジスト層23の凹凸構造23aの形状安定性が高まることと、薄い残膜RFが第(n-1)レジスト層22から剥離することを抑制することによる。特に、モールド積層体24の押圧状態を維持した状態にて、且つ低酸素雰囲気下にてエネルギー線を照射すると、残膜RFをより薄く、且つ、略均等にする効果を奏するため好ましい。

30

【0311】

さらに、押圧工程を低酸素雰囲気下にて行くと、第nレジスト層23の硬化阻害の抑制により転写精度がより向上するため好ましい。以上説明した低酸素雰囲気下は、第nレジスト層23に含まれる光重合性物質の種類により適宜選択できる。光重合性物質にエネルギー線を照射した際の、光重合性基の反応率が50%以上になるような環境雰囲気であると好ましい。

40

【0312】

特に、第nレジスト層23中に多くの光重合性基を含むことが可能となり、転写精度及び転写速度を向上させる観点から、光重合性基の反応率が75%以上となるような環境雰囲気が好ましく、80%以上になるような環境雰囲気がより好ましく、90%以上の環境雰囲気が最も好ましい。このような反応雰囲気は、例えば、真空引き(減圧)や、 N_2 ガスやArガスに代表される不活性ガスの導入、ペンタフルオロプロパンや二酸化炭素に代表される圧縮性ガスの導入等で作製可能である。この場合、モールド及び積層体すべてを低酸素雰囲気下に配置し、貼合及び押圧をしてもよく、貼合段階にて、第nレジスト層2

50

3の表面に低酸素雰囲気吹き付け形式であってもよい。

【0313】

以上説明した第nレジスト層23が光重合性（ラジカル重合系）物質を含み、且つ $0 < (Vr2/Vcm) \leq 1.5$ を満たす範囲においては、残膜RFの膜厚に対して十分高い第nレジスト層23の凹凸構造23aのアスペクト比を実現する観点から、 $1.0 < (Vr2/Vcm) \leq 1.4$ であることが好ましく、 $1.0 < (Vr2/Vcm) \leq 1.3$ であることがより好ましい。

【0314】

また、上述したレジスト積層体30の製造方法において、第nレジスト層23が光重合性（ラジカル重合系）物質を含み、且つ、 $0.1 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$ を満たす範囲においては、特に、無機基板21上に設けられた第1から第(n-1)レジスト層22の表面に成膜された第nレジスト層23に対して、モールド10の微細パターン12を、低酸素雰囲気下にて押圧することが好ましい。なお、エネルギー線照射方法や光源、照射量等は上述した範囲を満たし、特に、押圧した状態にて、且つ、低酸素雰囲気下にてエネルギー線を照射すると好ましい。

【0315】

すなわち、第nレジスト層23が光重合性物質を含み、且つ、 $0.1 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$ を満たす場合、低酸素雰囲気下において、第nレジスト層23表面にモールド10の微細パターン12を押圧してモールド積層体24とすると、第nレジスト層23の硬化が十分となり、第nレジスト層23の転写精度が向上する。これは、第nレジスト層23の凹凸構造23aの形状安定性が高まることと、薄い残膜RFが第(n-1)レジスト層22から剥離することを抑制することによる。特に、モールド積層体の押圧状態を維持した状態にて、且つ低酸素雰囲気下にてエネルギー線を照射すると、残膜RFをより薄い且つ均等にする効果を奏するため好ましい。

【0316】

以上説明した第nレジスト層23が光重合性（ラジカル重合系）物質を含み、且つ $0.1 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$ を満たす範囲においては、第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12への充填性をより向上させ、残膜RFの膜厚に対して十分高い第nレジスト層23の凹凸構造高さを実現するために、 $0.5 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$ であると好ましく、 $0.6 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$ であることがより好ましく、 $0.8 \leq (Vr2/Vcm) \leq 1$ であると最も好ましい。

【0317】

本発明においては、ナノインプリント法では、上述した押圧工程、エネルギー線照射工程及び離型工程をこの順に含むことに加え、エネルギー線照射工程と離型工程との間に加熱工程を加えてもよい。また、離型工程の後に、後処理工程を加えてもよい。

【0318】

<加熱工程>

エネルギー線照射後に、モールド積層体全体を加熱することで、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23の組成にもよるが、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23の安定性が向上し、離型工程時の転写不良を減少させる効果が得られる。より詳細には、離型工程時の(D)凹凸構造23aの凸部に加わるモーメントエネルギー、(E)凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる集中応力、そして(F)残膜RFに加わる剥離エネルギーに対する凹凸構造23aの耐性を向上させることができる。加熱温度は、概ね40℃～200℃の範囲で、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23のガラス転移点(Tg)よりも低い温度が好ましい。また、加熱時間は、概ね20秒～20分であることが好ましい。

【0319】

なお、加熱工程を経た場合、続く離型工程における温度は、少なくともモールド10の温度を基準として設定する。これは、上記説明した凹凸構造23aの耐性を向上させるためである。この基準としては、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層

23のガラス転移点(T_g)を使用する。ここでのガラス転移点(T_g)とは、n層のレジスト層のいずれかの層が(T_g)を有する場合は、そのガラス転移温度を(T_g)とする。また、n層のレジスト層の中で2以上の層が(T_g)を有する場合は、最も低い(T_g)を使用する。0.9T_g以下にすることで転写精度を向上させることができる。離型工程の速度を向上させ、且つ、転写精度を良好に保つ観点から、0.8T_g以下であることが好ましく、0.7T_g以下がより好ましく、0.5T_g以下がさらに好ましい。

【0320】

<後処理工程>

後処理工程は、第nレジスト層23の凹凸構造23aが形成された表面と無機基板21が設けられた表面の両側又はいずれか一方側から、エネルギー線を照射することで行う。又は、後処理工程は、第nレジスト層23を含むレジスト積層体30を加熱することで行う。また、後処理工程においては、エネルギー線照射と加熱の双方を行ってもよい。

10

【0321】

エネルギー線を照射することにより、第1から第(n-1)レジスト層22と第nレジスト層23の両方、又はいずれか一方に存在する未反応部分の反応を促進できるため、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23の安定性が向上し、後述する第1のエッチング工程～第3のエッチング工程を良好に行えるため好ましい。エネルギー線の照射方法及び照射条件としては、エネルギー線照射工程の条件と同様の条件を使用できる。

【0322】

20

加熱を行うことにより、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23の両方、又はいずれか一方に存在する未反応部分の反応を促進できる。このため、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23の安定性が向上し、後述する第1のエッチング工程～第3のエッチング工程を良好に行えるため好ましい。加熱温度は、概ね60℃～500℃の範囲で、第1から第(n-1)レジスト層22及び第nレジスト層23のガラス転移点(T_g)や軟化温度よりも低い温度が好ましい。特に、加熱温度は、60℃～200℃であることが好ましい。また、加熱時間は、概ね20秒～20分であることが好ましい。

【0323】

モールド10の微細パタン12の配列と凹凸構造23aの配列とは同様であり、モールド10の微細パタン12の凹部12bの開口部の形状と凹凸構造23aの凸部23cの底部の輪郭形状と、は同一である。

30

【0324】

以上のようにして得られたレジスト積層体30に対し、残膜RFを処理する第1のエッチング工程、第1から第(n-1)レジスト層22をエッチングする第2のエッチング工程及び無機基板21をエッチングする第3のエッチング工程を順次実施することにより無機基板21の表面に凹凸構造31aが形成されてなる凹凸構造体31を得ることができる。

【0325】

<第1のエッチング工程>

40

第1のエッチング工程においては、第nレジスト層23に形成された凹凸構造23aをマスクとして、第nレジスト層23の残膜RFをエッチング法により除去する。エッチング法としては、ドライエッチング法及びウェットエッチング法のいずれを用いてもよい。ドライエッチング法を使用することにより、より精度高く残膜RFを除去することが可能となる。ドライエッチングの条件としては、第nレジスト層23の材質や、第nレジスト層23の残膜厚により適宜選択できるため特に限定されないが、少なくとも酸素を用いたドライエッチング法(酸素アッシング)を用いることができる。

【0326】

<第2のエッチング工程>

第2のエッチング工程においては、第nレジスト層23をマスクとして、無機基板21

50

と第1レジスト層22との界面まで第1から第(n-1)レジスト層22をドライエッチングする。ドライエッチング条件としては、第nレジスト層23及び第1から第(n-1)レジスト層22の材質により適宜選択できるため、特に限定されないが、例えば、以下のような条件が挙げられる。

【0327】

エッチングガスとしては、第1から第(n-1)レジスト層22を化学反応的にエッチングする観点から、O₂ガス及びH₂ガスを選択できる。また、イオン入射成分の増加による第1から第(n-1)レジスト層22の厚み方向における縦方向のエッチングレートを向上するという観点から、Arガス及びXeガスを選択できる。エッチングガスとしては、O₂ガス、H₂ガス、又はArガスの少なくとも1種を含む混合ガスを使用し、特に、O₂のみを使用することが好ましい。

10

【0328】

エッチング時の圧力としては、反応性エッチングに寄与するイオン入射エネルギーを高め、エッチング異方性をより向上させる観点から、0.1Pa以上5Pa以下であることが好ましく、0.1Pa以上1Pa以下であることがより好ましい。なお、エッチング異方性とは、第1から第(n-1)レジスト層22の厚み方向のエッチングレートと第1から第(n-1)レジスト層22の平面方向のエッチングレートとの比率（厚み方向のエッチングレート／平面方向のエッチングレート）であり、この比率が大きい場合、第1から第(n-1)レジスト層22の厚み方向に優先的にエッチングされることになる。

20

【0329】

また、O₂ガス又はH₂ガスとArガス又はXeガスとの混合ガス比率は、化学反応性のエッチング成分とイオン入射成分とが適量である場合に、異方性が向上する観点から、ガス流量の総流量を100sccmとした場合に、ガス流量の比率は99sccm：1sccm～50sccm：50sccmが好ましく、95sccm：5sccm～60sccm：40sccmがより好ましく、90sccm：10sccm～70sccm：30sccmがなお好ましい。ガスの総流量が変化した場合、上記の流量の比率に準じた混合ガスとなる。

【0330】

プラズマエッチングは容量結合型RIE、誘導結合型RIE、あるいはイオン引き込みバイアスを用いるRIEを用いて行う。例えば、O₂ガスのみ、又はO₂ガスとArを流用の比率90sccm：10sccm～70sccm：30sccmの間で混合（総ガス流量100sccm）したガスを用い、処理圧力を0.1～1Paの範囲に設定し、且つ、容量結合型RIE又は、イオン引き込み電圧を用いるRIEを用いるエッチング方法等が挙げられる。エッチングに用いる混合ガスの総流量が変化した場合、上記の流量の比率に準じた混合ガスとなる。

30

【0331】

特に、第nレジスト層23中に蒸気圧の低い成分（例えば、後述するメタロキサン結合部位）が含まれることにより、第1から第(n-1)レジスト層22をエッチングする際に、第nレジスト層23が第1から第(n-1)レジスト層22の側壁へと移動する。これにより、第nレジスト層23が第1から第(n-1)レジスト層22の側壁を保護する役割を果たすので、エッチング異方性が大きくなる。この結果、厚みのある第1から第(n-1)レジスト層22を容易にエッチング可能になる。

40

【0332】

なお、上記説明した第2のエッチング工程においては、第1から第(n-1)レジスト層22をドライエッチングする過程において、ドライエッチング条件を適宜変更することもできる。すなわち、第2のエッチング工程は、複数のドライエッチング工程を含むことができる。例えば、ドライエッチングガス種を変更することや、圧力を変更することができる。このようなドライエッチング方法を採用することで、微細マスクパタン25の形状（高さ、幅、テーパ角度等）を制御することが可能となり、無機基板21をナノ加工するのに最適な微細マスクパタン25の形状を得ることができる。

50

【0333】

また、上述した第1のエッチング工程におけるドライエッチング及び第2のエッチング工程におけるドライエッチングは同じ条件を採用してもよい。この場合、1つのチャンバ内部にて第1のエッチング工程と第2のエッチング工程とを同時に行うことができる。例えば、O₂ガスを含むガスを使用したドライエッチングにより第1のエッチング工程と第2のエッチング工程と、を連続的に行うことができる。

【0334】

＜第3のエッチング工程＞

第3のエッチング工程においては、無機基板21をドライエッチング又はウェットエッチングにより加工して凹凸構造体31を製造する。なお、第1から第(n-1)レジスト層22は、第3のエッチング工程におけるエッチングにより除去しても、第3のエッチング工程におけるエッチング後のアルカリ処理やピラニア処理に代表されるウェット剥離処理により除去してもよい。第3のエッチング工程においては、ドライエッチングにより第1から第(n-1)レジスト層22がなくなるまでエッチングを行い、無機基板21の加工を終了することが好ましい。なお、このような第1から第(n-1)レジスト層22が消失するまで第3のエッチング工程のドライエッチングを行う場合においても、得られた凹凸構造体31に対し、アルカリ洗浄又は酸洗浄を行い、表面残渣やパーティクルの除去、又は無機基板21のドライエッチングにより表面変質した部位を取り除くことが好ましい。ドライエッチング条件は、第nレジスト層23、第1から第(n-1)レジスト層22、又は無機基板21の材質により適宜選択されるため、特に限定されないが、例えば、以下の条件が挙げられる。

【0335】

第3のエッチング工程においては、無機基板21及び第1から第(n-1)レジスト層22のエッチングレートの比率(第1から第(n-1)レジスト層22のエッチングレート/無機基板21のエッチングレート)を小さくするという観点から、塩素系ガスやフロン系ガスなどのエッチングガスを用いることができる。塩素系ガスに、酸素ガス、アルゴンガス又は酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを添加してもよい。

【0336】

無機基板21を反応性エッチングすることが容易なフロン系ガス(C_xH_zF_y: x=1~4、y=1~8、z=0~3の範囲の整数)のうち、少なくとも1種を含む混合ガスを使用する。フロン系ガスとしては、例えば、CF₄、CHF₃、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₆、C₄F₈、CH₂F₂、及びCH₃F等が挙げられる。

【0337】

さらに、無機基板21のエッチングレートを向上させるため、フロン系ガスにArガス、O₂ガス、及びXeガスを、ガス流量全体の50%以下混合したガスを使用する。フロン系ガスでは反応性エッチングすることが難しい無機基板21を反応性エッチングすることが可能な塩素系ガスのうち少なくとも1種を含む混合ガスを使用する。塩素系ガスとしては、例えば、Cl₂、BCl₃、CCl₄、PCl₃、SiCl₄、HCl、CCl₂F₂、及びCCl₃F等が挙げられる。さらに、無機基板21のエッチングレートを向上させるため、塩素系ガスに酸素ガス、アルゴンガスあるいは酸素ガスとアルゴンガスの混合ガスを添加してもよい。

【0338】

エッチング時の圧力は、反応性エッチングに寄与するイオン入射エネルギーが大きくなり、無機基板21のエッチングレートが向上する観点から、0.1Pa以上20Pa以下であることが好ましく、0.1Pa以上10Pa以下であることがより好ましい。

【0339】

また、フロン系ガス(C_xH_zF_y: x=1~4、y=1~8、z=0~3の範囲の整数)のC及びFの比率(y/x)の異なるフロン系ガス2種を混合し、ドライエッチングにより加工される無機基板21のナノ構造の側壁を保護するフロロカーボン膜の堆積量を増減させることで、ドライエッチング加工されるナノ構造のテーパー形状の角度を作り分

10

20

30

40

50

けることができる。無機基板 21 のマスク形状（第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の形状）を、ドライエッチングによってより精密に制御する場合、 $F/C \geq 3$ のフロンガスの流量と $F/C < 3$ のフロンガスの流量との比率を、総流量を 100 sccm とした場合に、 $95\text{ sccm} : 5\text{ sccm} \sim 60\text{ sccm} : 40\text{ sccm}$ にすることが好ましく、 $70\text{ sccm} : 30\text{ sccm} \sim 60\text{ sccm} : 40\text{ sccm}$ にすることがより好ましい。

【0340】

また、フロン系ガス及び Ar ガスの混合ガスと O_2 ガス若しくは Xe ガスとの混合ガスは、反応性エッチング成分とイオン入射成分が適量である場合に、無機基板 21 のエッチングレートが向上するという観点から、ガス流量の比率が $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 50\text{ sccm} : 50\text{ sccm}$ であることが好ましく、 $95\text{ sccm} : 5\text{ sccm} \sim 60\text{ sccm} : 40\text{ sccm}$ であることがより好ましく、 $90\text{ sccm} : 10\text{ sccm} \sim 70\text{ sccm} : 30\text{ sccm}$ であることがさらに好ましい。また、塩素系ガス及び Ar ガスの混合ガスと O_2 ガス若しくは Xe ガスとの混合ガスは、反応性エッチング成分とイオン入射成分が適量である場合に、無機基板 21 のエッチングレートが向上するという観点から、ガス流量の比率 99 が $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 50\text{ sccm} : 50\text{ sccm}$ であることが好ましく、 $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 80\text{ sccm} : 20\text{ sccm}$ であることがより好ましく、 $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 90\text{ sccm} : 10\text{ sccm}$ であることがさらに好ましい。

【0341】

また、塩素系ガスを用いた無機基板 21 のエッチングには、 BCl_3 ガスのみ、 BCl_3 ガス及び Cl ガスの混合ガス、又はこれらの混合ガスと Ar ガス若しくは Xe ガスとの混合ガスを用いることが好ましい。これらの混合ガスは、反応性エッチング成分とイオン入射成分が適量である場合に、無機基板 21 のエッチングレートが向上する観点から、総ガス流量を 100 sccm とした場合に、ガス流量比率が $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 50\text{ sccm} : 50\text{ sccm}$ の範囲であることが好ましく、 $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 70\text{ sccm} : 30\text{ sccm}$ の範囲であることがより好ましく、 $99\text{ sccm} : 1\text{ sccm} \sim 90\text{ sccm} : 10\text{ sccm}$ の範囲であることが最も好ましい。ガスの総流量が変化した場合においても、上記流量比率は変わらない。

【0342】

プラズマエッチングは容量結合型 RIE、誘導結合型 RIE、又はイオン引き込み電圧を用いる RIE を用いて行う。例えば、フロン系ガスを用いる場合は CHF_3 ガスのみ、又は CF_4 及び C_4F_8 をガス流量の比率が $90\text{ sccm} : 10\text{ sccm} \sim 60\text{ sccm} : 40\text{ sccm}$ の範囲内で混合したガスを用い、処理圧力を $0.1 \sim 5\text{ Pa}$ の範囲で設定し、且つ、容量結合型 RIE、誘導結合型 RIE、又はイオン引き込み電圧を用いる RIE を用いるエッチング方法等が挙げられる。また、例えば、塩素系ガスを用いる場合は BCl_3 ガスのみ、 BCl_3 及び Cl_2 若しくは Ar をガス流量の比率 $95\text{ sccm} : 5\text{ sccm} \sim 85\text{ sccm} : 15\text{ sccm}$ の間で混合したガスを用い、処理圧力を $0.1 \sim 10\text{ Pa}$ の範囲で設定し、且つ、容量結合型 RIE、誘導結合型 RIE、あるいは、イオン引き込み電圧を用いる RIE を用いるエッチング方法等が挙げられる。

【0343】

さらに、例えば、塩素系ガスを用いる場合は、 BCl_3 ガスのみ、又は BCl_3 ガス及び Cl_2 ガス若しくは Ar ガスをガス流量比率 $95\text{ sccm} : 5\text{ sccm} \sim 70\text{ sccm} : 30\text{ sccm}$ にて混合したガスを用い、処理圧力を $0.1\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ の範囲で設定し、且つ容量結合型 RIE、誘導結合型 RIE、又は、イオン引き込み電圧を用いる RIE を用いるエッチング方法が挙げられる。また、エッチングに用いる混合ガスの総ガス流量が変化した場合であっても、上記流量比率は変化しない。

【0344】

さらに、第 2 のエッチング工程と第 3 のエッチング工程との間に、第 n レジスト層 23 をドライエッチングにより除去する第 4 のエッチング工程を加えてもよい。

【0345】

さらに、第3のエッチング工程後に、凹凸構造体31を洗浄する工程を加えてもよい。洗浄は、水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液に代表されるアルカリ溶液による洗浄及びピラニア溶液や王水に代表される酸性溶液による洗浄などが挙げられる。

【0346】

続いて、レジスト積層体30の各構成要素について説明する。なお、本明細書においては、 $-A-B-$ のように化学組成を表現することがある。これは、元素Aと元素Bとの結合を説明するための表現であり、例えば、元素Aが結合手を3以上有する場合であっても、同表現を使用する。すなわち、 $-A-B-$ と表記することで、元素Aと元素Bが化学結合することを少なくとも表現しており、元素Aが元素B以外と化学結合を形成することも含んでいる。

10

【0347】

<第nレジスト層23>

レジスト層の積層数nが2以上の多層レジストの場合、第nレジスト層23を構成する材料と、第1から第(n-1)レジスト層22を構成する材料と、は異なる。以下、多層レジストとして説明する。なお、積層数nが1である単層の場合、以下に説明する積層数nが2以上の多層の場合の第1から第(n-1)レジスト層22を構成する材料及び第nレジスト層23を構成する材料を選択できる。

【0348】

第nレジスト層23を構成する材料としては、所定の金属元素を含み、後述する選択比(エッチングレート比)を満たすものであれば特に限定されない。特に、所定のメタロキサン結合部位を含むことが好ましい。第nレジスト層23を構成する材料としては、溶剤に希釈可能な種々の公知の樹脂(例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等)、無機前駆体、無機縮合体、メッキ液(クロムメッキ液など)、金属酸化物フィラー、金属酸化物微粒子、金属微粒子、スピノンガラス(SOG)、有機スピノンガラス(O-SOG)、水素シルセスキオキサン(HSQ)などを使用できる。

20

【0349】

第nレジスト層23を構成する材料は、Si、Ti、Zr、Zn、Mg、In、Al、W、Cr、B、Sn、Ta、Au、又はAgからなる群より選ばれる少なくとも1以上の金属元素を含むことが好ましい。これらの金属元素を含むことにより、第nレジスト層23と第1から第(n-1)レジスト層22との加工選択比が向上するため、モールド10の微細パターン12のアスペクト比を低くすることが可能となる。このため、第nレジスト層23の転写精度が向上する。さらに、第2のエッチング工程における、第1から第(n-1)レジスト層22の側壁に対する保護効果が高まるため、微細マスクパターン25の精度を向上させることができる。これらの効果をより発揮する観点から、第nレジスト層23は、金属元素として、Si、Ti、Zr、Zn、Al、B、又はSnからなる群より選ばれる少なくとも1以上の金属元素を含むことがこのましく、Si、Ti、Zr、又はZnからなる群より選ばれる少なくとも1以上の金属元素を含むことがより好ましい。また、金属元素を2以上含む場合、少なくともSiを含むと、第nレジスト層23の凹凸構造23aの転写精度が向上するため好ましい。なお、上記説明した金属元素を2以上含む場合、少なくともSi元素を含むことで、第nレジスト層内部における金属元素の分散性が向上することから、無機基板の加工精度を向上させることができる。例えば、SiとTi、SiとZr、SiとB、SiとTiとZr、SiとTiとB等が挙げられる。

30

40

【0350】

第nレジスト層23にSi元素以外の金属元素を含む場合、Si以外の金属元素M1は、Ti、Zr、Zn、Sn、B、In及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素であると共に、Si元素濃度(C_{pSi})とSi以外の金属元素M1の元素濃度(C_{pM1})との比率(C_{pM1}/C_{pSi})が、0.02以上20以下であることが好ましい。これにより、第nレジスト層23のモールドの微細パターン12への充填性、転写精度及び、第1から第(n-1)レジスト層22の加工精度が向上する。さらに、第nレジスト層23のドライエッチング性、第1から第(n-1)レジスト層22をエッチン

50

グする際の側壁保護性が向上するため、比率 (C_{pM1}/C_{pSi}) が、0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.5以上であることが最も好ましい。また、第nレジスト層23の転写精度が向上する観点から、比率 (C_{pM1}/C_{pSi}) が15以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、5以下であることが最も好ましい。

【0351】

Si及びSi以外の金属元素をMeと記載したときに、Me-OR（但し、Rは、HORと記載した時にアルコールとなる化学構造）を含むと、モールドの微細パターン12内に充填された第nレジスト層23の形状保持効果が向上する。すなわち、モールド10を剥離することで形状安定性の高い凹凸構造23aを得ることができる。これは、このような部位を含むことで、重縮合による化学反応を利用できるためである。Me-ORと記載した場合のRとしては、例えば、エトキシ基、メトキシ基、プロピル基、あるいはイソプロピル基などが挙げられる。

10

【0352】

第nレジスト層23を構成する材料は、下記一般式(10)に記されるメタロキサン結合を含むことが好ましい。この場合には、メタロキサン結合は、少なくとも、Si、Ti、又はZrを含むことが好ましい。

一般式(10)



(一般式(10)中、Me1及びMe2は、Si、Ti、Zr、Zn、Mg、In、Al、W、Cr、B、Snのいずれかであり、Me1とMe2は同一元素でも異なってもよい。「O」は酸素元素を意味する。)

20

【0353】

上記メタロキサン結合を含むことにより、第nレジスト層23と第1から第(n-1)レジスト層22との加工選択比が向上するため、モールド10の微細パターン12の凹凸構造のアスペクト比を低くすることが可能となる。このため、第nレジスト層23の転写精度が向上する。

【0354】

上記メタロキサン結合を第nレジスト層23に含める手段は特に限定されないが、水素シルセスキオキサン(HSQ)、スピノングラス(SOG)、有機スピノングラス(O-SOG)、シリコンやそれらに官能基を修飾したもの、また、金属アルコキシドに代表されるゾルゲル材料やSi系UV硬化型樹脂(例えば、東京応化工業社製TPIRシリーズ等)により導入することができる。このような材料によりメタロキサン結合を導入することで、第nレジスト層23と第1から第(n-1)レジスト層22との加工選択比を良好に保つと共に、第nレジスト層23をマスクとして第1から第(n-1)レジスト層22をドライエッチングにより加工する際に、第1から第(n-1)レジスト層22の側壁を保護できるため、厚みのある第1から第(n-1)レジスト層22を容易に加工することが可能となる。

30

【0355】

なお、光重合性基をシランカップリング材により含める場合は、シランカップリング材と、Si以外の金属種をもつ金属アルコキシドを混合すると好ましい。また、それらの混合物の加水分解・重縮合を予め促進させ、部分縮合体(プレポリマー)を作製してもよい。

40

【0356】

メタロキサン結合中にSi元素以外の金属元素を含む場合、Si以外の金属元素M1は、Ti、Zr、Zn、Sn、B、In及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素であると共に、Si元素濃度(C_{pSi})とSi以外の金属元素M1の元素濃度(C_{pM1})との比率(C_{pM1}/C_{pSi})が、0.02以上20以下であることが好ましい。これにより、第nレジスト層23のモールドの微細パターン12への充填性、転写精度及び、第1から第(n-1)レジスト層22の加工精度が向上する。さらに、第n

50

レジスト層 2 3 のドライエッチング性、第 1 から第 (n-1) レジスト層 2 2 をエッチングする際の側壁保護性が向上するため、比率 (C_{pM1} / C_{pSi}) が、0.1 以上であることが好ましく、0.3 以上であることがより好ましく、0.5 以上であることが最も好ましい。また、第 n レジスト層 2 3 の転写精度が向上する観点から、比率 (C_{pM1} / C_{pSi}) が 1.5 以下であることが好ましく、1.0 以下であることがより好ましく、5 以下であることが最も好ましい。

【0357】

なお、メタロキサン結合中に Si 元素以外の金属元素を含む場合は、3 つに分類できる。第 1 のケースは、上記一般式 (10) の Me1 及び Me2 が共に Si 元素であるシロキサン結合と、Me1 及び Me2 が Si 元素以外の金属元素であるメタロキサン結合と、を含む場合である。第 2 のケースは、Si 元素と Si 以外の金属元素 M1 が酸素を介して結合したメタロキサン結合 ($-Si-O-M1-$) を含む場合である。第 3 のケースは、第 1 のケースと第 2 のケースの混在した場合である。いずれのケースであっても、上記メカニズムから、第 n レジスト層 2 3 の転写精度を向上させると共に、第 1 から第 (n-1) レジスト層 2 2 の加工精度を向上させることができる。

【0358】

また、Si 以外の金属元素 M1 が Ti、Zr、Zn、Sn、B、In 及び Al からなる群から選択されることで、メタロキサン結合の安定性が向上する。この結果、第 n レジスト層 2 3 のモールド 10 の微細パタン 12 への充填性を向上させつつ、凹凸構造 23a の面内の均質性を向上させることができる。この効果をより発揮する観点から、Si 以外の金属元素 M1 は、Ti、Zr、Zn 及び B からなる群から選択されることが好ましく、Ti 又は Zr から選択されることが最も好ましい。

【0359】

なお、上記メタロキサン結合 ($-Me1-O-M2-O-$) とは、少なくとも 4 つ以上の金属元素が酸素原子を介し連なった状態、すなわち、 $-O-Ma-O-Mb-O-Mc-O-Md-O-$ (但し、Ma、Mb、Mc、Md は、Si、Ti、Zr、Zn、Mg、In、Al、W、Cr、B、又は Sn である。) 以上に金属元素が縮合した状態と定義する。例えば、Si 以外の金属元素が Ti の場合、 $-O-Ti-O-Si-O-$ からなるメタロキサン結合を含み、 $[-Ti-O-Si-O-]_n$ の一般式において $n \geq 2$ の範囲でメタロキサン結合とする。但し、 $-O-Ti-O-Si-O-$ のように、互いに交互に配列するとは限らない。そのため、 $-O-Ma-O-Mb-O-Mc-O-Md-O-$ という一般式をメタロキサン結合とする。メタロキサン結合を一般式 $[-Me-O-]_n$ (但し、Me は Si、Ti、Zr、Zn、Mg、In、Al、W、Cr、B、Sn) とした場合に、n が 10 以上であるとドライエッチング性、側壁保護性、転写精度を向上できるため好ましい。同様の効果から、n は 15 以上であることが好ましい。

【0360】

特に、第 n レジスト層 2 3 の転写精度及び第 1 から第 (n-1) レジスト層 2 2 の加工精度を向上させる観点から、Si 元素と酸素元素から構成されるメタロキサン結合 (シロキサン結合)、Ti 元素と酸素元素から構成されるメタロキサン結合、及び Zr 元素と酸素元素から構成されるメタロキサン結合の少なくともいずれか 1 つのメタロキサン結合を含むと好ましい。

【0361】

また、上記シロキサン結合は、 $[-Si-O-]_n$ (但し、 $n \geq 10$) と定義する。n ≥ 10 であることにより、シロキサン結合特有のフレキシビリティが発現し、凹凸構造 23a の転写精度が向上する。さらに、シロキサン結合を含むことにより、金属元素 M1 同士の距離を遠ざけることができるため、凹凸構造 23a の表面内における表面物性の均質性及び、第 n レジスト層 2 3 のドライエッチング特性が向上する。これらの効果をより発揮する観点から、n ≥ 30 であることが好ましく、n ≥ 50 であることがより好ましく、n ≥ 100 であることが最も好ましい。また、第 n レジスト層 2 3 の流動性を向上させ、モールド 10 の微細パタン 12 への充填性を向上させる観点から、n ≥ 200 であること

10

20

30

40

50

が好ましく、 $n \geq 500$ であることがより好ましい。また、モールド10を剥離する際の凹凸構造23aの折れや脱落による破損の防止や、良好なドライエッチング特性を得るという観点から、 $n \leq 100000$ であることが好ましく、 $n \leq 10000$ であることがより好ましく、 $n \leq 8000$ であることが最も好ましい。また、第nレジスト層23の流動性をより向上させ充填性を向上させる観点から、 $n \leq 5000$ であることが好ましく、 $n \leq 3000$ であることがより好ましい。

【0362】

さらに、上記メタロキサン結合又は上記シロキサン結合において、Siに結合するアリール基を含むことで、凹凸構造23aの表面物性の均質性を向上できると共に、第nレジスト層23のドライエッチング特性を向上させることができる。

10

【0363】

また、第nレジスト層23の中に、アクリル基、メタクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、エポキシ基、又は、オキセタン基のいずれかを含むと共に、光重合開始材を含むことにより、モールド10の微細パターン12内に充填された第nレジスト層23に対し、エネルギー線を照射することで、有機結合を生成することができる。このような場合、メタロキサン結合による無機セグメントと該有機結合による有機セグメントとが第nレジスト層23中に混在することとなる。この結果、第nレジスト層23は、無機物としての剛性と有機物としてのフレキシブル性とを併せ持つこととなるので、凹凸構造23aの転写精度が向上し、且つ、第nレジスト層23のドライエッチング特性が向上する。

20

【0364】

この場合、比率(C_{pM1}/C_{pSi})は0.01以上4.5以下を満たすことが好ましい。この範囲を満たすことにより、上記効果に加え、第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12への充填性及び第nレジスト層23の表面精度を向上させることが可能となる。特に、比率(C_{pM1}/C_{pSi})が3.5以下であることにより、充填性をより向上させることができる。また、凹凸構造23aの表面物性を面内にわたり均質にできる観点から、比率(C_{pM1}/C_{pSi})が3以下であることが好ましく、2.5以下であることがより好ましい。また、比率(C_{pM1}/C_{pSi})が0.05以上であることで、第nレジスト層23のドライエッチング特性を向上させることができる。さらに、ドライエッチング特性を向上させると共に、第1から第(n-1)レジスト層22の加工精度を向上させる観点から、比率(C_{pM1}/C_{pSi})が0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.5以上であることが最も好ましい。

30

【0365】

第nレジスト層23は、第nレジスト層23を構成する材料を溶剤に希釈し、該希釈液を第1から第(n-1)レジスト層22上に塗布して成膜することにより得られる。ここで、第nレジスト層23の成膜性の観点から、第nレジスト層23の材料の25℃における粘度は、30cP以上10000cP以下であることが好ましく、ドライエッチング特性を良好に保つ観点から、50cP以上であることがより好ましい。また、第nレジスト層23の面内均質性を向上させる観点から、100cP以上であることがより好ましく、150cP以上であることが最も好ましい。モールド10の微細パターン12への第nレジスト層23の充填性を向上させる観点から、8000cP以下であることがより好ましく、5000cP以下であることが最も好ましい。なお、粘度は、溶剤含有量が5%以下の場合に測定される値とする。

40

【0366】

第nレジスト層23の成膜時の安定性や、第nレジスト層23をマスクとして第1から第(n-1)レジスト層22をドライエッチング加工する際の形状精度の観点から、第nレジスト層23の材料を希釈する溶剤は、以下の条件を満たすと好ましい。第nレジスト層23の材料を溶剤に希釈した場合に、慣性半径が50nm以下であることが好ましい。この範囲を満たすことにより、第nレジスト層23の表面ラフネスを低減できると共に、モールド10の微細パターン12への第nレジスト層23の充填性を向上させることができ

50

る。さらに、35 nm以下であることにより第nレジスト層23をマスクとして第1から第(n-1)レジスト層22をドライエッチングする際の、第1から第(n-1)レジスト層22の加工精度を向上させることができる。また、20 nm以下であることにより、第nレジスト層23材料を希釈した溶液の、塗工液としての安定性を向上できるため、成膜された第nレジスト層23の表面ラフネスをより低下させることができる。また、10 nm以下であることにより、モールド10の微細パタン12に充填された第nレジスト層23に対して加熱やエネルギー線照射等を行った際の第nレジスト層23の安定化が均質に進行するため、凹凸構造23aの転写精度を向上させることができる。さらに、上記効果を得ると共に、且つ第nレジスト層23の材料の希釈溶液において、第nレジスト層23の材料同士の衝突確立を減少させ、該慣性半径が増大することを抑制する観点から、5 nm以下であることが好ましく、3 nm以下であることがより好ましい。また、1.5 nm以下であれば、第nレジスト層23の膜厚を100 nm以下程度の薄膜にした場合であっても、第nレジスト層23の表面ラフネスを低減できるため好ましく、この観点から1 nm以下であると最も好ましい。ここで慣性半径とは、波長0.154 nmのX線を使用した小角X線散乱による測定より得られる測定結果に対し、Gunier (ギニエ) プロットを適用し計算される半径とする。

10

【0367】

さらに、上記メタロキサン結合又は上記シロキサン結合において、Si及びSi以外の金属元素M1をMeと記載したときに、Me-OR (但し、Rは、HORと記載した時にアルコールとなる化学構造)を含むと、モールドの微細パタン12内に充填された第nレジスト層23の形状保持効果が向上する。すなわち、モールド10を剥離することで形状安定性の高い凹凸構造23aを得ることができる。これは、このような部位を含むことで、重縮合による化学反応を利用できるためである。Me-ORと記載した場合のRとしては、例えば、エトキシ基、メトキシ基、プロピル基、あるいはイソプロピル基などが挙げられる。

20

【0368】

なお、上記メタロキサン結合又はシロキサン結合を有する第nレジスト層23を構成する材料としては、水素シルセスキオキサン(HSQ)、スピノングラス(SOG)、有機スピノングラス(O-SOG)、光重合性基を修飾した水素シルセスキオキサン(HSQ)、光重合性基を修飾したスピノングラス(P-SOG)、金属アルコキシド、及び末端光重合性基のシランカップリング材からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む材料が挙げられる。これらの中でも、水素シルセスキオキサン(HSQ)、スピノングラス(SOG)、有機スピノングラス(O-SOG)、Si系UV硬化型樹脂(例えば、東京応化工業社製TPIRシリーズ等)又は金属アルコキシドを含むことにより、低圧・低温にて薄い残膜厚を実現できるため、過大な設備化を抑制すること、及び、モールド10の繰り返し使用性を向上させることが可能となる。

30

【0369】

Si元素を含まないメタロキサン結合は、金属種が金属元素M1である金属アルコキシドの重縮合により得ることができる。また、Si元素とSi以外の金属元素M1とから構成されるメタロキサン結合は、金属種が金属元素M1である金属アルコキシドと金属種がSi元素の金属アルコキシドとの重縮合、金属種が金属元素M1である金属アルコキシドとHSQ、SOG、O-SOG、HSQ又はP-SOGとの重縮合、金属種が金属元素M1である金属アルコキシドと金属種がSi元素の金属アルコキシドとHSQ、SOG、O-SOG、HSQ又はP-SOGとの重縮合により得ることができる。重縮合の方法は特に限定されないが、メタロキサン結合の安定性が向上する観点から少なくとも脱アルコール反応及び／又は脱水反応を含む重縮合であることが好ましい。

40

【0370】

一方、光重合性基を修飾した水素シルセスキオキサン(HSQ)、光重合性基を修飾したスピノングラス(P-SOG)、有機スピノングラス(O-SOG)又は末端光重合性基のシランカップリング材を含むことにより、光重合(エネルギー線照射工程)を併

50

用することが可能となり、転写速度及び転写精度が向上する。なお、光重合性基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、エポキシ基、アリル基、オキセタニル基、ジオキタセン基、シアノ基、及びイソシアネート基などが挙げられる。特に重合速度の観点から、少なくともビニル基、アクリル基又はメタクリル基を含むことが好ましい。

【0371】

第 n レジスト層23及び第 $(n-1)$ レジスト層22は、離型工程後の第 n レジスト層23の凹凸構造23aの転写精度の観点から、界面が化学的結合を形成することが好ましい。この場合には、第 n レジスト層23の残膜RFが非常に薄い場合においても、離型工程における(F)残膜RFに対する剥離エネルギーに対する耐性が向上するため、第 n レジスト層23が第 $(n-1)$ レジスト層22との界面から剥離することを防ぐことができる。

10

【0372】

第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23の界面における化学的結合は、例えば、第 $(n-1)$ レジスト層22及び第 n レジスト層23の双方を、光重合性官能基、熱重合性官能基、又は $Me-OR$ （例えば、ゾルゲル反応に代表される縮合反応を生じる基）を含む材料で設けることによって形成できる。これらの中でも、転写精度の観点から第 n レジスト層23及び第1から第 $(n-1)$ レジスト層22の双方を、熱重合性官能基又は光重合性官能基を含む材料で設けることが好ましい。

【0373】

20

第 n レジスト層23を光重合官能基又は熱重合性官能基を含む材料としては、例えば、水素シルセスキオキサン(HSQ)、スピノングラス(SOG)、有機スピノングラス(O-SOG)、シリコン等に光重合性官能基又は熱重合性官能基を修飾した材料、Si系UV硬化型樹脂（例えば、東京応化工業社製TPIRシリーズ等）、末端光重合性官能基又は熱重合性官能基のシランカップリング材、光重合性樹脂又は熱重合性樹脂を添加した材料などが挙げられる。その他にも、同一分子内に有機部位及び無機部位を含む有機無機ハイブリッド分子なども採用できる。

【0374】

さらに、第 n レジスト層23及び第 $(n-1)$ レジスト層22は、双方の親和性を高めて密着性を向上する観点から、第 $(n-1)$ レジスト層22上に第 n レジスト層23を成膜する際の接触角が90度より小さいことが好ましい。また、この効果を一層発揮する観点から、成膜時の接触角は、70度以下であることが好ましく、60度以下であることがより好ましく、40度以下であることが最も好ましい。

30

【0375】

さらに、微細パタン12への第 n レジスト層23の充填性を向上させるために、第 n レジスト層23中に界面活性剤やレベリング材を添加してもよい。これらは、公知市販のものを使用できるが、同一分子内にオレフィン構造を有しているものが好ましい。添加濃度は、充填性の観点から、第 n レジスト層23、100重量部に対して、30重量部以上であることが好ましく、60重量部以上であることがより好ましい。また、添加濃度は、転写精度を向上させる観点から、500重量部以下であることが好ましく、300重量部以下であることがより好ましく、150重量部以下であることがさらに好ましい。第 n レジスト層23の転写精度を向上させる観点から、界面活性剤やレベリング材を使用する場合、これらの添加濃度は、第 n レジスト層23、100重量部に対して、20重量部以下であることが好ましく、15重量部以下であることがより好ましく、10重量部以下であることがさらに好ましい。

40

【0376】

界面活性剤やレベリング材は、耐摩耗性、耐傷付き、指紋付着防止、防汚性、レベリング性、又は撥水撥油性などを有する表面改質剤と併用してもよい。表面改質剤としては、例えば、ネオス社製「フタージェント」（例えば、Mシリーズ：フタージェント251、フタージェント215M、フタージェント250、FTX-245M、FTX-290M

50

；Sシリーズ：FTX-207S、FTX-211S、FTX-220S、FTX-230S；Fシリーズ：FTX-209F、FTX-213F、フタージェント222F、FTX-233F、フタージェント245F；Gシリーズ：フタージェント208G、FTX-218G、FTX-230G、FTS-240G；オリゴマーシリーズ：フタージェント730FM、フタージェント730LM；フタージェントPシリーズ：フタージェント710FL、FTX-710HL等）、DIC社製「メガファック」（例えば、F-114、F-410、F-493、F-494、F-443、F-444、F-445、F-470、F-471、F-474、F-475、F-477、F-479、F-480SF、F-482、F-483、F-489、F-172D、F-178K、F-178RM、MCF-350SF等）、ダイキン社製「オプツール（登録商標）」（例えば、DSX、DAC、AES）、「エフトーン（登録商標）」（例えば、AT-100）、「ゼッフル（登録商標）」（例えば、GH-701）、「ユニダイン（登録商標）」、「ダイフリー（登録商標）」、「オプトエース（登録商標）」、住友スリーエム社製「ノベック（登録商標）EGC-1720」、フロロテクノロジー社製「フロロサーフ（登録商標）」等が挙げられる。

10

【0377】

また、表面改質剤としては、界面活性剤やレベリング材との相溶性を向上させる観点から、カルボキシル基、ウレタン基、及びイソシアヌル酸誘導体を有する官能基からなる群から選択された少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、イソシアヌル酸誘導体には、イソシアヌル酸骨格を有するものであって、窒素原子に結合する少なくとも1つの水素原子が他の置換基で置換されている構造のものが包含される。これらを満たすものとして、例えば、オプツールDAC（ダイキン工業社製）が挙げられる。

20

【0378】

なお、第nレジスト層23の硬化反応に伴い、第nレジスト層23より副生成物が発生する場合、PDMSに代表される樹脂モールドを使用すると好ましい。これは、樹脂モールドが第nレジスト層の硬化にともない発生する副生成物を吸収或いは透過できるため、ルシャトリエの法則に則った反応速度の低下を抑制できるためである。副生成物としては、加水分解・縮合に伴い発生するアルコールや水が挙げられる。また、樹脂モールドとしては、シクロオレフィン系樹脂、アセチルセルロース系樹脂、ポリジメチルシロキサンが好ましい。光硬化性樹脂の硬化物として樹脂モールドを製造する場合、樹脂モールドを構成する原料である光硬化性樹脂の平均官能基数は、1.2以上3以下であると副生成物の透過性或いは吸収性が向上するため好ましい。同様の効果から、平均官能基数は1.2以上2.5以下がより好ましく、1.2以上2.2以下が最も好ましい。

30

【0379】

<第1から第(n-1)レジスト層22>

第1から第(n-1)レジスト層22を構成する材料としては、後述する所定の選択比（エッチングレート比）を満たすものであれば特に限定されない。これらの中でも、第nレジスト層23と第(n-1)レジスト層と、の界面における残膜RFの剥離を抑制する観点から、第(n-1)レジスト層は、第nレジスト層23を構成する材料と化学的結合を形成するものが好ましい。このような材料としては、例えば、光重合性官能基、熱重合性官能基、及びゾルゲル反応などの縮合反応を生じ得る置換基を有する材料などが挙げられる。これらの中でも、転写精度をより向上させる観点から、熱重合性官能基を含む材料で構成することが好ましい。

40

【0380】

また、第1レジスト層22を構成する材料としては、第1レジスト層22と無機基板21との密着性を向上させる結果、転写精度が向上する観点から、カルボキシル基、カルボニル基、及びエポキシ基などの極性基を有する材料を含むことが好ましい。

【0381】

さらに、第1から第(n-1)レジスト層22は、第nレジスト層23の微細パターン12への充填性を向上する観点から、ヤング率（縦弾性率）が1MPa以上10GPa以下

50

である材料より構成されることが好ましく、5 MPa以上10 GPa以下である材料より構成されることがより好ましく、10 MPa以上3 GPa以下である材料より構成されることがさらに好ましい。

【0382】

この場合には、(1)第1から第(n-1)レジスト層22の応力集中緩和効果をより向上させることができるので、第nレジスト層23の残膜厚の均等性を向上させることが可能になる。また、第nレジスト層23の流動性が適度な範囲となることから、モールド10の微細パターン12と第(n-1)レジスト層22とで挟まれた第nレジスト層23の一部がモールド10の微細パターン12の凹部12b内に侵入しやすくなるので、第nレジスト層23の残膜RFをより容易に薄くすることが可能となる。

10

【0383】

なお、ヤング率は、以下いずれかの方法により測定される。(1)無機基板21上に設けられた第1から第(n-1)レジスト層22を安定化したものに対して測定する。例えば、第1から第(n-1)レジスト層22が光硬化性である場合、第1から第(n-1)レジスト層22を光硬化させたのちの薄膜(第1から第(n-1)レジスト層22)に対して測定する。この場合、ヤング率の測定は、第1から第(n-1)レジスト層22に対するナノインデンテーション法や表面弾性波(SAW)法により測定することができる。

(2)安定化後の第1から第(n-1)レジスト層22が自立できる、バルク薄膜を準備する。得られた第1のレジスト層バルク薄膜に対して引っ張り試験法(JIS G0567J)を適用することで測定できる。

20

【0384】

さらに、上記第3のエッチング工程における無機基板21の加工精度を向上させる観点から、安定化した第1から第(n-1)レジスト層22のガラス転移温度(Tg)は、50℃以上であると好ましい。特に、第3のエッチング工程における装置間の差を小さくする観点から、65℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、100℃以上が最も好ましい。さらに、無機基板21に設けられる凹凸構造31aの加工可能範囲を大きくする観点から、120℃以上が好ましく、140℃以上がより好ましく、150℃以上であることが最も好ましい。なお、安定化した第1から第(n-1)レジスト層22とは、例えば、第1から第(n-1)レジスト層22が光硬化性である場合、第1から第(n-1)レジスト層22を光硬化させたのちの薄膜(第1から第(n-1)レジスト層22)を意味し、熱硬化性である場合は、第1から第(n-1)レジスト層22を熱硬化させたのちの薄膜を意味する。

30

【0385】

<選択比(エッチングレート比)>

選択比(エッチングレート比)とは、物質Aよりなる薄膜に対するドライエッチングレート(Va)と、該ドライエッチング条件を適用した物質Bよりなる薄膜に対するドライエッチングレート(Vb)と、の比率(Va/Vb)である。第2のエッチング工程における第nレジスト層23のエッチングレート(Vm1)と第1から第(n-1)レジスト層22のエッチングレート(Vo1)との比率(Vo1/Vm1)は、第nレジスト層23をマスクとして第1から第(n-1)レジスト層22をエッチングする際の加工精度に影響を与えるので、 $1 < (Vo1/Vm1) \leq 150$ の範囲内であることが好ましい。比率(Vo1/Vm1)は、第nレジスト層23が第1から第(n-1)レジスト層22よりもエッチングされやすくなる観点から、 $1 < (Vo1/Vm1)$ であることが好ましく、第nレジスト層23の凹凸構造の転写精度の観点から、 $(Vo1/Vm1) \leq 150$ であることが好ましい。比率(Vo1/Vm1)は、耐エッチング性の観点から、 $3 \leq (Vo1/Vm1)$ であることが好ましく、 $10 \leq (Vo1/Vm1)$ であることがより好ましく、 $15 \leq (Vo1/Vm1)$ であることがさらに好ましい。また、比率(Vo1/Vm1)は、 $(Vo1/Vm1) \leq 100$ であることがより好ましい。

40

【0386】

なお、上記選択比(Vo1/Vm1)は、第1から第(n-1)レジスト層22の各層

50

に対して適用されるものである。

【0387】

比率 (V_{o1}/V_{m1}) が上記範囲を満たすことにより、第 n レジスト層 23 をマスクとして上記式 (11) を満たす第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 をドライエッチングによって容易に加工することができる。これにより、ドライエッチングにより第 n レジスト層 23 及び第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 からなる微細マスクパターン 25 を無機基板 21 上に形成できる。このような微細マスクパターン 25 を用いることにより、無機基板 21 を容易にドライエッチングすることができる。

【0388】

第 2 のエッチング工程における、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 のエッチング時のエッチング異方性である横方向のエッチングレート ($V_{o\parallel}$) と縦方向のエッチングレート ($V_{o\perp}$) との比率 ($V_{o\perp}/V_{o\parallel}$) は、($V_{o\perp}/V_{o\parallel}$) > 1 を満たすことが好ましい。この場合、比率 ($V_{o\perp}/V_{o\parallel}$) は、より大きいほど好ましい。第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 のエッチングレートと無機基板 21 のエッチングレートとの比率にもよるが、($V_{o\perp}/V_{o\parallel}$) ≥ 2 を満たすことが好ましく、($V_{o\perp}/V_{o\parallel}$) ≥ 3.5 を満たすことがより好ましく、($V_{o\perp}/V_{o\parallel}$) ≥ 10 を満たすことがさらに好ましい。

【0389】

なお、縦方向とは、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の膜厚方向を意味し、横方向とは、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の面方向を意味する。マスクのピッチがサブミクロン以下の領域においては、マイクロスケールの場合と異なり、ドライエッチングによるエッチング効率が低下する。これは、ローディング効果やシャドー効果が、マスク間の狭い隙間に対応して現れるためである。すなわち、ナノ構造をドライエッチングにより形成する場合、エッチングレートは見かけ上小さくなる。このような観点から、微細マスクパターン 25 をマスクとして無機基板 21 をドライエッチング加工する際には、高さの高い第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 を安定的に形成すると共に、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の幅を大きく保つ必要がある。上記範囲を満たすことにより、ドライエッチング後の第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の幅 (幹の太さ) を大きく保てるため、好ましい。

【0390】

第 3 のエッチング工程における、無機基板 21 のエッチングレート (V_{i2}) と第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 のエッチングレート (V_{o2}) との比率 (V_{o2}/V_{i2}) は、小さいほど好ましい。(V_{o2}/V_{i2}) < 1 を満たせば、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 のエッチングレートの方が、無機基板 21 のエッチングレートよりも小さいため、無機基板 21 を容易に加工することができる。第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の塗工性及びエッチング精度の観点から、(V_{o2}/V_{i2}) ≤ 3 を満たすことが好ましく、(V_{o2}/V_{i2}) ≤ 2.5 を満たすことがより好ましい。また、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 を薄くできる観点から、(V_{o2}/V_{i2}) ≤ 2 を満たすことが好ましく (V_{o2}/V_{i2}) < 1 を満たすことがより好ましい。

【0391】

なお、上記選択比 (V_{o2}/V_{i2}) においては、少なくとも第 1 レジスト層が上記範囲を満たすものとする。第 1 レジスト層が選択比 (V_{o2}/V_{i2}) を満たすことで、無機基板 21 の加工性を向上させることができる。特に、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 の各層が、上記選択比 (V_{o2}/V_{i2}) を満たすことで、無機基板 21 の加工性をより向上させることができる。

【0392】

(V_{o2}/V_{i2}) < 1 を満たすような無機基板 21 に対して高いドライエッチング耐性を有する第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 22 は、ドライエッチングの反応メカニズムの差を利用することで容易に実現できる。例えば、加工難基材であるサファイア基材は塩素系ガス (例えば BCl_3 ガス) を含むガスを使用したドライエッチングにより容易に加工

10

20

30

40

50

工することができる。一方で、 π 電子、特にベンゼン環のような骨格を有す有機物は、塩素をトラップし、塩素系ガスを含むガスを使用したドライエッチングのレートが減少する。すなわち、 $(V_o2/V_i2) < 1$ を容易に実現することが可能となる。

【0393】

なお、上述したエッチングレートは、凹凸構造の形成されていない平坦な材料の表面に対するドライエッチングのレートとして定義する。また、材料Aに対するエッチングレート (V_A) と材料Bに対するエッチングレート (V_B) との比率 (V_A/V_B) は、材料Aの平坦膜に対するエッチング条件により求めたレート (V_A) とエッチング条件と同様の条件により材料Bの平坦膜に対し求めたレート (V_B) との比率として定義する。

【0394】

<無機基板21>

無機基板21の材質は、用途に応じて適宜選択できるため特に限定されない。無機基板21の材質としては、例えば、サファイア、シリコン、酸化インジウムスズ (ITO) に代表される透明導電性基板、ZnO、SiC、Cu-W、窒化ガリウムに代表される窒化物半導体などの半導体基板、石英等が挙げられる。半導体基板としては、例えば、GaAsP、GaP、AlGaAs、InGaN、GaN、AlGaN、ZnSe、AlGaInP、ZnO、SiCから構成されたものを使用することもできる。石英を用いた無機基板21としては、例えば、ガラス板やガラスフィルムが挙げられる。

【0395】

無機基板21としては、例えば、LEDの内部量子効率の改善と光取出し効率の改善とを同時に満たすような用途の場合には、サファイア基板を用いることが好ましく、光取出し効率を向上する用途の場合には、GaN基板やSiC基板を用いることが好ましい。これらの場合、凹凸構造23aが表面に設けられた第nレジスト層23/第1から第(n-1)レジスト層22/無機基板21としてのサファイア基板、GaN基板又はSiC基板の積層体に対し、凹凸構造23aが形成された表面側から加工を行うことになる。また、LEDの光取り出し効率を改善する場合に、LEDの透明導電層表面を無機基板21と見立てることができる。また、無機基板21としては、例えば、無反射表面ガラスを作製する用途であれば、ガラス板やガラスフィルムを用いることが好ましく、太陽電池用途であれば、光の吸収効率や変換効率等を向上させる観点から、シリコン基板を用いることが好ましい。この場合、無機基板21を完全黒体とする場合には、無機基板21にカーボンブラックを練り込んだものや、無機基板21の表面にカーボンブラックが塗布されたものを使用してもよい。

【0396】

また、無機基板21と第1から第(n-1)レジスト層22との間にハードマスク層を設けてもよい。この場合には、ハードマスク層の一方の面上に第1から第(n-1)レジスト層22が積層されるので、第2のエッチング工程後の第nレジスト層23及び第1から第(n-1)レジスト層22から構成される微細マスクパタン25が、ハードマスク層上に高いアスペクト比で形成される。このアスペクト比の高い微細マスクパタン25をマスクとすることにより、ハードマスク層を容易にエッチングすることが可能となる。そして、加工されたハードマスク層をマスクとして無機基板21をエッチングすることにより、第3のエッチング工程の条件マージンを大きくできる。例えば、ドライエッチングにおいてより高温下における処理や、ウェットエッチングを好適に作用させることが可能となり、無機基板21の加工に対する選択肢を広げることができる。

【0397】

ハードマスク層の材質としては、無機基板21をエッチング加工できるものであれば特に制限はない。ハードマスク層の材質としては、例えば、Si、Ti、Zn、Zr、Mo、W、Cu、Fe、Al、In、Sn、Hf、Rf、Sr、Rb、Cs、V、Ta、Mn、Ru、Os、Co、Ni、Pd、Pt、Ag、Au、Ir、Ga、Ge、Pb、As、Sb、Se、及びTe、並びに、その酸化物、並びに、スピノングラス (SOG) 及びスピノンカーボン (SOC) を使用できる。また、エッチング時の加工性の観点から、

10

20

30

40

50

ハードマスク層の厚みは、5 nm以上500 nm以下であることが好ましく、5 nm以上300 nm以下であることがより好ましく、5 nm以上150 nm以下であることがさらに好ましい。

【0398】

なお、ハードマスク層は多層構造であってもよい。ここで多層とは、ハードマスク層の膜厚方向への積層を意味する。例えば、無機基板21の主面上に第1のハードマスク層(1)が設けられ、この第1のハードマスク層(1)上に第2のハードマスク層(2)が設けられてもよい。同様に、第Nのハードマスク(N)上に第N+1のハードマスク層(N+1)が設けられてもよい。ハードマスク層の積層数は、ハードマスク層の加工性及び、無機基板21の加工精度の観点から10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましく、3以下であることがさらに好ましい。

10

【0399】

ハードマスク層が多層構造の場合の各層の厚みは、5 nm以上150 nm以下であることが好ましい。また、ハードマスク層の全ての層の総膜厚は、単層の場合も含めると500 nm以下であることが好ましく、300 nm以下であることがより好ましく、150 nm以下であることがさらに好ましい。

【0400】

2層のハードマスク層の構成としては、例えば、無機基板21の主面上にSiO₂が成膜され、このSiO₂上にCrが成膜された構成が挙げられる。また、3層のハードマスク層の構成としては、例えば、無機基板21の主面上にSiO₂が成膜され、SiO₂上にCrが成膜され、Cr上にSiO₂が成膜される構成や、無機基板21の主面上にSiO₂が成膜され、SiO₂上にSOGが成膜され、SOG上にSOCが成膜される構成や、無機基板21の主面上に、SiO₂が成膜され、SiO₂上にSOCが成膜され、SOC上にSOGが成膜される構成等が挙げられる。

20

【0401】

無機基板21のエッチングレートとハードマスク層のエッチングレートとの比率(無機基板21のエッチングレート/ハードマスク層のエッチングレート)は、加工性の観点から1以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。無機基板21を高いアスペクト比で加工する観点からは、上記比率は5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。ハードマスク層を薄くする観点からは、選択比は15以上であることがさらに好ましい。

30

【0402】

次に、図42を参照して、上記実施の形態に係る凹凸構造体31を備えた半導体発光素子について説明する。図42は、本実施の形態に係る半導体発光素子の断面模式図である。ここでは、半導体発光素子としてのLED素子について説明する。このLED素子40においては、凹凸構造体31の無機基板21としてサファイア基材が用いられる。サファイア基材としては、例えば、2インチφサファイア基材、4インチφサファイア基材、6インチφサファイア基材、8インチφサファイア基材などを用いることができる。

【0403】

図42に示すように、このLED素子40は、無機基板21としてサファイア基材を用いて製造された凹凸構造体31の凹凸構造31a上に順次積層されたn型半導体層42、発光半導体層43及びp型半導体層44と、p型半導体層44上に形成されたアノード電極45と、n型半導体層42上に形成されたカソード電極46と、から構成されている。このLED素子40は、ダブルヘテロ構造を有しているが、発光半導体層43の積層構造は特に限定されるものではない。また、凹凸構造体31とn型半導体層42との間に、図示しないバッファ層を設けることもできる。

40

【0404】

LED素子40に用いられる凹凸構造体31は、詳細については図3A～図3Eを参照して説明したように、上記実施の形態に係るレジスト積層体30を用いて製造される。まず、凹凸構造23a面側からO₂ガスを使用したエッチング(酸素アッシング)処理を行

50

うことで残膜 R F を除去する（第 1 のエッチング工程）。続いて、第 1 のエッチング工程条件を引き続き適用し、第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 2 2 を部分的に除去して無機基板 2 1 としてのサファイア基板の表面を部分的に露出させる（第 2 のエッチング工程）。次に、サファイア基板上に形成された第 n レジスト層 2 3 及び第 1 から第 $(n-1)$ レジスト層 2 2 から構成される微細マスクパタン 2 5 をマスクとし、例えば、 BCl_3 ガスを使用した反応性イオンエッチングによりサファイア基板表面に凹凸構造 3 1 a を形成して凹凸構造体 3 1 を製造する（第 3 のエッチング工程）。最後に、得られた凹凸構造体 3 1 の表面を、例えば、硫酸と過酸化水素水の混合溶液を用いて洗浄してクリーニングする。

【0405】

このように上記実施の形態に係る凹凸構造体 3 1 を使用して LED 素子 4 0 を製造することにより、凹凸構造 3 1 a に基づく外部量子効率の向上を実現できるので、LED 素子 4 0 の効率が向上する。LED 素子の効率（外部量子効率）は、電流注入効率、光取り出し効率及び内部量子効率により決定され、特に、光取り出し効率と内部量子効率を向上させることが、高効率な LED 素子を製造するために重要である。無機基板 2 1 に凹凸構造を設けた凹凸構造体 3 1 を使用し LED 素子を製造することで、光取り出し効率及び内部量子効率を制御することができる。ナノ構造により凹凸構造体 3 1 を製造する時間を短縮し且つ、半導体結晶層の使用量を低下させると共に、光取り出し効率を向上させる場合、凹凸構造体 3 1 の凹凸構造の形状は、ピッチが 400 nm 以上 1250 nm 以下、及び高さがピッチの 0.5 倍以上 1.5 倍以下であると好ましい。特に、ピッチが 450 nm 以上 950 nm 以下であり、高さがピッチの 0.5 倍以上 1.2 倍以下であることで、上記効果をより発現することができる。配列は光回折による光取り出し効率向上を実現する観点から、六方配列や四方配列を採用できる。ここで、配列に乱れを加えた準六方配列や準四方配列、或いは六方配列から四方配列へと変化する配列等を採用することにより、光回折性と光散乱性の双方の効果をえることができるため、光取り出し効率をより向上させることができる。一方、内部量子効率を光取り出し効率の双方を同時に向上させる場合、ピッチは 200 nm 以上 350 nm 以下であり、高さはピッチの 0.5 倍以上 1.5 倍以下であると好ましい。この場合、凹凸構造の密度が向上するため、半導体結晶層内に発生する転位を分散化し、局所的及び巨視的な転位密度を低減できるため、内部量子効率が向上する。しかしながら、高密度な凹凸構造の場合、光取り出し効率の向上程度が小さくなることがあるが、配列に乱れを加えることで、光取り出し効率を向上させることができる。配列の乱れは、準六方配列や準四方配列、或いは六方配列から四方配列へと変化する配列等により達成できる。これらの他にも、ナノスケールで六方配列をなし、且つ、マイクロスケールの大きな周期性を有する配列を採用できる。例えば、ピッチが 270 nm ～ 330 nm の間でサイン波に乗り変えられ、サイン波の波長が 1200 nm ～ 4200 nm の準六方配列が挙げられる。

【0406】

特に、図 6 に斜線にて示す領域 e をみたす微細パタン 1 2 を具備するモールド 1 0 を使用することで、凹凸構造体 3 1 の凹凸構造 3 1 a の凸部の大きさと、凹部底部の平坦面の割合を適度にするのが可能となる。このため、凹凸構造 3 1 a 上に半導体結晶層を成膜する際に、半導体結晶層の成長モードを乱すことが可能となり、半導体結晶層内に生じる転位の密度を低減することができ、内部量子効率を向上させることができる。図 6 については、既に説明したとおりであり、曲線 a が、 $(lc_v/lc_c) = \sqrt{(1.1/(Sh/Scm))} - 1$ である。曲線 b が、 $(lc_v/lc_c) = \sqrt{(0.5/(Sh/Scm))} - 1$ である。また、直線 c が、 $(Sh/Scm) = 0.23$ であり、直線 d が $(Sh/Scm) = 0.99$ であり、直線 f が、 $(lc_v/lc_c) = 1.0$ であり、直線 g が、 $(lc_v/lc_c) = 0.01$ である。

【0407】

さらに、LED の内部量子効率の向上を維持した状態で、光取り出し効率をより改善する観点から、特に、微細パタン 1 2 が、図 1 0 に示す領域 e を満たすことが好ましい。この場合、凹凸構造体 3 1 の凸部の大きさを大きくできるため、LED の発光光に対する光

10

20

30

40

50

回折のモード数を増加させることが可能となり、光取り出し効率が向上する。図10については既に説明した通りであり、領域eは、 $(lcv/lcc) \geq \sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ (図10中曲線b4以上)、 $(lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93/(Sh/Scm)) - 1}$ (図10中曲線a4以下)、 $(lcv/lcc) \geq 0.01$ (図10中直線g以上)、 $(lcv/lcc) \leq 0.50$ (図10中直線f以下)、 $(Sh/Scm) \geq 0.40$ (図10中横軸方向に直線c2以上)、且つ $(Sh/Scm) \leq 0.95$ 以下 (図10中横軸方向に直線d以下) を同時に満たす領域である。

【0408】

前記効果をより発現する観点から、モールド10の微細パタン12は、図11に示す領域eを満たすことが好ましい。図11については、既に説明した通りであり、領域eは、 $(lcv/lcc) \geq \sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ (図11中曲線b4以上)、 $(lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93/(Sh/Scm)) - 1}$ (図11中曲線a4以下)、 $(lcv/lcc) \geq 0.01$ (図11中直線g以上)、 $(lcv/lcc) \leq 0.28$ (図10中直線f以下)、 $(Sh/Scm) \geq 0.60$ (図11中横軸方向に直線c4以上)、且つ $(Sh/Scm) \leq 0.95$ 以下 (図11中横軸方向に直線d以下) を同時に満たす領域である。

【0409】

さらに、内部量子効率と光取り出し効率をより向上させる、すなわち凹凸構造体31の凹凸構造31aの凸部の大きさと凹部底部の平坦面の大きさを好適な範囲にする観点から、モールド10の微細パタン12は、図13に示す領域eを満たすことが好ましい。図13は横軸に比率 (Sh/Scm) を、縦軸に比率 (lcv/lcc) をとったグラフである。領域eは、 $(lcv/lcc) \geq \sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ (図13中曲線b4以上)、 $(lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93/(Sh/Scm)) - 1}$ (図13中曲線a4以下)、 $(lcv/lcc) \geq 0.01$ (図13中直線g以上)、 $(lcv/lcc) \leq 0.20$ (図13中直線f以下)、 $(Sh/Scm) \geq 0.65$ (図13中横軸方向に直線c5以上)、且つ $(Sh/Scm) \leq 0.93$ 以下 (図13中横軸方向に直線d以下) を同時に満たす領域である。

【0410】

また、上記モールドを使用し加工された凹凸構造体31の隣接する凸部において、凸部底部における最近接距離は0nm超であることが好ましい。この範囲を満たすことで、半導体結晶層の核生成及び成長を良好に進行させることができるため、内部量子効率を向上させることができる。同様の観点から、50nm以上であることが好ましく、80nm以上であることがより好ましく、100nm状であることが最も好ましい。一方、上限値は300nm以下であることが好ましい。この場合、上記モールドを使用した加工精度をより向上させることができる。さらに、内部量子効率の向上を維持し、光取り出し効率をより向上させる観点から、150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが最も好ましい。

【0411】

また、図示していないが凹凸構造体31の発光半導体層43とは反対側の面を本発明に係る無機基板21の主面として見立て、加工することもできる。この場合、LED素子の無機基板21の発光半導体層43とは反対側の面にて反射する発光光を取り出すことが可能となる。この場合、設けられる凹凸構造としてはピッチが400nm～800nmであり高さがピッチの0.5倍以上1.5倍以下であると好ましい。

【0412】

また、図示していないが、LED素子の透明導電層表面を、無機基板21の主面として捉え加工することができる。この場合、LED素子の無機基板21の表面にて反射する発光光を取り出すことができる。この場合、設けられる凹凸構造23aとしては、ピッチが500nm～1500nmであり、高さがピッチの0.5倍以上1.5倍以下であると好ましい。

【実施例】

【0413】

以下、本発明の効果を明確にするために行った実施例をもとに本発明をより詳細に説明する。なお、下記実施の形態における材料、使用組成、処理工程などは例示的なものであり、適宜変更して実施することが可能である。その他、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、適宜変更して実施することが可能である。そのため、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。

【0414】

実施例においては、以下の材料を用いた。

- ・DACHP…フッ素系添加材（ダイキン工業社製、OPTOOL DAC HP）
- ・M350…トリメチロールプロパン（EO変性）トリアクリレート（東亜合成社製、M350）
- ・M309…トリメチロールプロパントリアクリレート（東亜合成社製、M309）
- ・I. 184…1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASF社製、Irgacure（登録商標）184）
- ・I. 369…2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1（BASF社製 Irgacure（登録商標）369）
- ・M211B…ビスフェノールA EO変性時アクリレート（東亜合成社製 アロニックスM211B）
- ・PGME…プロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・MEK…メチルエチルケトン
- ・MIBK…メチルイソブチルケトン
- ・TTB…チタニウム（IV）テトラブトキシドモノマー（和光純薬工業社製）
- ・DEDFS…デエトキシデフェニルシラン（信越シリコン社製、LS-5990）
- ・SH710…フェニル変性シリコン（東レ・ダウコーニング社製、SH710 Fluid）
- ・3APTMS…3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン社製、KBM-5103）
- ・PO-A…フェノキシエチルアクリレート（共栄社化学社製、ライトアクリレートPO-A）

【0415】

<モールドの作製>

（a）円筒状マスタースタンプの作製（樹脂モールド作製用鋳型の作製）

円筒状マスタースタンプの基材には石英ガラスを用い、半導体レーザを用いた直接描画リソグラフィ法により凹凸構造を石英ガラス表面に形成した。まず、石英ガラス表面上にスパッタリング法により無機レジスト層を成膜した。スパッタリング法は、ターゲット（レジスト層）として、 ϕ 3インチのCuO（8atm%Si含有）を用いて、RF100Wの電力で実施し、20nmの無機レジスト層を成膜した。

【0416】

続いて、円筒状の石英ガラス基材を回転させながら、波長405nm半導体レーザを用いて露光を行った。続いて、一度露光された無機レジスト層に対して、波長405nmの半導体レーザを用いてさらに露光を行った。次に、露光後の無機レジスト層を現像した。無機レジスト層の現像は、0.03wt%のグリシン水溶液を用いて、240sec処理とした。次に、現像した無機レジスト層をマスクとして、ドライエッチングによるエッチング層（石英ガラス）のエッチングを行った。ドライエッチングは、エッチングガスとしてSF₆を用い、処理ガス圧1Pa、処理電力300W、処理時間5分の条件で実施した。次に、表面に凹凸構造が付与された円筒状の石英ガラス基材から、無機レジスト層残渣のみを、pH1の塩酸を用い剥離した。剥離時間は6分間とした。

【0417】

得られた円筒状マスタースタンプの微細パターンに対し、フッ素系離型剤であるデュラサーフHD-1101Z（ダイキン化学工業社製）を塗布し、60℃で1時間加熱後、室温

で24時間静置、固定化した。その後、デュラサーフHD-ZV（ダイキン化学工業社製）で3回洗浄し、離型処理を実施した。

【0418】

なお、円筒状マスタースタンプ表面に具備される微細パタンの形状や配列は、半導体レーザの出力、操作パターンや操作速度にて制御した。

【0419】

続いて、円筒状マスタースタンプからの連続的に光ナノインプリント法により、樹脂の微細パターンをフィルム上に形成した。

【0420】

(b) リール状樹脂モールドAの作製

10

光ナノインプリントに使用する転写材として以下の材料1を使用した。

・材料1…DACHP:M350:I.184:I.369=17.5g:100g:5.5g:2.0gで混合した。

【0421】

PETフィルムA-4100（東洋紡社製：幅300mm、厚さ100 μ m）の易接着面にマイクログラビアコーティング（廉井精機社製）により、塗布膜厚6 μ mになるように材料1を塗布した。次いで、円筒状マスタースタンプに対し、材料1が塗布されたPETフィルムをニップロール（0.1MPa）で押し付け、大気下、温度25 $^{\circ}$ C、湿度60%で、ランプ中心下での積算露光量が1000mJ/cm²となるように、UV露光装置（フュージョンUVシステムズ・ジャパン社製、Hバルブ）を用いて紫外線を照射し、連続的に光硬化を実施し、表面に微細パターンが転写されたリール状の樹脂モールド（A）（長さ200m、幅300mm）を得た。

20

【0422】

次に、リール状の樹脂モールドAをテンプレートとして見立て、UV連続転写法により、樹脂モールドBを作製した。

【0423】

(c) 樹脂モールドBの作製

樹脂モールドBを作製する工程では、リール状樹脂モールドAをテンプレートとして機能させ、材料1に対し転写を行った。

【0424】

30

PETフィルムA-4100（東洋紡社製：幅300mm、厚さ100 μ m）の易接着面にマイクログラビアコーティング（廉井精機社製）により、材料1を塗布膜厚6 μ mになるように塗布した。次いで、樹脂モールドAの微細パターン面に対し、材料1が塗布されたPETフィルムをニップロール（0.1MPa）で押し付け、大気下、温度25 $^{\circ}$ C、湿度60%で、ランプ中心下での積算露光量が1000mJ/cm²となるように、UV露光装置（フュージョンUVシステムズ・ジャパン社製、Hバルブ）を用いて紫外線を照射し、連続的に光硬化を実施し、表面に微細パターンが転写された、円筒状マスタースタンプと同様の微細パターンを具備するリール状の樹脂モールドB（長さ200m、幅300mm）を複数得た。

【0425】

40

(d) 平板状マスタースタンプの作製

平板状マスタースタンプの基材には石英ガラスを用い、半導体レーザを用いた直接描画リソグラフィ法により微細パターンを石英ガラス表面に形成した。まず、石英ガラス表面上にスパッタリング法により無機レジスト層を成膜した。続いて、平板状石英ガラスを回転させながら、波長405nm半導体レーザを用い露光を行った。続いて、一度露光された無機レジスト層に対して、波長405nmの半導体レーザを用いさらに露光を行った。次に、露光後の無機レジスト層を現像した。無機レジスト層の現像は、0.03wt%のグリシン水溶液を用いて、240sec処理とした。次に、現像した無機レジスト層をマスクとし、ドライエッチングによるエッチング層（石英ガラス）のエッチングを行った。ドライエッチングは、エッチングガスとしてSF₆を用い、処理ガス圧1Pa、処理電力

50

300W、処理時間5分の条件で実施した。次に、表面に微細パターンが付与された平板状の石英ガラスから、無機レジスト層残渣のみを、pH1の塩酸を用い剥離した。剥離時間は6分間とした。

【0426】

得られた平板状マスタースタンプの微細パターンに対し、スパッタリング法によりCrを10nm成膜し、その後、デュラサーフHD-1101Z（ダイキン化学工業社製）を塗布し、60℃で1時間加熱後、室温で24時間静置、固定化した。その後、デュラサーフHD-ZV（ダイキン化学工業社製）で3回洗浄し、離型処理を実施した。

【0427】

また、ポリジメチルシロキサン（PDMS）を前記平板状マスタースタンプの微細パターン面上にキャストし、200℃で加熱処理した後に、PDMSを剥離することで、平板状樹脂モールドNo. 1～No. 8を作製した。以上のようにして作製した樹脂モールドNo. 1～No. 8について下記表1に示す。

【0428】

[実施例1]

<積層体20の作製>

続いて、第2レジスト層23／第1レジスト層22／無機基板21からなり、第2レジスト層23がメタロキサン結合を含む積層体20を作製した。この積層体20の作製には、後述する下記材料2～下記材料7を使用した。

【0429】

無機基板21としては、2インチφのC面サファイア基板を使用した。サファイア基板に対し、UV-O₃処理を10分間行った。続いて、PGME及びMEKの混合溶剤にて希釈した材料2を、サファイア基板上へスピンコート法にて成膜し、温度80℃、湿度50%、遮光環境下にて5分間静置し、第1レジスト層22／無機基板21（サファイア基板）からなる積層体を作製した。

【0430】

続いて、第1レジスト層22上に、PGMEにて希釈した材料3～材料7のいずれかをスピンコート法にて成膜し、温度25℃、湿度50%の雰囲気下にて3分間静置し、第2レジスト層23／第1レジスト層22／無機基板21（サファイア基板）からなる積層体20を8個作製した。

【0431】

材料3、材料4を用いて作製した積層体20は、第2レジスト層23については、Si-O-Siのメタロキサン結合を含み且つ、Ti及びSiの金属元素を含んでいた。一方、材料5、材料7を用いて作製した積層体20は、Si-O-Siのメタロキサン結合及びSi元素を含んでいた。

【0432】

<レジスト積層体30の作製>

次に、作製した8個の積層体20に対して、樹脂モールドNo. 1～No. 8を用いて押圧工程、エネルギー線照射工程及び離型工程を実施して8種類のレジスト積層体30を作製した。押圧工程及びエネルギー線照射工程では、ナノインプリント装置（EUN-4200、エンジニアリングシステム社製）を使用した。

【0433】

（押圧工程）

押圧工程では、フィルム貼合装置（TMS-S2、サンテック社製）を使用し、貼合ニップ力90N、貼合速度1.5m/sでモールド10と積層体20とを貼り合わせた。

【0434】

樹脂モールドNo. 1～No. 6を使用した場合には、シリコーンゴム1（弾性体28：t10mm、硬度20）／両面研磨4インチφサファイア基板／モールド10／第2レジスト層23／第1レジスト層22／無機基板21（サファイア基板）／シリコーンゴム2（t20mm、硬度20）のモールド積層体24としてから押圧した。押圧は、シリコ

10

20

30

40

50

ーンゴム 1 上から 0.1 MPa にて 5 分間実施した。

【0435】

また、樹脂モールド No. 7、No. 8 を使用した場合には、モールド積層体 24 とせずに押圧工程を実施した。具体的には、押圧機構／シリコンゴム（t 10 mm、硬度 20）／両面研磨 4 インチφサファイア／モールド 10 からなる積層体のモールド 10 面側を、第 2 レジスト層 23／第 1 レジスト層 22／無機基板 21（サファイア基板）／シリコンゴム（t 20 mm、硬度 20）からなる積層体 20 の第 n レジスト層 23 が形成された表面側へ、平行状態を維持し、且つ、真空下にて貼合・押圧した。押圧は、105℃に加熱したモールド 10 を使用して 0.2 MPa で 5 分間実施した。

【0436】

（エネルギー線照射工程）

光源としては、主波長が 365 nm の UV-LED 光源を使用した。樹脂モールド No. 1～No. 4 を用いた場合には、0.1 MPa の圧力を保持した状態で、積算光量 2500 mJ/cm² にて、UV 光を 10 分間照射した。また、後述する離型工程後に第 2 レジスト層 23 が形成された表面側から高圧水銀灯から積算光量 1500 mJ/cm² にて光線を再度照射した。樹脂モールド No. 5、No. 6 を使用した場合には、105℃にて 1 分間加熱した状態で UV 光を照射した。

【0437】

（離型工程）

モールド 10 を第 2 レジスト層 23 から剥離することにより実施した。積層体 20 を 105℃にて 3 分間加熱した。樹脂モールド No. 7、No. 8 を用いた場合には、剥離後に積層体 20 を 105℃にて 3 分間加熱した。

【0438】

<凹凸構造体 31 の作製>

次に、作製したレジスト積層体 30 を用いて凹凸構造体 31 を作製した。

【0439】

（第 1 のエッチング工程及び第 2 のエッチング工程）

第 1 のエッチング工程及び第 2 のエッチング工程は、酸素ガスを用いたドライエッチング（処理圧力：1 Pa、電力：300 W）により実施した。作製したレジスト積層体 30 の第 2 レジスト層 23 が形成された表面側からドライエッチングを実施し、第 2 レジスト層 23 の残膜 RF を除去して微細マスクパターン 25 を形成した。次に、この微細マスクパターン 25 を介して第 1 レジスト層 22 を除去して凹凸構造体 31 を形成した。

【0440】

（第 3 のエッチング工程）

第 3 のエッチング工程は、反応性イオンエッチング装置（RIE-101 iPH、サムコ社製）を使用して実施した。エッチングガスとしては、塩素系ガスとしての BCl₃ ガスを使用した。ICP：150 W、BIAS：50 W、圧力 0.2 Pa の条件下、微細マスクパターン 25 を介して第 n レジスト層 23 が形成された表面側から無機基板 21（サファイア基板）をエッチングし、無機基板 21 の表面に凹凸構造 31a を形成して凹凸構造体 31 を作製した。

【0441】

第 3 のエッチング工程後、硫酸及び過酸化水素水を 2：1 の重量比にて混合した溶液を使用して作製した凹凸構造体 31（サファイア基材）の表面を洗浄した。得られた凹凸構造 31a が設けられた凹凸構造体 31 を走査型電子顕微鏡像にて観察した。電子顕微鏡写真の観察により、モールド 10 の微細パターン 12 の間隔（ピッチ）に応じた複数の凸部が凹凸構造体 31 上に形成されていることが確認された。樹脂モールド No. 1 を使用した場合は、凸部の底部径は約 100 nm であり、高さは 130 nm であった。また、凸部の側面は上に凸の曲線を描いており、凸部頂部に平坦部（テーブルトップ）は見られなかった。以上の結果を下記表 2 に示す。

【0442】

[実施例 2]

<積層体 20 の作製>

積層体 20 は、下記材料 2 を用いて第 1 レジスト層 22 を形成し、下記材料 10 を用いて第 2 レジスト層 23 の形成したこと以外は実施例 1 と同様にして作製した。実施例 2 では、7 個の積層体 20 を作製した。

【0443】

<レジスト積層体 30 の作製>

モールド 10 としては、実施例 1 で作製した樹脂モールド No. 1 ~ No. 7 を使用した。作製した 7 個の積層体 20 を用いて 7 個のレジスト積層体 30 を作製した。

【0444】

(押圧工程)

押圧工程は、実施例 1 と同様の貼合機を使用して実施した。樹脂モールド No. 1 ~ No. 6 を使用した場合は、貼合後、シリコンゴム 1 上から 0.05 MPa にて 5 分間押圧したこと以外は、実施例 1 の樹脂モールド No. 1 ~ No. 6 の場合と同様の条件で実施した。樹脂モールド No. 7 を使用した場合は、押圧工程は、押圧条件を 0.05 MPa で 5 分間としたこと以外は実施例 1 の樹脂モールド No. 7、No. 8 の場合と同様の条件で実施した。

【0445】

(エネルギー線照射工程)

押圧後の 0.05 MPa の圧力を保持した状態で、積算光量 $2500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて UV 光を 10 分間照射した。また、後述する離型工程後には、第 2 レジスト層 23 が形成された表面側から UV 光を、積算光量 $1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて再度照射した。

【0446】

(離型工程)

離型工程は、実施例 1 と同様にして実施した。

【0447】

<レジスト積層体 30 の作製>

(第 1 のエッチング工程 ~ 第 3 のエッチング工程)

続いて、実施例 1 と同様にして第 1 のエッチング工程 ~ 第 3 のエッチング工程を実施した。エッチング後、硫酸及び過酸化水素水を 2 : 1 の重量比にて混合した溶液を使用し、凹凸構造体 31 の表面を洗浄した。

【0448】

得られた凹凸構造体 31 を走査型電子顕微鏡像にて観察した。電子顕微鏡写真の観察により、モールド 10 の微細パターン 12 の間隔 (ピッチ) に応じた複数の凸部が凹凸構造体 31 の表面に形成されていることが確認された。樹脂モールド No. 3 を用いた場合は、凸部の底部径は約 250 nm であり、高さは 280 nm であった。また、凸部の側面は上に凸の曲線を描いており、凸部頂部から凸部底部にかけて 2 段階の傾斜角度を有す側面を形成していた。また、凸部頂部に平坦部 (テーブルトップ) は見られなかった。以上の結果を下記表 2 に示す。

【0449】

[実施例 3]

<積層体 20 の作製>

積層体 20 は、実施例 2 と同様にして 8 個作製した。

【0450】

<レジスト積層体 30 の作製>

モールド 10 としては、実施例 1 で作製した樹脂モールド No. 1 ~ No. 8 を使用した。作製した 8 個の積層体 20 を用いて 8 個のレジスト積層体 30 を作製した。

【0451】

(押圧工程)

樹脂モールド No. 1 ~ No. 6 及び樹脂モールド No. 8 を使用した場合は、押圧工

10

20

30

40

50

程は、圧力を0.05MPaとしたこと以外は、実施例1の樹脂モールドNo.1～No.6の場合と同様にして実施した。樹脂モールドNo.7を使用した場合は、圧力を0.05MPaで5分間としたこと以外は、実施例1の樹脂モールドNo.7、No.8の場合と同様にして実施した。

【0452】

(エネルギー線照射工程)

0.05MPaの圧力及び真空状態を保持した状態で、積算光量 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて、UV光を10分間照射した。また、後述する離型工程後に、第2レジスト層23が形成された表面側からUV光を、積算光量 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて再度照射した。

【0453】

離型工程は、実施例1と同様にして実施した。以上の結果を下記表2に示す。

【0454】

<凹凸構造体31の作製>

次に、得られたレジスト積層体30を用いて凹凸構造体31を実施した。

【0455】

(第1のエッチング工程～第3のエッチング工程)

第1のエッチング工程～第3のエッチング工程は、実施例1の第3のエッチング工程と同様の条件で実施した。その後、実施例1と同様にして凹凸構造体31を洗浄し、得られた凹凸構造31aが設けられた凹凸構造体31を走査型電子顕微鏡で確認した。その結果、モールド10の微細パターン12の間隔(ピッチ)に応じた複数の凸部が凹凸構造体31の表面に形成されていることが確認された。樹脂モールドNo.5を使用した場合は、凸部の底部径は約 400nm であり、高さは 500nm であった。また、凸部の側面は上に凸の曲線を描いており、凸部側面には凸部頂部から凸部底部方向へと筋状のラフネスが形成されていた。また、凸部頂部に平坦部(テーブルトップ)は見られなかった。

【0456】

[比較例1]

実施例1と同様にして、3種類の樹脂モールドNo.9～No.11及び3個の積層体20を作製し、作製したモールド10及び積層体20を用いてレジスト積層体30及び凹凸構造体31を作製した。作製条件及び結果を下記表3及び下記表4に示す。なお、表3中の略語は、表1及び表2と同様である。

【0457】

[比較例2]

樹脂モールドNo.12及び第nレジスト層23を構成する材料からメタロキサン結合を省いた積層体20を作製した。下記材料8及び下記材料9を使用して第nレジスト層23を形成し、2個の積層体20を作製した。作製条件及び結果を下記表3及び下記表4に示す。

【0458】

[比較例3]

樹脂モールドNo.9～No.11を使用したこと以外は実施例2と同様にしてレジスト積層体30の作製及び凹凸構造体の作製を実施した。その結果、樹脂モールドNo.9及びNo.11を用いて作製したレジスト積層体30は、欠陥を多く含んでいたため、凹凸構造体31の作製は行わなかった。

【0459】

[比較例4]

樹脂モールドNo.1, 3, 5, 7を使用し、エネルギー線照射工程を省いたこと以外は実施例2と同様にしてレジスト積層体30を作製した。結果は全て同様であり、モールド10を剥離した際に、第nレジスト層23がモールド10の微細パターン12の表面側と第1から第(n-1)レジスト層22の表面側の両方に付着し、凹凸構造23aの転写はできなかった。

【0460】

10

20

30

40

50

〔比較例 5〕

樹脂モールド No. 9～No. 11 を使用し、押圧工程を酸素を含む一般大気圧下にて行った以外は実施例 3 と同様にしてレジスト積層体 30 を作製した。作製条件及び結果を下記表 3 及び下記表 4 に示す。

【0461】

〔比較例 6〕

樹脂モールド No. 1, 3, 5, 7 を使用し、エネルギー線照射工程を省いたこと以外は実施例 3 と同様にしてレジスト積層体 30 を作製した。結果は全て同様であり、モールドを剥離した際に、第 2 のレジスト層がモールドの微細パターン 12 の表面側と第 1 のレジスト層 22 の表面側の両方に付着し、凹凸構造の転写はできなかった。

【0462】

なお、下記表 1～下記表 4 に記載の用語及び材料 2～材料 10 を以下に示す。

- ・ No. …モールドの管理番号である。
- ・ Pave …微細パタンのピッチを意味し、ディメンジョンはナノメートルとした。
- ・ H …微細パタンの高さ（深さ）を意味し、ディメンジョンはナノメートルとした。
- ・ (lcv/lcc) …微細パタンの凸部頂部の距離 (lcv) と、凹部開口幅 (lcc) と、の比率を意味する。
- ・ (Sh/Scm) …微細パタンの平面視における空隙の割合を意味する無次元値である。
- ・ アスペクト比 …微細パターンにおける深さ／開口幅の比率であり、無次元値である。
- ・ (Vr2/Vcm) …第 n レジスト層 23 の体積 (Vr2) と、凹凸構造 23a の凹部の体積 (Vcm) と、の比率を意味する。
- ・ (lrl/Pave) …第 1 から第 (n-1) レジスト層 22 の膜厚 (lrl) と、凹凸構造 23a の平均ピッチ (Pave) と、の比率を意味する。
- ・ 残膜の膜厚 …第 n レジスト層 23 の残膜 RF の膜厚を意味する。ディメンジョンはナノメートルである。
- ・ エッチング …第 1 から第 (n-1) レジスト層 22 をサファイア基板との界面までエッチング可能であり、且つ、エッチング後の第 1 から第 (n-1) レジスト層 22 の高さが成膜厚よりも 5% 以内の目減りだった場合を (○) とし、5% 以上の目減りをした場合は、(×) として評価した。
- ・ 材料 2 …ベンジル系アクリルポリマー：M211B：PO-A：M350：I. 184：I. 369 = 150g：40g：40g：20g：11g：4g で混合した材料。
ベンジル系アクリルポリマーとしては、ベンジルメタクリレート 80 質量%、メタクリル酸 20 質量% の 2 元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分 50%、重量平均分子量 56000、酸当量 430、分散度 2.7）を使用した。なお、上記質量は固形分質量で記載した。
- ・ 材料 3 …TTB：DEDFS：SH710 = 170g：50g：40g で混合したもの 100 重量部に上記ベンジル系アクリルポリマーを 150 重量部加え、80℃雰囲気下にて部分縮合した材料。縮合は 25℃における粘度が 550 cP になるまで進行させた。この材料 3 は、Ti-O-Ti、及び Si-O-Si のメタロキサン結合を第 2 のレジスト層に導入した材料。
- ・ 材料 4 …TTB：3APTMS = 65g：35g で混合し、80℃雰囲気にて部分縮合（プレポリマー化）した。部分縮合は、25℃における粘度が 360 cP になるまで進行させた。部分縮合した材料 100 重量部に、I. 184 を 2.0g 及び I. 369 を 0.8g 添加した材料。この材料 4 を用いた場合、Ti-O-Ti、及び Si-O-Si のメタロキサン結合が第 n レジスト層 23 に導入される。
- ・ 材料 5 …水素シルセスキオキサン (HSQ/Dow Corning 社製、FOX)：3APTMS = 60g：40g で混合し、80℃の環境下にて部分縮合を行った材料 100 重量部に対し、I. 184 を 2.2g 及び I. 369 を 0.8g 添加した材料。
この材料 5 を用いた場合、Si-O-Si のメタロキサン結合が第 n レジスト層 23 に

10

20

30

40

50

導入される。

・材料6…TTB：DEDFS：TEOS（テトラエトキシシラン）＝170g：50g：40gで混合し、80℃雰囲気にて部分縮合（プレポリマー化）した材料。

・材料7…水素シルセスキオキサン（HSQ/Dow Corning社製、FOX）この材料7を用いた場合、Si-O-Siのメタロキサン結合が第nレジスト層23に導入される。

・材料8…M211B：PO-A：M350：I. 184：I. 369＝40g：40g：20g：11g：4gで混合した材料。

・材料9…DACHP：M350：I. 184：I. 369＝17.5g：100g：5.5g：2.0gで混合した材料。

・材料10…TTB：DEDFS：SH710：3APTMS：M211B：PO-A：M350：I. 184：I. 369＝170g：50g：40g：60g：40g：40g：20g：11g：4gで混合した材料。

【0463】

【表1】

No.	Pave	H	lcv/lcc	Sh/Scm	アスペクト比	モールド基材	微細パタン	離型層
1	200	200	0.11	0.73	1.1	PET	材料1	-
2	200	150	0.38	0.48	1.0	PET	材料1	-
3	460	460	0.07	0.79	1.1	PET	材料1	-
4	460	350	0.39	0.47	1.1	PET	材料1	-
5	700	700	0.03	0.86	1.0	PET	材料1	-
6	700	550	0.40	0.46	1.1	PET	材料1	-
7	460	460	0.07	0.79	1.1	SiO ₂	SiO ₂	Cr/フッ素系離型剤
8	460	460	0.07	0.79	1.1	PDMS	PDMS	-

【0464】

10

20

【表 2】

	No.	Vr2/Vcm	lr1/Pave	第1のレジスト層	第2のレジスト層	残膜(RF)の膜厚	エッチング
実施例1	1	1.11	1.90	材料2	材料4	10	○
	2	1.40	3.40	材料2	材料4	25	○
	3	1.03	1.48	材料2	材料5	10	○
	4	1.15	0.83	材料2	材料5	20	○
	5	0.42	0.97	材料3	材料6	10	○
	6	1.08	0.54	材料3	材料6	16	○
	7	1.06	0.83	材料3	材料7	20	○
	8	0.69	0.97	材料3	材料7	10	○
実施例2	1	1.11	1.90	材料2	材料10	10	○
	2	1.40	3.40	材料2	材料10	25	○
	3	1.03	1.48	材料2	材料10	10	○
	4	1.15	0.83	材料2	材料10	20	○
	5	1.02	0.97	材料2	材料10	10	○
	6	1.08	0.54	材料2	材料10	16	○
	7	1.06	0.83	材料2	材料10	20	○
実施例3	1	0.85	1.90	材料2	材料10	<10	○
	2	0.87	3.40	材料2	材料10	<10	○
	3	0.69	1.48	材料2	材料10	<10	○
	4	0.61	0.83	材料2	材料10	<10	○
	5	0.42	0.97	材料2	材料10	<10	○
	6	0.39	0.54	材料2	材料10	<10	○
	7	0.69	0.83	材料2	材料10	<10	○
	8	0.91	0.97	材料2	材料10	<10	○

【0465】

【表 3】

No.	Pave	H	lcv/lcc	Sh/Scm	アスペクト比	モールド基材	微細パタン
9	460	150	2.07	0.10	1.0	PET	材料1
10	460	460	0.07	0.79	1.1	PET	材料1
11	460	150	2.07	0.10	1.0	PET	材料1
12	200	200	0.11	0.73	1.1	PET	材料1

【0466】

【表 4】

	No.	Vr2/Vcm	lr1/Pave	第1のレジスト層	第2のレジスト層	エッチング
比較例1	9	1.3	1.48	材料2	材料4	-
	10	1.7	1.48	材料2	材料4	×
	11	1.7	1.48	材料2	材料4	-
比較例2	12	1.11	1.90	材料2	材料8	×
	12	1.11	1.90	材料2	材料9	×
比較例3	9	1.3	1.48	材料2	材料10	-
	10	1.7	1.48	材料2	材料10	×
	11	1.7	1.48	材料2	材料10	-
比較例5	9	0.9	1.48	材料2	材料10	-
	10	0.7	1.48	材料2	材料10	-
	11	0.9	1.48	材料2	材料10	-

【0467】

表2から分かるように、 (lcv/lcc) 、 $(Vr2/Vcm)$ が所定の範囲を満たす実施例1～実施例3においては、容易に残膜RFを薄くでき、且つ、加工対象となるサ

10

20

30

40

50

ファイア基板上に容易に微細マスクパターン25を形成できたため、無機基板の加工精度が高かった。これは、以下の要因によるものと考えられる。

1. 使用したモールドの微細パターン12面に対する水滴の接触角が全て90度超であることから、モールドの微細パターン12と第nレジスト層23と、の密着性を低減できていること、

2. 比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係、比率(lcv/lcc)、比率(Sh/Scm)及び高さHが所定の範囲を満たすため、上記1.の状態においても第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12への流動が促進されたこと、

3. 比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係、比率(lcv/lcc)、比率(Sh/Scm)及び高さHが所定の範囲を満たすため、モールド10剥離時の第nレジスト層23の凸部外縁部に加わる剥離エネルギーが減少したこと。

【0468】

また、実施例1においては、さらに、4. 第nレジスト層23がメタロキサン結合を含むので、第nレジスト層23をマスクとして第1から第(n-1)レジスト層22をエッチングする際に側壁保護効果が発現され、上述した効果が一層向上したものと考えられる。実際、上記4.に記載した側壁保護効果は、透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分光法を併用し、材料4及び材料6中に含まれるTiをマッピングすることで確認された。

【0469】

また、表4から分かるように、比較例1、比較例3においては、樹脂モールドNo. 9及びNo. 11を用いた場合には、モールド10の剥離と共に、凹凸構造23aの破壊や、第nレジスト層23と第1から第(n-1)レジスト層22との界面からの剥離などが多く生じた。このため、続く無機基板の加工は行わず評価を「-」と記載している。これは、比率(lcv/lcc)と比率(Sh/Scm)と、の関係、比率(lcv/lcc)、比率(Sh/Scm)の範囲が好適でないため、第nレジスト層23のモールド10の微細パターン12への流動性が阻害され、材料4の硬化が不十分であったこと、また、第nレジスト層23の凸部下部縁部に加わる剥離エネルギーが大きくなり、離型不良が生じたことが原因と考えられる。また、比較例1及び比較例3の樹脂モールドNo. 10を用いた場合の結果から、モールド10の微細パターン12の体積と第nレジスト層23の体積と、の関係に好適な範囲があることがわかる。

【0470】

また、比較例2においては、所定のメタロキサン結合を含まないことにより、加工された第1から第(n-1)レジスト層22の高さが大きく減少した。これは、第nレジスト層23をマスクとして第1から第(n-1)レジスト層22を加工する際に、1. 側壁保護効果が十分に得られないこと、及び、2. 第nレジスト層23と第1から第(n-1)レジスト層22との選択比が不十分であることによると考えられる。このため、実施例1と同様にサファイア基板の加工を試みたところ、サファイア基板上には凹凸構造をほとんど形成することができなかった。

【0471】

また、比較例5においては、押圧工程にて真空環境を利用せず酸素を含む一般大気圧下にて行った。その結果、第2のレジスト層が光重合性物質を含み、且つ、($Vr2/Vcm$) ≤ 1においては、押圧時に真空環境のような低酸素雰囲気を使用しないと、薄い残膜は実現できないことがわかる。低酸素雰囲気化で押圧した実施例3の結果と対比すると、第2のレジスト層が光重合性物質を含む場合は、低酸素雰囲気が押圧時に必要なことがわかる。

【0472】

[実施例4]

<積層体20の作製>

上記材料3からなる第1レジスト層23/無機基板21からなる積層体20を作製した。なお、積層体20は単層レジストである。

【0473】

無機基板21としては、2インチφのC面サファイア基板を使用した。まず、サファイア基板をUV-O3により10分間処理した。続いて、エアブローによりパーティクルを除去した。その後、最高回転速度3000rpmのスピンコート法により、上記材料3を成膜した。この時、PGME及びMEKの混合溶剤にて材料3を希釈し、使用した。なお、 $Vr2/Vcm$ が1.15となるように、膜厚を調整した。

【0474】

材料3からなる第1レジスト層23については、Si-O-Siのメタロキサン結合が確認された。

【0475】

10

<レジスト積層体30の作製>

次に、積層体20に対して、PDMS製の樹脂モールドを用いて押圧工程、エネルギー線照射工程及び離型工程を実施して単層のレジスト積層体30を作製した。押圧工程及びエネルギー線照射工程では、ナノインプリント装置(EUN-4200、エンジニアリングシステム社製)を使用した。

【0476】

(押圧工程)

まず、PDMS製のモールド10を、ハンドローラにて材料3にラミネーションした。続いて、シリコーンゴム1(弾性体28:t10mm、硬度20)/両面研磨2インチφサファイア基板/モールド10/第1レジスト層23/無機基板21(サファイア基板)/シリコーンゴム2(t20mm、硬度20)のモールド積層体24としてから押圧した。押圧は、シリコーンゴム1上から0.12MPaにて5分間実施した。

20

【0477】

(エネルギー線照射工程)

光源としては、主波長が365nmのUV-LED光源を使用した。0.12MPaの圧力を保持した状態で、積算光量2500mJ/cm²にて、UV光を10分間照射した。

【0478】

(離型工程)

モールド10を第1レジスト層23から剥離することにより実施した。

30

【0479】

<凹凸構造体31の作製>

次に、作製したレジスト積層体30を用いて凹凸構造体31を作製した。

【0480】

(第1のエッチング工程)

第1のエッチング工程は、酸素ガスを用いたドライエッチング(処理圧力:1Pa,電力:300W)により実施した。作製したレジスト積層体30の第1レジスト層23が形成された表面側からドライエッチングを実施し、第1レジスト層23の残膜RFを除去して微細マスクパタン25を形成した。

【0481】

40

(第3のエッチング工程)

第3のエッチング工程は、反応性イオンエッチング装置(RIE-101iPH、サムコ社製)を使用して実施した。エッチングガスとしては、塩素系ガスとしてのBCl₃ガスとArガスと、の混合ガスを使用した。ICP:150W、BIAS:50W、圧力0.2Paの条件下、微細マスクパタン25を介して無機基板21(サファイア基板)をエッチングし、無機基板21の表面に凹凸構造31aを形成して凹凸構造体31を作製した。

【0482】

第3のエッチング工程後、硫酸及び過酸化水素水を2:1の重量比にて混合した溶液を使用して作製した凹凸構造体31(サファイア基材)の表面を洗浄した。

50

【0483】

以上の操作において、レジスト積層体30の残膜厚及びその均等性、第1のエッチング工程後に残る第1レジスト層23の凸部形状、第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの形状精度を走査型電子顕微鏡を使用し評価した。評価指標は以下の通りである。

【0484】

レジスト積層体30を切断し、断面に対して走査型電子顕微鏡観察を行った。観察サンプルを5片用意し、各サンプルに対して10点の観察を行った。残膜厚の最大値が50nm以下、平均残膜厚±10%以下の精度、且つ凸部の破損割合が5%以下の場合を良評価、残膜厚の最大値が50nmを超えた場合或いは平均残膜厚±10%超の精度の場合を悪評価とした。また、離型工程において、残膜が無機基板から剥離した部分の面積が、無機基板に対して3%超存在した場合も悪評価とした。

10

【0485】

第1のエッチング工程前後の凸部の形状の変化を走査型電子顕微鏡により観察した。第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布が、第1のエッチングにより5%超増加した場合を悪評価として評価し、5%以下の場合を良評価とした。

【0486】

第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が、10%超の場合を悪評価とし、10%以下の場合を良評価とした。

20

【0487】

結果を図43に記載した。図43は、実施例4の結果を示すグラフである。図43中、横軸がモールド10の微細パタン12に対する比率（Sh/Scm）であり、縦軸がモールド10の微細パタン12に対する比率（lcv/lcc）である。図43中の丸印及び三角印は、上記評価結果が全て良評価の場合であり、三角印よりも丸印が、破線よりも実線が、実線よりも塗りつぶしがより高評価であることを示している。また、図43中、バツ印は上記評価結果に1つでも悪評価のあった場合を示している。

【0488】

<三角印>

・破線の三角印

…残膜厚の最大値が50nm以下、平均残膜厚±10%以下の精度、凹凸構造の凸部の欠損割合が5%以下、第1のエッチング工程による凸部高さ及び凸部底部径の分布変化が5%以下、且つ、凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が10%以下の場合。

30

・実線の三角印

…残膜厚の最大値が50nm以下、平均残膜厚±10%以下の精度、凹凸構造の凸部の欠損割合が3%以下、第1のエッチング工程による凸部高さ及び凸部底部径の分布変化が4%以下、且つ、凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が10%以下の場合。

【0489】

<丸印>

・白抜き破線の丸印

…残膜厚の最大値が50nm以下、平均残膜厚±8%以下の精度、凹凸構造の凸部の欠損割合が5%以下、第1のエッチング工程による凸部高さ及び凸部底部径の分布変化が3%以下、且つ、凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が8%以下の場合。

40

・白抜き実線の丸印

…残膜厚の最大値が50nm以下、平均残膜厚±8%以下の精度、凹凸構造の凸部の欠損割合が3%以下、第1のエッチング工程による凸部高さ及び凸部底部径の分布変化が2%以下、且つ、凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が6%以下の場合。

・黒く塗りつぶした丸印

…残膜厚の最大値が50nm以下、平均残膜厚±6%以下の精度、凹凸構造の凸部の欠損割合が3%以下、第1のエッチング工程による凸部高さ及び凸部底部径の分布変化が1%以下、且つ、凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が4%以下の場合。

50

【0490】

曲線A1は $(lcv/lcc) = \sqrt{(1.1 / (Sh / Scm))} - 1$ を、曲線A2は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm))} - 1$ を、曲線B1は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.5 / (Sh / Scm))} - 1$ を、曲線B2は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.76 / (Sh / Scm))} - 1$ を、直線C1は $(Sh / Scm) = 0.23$ を、直線C2は $(Sh / Scm) = 0.4$ を、直線C3は $(Sh / Scm) = 0.6$ を、直線D1は $(Sh / Scm) = 0.99$ を、直線F1は $lcv/lcc = 1$ を、そして直線G1は $lcv/lcc = 0.01$ を示している。

【0491】

以上の結果より、 $\sqrt{(0.5 / (Sh / Scm))} - 1 \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(1.1 / (Sh / Scm))} - 1$ 、 $0.23 < (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、(1)第1レジスト層23の微細パターン12への充填性、(2)第1レジスト層23の転写精度及び(3)無機基板の加工精度が同時に向上することがわかる。これは、上記範囲を満たす場合、第1レジスト層23の流動性、より具体的には、微細パターン12の凹部12bの下部に配置される第1レジスト層23の微細パターンへの流入性と、微細パターン12の凸部12aの下部に配置される第1レジスト層23の流出性が向上するために(1)第1レジスト層23の充填性が向上したためと考えられる。続いて、上記範囲を満たす場合、モールド10を第1レジスト層23より剥離する際の、第1レジスト層23の凹凸構造の凸部外縁部に加わる剥離応力を小さくできるため、残膜RFに加わる剥離力が弱くなり、(2)転写性が向上したためと考えられる。また、(1、2)より、転写精度高く均等な薄い残膜RFを得ることができるため、第1のエッチング工程を経た後の第1レジスト層23の凸部23cの高さを高く、且つ、分布を小さくできるため、(3)無機基板の加工精度が向上したと考えられる。

【0492】

さらに、 $\sqrt{(0.76 / (Sh / Scm))} - 1 \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm))} - 1$ 、 $0.23 < (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、第2レジスト層23の凹凸構造23aの残膜を薄くする効果を維持しつつ、凹凸構造23aの転写精度及び残膜の精度が向上していることがわかる。また、これに伴い凹凸構造体31の精度が向上していることがわかる。これは、上記範囲を満たす場合、微細パターン12の凸部12aの下部に配置される第2レジスト層23が、微細パターン12の凹部12bへと流入する際に生じる、微細パターン12の凸部12aの底部外縁部における第2レジスト層23の乱れが減少するためと推察される。

【0493】

さらに、 $\sqrt{(0.76 / (Sh / Scm))} - 1 \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm))} - 1$ 、 $0.4 \leq (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、第1レジスト層23の凹凸構造23aの残膜を薄くする効果を維持しつつ、凹凸構造23aの転写精度及び残膜の精度がより向上していることがわかる。これに伴い、凹凸構造体31の精度が向上していることがわかる。これは、上記範囲を満たす場合、微細パターン12の凸部下部に配置される第1レジスト層23が、微細パターン12の凹部12bへと流入する際の、流動経路が短くなることと、モールドを剥離する際の凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる剥離応力をより小さくできるためと推定される。さらに、これらの効果は、 $\sqrt{(0.76 / (Sh / Scm))} - 1 \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm))} - 1$ 、 $0.6 \leq (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、より顕著になることがわかる。

【0494】

[実施例5]

<積層体20の作製>

下記材料11からなる第2レジスト層23／上記材料2からなる第1レジスト層22／

無機基板 21 からなる積層体 20 を作製した。

【0495】

無機基板 21 としては、2 インチφのC面サファイア基板を使用した。まず、サファイア基板をUV-O3により10分間処理した。続いて、エアブローによりパーティクルを除去した。その後、最高回転速度5500rpmのスピンコート法により、上記材料3を成膜した。この時、PGME及びアセトンの混合溶剤にて材料3を希釈し、使用した。なお、 $1r1/P$ が1.2になるように膜厚を調整した。また、スピンコート後、第1レジスト層22/無機基板21からなる積層体20を95℃にて10分間乾燥させ、さらに積算光量500mJ/cm²のUV光を高圧水銀灯光源を用いて照射した。

【0496】

続いて、第1レジスト層22上に、PGME及び2プロパノールを8:2の体積比率にて混合した混合溶剤にて希釈した下記材料11を最高回転速度5000rpmのスピンコート法にて成膜し、温度25℃、湿度50%の雰囲気下にて3分間静置し、第2レジスト層23/第1レジスト層22/無機基板21(サファイア基板)からなる積層体20を得た。なお、 $Vr2/Vcm$ が1.13となるように、膜厚を調整した。

材料11…TTB:3APTMS:SH710:I.184:I.369=80g:20g:5.5g:1.1g:0.4g

【0497】

積層体20は、第2レジスト層23については、金属元素としてTi及びSiを含み、且つSi-O-Siのメタロキサン結合が確認された。

【0498】

<レジスト積層体30の作製>

次に、積層体20に対して、樹脂モールドを用いて押圧工程、エネルギー線照射工程及び離型工程を実施して単層のレジスト積層体30を作製した。押圧工程及びエネルギー線照射工程では、ナノインプリント装置(EUN-4200、エンジニアリングシステム社製)を使用した。

【0499】

(押圧工程)

まず、樹脂モールドを、ハンドローラにて材料3にラミネーションした。続いて、シリコンゴム1(弾性体28:t10mm、硬度20)/両面研磨2インチφサファイア基板/モールド10/第1レジスト層23/無機基板21(サファイア基板)/シリコンゴム2(t20mm、硬度20)のモールド積層体24としてから押圧した。押圧は、シリコンゴム1上から0.12MPaにて5分間実施した。

【0500】

(エネルギー線照射工程)

光源としては、主波長が365nmのUV-LED光源を使用した。0.08MPaの圧力を保持した状態で、積算光量2500mJ/cm²にて、UV光を10分間照射した。

【0501】

(離型工程)

モールド10を第1レジスト層23から剥離することにより実施した。

【0502】

以上の操作において、レジスト積層体30の凹凸構造の転写精度、残膜厚の薄い、及び残膜厚の均等性を、走査型電子顕微鏡を使用し評価した。評価指標は以下の通りである。

【0503】

レジスト積層体30を切断し、断面に対してエネルギー分散型X線分光法と走査型電子顕微鏡観察を行った。観察サンプルを5片用意し、各サンプルに対して10点の観察を行った。凹凸構造の凸部が破損している割合が0%以上5%以下、残膜厚の最大値が50nm以下且つ、平均残膜厚±10%以下の精度の場合を良評価、凹凸構造の凸部の破損割合が5%超の場合、残膜厚の最大値が50nmを超えた場合、或いは平均残膜厚±10%超

10

20

30

40

50

の精度の場合を悪評価とした。また、離型工程において、残膜が無機基板から剥離した部分の面積が、無機基板に対して3%超存在した場合も悪評価とした。

【0504】

結果を図44に記載した。図44は、実施例5のレジスト積層体の評価結果を示すグラフである。図44中、横軸がモールド10の微細パターン12に対する比率(Sh/Scm)であり、縦軸がモールド10の微細パターン12に対する比率(lcv/lcc)を示す。図44中の丸印及び三角印は、上記評価結果が良評価の場合であり、三角印よりも丸印が、破線よりも実線が、実線よりも塗りつぶしがより高評価であることを示している。また、図44中、バツ印は上記評価結果が悪評価だった場合を示している。

【0505】

<三角印>

・破線の三角印

…凹凸構造の凸部が破損している割合が5%以下、残膜厚の最大値が50nm以下且つ、平均残膜厚 $\pm 10\%$ 以下の精度の場合。

・実線の三角印

…凹凸構造の凸部が破損している割合が3%以下、残膜厚の最大値が50nm以下且つ、平均残膜厚 $\pm 10\%$ 以下の精度の場合。

【0506】

<丸印>

・白抜き破線の丸印

…凹凸構造の凸部が破損している割合が5%以下、残膜厚の最大値が50nm以下且つ、平均残膜厚 $\pm 8\%$ 以下の精度の場合。

・白抜き実線の丸印

…凹凸構造の凸部が破損している割合が3%以下、残膜厚の最大値が50nm以下且つ、平均残膜厚 $\pm 8\%$ 以下の精度の場合。

・黒く塗りつぶした丸印

…凹凸構造の凸部が破損している割合が3%以下、残膜厚の最大値が50nm以下且つ、平均残膜厚 $\pm 6\%$ 以下の精度の場合。

【0507】

曲線A1は $(lcv/lcc) = \sqrt{(1.1/(Sh/Scm)) - 1}$ を、曲線A2は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.93/(Sh/Scm)) - 1}$ を、曲線B1は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.5/(Sh/Scm)) - 1}$ を、曲線B2は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1}$ を、直線C1は $(Sh/Scm) = 0.23$ を、直線C2は $(Sh/Scm) = 0.4$ を、直線C3は $(Sh/Scm) = 0.6$ を、直線D1は $(Sh/Scm) = 0.99$ を、直線F1は $lcv/lcc = 1$ を、そして直線G1は $lcv/lcc = 0.01$ を示している。

【0508】

以上の結果より、 $\sqrt{(0.5/(Sh/Scm)) - 1} \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(1.1/(Sh/Scm)) - 1}$ 、 $0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、50nm以下の均等な残膜を有す凹凸構造を、転写欠損少なく得ることができることがわかる。これは、第2レジスト層23の流動性、より具体的には、微細パターン12の凹部12bの下部に配置される第2レジスト層23の微細パターン12への流入性と、微細パターン12の凸部12aの下部に配置される第2レジスト層23の流出性が向上するために(1)第2レジスト層23の充填性が向上したためと考えられる。続いて、上記範囲を満たす場合、モールド10を第2レジスト層23より剥離する際の、第2レジスト層23の凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる剥離応力を小さくできるため、残膜RFに加わる剥離力が弱くなり、(2)転写性が向上したためと考えられる。

【0509】

さらに、 $\sqrt{(0.76/(Sh/Scm)) - 1} \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93$

10

20

30

40

50

$\sqrt{(Sh/Scm) - 1}$ 、 $0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、第2レジスト層23の凹凸構造23aの残膜を薄くする効果を維持しつつ、凹凸構造23aの転写精度及び残膜の精度が向上していることがわかる。これは、上記範囲を満たす場合、微細パタン12の凸部下部に配置される第2レジスト層23が、微細パタンの凹部へと流入する際に生じる、微細パタン12の凸部12aの底部外縁部における第2レジスト層23の乱れが減少するためと推察される。

【0510】

さらに、 $\sqrt{(0.76 / (Sh/Scm) - 1) \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh/Scm) - 1)}$ 、 $0.4 \leq (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、第2レジスト層23の凹凸構造23aの残膜を薄くする効果を維持しつつ、凹凸構造23aの転写精度及び残膜の精度がより向上していることがわかる。これは、上記範囲を満たす場合、微細パタン12の凸部12aの下部に配置される第2レジスト層23が、微細パタン12の凹部12bへと流入する際の、流動経路が短くなることと、モールドを剥離する際の凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる剥離応力をより小さくできるためと推定される。さらに、これらの効果は、 $\sqrt{(0.76 / (Sh/Scm) - 1) \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh/Scm) - 1)}$ 、 $0.6 \leq (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、より顕著になることがわかる。

【0511】

なお、上記使用した樹脂モールドの微細パタン12は、凹部が連続した凸部により隔てられたホール構造であり、ホール開口部の面積がホール底部の面積に比べ大きいことが観察されている。

【0512】

なお、モールドの繰り返し転写性（耐久性）を確認したところ、 $Sh/Scm \leq 0.99$ 以下の領域において、 Sh/Scm が 0.95 、 0.93 、 0.91 と減少するにつれ、繰り返し転写性がより良好になることを確認した。より詳細には、 $Sh/Scm = 0.99$ の場合、繰り返し回数は3回であったが、 Sh/Scm が 0.95 、 0.93 、 0.91 と減少するにつれ、繰り返し回数が5回、10回、20回と増加した。これは、モールドの微細パタン12の凹部を囲む凸部の物理強度が増加したためと推定される。以上から、 Sh/Scm が 0.95 以下であることで、均等な残膜を有す第2のレジスト層23を、1つのモールドで何度も製造できることがわかる。特に、 Sh/Scm が 0.93 、さらには Sh/Scm が 0.91 になることで、前記効果がより顕著になる。

【0513】

上記結果の一部を表5に記載した。表5においては、モールド構成要件の欄にモールドの微細パタンの素性を記載した。 $\alpha_{min.} / \alpha_{max}$ は、 $(lcv/lcc) = \sqrt{(\alpha / (Sh/Scm) - 1)}$ と記載した場合の α の範囲（下限上限値）を意味し、 $\sqrt{(\alpha_{min.} / (Sh/Scm) - 1) \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(\alpha_{max} / (Sh/Scm) - 1)}$ の範囲に微細パタンが含まれることを意味する。また、 $\alpha_{max} > \text{数値}$ は、 $(lcv/lcc) \geq \sqrt{(\alpha_{max} / (Sh/Scm) - 1)}$ を意味し、 $\alpha_{min} < \text{数値}$ は、 $(lcv/lcc) \leq \sqrt{(\alpha_{min} / (Sh/Scm) - 1)}$ を意味する。モールド構成要件中の「H」は、モールドの深さを意味する。ディメンジョンは「nm」である。効果欄の記号RFは、第2レジスト層23の残膜厚の平均値である。また、総合欄の記号は、上記評価結果と同様である。表5中、「MB」はモールド破壊を示す。

【0514】

【表 5】

モールド構成要件				効果	
α min./ α max	Sh/Scm	lcv/lcc	H	RF	総合
0.76/0.93	0.21	0.95	400	125	×
0.76/0.93	0.18	1.25	400	130	×
0.5/1.1	0.2	1.25	400	145	×
α min<0.5	0.22	0.46	700	105	×
α max>1.0	0.74	1.05	400	45	×
0.5/1.1	0.71	0.18	350	50	△
0.5/1.1	0.32	0.47	300	49	△
0.76/0.93	0.37	0.53	450	50	○
0.76/0.93	0.47	0.4	500	43	○
0.76/0.93	0.43	0.42	600	45	○
0.76/0.93	0.6	0.13	350	45	○
0.76/0.93	0.63	0.2	450	40	●
0.76/0.93	0.72	0.05	400	35	●
0.76/0.93	0.81	0.06	700	46	●
0.76/0.93	0.87	0.02	800	48	●
0.5/1.1	0.89	0.06	400	43	△
α max>1.0	0.997	0.001	400	MB	×
0.76/0.93	0.81	0.06	40	25	×
0.76/0.93	0.81	0.06	1500	300	×

【0515】

<凹凸構造体 31 の作製>

次に、上記実施例 5 の図 44 の結果を得たレジスト積層体 30 を用いて凹凸構造体 31 を作製した。

【0516】

(第 1 のエッチング工程及び第 2 のエッチング工程)

第 1 のエッチング工程及び第 2 のエッチング工程は、酸素ガスを用いたドライエッチング(処理圧力: 1 Pa, 電力: 300 W)により実施した。作製したレジスト積層体 30 の第 2 レジスト層 23 が形成された表面側からドライエッチングを実施し、第 2 レジスト層 23 の残膜 RF を除去して微細マスクパターン 25 を形成した。次に、この微細マスクパターン 25 を介して第 1 レジスト層 22 を除去して微細マスクパターン 25 を形成した。

【0517】

(第 3 のエッチング工程)

第 3 のエッチング工程は、第 1 及び第 2 のエッチング工程と同様の装置を使用し、真空を解放することなく連続的に処理するように行った。第 3 のエッチング工程としては、反

応性イオンエッチング装置（RIE-101iPH、サムコ社製）を使用して実施した。エッチングガスとしては、塩素系ガスとしての BCl_3 ガスを使用し、Arを添加して行った。ICP：150W、BIAS：50W、圧力0.2Paの条件下、微細マスクパターン25を介して第2レジスト層23が形成された表面側から無機基板21（サファイア基板）をエッチングし、無機基板21の表面に凹凸構造31aを形成して凹凸構造体31を作製した。

【0518】

第3のエッチング工程後、硫酸及び過酸化水素水を2：1の重量比にて混合した溶液を使用して作製した凹凸構造体31（サファイア基材）の表面を洗浄した。

【0519】

以上、得られた凹凸構造体31、凹凸構造体31を得る前身である微細マスクパターン25、及び微細マスクパターン25の前身である残膜処理を行ったレジスト積層体30について評価した。評価指標は以下の通りである。

【0520】

第1のエッチング工程前後の凸部の形状の変化を走査型電子顕微鏡により観察した。第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布が、第1のエッチングにより5%超増加した場合を悪評価として評価し、5%以下の場合を良評価とした。

【0521】

第2のエッチング工程後の微細マスクパターン25の幹の太さに対する分布を、走査型電子顕微鏡観察より算出した。幹の太さに対する分布が、10%超の場合を悪評価とし、10%以下の場合を良評価とした。

【0522】

第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が、10%超の場合を悪評価とし、10%以下の場合を良評価とした。

【0523】

結果を図45に記載した。図45は、実施例5の凹凸構造体の評価結果を示すグラフである。図45においては、図44に対して、上述のように評価したサンプルを矢印にて指示している。

【0524】

図45中、矢印にて指示されていない記号は、図44のそれらと同様であり、矢印にて指示された記号は以下の評価結果を意味する。矢印にて指示された丸印及び三角印は、上記評価結果が全て良評価の場合であり、三角印よりも丸印が、破線よりも実線が、実線よりも塗りつぶしがより高評価であることを示している。また、矢印にて指示されたバツ印は上記評価において、一つでも悪評価のあった場合である。

【0525】

<三角印>

・破線の三角印

…第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布の変化が5%以下、第2のエッチング工程後の微細マスクパターンの幹の太さに対する分布が10%以下、且つ、第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が10%以下の場合。

・実線の三角印

…第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布の変化が5%以下、第2のエッチング工程後の微細マスクパターンの幹の太さに対する分布が8%以下、且つ、第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が8%以下の場合。

【0526】

<丸印>

・白抜き破線の丸印

…第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布の変化が4%以下、第2のエ

10

20

30

40

50

ッティング工程後の微細マスクパタンの幹の太さに対する分布が8%以下、且つ、第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が8%以下の場合。

・白抜き実線の丸印

…第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布の変化が3%以下、第2のエッチング工程後の微細マスクパタンの幹の太さに対する分布が6%以下、且つ、第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が6%以下の場合。

・黒く塗りつぶした丸印

…第1のエッチング工程前の凸部高さ及び凸部底部径の分布の変化が2%以下、第2のエッチング工程後の微細マスクパタンの幹の太さに対する分布が5%以下、且つ、第3のエッチング工程後に得られる凹凸構造31aの凸部の高さ及び凸部底部径の分布が5%以下の場合。

10

【0527】

曲線A1は $(lcv/lcc) = \sqrt{(1.1 / (Sh/Scm)) - 1}$ を、曲線A2は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.93 / (Sh/Scm)) - 1}$ を、曲線B1は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.5 / (Sh/Scm)) - 1}$ を、曲線B2は $(lcv/lcc) = \sqrt{(0.76 / (Sh/Scm)) - 1}$ を、直線C1は $(Sh/Scm) = 0.23$ を、直線C2は $(Sh/Scm) = 0.4$ を、直線C3は $(Sh/Scm) = 0.6$ を、直線D1は $(Sh/Scm) = 0.99$ を、直線F1は $lcv/lcc = 1$ を、そして直線G1は $lcv/lcc = 0.01$ を示している。

20

【0528】

以上の結果より、 $\sqrt{(0.5 / (Sh/Scm)) - 1} \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(1.1 / (Sh/Scm)) - 1}$ 、 $0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、残膜処理による凹凸構造23aの凸部23cの形状変化を小さくできるため、微細マスクパターン25の精度が向上し、凹凸構造体31の精度が高まることわかる。これは、既に説明したように、上記範囲を満たすことで、第2レジスト層23の流動性が向上するために(1)第2レジスト層23の充填性が向上すると共に、モールド10を第2レジスト層23より剥離する際の、第2レジスト層23の凹凸構造23aの凸部23cの底部外縁部23dに加わる剥離応力を小さくできるため、(2)転写性が向上し、均等且つ薄い残膜RFを具備する凹凸構造23aに欠損の少ない第2レジスト層23を得ることができるためと考えられる。この様な第2レジスト層23の凹凸構造23aにより、第1のエッチング工程を経た後の第1レジスト層23の凸部23cの高さを高く、且つ、分布を小さくすることができ、(4)第1レジスト層22の加工精度が向上し、分布の小さい微細マスクパターン25を得ることができたと考えられる。そして、精度の高い微細マスクパターン25をマスクとして無機基板21を加工することから、(3)無機基板21の加工精度が向上したと考えられる。すなわち、第2レジスト層23の凹凸構造23aの精度が向上する程、そして残膜RFの均等性が向上する程、凹凸構造体31の精度が向上する。よって、図44にて考察したように、以下の範囲を満たすことで凹凸構造体31の精度はより向上すると考えられ、実際に検討により確認された。

30

40

【0529】

$\sqrt{(0.76 / (Sh/Scm)) - 1} \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh/Scm)) - 1}$ 、 $0.23 < (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、凹凸構造体31の精度がより向上した。さらに、 $\sqrt{(0.76 / (Sh/Scm)) - 1} \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh/Scm)) - 1}$ 、 $0.4 \leq (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv/lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、凹凸構造体31の精度がいっそう向上した。さらに、これらの効果は、 $\sqrt{(0.76 / (Sh/Scm)) - 1} \leq (lcv/lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh/Scm)) - 1}$ 、 $0.6 \leq (Sh/Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq l$

50

$c_v / l_{cc} < 1.0$ を同時に満たすことで、より顕著になることが確認された。

【0530】

続いて、得られた凹凸構造体 31 を基板に使用し、LED 素子を作製し、発光特性を評価した。

【0531】

凹凸構造体 31 上に有機金属気相成長法 (MOCVD) により、(1) AlGaIn 低温バッファ層、(2) n 型 GaN 層、(3) n 型 AlGaIn クラッド層、(4) InGaIn 発光層 (MQW)、(5) p 型 AlGaIn クラッド層、(6) p 型 GaN 層、(7) IT O 層を連続的に積層して半導体発光素子を作製した。サファイア基材上の凹凸は、(2) n 型 GaN 層の積層時の成膜条件下で埋められて平坦化されていた。次に、半導体発光素子 (A) をエッチング加工して電極パッドを取り付けた。この状態で、プローバを用いて p 電極パッドと n 電極パッドの間に 20 mA の電流を流して半導体発光素子 (A) の発光出力を測定した。

【0532】

評価は以下の 2 つを行った。第 1 に、凹凸構造を具備しないサファイア基材を使用し、上記方法により半導体発光素子を作製した。この半導体発光素子の発光出力を 1 とし、凹凸構造体 31 を使用し作製した半導体発光素子の発光出力を評価した。第 2 に、半導体発光素子の発光出力の分布を評価した。

【0533】

結果を図 46 に記載した。図 46 は、実施例 5 の半導体発光素子の評価結果を示すグラフである。図 46 においては、図 44 に対して、上述のように評価したサンプルを矢印にて指示している。

【0534】

図 46 中、矢印にて指示されていない記号は、図 44 のそれらと同様であり、矢印にて指示された記号は以下の評価結果を意味する。矢印にて指示された丸印及び三角印は、上記半導体発光素子の出力分布の評価結果が良好であった場合であり、三角印よりも丸印が、破線よりも実線が、実線よりも塗りつぶしがより高評価であることを示している。また、矢印にて指示されたバツ印は上記半導体発光素子の出力分布の評価結果が好ましくなかった場合である。また、図 46 中の数値は、発光出力比を意味する。

【0535】

<バツ印>

…発光出力の分布が $\pm 20\%$ 超であった場合。

【0536】

<三角印>

・破線の三角印

…発光出力の分布が $\pm 20\%$ 以下であった場合。

・実線の三角印

…発光出力の分布が $\pm 15\%$ 以下であった場合。

【0537】

<丸印>

・白抜き破線の丸印

…発光出力の分布が $\pm 10\%$ 以下であった場合。

・白抜き実線の丸印

…発光出力の分布が $\pm 8\%$ 以下であった場合。

・黒く塗りつぶした丸印

…発光出力の分布が $\pm 5\%$ 以下であった場合。

【0538】

曲線 A1 は $(l_{cv} / l_{cc}) = \sqrt{(1.1 / (Sh / Scm))} - 1$ を、曲線 A2 は $(l_{cv} / l_{cc}) = \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm))} - 1$ を、曲線 B1 は $(l_{cv} / l_{cc}) = \sqrt{(0.5 / (Sh / Scm))} - 1$ を、曲線 B2 は $(l_{cv} / l_{cc}) = \sqrt{$

($0.76 / (Sh / Scm) - 1$) を、直線 C1 は ($Sh / Scm = 0.23$) を、直線 C2 は ($Sh / Scm = 0.4$) を、直線 C3 は ($Sh / Scm = 0.6$) を、直線 D1 は ($Sh / Scm = 0.99$) を、直線 F1 は $lcv / lcc = 1$ を、そして直線 G1 は $lcv / lcc = 0.01$ を示している。

【0539】

以上の結果より、 $\sqrt{(0.5 / (Sh / Scm) - 1)} \leq (lcv / lcc) \leq \sqrt{(1.1 / (Sh / Scm) - 1)}$ 、 $0.23 < (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv / lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、発光強度が高く、且つ発光出力分布の小さい半導体発光素子を製造できることがわかる。これは、上記説明したように、これらの範囲を満たすことで、第2レジスト層23の残膜を均等に且つ薄くできることによる。すなわち、凹凸構造体31の凹凸構造の精度が高まる。このような凹凸構造を具備したサファイア基板を使用することで、まず、面内における半導体結晶層の成長モードを乱す効果の分布が小さくなり、内部量子効率が面内において向上すると推定される。さらに、凹凸構造による光学的散乱性の効果により、光取り出し効率が向上する。以上から、半導体発光素子の外部量子効率が向上するため、発光出力が大きくなり、さらに分布が小さくなったと推定される。

【0540】

さらに、 $\sqrt{(0.76 / (Sh / Scm) - 1)} \leq (lcv / lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm) - 1)}$ 、 $0.23 < (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv / lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、発光出力及び発光出力の分布が共に向上することが確認された。これは、既に説明したメカニズムから精度の高い凹凸構造体31を製造できることと、上記範囲を満たすことで、凹凸構造体31の凹部底部の平坦面の精度が向上することから内部量子効率がより向上したためと推定される。

【0541】

さらに、 $\sqrt{(0.76 / (Sh / Scm) - 1)} \leq (lcv / lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm) - 1)}$ 、 $0.4 \leq (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq (lcv / lcc) < 1.0$ を同時に満たすことで、発光出力及び発光出力の分布が共に向上することが確認された。これは、既に説明したメカニズムから精度の高い凹凸構造体31を製造できることと、凹凸構造体31の凸部の体積を大きくできることに起因した光取り出し効率向上の結果と考えられる。さらに、これらの効果は、 $\sqrt{(0.76 / (Sh / Scm) - 1)} \leq (lcv / lcc) \leq \sqrt{(0.93 / (Sh / Scm) - 1)}$ 、 $0.6 \leq (Sh / Scm) \leq 0.99$ 、且つ $0.01 \leq lcv / lcc < 1.0$ を同時に満たすことで、より顕著になることが確認された。

【0542】

Sh / Scm が 0.85 近辺において、わずかに発光出力が低下しているが、これは、凹凸構造体31の凹部底部の面積が小さくなりすぎたためと考えられる。これについては、第1のエッチング工程及び第2のエッチング工程において、オーバーエッチングを加えることで解決できることを確認した。

【0543】

[実施例6]

実施例5にて黒く塗りつぶした丸印の評価であった、 lcv / lcc が 0.022、 Sh / Scm が 0.87 の樹脂モールドを使用し、第1レジスト層22の膜厚 ($lr1$) の最適化を行った。

【0544】

実施例5と同様に、凹凸構造体31を作製した。変更点は、以下に説明する第1レジスト層の厚み ($lr1$) のみである。

【0545】

第1レジスト層の厚み ($lr1$) を、モールド10の微細パターン12の平均ピッチ $Pave$ に対して、0.15倍～6.00倍の範囲で変更した。

【0546】

評価は、凹凸構造体 3 1 の凸部の径及び高さの分布、そして凹凸構造体 3 1 の高さとした。結果を表 6 に記載した。

【 0 5 4 7 】

【表 6】

lr1/Pave	無機基材加工性
0.15	×
0.29	△
0.36	△
0.50	○
0.71	◎
1.00	◎
1.71	◎
2.14	◎
2.57	○
4.29	○
5.00	△
6.00	×

10

【 0 5 4 8 】

表 6 中の記号の意味は以下の通りである。

20

×…凹凸構造体 3 1 の凸部の径及び高さの分布が 1 0 % 超、且つ凹凸構造体 3 1 の高さが 0 . 3 P 未満の場合。

△…凹凸構造体 3 1 の凸部の径及び高さの分布が 1 0 % 以下、且つ凹凸構造体 3 1 の高さが 0 . 3 P 以上の場合。

○…凹凸構造体 3 1 の凸部の径及び高さの分布が 7 % 以下、且つ凹凸構造体 3 1 の高さが 0 . 4 P 以上の場合。

◎…凹凸構造体 3 1 の凸部の径及び高さの分布が 5 % 以下、且つ凹凸構造体 3 1 の高さが 0 . 5 P 以上の場合。

【 0 5 4 9 】

なお、これらの評価指標は、半導体発光素子に凹凸構造体 3 1 を使用した場合の、光取り出し効率から決定した。

30

【 0 5 5 0 】

表 6 からわかるように、第 1 レジスト層 2 2 の厚みと微細パタンのピッチと、の比率 (lr1 / Pave) に好適な範囲があることがわかる。比率 (lr1 / Pave) が 0 . 1 5 以下の場合、評価が × となっているのは、微細パターン 1 2 のピッチから見て第 1 レジスト層の厚みが薄いために、第 3 のエッチング工程時に第 1 レジスト層 2 2 が素早く消失することと、第 2 のエッチング工程時の第 1 レジスト層 2 2 の微細マスクパターン 2 5 の幹の太さ分布が大きくなることに由来する。

【 0 5 5 1 】

一方、比率 (lr1 / Pave) が 6 以上において評価が × となっているのは、微細パターン 1 2 の分解能からみて第 1 レジスト層 2 2 の膜厚が厚すぎるために、第 2 のエッチング工程時における微細マスクパターン 2 5 の幹の太さの変動が大きくなることと、第 3 のエッチング工程時における熱振動の影響を受けやすいためと推察される。比率 (lr1 / Pave) が 0 . 2 9 以上 0 . 3 6 以下において、評価が △ に改善する。これは、微細パターン 1 2 のピッチから見て第 1 レジスト層 2 2 の厚みが適度となるため、第 3 のエッチング工程時の第 1 レジスト層 2 2 の消失を抑制でき、且つ微細マスクパターン 2 5 の熱振動に対する耐性を維持できたためと考えられる。

40

【 0 5 5 2 】

比率 (lr1 / Pave) が 5 . 0 0 の場合、評価が △ へと向上する。これは、第 3 のエッチング工程時における熱振動の影響が緩和されたためと考えられる。比率 (lr1 /

50

Pave) が 0.50 において評価が○へと改善する。これは、微細パターン 12 のピッチと第 1 レジスト層 22 との膜厚が所定の関係を満たすことから、第 3 のエッチング工程時におけるローディング効果の影響を、微細マスクパターン 25 の高さ、すなわち第 1 レジスト層 22 の厚みの変化により緩和できたためと考えられる。比率 ($l_{r1}/Pave$) が 2.57 以上 4.29 以下の範囲において、評価が○へと改善する。これは、第 3 のエッチング工程時に、微細マスクパターン 25 の幹の太さが減少すると共に、ローディング効果が弱まり、ローディング効果が弱まることで、無機基板 21 の加工速度が向上するためと考えられる。比率 ($l_{r1}/Pave$) が 0.71 以上 2.14 以下の範囲の場合、評価が最も高くなっている。これは、上記説明した効果が全て発現するためと推察される。すなわち、微細パタンの分解能に適した第 1 レジスト層 22 の膜厚となることから、第 2 エッチング時の微細マスクパターン 25 の変動を抑制でき、第 3 エッチング時の微細マスクパターン 25 の体積を大きくすると共に、ローディング効果やシャドウ効果の影響を、微細マスクパターン 25 の幹の太さ及び高さにより緩和できるためと考えられる。

10

【0553】

なお、本発明は上記実施の形態に限定されず、さまざまに変更して実施可能である。上記実施の形態において、添付図面に図示されている大きさや形状などについては、これに限定されず、本発明の効果を発揮する範囲内で適宜変更が可能である。その他、本発明の目的の範囲を逸脱しない限りにおいて適宜変更して実施可能である。

【産業上の利用可能性】**【0554】**

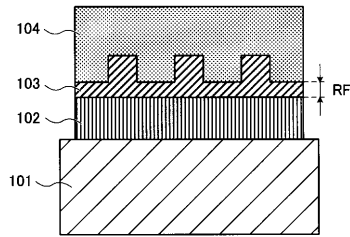
20

本発明は、無機基板に微細凹凸構造を形成するのに有益であり、特に、集積回路 (LSI)、半導体発光素子又は太陽電池の製造に好適に利用することができる。

【0555】

本出願は、2012 年 3 月 12 日出願の日本特許出願特願 2012-054943、2012 年 3 月 12 日出願の日本特許出願特願 2012-054944、2012 年 3 月 12 日出願の日本特許出願特願 2012-054945、及び、2012 年 8 月 27 日出願の日本特許出願特願 2012-186551 に基づく。この内容は全てここに含めておく。

【図 1】



【図 2】

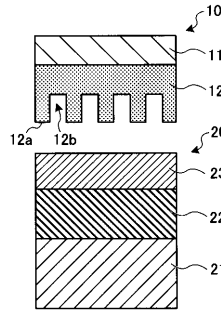


図 2A

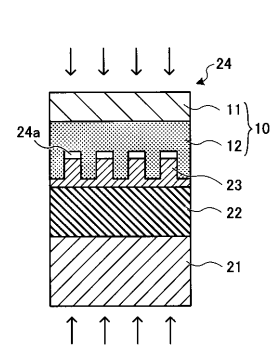


図 2C

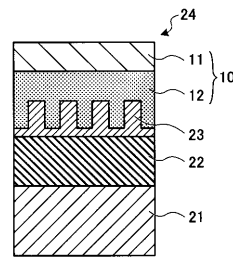


図 2B

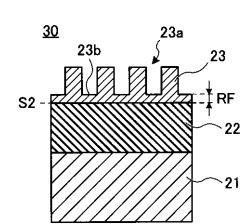


図 2D

【図 3】

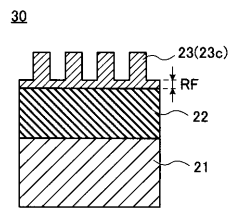


図 3A

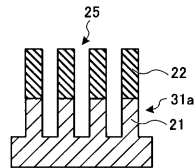


図 3D

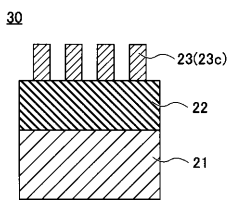


図 3B

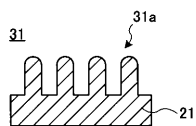


図 3E

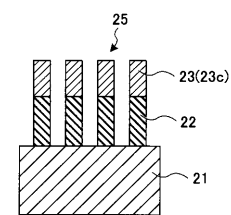
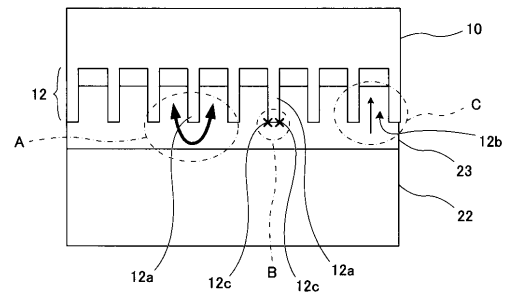


図 3C

【図 4】



【図 5】

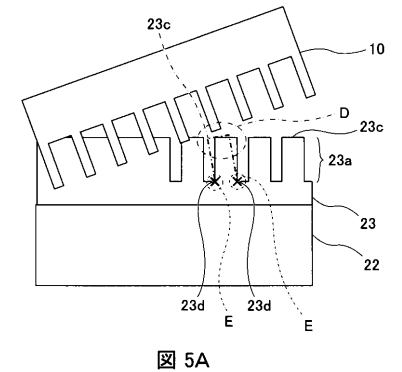


図 5A

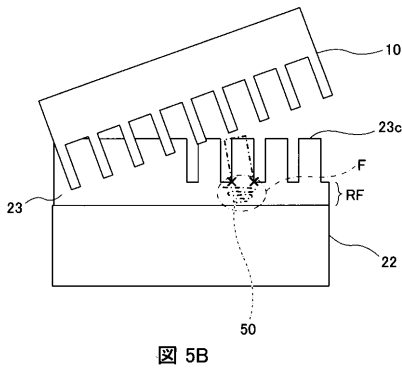
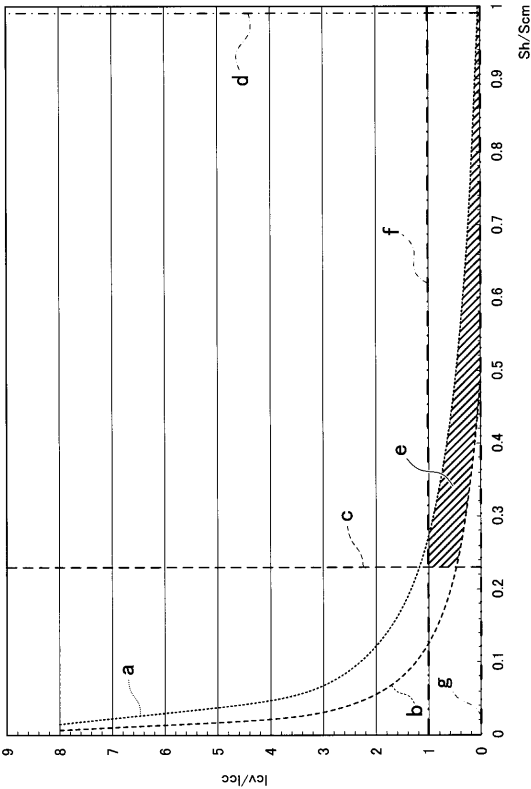
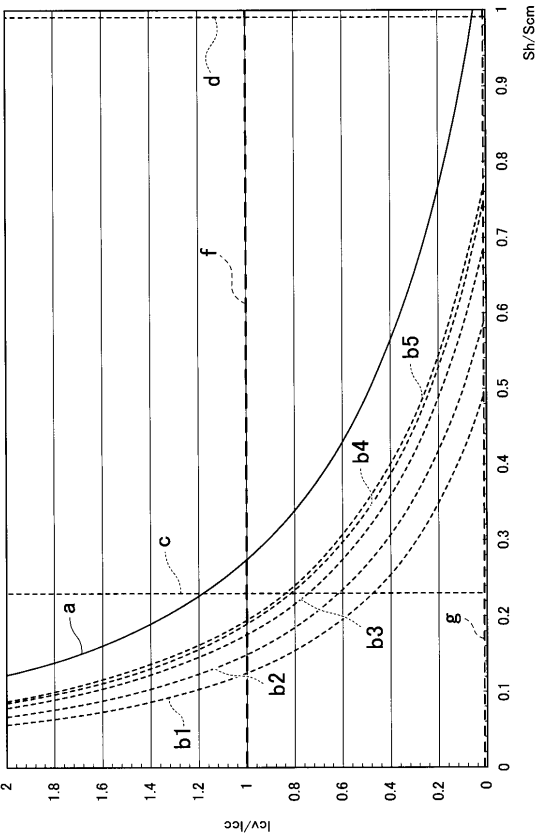


図 5B

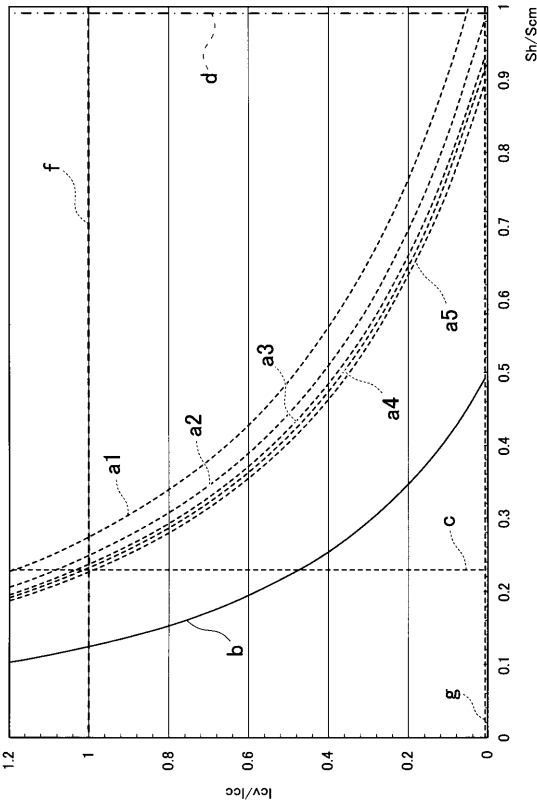
【図 6】



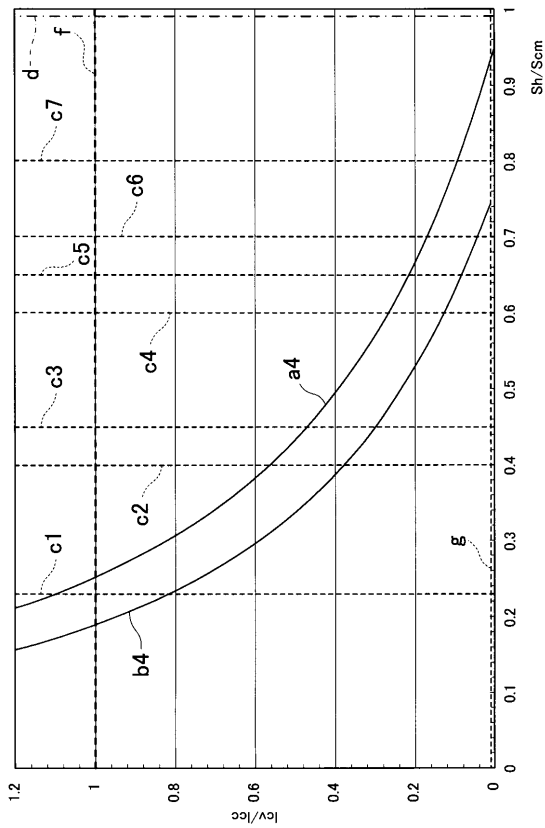
【図 7】



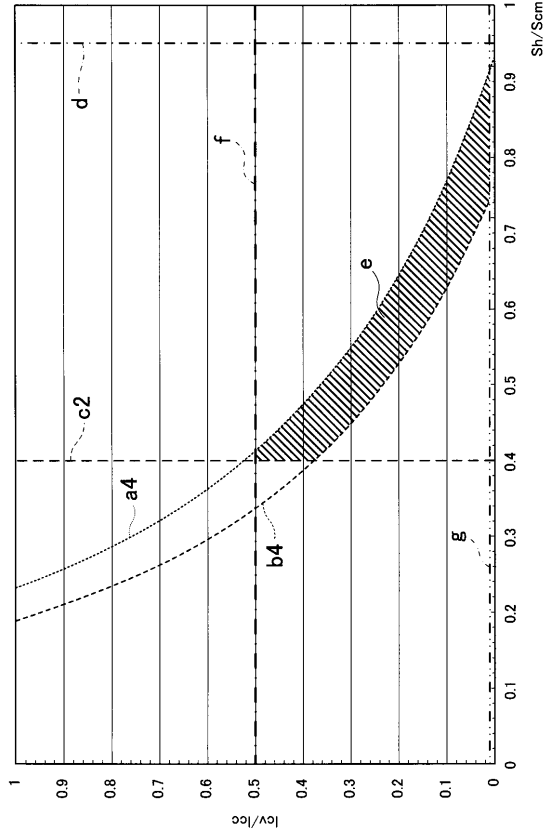
【図 8】



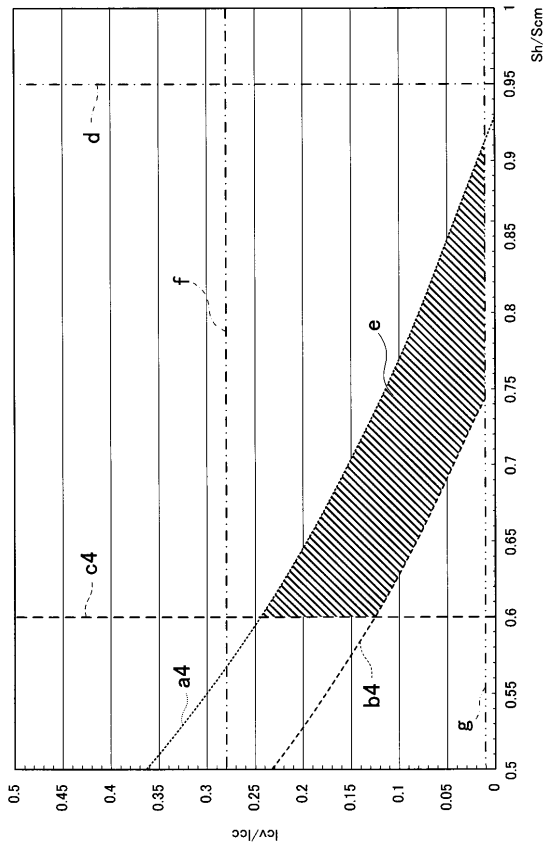
【図 9】



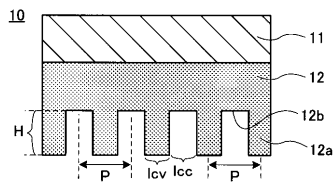
【図 10】



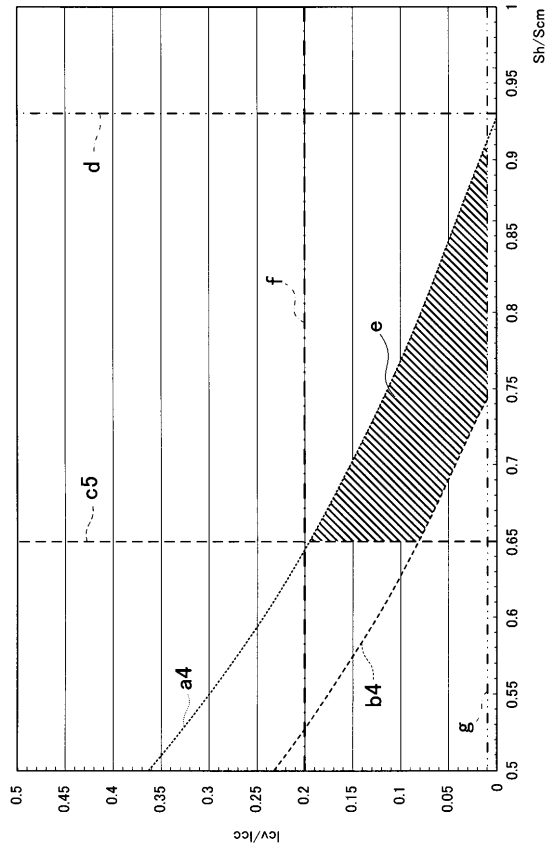
【図 11】



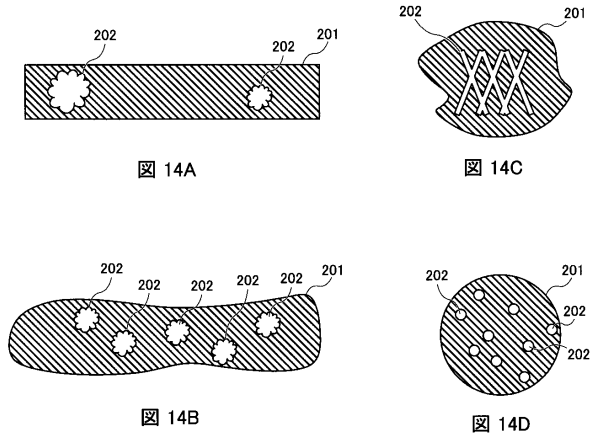
【図 12】



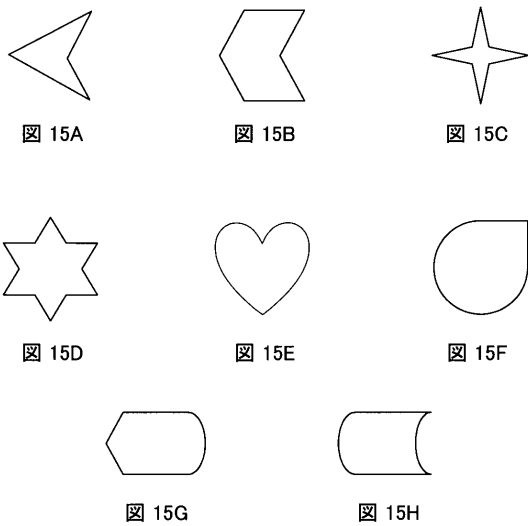
【図 13】



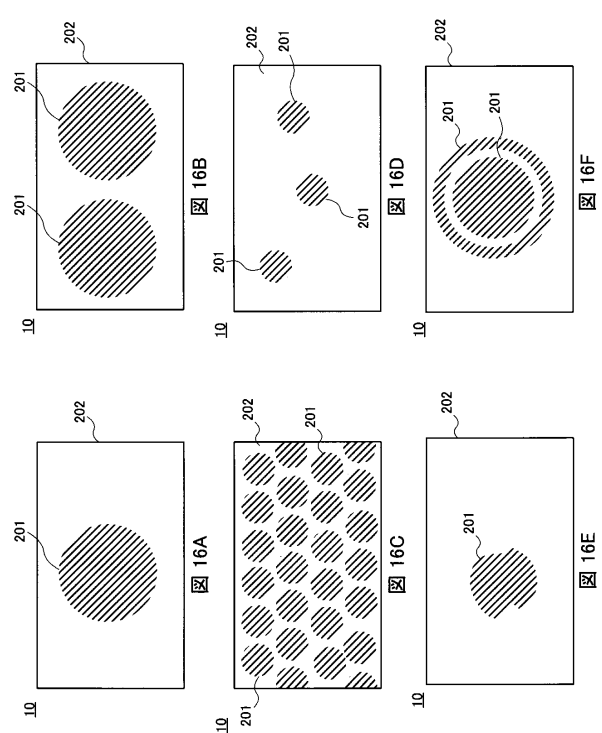
【図 14】



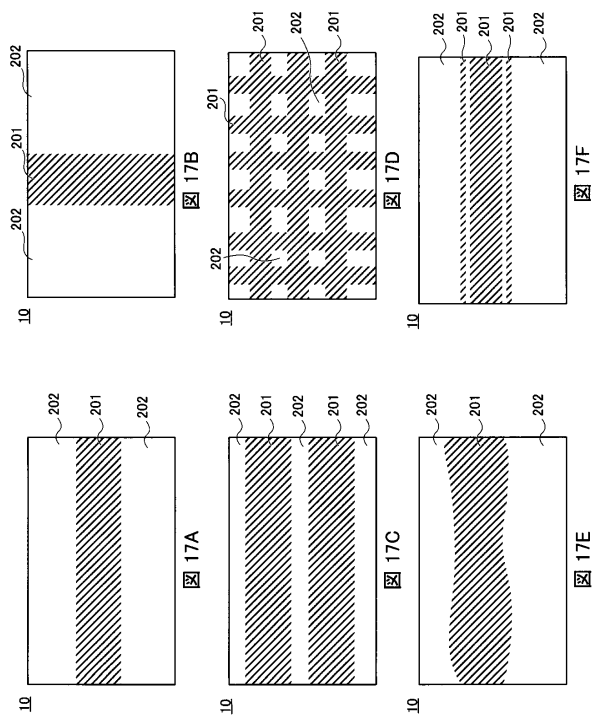
【図 15】



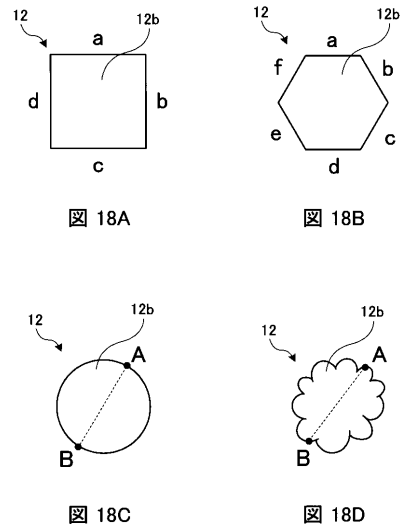
【図 16】



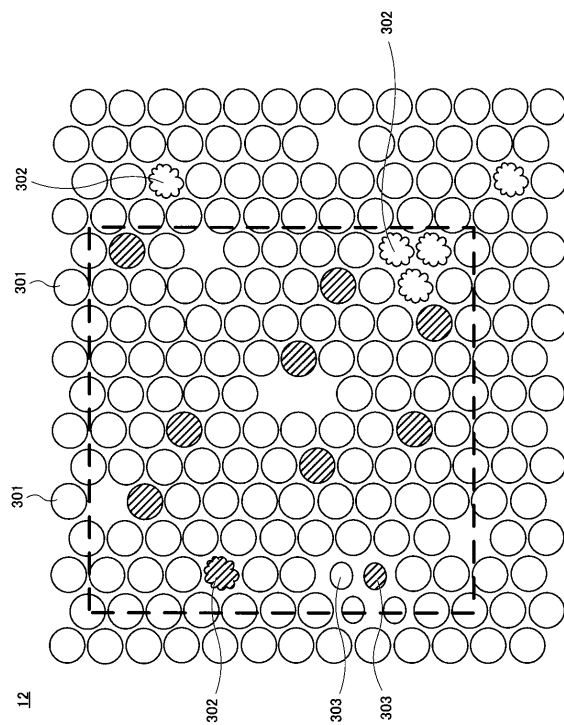
【図 17】



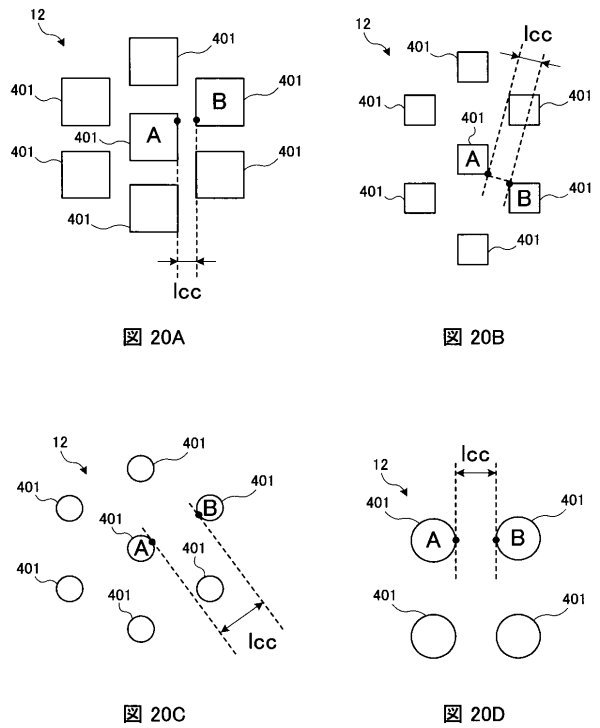
【図 18】



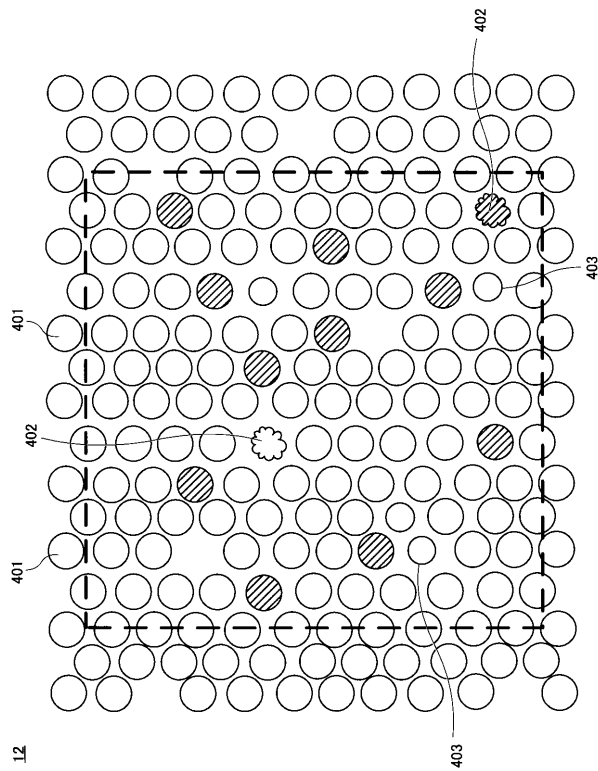
【図 19】



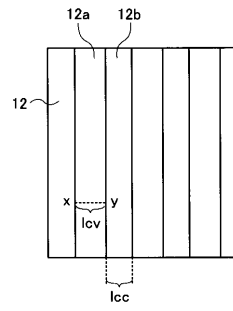
【図 20】



【図 2 1】



【図 2 2】



【図 2 3】

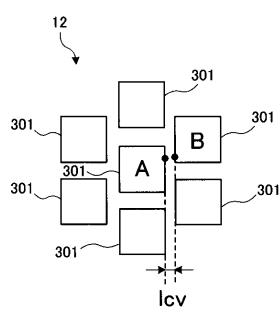


図 23A

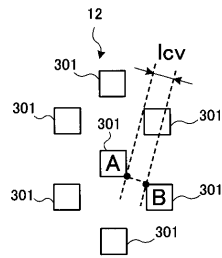


図 23B

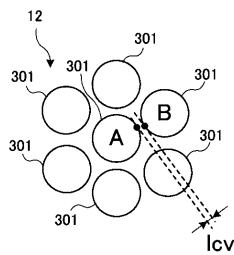


図 23C

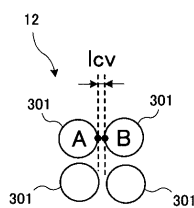


図 23D

【図 2 4】

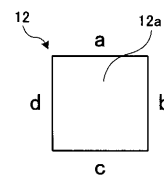


図 24A

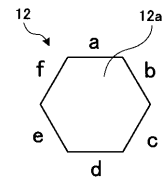


図 24B

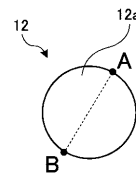


図 24C

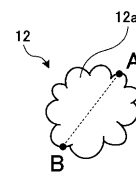


図 24D

【図 2 5】

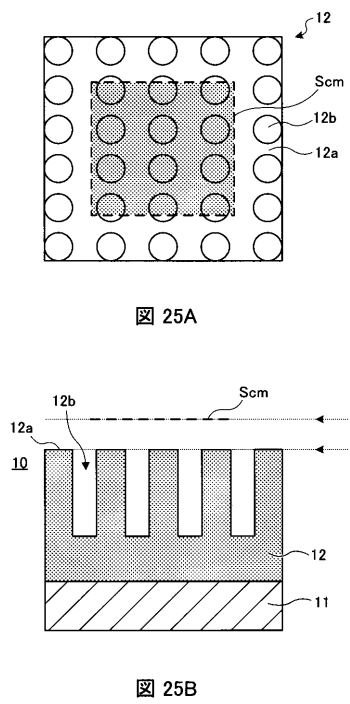


図 25A

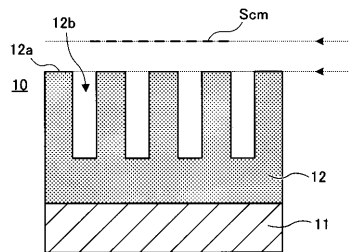
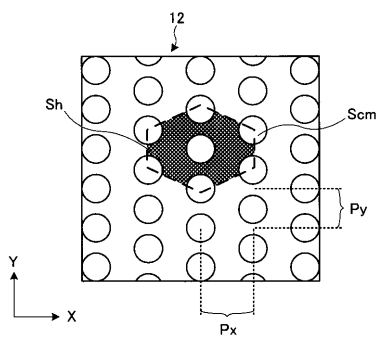


図 25B

【図 2 7】



【図 2 6】

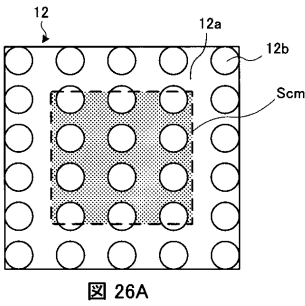


図 26A

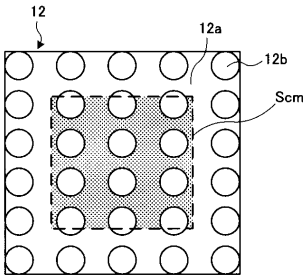


図 26B

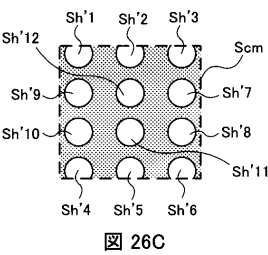


図 26C

【図 2 8】

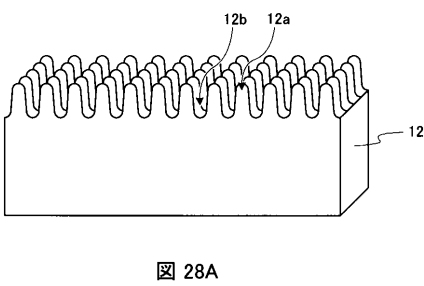


図 28A

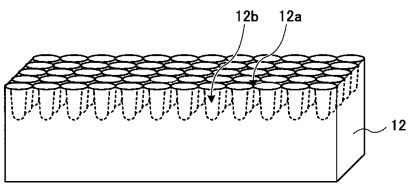
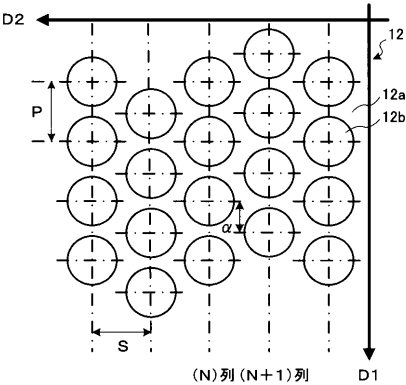


図 28B

【図 2 9】



【図 3 0】

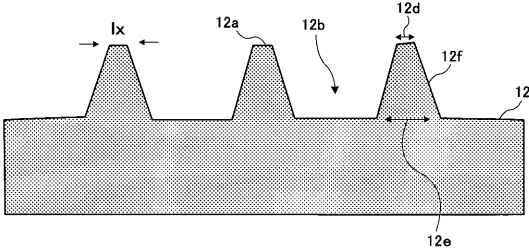


図 30A

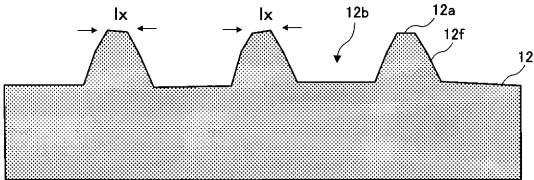
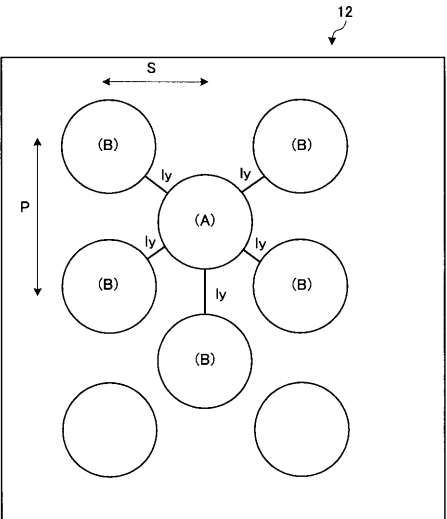
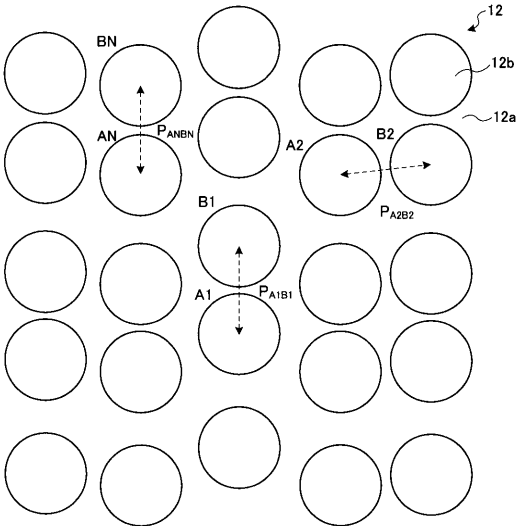


図 30B

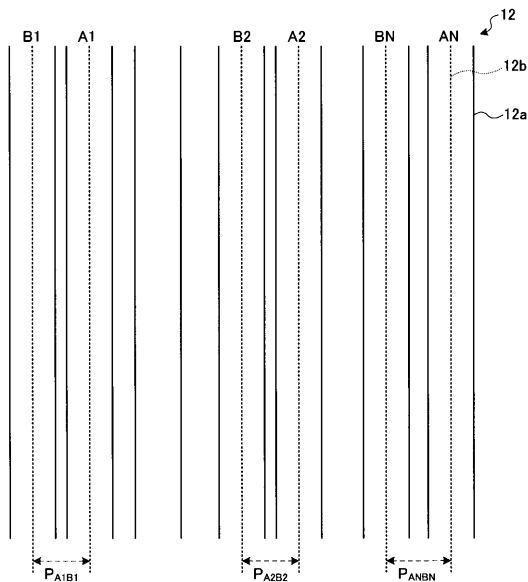
【図 3 1】



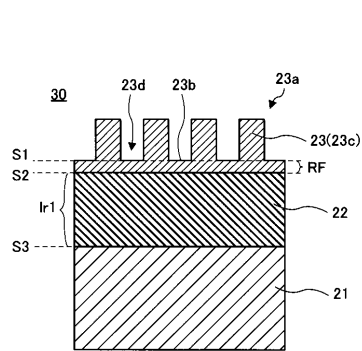
【図 3 2】



【図 3 3】



【図 3 4】



【図 3 5】

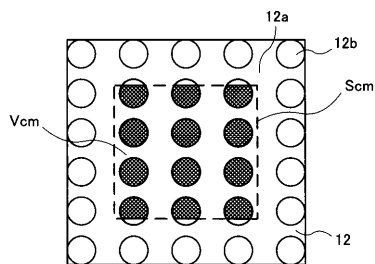


図 35A

【図 3 6】

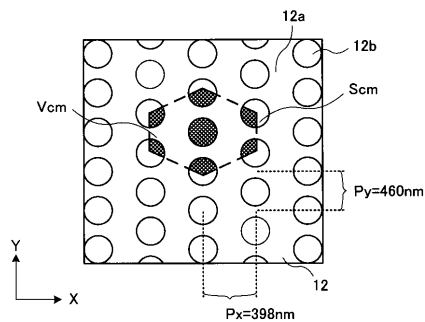


図 36A

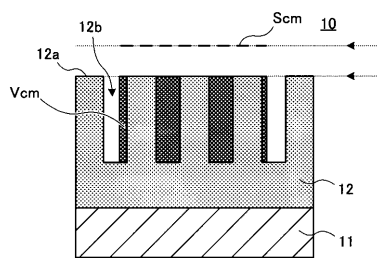


図 35B

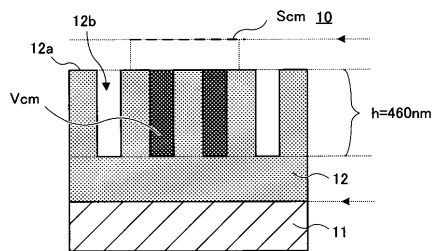


図 36B

【図 37】

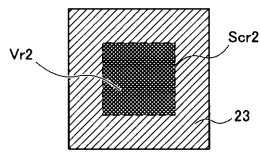


図 37A

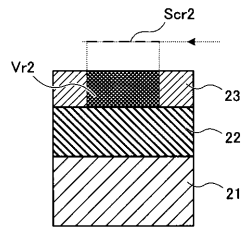


図 37B

【図 38】

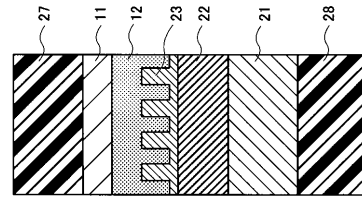


図 38C

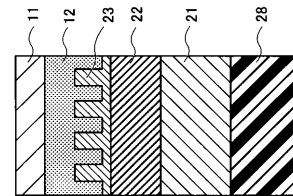


図 38B

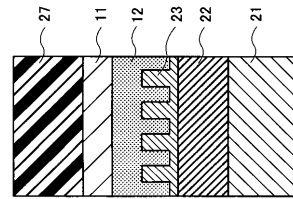


図 38A

【図 39】

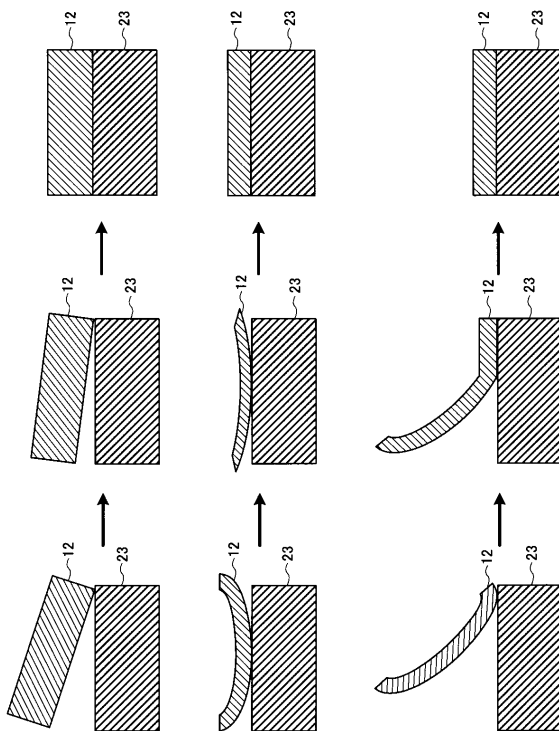


図 39A

図 39B

図 39C

【図 40】

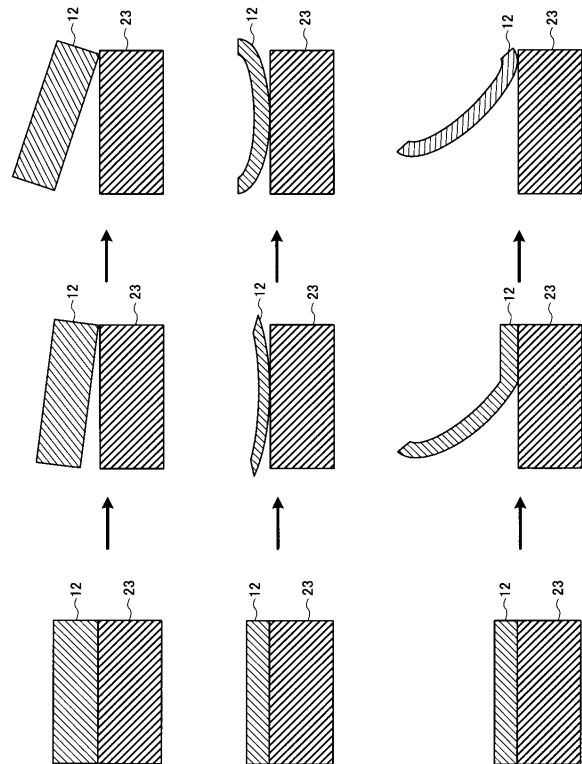
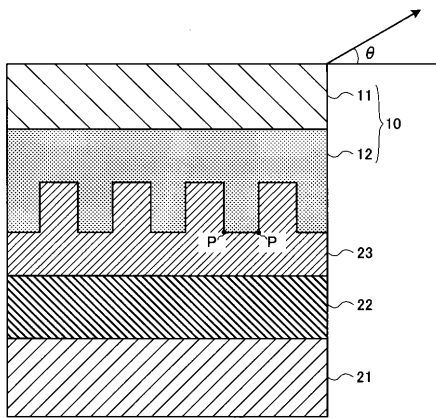


図 40A

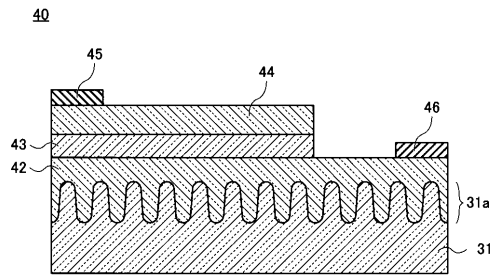
図 40B

図 40C

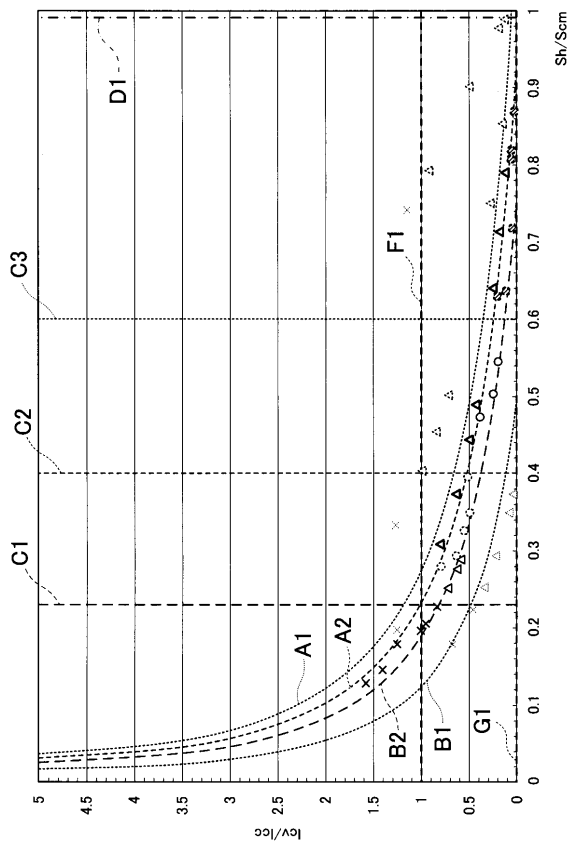
【図 4 1】



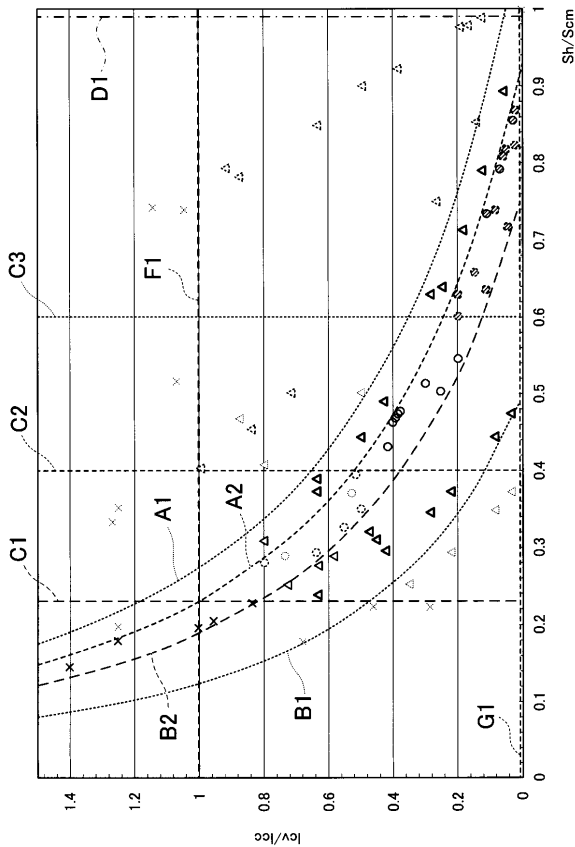
【図 4 2】



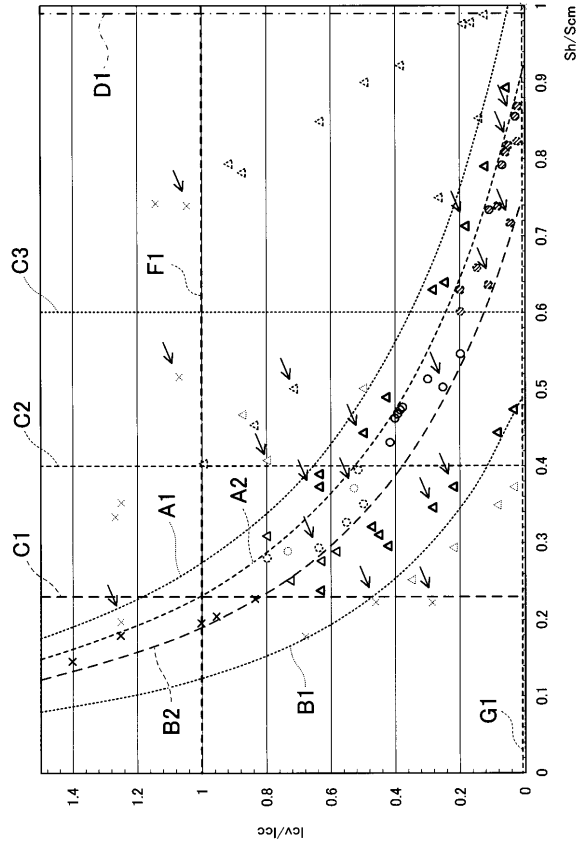
【図 4 3】



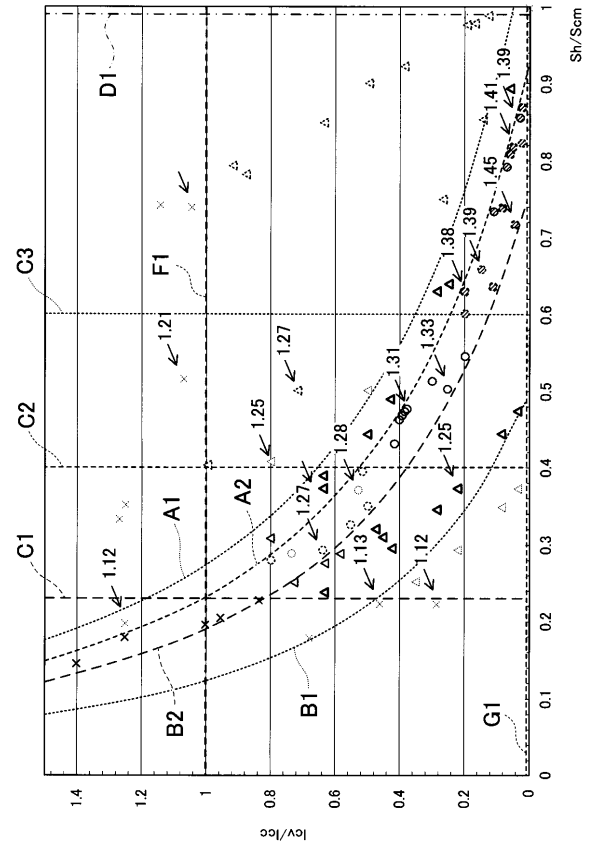
【図 4 4】



【図 4 5】



【図 4 6】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2012-54945(P2012-54945)

(32)優先日 平成24年3月12日(2012.3.12)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2012-186551(P2012-186551)

(32)優先日 平成24年8月27日(2012.8.27)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(56)参考文献 国際公開第2009/148138(WO, A1)

特開2010-36514(JP, A)

特開2007-329276(JP, A)

特開2011-66273(JP, A)

特開2011-143674(JP, A)

特開2010-16354(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

B32B 3/30

B29C 33/38

B29C 59/02