

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6356798号
(P6356798)

(45) 発行日 平成30年7月11日(2018.7.11)

(24) 登録日 平成30年6月22日(2018.6.22)

(51) Int.Cl.

H01L 21/027 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01)

F 1

H01L 21/30
B29C 59/02502D
ZNMB

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-528491 (P2016-528491)
 (86) (22) 出願日 平成26年7月22日 (2014.7.22)
 (65) 公表番号 特表2016-527720 (P2016-527720A)
 (43) 公表日 平成28年9月8日 (2016.9.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/065656
 (87) 國際公開番号 WO2015/011110
 (87) 國際公開日 平成27年1月29日 (2015.1.29)
 審査請求日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 (31) 優先権主張番号 13177413.5
 (32) 優先日 平成25年7月22日 (2013.7.22)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 590000248
 コーニンクレッカ フィリップス エヌ
 ヴェ
 KONINKLIJKE PHILIPS
 N. V.
 オランダ国 5656 アーネー アイン
 ドーフェン ハイテック キャンパス 5
 High Tech Campus 5,
 NL-5656 AE Eindhoven
 (74) 代理人 100122769
 弁理士 笛田 秀仙
 (74) 代理人 100163810
 弁理士 小松 広和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パターン化されたスタンプの製造方法、パターン化されたスタンプのインプリント方法及びインプリントされた物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

凹凸のある表面をパターン化するためのパターン化されたスタンプを製造する方法であつて、

凸版形状のパターンをもたらす柔軟なスタンプ層を設けるステップと、

前記凸版形状のパターンが前記凹凸のある表面に向くように前記柔軟なスタンプ層を前記凹凸のある表面上へ押し付けるステップと、

前記凹凸のある表面上の前記柔軟なスタンプ層に渡って流体支持層を塗布するステップと、

前記パターン化されたスタンプを形成するために前記支持層を凝固するステップと、

前記パターン化されたスタンプを前記凹凸のある表面から除去するステップとを有する、方法。

【請求項 2】

前記柔軟なスタンプ層を前記凹凸のある表面上へ押し付けるステップは、前記柔軟なスタンプ層を有する前記凹凸のある表面を真空チャンバに配置すること、及び、前記凹凸のある表面上へ前記柔軟なスタンプ層を押し付けるために前記真空チャンバ内の圧力を低減させることを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記凝固するステップは、前記柔軟なスタンプ層上に前記支持層を接合することを有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記柔軟なスタンプ層及び前記支持層は、弾性のある材料を有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記弾性のある材料は、ポリジメチルシロキサンのようなシロキサンベースの材料である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記形状は、意図された寸法より大きく、前記形状は、前記凝固するステップの間、前記意図された寸法まで縮小する、請求項 1 - 5 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

液体層のような軟層を前記凹凸のある表面上へ塗布するステップを更に有し、

前記凹凸のある表面上へ前記柔軟なスタンプ層を押し付けるステップは、前記形状を前記軟層に押し付けることを有する、請求項 1 - 6 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記柔軟なスタンプ層は、形状の歪められたパターンを有し、前記凹凸のある表面上へ前記パターン化された柔軟なスタンプ層を押し付けるステップは、前記歪められたパターンを意図されたパターンに変形させることを有する、請求項 1 - 7 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

堅い担体上に前記パターン化されたスタンプを固定させるステップを更に有する、請求項 1 - 8 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

インプリントリソグラフィ処理に用いられるパターン化されたスタンプであって、

前記パターン化されたスタンプは、凸版形状のパターンをもたらす凹凸のあるスタンプ表面を有するゴム体を有し、

前記ゴム体は、支持層と前記支持層により支持される第 1 の層とを含み、

前記第 1 の層は、前記凸版形状のパターンをもたらす前記凹凸のあるスタンプ表面を有し、

前記第 1 の層は、第 1 のヤング率をもつゴム層であり、

前記支持層は、第 2 のヤング率をもつゴム層であり、

前記第 1 のヤング率は、前記第 2 のヤング率より大きい、パターン化されたスタンプ。

【請求項 11】

前記第 1 の層及び前記支持層は、P D M S 層である、請求項 10 に記載のパターン化されたスタンプ。

【請求項 12】

受け表面上にパターン化された凹凸のある表面を形成するインプリントリソグラフィ方法であって、

前記受け表面上にパターン前駆体層を設けるステップと、

請求項 10 又は請求項 11 に記載のパターン化されたスタンプにより前記パターン前駆体層をインプリントするステップと、

前記パターン前駆体層を前記パターン化された凹凸のある表面へと処理するステップと、

、
前記処理された表面から前記パターン化されたスタンプを除去するステップとを有する、インプリントリソグラフィ方法。

【請求項 13】

インプリントリソグラフィのための請求項 10 又は請求項 11 のパターン化されたスタンプの使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

10

20

30

40

50

本発明は、凹凸のある表面をパターン化するためのパターン化されたスタンプを製造する方法に関する。

【0002】

本発明は、更に、斯様なパターン化されたスタンプに関する。

【0003】

本発明は、更に、斯様なスタンプを用いて凹凸のある表面をパターン化する方法に関する。

【0004】

本発明は、更に、このパターン化する方法から取得された物に関する。

【背景技術】

10

【0005】

インプリントリソグラフィ (IL; Imprint lithography) は、マスク層のようなパターン化された層が硬化性インプリント可能媒体の堆積により半導体基板又は光学層のような基板上に形成される技術である。硬化性インプリント可能媒体は、その後、パターン化されたスタンプにより媒体をインプリントすることによりパターン化され、その後、硬化性インプリント可能媒体は、例えば媒体において硬化反応を開始するために光（例えば、紫外線）にさらされたときに凝固する。硬化反応が完了した後、スタンプは、例えば半導体基板上に又は斯様な光学層の担体上に、パターン化された層を残すように媒体から除去される。

【0006】

20

この技術は、従来のリソグラフィ処理ステップよりも大幅なコスト削減を与えるので、最近かなりの注目を集めている。インプリントリソグラフィの有望な展望は、例えば主として平らな表面から出る1又はそれ以上の突起（例えば、湾曲した突起）を有し得るいわゆる2.5D表面（即ち、凹凸のある表面）上にナノスケールのパターンを形成するために用いられ得るということである。斯様な技術は、例えば光学要素（例えばレンズ）上に、又は、例えば骨又は組織再生を刺激するために医療インプラント上に、ナノスケールのパターンを生成することにより、光電子太陽電池、ナノワイヤ、V E C S E Lレーザ、医療インプラント等をパターン化するために用いられ得る。この目的を達成するために、平らな柔軟なパターン化されたスタンプ（例えば、ポリシロキサンベースのゴム状のスタンプ）は、典型的には、スタンプパターンがパターン化されるべき凹凸のある表面に接触するように、凹凸のある表面上で変形される。斯様なスタンプの一例は、U S 2 0 0 8 / 0 0 1 1 9 3 4 A 1 に示されている。

30

【0007】

しかしながら、パターンをフレキシブルなスタンプから斯様な凹凸のある表面の全てに移すための決して些細でない実用的な問題が残る。とりわけ、平らな部分と（湾曲した）突起との間の境界領域をスタンプに接触させるのは困難である。結果として、斯様な領域は不完全な又は不在でもあるパターン形状に苦しみ得る。これは、凹凸のある表面に正確に適合させる程度に柔軟なスタンプを変形させることは決して些細でないためである。加えて、スタンプをこれらの境界領域に押し付けるために必要とされる高い圧力は、スタンプの寿命を低減させ、より複雑なILデバイスを要する。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、より正確な態様で凹凸のある表面をパターン化するためのパターン化されたスタンプを製造する方法を提供しようとする。

【0009】

本発明は、更に、より正確な態様で凹凸のある表面をパターン化するためのパターン化されたスタンプを提供しようとする。

【0010】

本発明は、更に、斯様なスタンプを用いてより正確な態様で凹凸のある表面をパターン

50

化する方法を提供しようとする。

【0011】

本発明は、更に、より正確にパターン化された凹凸のある表面を有する物を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、独立請求項により規定される。従属請求項は、有利な実施形態を与える。

【0013】

本発明の一態様によれば、凹凸のある表面をパターン化するためのパターン化されたスタンプを製造する方法が提供される。パターン化されるべき凹凸のある表面に渡って薄い柔軟なパターン化されたスタンプ層を設けることにより、スタンプ層は、スタンプに構造一体性を与えるスタンプのバルクサポートが未だ存在しないという事実に起因して、凹凸のある表面のあらゆる面と接触され得る。実際に、この構造一体性は、平らな表面から広がる形状のパターンを有するスタンプの柔軟性を制限する。従って、支持層により与えられる構造一体性の欠如は、形状のパターンと凹凸のある表面との間の良好な接触が実現され得ることを保証する。スタンプ層上の支持層の連続した形成は、インプリントされるべき凹凸のある表面を補足する形状のパターンをもたらす凹凸のあるスタンプ表面にスタンプのパターン化された表面を固定させ、これにより、斯様な凹凸のある表面のインプリントソグラフィにおける使用に適したパターン化されたスタンプを与える。

【0014】

好ましい実施形態において、柔軟なスタンプ層を凹凸のある表面上へ押し付けるステップは、柔軟なスタンプ層を有する凹凸のある表面を真空チャンバに配置すること、及び、凹凸のある表面上へ柔軟なスタンプ層を押し付けるために前記真空チャンバ内の圧力を低減させることを有する。これは、スタンプ層と凹凸のある表面との間のより本質的な適合を保証し、これにより、スタンプの、凹凸のある表面への適合を更に向上させる。代わりに、凹凸のある表面上へ柔軟なスタンプ層を押し付けるステップは、凹凸のある表面上へ柔軟なスタンプ層を押し付けるために過剰圧力を柔軟なスタンプ層に適用することを有してもよい。

【0015】

一実施形態において、凝固ステップは、柔軟なスタンプ層上に支持層を接合することを有する。これは、スタンプ層の支持層への統合を更に向上させ、これにより、優れた構造一体性をもつスタンプを与える。これは、例えば、スタンプ層及び支持層が弾性のある硬化性材料（例えば、ポリシロキサンベースの材料）を有する場合に実現され得る。とりわけ適切なポリシロキサンベースの材料は、ポリジメチルシロキサン（P D M S ; polydimethylsiloxane）である。接合は、例えば、弾性ある材料の硬化の間に生じ得る。

【0016】

スタンプ層の形状は、スタンプの実際のパターンがその意図されたパターンから逸脱し得るように、スタンプの製造の間に変化してもよいことが理解される。本方法の幾つかの実施形態は、このミスマッチに対処するよう指向される。一実施形態において、スタンプ層の形状は、意図された寸法より大きく、前記形状は、前記凝固ステップの間、意図された寸法まで縮小する。

【0017】

他の実施形態において、本方法は、凹凸のある表面上へ軟層を塗布するステップを更に有し、凹凸のある表面上へ柔軟なスタンプ層を押し付けるステップは、前記形状を軟層に押し付けることを有する。従って、軟層は、形状に構造的サポートを与える。即ち、スタンプ製造プロセスの間にスタンプ層に適用される圧力下で変形することから形状を保護する。軟層は例えばレジスト層であってもよく、これは、現像されていない（即ち硬化されていない）ものであってもよい。軟層は、好ましくは液体層である。

【0018】

更に他の実施形態において、柔軟なスタンプ層は、形状の歪められたパターンを有し、

10

20

30

40

50

凹凸のある表面上へパターン化された柔軟なスタンプ層を押し付けるステップは、歪められたパターンを意図されたパターンに変形させることを有する。スタンプ製造プロセスの間にスタンプ層に適用される圧力によりもたらされる形状の歪みを予測することが可能である。意図されたパターンに逆歪み関数を適用することにより、前記圧力下で意図されたパターンに歪む歪められたパターンが計算され得る。この実施形態において、歪められたパターンは、意図されたパターンが凹凸のある表面上の意図された位置に生成されるのを保証するために凹凸のある表面と正確に位置調整される。

【 0 0 1 9 】

本方法は、スタンプに更なる構造一体性を与えるとともに X Y 平面（即ち、担体を受ける主要スタンプ表面の平面）におけるスタンプ変形のリスクを低減するために、ガラス担体のような堅い担体上に最終的なパターン化されたスタンプを固定させることを更に有してもよい。10

【 0 0 2 0 】

本発明の他の態様によれば、形成されるべきパターン化された凹凸のある表面を補完する凸版形状のパターンをもたらす凹凸のある表面を含むゴム体を有するパターン化されたスタンプが提供される。斯様なスタンプは、本発明のスタンプ製造方法により取得されてよく、パターン化されるべき凹凸のある表面との優れた適合を与える。

【 0 0 2 1 】

一実施形態において、形状のパターンをもたらす凹凸あるスタンプ表面は、第 1 の層により規定され、ゴム体は、第 1 の層上に支持層を更に有し、支持層は、第 1 の層とは異なる材料である。第 1 の層は、第 1 のヤング率をもつゴム層であってもよく、支持層は、第 2 のヤング率をもつゴム層であり、第 1 のヤング率は、第 2 のヤング率より大きい。これは、スタンプの凹凸のある表面上の形状の変形に対して増大されたロバストネスと組み合わせられる優れた全体フレキシビリティを有するスタンプが与えられるという利点を有する。また、最終的なスタンプのフレキシビリティは、支持層の前記の率を用いて調整され得る一方で、第 1 の層の率は、良好な凹凸範囲がスタンプ製造プロセスにおいて取得されるように保たれ得る。20

【 0 0 2 2 】

第 1 の層及び第 2 の層は、P D M S 層であってもよく、好ましくは、それぞれが P D M S 層ある。30

【 0 0 2 3 】

本発明の更に他の態様によれば、パターン化された凹凸のある表面を形成する方法が提供される。この方法は、優れたパターン範囲を有する凹凸のある表面をもたらす。受け表面は、スタンプ表面の凹凸に適合する凹凸のある表面であってもよく、又は、凹凸であるスタンプに起因するような平らな表面であってもよく、最終的なパターン化された表面は、凹凸のあるパターン化された表面を有するだろう。

【 0 0 2 4 】

インプリントするステップは、パターン化されたスタンプと凹凸のある表面との間の接触を更に向上させるために、低減された圧力（例えば真空）下で実行されてもよい。本発明の更に他の態様によれば、パターン化された凹凸のある表面を形成する前述の方法により取得されるパターン化された凹凸のある表面を有する物が提供される。斯様な物は、その凹凸のある表面上のより完全なパターン形成により、従来技術の物から区別される。40

【 0 0 2 5 】

全てのその態様における本発明は、パターン形状が可視光の波長のオーダであるインプリントリソグラフィにおいて及びそのために有利に用いられ得る。スタンプのフレキシビリティに起因して、本発明は、とりわけ、基板が適度に又は強力に凹凸のあるとき、又は、凹凸のあるパターン化された表面（例えば、パターンを要する湾曲したガラス）を要するときの基板共形インプリントリソグラフィプロセスのようなフレキシブルなスタンプを用いたインプリントリソグラフィのために有益である。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

本発明の実施形態は、添付の図面を参照して更に詳細に及び非限定的な例により述べられる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】従来のインプリントプロセスを概略的に示す。

【図2】本発明の一実施形態によるスタンプ製造方法を概略的に示す。

【図3】図2のスタンプ製造方法で使用する真空チャンバを概略的に示す。

【図4】本発明の一実施形態によるインプリント方法を概略的に示す。

【図5】本発明の他の実施形態によるインプリント方法を概略的に示す。

【図6】図4のインプリント方法に従ってインプリントされた物のSEMフォトを示す。 10

【発明を実施するための形態】

【0028】

図面は、単なる模式的なものであり、実寸で描かれていないことが理解されるべきである。同じ参照符号は、同じ又は同様の部分を示すために図面全体に渡って用いられることも理解されるべきである。

【0029】

図1は、1又はそれ以上の凹凸12を有する表面10を印刷するための従来のリソグラフィ印刷プロセスを概略的に示している。スタンプ20の平らな表面から広がる形状22のパターンを有するP D M Sスタンプのようなゴムスタンプ20は、1又はそれ以上の凹凸12を有するとともにインプリント可能な層（例えば現像されていないレジスト層）で被覆された表面10と接触される。この層は、図1に示されていない。スタンプ20は、表面10上に配置され、スタンプ20が表面10の全体形状を想定するようにスタンプ20上に圧力を及ぼすことにより歪められる。そして、レジスト層は現像され、その後、スタンプ20は、形状22によってインプリントされた現像された層を残すように表面10から除去される。 20

【0030】

しかしながら、このアプローチに関する問題は、平らなスタンプ20が制限された量でしか歪められ得ないということである。結果として、凹凸12と表面10の残りとの間の境界は、図1の右側において矢印により示されるように、スタンプ20によっては接触され得ない（形状22は、明瞭さのために右側において省略されている）。従って、部分的にインプリントされた物が取得され、形状22のパターンはこれらの境界領域にはない。被覆されていないエリアのサイズは、インプリントプロセスの間、スタンプ20上の圧力を増大させることにより低減され得るが、これは、スタンプ20の寿命を低減し、インプリントプロセスの間の形状22のパターンの変形のリスクを増大させ、これは、表面10上の移されたパターンの質を低下させる。 30

【0031】

この問題は、パターン化されるべき物の表面10を補完する全体形状を有するパターン化された表面を有するスタンプが提供される、本発明の少なくとも幾つかの実施形態により対処される。これは、スタンプ表面が凹凸12の境界領域を含む表面10と接触されるよう歪められる必要はないという利点を有する。従って、スタンプは、表面10上に1又はそれ以上の凹凸12の境界領域を含む表面10の全体に形状のそのパターンを移すことが可能である。 40

【0032】

図2は、後に更に詳細に説明される、ソフトリソグラフィプロセス（例えば凹凸のある表面のナノスケールパターン化プロセス）での使用のためのスタンプを製造するための、本発明の一実施形態による方法の種々のステップを概略的に示している。

【0033】

本方法は、形状のパターン122をもたらす柔軟なスタンプ層120の供給を伴うステップ（a）において始まる。スタンプ層120は、選ばれたスタンプ材料及びその厚さからその柔軟性を導出する。一実施形態において、スタンプ層120は、適切なブロック共 50

重合体のようなエラストマ又はゴム状の材料（例えばS E B S又はポリシロキサンベースのゴム状の材料）で作製される。一実施形態において、スタンプ層120は、例えばWO 2009/147602A2に開示されるような、P D M S，T分岐及び／又はQ分岐ポリシロキサンベースのゴム状の材料のような、ポリシロキサンベースのゴム状の材料で作製される。T分岐ポリシロキサンは、例えば線状ポリシロキサンにより架橋されるときに、3方向の分岐鎖（即ち網）を有することが誤解を避けるために示される。同様に、Q分岐ポリシロキサンは、例えば線状ポリシロキサンにより架橋されるときに、4方向の分岐鎖（即ち網）を有する。更に他の実施形態において、スタンプ層120は、P D M Sで作製される。しかしながら、スタンプ層120は、任意の適切な柔軟な材料で作製されてもよいことが理解されるべきである。

10

【0034】

柔軟なスタンプ層120は、即ち表面10上の凹凸の境界領域との本質的な接触を形成するために、スタンプ層120が柔軟になるのを可能にする厚さを有するべきである。柔軟なスタンプ層120の適切な厚さは、柔軟なスタンプ層120のために選択された材料に依存することが理解されるだろう。柔軟なスタンプ層120は、典型的には、スタンプ層120が所望の柔軟特性を有するのを保証するために、数mmだけの厚さ（例えば1mm以下の厚さ）を有するだろう。一実施形態において、柔軟なスタンプ層120は、P D M Sのような弾性のある材料で作製されてもよく、及び／又は、100-1,000ミクロンの範囲内の最大厚さを有してもよいが、この範囲の下側の制限は、柔軟なスタンプ層120の増大されたもろさを犠牲にして、例えば50ミクロン、10ミクロン又は1ミクロンまで更に下げられてもよいことが理解されるべきである。誤解を避けるために、柔軟なスタンプ層120の厚さは、そのバルク材料の厚さと形状122の高さとの組み合わせとして規定される。

20

【0035】

形状122は、少なくとも1つの凹凸12を有する表面10に移されるべきパターンを規定する。形状122は、数ミクロンから数ナノメートルに及ぶ形状サイズを有してもよい（即ち、形状122はナノパターンを規定してもよい）が、より大きな形状サイズを用いることも可能である。柔軟なスタンプ層120は、製造されるべきスタンプの形状122の意図されたサイズに適合したヤング率を有してもよい。例えば、比較的大きな形状サイズ、例えば最大数ミクロン（例えば2ミクロン又は5ミクロン）の500ナノメートルの形状サイズに関して、比較的軟弾性のある材料が用いられてもよく、例えば、軟P D M Sのような2.5-5のM P aの範囲のヤング率をもつ弾性のある材料が用いられてもよい。これは、比較的大きな大きさの形状122が、スタンプ製造プロセス又はインプリントプロセスの間の表面張力に起因して、陥没に比較的鈍感であるためである。斯様な陥没は、典型的には、形状間距離に関連しており、小さな形状間距離は、非常にフレキシブルな形状122が一緒にくっつくことをもたらす。形状間距離は、典型的には、必ずしもそうではないが、形状サイズに相關されることに留意されたい。

30

【0036】

それ故、形状122のより小さなサイズ（及び／又はより小さな形状間距離）が必要とされるときには、より堅い弾性のある材料が、前述の表面張力に起因してより小さなサイズの形状122の陥没を阻止するために考察されてもよい。スタンプ形状122の寸法が200ナノメートル～2ミクロンの範囲にある一実施形態において、硬いP D M Sのような、7-11M P aの範囲のヤング率を有する弾性のある材料が考察されてもよいのに対し、1ナノメートル～2ミクロンの範囲のスタンプ形状122の寸法を有するスタンプに関して、（時にはX-P D M Sと呼ばれる）特別硬いP D M Sのような、40-80M P aの範囲のヤング率を有する弾性のある材料が考察されてもよい。誤解を避けるため、報告されたヤングの率は、規格により義務付けられる状態下で堅いボールによりゴム材料を貫通させることによる、A S T M D 1415-06(2012)規格に従った規格化された硬さテストにより決定されていることに留意されたい。

40

【0037】

50

形状 122 のパターンは、任意の適切な態様で柔軟なスタンプ層 120 に形成されてもよい。電子ビームエッティング又は干渉リソグラフィのような既知の技術が、形状 122 のパターンを形成するのに用いられてもよい。少なくとも 1 つの凹凸 12 を有する表面 10 は、凹凸のある表面 10 とも呼ばれるだろう。一実施形態において、凹凸のある表面 10 は、数ミクロンから数 cm の長さを有する。スタンプ層 120 は、凹凸のある表面 120 の長さに適合する長さを有してもよい。凹凸のある表面 10 は、任意の適切な材料、例えば、ガラス、適切なポリマー、金属、Si のような半導体材料、SiGe、AlGaN 等であってもよい。凹凸のある表面 10 は、大量生産されるべき物の部分を形成してもよく、その結果、凹凸のある表面 10 の複数のコピー又はインスタンスがインプリントされることになる。図 2 で示す凹凸のある表面 10 は、凹凸のある表面 10 のこれらの複数のコピー又はインスタンスのための型板として機能する。

【 0038 】

ステップ (b) において、柔軟なスタンプ層 120 は、形状 122 のパターンが凹凸のある表面 10 との接触をもたらすように、凹凸のある表面 10 の上に塗布される。その制限された厚さのため、柔軟なスタンプ層 120 は、凹凸 12 の境界領域（即ち、凹凸のある表面 10 が不連続を有し得る領域）を含む、凹凸のある表面 10 の表面全体との接触をもたらし得る。一実施形態において、柔軟なスタンプ層 120 は、低減された圧力下で凹凸のある表面 10 の上に塗布される。これは、形状 122 と凹凸のある表面 10 との間の本質的な関係を更に向上させるためである。代替実施形態では、柔軟なスタンプ層 120 は、過剰圧力を適用している間に凹凸のある表面 10 の上に塗布される。柔軟なスタンプ層 120 と凹凸のある表面 10 との間からの空気又は他のガスの除去は、柔軟なスタンプ層 120 が、とりわけ凹凸のある表面 10 の前述の不連続な表面領域において凹凸のある表面 10 に付着することを保証する。斯様な低減された圧力は、例えば、凹凸のある表面 10 の配置及び真空チャンバにおいて塗布された柔軟なスタンプ層 120 により、及び、凹凸のある表面 10 及び塗布された柔軟なスタンプ層 120 に真空を適用することにより、実現されてもよい。これは、後に更に詳細に説明されるだろう。過剰圧力が代わりに適用されてもよい。過剰圧力がどのように表面上のスタンプ層に適用されるかについては、それ自体知られており、従って、これは、簡潔さのために更に詳細には説明されないだろう。

【 0039 】

前に述べられたように、形状 122 のパターンは、例えば、凹凸のある表面 10 上の柔軟なスタンプ層 120 を成形又は伸長するときに、及び / 又は、比較的大きな圧力（例えば負圧）が柔軟なスタンプ層 120 に適用されるときに、凹凸のある表面 10 上の柔軟なスタンプ層 120 の適用の間に変形し得る。斯様な変形は、典型的には、空隙が形状 122 の間に存在するときに発生し得る。（低減される）圧力が、形状 122 の変形をもたらし得るこれらの空隙から媒体（例えば空気）を除去するためである。

【 0040 】

一実施形態において、柔軟なスタンプ層 120 が形状 122 の歪められたパターンを有するという点でこの問題は対処される。その結果、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 が凹凸のある表面 10 上へ押し付けられる適用ステップ (b) の間、形状 122 の歪められたパターンは、形状 122 の意図された又は所望のパターンに変形する。形状 122 の歪められたパターンは、経験的に決定されてもよく、又は、例えば適用された圧力下で斯様な形状 122 の変形を推定し得るモデリングソフトウェアを用いて計算されてもよい。

【 0041 】

代替実施形態では、この問題は、未使用のレジスト前駆体層のような軟層又は他の適切な液体層（例えば未硬化材料組成）を、形状 122 が適用ステップ (b) の間にこの軟層に押圧されるように、凹凸のある表面 10 の上に塗布することにより対処される。より詳しくは、形状 122 の間にある空隙における媒体は、軟層材料（例えば、レジスト材料）により置換され、その結果、これらの空隙における軟層材料は、形状 122 に構造的な支

持を与えることにより形状122の重大な歪みを防止する。これは、それ故、パターン化された柔軟なスタンプ層120に形状122の歪められたパターンを与える必要性を取り除いてもよい。パターンは適用ステップ(b)の間に大幅には変形しないためである。従って、この実施形態は、変形問題に対するより経済的な解決策を与える。

【0042】

そして、本方法は、ステップ(c)に進行し、柔軟なスタンプ層120上に支持層を形成するための前駆体物質130が柔軟なスタンプ層120上に堆積される。ステップ(b)が低減された圧力下で実行される場合、ステップ(c)、即ち、柔軟なスタンプ層120上の前駆体物質130の堆積は、柔軟なスタンプ層120と凹凸のある表面10との間の適合を維持するために真空チャンバにおいて低減された圧力を維持する間に、例えば流体又は液体前駆体物質130が柔軟なスタンプ層120上に注入されるように柔軟なスタンプ層120の上部へのアクセスを与える真空チャンバ内に小さな開口部を設けることにより、低減された圧力下で実行されてもよい。前駆体物質130は、典型的には、前駆体物質130が柔軟なスタンプ層120の表面形状に容易に適合するような流体材料(例えば、粘液又はゲルのような液体)である。ステップ(c)において詳細には示されないが、凹凸のある表面10及び塗布された柔軟なスタンプ層120は、流体前駆体物質130が凹凸のある表面10の境界を越えて流出するのを阻止するために適切な容器内に配置され得る。

【0043】

前駆体物質130は、好ましくは、柔軟なスタンプ層120上にゴム状の支持層を形成するための組成である。ゴム状の支持層は、好ましくは、柔軟なスタンプ層120と同様又は同一の熱膨張係数を有する。これは、例えば、同じ材料組成をもつゴム状の支持層及び柔軟なスタンプ層120により実現され得る。

【0044】

一実施形態において、前駆体物質130は、2.5-5 MPaのヤング率を有するPDMS(即ち、軟PDMS)を形成するための組成である。軟PDMSのゴム状の支持層は、前述のPDMSの柔軟なスタンプ層120のいずれかと、即ち同じ又はより高いヤング率を有するPDMSの柔軟なスタンプ層120と、組み合わせられてもよい。

【0045】

前駆体物質層130の厚さは、柔軟なスタンプ層120上にゴム状の支持層を形成するための前駆体物質層130の凝固に基づいて、生ずるスタンプは良好な構造一体性を有するようになっている。その結果、形状122のパターンをもたらす柔軟なスタンプ層120の表面は容易に変形しない。換言すれば、ゴム状の支持層は、形状122のパターンをもたらす柔軟なスタンプ層120の表面において凹凸のある表面10の形状を固定させる。

【0046】

次に、前駆体物質層130は、ゴム状の支持層140を形成するためにステップ(d)において凝固される。凝固処理は、例えば、紫外線、熱、ラジカル及びその組み合わせにより触媒作用が及ぼされる硬化プロセスにより実現されてもよい。一実施形態において、凝固ステップは、低減された圧力の下で、即ち真空チャンバ内で実行される。例えば硬化を介した凝固処理の間、前駆体物質層130における化学反応は、柔軟なスタンプ層120上へのゴム状の支持層140の接合をもたらしてもよく、これにより、ゴム状の支持層140と柔軟なスタンプ層120との間の強い結合を保証する。接合の他の適切なタイプが考察されてもよいことが理解されるだろう(例えば、柔軟なスタンプ層120上の接着剤を用いた接着等)。斯様な接着剤は、例えば、ゴム状の支持層140の形成後に適用されてもよく、その後、ゴム状の支持層140は、柔軟なスタンプ層120に対して、又は、柔軟なスタンプ層120と接触しているゴム状の支持層140の表面に対して、接着剤を適用するために、柔軟なスタンプ層120から一時的に持ち上げられてもよく、その後、ゴム状の支持層140が、柔軟なスタンプ層120上に再び配置されてもよい。

【0047】

10

20

30

40

50

この点で、前駆体物質層 130 の凝固は、とりわけ凝固処理が高い温度で実行されるときに、とりわけ高さ方向、即ち凹凸のある表面 10 と直交する方向において、柔軟なスタンプ層 120 の形状 122 のいくつかの縮小をもたらしてもよいことに留意されたい。これは、意図された寸法より大きい形状 122 を有する柔軟なスタンプ層 120 を最初に設けることにより補正されてもよく、従って、形状 122 は、前駆体物質層 130 の凝固の間、これらの意図された寸法まで縮小する。

【0048】

支持層 140 を形成するための前駆体物質層 130 の凝固に基づいて、ステップ (e) に示すように、堅い担体 160 が支持層 140 上に形成されてもよい。斯様な堅い担体 160 は、任意の適切な堅い材料（例えば、ガラス）で作製され得る。堅い担体 160 は、好ましくは、スタンプによりパターン化されるべき基板の材料に熱的に適合する材料で作製され（即ち同様又は同一の熱的な展開係数を有する）、従って、インプリントプロセスの間における温度の変化は、スタンプの、そのパターンを受ける表面と配列には影響しない。支持層 140 は、任意の適切な態様で、例えば接着剤を用いた接着又は接合を介して、堅い担体 160 に固定されてもよい。一実施形態において、前駆体物質層 130 は、堅い担体 160 がある場合に支持層 140 に変換され、従って、堅い担体 160 は、パターン化されたスタンプ上に直接接合される。これは、例えば、XY 平面（即ち、凹凸のある表面 10 の主面）におけるスタンプの変形（例えば縮小）を阻止するのを支援する。これは、更に、パターン化されたスタンプが用いられる連続したインプリントプロセスのロバストネス及び精度を向上させる。

10

【0049】

そして、結果として生じる構造は、スタンプ表面が凹凸のある表面 10 の表面形状に適合する形状 122 のパターンをもたらすスタンプ表面を有するスタンプ層 120 を有するパターン化されたスタンプ 100 をもたらすために凹凸のある表面 10 から切り離されてもよく、スタンプ 100 の構造一体性は、支持層 140 により、及び、オプションとして堅い担体 160 により与えられる。換言すれば、凹凸のあるスタンプ層 120 は、形成されるべきパターン化された凹凸のある表面の逆であるスタンプ表面を有する。

20

【0050】

一実施形態において、パターン化されたスタンプ 100 は、支持層 140 と同じ材料（例えば、軟 P D M S）で作製されるスタンプ層 120 を含むエラストマ体又はゴム体を有する。代替実施形態では、パターン化されたスタンプ 100 は、支持層 140 とは異なる材料（例えば上記したように軟 P D M S 支持層 140 及び硬 P D M S 又は X - P D M S スタンプ層 120）で作製されるスタンプ層 120 を有する。より一般的にいえば、パターン化されたスタンプ 100 は、上記したように、支持層 140 のエラストマ材料又は弾性のある材料と同じか又はこれより高いヤング率を有するエラストマ材料又は弾性のある材料のスタンプ層 120 を含むエラストマ体又はゴム体を有してもよい。パターン化されたスタンプ 100 の寿命を最大にするためにパターン化されたスタンプ 100 によりインプリントされる層からのパターン化されたスタンプ 100 のより容易な取り外しを保証するためにできるだけ低いヤング率を有する柔軟なスタンプ層 120 のための材料を用いることが望ましいことが理解されるべきである。

30

【0051】

本発明の実施形態は、形状 122 のパターンをもたらす凹凸のある印刷表面を有する任意のパターン化されたスタンプ 100 に向けられ、本発明のスタンプ製造方法の実施形態により取得可能であることが、誤解を避けるために示される。

40

【0052】

図 3 は、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 が上記したように低減された圧力下で凹凸のある表面 10 上に押し付けられ得る真空チャンバ 300 の例となる実施形態の横断面を概略的に示している。真空チャンバ 300 は、ハウジング 310 と、任意の適切な態様で（例えばクランプを用いて）ハウジング 310 に固定され得る蓋 312 とを有する。蓋 312 は、柔軟なスタンプ層 120 の上部表面をさらすための開口部を有してもよく

50

、従って、流体前駆体物質 130 は、上記したように柔軟なスタンプ層 120 上に堆積されてもよく、例えば流入されてもよい。図 3 において、この開口部は、それ自体良く知られているように、着脱可能な封止部材 313（例えば、ゴム栓）により封止される。真空コネクタ 314 は、真空チャンバ 300 の内側ボリューム 320 を真空ポンプ（図示省略）に接続するようにハウジング 310 を介して延在する。少なくとも幾つかの実施形態において、真空ポンプは、真空チャンバ 300 の部分を形成しないことが、誤解を避けるために示される。真空チャンバ 300 は、サンプルホルダ 324 をもたらすための 1 又はそれ以上のスペーサ 322 を更に有してもよい。サンプルホルダ 324 は、真空チャンバ 300 の側壁と連携して液容器を規定してもよく、又は、それ自体一体的な液容器であってもよい。前に説明されたように、サンプルホルダ 324 は、流体前駆体物質 130 のための容器として機能してもよい。

【0053】

一実施形態において、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 は、容器の側壁に渡って、及び、真空チャンバ 300 の側壁におけるクランプ 326 への凹部を介して、延在してもよく、クランプ 326 は、矢印 314' により示されるように、真空ポンプに接続されてもよい。複数のクランプ 326、例えば一対のクランプ 326 が、真空チャンバ 300 において、又は、より精密なサンプルホルダ 324 上で、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 を固定するために与えられてもよい。

【0054】

一実施形態において、凹凸のある表面 10 と接触することが意図されないパターン化された柔軟なスタンプ層 120 の部分、例えば液容器の側壁を介して及びクランプ 326 内に延在するパターン化された柔軟なスタンプ層 120 の部分は、これらの部分の十分長さに渡って形状 122 のパターンをもたらさなくてもよく、又は、これらの部分上に形状 122 のパターンを全くもたらさなくてもよい。

【0055】

しかしながら、代替実施形態、例えばパターン化された柔軟なスタンプ層 120 が液容器の側壁に渡って延在しないが、凹凸のある表面 10 にのみ接触することが意図される実施形態が考査されてもよいことが理解されているべきである。

【0056】

動作において、真空は、真空コネクタ 314 を介して真空チャンバ 310 に適用されてもよく、従って、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 は、凹凸のある表面 10 上に、及び、サンプルホルダ 324 を含む液容器の側壁上に吸引される。真空は、典型的には、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 と凹凸のある表面 10 との間の本質的な適合を保証するために、長い間十分な期間の間、適用され、その後、柔軟なスタンプ層 120 上への前駆体物質層 130 の堆積が蓋 312 における開口部を介して生じ、その後、上記したような流体前駆体物質 130 の凝固が続く。

【0057】

パターン化されたスタンプ 100 が、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 が図 3 に示すように液容器の側壁に渡って延在するプロセスにおいて形成される場合、パターン化されたスタンプ 100 は、支持層 140 とは異なる材料の側壁を追加的に有してもよいことが留意される。典型的には、側壁は、パターン化された柔軟なスタンプ層 120 と同じ材料である。パターン化されたスタンプ 100 は、例えば、軟 P D M S 支持層 140 及び硬 P D M S 又は X - P D M S スタンプ層及び上記したような側壁 120 を有してもよい。より一般的にいえば、パターン化されたスタンプ 100 は、スタンプ層 120 と、上記したように、支持層 140 のエラストマ材料又は弾性のある材料と同じか又はこれより高いヤング率を有するエラストマ材料又は弾性のある材料の側壁を有してもよい。

【0058】

スタンプ 100 は、パターン化されるべき表面上のインク（例えば、レジスト層）がスタンプパターンをインク又はレジスト層に移すためにパターン化されたスタンプによりインプリントされる軟リソグラフィインプリントプロセスのようなインプリントプロセスに

10

20

30

40

50

おいて用いられてもよい。これは、それ自体知られている斯様な表面上にナノスケールの形状サイズをもつパターンの形成を可能にする。

【0059】

本発明によるインプリント方法の例となる実施形態が図4に示される。ステップ(a)において、1又はそれ以上の凹凸12を有する受け表面10が、本発明のパターン化されたスタンプ100の一実施形態と一緒に設けられる。パターン化されたスタンプ100によりインプリントされるべきインク又はレジスト前駆体層14が凹凸のある表面10上に設けられる。インク又はレジスト前駆体層14は、任意の適切な材料(例えば、有機又は無機レジスト前駆体物質)であってもよい。斯様な材料は、それ自体良く知られており、広く文書化されているので、斯様な材料の組成の更なる説明は簡潔さのみのために省略される。10 同様に、凹凸のある表面10のために使用される材料は特に限定されない。任意の適切な材料は、上記したような凹凸のある表面のために用いられてもよい。図4に示されるインプリントされるべき凹凸のある表面10は、パターン化されたスタンプ100を形成するために、図2に示される凹凸のある表面10と同一であり、これにより、パターン化されたスタンプ100の凹凸のある表面が、更に詳細に上記したように凹凸12の境界領域を含む、正しい配置で凹凸のある表面10の形状に正確に適合することを保証することに留意されたい。

【0060】

ステップ(b)において、インク又はレジスト層14は、パターン化されたスタンプ100によりインプリントされ、その後、凹凸のある表面10上にパターン化されたインク又はレジスト層16を形成するために処理され(例えば、硬化反応を介して凝固される)、その後、パターン化されたスタンプ100は、パターン化されたインク又はレジスト層16をもたらす凹凸のある表面10を有する物をもたらすためにステップ(c)において除去される。前に説明されたように、斯様な物は、凹凸のある表面10上のパターンが連続的である(即ち、凹凸12の境界領域にも現れる)という事実から有益であり、それ故、高品質の凹凸のある表面パターンを提供する。20

【0061】

この点で、本発明のインプリント方法が凹凸のある表面のみをインプリントすることに限定されないことに留意されたい。代替実施形態が図5に示され、パターン化されたスタンプ100は、平らな受け表面10上に凹凸を形成するために用いられる。この目的を達成するために、比較的濃い(粘着性の)インク又はレジスト前駆体層14がステップ(a)において表面10上に塗布され、その後、インク又はレジスト前駆体層14は、パターン化されたスタンプ100によりインプリントされ、その後、ステップ(c)におけるパターン化されたスタンプ100の除去の後にパターン化されたインク又はレジスト層18をもたらすために、ステップ(b)において処理される。パターン化されたインク又はレジスト層18は、図2及び図4に示される凹凸12を含む。即ち、凹凸12は、平らな表面10を有する基板の一体部分を形成しないが、代わりに、処理されたパターン化されたインク又はレジスト層18の部分として形成される。30

【0062】

処理されたパターン化されたインク又はレジスト層18の部分を形成する凹凸12は、凹凸12が凹凸のある表面10の一体部分を形成するときよりも、縮小に対して影響を受けやすいことに留意されたい。また、より多くのインク又はレジスト材料14が図5の方法において必要とされることは明らかであるだろう。しかしながら、図4のインプリント方法において、パターン化されたスタンプ100は、形状122のパターンの、凹凸のある表面10への高品質の伝達を実現するために凹凸のある表面10と慎重に位置調整されなければならないのに対し、図5の方法において、斯様な配置要件は、パターン化されたスタンプ100の凹凸のある表面が平らな表面10の形状に適合しないので、より緩和される。40

【0063】

この点で、図4及び図5におけるインプリントステップ(b)は、パターン化されたス50

タンプ100と(凹凸のある)表面10との間の接触を更に向上させるために、例えば真空チャンバ300のような真空チャンバにおいて、低減された圧力下で実行されてもよいことに留意されたい。

【0064】

図4に示される方法、即ち、既に凹凸ある表面上への形状パターンの形成は、凹凸が比較的大きな寸法(例えば100ミクロンから数センチメートルまで及びそれ以上の寸法)を有する場合に有益であり得る。図5に示される方法は、パターン化された凹凸のある表面を斯様な寸法で形成するのにあまり適切ではないかも知れない。レジスト材料18から形成される凹凸12の縮小の量は、所望の凹凸のある表面10の正確な再現を禁止し得るためである。しかしながら、より小さな凹凸サイズ(例えば1-100ミクロンの範囲の凹凸サイズ)に関して、図5に示される方法は、レジスト材料18から形成される凹凸12の縮小の適度な量のため、所望の凹凸のある表面を正確に再現するために用いられ得る。
10

【0065】

この点で、パターン化されたスタンプ100の印刷表面における凹凸のサイズが特に限定されないことに留意されたい。凹凸は、約1ミクロンからセンチメートル範囲(例えば1cm又はそれ以上)の寸法の範囲にある寸法を有してもよい。更に、形状122の寸法により除算されるパターン化されたスタンプ100の印刷表面における凹凸の寸法により規定される比は、特に限定されるものではなく、わずか2から1,000,000,000に匹敵する範囲(例えば、5-100,000,000又は50-50,000,000)であり得る。換言すれば、ナノメートルサイズの形状は、数センチメートル(最高1メートル)の凹凸寸法をもつ凹凸のある表面上へインプリントされてもよい。
20

【0066】

図6は、図2に示された方法に従って形成されたパターン化されたスタンプ100を用いて図4のインプリント方法に従ってインプリントされている、4mmの直径をもつガラス球体の一対のSEM画像を示しており、同一のガラス球体が凹凸のある表面10として用いられた。上部画像は、結果として生じる構造を89倍で示しており、下部画像は、結果として生じる構造を10,000倍で示している。規則的なパターンが無視できる欠陥を伴ってガラス球体上に生成されたことが図6において容易に認識され得る。下部画像においてガラス球体上で認識され得る破片は、インプリント方法に無関係であるガラス球体のパターン化された表面の汚染である。
30

【0067】

上述の実施形態は、本発明を限定するよりはむしろ例示であり、当業者は、添付の特許請求の範囲から逸脱することなく多くの代替実施形態を設計することが可能であることに留意すべきである。請求項において、括弧間に配置された任意の参照符号は、請求項を限定するものとして考慮されるべきではない。"有する"という用語は、請求項に記載されたものとは別の要素又はステップの存在を除外するものではない。要素の単数表記は、複数の斯様な要素の存在を除外するものではない。本発明は、幾つかの異なる要素を有するハードウェアによって実装され得る。幾つかの手段を列挙するデバイスに係る請求項において、これらの手段の幾つかは、ハードウェアの全く同一のアイテムにより具現化され得る。特定の手段が相互に異なる従属請求項に記載されるという单なる事実は、これらの手段の組み合わせが有効に用いられ得ないことを示すものではない。
40

【図1】

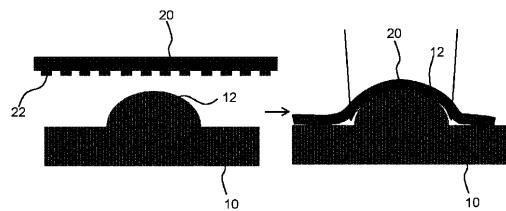


FIG. 1 (prior art)

【図2-1】

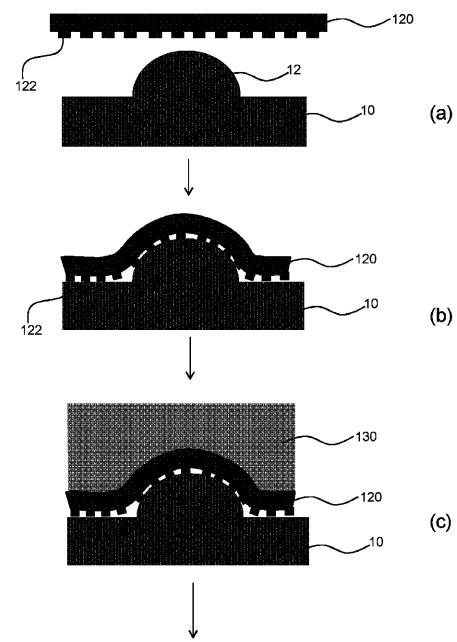


FIG. 2

【図2-2】

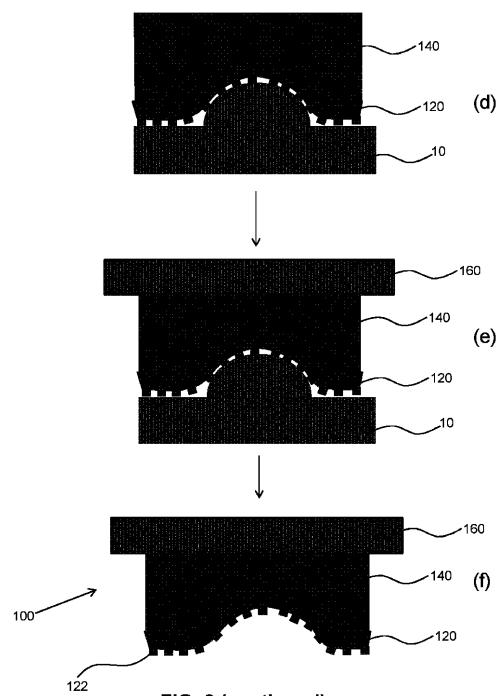


FIG. 2 (continued)

【図3】

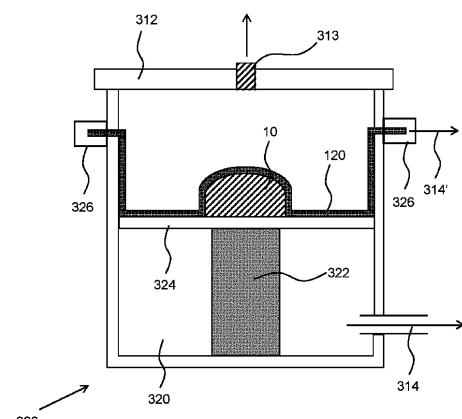
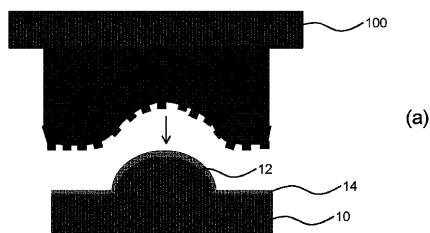
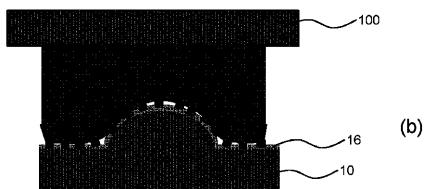


FIG. 3

【図4(a)】



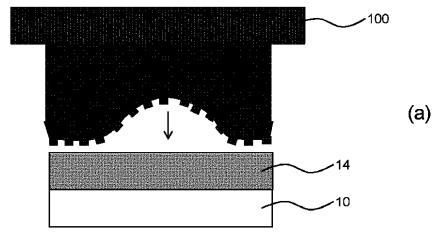
【図4(b)】



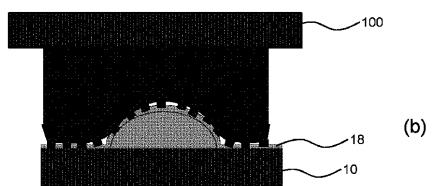
【図4(c)】



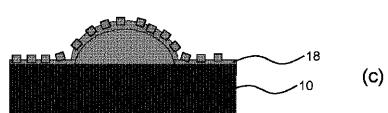
【図5(a)】



【図5(b)】



【図5(c)】



【図6】

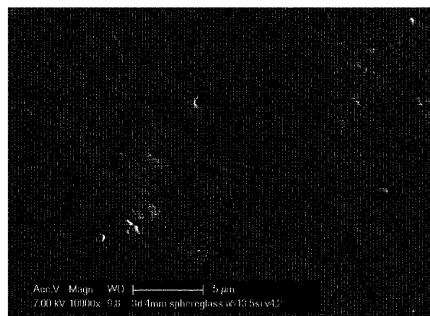
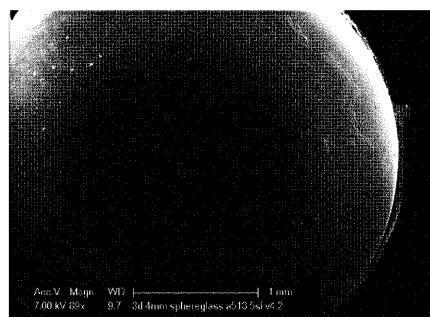


FIG. 6

フロントページの続き

(72)発明者 ファン ブラケル レムコ

オランダ国 5656 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス 5

(72)発明者 フェルシューレン マルクス アントニウス

オランダ国 5656 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス 5

審査官 長谷 潮

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0109203(US,A1)

特開平05-200757(JP,A)

特開2009-006620(JP,A)

米国特許出願公開第2009/0025595(US,A1)

特表2010-519717(JP,A)

特表2008-507114(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

G03F 7/20

B29C 33/00 - 33/76

B29C 57

/00 - 59/18

B29C 73/00 - 7/34

G11B 7/26

G11B 5/84 - 5/858