



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105408265 B

(45)授权公告日 2018.03.27

(21)申请号 201480043133.5

音羽孝聪 高桥康弘

(22)申请日 2014.12.04

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105408265 A

代理人 何欣亭 陈岚

(43)申请公布日 2016.03.16

(30)优先权数据

2013-264358 2013.12.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/082171 2014.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/093308 JA 2015.06.25

(73)专利权人 迪睿合株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 村本穰 菊池正尚 梶谷俊一

(51)Int.Cl.

C03B 20/00(2006.01)

B29C 33/38(2006.01)

B29C 59/04(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/09(2006.01)

G11B 7/26(2006.01)

B29L 11/00(2006.01)

(56)对比文件

W0 2013/077266 A1,2013.05.30,
JP 特开2011-20360 A,2011.02.03,
US 2004/0112088 A1,2004.06.17,

审查员 姜旭峰

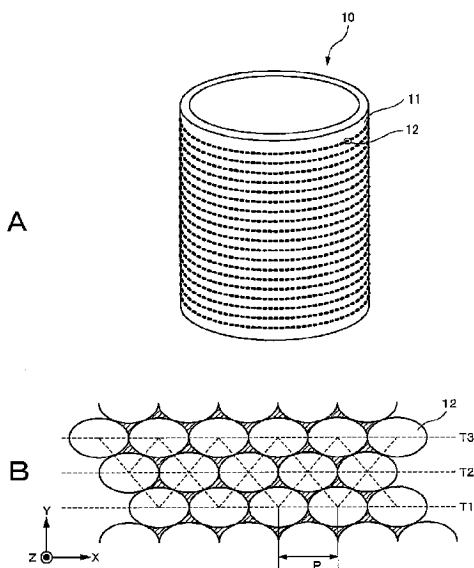
权利要求书1页 说明书9页 附图10页

(54)发明名称

圆筒基体材料、原盘及原盘的制造方法

(57)摘要

提供能够均匀地转印微细图案的圆筒基体材料、原盘及原盘的制造方法。使用由圆筒形状的石英玻璃构成且内部应变以双折射量为小于70nm/cm的圆筒基体材料(11)。在该圆筒基体材料(11)的外周表面成膜抗蚀剂层,并在抗蚀剂层形成潜影,使形成潜影的抗蚀剂层显影,并以显影的抗蚀剂层的图案为掩模进行蚀刻,形成由在圆筒基体材料(11)的外周表面排列多个的凹部或凸部构成的结构体(12)。



1. 一种原盘的制造方法,包括:
抗蚀剂成膜工序,在圆筒基体材料的外周表面成膜抗蚀剂层;
曝光工序,在所述抗蚀剂层形成潜影;
显影工序,对形成所述潜影的抗蚀剂层进行显影;以及
蚀刻工序,以所述显影的抗蚀剂层的图案为掩模进行蚀刻,形成由在所述圆筒基体材料的外周表面排列多个的凹部或凸部构成的结构体,
所述圆筒基体材料由圆筒形状的石英玻璃构成,
内部应变以双折射量为小于70nm/cm,
外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅为小于100nm。
2. 如权利要求1所述的原盘的制造方法,其中所述圆筒基体材料的内部应变以双折射量为20nm/cm以下。
3. 如权利要求1或2所述的原盘的制造方法,其中所述圆筒基体材料的外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅为50nm以下。
4. 如权利要求1或2所述的原盘的制造方法,其中所述圆筒基体材料是设为在外周面形成微细图案的中空圆柱状的滚筒模具的基体材料而利用的圆筒基体材料。
5. 如权利要求1或2所述的原盘的制造方法,其中在所述曝光工序对所述抗蚀剂层照射激光而形成潜影。
6. 如权利要求1或2所述的原盘的制造方法,其中在所述曝光工序利用热压印形成潜影。
7. 如权利要求1或2所述的原盘的制造方法,其中在所述蚀刻工序利用干法蚀刻形成结构体。
8. 一种光学元件的制造方法,
使光固化树脂层密合到原盘的外周表面,
使所述光固化树脂层固化剥离,
对光固化树脂层转印所述原盘的结构体,
所述原盘具备圆筒基体材料和由在所述圆筒基体材料的外周表面排列多个的凹部或凸部构成的结构体,
所述圆筒基体材料由圆筒形状的石英玻璃构成,
内部应变以双折射量为小于70nm/cm,
外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅为小于100nm。

圆筒基体材料、原盘及原盘的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于对光固化树脂等转印微细图案的圆筒基体材料、原盘及原盘的制造方法。本申请以在日本于2013年12月20日申请的日本专利申请号特愿2013-264358为基础主张优先权,该申请被参照,从而被引用到本申请。

背景技术

[0002] 一直以来,在使用玻璃、塑料等的透光性基体材料的光学元件中,进行用于抑制光的表面反射的表面处理。作为这种表面处理,有在光学元件表面形成微细的凹凸形状(例如,蛾眼(蛾目)形状。)的方法(例如,参照专利文献1、2。)

[0003] 这些技术通过利用在基体材料表面形成期望的图案的原盘向涂敷感光性树脂、热固化性树脂等的片材转印原盘的图案,可以廉价且大量地生产。

[0004] 另外,有利用光盘的原版盘制作(mastering)技术,在圆筒形状的石英基体材料制作期望的图案的方法。在该情况下,能够使用利用无机抗蚀剂(例如,由钨或钼等的1种或2种以上的过渡金属构成的金属氧化物)的热变化的热压印(hot lithography)。通过采用热压印,仅使光束直径的中心部分热反应,能够制作超过激光的析像分辨极限的微细图案。

[0005] 然而,在利用光盘的原版盘制作技术的曝光中,伴随圆筒形状的石英基体材料的表面性(起伏、龟裂)或外形(正圆度)的变动,曝光光束的状态会发生变化。另外,在使用热压印的情况下,因石英基体材料的应变和无机抗蚀剂的发热的相互作用而图案精度会变差。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-199086号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2010-156843号公报。

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 本发明鉴于这样的现有实际情形而提出,提供能够均匀地转印微细图案的圆筒基体材料、原盘及原盘的制造方法。

[0012] 用于解决课题的方案

[0013] 本发明人进行认真研究的结果,发现通过使用内部应变较小的圆筒基体材料能够高精度地转印微细图案。

[0014] 即,本发明所涉及的圆筒基体材料,其特征在于,由圆筒形状的石英构成,所述圆筒形状的内部应变以双折射量为小于70nm/cm,外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅为小于100nm。

[0015] 另外,本发明所涉及的原盘,其特征在于,具备:前述的圆筒基体材料;以及由在所述圆筒基体材料的外周表面形成的凹部或凸部构成的结构体。

[0016] 另外,本发明所涉及的原盘的制造方法,其特征在于,包括:抗蚀剂成膜工序,在前述的圆筒基体材料的外周表面成膜抗蚀剂层;曝光工序,在所述抗蚀剂层形成潜影;显影工序,使形成所述潜影的抗蚀剂层显影;以及蚀刻工序,以所述显影的抗蚀剂层的图案为掩模进行蚀刻,形成由在所述圆筒基体材料的外周表面排列多个的凹部或凸部构成的结构体。

[0017] 另外,本发明所涉及的光学元件的制造方法,其特征在于,使光固化树脂层与前述的原盘的外周表面密合,使该光固化树脂层固化剥离,将所述原盘的结构体转印到光固化树脂层。

[0018] 发明效果

[0019] 依据本发明,由于圆筒基体材料的内部应变较小,所以热量造成的表面的变动变小,能够均匀地转印微细图案。

附图说明

[0020] 【图1】图1是示出圆筒基体材料的概略的立体图。

[0021] 【图2】图2中A是示出滚筒原盘的结构的一个例子的立体图,图2中B是放大图2中A所示的滚筒原盘的表面的一部分的平面图。

[0022] 【图3】图3是示出用于制作滚筒原盘的曝光装置的结构的一个例子的概略图。

[0023] 【图4】图4是示出用于制作滚筒原盘的蚀刻装置的结构的一个例子的概略图。

[0024] 【图5】图5中A是示出圆筒基体材料的概略的截面图,图5中B是示出在外周面成膜抗蚀剂层的圆筒基体材料的概略的截面图,图5中C是示出曝光抗蚀剂层的圆筒基体材料的概略的截面图。

[0025] 【图6】图6中A是示出使抗蚀剂层显影后的圆筒基体材料的概略的截面图,图6中B是示出蚀刻后的圆筒基体材料的概略的截面图。

[0026] 【图7】图7是示出转印装置的结构的一个例子的概略图。

[0027] 【图8】图8是示出实施例1的圆筒基体材料的内部应变的图像。

[0028] 【图9】图9是示出实施例1的原盘的反射光强度分布的二维图像。

[0029] 【图10】图10是实施例1的原盘的图案排列的SEM图像。

[0030] 【图11】图11是示出比较例1的圆筒基体材料的内部应变的图像。

[0031] 【图12】图12是示出比较例1的原盘的反射光强度分布的二维图像。

[0032] 【图13】图13是比较例1的原盘的图案排列的SEM图像。

[0033] 【图14】图14是示出实施例2的圆筒基体材料的表面起伏的图表。

[0034] 【图15】图15是示出实施例2的原盘的反射光强度分布的二维图像。

[0035] 【图16】图16是示出比较例2的圆筒基体材料的表面起伏的图表。

[0036] 【图17】图17是示出比较例2的原盘的反射光强度分布的二维图像。

具体实施方式

[0037] 以下,边参照附图,边按照下述顺序对本发明的实施方式详细地进行说明。

[0038] 1.圆筒基体材料及原盘

[0039] 2.原盘的制造方法

[0040] 3.光学元件的制造方法

[0041] 4. 实施例

[0042] <1. 圆筒基体材料及原盘>

[0043] [圆筒基体材料]

[0044] 图1是示出圆筒基体材料的概略的立体图。圆筒基体材料11最好设为由圆筒形状的石英玻璃构成,在外周面形成微细图案的中空圆柱状的滚筒模具的基体材料而利用。石英玻璃只要SiO₂纯度较高,并无特别限定,可以使用熔融石英玻璃或合成石英玻璃的任一种。

[0045] 另外,圆筒基体材料11的尺寸并无特别限定,可以对应用途适当选择,但是,例如轴方向的长度L为100mm以上、外径D为50~300mm、厚度T为2~50mm。

[0046] 圆筒基体材料11的内部应变以双折射量为小于70nm/cm,更优选为20nm/cm以下。圆筒基体材料10的内部应变较小,从而例如在用热压印法曝光期望的图案的情况下,热量造成的表面的变动变小,能够抑制图案的排列错乱。另外,例如曝光蛾眼形状的防反射图案的情况下,能够得到面内分布均匀的防反射特性。另外,能够防止产生伴随图案排列错乱的透射散射光造成的白浊区域。

[0047] 该圆筒基体材料11的内部应变例如使用测定通过透明体内部的残留应力引起的双折射量的应变测定器来测定,通常表示为每1cm厚度的相位延迟(retardation)(单位:nm/cm)。

[0048] 圆筒基体材料11的外周表面的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅,优选为小于100nm,更优选为50nm以下。使用以光盘记录装置为基础而构成的曝光装置,对成膜有抗蚀剂的圆筒基体材料11描绘期望的图案的情况下,圆筒基体材料11的外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅为小于100nm,从而能够跟随曝光装置的聚焦伺服(focus servo)机构,能够抑制曝光图案的尺寸变动。另外,例如在曝光蛾眼形状的防反射图案的情况下,能够得到面内分布均匀的防反射特性。

[0049] 关于该圆筒基体材料11的外周表面中的圆周方向的起伏,能够通过使用例如触针式表面形状粗糙度测定机测定圆筒形状的曲面的坐标数据而得到。

[0050] [原盘]

[0051] 图2中A是示出滚筒原盘的结构的一个例子的立体图,图2中B是放大图2中A所示的滚筒原盘的表面的一部分的平面图。该原盘10是所谓的滚筒主盘,具备前述的圆筒基体材料11和由在圆筒基体材料11的外周表面排列多个的凹部或凸部构成的结构体12。

[0052] 结构体12以在光学元件的使用环境下的光的波长以下、例如与可见光的波长相同程度的间距P形成多列的轨道T的方式周期性二维排列,另外,例如在圆柱基体材料11的表面在同心圆状或螺旋状上配置。另外,结构体12可以呈例如四方格子状、六方格子状等的规则的既定的配置图案。另外,可以使结构体12的高度在圆柱基体材料11的表面规则或不规则地变化。

[0053] <2. 原盘的制造方法>

[0054] 接着,对本实施方式所涉及的原盘的制造方法进行说明。本实施方式所涉及的原盘的制造方法,包括:抗蚀剂成膜工序,在所述的圆筒基体材料的外周表面成膜抗蚀剂层;曝光工序,在抗蚀剂层形成潜影;显影工序,使形成潜影的抗蚀剂层显影;以及蚀刻工序,以显影后的抗蚀剂层的图案为掩模进行蚀刻,形成由在圆筒基体材料的外周表面排列多个的

凹部或凸部构成的结构体。

[0055] 在本实施方式中,由于使用内部应变以双折射量为小于70nm/cm的圆筒基体材料,所以能够适于使用对抗蚀剂层照射激光而形成潜影的曝光工序。另外,作为无机抗蚀剂,例如使用由钨、钼等的1种以上的过渡金属构成的金属氧化物,能够适于使用通过利用抗蚀剂层的热变化的热压印形成潜影的曝光工序。由此,仅使光束直径的中心部分热反应,能够制作超过激光的析像分辨极限的微细图案。另外,为了得到高纵横比的结构体,优选使用干法蚀刻。

[0056] 作为能够在曝光工序中使用的曝光装置以及能够在蚀刻工序中使用的蚀刻装置,能分别举出下述结构例的装置。

[0057] [曝光装置]

[0058] 图3是示出用于制作滚筒原盘的曝光装置的结构的一个例子的概略图。该曝光装置以光盘记录装置为基础而构成。

[0059] 激光源21是用于对作为记录介质的成膜在圆筒基体材料11的表面的抗蚀剂进行曝光的光源,例如使波长 $\lambda=266\text{nm}$ 的记录用的激光20振荡。从激光源21出射的激光20以平行光束原样直线前进,向电光元件(EOM:Electro Optical Modulator)22入射。透射电光元件22的激光20在反射镜23反射,引导到调制光学系统25。

[0060] 反射镜23由偏振光束分离器构成,具有使一个偏振光分量反射而使另一个偏振光分量透射的功能。由光电二极管24接受透射反射镜23的偏振光分量,基于该受光信号控制电光元件22而进行激光20的相位调制。

[0061] 在调制光学系统25中,激光20通过聚光透镜26,聚光到由玻璃(SiO_2)等构成的音响光学元件(AOM:Acoust-Optic Modulator)27。激光20经音响光学元件27进行强度调制并发散后,通过准直透镜28成为平行光束。从调制光学系统25出射的激光20,通过反射镜31被反射,水平且平行地引导至移动光学台32上。

[0062] 移动光学台32具备光束扩展器33和物镜34。引导至移动光学台32的激光20,经光束扩展器33整形为期望的光束形状后,经由物镜34,照射到圆筒基体材料11上的抗蚀剂层。圆筒基体材料11承载于与主轴电动机35连接的转台36上。而且,使圆筒基体材料11旋转,并且一边使激光20沿圆筒基体材料11的高度方向移动,一边向抗蚀剂层间歇地照射激光20,从而进行抗蚀剂层的曝光工序。形成的潜影,例如成为在圆周方向具有长轴的大致椭圆形。通过使移动光学台32向箭头R方向移动,进行激光20的移动。

[0063] 曝光装置具备用于在抗蚀剂层形成对应于例如六方格子、准六方格子等的二维图案的潜影的控制机构37。控制机构37具备成型机(formatter)29和驱动器30。成型机29具备极性反转部,该极性反转部控制激光20对抗蚀剂层的照射定时。驱动器30接受极性反转部的输出,控制音响光学元件27。

[0064] 该曝光装置中,以使二维图案在空间上链接(link)的方式按每一个轨道使极性反转成型机信号和记录装置的旋转控制器同步并产生信号,利用音响光学元件27进行强度调制。通过以恒定角速度(CAV:Constant Angular Velocity)且适当的转速和适当的调制频率和适当的输送间距进行构图,能够在抗蚀剂层记录例如六方格子、准六方格子等的二维图案。

[0065] [蚀刻装置]

[0066] 图4是示出用于制作滚筒原盘的蚀刻装置的结构的一个例子的概略图。蚀刻装置为所谓的RIE(Reactive Ion Etching)装置,如图4所示,具备:蚀刻反应槽41;作为负极(阴极)的圆柱电极42;以及作为正极(阳极)的对置电极43。圆柱电极42配置在蚀刻反应槽41的中央。对置电极43设在蚀刻反应槽41的内侧。圆柱电极42具有可装卸圆筒基体材料11的结构。圆柱电极42具有例如与圆筒基体材料11的圆筒面大致相同或相似的圆柱面,具体而言,具有直径比圆筒基体材料11的内周面小一些的圆柱面。圆柱电极43经由级间耦合电容器44,例如对13.56MHz的高频电源(RF)45连接。对置电极43对地连接。

[0067] 该蚀刻装置中,若高频电压通过高频电源45施加到对置电极43与圆柱电极42之间,则在对置电极43与圆柱电极42之间产生等离子体。由于对置电极43与地连接,所以电位不变,与之相对,由于圆柱电极42因级间耦合电容器44电路被截断,所以成为负电位,产生电压降。因该电压降,在与圆柱电极42的圆柱面垂直的方向产生电场,等离子体中的正离子对圆筒基体材料11的外周面垂直入射,进行各向异性蚀刻。

[0068] [原盘的制造方法的各工序]

[0069] 接着,参照图5及图6,对本实施方式所涉及的原盘的制造方法的各工序依次进行说明。

[0070] (抗蚀剂成膜工序)

[0071] 首先,如图5中A所示,准备前述的圆筒基体材料11。该圆筒基体材料11例如为石英玻璃。接着,如图5中B所示,在圆筒基体材料11的外周面成膜抗蚀剂层13。作为抗蚀剂层的材料,可以使用例如有机类抗蚀剂或无机类抗蚀剂的任一种。作为有机类抗蚀剂,能够使用例如酚醛清漆类抗蚀剂或化学增幅型抗蚀剂。另外,作为无机类抗蚀剂,能够使用例如由钨、钼等的1种或2种以上的过渡金属构成的金属氧化物。

[0072] (曝光工序)

[0073] 接着,利用图3所示的曝光装置,使圆筒基体材料11旋转,并且对抗蚀剂层13照射激光(曝光光束)20。此时,一边使激光20沿圆筒基体材料11的高度方向(与中心轴平行的方向)移动,一边间歇地照射激光20,从而遍及整个面而对抗蚀剂层13进行曝光。由此,如图5中C所示,对应激光20的轨迹的潜影14以与可见光波长相同程度的间距遍及抗蚀剂层13的整个面而形成。潜影14例如以在圆筒基体材料11的外周表面中呈多列轨道的方式配置,并且形成六方格子图案或准六方格子图案。潜影14为例如在轨道的延伸方向具有长轴方向的椭圆形状。

[0074] (显影工序)

[0075] 接着,向抗蚀剂层13上滴下显影液,对抗蚀剂层13进行显影处理。在利用正型抗蚀剂形成抗蚀剂层13的情况下,以激光20曝光的曝光部与非曝光部相比对显影液的溶解速度增加,如图6中A所示,在抗蚀剂层13形成对应潜影14(曝光部)的图案。

[0076] (蚀刻工序)

[0077] 接着,以形成在圆筒基体材料11上的抗蚀剂层13的图案(抗蚀剂图案)为掩模,对圆筒基体材料11的表面进行蚀刻处理。由此,如图6中B所示,能够得到在轨道的延伸方向具有长轴方向的椭圆锥形状或椭圆截锥形状的凹部,即结构体12。作为蚀刻方法,可以采用干法蚀刻或湿法蚀刻的任一种,但是,优选采用例如利用图4所示的蚀刻装置的干法蚀刻。依据干法蚀刻,能够制作抗蚀剂层13的3倍以上深度(选择比3以上)的玻璃主盘,能够谋求结

构体12的高纵横比。通过以上方式,能够得到例如具有深度200nm左右到350nm左右的凹形状的六方格子图案或准六方格子图案的原盘10。

[0078] <3.光学元件的制造方法>

[0079] 本实施方式所涉及的光学元件的制造方法,使光固化树脂层密合到前述的原盘的外周表面,使光固化树脂层固化剥离,向光固化树脂层转印原盘的结构体。

[0080] 图7是示出转印装置的结构的一个例子的概略图。该转印装置具备:圆筒形状的原盘10;基体供给辊51;卷绕辊52;导向辊53、54;夹持辊55;剥离辊56;涂敷装置57;以及光源58。

[0081] 在基体供给辊51以辊(roll)状卷绕有片状等的基体61,以能经由导向辊53连续送出基体61的方式配置。卷绕辊52以能卷绕具有利用该转印装置转印了凹凸形状的树脂层62的层叠体的方式配置。导向辊53、54以能输送基体61和树脂层62的层叠体的方式配置在该转印装置内的输送路。夹持辊55以能与辊状的原盘10夹持从基体供给辊51送出、涂敷有光固化树脂组合物的基体61的方式配置。原盘10具有用于形成树脂层62的转印面。剥离辊56配置成能够从原盘10的转印面剥离经固化光固化树脂组合物而得到的树脂层62。

[0082] 基体供给辊51、卷绕辊52、导向辊53、54、夹持辊55及剥离辊56的材质并无特别限定,能够对应作为期望的辊特性适当选择使用不锈钢等的金属、橡胶、硅酮等。作为涂敷装置57,能够使用例如具备涂敷机等涂敷单元的装置。作为涂敷机,例如,考虑所涂敷的光固化树脂组合物的物性等而能够适当使用照相凹版、条锭及模等的涂敷机。

[0083] 通过使用这样的转印装置,能够连续复制原盘10的结构体12转印到光固化树脂的树脂片材。

[0084] 基体61只要为具有透明性的透明基体,并无特别限定,能够使用例如以聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等的透明性合成树脂、玻璃等为主成分的材料等。

[0085] 光固化树脂组合物例如由单官能单体、二官能单体、多官能单体、引发剂等构成,具体而言,是将以下所示的材料单独或多种进行混合的材料。

[0086] 作为单官能单体,能够举出例如羧酸类(丙烯酸)、羟基类(2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基丙基丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯)、烷基、脂环类(异丁基丙烯酸酯、叔丁基丙烯酸酯、异辛基丙烯酸酯、十二烷基丙烯酸酯、十八烷基丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、环己基丙烯酸酯)、其他功能性单体(2-甲氧基乙基丙烯酸酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、四氢糠基丙烯酸酯、联苯丙烯酸酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酰吗啉、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、2-(全氟辛基)乙基丙烯酸酯、3-全氟己基-2-羟基丙基丙烯酸酯、3-全氟辛基-2-羟基丙基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基丙烯酸酯、2-(全氟-3-甲基丁基)乙基丙烯酸酯、2,4,6-三溴酚丙烯酸酯、2,4,6-三溴酚甲基丙烯酸酯、2-(2,4,6-三溴苯氧基)乙基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯等。

[0087] 作为二官能单体,能够举出例如三(丙二醇)二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷己二烯醚、聚氨酯丙烯酸酯等。

[0088] 作为多官能单体,能够举出例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双季戊四醇五、六丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯等。

[0089] 作为引发剂,能够举出例如2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯乙烷-1-酮、1-羟基-环己苯酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等。

[0090] 另外,光固化树脂组合物可以对应需要包含填料、功能性添加剂、溶剂、无机材料、颜料、防带电剂、增感色素等。作为填料,可以使用例如无机微粒子或有机微粒子的任一种。作为无机微粒子,能够举出例如SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、AlO₃等的金属氧化物微粒子。作为功能性添加剂,能够举出例如致均剂、表面调整剂、吸收剂、消泡剂等。

实施例

[0091] <4.实施例>

[0092] 以下,对本发明的实施例进行说明。在本实施例中,利用内部应变或表面起伏不同的圆筒基体材料制作原盘,并对反射光强度分布及图案排列进行了评价。此外,本发明并不局限于这些实施例。

[0093] 如下进行圆筒基体材料的内部应变的测定、圆筒基体材料的表面起伏的测定、原盘的反射光强度分布的观察及原盘的图案排列的观察。

[0094] [圆筒基体材料的内部应变的测定]

[0095] 利用应变测定器(SVP—纵型,ASAHI TECHNO GLASS制),测定了圆筒基体材料的内部应变。

[0096] [圆筒基体材料的表面起伏的测定]

[0097] 利用表面形状粗糙度测定机(Form Talysurf PGI 1250A,TAYLOR HOBSON制),测定了圆筒基体材料的表面起伏。

[0098] [原盘的反射光强度分布的测定]

[0099] 使原盘旋转,并且一边使搭载激光($\lambda=650\text{nm}$)和受光元件(PD光电二极管)的测定头沿原盘的高度方向移动,一边测定激光的反射强度,记录并地图(map)化而得到表示原盘的反射光强度分布的二维图像。

[0100] [原盘的图案排列的观察]

[0101] 利用扫描型电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope),进行了原盘表面的观察。

[0102] [实施例1]

[0103] 准备了内部应变小于20nm/cm、外周表面的周期10mm以下的起伏的振幅为100nm以下的石英玻璃的圆筒基体材料。图8是示出实施例1的圆筒基体材料的内部应变的图像。通过应变测定器得到与因内部的残留应力而引起的双折射量对应的有色图像,显示小于20nm/cm的内部应变。

[0104] 在该圆筒基体材料的外周表面成膜了由钨的金属氧化物构成的抗蚀剂层。然后,利用曝光装置通过激光的热压印,在抗蚀剂层构图了呈准六方格子图案的潜影。接着,对圆筒基体材料上的抗蚀剂层实施显影处理,使曝光部分的抗蚀剂溶解。由此,得到抗蚀剂层以准六方格子图案开口的抗蚀剂原盘。接着,利用蚀刻装置,对抗蚀剂原盘进行RIE蚀刻,形成朝向相对于玻璃辊的表面的垂直方向的凹部。最后,通过抛光完全除去抗蚀剂图案。通过上述,得到目标玻璃滚筒主盘(原盘)。

[0105] 图9及图10分别是示出实施例1的原盘的反射光强度分布的二维图像及实施例1的

原盘的图案排列的SEM图像。如图9所示实施例1的原盘的反射光强度分布均匀,另外,如图10所示也没有发生图案错乱。

[0106] [比较例1]

[0107] 准备了包含内部应变约70nm/cm的带状区域、外周表面的周期10mm以下的起伏的振幅为100nm以下的石英玻璃的圆筒基体材料。图11是示出比较例1的圆筒基体材料的内部应变的图像。通过应变测定器得到与因内部的残留应力而引起的双折射量对应的有色图像,出现内部应变约70nm/cm的带状区域。利用该圆筒基体材料,与实施例1同样地制作了玻璃滚筒主盘(原盘)。

[0108] 图12及图13分别是示出比较例1的原盘的反射光强度分布的二维图像及比较例1的原盘的图案排列的SEM图像。如图12所示比较例1的原盘的反射光强度分布为带状。另外,通过透射光检查在带状区域内观察到白浊。另外,如图13所示在带状区域内发生了图案错乱。

[0109] [实施例2]

[0110] 准备了内部应变小于20nm/cm、外周表面的周期10mm以下的起伏的振幅为约50nm的石英玻璃的圆筒基体材料。图14是示出实施例2的圆筒基体材料的表面起伏的图表。实施例2的外周表面中的圆周方向的起伏的振幅小到50nm左右。利用该圆筒基体材料,与实施例1同样地制作了玻璃滚筒主盘(原盘)。

[0111] 图15是示出实施例2的原盘的反射光强度分布的二维图像。如图15所示实施例2的原盘的反射光强度分布均匀。

[0112] [比较例2]

[0113] 准备了内部应变小于20nm/cm、外周表面的周期10mm以下的起伏的振幅为约100nm的石英玻璃的圆筒基体材料。图16是示出比较例2的圆筒基体材料的表面起伏的图表。比较例2的外周表面中的圆周方向的起伏在5mm间距振幅为100nm左右。利用该圆筒基体材料,与实施例1同样地制作了玻璃滚筒主盘(原盘)。

[0114] 图17是示出比较例2的原盘的反射光强度分布的二维图像。如图17所示比较例2的原盘的反射光强度分布产生沿着起伏的条纹状的特性分布。

[0115] [评价结果]

[0116] 如比较例1所示,在采用利用抗蚀剂材料的热变化的热压印法曝光期望的图案时,圆筒基体材料的内部应变为70nm/cm以上的情况下,因曝光时的热而石英表面发生变动,会引起曝光图案错乱,反射光强度产生带状的分布。另外,因伴随图案排列错乱的透射散射光而在透射光检查中产生白浊区域。

[0117] 另一方面,如实施例1所示,在圆筒基体材料的内部应变小于70nm/cm的情况下,曝光图案错乱得到抑制,能得到面内均匀的反射光强度分布,也没有产生起因于衍射光的白浊区域。

[0118] 另外,如比较例2所示,在圆筒基体材料的外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅为100nm以上的情况下,描绘期望的图案时,无法令聚焦伺服机构跟随,引起曝光图案的尺寸变动,反射光强度分布产生沿着起伏的条纹状的特性分布。

[0119] 另一方面,如实施例2所示,在圆筒基体材料的外周表面中的圆周方向的周期10mm以下的起伏的振幅小于100nm的情况下,能够抑制曝光图案的尺寸变动,反射光强度分布均

匀。

[0120] 标号说明

[0121] 10 原盘;11 圆筒基体材料;12 结构体;13 抗蚀剂层;14 潜影;20 激光;21 激光源;22 电光元件;23 反射镜;24 光电二极管;25 调制光学系统;26 聚光透镜;27 音响光学元件;28 准直透镜;29 成型机;30 驱动器;31 反射镜;32 移动光学台;33 光束扩展器;34 物镜;35 主轴电动机;36 转台;37 控制机构;41 蚀刻反应槽;42 圆柱电极;43 对置电极;44 级间耦合电容器;45 高频电源;51 基体供给辊;52 卷绕辊;53、54 导向辊;55 夹持辊;56 剥离辊;57 涂敷装置;58 光源;61 基体;62 树脂层。

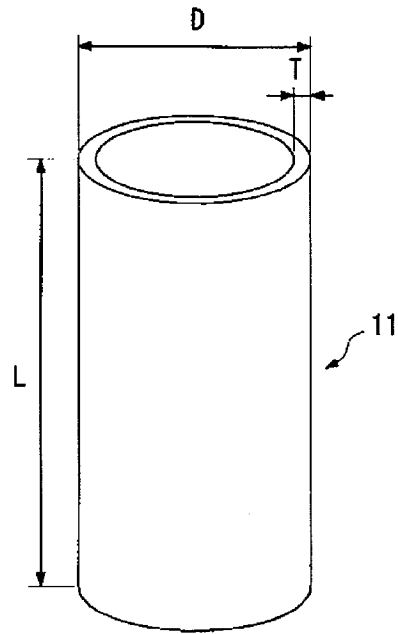


图 1

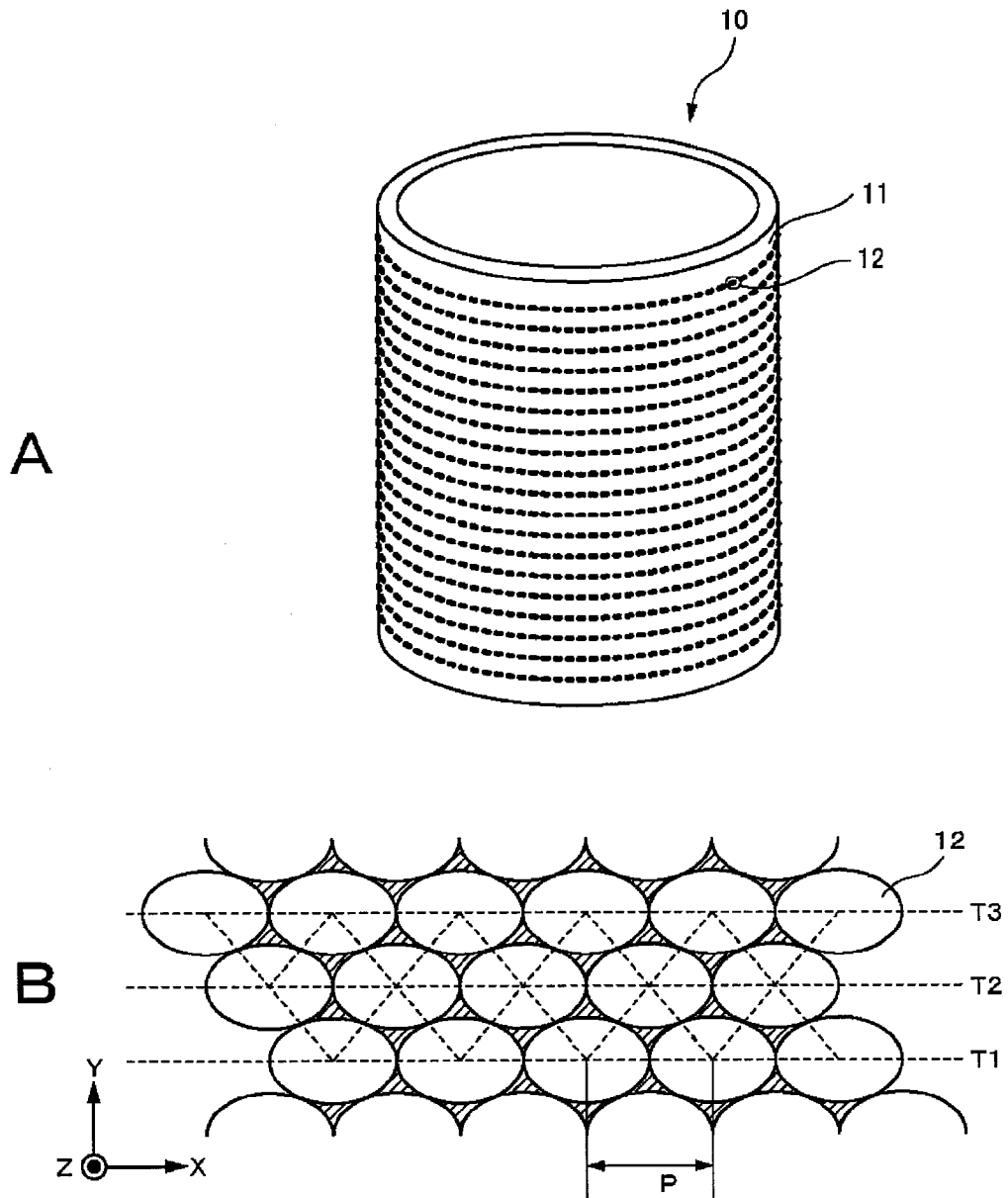


图 2

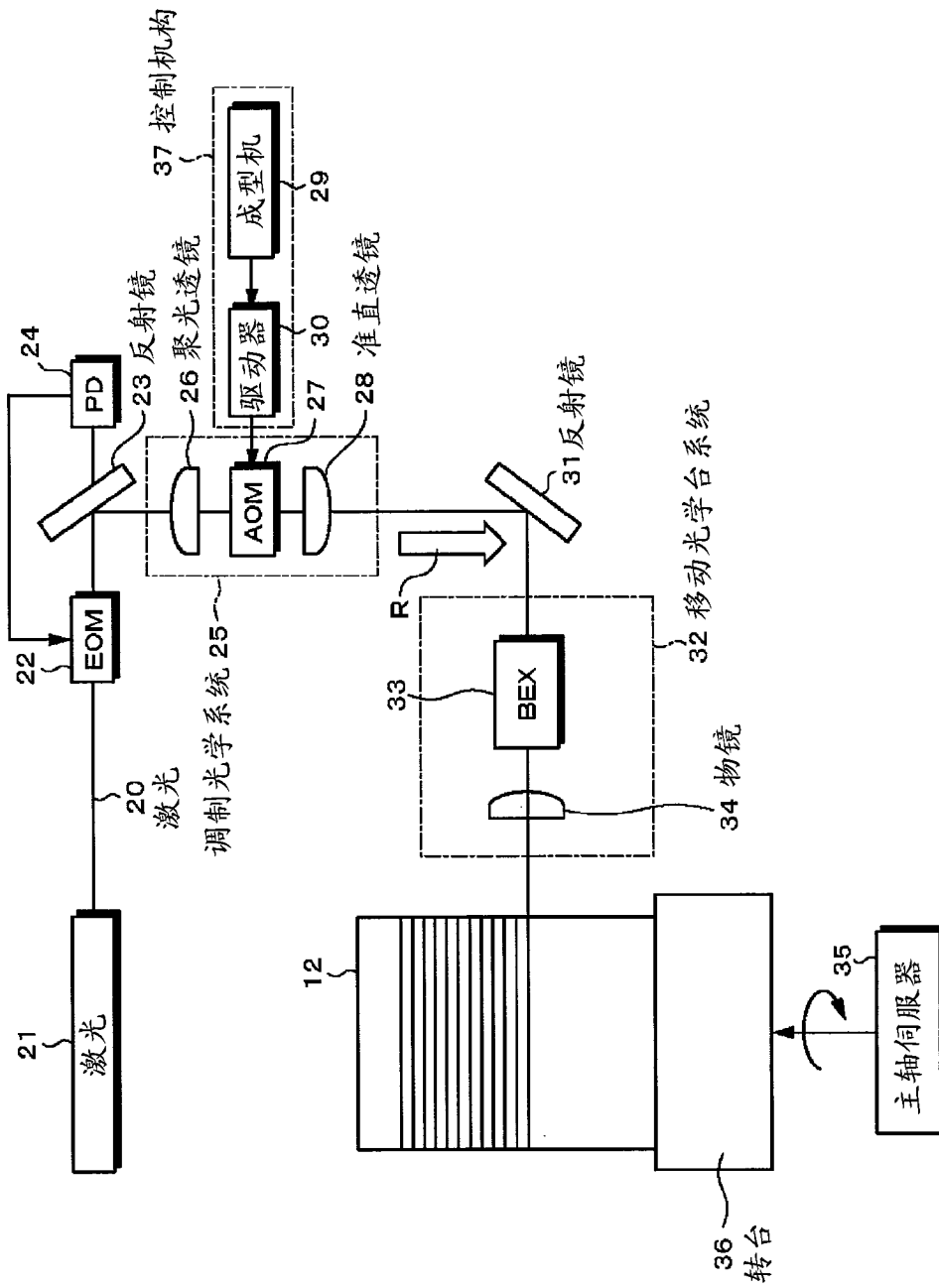


图 3

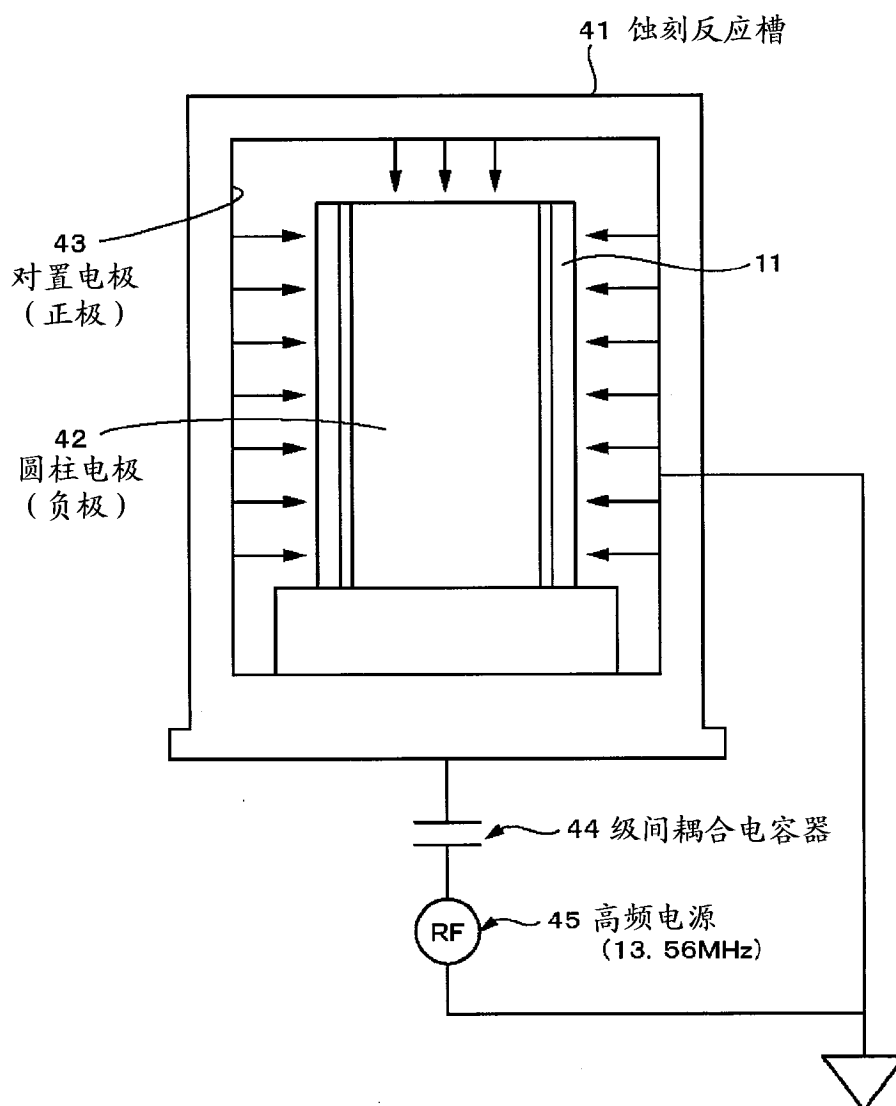
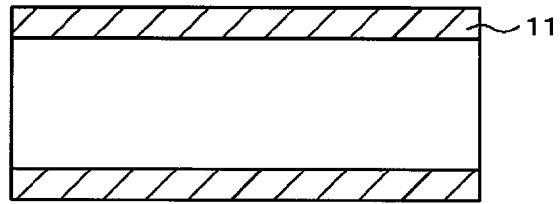
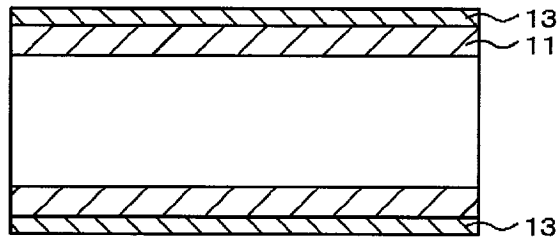


图 4

A



B



C

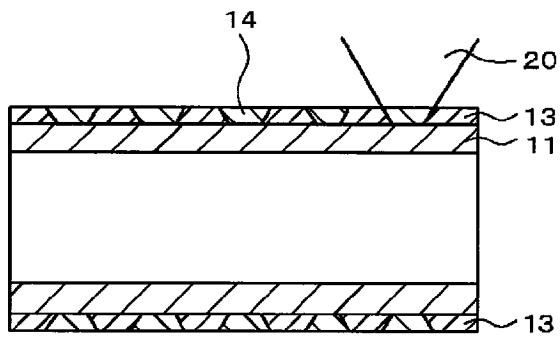


图 5

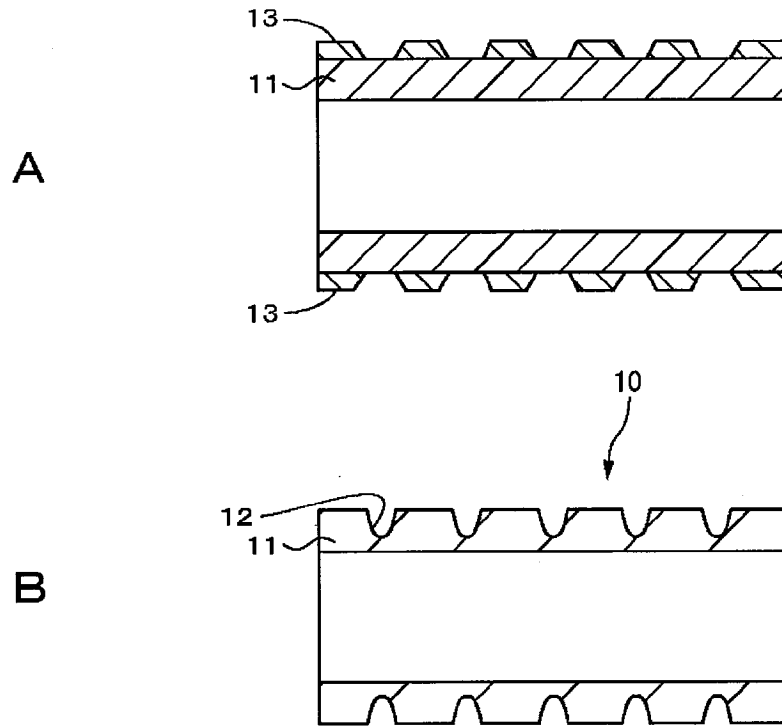


图 6

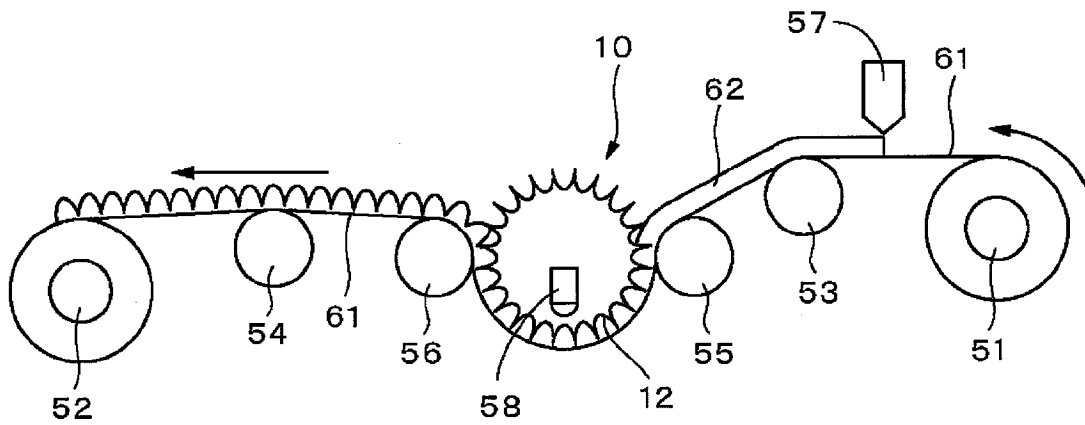


图 7

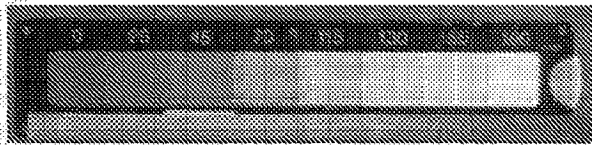
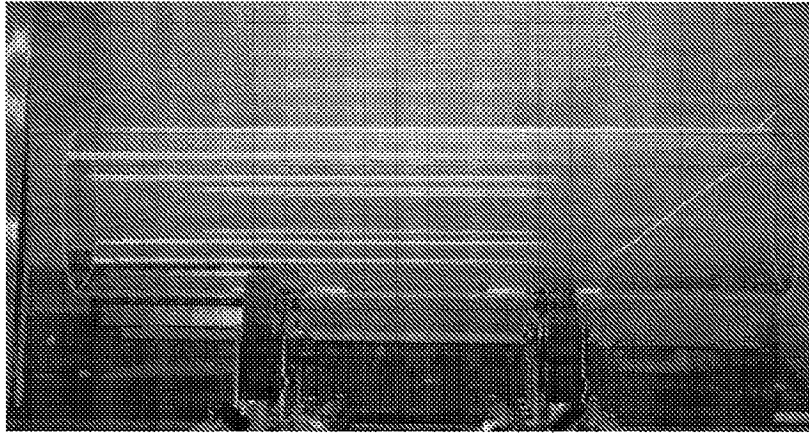


图 8

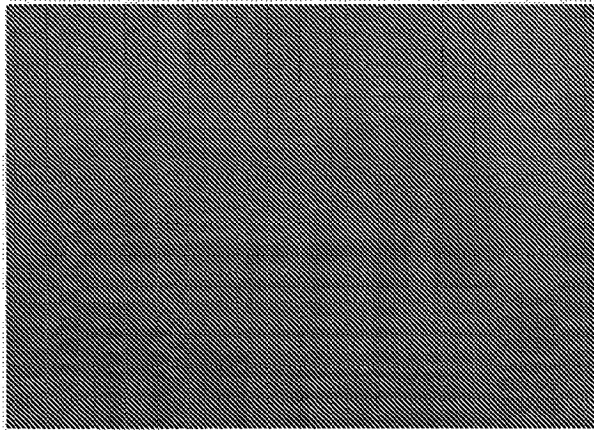


图 9

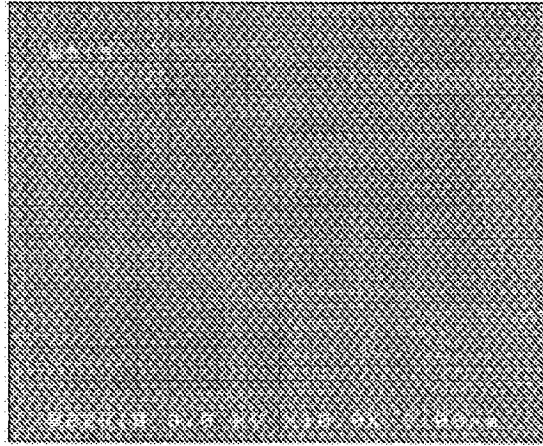


图 10

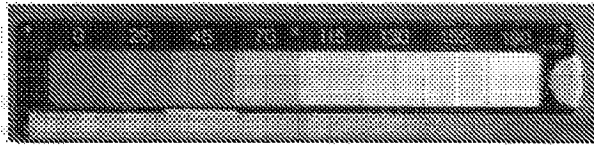
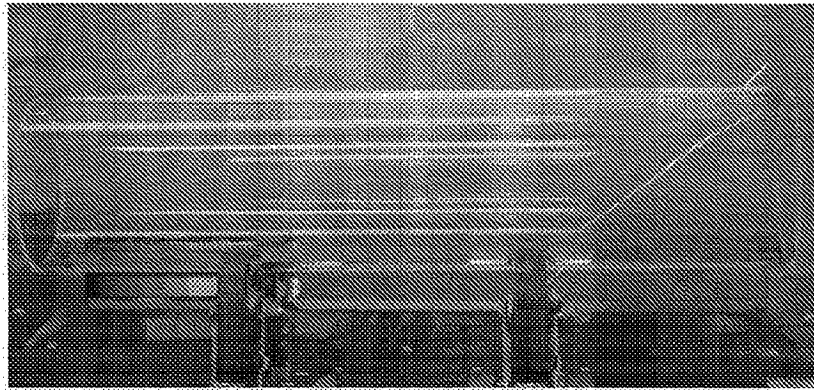


图 11

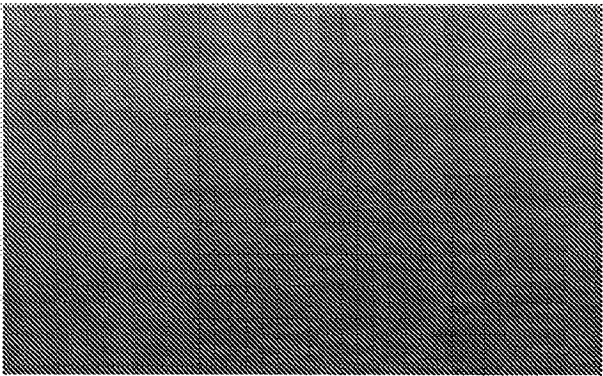


图 12

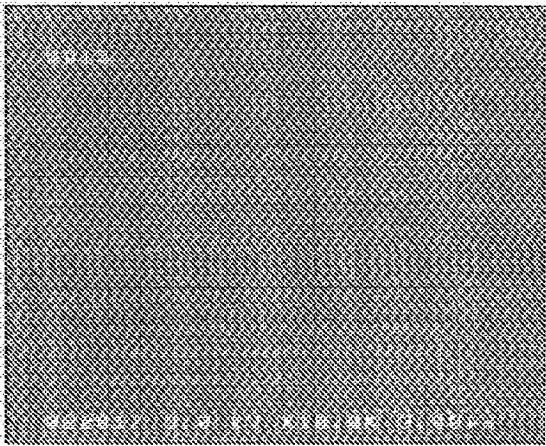


图 13

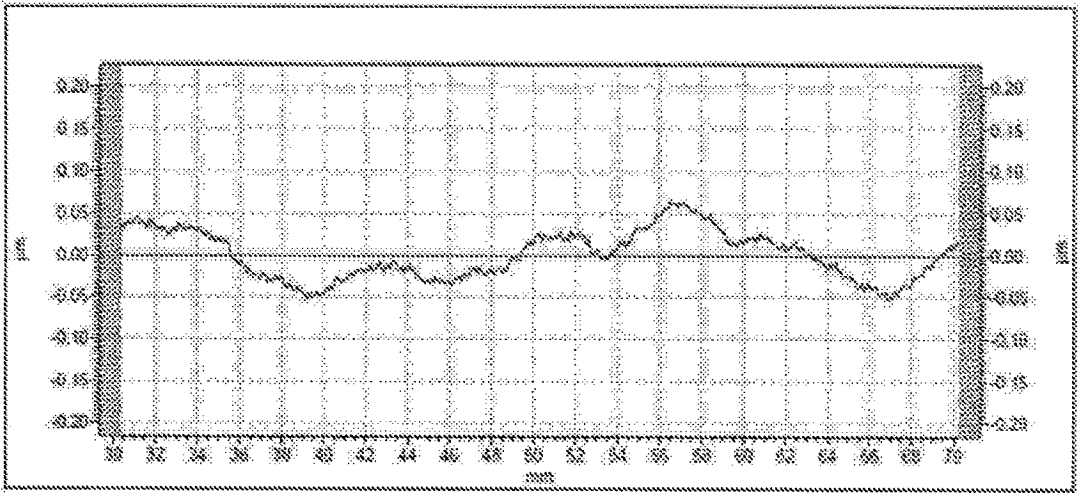


图 14

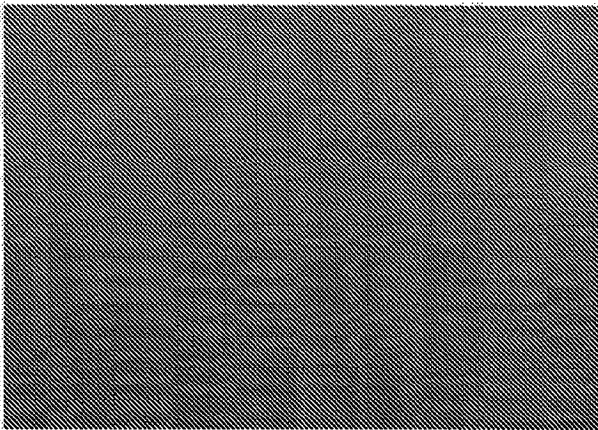


图 15

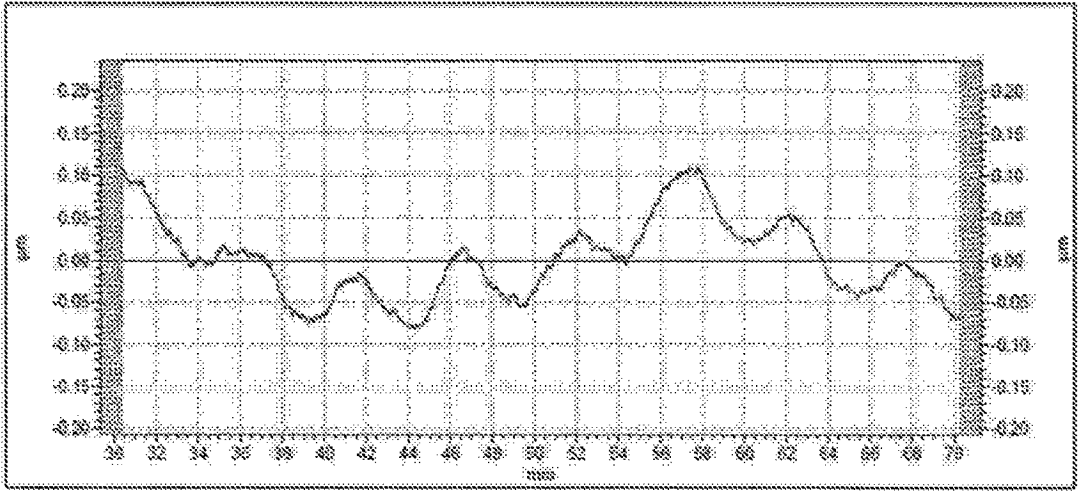


图 16

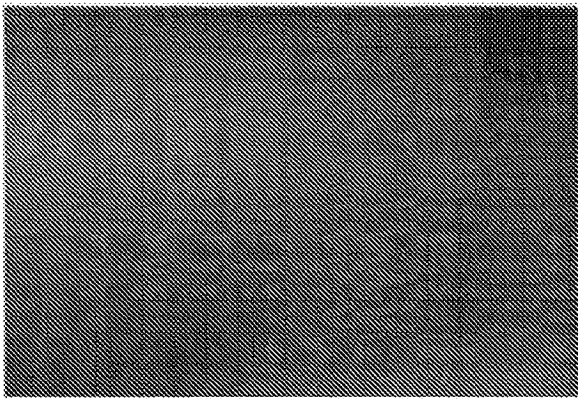


图 17