

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5848320号  
(P5848320)

(45) 発行日 平成28年1月27日 (2016. 1. 27)

(24) 登録日 平成27年12月4日 (2015. 12. 4)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 3 B</b> 20/00 (2006. 01)	C O 3 B 20/00 G
<b>B 2 9 C</b> 59/04 (2006. 01)	B 2 9 C 59/04 C
<b>B 2 9 C</b> 33/38 (2006. 01)	B 2 9 C 33/38
<b>G 1 1 B</b> 7/26 (2006. 01)	G 1 1 B 7/26 5 O 1
<b>G O 3 F</b> 7/09 (2006. 01)	G O 3 F 7/09 5 O 1
請求項の数 9 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-264358 (P2013-264358)	(73) 特許権者	000108410
(22) 出願日	平成25年12月20日 (2013. 12. 20)		デクセリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2015-120611 (P2015-120611A)		東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
(43) 公開日	平成27年7月2日 (2015. 7. 2)	(74) 代理人	100113424
審査請求日	平成27年9月3日 (2015. 9. 3)		弁理士 野口 信博
早期審査対象出願		(72) 発明者	村本 穰
			東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内
		(72) 発明者	菊池 正尚
			東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 円筒基材、原盤、及び原盤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

円筒形状の石英ガラスからなり、

内部歪みが、複屈折量で  $70 \text{ nm} / \text{cm}$  未満であり、外周表面における円周方向の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が、 $100 \text{ nm}$  未満である円筒基材。

【請求項 2】

前記内部歪みが、複屈折量で  $20 \text{ nm} / \text{cm}$  以下である請求項 1 記載の円筒基材。

【請求項 3】

外周表面における円周方向の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が、 $50 \text{ nm}$  以下である  
請求項 1 又は 2 記載の円筒基材。 10

【請求項 4】

前記請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の円筒基材と、

前記円筒基材の外周表面に複数配列された凹部又は凸部からなる構造体と  
を備える原盤。

【請求項 5】

前記請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の円筒基材の外周表面にレジスト層を成膜する  
レジスト成膜工程と、

前記レジスト層に潜像を形成する露光工程と、

前記潜像が形成されたレジスト層を現像する現像工程と、

前記現像されたレジスト層のパターンをマスクとしてエッチングし、前記円筒基材の外周表面に複数配列された凹部又は凸部からなる構造体を形成するエッチング工程とを有する原盤の製造方法。

【請求項 6】

前記露光工程では、前記レジスト層にレーザ光を照射して潜像を形成する請求項 5 記載の原盤の製造方法。

【請求項 7】

前記露光工程では、熱リソグラフィーにより潜像を形成する請求項 6 記載の原盤の製造方法。

【請求項 8】

前記エッチング工程では、ドライエッチングにより構造体を形成する請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の原盤の製造方法。

【請求項 9】

前記請求項 4 項に記載の原盤の外周表面に光硬化樹脂層を密着させ、該光硬化樹脂層を硬化させて剥離し、前記原盤の構造体を光硬化樹脂層に転写する光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化樹脂などに微細パターンを転写するための円筒基材、原盤、及び原盤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ガラス、プラスチックなどの透光性基材を用いた光学素子においては、光の表面反射を抑えるための表面処理が行われている。この種の表面処理として、光学素子表面に微細な凹凸形状（例えば、モスアイ（蛾の目）形状。）を形成する方法がある（例えば、特許文献 1、2 参照。）。

【0003】

これらの技術は、基材表面に所望のパターンを形成した原盤を用い、感光性樹脂、熱硬化性樹脂などを塗布したシートに原盤のパターンを転写することにより、安価且つ大量に生産することが可能となる。

【0004】

また、光ディスクのマスタリング技術を利用して、円筒形状の石英基材に所望のパターンを作製する方法がある。この場合、無機レジスト（例えば、タンゲステンやモリブデンなどの 1 種または 2 種以上の遷移金属からなる金属酸化物）の熱変化を利用した熱リソグラフィーが使用可能である。熱リソグラフィーを用いることにより、ビーム径の中心部分だけ熱反応させ、レーザ光の解像限界を超えた微細パターンの作製が可能となる。

【0005】

しかし、光ディスクのマスタリング技術を利用した露光では、円筒形状の石英基材の表面性（うねり、荒れ）や外形（真円度）の変動に伴い、露光ビームの状態が変化してしまう。また、熱リソグラフィーを使用した場合、石英基材の歪みと無機レジストの発熱の相互作用で、パターン精度が悪化してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 199086 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 156843 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、微細パターンを均一

10

20

30

40

50

に転写可能な円筒基材、原盤、及び原盤の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、内部歪みが小さい円筒基材を使用することにより、微細パターンを高精度に転写可能であることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明に係る円筒基材は、円筒形状の石英からなり、前記円筒形状の内部歪みが、複屈折量で  $70 \text{ nm/cm}$  未満であり、外周表面における円周方向の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が、 $100 \text{ nm}$  未満であることを特徴とする。

10

【0010】

また、本発明に係る原盤は、前述の円筒基材と、前記円筒基材の外周表面に形成された凹部又は凸部からなる構造体とを備えることを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係る原盤の製造方法は、前述の円筒基材の外周表面にレジスト層を成膜するレジスト成膜工程と、前記レジスト層に潜像を形成する露光工程と、前記潜像が形成されたレジスト層を現像する現像工程と、前記現像されたレジスト層のパターンをマスクとしてエッチングし、前記円筒基材の外周表面に複数配列された凹部又は凸部からなる構造体を形成するエッチング工程とを有することを特徴とする。

【0012】

また、本発明に係る光学素子の製造方法は、前述の原盤の外周表面に光硬化樹脂層を密着させ、該光硬化樹脂層を硬化させて剥離し、前記原盤の構造体を光硬化樹脂層に転写することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、円筒基材の内部歪みが小さいため、熱による表面の変動が小さくなり、微細パターンを均一に転写することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、円筒基材の概略を示す斜視図である。

30

【図2】図2Aは、ロール原盤の構成の一例を示す斜視図であり、図2Bは、図2Aに示すロール原盤の表面の一部を拡大した平面図である。

【図3】図3は、ロール原盤を作製するための露光装置の構成の一例を示す概略図である。

【図4】図4は、ロール原盤を作製するためのエッチング装置の構成の一例を示す概略図である。

【図5】図5Aは、円筒基材の概略を示す断面図であり、図5Bは、外周面にレジスト層を成膜した円筒基材の概略を示す断面図であり、図5Cは、レジスト層を露光した円筒基材の概略を示す断面図である。

【図6】図6Aは、レジスト層を現像した円筒基材の概略を示す断面図であり、図6Bは、エッチングした円筒基材の概略を示す断面図である。

40

【図7】図7は、転写装置の構成の一例を示す概略図である。

【図8】図8は、実施例1の円筒基材の内部歪みを示す画像である。

【図9】図9は、実施例1の原盤の反射光強度分布を示す2次元画像である。

【図10】図10は、実施例1の原盤のパターン配列のSEM画像である。

【図11】図11は、比較例1の円筒基材の内部歪みを示す画像である。

【図12】図12は、比較例1の原盤の反射光強度分布を示す2次元画像である。

【図13】図13は、比較例1の原盤のパターン配列のSEM画像である。

【図14】図14は、実施例2の円筒基材の表面うねりを示すグラフである。

【図15】図15は、実施例2の原盤の反射光強度分布を示す2次元画像である。

50

【図 1 6】図 1 6 は、比較例 2 の円筒基材の表面うねりを示すグラフである。

【図 1 7】図 1 7 は、比較例 2 の原盤の反射光強度分布を示す 2 次元画像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。

。

1．円筒基材及び原盤

2．原盤の製造方法

3．光学素子の製造方法

4．実施例

10

< 1．円筒基材及び原盤 >

【 0 0 1 6 】

[ 円筒基材 ]

図 1 は、円筒基材の概略を示す斜視図である。円筒基材 1 1 は、円筒形状の石英ガラスからなり、外周面に微細パターンが形成された中空円柱状のロール金型の基材として最適に用いられる。石英ガラスは、 $\text{SiO}_2$  純度が高いものであれば、特に限定されるものではなく、溶融石英ガラス、又は合成石英ガラスのいずれを用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

また、円筒基材 1 1 のサイズは、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択可能であるが、例えば、軸方向の長さ  $L$  が 1 0 0 mm 以上であり、外径  $D$  が 5 0 ~ 3 0 0 mm であり、厚さ  $T$  が 2 ~ 5 0 mm である。

20

【 0 0 1 8 】

円筒基材 1 1 の内部歪みは、複屈折量で 7 0 nm / cm 未満であり、より好ましくは 2 0 nm / cm 以下である。円筒基材 1 0 の内部歪みが小さいことにより、例えば熱リソグラフィ法を用いて所望のパターンを露光した場合、熱による表面の変動が小さくなり、パターンの配列乱れを抑制することができる。また、例えばモスアイ形状の反射防止パターンを露光した場合、面内分布が均一な反射防止特性を得ることができる。また、パターン配列乱れに伴う透過散乱光による白濁領域の発生を防止することができる。

【 0 0 1 9 】

この円筒基材 1 1 の内部歪みは、例えば、透明体内部の残留応力によって引き起こされる複屈折量を測定する歪測定器を用いて測定され、通常厚さ 1 cm あたりのリターデーション(単位: nm / cm)として表される。

30

【 0 0 2 0 】

円筒基材 1 1 の外周表面における円周方向の周期 1 0 mm 以下のうねりの振幅は、1 0 0 nm 未満であることが好ましく、5 0 nm 以下であることがより好ましい。光ディスク記録装置をベースとして構成された露光装置を用いて、レジストが成膜された円筒基材 1 1 へ所望のパターンを描画する場合、円筒基材 1 1 の外周表面における円周方向の周期 1 0 mm 以下のうねりの振幅が、1 0 0 nm 未満であることにより、露光装置のフォーカサーボ機構が追従可能となり、露光パターンのサイズ変動を抑制することができる。また、例えばモスアイ形状の反射防止パターンを露光した場合、面内分布が均一な反射防止特性を得ることができる。

40

【 0 0 2 1 】

この円筒基材 1 1 の外周表面における円周方向のうねりは、例えば触針式表面形状粗さ測定機を使用して円筒形状の曲面の座標データを測定することにより得ることができる。

【 0 0 2 2 】

[ 原盤 ]

図 2 A は、ロール原盤の構成の一例を示す斜視図であり、図 2 B は、図 2 A に示すロール原盤の表面の一部を拡大した平面図である。この原盤 1 0 は、いわゆるロールマスタであり、前述の円筒基材 1 1 と、円筒基材 1 1 の外周表面に複数配列された凹部又は凸部からなる構造体 1 2 とを備える。

50

## 【 0 0 2 3 】

構造体 1 2 は、光学素子の使用環境下の光の波長以下、例えば可視光の波長と同程度のピッチ P で複数列のトラック T をなすように周期的に 2 次元配列され、また、例えば円柱基材 1 1 の表面に同心円状又はスパイラル状上に配置されている。また、構造体 1 2 は、例えば四方格子状、六方格子状などの規則的な所定の配置パターンをなすようにしてもよい。また、構造体 1 2 の高さが円柱基材 1 1 の表面において規則的または不規則的に変化していてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

## &lt; 2 . 原盤の製造方法 &gt;

次に、本実施の形態に係る原盤の製造方法について説明する。本実施の形態に係る原盤の製造方法は、前述の円筒基材の外周表面にレジスト層を成膜するレジスト成膜工程と、レジスト層に潜像を形成する露光工程と、潜像が形成されたレジスト層を現像する現像工程と、現像されたレジスト層のパターンをマスクとしてエッチングし、円筒基材の外周表面に複数配列された凹部又は凸部からなる構造体を形成するエッチング工程とを有する。

## 【 0 0 2 5 】

本実施の形態では、内部歪みが複屈折量で  $70 \text{ nm/cm}$  未満である円筒基材を用いるため、レジスト層にレーザ光を照射して潜像を形成する露光工程を好適に用いることができる。また、無機レジストとして、例えば、タンゲステン、モリブデンなどの 1 種以上の遷移金属からなる金属酸化物を用い、レジスト層の熱変化を利用した熱リソグラフィにより潜像を形成する露光工程を好適に用いることができる。これにより、ビーム径の中心部分だけ熱反応させ、レーザ光の解像限界を超えた微細パターンの作製が可能となる。また、高アスペクト比の構造体を得るため、ドライエッチングを用いることが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

露光工程で使用可能な露光装置、及びエッチング工程で使用可能なエッチング装置としては、それぞれ下記構成例の装置が挙げられる。

## 【 0 0 2 7 】

## [ 露光装置 ]

図 3 は、ロール原盤を作製するための露光装置の構成の一例を示す概略図である。この露光装置は、光学ディスク記録装置をベースとして構成されている。

## 【 0 0 2 8 】

レーザ光源 2 1 は、記録媒体としての円筒基材 1 1 の表面に成膜されたレジストを露光するための光源であり、例えば波長  $= 266 \text{ nm}$  の記録用のレーザ光 2 0 を発振するものである。レーザ光源 2 1 から出射されたレーザ光 2 0 は、平行ビームのまま直進し、電気光学素子 (EOM: Electro Optical Modulator) 2 2 へ入射する。電気光学素子 2 2 を透過したレーザ光 2 0 は、ミラー 2 3 で反射され、変調光学系 2 5 に導かれる。

## 【 0 0 2 9 】

ミラー 2 3 は、偏光ビームスプリッタで構成されており、一方の偏光成分を反射し他方の偏光成分を透過する機能をもつ。ミラー 2 3 を透過した偏光成分はフォトダイオード 2 4 で受光され、その受光信号に基づいて電気光学素子 2 2 が制御されてレーザ光 2 0 の位相変調が行われる。

## 【 0 0 3 0 】

変調光学系 2 5 において、レーザ光 2 0 は、集光レンズ 2 6 により、ガラス ( $\text{SiO}_2$ ) などからなる音響光学素子 (AOM: Acoust-Optic Modulator) 2 7 に集光される。レーザ光 2 0 は、音響光学素子 2 7 により強度変調され発散した後、コリメータレンズ 2 8 によって平行ビーム化される。変調光学系 2 5 から出射されたレーザ光 2 0 は、ミラー 3 1 によって反射され、移動光学テーブル 3 2 上に水平かつ平行に導かれる。

## 【 0 0 3 1 】

移動光学テーブル 3 2 は、ビームエキスパンダ 3 3 と、対物レンズ 3 4 とを備えている。移動光学テーブル 3 2 に導かれたレーザ光 2 0 は、ビームエキスパンダ 3 3 により所望のビーム形状に整形された後、対物レンズ 3 4 を介して、円筒基材 1 1 上のレジスト層へ

10

20

30

40

50

照射される。円筒基材 11 は、スピンドルモータ 35 に接続されたターンテーブル 36 の上に載置されている。そして、円筒基材 11 を回転させるとともに、レーザ光 20 を円筒基材 11 の高さ方向に移動させながら、レジスト層へレーザ光 20 を間欠的に照射することにより、レジスト層の露光工程が行われる。形成された潜像は、例えば、円周方向に長軸を有する略楕円形になる。レーザ光 20 の移動は、移動光学テーブル 32 を矢印 R 方向へ移動することによって行われる。

#### 【0032】

露光装置は、例えば六方格子、準六方格子などの 2 次元パターンに対応する潜像をレジスト層に形成するための制御機構 37 を備えている。制御機構 37 は、フォーマッタ 29 とドライバ 30 とを備える。フォーマッタ 29 は、極性反転部を備え、この極性反転部が、レジスト層に対するレーザ光 15 の照射タイミングを制御する。ドライバ 30 は、極性反転部の出力を受けて、音響光学素子 27 を制御する。

10

#### 【0033】

この露光装置では、2 次元パターンが空間的にリンクするように 1 トラック毎に極性反転フォーマッタ信号と記録装置の回転コントローラとを同期させ信号を発生し、音響光学素子 27 により強度変調している。角速度一定 (CAV: Constant Angular Velocity) で適切な回転数と適切な変調周波数と適切な送りピッチとでパターンニングすることにより、例えば六方格子、準六方格子などの 2 次元パターンをレジスト層に記録することができる。

#### 【0034】

20

##### [ エッチング装置 ]

図 4 は、ロール原盤を作製するためのエッチング装置の構成の一例を示す概略図である。エッチング装置は、いわゆる RIE (Reactive Ion Etching) 装置であり、図 4 に示すように、エッチング反応槽 41 と、カソード (陰極) である円柱電極 42 と、アノード (陽極) である対向電極 43 とを備える。円柱電極 42 は、エッチング反応槽 41 の中央に配置されている。対向電極 43 が、エッチング反応槽 41 の内側に設けられている。円柱電極 42 は、円筒基材 11 を着脱可能な構成を有している。円柱電極 42 は、例えば、円筒基材 11 の円筒面とほぼ同一または相似の円柱面、具体的には、円筒基材 11 の内周面よりも多少小さい径を有する円柱面を有する。円柱電極 43 が、ブロッキングコンデンサ 44 を介して、例えば 13.56 MHz の高周波電源 (RF) 45 に対して接続される。対向電極 43 は、アースに対して接続される。

30

#### 【0035】

このエッチング装置では、高周波電源 45 により対向電極 43 と円柱電極 42 との間に高周波電圧が印加されると、対向電極 43 と円柱電極 42 との間にプラズマが発生する。対向電極 43 はアースに接続されているため、電位が変わらないのに対して、円柱電極 42 は、ブロッキングコンデンサ 44 により回路が遮断されているため、マイナス電位になり電圧降下が発生する。この電圧降下により、円柱電極 42 の円柱面に垂直な方向に電界が発生し、プラズマ中のプラスイオンは、円筒基材 11 の外周面に垂直に入射し、異方性エッチングが行われる。

#### 【0036】

40

##### [ 原盤の製造方法の各工程 ]

続いて、図 5 及び図 6 を参照して本実施の形態に係る原盤の製造方法の各工程について順次説明する。

#### 【0037】

##### ( レジスト成膜工程 )

まず、図 5 A に示すように、前述の円筒基材 11 を準備する。この円筒基材 11 は、例えば石英ガラスである。次に、図 5 B に示すように、円筒基材 11 の外周面にレジスト層 13 を成膜する。レジスト層の材料としては、例えば有機系レジスト、又は無機系レジストのいずれを用いてもよい。有機系レジストとしては、例えばノボラック系レジストや化学増幅型レジストを用いることができる。また、無機系レジストとしては、例えば、タン

50

グステン、モリブデンなどの１種または２種以上の遷移金属からなる金属酸化物を用いることができる。

#### 【００３８】

##### （露光工程）

次に、図３に示す露光装置を用いて、円筒基材１１を回転させると共に、レーザ光（露光ビーム）２０をレジスト層１３に照射する。このとき、レーザ光２０を円筒基材１１の高さ方向（中心軸に平行な方向）に移動させながら、レーザ光２０を間欠的に照射することにより、レジスト層１３を全面にわたって露光する。これにより、図５Ｃに示すように、レーザ光２０の軌跡に応じた潜像１４が、可視光波長と同程度のピッチでレジスト層１３の全面にわたって形成される。潜像１４は、例えば、円筒基材１１の外周表面において、複数列のトラックをなすように配置されるとともに、六方格子パターン又は準六方格子パターンを形成する。潜像１４は、例えば、トラックの延在方向に長軸方向を有する楕円形状である。

10

#### 【００３９】

##### （現像工程）

次に、レジスト層１３上に現像液を滴下して、レジスト層１３を現像処理する。レジスト層１３をポジ型のレジストにより形成した場合には、レーザ光２０で露光した露光部は、非露光部と比較して現像液に対する溶解速度が増すので、図６Ａに示すように、潜像１４（露光部）に応じたパターンがレジスト層１３に形成される。

#### 【００４０】

20

##### （エッチング工程）

次に、円筒基材１１上に形成されたレジスト層１３のパターン（レジストパターン）をマスクとして、円筒基材１１の表面をエッチング処理する。これにより、図６Ｂに示すように、トラックの延在方向に長軸方向を持つ楕円錐形状又は楕円錐台形状の凹部、すなわち構造体１２を得ることができる。エッチングの方法としては、ドライエッチング、又はウェットエッチングのいずれを用いてもよいが、例えば図４に示すエッチング装置を用いたドライエッチングが好ましく用いられる。ドライエッチングによれば、レジスト層１３の３倍以上の深さ（選択比３以上）のガラスマスターを作製することができ、構造体１２の高アスペクト比化を図ることができる。以上により、例えば、深さ２００nm程度から３５０nm程度の凹形状の六方格子パターン又は準六方格子パターンを有する原盤１０を得ることができる。

30

#### 【００４１】

##### < ３．光学素子の製造方法 >

本実施の形態に係る光学素子の製造方法は、前述の原盤の外周表面に光硬化樹脂層を密着させ、光硬化樹脂層を硬化させて剥離し、原盤の構造体を光硬化樹脂層に転写する。

#### 【００４２】

図７は、転写装置の構成の一例を示す概略図である。この転写装置は、円筒形状の原盤１０と、基体供給ロール５１と、巻き取りロール５２と、ガイドロール５３、５４と、ニップロール５５、剥離ロール５６と、塗布装置５７と、光源５８とを備える。

#### 【００４３】

40

基体供給ロール５１には、シート状などの基体６１がロール状に巻かれ、ガイドロール５３を介して基体６１を連続的に送出できるように配置されている。巻き取りロール５２は、この転写装置により凹凸形状が転写された樹脂層６２を有する積層体を巻き取りできるように配置されている。ガイドロール５３、５４は、基体６１と樹脂層６２との積層体を搬送できるように、この転写装置内の搬送路に配置されている。ニップロール５５は、基体供給ロール５１から送出され、光硬化樹脂組成物が塗布された基体６１を、ロール状の原盤１０とニップできるように配置されている。原盤１０は、樹脂層６２を形成するための転写面を有する。剥離ロール５６は、光硬化樹脂組成物を硬化することにより得られた樹脂層６２を、原盤１０の転写面から剥離可能に配置されている。

#### 【００４４】

50

基体供給ロール 5 1、巻き取りロール 5 2、ガイドロール 5 3、5 4、ニップロール 5 5、及び剥離ロール 5 6 の材質は、特に限定されるものではなく、所望とするロール特性に応じてステンレスなどの金属、ゴム、シリコンなどを適宜選択して用いることができる。塗布装置 5 7 としては、例えば、コーターなどの塗布手段を備える装置を用いることができる。コーターとしては、例えば、塗布する光硬化樹脂組成物の物性などを考慮して、グラビア、ワイヤバー、およびダイなどのコーターを適宜使用することができる。

【0045】

このような転写装置を用いることにより、原盤 1 0 の構造体 1 2 が光硬化樹脂に転写された樹脂シートを連続的に複製することができる。

【0046】

基体 6 1 は、透明性を有する透明基体であれば、特に限定されるものではなく、例えば、ポリカーボネート (P C)、ポリエチレンテレフタレート (P E T) などの透明性合成樹脂、ガラスなどを主成分とするものなどを用いることができる。

【0047】

光硬化樹脂組成物は、例えば、単官能モノマー、二官能モノマー、多官能モノマー、開始剤などからなり、具体的には、以下に示す材料を単独または、複数混合したものである。

【0048】

単官能モノマーとしては、例えば、カルボン酸類 (アクリル酸)、ヒドロキシ類 (2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート)、アルキル、脂環類 (イソブチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート)、その他機能性モノマー (2 - メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレンクリコールアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N - イソプロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミド、N - ビニルピロリドン、2 - (パーフルオロオクチル)エチルアクリレート、3 - パーフルオロヘキシル - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - パーフルオロオクチル - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - (パーフルオロデシル)エチルアクリレート、2 - (パーフルオロ - 3 - メチルブチル)エチルアクリレート)、2, 4, 6 - トリプロモフェノールアクリレート、2, 4, 6 - トリプロモフェノールメタクリレート、2 - (2, 4, 6 - トリプロモフェノキシ)エチルアクリレート)、2 - エチルヘキシルアクリレートなどを挙げることができる。

【0049】

二官能モノマーとしては、例えば、トリ (プロピレングリコール)ジアクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ウレタンアクリレートなどを挙げることができる。

【0050】

多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ、ヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレートなどを挙げることができる。

【0051】

開始剤としては、例えば、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンなどを挙げることができる。

【0052】

また、光硬化樹脂組成物は、必要に応じてフィラー、機能性添加剤、溶剤、無機材料、顔料、帯電防止剤、増感色素などを含んでもよい。フィラーとしては、例えば、無機

10

20

30

40

50



微粒子又は有機微粒子のいずれを用いてもよい。無機微粒子としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物微粒子を挙げることができる。機能性添加剤としては、例えば、レベリング剤、表面調整剤、吸収剤、消泡剤などを挙げることができる。

#### 【実施例】

#### 【0053】

##### < 4 . 実施例 >

以下、本発明の実施例について説明する。本実施例では、内部歪み又は表面うねりの異なる円筒基材を用いて原盤を作製し、反射光強度分布、及びパターン配列について評価した。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10

#### 【0054】

円筒基材の内部歪みの測定、円筒基材の表面うねりの測定、原盤の反射光強度分布の観察、及び原盤のパターン配列の観察は、次のように行った。

#### 【0055】

##### [ 円筒基材の内部歪みの測定 ]

歪測定器 ( S V P - 縦型、旭テクノグラス製 ) を用いて、円筒基材の内部歪みを測定した。

#### 【0056】

##### [ 円筒基材の表面うねりの測定 ]

表面形状粗さ測定機 ( フォームタリサーフ P G I 1 2 5 0 A、テーラーホブソン製 ) を用いて、円筒基材の表面うねりを測定した。

20

#### 【0057】

##### [ 原盤の反射光強度分布の測定 ]

原盤を回転させるとともに、レーザ (  $\lambda = 650 \text{ nm}$  ) と受光素子 ( P D フォトダイオード ) を搭載する測定ヘッドを原盤の高さ方向に移動させながら、レーザ光の反射強度を測定し、ロギングし、マップ化して原盤の反射光強度分布を示す 2 次元画像を得た。

#### 【0058】

##### [ 原盤のパターン配列の観察 ]

走査型電子顕微鏡 ( S E M : Scanning Electron Microscope ) を用いて、原盤表面の観察を行った。

30

#### 【0059】

##### [ 実施例 1 ]

内部歪みが  $20 \text{ nm/cm}$  未満、外周表面の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が  $100 \text{ nm}$  以下である石英ガラスの円筒基材を準備した。図 8 は、実施例 1 の円筒基材の内部歪みを示す画像である。歪測定器により内部の残留応力によって引き起こされる複屈折量に応じた色画像が得られ、 $20 \text{ nm/cm}$  未満の内部歪みを示した。

#### 【0060】

この円筒基材の外周表面にタングステンの金属酸化物からなるレジスト層を成膜した。その後、露光装置を用いてレーザ光による熱リソグラフィーによりレジスト層に準六方格子パターンをなす潜像をパターンニングした。次に、円筒基材上のレジスト層に現像処理を施して、露光した部分のレジストを溶解させた。これにより、レジスト層が準六方格子パターンに開口しているレジスト原盤が得られた。次に、エッチング装置を用いて、レジスト原盤を R I E エッチングし、ガラスロールの表面に対して垂直方向に向かう凹部を形成した。最後に、アッシングによりレジストパターンを完全に除去した。以上により、目的とするガラスロールマスタ ( 原盤 ) を得た。

40

#### 【0061】

図 9 及び図 10 は、それぞれ実施例 1 の原盤の反射光強度分布を示す 2 次元画像、及び実施例 1 の原盤のパターン配列の S E M 画像である。図 9 に示すように実施例 1 の原盤の反射光強度分布は均一であり、また、図 10 に示すようにパターン乱れも発生しなかった。

50

## 【 0 0 6 2 】

## 〔 比較例 1 〕

内部歪みが約  $70 \text{ nm/cm}$  の帯状領域を含み、外周表面の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が  $100 \text{ nm}$  以下である石英ガラスの円筒基材を準備した。図 1 1 は、比較例 1 の円筒基材の内部歪みを示す画像である。歪測定器により内部の残留応力によって引き起こされる複屈折量に応じた色画像が得られ、内部歪みが約  $70 \text{ nm/cm}$  の帯状領域が現れた。この円筒基材を用い、実施例 1 と同様にしてガラスロールマスタ（原盤）を作製した。

## 【 0 0 6 3 】

図 1 2 及び図 1 3 は、それぞれ比較例 1 の原盤の反射光強度分布を示す 2 次元画像、及び比較例 1 の原盤のパターン配列の SEM 画像である。図 1 2 に示すように比較例 1 の原盤の反射光強度分布は帯状であった。また、透過光検査にて帯状領域内に白濁が観察された。また、図 1 3 に示すように帯状領域内でパターン乱れが発生していた。

10

## 【 0 0 6 4 】

## 〔 実施例 2 〕

内部歪みが  $20 \text{ nm/cm}$  未満、外周表面の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が約  $50 \text{ nm}$  である石英ガラスの円筒基材を準備した。図 1 4 は、実施例 2 の円筒基材の表面うねりを示すグラフである。実施例 2 の外周表面における円周方向のうねりの振幅は  $50 \text{ nm}$  程度と小さかった。この円筒基材を用い、実施例 1 と同様にしてガラスロールマスタ（原盤）を作製した。

20

## 【 0 0 6 5 】

図 1 5 は、実施例 2 の原盤の反射光強度分布を示す 2 次元画像である。図 1 5 に示すように実施例 2 の原盤の反射光強度分布は均一であった。

## 【 0 0 6 6 】

## 〔 比較例 2 〕

内部歪みが  $20 \text{ nm/cm}$  未満、外周表面の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が約  $100 \text{ nm}$  である石英ガラスの円筒基材を準備した。図 1 6 は、比較例 2 の円筒基材の表面うねりを示すグラフである。比較例 2 の外周表面における円周方向のうねりは、 $5 \text{ mm}$  ピッチで振幅は  $100 \text{ nm}$  程度であった。この円筒基材を用い、実施例 1 と同様にしてガラスロールマスタ（原盤）を作製した。

30

## 【 0 0 6 7 】

図 1 7 は、比較例 2 の原盤の反射光強度分布を示す 2 次元画像である。図 1 7 に示すように比較例 2 の原盤の反射光強度分布はうねりに沿った縞状の特性分布が発生した。

## 【 0 0 6 8 】

## 〔 評価結果 〕

比較例 1 に示すように、レジスト材料の熱変化を利用した熱リソグラフィー法を用いて、所望のパターンを露光する際、円筒基材の内部歪みが  $70 \text{ nm/cm}$  以上の場合、露光時の熱により石英表面が変動し、露光パターン乱れを引き起こしてしまい、反射光強度に帯状の分布が発生した。また、パターン配列乱れに伴う透過散乱光により、透過光検査にて白濁領域が発生した。

40

## 【 0 0 6 9 】

一方、実施例 1 に示すように、円筒基材の内部歪みが  $70 \text{ nm/cm}$  未満の場合、露光パターン乱れは抑制され、面内均一な反射光強度分布が得られ、回折光起因の白濁領域も発生しなかった。

## 【 0 0 7 0 】

また、比較例 2 に示すように、円筒基材の外周表面における円周方向の周期  $10 \text{ mm}$  以下のうねりの振幅が  $100 \text{ nm}$  以上である場合、所望のパターンを描画する際、フォーカスサーボ機構が追従できず、露光パターンのサイズ変動を引き起こし、反射光強度分布はうねりに沿った縞状の特性分布が発生した。

## 【 0 0 7 1 】

50

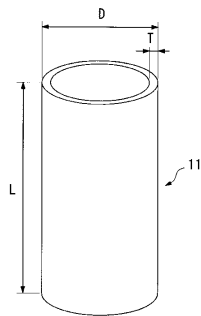
一方、実施例 2 に示すように、円筒基材の外周表面における円周方向の周期 10 mm 以下のうねりの振幅が 100 nm 未満である場合、露光パターンのサイズ変動の抑制が可能となり、反射光強度分布は均一であった。

【符号の説明】

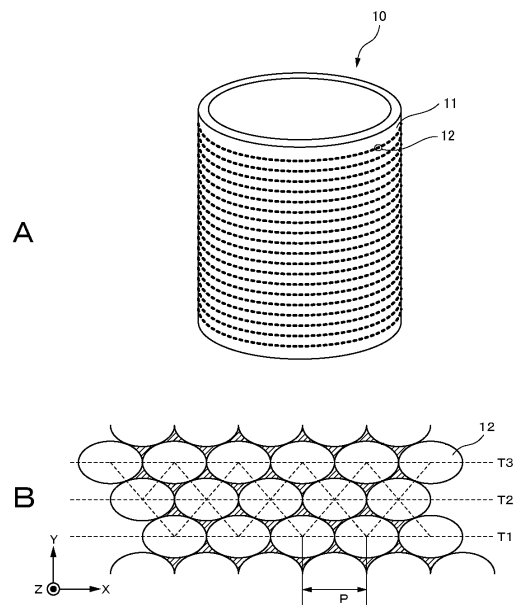
【0072】

10 原盤、11 円筒基材、12 構造体、13 レジスト層、14 潜像、20 レーザ光、21 レーザ光源、22 電気光学素子、23 ミラー、24 フォトダイオード、25 変調光学系、26 集光レンズ、27 音響光学素子、28 コリメータレンズ、29 フォーマッタ、30 ドライバ、31 ミラー、32 移動光学テーブル、33 ビームエキスパンダ、34 対物レンズ、35 スピンドルモータ、36 ターン  
10  
テーブル、37 制御機構、41 エッチング反応槽、42 円柱電極、43 対向電極、44 ブロッキングコンデンサ、45 高周波電源、51 基体供給ロール、52 巻き取りロール、53、54 ガイドロール、55 ニップロール、56 剥離ロール、57 塗布装置、58 光源、61 基体、62 樹脂層

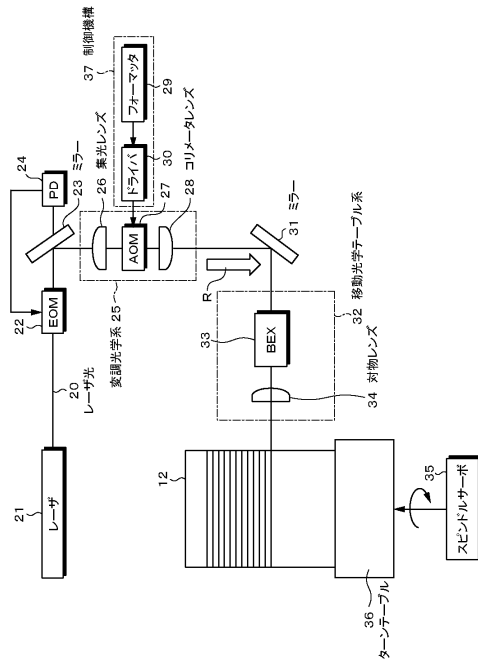
【図 1】



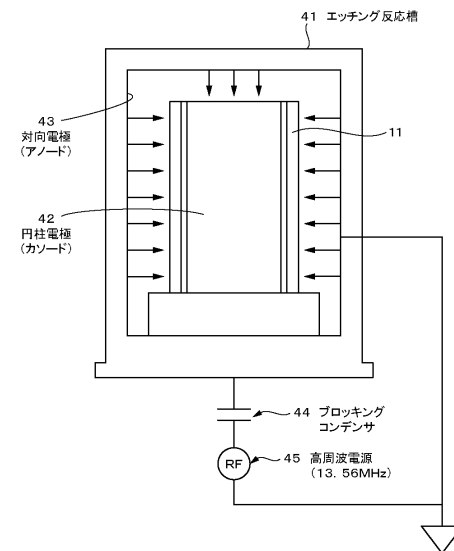
【図 2】



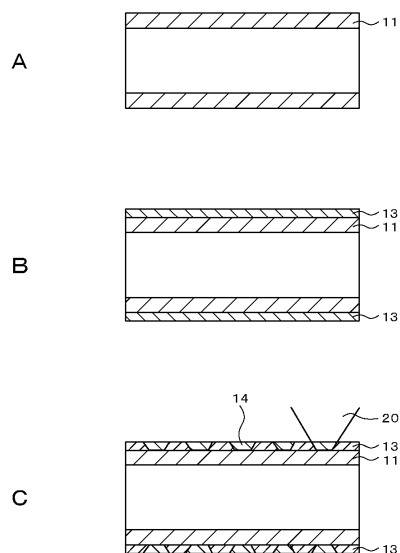
【 図 3 】



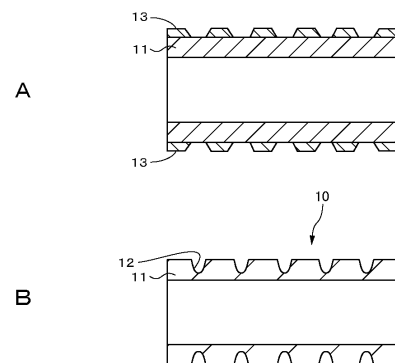
【 図 4 】



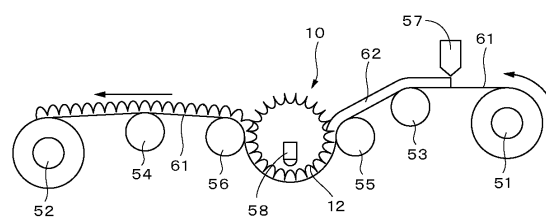
【圖 5】



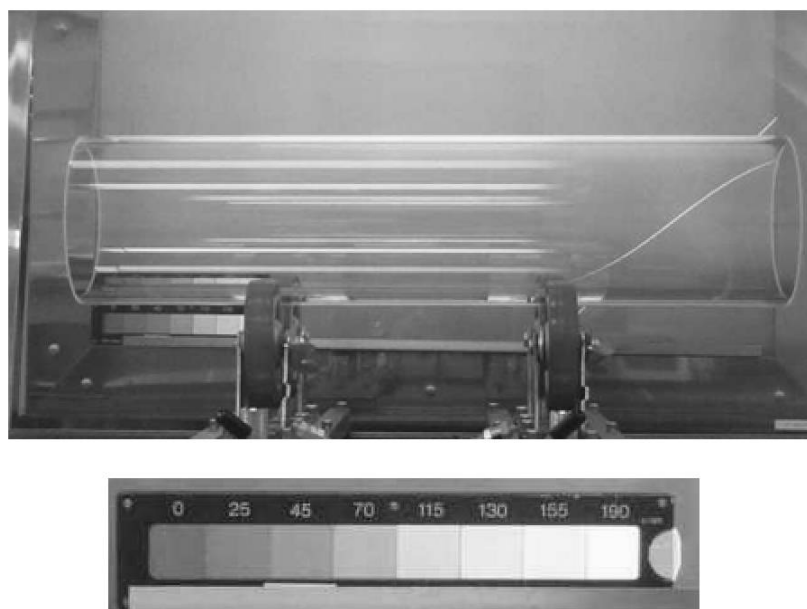
【 図 6 】



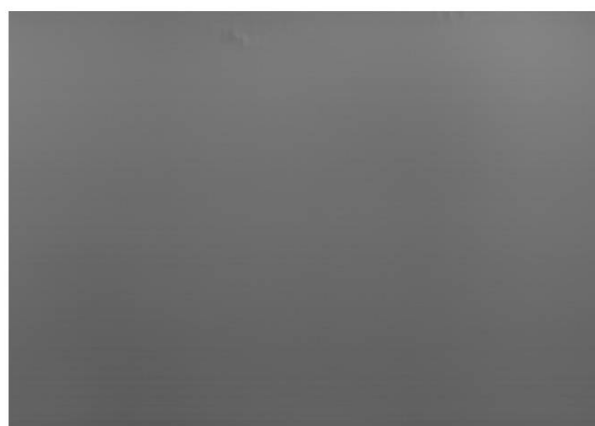
【圖 7】



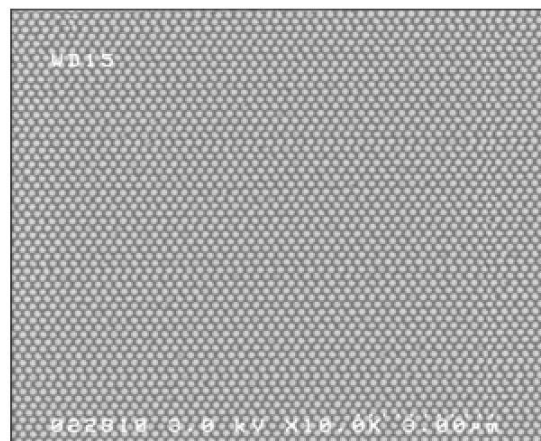
【図 8】



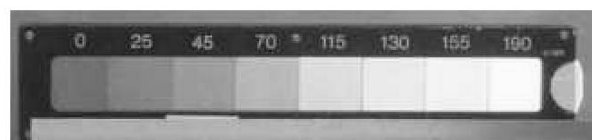
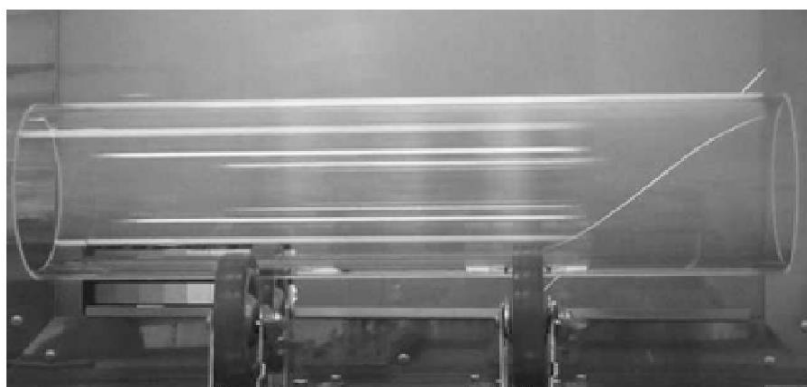
【図 9】



【図 10】



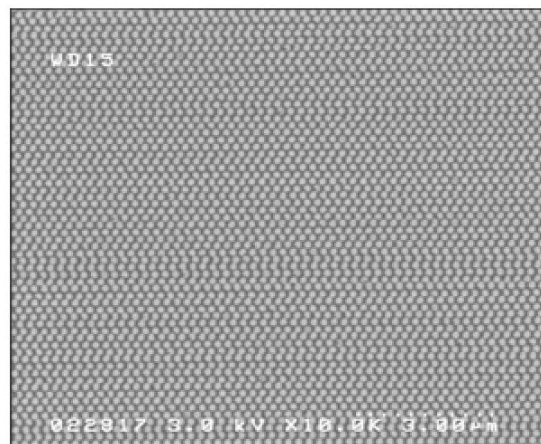
【図 11】



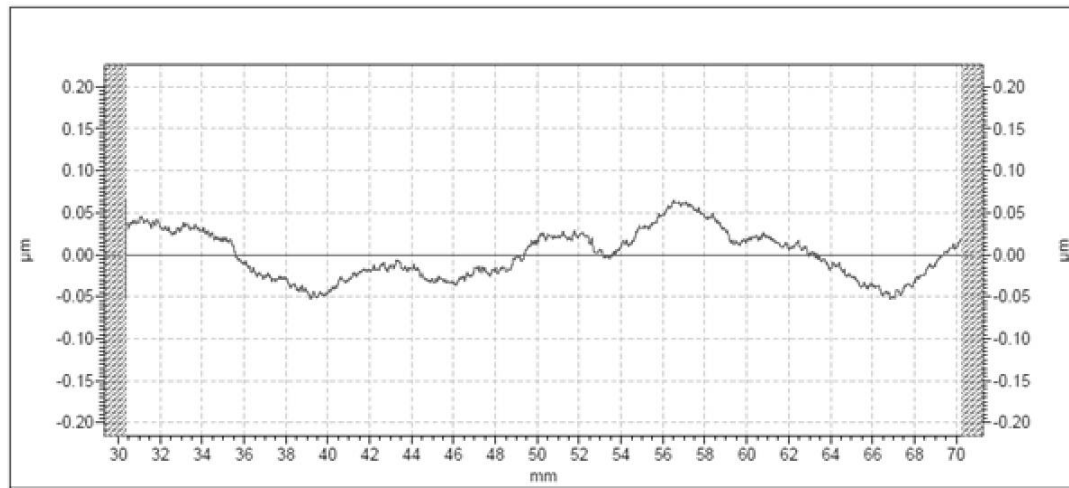
【図 12】



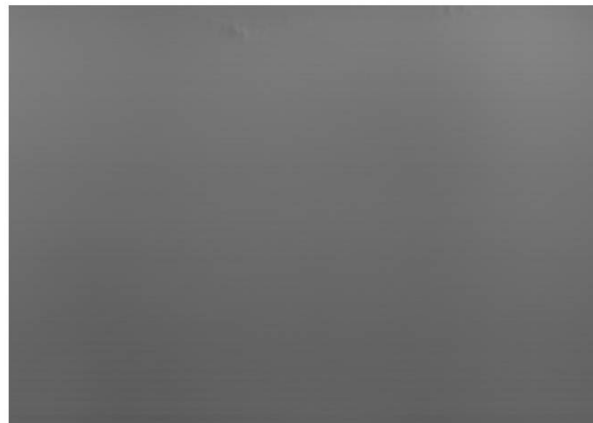
【図 13】



【図 14】

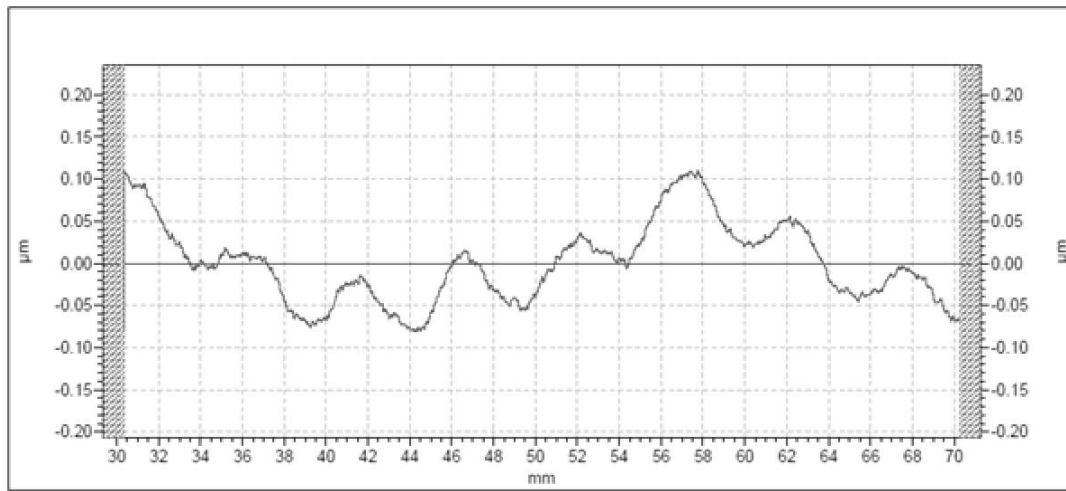


【図 15】

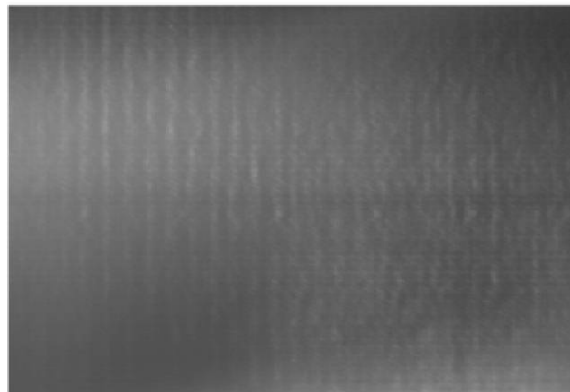




【図 16】



【図 17】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 9 L 11/00 (2006.01) B 2 9 L 11:00

(72)発明者 梶谷 俊一  
東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式  
会社内

(72)発明者 音羽 孝聡  
東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式  
会社内

(72)発明者 高橋 康弘  
東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式  
会社内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開2011-20360(JP,A)  
特開2002-167227(JP,A)  
特開2013-133277(JP,A)  
特開2009-199086(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 3 B 2 0 / 0 0  
B 2 9 C 3 3 / 3 8  
B 2 9 C 5 9 / 0 4  
G 0 3 F 7 / 0 9  
G 1 1 B 7 / 2 6  
B 2 9 L 1 1 / 0 0