

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5258635号  
(P5258635)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>H O 1 L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L	21/30 5 O 2 D
<b>B 2 9 C</b>	<b>59/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C	59/02 Z N M Z

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-60276 (P2009-60276)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年3月12日(2009.3.12)	(74) 代理人	100105289 弁理士 長尾 達也
(65) 公開番号	特開2009-260293 (P2009-260293A)	(72) 発明者	沖仲 元毅 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43) 公開日	平成21年11月5日(2009.11.5)	(72) 発明者	関 淳一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成24年3月2日(2012.3.2)	(72) 発明者	寺崎 敦則 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-68851 (P2008-68851)		
(32) 優先日	平成20年3月18日(2008.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノインプリント方法、ナノインプリントに用いられるモールド及び構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、2回のナノインプリントを行うことによりモールドのパターンを転写するナノインプリント方法であって、

基板上の1回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して第1の親和性を持つ第1のパターニング領域を形成する工程と、

2回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して前記第1の親和性よりも低い第2の親和性を持つ第2のパターニング領域を形成する工程と、

前記第1のパターニング領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントによりモールドのパターンを前記樹脂に転写する工程と、

前記第2のパターニング領域を樹脂に対して前記第2の親和性よりも高い親和性を持つ領域に改質した後、該改質した領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントにより前記第1のパターニング領域及び第2のパターニング領域に形成されたパターン同士をつないで加工する工程と、

を有することを特徴とするナノインプリント方法。

【請求項2】

前記樹脂に対する親和性が、樹脂に対する接着性であり、または樹脂に対する濡れ性であり、または樹脂に対する接着性と濡れ性の両方の性質を併せ有するものであることを特徴とする請求項1に記載のナノインプリント方法。

【請求項3】

前記 1 回目のナノインプリントを行う際に、第 2 のパターンニング領域における樹脂の広がりにくい性質を利用することによって、

前記第 1 のパターンニング領域からの樹脂の広がりを制限しながら前記ナノインプリントを行うことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 4】

前記 2 回目のナノインプリントを行う際に、前記 1 回目のナノインプリントにより形成された樹脂構造によって、樹脂の広がる領域を制限しながら前記ナノインプリントを行うことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のナノインプリント方法。

【請求項 5】

前記 1 回目のナノインプリント及び/又は前記 2 回目のナノインプリントを行う際に、前記第 1 及び第 2 パターンニング領域を加工する加工面を備え、該加工面に樹脂に対して第 3 の親和性を持つ第 3 のパターンニング領域が形成されると共に、該第 3 のパターンニング領域の外側に樹脂に対して前記第 3 の親和性よりも高い第 4 の親和性を持つ第 4 のパターンニング領域が形成されたモールドを用い、

10

前記モールドの離型時に、前記モールドの加工面の前記第 4 のパターンニング領域に接触した前記基板上に塗布された樹脂を、該第 4 のパターンニング領域に接着させ、

前記基板上から取り除く工程を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のナノインプリント方法。

【請求項 6】

前記基板上から取り除かれる樹脂が、前記モールドの加工面に形成されたパターンが転写される際に、前記モールド端面からはみ出した樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載のナノインプリント方法。

20

【請求項 7】

前記第 4 のパターンニング領域の表面積を増加させ、前記モールドの離型時に前記第 4 のパターンニング領域に前記はみ出した樹脂を接触させ、前記基板上から取り除くことを特徴とする請求項 6 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 8】

前記第 3 のパターンニング領域の幅を  $W_2$ 、前記第 4 のパターンニング領域の幅を  $W_1$  としたとき、

これらの関係が、 $0.5 \times W_2 < W_1 < W_2$  を満たすモールドを用いることを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載のナノインプリント方法。

30

【請求項 9】

前記基板および前記モールドに、前記樹脂に対して前記第 3 の親和性を持つ領域と前記樹脂に対して前記第 4 の親和性を持つ領域を形成するに際し、エネルギーの照射を用いることを特徴とする請求項 5 から 8 のいずれか 1 項に記載のナノインプリント方法。

【請求項 10】

前記エネルギーは、荷電粒子あるいは、UV (Ultra Violet) 以上のエネルギーを有する電磁波であることを特徴とする請求項 9 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 11】

ナノインプリントに用いられるモールドであって、

40

前記モールドの加工面における転写領域には、樹脂に対して第 3 の親和性を持つ第 3 のパターンニング領域が形成されると共に、

前記第 3 のパターンニング領域の外側には、前記ナノインプリントを行う際にモールド端面からはみ出した樹脂を離型時に接着して取り除くための、樹脂に対して前記第 3 の親和性よりも高い第 4 の親和性を持つ第 4 のパターンニング領域が形成されていることを特徴とするモールド。

【請求項 12】

前記第 3 のパターンニング領域の幅を  $W_2$ 、前記第 4 のパターンニング領域の幅を  $W_1$  としたとき、

これらの関係が、 $0.5 \times W_2 < W_1 < W_2$  を満たすことを特徴とする請求項 11 に記載

50

のモールド。

【請求項 13】

少なくとも、2回のナノインプリントを行うことによりモールドのパターンを転写するナノインプリントによる構造体の製造方法であって、

基板上の1回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して第1の親和性を持つ第1のパターニング領域を形成する工程と、

2回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して前記第1の親和性よりも低い第2の親和性を持つ第2のパターニング領域を形成する工程と、

前記第1のパターニング領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントによりモールドのパターンを前記樹脂に転写する工程と、

前記第2のパターニング領域を樹脂に対して前記第2の親和性よりも高い親和性を持つ領域に改質した後、該改質した領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントにより前記第1のパターニング領域及び第2のパターニング領域に形成されたパターン同士をつないで加工する工程と、

を有することを特徴とする構造体の製造方法。

【請求項 14】

前記ナノインプリント工程により形成されたパターンをマスクとして、前記基板をエッチングする工程を有する請求項 13に記載の構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノインプリント方法及びナノインプリントに用いられるモールドに関し、特にモールドが有する微細パターンを大面積で樹脂に転写するナノインプリント方法、ナノインプリントに用いられるモールド及び構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、モールド上の微細な構造を樹脂や半導体基板等の被加工部材に対して簡便に反転転写する微細加工技術が開発され、注目を集めている（非特許文献1参照）。

この技術は、ナノインプリントあるいはナノエンボッシングなどと呼ばれ、加工寸法はモールドの微細構造と一致し、マイクロメートルオーダーから10nm以下の構造までの転写が報告されている。

ナノインプリントの原理は非常にシンプルであり、例えば、次のように行われる。

まず、基板（例えば半導体ウエハ）上に種々の樹脂を塗布した被加工部材を準備する。

樹脂としては、例えば、光硬化性、熱可塑性、熱硬化性などのものを利用可能である。この被加工部材に対して所望の凹凸パターンが形成されたモールドを接触させた後に、両者の間に樹脂を充填させ、紫外線照射、もしくは加熱/冷却工程を経て樹脂を硬化させる。

その後、モールドを離型することにより、樹脂にパターンが反転転写される。

この技術は立体構造の一括転写も可能なため、ステッパやスキャナ等の光露光装置に代わる次世代半導体製造技術としてだけでなく、光学素子、バイオ素子、パターンドメディア、ディスプレイなど、幅広い分野への応用が期待されている。

【0003】

上記のようなアプリケーションにナノインプリントを応用することを考えると、大面積のパターニングが必要となる場合がある。

このような場合には、大きなモールドによる一括転写も一つの方法であるが、他のより適した方式として、被加工部材より小さいモールドを用いて逐次転写するステップアンドリピート方式が知られている（特許文献1参照）。

この方式によると、モールドを小さくすることによって、モールドの大型化に伴う作製コストを軽減することができる。

また、このようなステップアンドリピート方式に適用される樹脂の塗布方法として、スピコートによる全面一括塗布ではなく、ナノインプリントのショット毎に樹脂を塗布する

10

20

30

40

50

ドロップオンデマンド方式が知られている（特許文献2参照）。

この方式によると、モールドのパターン密度や形状に合わせて局所的に樹脂量を調整することにより、残膜厚を均一化でき、転写精度を向上させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第7077992号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/0270312号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Stephan Y. Chou et al., Appl. Phys. Lett, Vol. 67, Issue 21, pp. 3114 - 3116 (1995)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、上記したステップアンドリピート方式を大面積のパターニング方法に適用してナノインプリントを行う場合、つぎのような課題が生じる。

すなわち、上記のようなナノインプリントを行う際、モールドと基板間への樹脂の充填中にモールド端面から樹脂がはみ出してしまう場合が生じ、このはみ出した樹脂が隣接するパターン間に存在すると、パターン同士をつなぐ精度が悪化するという問題が生じる。

【0007】

ここで、以上のような課題を説明する事例として、例えば、周期的なドットパターンをナノインプリントにより転写する例を図7に示す。

この図7には、基板102上に塗布した樹脂401を凸型のモールド301でステップアンドリピート方式のナノインプリントで加工することにより大面積のパターニングを行う場合の例が示されている。

図7において、Xはドットパターンの周期、Yは隣接するショット（モールドにより転写できる範囲）間の幅である。

一般的に、ナノインプリント時の樹脂の広がりをモールド端面で制御することは難しく、モールド端面の外側に樹脂がはみ出し、はみ出し樹脂402が形成されてしまう場合がある。

このようなはみ出し樹脂402が存在すると、隣接するショット間におけるパターンを所望の距離まで近づけることが困難となる。

具体的には、ショット間の距離Yが、ドットパターンの周期Xよりも大きくなってしまい、大面積では完全な周期構造にならない場合がある。

これは、ドットパターンに限るものではなく、他の周期的なパターン、ラインアンドスペースのような連続パターン、自由パターンにも当てはまる課題である。このようなことから、ステップアンドリピート方式においては、隣接するパターンをつなぎ合わせて、より大きな周期パターンとすることが非常に困難であった。

【0008】

本発明は、上記の課題に鑑み、隣接するショット間におけるパターン同士を精度良くつなぐことが可能となるナノインプリント方法、ナノインプリントに用いられるモールド及び構造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】

【0009】

本発明は上記課題を解決するために、次のように構成したナノインプリント方法、ナノインプリントに用いられるモールド及びナノインプリントによる構造体の製造方法を提案するものである。

本発明のナノインプリント方法は、少なくとも、2回のナノインプリントを行うことによ

10

20

30

40

50

リモールドのパターンを転写するナノインプリント方法であって、

基板上の1回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して第1の親和性を持つ第1のパターニング領域を形成する工程と、

2回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して前記第1の親和性よりも低い第2の親和性を持つ第2のパターニング領域を形成する工程と、

前記第1のパターニング領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントによりモールドのパターンを前記樹脂に転写する工程と、

前記第2のパターニング領域を樹脂に対して前記第2の親和性よりも高い親和性を持つ領域に改質した後、該改質した領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントにより前記第1のパターニング領域及び第2のパターニング領域に形成されたパターン同士をつないで加工する工程と、

を有することを特徴とする。

また、本発明のナノインプリントに用いられるモールドは、前記モールドの加工面における転写領域には、樹脂に対して第3の親和性を持つ第3のパターニング領域が形成されると共に、

前記第3のパターニング領域の外側には、前記ナノインプリントを行う際にモールド端面からはみ出した樹脂を離型時に接着して取り除くための、樹脂に対して前記第3の親和性よりも高い第4の親和性を持つ第4のパターニング領域が形成されていることを特徴とする。

また、本発明の構造体の製造方法は、

少なくとも、2回のナノインプリントを行うことによりモールドのパターンを転写するナノインプリントによる構造体の製造方法であって、

基板上の1回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して第1の親和性を持つ第1のパターニング領域を形成する工程と、

2回目のナノインプリントが行われる領域に、樹脂に対して前記第1の親和性よりも低い第2の親和性を持つ第2のパターニング領域を形成する工程と、

前記第1のパターニング領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントによりモールドのパターンを前記樹脂に転写する工程と、

前記第2のパターニング領域を樹脂に対して前記第2の親和性よりも高い親和性を持つ領域に改質した後、該改質した領域に樹脂を塗布し、ナノインプリントにより前記第1のパターニング領域及び第2のパターニング領域に形成されたパターン同士をつないで加工する工程と、

を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、隣接するショット間におけるパターン同士を精度良くつなぐことが可能となるナノインプリント方法、ナノインプリントに用いられるモールド及び構造体の製造方法を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施例1～4における樹脂に対する親和性を制御した高親和性領域と低親和性領域を基板上にパターニングする方法を説明する模式図。

【図2】本発明の実施例1～4における樹脂に対する親和性を制御した高親和性領域と低親和性領域を基板上にパターニングする方法を説明する模式図。

【図3】本発明の実施例1～4におけるナノインプリント方法に用いられるモールドを説明する模式図。

【図4】本発明の実施例1における隣同士のパターンを正確につなぐことを可能とするナノインプリント方法を説明する模式図。

【図5】本発明の実施例2におけるモールドと基板の親和性として濡れ性を利用した場合に、隣同士のパターンを高精度でつなぐことを可能とするナノインプリント方法を説明す

10

20

30

40

50

る模式図。

【図6】本発明の実施例4におけるフッ素含有樹脂を使用したナノインプリント方法を説明する模式図。

【図7】従来例であるステップアンドリピート方式によりナノインプリントを行う際の課題を説明するための事例として、周期的なドットパターンをナノインプリントにより転写する例を示す模式図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

つぎに、本発明の実施形態におけるナノインプリント方法について説明する。本実施形態におけるナノインプリント方法においては、大面積のパターニングを行うに当たって、  
まず、基板とモールド表面に、樹脂との親和性が高い領域（以下、高親和性領域）と、樹脂に対して親和性の低い領域（以下、低親和性領域）とを、パターニングする。

ここでいう親和性とは、具体的には、樹脂との接着性、または樹脂との濡れ性を指しており、樹脂との接着性と濡れ性の両方の性質を併せ有する場合も含んでいる。

言い換えれば、高親和性領域とは、高接着性領域、または、高濡れ性領域、または高接着性高濡れ性領域であり、低親和性領域とは、低接着性領域、または、低濡れ性領域、または低接着性低濡れ性領域である。

【0013】

本実施形態におけるナノインプリント方法では、少なくとも、2回のナノインプリントを行うことにより大面積のパターン形成する。

その際、1回目のナノインプリントは基板上の高親和性領域に行い、2回目のナノインプリントは低親和性領域を高親和性領域へと改質した領域上に行う。

この高親和性領域、ならびに低親和性領域の領域は、一度に転写するモールドと同領域である。

1回目のナノインプリントに際しては、まず、基板上の高親和性領域に塗布した樹脂にモールドを接触させ、パターンを転写する。

このとき、モールドと基板にパターニングした親和性の違いを利用することにより、樹脂の転写領域を制限する。

すなわち、低親和性領域での樹脂との親和性が低い領域における樹脂の広がりにくい性質を利用することによって、前記樹脂との親和性が高い高親和性領域からの樹脂の広がりを制限しながらナノインプリントを行う。

その後、2回目のナノインプリントに際しては、基板上の樹脂が転写されていない部分、つまり低親和性領域を高親和性領域へと改質した後に、この高親和性領域に2回目のナノインプリントを行う。

これらにより、隣接するショット間におけるパターン同士をつないで加工することが可能となる。

この2回目のナノインプリントでは、モールドと基板表面に対する樹脂の親和性の違いではなく、前記1回目のナノインプリントにより形成された樹脂構造によって、樹脂の広がる領域を制限しながらナノインプリントを行う。

これは、1回目でもナノインプリントした樹脂構造が、樹脂の流動を妨げる物理的な壁として利用できるためである。

以上のようなプロセスを行うことにより、隣接したパターン同士を非常に高精度でつなぐナノインプリントを実現することができる。

【実施例】

【0014】

以下に、本発明の実施例について、図を用いて説明する。

なお、以下の各図において、同一または対応する部分には同一の符号が付されている。

[実施例1]

実施例1では、本発明を適用した親和性として接着性を利用したナノインプリント方法及びナノインプリントに用いられるモールドについて説明する。

10

20

30

40

50

図1と図2に、樹脂に対する接着性を制御した高接着性領域と低接着性領域を基板上にパターンニングする方法を説明する模式図を示す。

図1では、レジストパターンを利用した方法を説明し、図2ではマスクによりパターンニングする方法について説明する。

図1において、101はレジスト、102は基板、103は接着性低下溶液、104は低接着性領域、105は高接着性領域、106は第1のパターンニング領域、107は第2のパターンニング領域である。

ここで、接着性低下溶液103とは、樹脂に対する接着性を低下させる溶液であり、基板上もしくはモールド上に低接着性領域104を形成するために用いる。なお、第1パターンニング領域106とは、1回目のナノインプリントが行われる領域である。

また、第2パターンニング領域107は、2回目のナノインプリントが行われる領域であり、1回目に転写されたパターンとつながったパターンが形成される部分である。図1(a)~(c)は断面図であり、図1(d)は平面図である。

#### 【0015】

本実施例のナノインプリント方法では、まず、図1(a)に示す工程において、基板102上にレジスト101によるパターンを形成する。

レジスト101としては、フォトリソグラフィー用や電子ビームリソグラフィー用のレジストなど、最終的に除去可能なものが好適に用いられ得る。

レジストパターンの形成方法としては、その材料に適した種々の方法を選択可能である。このレジスト101によりパターンニングされる形状は、ナノインプリントの1ショットと同形状、つまり第1パターンニング領域、もしくは第2パターンニング領域と同形状とする。

#### 【0016】

その後、図1(b)に示す工程において、図1(a)で作製したパターンニング済みレジスト基板を接着性低下溶液103に浸漬し、レジストが付着していない第2パターンニング領域107表面を低接着性領域104へと改質する。

接着性低下溶液103は、例えば、モールドの離型性を向上させる離型剤を使用することが可能であり、単一分子膜として形成される材料が望ましい。

このように単一分子膜を利用する理由は、基板表面の凹凸を小さくすることができ、ナノインプリントに適するからである。

また、膜厚が薄くなるほど、膜の除去が容易になりやすいこともその理由である。

低接着性領域104の形成は、図1(b)に示される接着性低下溶液103への浸漬だけでなく、スプレーコート、スピコート、CVD、蒸着などの方法によっても可能である。

#### 【0017】

最後に、レジスト101の除去により、図1(c)に示されるように低接着性領域104と高接着性領域105の混合パターンとする。

レジスト101の除去は、例えば、レジスト101が可溶である溶媒中への浸漬などの方法が適用可能である。この低接着性領域104と高接着性領域105のパターン配置としては、例えば、図1(d)に示されるような市松模様が挙げられる。

#### 【0018】

図2に、低接着性領域104と高接着性領域105を形成するもう一つの方法を示す。図2において、201はマスクである。

この方法では、まず図2(a)に示す工程において、基板102を接着性低下溶液103に浸漬することにより、基板表面の全面を低接着性領域104となるようにする。

次に、図2(b)に示す工程において、この低接着性領域104に対してマスク201を使用し、電磁波もしくは荷電粒子を部分的に照射する。

これにより、低接着性領域104上の接着性を低下させる材料を部分的に除去すると同時に、高接着性領域105へと改質する。

このような除去方法ならびに改質方法としては、例えば、O<sub>2</sub>プラズマなど荷電粒子による物理的なスパッタリングや、UV(Ultra Violet)照射による材料の分解

10

20

30

40

50

が挙げられる。

ここでは、電磁波の照射としてUVを例に挙げているが、接着性を低下させる材料を分解できるエネルギーをもつ他の電磁波の照射を用いるようにしても良い。また、これらの方法に応じて、マスク201を設計する必要があり、O<sub>2</sub>プラズマを使用する場合には荷電粒子が低接着性領域104に到達するよう穴の開いたマスクが必要となる。

UV照射を利用する場合には、UV光が透過できる領域と透過できない領域を有するマスクが必要となる。具体的には、例えば、フォトマスクなどが使用可能である。

このような工程により、図2(c)に示すような低接着性領域104と高接着性領域105を簡易にパターンニングすることができる。

#### 【0019】

図3に、本実施例のナノインプリント方法に用いられるモールド301の模式図を示す。

本実施例においてモールド301は、表面に所望のパターンを有し、材質としては、例えば、シリコン、石英、サファイア等が用いられる。

また、パターンのある表面には低接着性領域104(第3のパターニング領域)がパターンニングされ、この低接着性領域104の外側に高接着性領域105(第4のパターニング領域)がパターンニングされている。

低接着性領域104と高接着性領域105のパターニングは、例えば、図1もしくは図2で示される方法で形成される。

低接着性領域104は、図1(c)と図2(c)の第1のパターニング領域106、もしくは第2のパターニング領域107と同形状である。

#### 【0020】

モールド上に形成された低接着性領域104は、モールドの離型時に、基板上的樹脂がモールド上の低接着性領域104に移し取られないように機能する。

一方、モールド上の高接着性領域105には、モールドの端面から基板にはみ出た樹脂を接着し、モールドの離型時に基板側からモールド側に移し取られ、除去できる。

これにより、基板上的のはみ出た樹脂を取り除くことができる。

#### 【0021】

モールド側の高接着性領域105のより好ましい形態としては、その表面に微細構造を有し、表面積を増加させることにより樹脂の接着性をさらに高めた構造が作製されたモールドが挙げられる。

この高接着性領域の幅(第4のパターニング領域)をW1とし、モールドの加工面の転写領域における低接着性領域の幅(第3のパターニング領域)をW2とするとき、これらの関係が $0.5 \times W2 < W1 < W2$ の条件を満たすようにする。このようなモールドを使用すると、転写と同時にみ出し樹脂402の除去も行われる。

例えば、図1(d)で示されるような市松模様のパターニングを行う場合には、1つの非転写領域(低接着性領域104)において2回以上の樹脂の除去が行われることになる。

#### 【0022】

図4に、隣同士のパターンを正確につなぐことを可能とするナノインプリント方法を説明する模式図を示す。

401は樹脂であり、402は図4(b)に示されるようにナノインプリント時にパターンニング領域からはみ出た樹脂である。

まず、図4(a)に示すように、図1から図3で説明した低接着性領域104と高接着性領域105がパターンニングされた基板102とモールド301を用意する。

つづいて、基板側の第1パターンニング領域106上の高接着性領域105に樹脂401を塗布する。

樹脂401は、例えばアクリル系、あるいはエポキシ系等の光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等が利用可能である。

樹脂401の塗布は、インクジェットやディスペンサーによる液滴塗布法が挙げられる。この手法により、モールド301のパターン密度や形状に合わせて局所的に樹脂量を微調

10

20

30

40

50

整し、ナノインプリントした際の樹脂401の残膜厚を均一化でき、転写精度を向上させることが可能となる。

また、その他のコーティング方法として、例えば、スピコート、スプレーコート、蒸着、スパッタなども可能である。

図4(b)にナノインプリント時の模式図を示す。

モールド301上の低接着性領域104と基板102上の高接着性領域105の位置合わせを行った後に、モールド301を樹脂401に接触させてナノインプリントを行う。

#### 【0023】

図4(c)には、モールド301を樹脂401から離型する様子を示している。モールド上の低接着性領域104からは樹脂401が離型し、基板上の高接着性領域105に樹脂401が接着する。

一方、はみ出し樹脂402は、基板102上の低接着性領域104との接着性が低いため、モールド側の高接着性領域105に接着され、基板102上から除去される。

この結果、基板上に形成された高接着性領域105にのみモールド301の微細パターンが転写されることになる。

#### 【0024】

次に、2回目のナノインプリントを行う準備をする。

まず、第2パターニング領域107上の低接着性領域104を高接着性領域105に改質する。その様子を図4(d)に示す。

この改質方法としては、例えば、 $O_2$ プラズマ照射処理やUV照射処理が挙げられるが、UV照射処理の方が、パターニング済みの樹脂401へのダメージが小さいことから好ましい。

UV照射の方法としては、例えば、250Wの高圧水銀ランプ直下にパターニング済み樹脂付きの基板102を15分間静置することにより、表面改質が可能である。

また、 $O_2$ プラズマ照射を行う場合には、例えば、 $O_2$ 流量：100 sccm、プラズマ出力：100W、プラズマの照射時間：5分間の条件で、パターニング済み樹脂付きの基板102を曝すことにより表面改質が可能である。

この $O_2$ プラズマ照射処理では、マスク201と基板102を十分近接させることと、高真空チャンバー内でプラズマに対して十分なバイアスを掛けることが重要である。

このような条件にすることにより、 $O_2$ プラズマの指向性を高めることができ、図4(c)で形成された樹脂のパターン形状を維持した状態で低接着性領域104を高接着性領域105へ改質できる(図4(e))。

$O_2$ プラズマを表面改質プロセスとして利用する利点は、UV照射では低接着性領域104に形成された接着性を低下させる材料が残渣として残るような場合に、物理的なスパッタの効果によりこれを強力に除去し、高接着性領域105にできる点にある。

#### 【0025】

その後、図4(f)に示すように第2パターニング領域107上の高接着性領域105上に樹脂401を塗布する。

このときの樹脂の塗布方法としては、選択的に樹脂を配置する必要があるため、スピコートやディップコートのような全面塗布法ではなく、ディスペンサーやインクジェットを用いた部分塗布法が好ましい。

図4(g)に2回目のナノインプリント工程の模式図を示す。

まず、第1パターニング領域106に転写された樹脂パターン401と2回目の転写パターンを正確につなげられるようモールド301と基板102のアライメントを行う。

2回目のナノインプリントで塗布される樹脂401は、1回目にナノインプリントされた樹脂構造により広がる領域が制限され、第2パターニング領域107にのみ広がり、ナノインプリントされる。

これは、1回目にナノインプリントされた樹脂構造が、樹脂の流動を妨げる物理的な壁となるためである。

最後に、図4(h)のようにモールドを離型して、ナノインプリントは終了となる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

このような方法によりステップアンドリPEAT方式を用いた隣接するパターンを高精度でつなぐ大面積のナノインプリントが可能となる。

すなわち、第1パターンニング領域と第2パターンニング領域とが、隣接している場合において、両方の領域に形成するパターンを高精度に繋ぐことができる。

そして、複数回のインプリント工程により形成されたパターンをマスクとして、前記基板をエッチングすることにより、所望の凹凸を有する構造体(チップ)が製造される。

## 【 0 0 2 7 】

## [ 実施例 2 ]

実施例2では、親和性として濡れ性を利用したナノインプリントについて説明する。基板102とモールド301の低濡れ性領域と高濡れ性領域のパターンニングは実施例1と同じである。

ただし、実施例2では、図1~図3における接着性低下溶液103、低接着性領域104、高接着性領域105が、それぞれ濡れ性低下溶液103、低濡れ性領域104、高濡れ性領域105となる。

## 【 0 0 2 8 】

図5に、モールドと基板の親和性として濡れ性を利用した場合に、隣同士のパターンを高精度でつなぐことを可能とするナノインプリント方法を説明する模式図を示す。

まず、図5(a)に示すように、図1~図3で説明した低濡れ性領域104と高濡れ性領域105がパターンニングされた基板102とモールド301を用意する。

つづいて、基板側の第1パターンニング領域106上の高濡れ性領域105に樹脂401を塗布する。基板表面の高い濡れ性により樹脂401は濡れ広がる。

一方、高濡れ性領域105の周りの低濡れ性領域104の濡れ性が十分に低ければ、樹脂が塗布される範囲は高濡れ性領域105に限定される。

樹脂401の塗布は、インクジェットやディスペンサーによる液滴塗布法が挙げられる。この手法により、モールド301のパターン密度や形状に合わせて局所的に樹脂量を微調整し、ナノインプリントした際の樹脂401の残膜厚を均一化でき、転写精度を向上させることが可能となる。

また、その他のコーティング方法として、例えば、スピンコート、スプレーコート、蒸着、スパッタなども可能である。

これらの方法でも、低濡れ性領域104の濡れ性が十分に低ければ同領域には樹脂401はコーティングされず、高濡れ性領域105に樹脂が選択的にコーティングされる。

## 【 0 0 2 9 】

図5(b)にナノインプリント時の模式図を示す。モールド301上の低濡れ性領域104と基板102上の高濡れ性領域105の位置合わせを行った後に、モールド301を樹脂401に接触させてナノインプリントを行う。

このとき、基板表面の濡れ性の効果により樹脂のはみ出しが抑えられる。

## 【 0 0 3 0 】

図5(c)には、モールド301を樹脂401から離型する様子を示している。モールド上の低濡れ性領域104からは樹脂401が離型し、基板上の高濡れ性領域105に樹脂401が接着する。

この結果、基板上に形成された高濡れ性領域105にのみモールド301の微細パターンが転写されることになる。

つづいて、第2パターンニング領域107上の低濡れ性領域104を高濡れ性領域105に改質する。その様子を図5(d)と(e)に示す。この改質方法としては、例えば、O<sub>2</sub>プラズマ照射処理やUV照射処理が挙げられる。

## 【 0 0 3 1 】

その後、図5(f)に示すように第2パターンニング領域107上の高濡れ性領域105上に樹脂401を塗布する。

このとき樹脂401は、基板表面の濡れ性により高濡れ性領域105全面に広がるが、

10

20

30

40

50

回目のナノインプリントにより転写された樹脂構造により樹脂の広がりが制限される。  
2回目のナノインプリントにおける樹脂の塗布方法としては、選択的に樹脂を配置する必要があるため、スピコートやディップコートのような全面塗布法ではなく、ディスペンサーやインクジェットを用いた部分塗布法が好ましい。

#### 【0032】

図5(g)に2回目のナノインプリント工程の模式図を示す。

まず、第1パターンニング領域106に転写された樹脂パターン401と2回目の転写パターンを正確につなげられるようモールド301と基板102のアライメントを行う。  
その後、モールド301を樹脂401と接触させることによりナノインプリントを行う。  
最後に、図5(h)のようにモールドを離型して、ナノインプリントは終了となる。  
そして、複数回のインプリント工程により形成されたパターンをマスクとして、前記基板をエッチングすることにより、所望の凹凸を有する構造体(チップ)が製造される。

10

#### 【0033】

##### [実施例3]

実施例3では、親和性として接着性と濡れ性の両方を利用したナノインプリント手法について説明する。

両方の性質をもつ領域を以下では、接着性濡れ性領域と表記する。

接着性と濡れ性を有する場合は、実施例1と実施例2で説明した両方の性質を利用したパターンニングが可能となる。

具体的には、図4または図5に示される基板表面の濡れ性により樹脂401が濡れ広がる領域を高接着性高濡れ性領域内に制限できる。

20

この結果、1回目のナノインプリント時に樹脂401が低接着性低濡れ性領域に広がることは無く、高接着性高濡れ性領域内にパターンが転写される。

万が一、樹脂401がはみ出したとしても、はみ出し樹脂402の下部には低接着性低濡れ性領域があり、樹脂の上部には高接着性高濡れ性領域が存在するため、はみ出した樹脂がモールドに吸着除去される。

2回目のナノインプリントでは、1回目転写された樹脂の構造により樹脂401の広がる範囲を制限でき、パターンが転写される。

以上のようなプロセスにより隣同士のパターンを高精度でつなぐ大面積のパターンニングが可能になる。

30

そして、複数回のインプリント工程により形成されたパターンをマスクとして、前記基板をエッチングすることにより、所望の凹凸を有する構造体(チップ)が製造される。

#### 【0034】

##### [実施例4]

実施例4では、離型性が向上したフッ素含有樹脂を利用するナノインプリント手法について説明する。

図6に、本実施例におけるフッ素含有樹脂を使用したナノインプリント方法を説明する模式図を示す。

基板102とモールド301の低親和性領域104と高親和性領域105のパターンニング方法は実施例1~3と同じである。

40

実施例1~3と異なる点は、1回目のナノインプリントでは第1パターンニング領域106上にフッ素含有樹脂601を塗布し、2回目のナノインプリントでは第2パターンニング領域107上にその他の樹脂401を塗布する点にある。

但し、この実施例で重要なことは、フッ素含有樹脂601とその他の樹脂401を使用するため、これらのそれぞれの樹脂に対応する親和性を有する材料の選択が必要な点である。

#### 【0035】

ここで、フッ素含有樹脂601を使用するメリットは、樹脂中にフッ素が含まれていることにより、第1パターンニング領域106上のナノインプリントのモールド離型が容易になることである。

50

その結果、パターンの破壊や転写中に生じる欠陥を大幅に低減することができる。

また、フッ素含有樹脂 601 を利用する最大のメリットは、モールドのパターン形状にかかわらず、2 回目のナノインプリント時の離型も非常に容易になることである。

具体的には、図 6 ( b ) に示されている 2 回目のナノインプリントの際に、樹脂 401 が、1 回目にナノインプリントを行った第 1 パターニング領域 106 のパターニング済み樹脂 601 上に、はみ出し樹脂 402 として入り込む場合がある。

この現象は、モールド端面に溝があることにより隣のパターニング領域に樹脂が流れやすくなっている場合に起こり得る。

しかし、このような場合でも、1 回目のナノインプリントにフッ素含有樹脂 601 を使用すると、樹脂にも離型性があることから、転写された樹脂が互いに接着することなく離型

10

【0036】

図 6 ( a ) から ( c ) では、1 回目にフッ素含有樹脂 601 をパターニングした後に、2 回目のナノインプリントでその他の樹脂 401 をパターニングする方法を示したが、この樹脂のパターニング順序が逆になっても同じ効果が得られる。

そして、複数回のインプリント工程により形成されたパターンをマスクとして、前記基板をエッチングすることにより、所望の凹凸を有する構造体 ( チップ ) が製造される。

【符号の説明】

【0037】

101 : レジスト

20

102 : 基板

103 : 接着 ( 濡れ ) 性低下溶液

104 : 低接着 ( 濡れ ) 性領域

105 : 高接着 ( 濡れ ) 性領域

106 : 第 1 パターニング領域

107 : 第 2 パターニング領域

201 : マスク

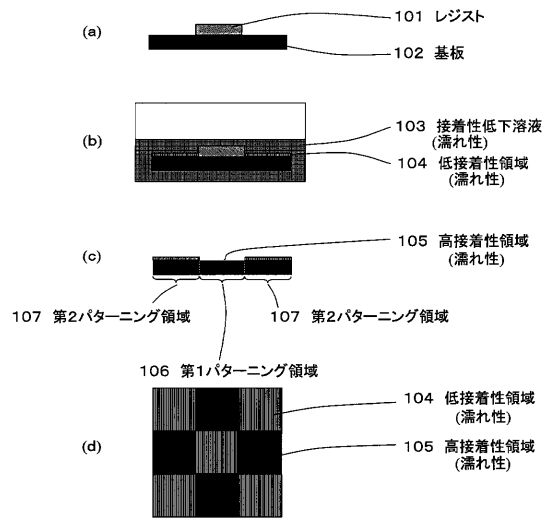
301 : モールド

401 : 樹脂

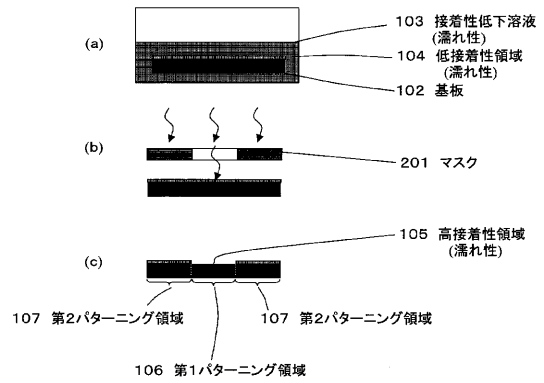
402 : はみ出し樹脂

30

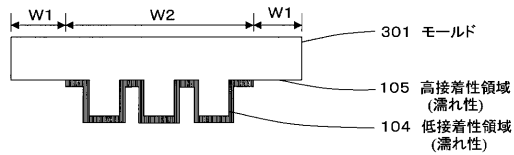
【図1】



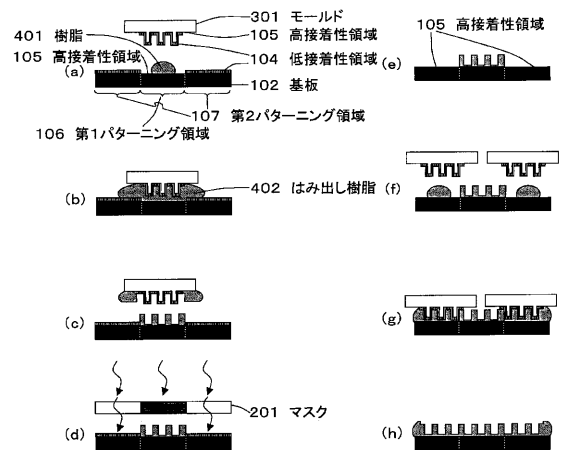
【図2】



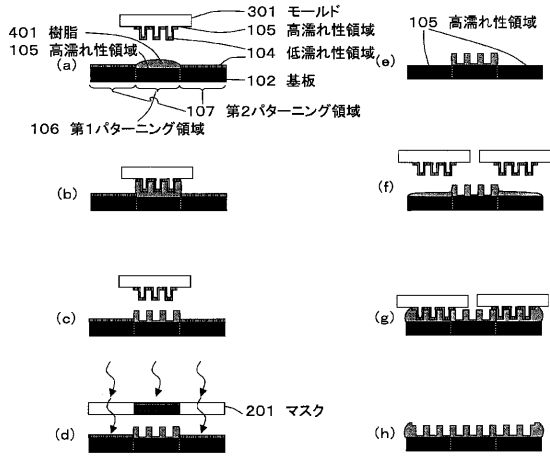
【図3】



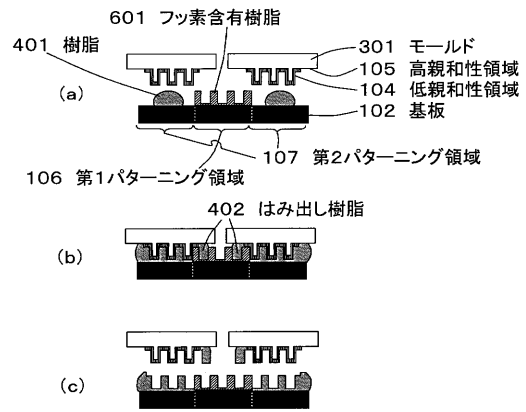
【図4】



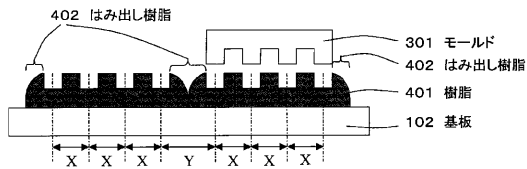
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 奥島 真吾

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 佐野 浩樹

(56)参考文献 特開2007-103924(JP,A)  
特開2000-077307(JP,A)  
特開2007-320072(JP,A)  
特開2006-245071(JP,A)  
特開2009-060084(JP,A)  
米国特許出願公開第2005/0270312(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C33/00-33/76  
39/26-39/36  
41/38-41/44  
43/36-43/42  
43/50  
45/26-45/44  
45/64-45/68  
45/73  
49/48-49/56  
49/70  
51/30-51/40  
51/44  
53/00-53/84  
57/00-59/18  
B81B1/00-7/04  
B81C1/00-99/00  
B82Y5/00-99/00  
G11B7/24-7/24027  
7/24035-7/24041  
7/24047-7/2405  
7/24062  
7/2407-7/24085  
7/24091  
7/24097-7/243  
7/244  
7/253  
7/2533-7/2535  
7/2537  
7/254  
7/2548-7/257  
7/258  
7/26  
H01L21/027  
21/30