

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年5月3日(03.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/056911 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/72 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073750
- (22) 国際出願日: 2011年10月7日(07.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-244032 2010年10月29日(29.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (Dai Nippon Printing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 倫子 (YAMADA, Noriko) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 天野 明子 (AMANO, Akiko) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

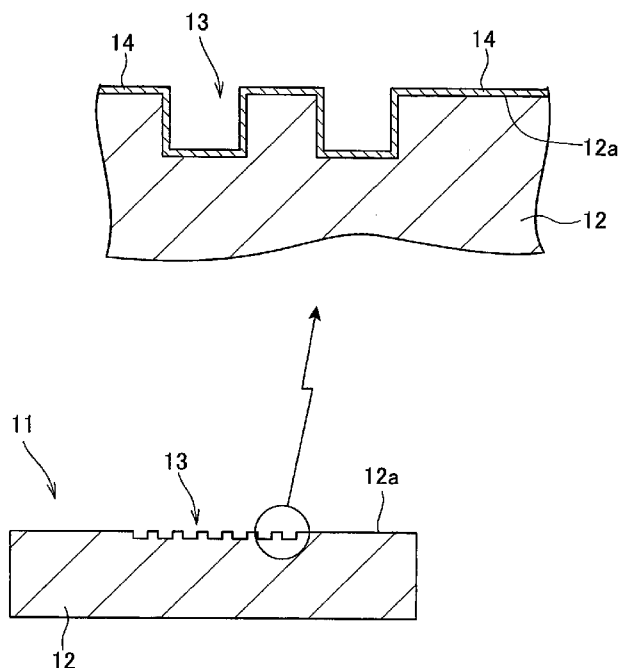
- (74) 代理人: 米田 潤三, 外 (YONEDA, Junzo et al.); 〒1010043 東京都千代田区神田富山町2番地2松井ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR WASHING MOLD FOR IMPRINTING APPLICATIONS, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLD FOR IMPRINTING APPLICATIONS

(54) 発明の名称: インプリント用モールドの洗浄方法と洗浄装置およびインプリント用モールドの製造方法

FIG. 1



(57) Abstract: A washing method for removing a mold release layer that is bound to a base through a siloxane bond from a mold for imprinting applications that comprises the base and the mold release layer, which comprises a first washing step and a second washing step, wherein the first washing step involves reducing the water contact angle of the surface of the mold release layer and the second washing step involves bringing the mold release layer that has undergone the first washing step into contact with an alkaline washing solution.

(57) 要約: シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから離型層を除去する洗浄方法を、第1洗浄工程と第2洗浄工程を有するものとし、第1洗浄工程は、離型層表面の水に対する接触角を低下させものとし、第2洗浄工程は、第1洗浄工程を経た離型層にアルカリ洗浄剤を接触させるものとした。



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称

インプリント用モールドの洗浄方法と洗浄装置およびインプリント用モールドの製造方

5 法

技術分野

本発明は、インプリント技術に用いるモールドの洗浄方法と洗浄装置、この洗浄方法を用いたモールドの製造方法に関する。

10

背景技術

微細加工技術として、近年ナノインプリント技術に注目が集まっている。ナノインプリント技術は、基材の表面に微細な凹凸構造を形成した型部材（モールド）を用い、このモールドの凹凸構造を被加工物に転写することにより、微細構造を等倍転写するパターン形成技術である。

15

上記のナノインプリント技術として、光インプリント法や熱インプリント法が知られている。光インプリント法では、例えば、基板表面に被加工物として光硬化性の樹脂層を形成し、この樹脂層に所望の凹凸構造を有するモールドを押し当てる。そして、この状態でモールド側から樹脂層に光を照射して樹脂層を硬化させ、その後、モールドを樹脂層から引き離す。これにより、モールドが有する凹凸が反転した凹凸構造（凹凸パターン）を被加工物である樹脂層に形成することができる。また、熱インプリント法では、加熱により軟化させた状態で樹脂層にモールドを押し当て、冷却して樹脂層を硬化させた後にモールドと樹脂層との離型が行われる。

20

このようなインプリント用のモールドとして、以下のように作製したコピーモールドを使用することができる。例えば、石英ガラスやシリコン基板上に、電子線描画によりマスクを形成し、このマスクを用いてドライエッチングにより石英ガラスやシリコン基板に精密微細加工を施してマスターモールドを作製する。次いで、このマスターモールドを使用してインプリント法で石英ガラスやシリコン基板上にマスクを形成し、このマスクを用いてドライエッチングにより石英ガラスやシリコン基板に精密微細加工を施してコピーモー

25

ルドを作製する（特許文献１）。このようなマスターモールド、および、コピーモールドを含めてインプリント用のモールドは、インプリントにおいて、被パターンニング材料等の付着を生じることがある。これを防止するために、フッ素系樹脂等の離型剤を表面に塗布して離型層を形成することにより、離型性を付与することが行われている。しかし、このよ
5 うな離型層による離型効果は、モールドの繰り返し使用の回数が増すにしたがって低下するので、モールドの繰り返し使用回数に限界があり、数千回の繰り返し使用に供し得ないという問題があった。このため、モールドに形成したフッ素系樹脂等の離型層を洗浄剤またはガスで処理して洗浄除去した後、新たな離型層を形成してモールドを再生することが提案されている（特許文献２）。

10

先行技術文献

特許文献

特許文献１：特開２００８－２０７４７５号公報

15 特許文献２：特開２００８－２６０１７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

20 しかし、フルオロアルキル系あるいはアルキル系のシランカップリング剤を用いて形成した離型層を特開２００８－２６０１７３号公報に記載の方法で洗浄した場合、離型層の除去が不十分でモールドに離型層が残存し、新たな離型層の形成に支障を来すという問題があった。また、アルカリ系洗浄剤を使用した場合、離型層の撥水性によってアルカリ系洗浄剤がはじかれるので、離型層に対する洗浄作用を発現し難いととも、洗浄に要する
25 時間も長くなる。また、材質が石英ガラスやシリコンのようにアルカリに対する耐性が低い材質からなるモールドには、アルカリ系洗浄剤を使用した洗浄方法は適用できないという問題もあった。

本発明は、上述のような実情に鑑みてなされたものであり、シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドの洗浄方法と洗浄装置、および、使用

条件の幅が広いインプリント用モールド、優れた離型効果を発現する離型層を備えたインプリント用モールドの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- 5 本発明は、シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから前記離型層を除去するための洗浄方法において、前記離型層表面の水に対する接触角を低下させる第1洗浄工程と、前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有するような構成とした。

10 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程は、前記離型層表面の水に対する接触角を 95° 以下とする工程であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程は、前記離型層に 190 nm 未満の波長域を含む光を照射する工程、前記離型層に $190\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$ の波長域を含む光を照射する工程、前記離型層にアッシングを施す工程、および、前記離型層に電子線を照射する工程の少なくとも1つの工程を有するような構成とした。

- 15 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層への 190 nm 未満の波長域を含む光の照射は、波長域が 190 nm 未満の光の照射量が $1\sim 10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲となるように行うような構成とした。

20 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層への $190\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$ の波長域を含む光の照射は、波長域が $190\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$ の光の照射量が $1\sim 100000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲となるように行うような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、活性ラジカル、イオンの少なくとも1種によるアッシングであるような構成とした。

- 25 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、酸素ラジカル、フッ素ラジカル、アルゴンラジカル、酸素イオン、フッ素イオン、アルゴンイオン、および、オゾンの少なくとも1種によるアッシングであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程の前に水分除去工程を有するような構成とした。

また、本発明は、シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから前記離型層を除去するための洗浄方法において、前記離型層表面に含まれる

撥水基を切断する第1洗浄工程と、前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有するような構成とした。

- 5 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程は、前記離型層に190nm未満の波長域を含む光を照射する工程、前記離型層に190nm～370nmの波長域を含む光を照射する工程、前記離型層にアッシングを施す工程、および、前記離型層に電子線を照射する工程の少なくとも1つの工程を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層への190nm未満の波長域を含む光の照射は、波長域が190nm未満の光の照射量が1～10000mJ/cm²の範囲となるように行うような構成とした。

- 10 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層への190nm～370nmの波長域を含む光の照射は、波長域が190nm～370nmの光の照射量が1～10000mJ/cm²の範囲となるように行うような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、活性ラジカル、イオンの少なくとも1種によるアッシングであるような構成とした。

- 15 本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、酸素ラジカル、フッ素ラジカル、アルゴンラジカル、酸素イオン、フッ素イオン、アルゴンイオン、および、オゾンの少なくとも1種によるアッシングであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第1洗浄工程の前に水分除去工程を有するような構成とした。

- 20 また、本発明は、シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから前記離型層を除去するための洗浄装置において、前記離型層表面の親水化処理を行う第1洗浄部と、前記第1洗浄部により親水化処理を施したインプリント用モールドに対してアルカリ洗浄を行う第2洗浄部と、前記インプリント用モールドの表面状態を測定する少なくとも1つの測定部と、該測定部の測定結果に基づいて、前記第1洗浄部により親水化処理を施した前記離型層表面がアルカリ洗浄可能であることを判定する第1判定部と、前記測定部の測定結果に基づいて、前記第2洗浄部によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面において前記離型層が除去されているかを判定する第2判定部と、を備えるような構成とした。
- 25

本発明の他の態様として、前記第1洗浄部は、前記離型層表面の水に対する接触角を低

下させることにより前記親水化処理を行うものであり、前記測定部は、水に対する接触角を測定するものであり、前記第 1 判定部は、前記第 1 洗浄部により親水化処理を施した前記離型層表面の水に対する接触角が第 1 基準値以下の場合にアルカリ洗浄可能と判定し、前記第 2 判定部は、前記第 2 洗浄部によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面の水に対する接触角が前記第 1 基準値未満で設定されている第 2 基準値以下の場合に前記離型層が除去されていると判定するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面に光照射を行うための光源を有し、該光源から照射される光は 190 nm 未満の波長域の光を含むような構成とした。

10 本発明の他の態様として、前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面に光照射を行うための光源を有し、該光源から照射される光は 190 nm～370 nm の波長域の光を含むような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面にアッシングを施す処理装置を有するような構成とした。

15 本発明の他の態様として、前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面に電子線を照射するための装置を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第 1 基準値は、95° であり、前記第 2 基準値は、離型層を形成する前の前記基材の水に対する接触角よりも 2° 大きい角度であるような構成とした。

20 本発明の他の態様として、前記測定部は、前記第 1 洗浄部により親水化処理を施した前記離型層表面の水に対する接触角を測定する第 1 測定部と、前記第 2 洗浄部によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面の水に対する接触角を測定する第 2 測定部と、を有し、前記第 1 測定部で前記離型層表面の水に対する接触角を測定しながら前記第 1 洗浄部による前記離型層表面の親水化処理を行うような構成とした。

25 本発明のインプリント用モールドの製造方法は、基材と、該基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用モールドの前記離型層表面を親水化させる第 1 洗浄工程と、前記第 1 洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させ、前記離型層で被覆されていた前記基材を露出させる第 2 洗浄工程と、を有するような構成とした。

また、本発明のインプリント用モールドの製造方法は、基材と、該基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用モールドの前記離型層を除去する洗浄工程と、少なくとも該凹凸構造を被覆するように前記基材にシロキサン結合により結合した離型層を形成する再形成工程と、を有し、前記洗浄工程は、前記離型層表面の水に対する接触角を低下させる第1洗浄工程と、前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記再形成工程では、フルオロアルキル系またはアルキル系のシランカップリング剤を使用して離型層を形成するような構成とした。

- 10 本発明の他の態様として、前記再形成工程で形成する離型層の厚みは、0.3～100 nmの範囲とするような構成とした。

また、本発明のインプリント用モールドの製造方法は、基材と、該基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用モールドの前記離型層を除去する洗浄工程と、少なくとも該凹凸構造を被覆するように前記基材にシロキサン結合により結合した離型層を形成する再形成工程と、を有し、前記洗浄工程は、前記離型層表面に含まれる撥水基を切断する第1洗浄工程と、前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有するような構成とした。

- 20 本発明の他の態様として、前記再形成工程では、フルオロアルキル系またはアルキル系のシランカップリング剤を使用して離型層を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記再形成工程で形成する離型層の厚みは、0.3～100 nmの範囲とするような構成とした。

発明の効果

- 25 本発明のインプリント用モールドの洗浄方法では、第1洗浄工程で離型層表面の水に対する接触角が低下され、あるいは、離型層表面に含まれる撥水基が切断される。このため、次の第2洗浄工程でのアルカリ洗浄剤による洗浄では、離型層によるアルカリ系洗浄剤のはじきが抑制され、離型層に対するアルカリ洗浄剤の洗浄作用が発現し易くなり、離型層をモールドに密着させる機能をなすシロキサン結合が切断される。このような第1洗浄工

程、第2洗浄工程の組み合わせによって離型層に対する優れた洗浄効果が奏される。さらに、アルカリ洗浄剤を用いた第2洗浄工程に要する時間は、アルカリ洗浄剤を単独使用した洗浄方法に比べて格段に短いものとなり、石英ガラスやシリコンのようにアルカリに対する耐性が低い材質からなるモールドであっても洗浄可能であり、洗浄方法の対象となる

5 モールドには制限がないという効果も奏される。

また、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置では、シロキサン結合によりインプリント用モールドの基材と結合した離型層を確実に洗浄除去できるとともに、石英ガラスやシリコンのようにアルカリに対する耐性が低い材質からなるモールドであっても洗浄可能であるという効果が奏される。

10 また、本発明のインプリント用モールドの製造方法では、第1洗浄工程で離型層表面が親水化され、次の第2洗浄工程でアルカリ洗浄剤によりシロキサン結合が切断されて離型層が除去されるので、基材が露出したモールドの製造が可能である。したがって、モールドの使用目的、被加工物の材質等に応じて、基材が露出した状態のまま、あるいは、基材表面に所望の加工を施した状態でモールドを使用することができ、使用条件に対する適応

15 幅が広いモールドを製造することができるとともに、モールドの製造コスト、および、モールドを用いたインプリントに要するコストの大幅な低減が可能である。

さらに、本発明のインプリント用モールドの製造方法は、モールドが備える離型層を確実に除去した後、離型層を再形成してモールドを作製するので、再形成された離型層は欠陥等のないものとなる。したがって、繰り返し使用に供されて離型層の離型効果が低下したモールドを再生して、優れた離型効果を発現する離型層を備えたモールドの製造が可能

20 である。また、本発明のインプリント用モールドの製造方法は、モールドの繰り返し使用回数を大幅に引き上げることが可能であり、例えば、モールドがマスターモールドである場合、コピーモールドの製造コストの大幅な低減が可能であり、また、モールドがコピーモールドである場合、モールドを用いたインプリントに要するコストの大幅な低減が可能

25 である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の洗浄方法が適用可能なインプリント用モールドの一例を示す断面図である。

図2は、本発明の洗浄方法が適用可能なインプリント用モールドの他の例を示す断面図である。

図3A～図3Cは、インプリント用モールドの離型層の形態を説明するための図である。

図4A～図4Cは、本発明のインプリント用モールドの洗浄方法を説明するための工程図である。

図5は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の基本構成の一例を示す構成図である。

図6は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の基本構成の他の例を示す構成図である。

図7は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の基本構成の他の例を示す構成図である。

図8は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の一実施形態を示す構成図である。

図9は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の洗浄処理のフローチャートである。

図10A～図10Bは、本発明のインプリント用モールドの製造方法の一例を説明するための工程図である。

図11A～図11Cは、本発明のインプリント用モールドの製造方法の他の例を説明するための工程図である。

20 発明を実施するための形態

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

[インプリント用モールドの洗浄方法]

本発明のインプリント用モールドの洗浄方法は、第1洗浄工程と、第2洗浄工程とからなる。第1洗浄工程では、モールドに形成されている離型層表面の水に対する接触角の低下、あるいは、離型層に含まれる撥水基の切断が行われる。次いで、第2洗浄工程にて、第1洗浄工程を経た離型層にアルカリ洗浄剤を接触させることにより、離型層をモールドから除去するものである。

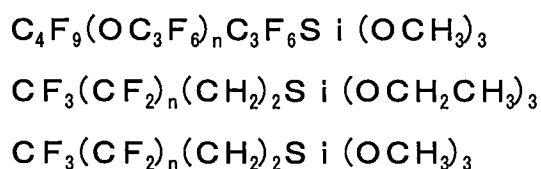
本発明の洗浄対象となるインプリント用モールドは、特に制限はなく、例えば、図1に示されるように、基材12と、この基材12の片面12aに位置する凹凸構造13と、少

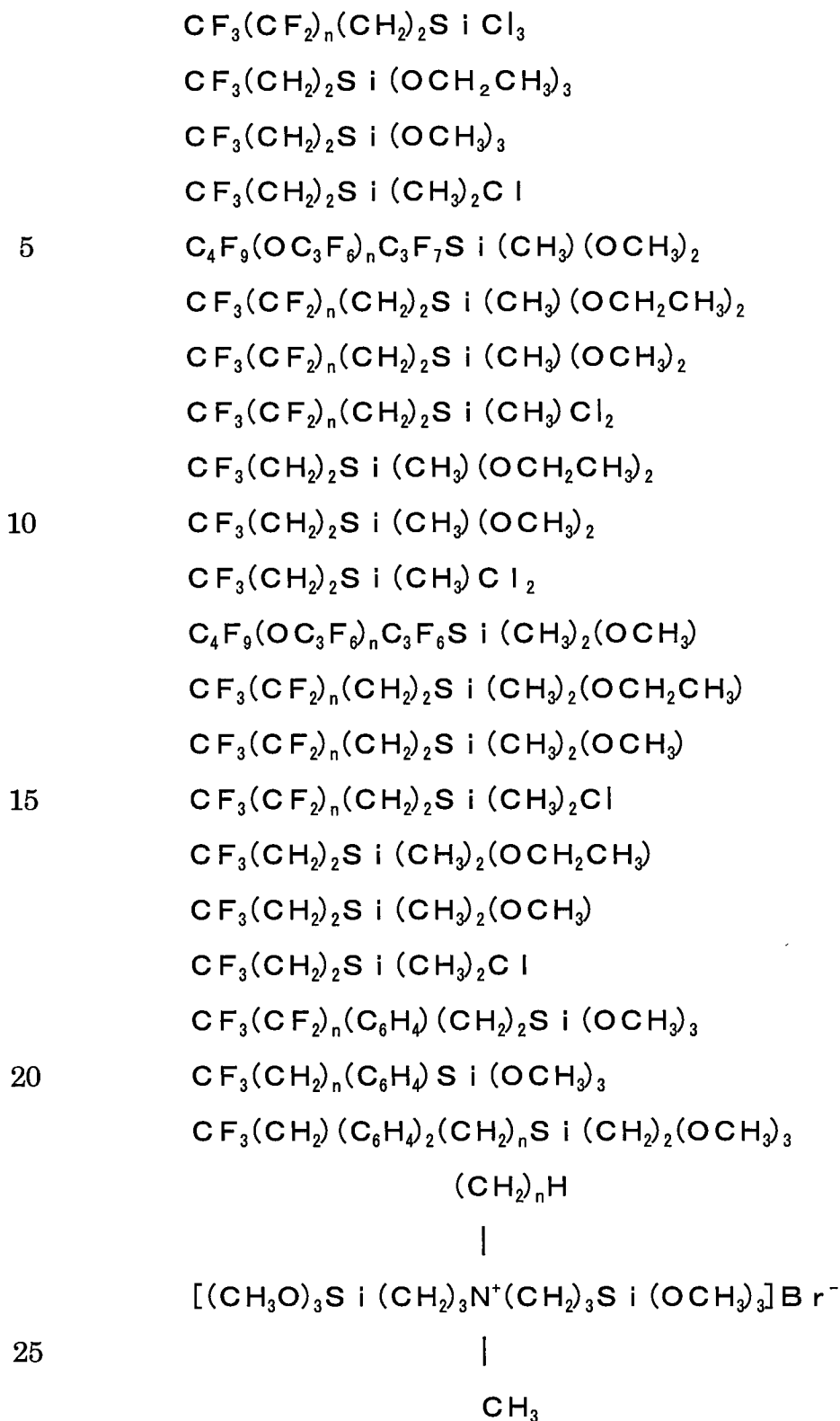
なくとも凹凸構造 1 3 を被覆するように形成した離型層 1 4 (図示例では、片面 1 2 a の全面を離型層 1 4 が被覆している) と、を備えるモールド 1 1 であってよい。また、図 2 に示されるように、基材 2 2 が基部 2 2 A と、この基部 2 2 A から突出している凸部 2 2 B を有し、この基材 2 2 の凸部 2 2 B の頂部をなす平面 2 2 b に凹凸構造 2 3 を備えるものであってもよい。そして、この凹凸構造 2 3 を被覆するように離型層 2 4 (図示例では、凸部 2 2 B の平面 2 2 b の全面を離型層 2 4 が被覆している) を備えたモールド 2 1 等であってよい。

モールド 1 1, 2 1 の基材 1 2, 2 2 の材質は、シリコン等の半導体材料、石英ガラス、珪酸系ガラス、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、アクリルガラス等、あるいは、
 10 ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、クロム、鉄、コバルト、タングステン等の金属、これらの金属と炭素、珪素等の非金属とからなる合金、これらの任意の積層材、あるいはガラス状カーボン等の炭素材料等を用いることができる。また、凹凸構造 1 3, 2 3 は、片面 1 2 a、平面 2 2 b に対して所望の形状で凹部となっているような構造、あるいは、
 15 片面 1 2 a、平面 2 2 b に対して所望の形状で凸部となっているような構造、あるいは、片面 1 2 a、平面 2 2 b に対して所望の形状で凹部と凸部とを有しているような構造、あるいは、片面 1 2 a、平面 2 2 b に対して所望の形状で凹部および／または凸部を有するとともに所望形状の平坦面を有しているような構造等であってよい。また、凹凸構造の凹部や凸部の幅、凹部の深さや凸部の高さは、インプリントで形成するパターン(所望の線、模様等の図形、所望の平面形状等)に応じて数十 nm ～ 数 mm の範囲で適宜設定すること
 20 ができる。

また、本発明の洗浄対象となる離型層 1 4, 2 4 は、シロキサン結合によりモールドの基材と結合した離型層であり、例えば、シランカップリング剤を用いて形成した離型層である。このようなシランカップリング剤としては、撥水基を有する有機物領域がシロキサン結合を介してモールドに結合しているような構造の離型層を形成し得るものであり、
 25 例えば、フルオロアルキル系、アルキル系のシランカップリング剤を挙げることができる。

具体的には、フルオロアルキル系のシランカップリング剤として、

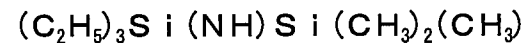
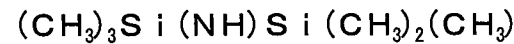
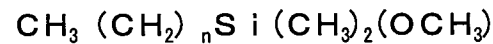
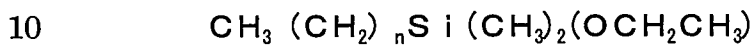
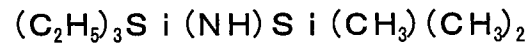
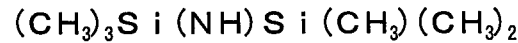
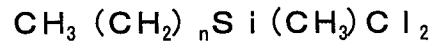
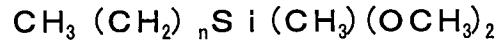
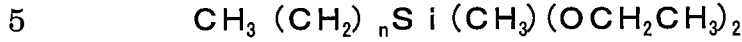
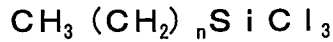
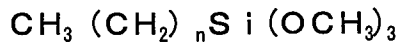




等を挙げることができる。上記において、 n は1以上の整数である。

また、アルキル系のシランカップリング剤として、





15 等を挙げることができる。上記において、 n は1以上の整数である。

尚、離型層形成の上記の材料は例示であり、構造中に CF_2 、 CF_3 等のフッ素含有基、 CH_2 、 CH_3 、 NH_2 等の官能基を有する材料であればよく、上記の材料に限定されるものではない。

また、離型層は、図1および図2に示される例では均一な厚みであるが、図3A～図3Cに示されるような形態であってもよい。すなわち、図3Aに示されるように、基材12の片面12a上の離型層14の厚み t_1 と、凹凸構造13の底部13aにおける離型層14の厚み t_2 とが異なる（図示例では厚み t_1 が厚み t_2 よりも大きい）ものであってもよい。また、図3Bに示される離型層14は、基材12の片面12a上、および、凹凸構造13の底部13aに形成されており、凹凸構造13の側壁部13bは露出している。さらに、図3Cに示される離型層14は、基材12の片面12a上、および、凹凸構造13の底部13aに形成されており、基材12の片面12a上の離型層14は、凹凸構造13の側壁部13bの一部に回り込んでいる。

次に、本発明のインプリント用モールドの洗浄方法を、図面を参照しながら説明する。

図4A～図4Cは、本発明のインプリント用モールドの洗浄方法を説明するための工程図

であり、上述の図1に示したインプリント用モールド11を例としている。シロキサン結合によりモールドの基材12に結合した離型層14は、撥水基を有する有機物領域Iと、シロキサン結合領域IIからなり、有機物領域Iはシロキサン結合領域IIを介してモールドの基材12に結合している(図4A)。すなわち、離型層14の形成に上記のようなシランカップリング剤を使用した場合、使用されたシランカップリング剤のアルコキシ基あるいはアルキル基が加水分解によりシラノール基(SiOH)となる。そして、基材12の表面12aとの間にシロキサン結合(Si-O)領域IIを形成し、離型層14の表面側(シロキサン結合領域IIからは、基材12と反対側)には撥水基(図示例では CF_3)を有する有機物領域Iが位置している。

- 5 5 10 15 20
- まず、本発明の洗浄方法の第1洗浄工程は、モールドに形成されている離型層14の表面の水に対する接触角を低下させる、あるいは、離型層14に含まれる撥水基の切断を行うものである。このような第1洗浄工程は、離型層14に190nm未満の波長域を含む光を照射する工程、離型層14に190nm~370nmの波長域を含む光を照射する工程、離型層14にアッシングを施す工程、および、離型層14に電子線を照射する工程の少なくとも1つの工程である。したがって、第1洗浄工程は上記の工程を組み合わせて行ってもよい。このような第1洗浄工程により、離型層14の有機物領域Iが分解されて、離型層表面の水に対する接触角が低下され、あるいは、撥水基が切断除去される。これにより、シロキサン結合領域IIが露出した状態の離型層14'とされる(図4B)。

- 図示例では、第1洗浄工程がなされた後の離型層14'は、有機物領域Iが完全に分解され除去されている。ここで、本発明の第1洗浄工程の目的は、後工程である第2洗浄工程において、離型層14'に対するアルカリ洗浄剤の洗浄作用を発現し易くすることである。したがって、アルカリ洗浄剤が離型層14'にはじかれることなく侵入して、シロキサン結合を切断することに支障を来さない程度であれば、離型層14'の一部に有機物領域Iが残存していても本発明の効果は奏される。このような第1洗浄工程の目的からすると、離型層14'の水に対する接触角が95°以下、好ましくは75°以下、さらに好ましくは45°以下の状態であれば、本発明の効果は奏される。尚、本発明では、水に対する接触角はマイクロシリッジから水滴を滴下して10秒後に接触角測定器(協和界面科学(株)製 DM-700型)を用いて測定する。

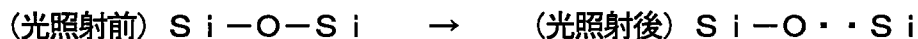
上記の190nm未満の波長域を含む光とは、波長域が190nm未満の光のみからな

る光、あるいは、エネルギー的には波長域が190nm未満の光が大部分を占めるものの、波長域が190nm以上の光も含んでいる光である。このような190nm未満の波長域を含む光としては、ピーク波長が126nm、146nm、172nmのエキシマ光、ピーク波長が185nmの低圧紫外光、あるいは、ピーク波長が190nm未満の波長域に存在しない光源からの光等を挙げることができる。このような光は、有機物領域IのSi-C結合、C-H結合、C-C結合、C-O結合を切断可能である。また、照射量は、例えば、波長域が190nm未満の光の照射量が1~10000mJ/cm²の範囲となるように適宜設定することができ、ピーク波長を考慮して照度、照射時間を設定することができる。より好ましくは、短波長光を照射し続けることにより、モールドの基材温度が上昇しパターン寸法に影響を与える可能性を考慮すると、波長域が190nm未満の光の照射量を1~8000mJ/cm²の範囲で設定する。

また、上記の190nm~370nmの波長域を含む光とは、波長域が190nm~370nmの光のみからなる光、あるいは、エネルギー的には波長域が190nm~370nmの光が大部分を占めるものの、波長域が370nmを超える光も含んでいる光である。このような190nm~370nmの波長域を含む光としては、半導体用の露光装置として一般的に使われている193nmのArFレーザ、248nmのKrFレーザ、ピーク波長が222nm、254nmの遠紫外光、ピーク波長が308nm、365nmの紫外光等を使用することができ、また、ピーク波長が190nm~370nmの波長域に存在しない光源からの光についても種々使用することができる。例えば、ピーク波長が365nmの紫外光を使用する場合は、C-O結合を切断可能であり、ピーク波長が308nmの紫外光を使用する場合は、C-O結合およびC-C結合を切断可能であり、ピーク波長が254nmの遠紫外光を使用する場合は、C-O結合、C-C結合、C-H結合およびSi-C結合を切断可能であり、ピーク波長が222nmの遠紫外光を使用する場合は、C-O結合、C-C結合、C-H結合、Si-C結合およびC-F結合を切断可能である。このような光の照射量は、例えば、波長域が190nm~370nmの光の照射量が1~100000mJ/cm²の範囲となるように適宜設定することができ、ピーク波長を考慮して照度、照射時間を設定することができる。より好ましくは、短波長光を照射し続けることにより、モールドの基材温度が上昇しパターン寸法に影響を与える可能性を考慮すると、波長域が190nm~370nmの光の照射量を1~80000mJ/cm²の範囲で

設定する。

ここで、一般的に広く基板の洗浄として使用されている装置として、例えば、ピーク波長が172 nm等のエキシマ光洗浄装置が挙げられる。このような波長域が190 nm未満の光は、良好な洗浄効果を得ることが期待できるが、一方でSi-O結合を切断することが可能な高いエネルギーを有している。そのため、モールドの基材が石英である場合、次のような変化が生じることが推定される。



上記のように光照射によりSi-O結合が切断され、その後、再結合することによって、光照射前後におけるSi-Oの結合距離が変化する。したがって、モールドのパターン寸法変動やモールドの歪み等の欠陥が引き起こされるおそれがある。そのため、半導体用途等のようにモールドのパターン寸法について厳しい制限がある場合には、190 nm未満の波長域を含む光よりも、190 nm～370 nmの波長域を含む光を用いた洗浄がより好ましいと考えられる。

また、例えば、上記のピーク波長が365 nmの紫外光を使用する場合、有機物領域IのC-O結合は切断されるが、結合強度の大きい結合（C-C結合、C-H結合、Si-C結合およびC-F結合）は残存することになり、図1（B）に示した離型層2'のような、シロキサン結合領域IIが完全に露出する状態とはならない。しかし、有機物領域IのC-O結合を切断することにより、有機物領域Iが有する撥水基の一部は除去され、後述の第2洗浄工程において使用するアルカリ洗浄剤が離型層14'にはじかれることなく侵入できる程度（例えば、離型層14'の水に対する接触角が95°以下）まで離型層14'のはじき作用が低減されるので、シロキサン結合領域IIに対するアルカリ洗浄剤の洗浄作用が格段に向上する。したがって、190 nm～370 nmの波長域を含む光を使用した第1洗浄工程では、190 nm～370 nmの範囲内において短波長側にある光を使用することが好ましいが、離型層14の有機物領域Iが少なくともC-O結合を有する材料であれば、C-O結合を切断することにより本発明の効果は奏される。

また、上記のアッシングを施す工程は、例えば、活性ラジカル、イオンの少なくとも1種により有機物領域Iをアッシングして除去するものである。具体的には、例えば、真空チャンバー内に洗浄対象のモールドを載置し、酸素やフッ素、あるいは、不活性ガスと酸素やフッ素の混合気体等を供給し、真空チャンバー内に所望の高周波電流を印加してプラ

ズマを発生させる。これにより生成した酸素ラジカル、フッ素ラジカル、アルゴンラジカル、酸素イオン、フッ素イオン、アルゴンイオン、および、オゾンの少なくとも１種により有機物領域Ⅰをアッシングして除去するものである。真空チャンバー内の真空度は適宜設定することができ、例えば、１～１０００mTorrの範囲内で設定することができる。

- ５ また、上記の離型層１４に含まれる撥水基の切断は、撥水基を構成する元素の結合エネルギーを超えるエネルギーを、電子線等のエネルギー線を用いて供給することにより可能である。したがって、電子線照射による洗浄によって、上記の光照射による洗浄の場合と同様の効果が奏される。電子線の照射は、従来公知の電子線発生装置を用いて行うことができる。照射する電子線量は、後述の第２洗浄工程において使用するアルカリ洗浄剤が離型層１４'にはじかれることなく侵入できる程度まで離型層１４'のはじき作用を低減するように適宜設定することができる。

- 次に、本発明の洗浄方法の第２洗浄工程は、第１洗浄工程が完了したモールドの離型層１４'にアルカリ洗浄剤を接触させるものである。この第２洗浄工程により、モールドの基材１２に残存していた離型層１４'のシロキサン結合領域Ⅱのシロキサン結合が切断され、離型層１４'が除去されて洗浄が完了する（図４Ｃ）。本発明では、洗浄後のモールドの基材１２の水に対する接触角が、離型層１４を形成する前のモールドの基材１２の水に対する接触角に対して＋２°の範囲以内になった状態を離型層１４が除去されたと判断する。ここで、離型層１４を形成する前のモールドの基材１２とは、離型層を形成する前の基材表面上に吸着している有機物等を除去した状態の基材を意味する。このように、
- １５ 本発明の洗浄が完了したモールドの基材１２は、上述のシランカップリング剤を用いて再度離型層の形成が可能な状態にある。尚、第２洗浄工程が完了した後、モールドを純水、温水等で水洗してアルカリ洗浄剤を除去することが好ましい。

- この第２洗浄工程において使用するアルカリ洗浄剤としては、アンモニア・過酸化水素の混合溶液（ＡＰＭ）、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、ケイ酸ソーダ等を挙げることができる。また、上記のＡＰＭと硫酸・過酸化水素の混合溶液（ＳＰＭ）との併用、フッ化水素、オゾン水、界面活性剤等も可能である。また、使用するアルカリ洗浄剤の温度は適宜設定することができ、例えば、２３～２００℃の範囲で設定することができる。
- ２５ また、モールドの離型層２とアルカリ洗浄剤との接触は、浸漬法、スプレー法、超音波洗浄法、離型層１４にアルカリ洗浄剤を供給した後にスピン除去する方法（パドル洗浄法）

等を採用して行うことができる。上記の浸漬法では、アルカリ洗浄剤中でモールドを揺動するようにしてもよい。

このような本発明のインプリント用モールドの洗浄方法では、第1洗浄工程で離型層表面の水に対する接触角が低下され、あるいは、離型層表面に含まれる撥水基が切断される。

- 5 このため、次の第2洗浄工程でのアルカリ洗浄剤による洗浄では、離型層によるアルカリ系洗浄剤のはじきが抑制され、離型層に対するアルカリ洗浄剤の洗浄作用が発現し易くなる。これにより、離型層をモールドに密着させる機能をなすシロキサン結合が切断される。このような第1洗浄工程、第2洗浄工程の組み合わせによって離型層に対する優れた洗浄効果が奏される。さらに、アルカリ洗浄剤を用いた第2洗浄工程に要する時間は、アルカリ
- 10 リ洗浄剤を単独し使用した洗浄方法に比べて格段に短いものとなり、石英ガラスやシリコンのようにアルカリに対する耐性が低い材質からなるモールドであっても洗浄可能であり、本発明の洗浄方法の対象となるモールドには制限がない。

上述の本発明のインプリント用モールドの洗浄方法は一例であり、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

- 15 例えば、第1洗浄工程と第2洗浄工程との間に他の洗浄工程を有するものであってもよい。このような他の洗浄工程としては、例えば、切断された撥水基を除去するためのリンス工程等を挙げることができる。

- また、第1洗浄工程の前に水分除去工程を有するものであってもよい。この水分除去工程の目的は、第1洗浄工程において離型層に光照射あるいは電子線照射を行う際に、残存
- 20 する水分子の酸素原子が、光あるいは電子線を吸収し、洗浄ムラを生じることを防止するものである。水分除去工程は、例えば、減圧乾燥、脱水ベーク、低沸点溶剤乾燥、超臨界接触法、遠心乾燥等とすることができる。

- さらに、第1洗浄工程後、第2洗浄工程後に、静電気除去工程を有するものであってもよい。静電気除去は、公知の静電気除去装置、例えば、軟X線照射方式やコロナ放電方式
- 25 の静電気除去装置等を用いて行うことができる。このような静電気除去工程は、第1洗浄工程がなされた後の離型層14'の水に対する接触角の測定、第2洗浄工程がなされた基材12の水に対する接触角の測定において、マイクロシリンジから滴下する水滴が測定箇所を外れて不要な部位に滴下されるのを防止するうえで有効である。

[インプリント用モールドの洗浄装置]

次に、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置について説明する。

図5は、シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから離型層を除去するための洗浄装置である本発明の洗浄装置の基本構成の一例を示す構成図である。本発明の洗浄装置41は、インプリント用モールドの離型層表面の親水化処理を行う第1洗浄部42と、第1洗浄部により親水化処理を施したインプリント用モールドに対してアルカリ洗浄を行う第2洗浄部43とを備えている。また、インプリント用モールドの表面状態を測定する測定部44と判定部47を有している。判定部47は、測定部44の測定結果に基づいて、第1洗浄部42により親水化処理を施した離型層表面がアルカリ洗浄可能であるかを判定する第1判定部と、上記の測定部44の測定結果に基づいて、第2洗浄部43によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面において離型層が除去されているかを判定する第2判定部からなっている。

また、図6は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の基本構成の他の例を示す構成図である。図6に示される洗浄装置41では、判定部が第1判定部48と第2判定部49が個別の装置となっている点で、上述の図5に示される洗浄装置41と相違している。すなわち、第1判定部48は、測定部44の測定結果に基づいて、第1洗浄部42により親水化処理を施した離型層表面がアルカリ洗浄可能であるかを判定する。また、第2判定部49は、測定部44の測定結果に基づいて、アルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面において離型層が除去されているかを判定する。

また、図7は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の基本構成の他の例を示す構成図である。図7に示される洗浄装置41では、測定部が第1測定部45と第2測定部46が個別の装置となっている点で、上述の図6に示される洗浄装置41と相違している。すなわち、第1判定部48は、第1測定部45の測定結果に基づいて、第1洗浄部42により親水化処理を施した離型層表面がアルカリ洗浄可能であるかを判定する。また、第2判定部49は、第2測定部46の測定結果に基づいて、アルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面において離型層が除去されているかを判定する。

上述の洗浄装置の基本構成は例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、測定部44、第1測定部45でインプリント用モールドの表面状態を測定しながら、第1洗浄部42による離型層表面の親水化処理を行うように構成してもよい。

本発明の洗浄装置41による洗浄対象となるインプリント用モールドは、上述のインプ

リント用モールドの洗浄方法で説明したものと同様であり、ここでの説明は省略する。

本発明の洗浄装置 4 1 を構成する第 1 洗浄部 4 2 は、光照射装置、アッシング装置、電子線照射装置等とすることができる。

光照射装置は、例えば、190 nm 未満の波長域を含む光を照射する光照射装置、190 nm ~ 370 nm の波長域を含む光を照射する光照射装置等を使用することができる。具体的には、190 nm 未満の波長域を含む光を照射する光照射装置として、ピーク波長が 126 nm、146 nm、172 nm のエキシマ光、ピーク波長が 185 nm の低圧紫外光等を照射可能な装置をあげることができる。また、エネルギー的には波長域が 190 nm 未満の光が大部分を占めるものの、ピーク波長が 190 nm 未満の波長域に存在しない光等を照射可能な装置を挙げることができる。

190 nm ~ 370 nm の波長域を含む光を照射する光照射装置として、半導体用の露光装置として一般的に使われている 193 nm の Ar F レーザ、248 nm の Kr F レーザ、あるいは、ピーク波長が 222 nm、254 nm の遠紫外光、ピーク波長が 308 nm、365 nm の紫外光等を照射可能な装置をあげることができる。また、エネルギー的には波長域が 190 nm ~ 370 nm の光が大部分を占めるものの、ピーク波長が 190 nm ~ 370 nm の波長域に存在しない光等を照射可能な装置を挙げることができる。

また、アッシング装置は、活性ラジカル、イオンの少なくとも 1 種をインプリント用モールドの離型層の有機物領域 I（図 4 A 参照）に供給する装置である。具体的には、例えば、洗浄対象のモールドを載置する真空チャンバーと高周波電流印加装置を備えたものを挙げることができる。このアッシング装置では、真空チャンバー内に酸素やフッ素、あるいは、不活性ガスと酸素やフッ素の混合気体等を供給する。そして、これに所望の高周波電流を印加してプラズマを発生させる。これにより生成した酸素ラジカル、フッ素ラジカル、アルゴンラジカル、酸素イオン、フッ素イオン、アルゴンイオン、および、オゾンの少なくとも 1 種により離型層の有機物領域 I をアッシングして除去する。

また、電子線照射装置は、従来公知の電子線発生装置を使用することができる。

尚、洗浄対象のモールドに水分が残存していると、第 1 洗浄部 4 2 において離型層に光照射あるいは電子線照射を行う際に、残存する水分子の酸素原子が光あるいは電子線を吸収し、洗浄ムラが生じる。このような第 1 洗浄部 4 2 による洗浄ムラを防止するために、第 1 洗浄部 4 2 の前に水分除去部を配設してもよい。この水分除去部は、例えば、減圧乾

乾燥装置、脱水ベーク装置、低沸点溶剤乾燥装置、超臨界接触法装置、遠心乾燥装置等とすることができる。

本発明の洗浄装置 4 1 を構成する第 2 洗浄部 4 3 は、第 1 洗浄部 4 2 から搬送されてきたモールドの離型層にアルカリ洗浄剤を接触させて離型層を除去するものである。このよ
5 うな第 2 洗浄部 4 3 としては、浸漬槽、モールド揺動装置を組み込んだ浸漬槽、スプレー
洗浄装置、超音波洗浄装置を組み込んだ浸漬槽、パドル洗浄用のスピン塗布洗浄装置等を使用することができる。また、アルカリ洗浄剤や、洗浄溶液として併用する SPM や界面
活性剤を所望の温度に加熱するためのヒーターを配設したものであってもよい。

本発明の洗浄装置 4 1 を構成する測定部 4 4、第 1 測定部 4 5、第 2 測定部 4 6 は、イ
10 ンプリント用モールドの表面状態、すなわち、第 1 洗浄部 4 2 による親水化処理後の表面
状態、第 2 洗浄部 4 3 でのアルカリ洗浄後の表面状態を測定するものである。このような
測定部としては、例えば、水に対する接触角を測定する装置、離型層の厚みを測定する干
渉計等の装置、離型層に含まれる撥水基の含有量を測定する XPS (X 線光電子分光分析
装置) 等の表面成分分析装置、離型層の厚み変化による透過率、反射率の変動を検出する
15 装置、凹凸構造の凹部の開口幅の変化から離型層の厚み変化を検出する AFM、SEM (走
査型電子顕微鏡) 等の装置、異物検査装置等を挙げることができる。

本発明の洗浄装置 4 1 を構成する第 1 判定部 4 7、4 8 は、測定部 4 4、第 1 測定部 4
5 の測定結果に基づいて、第 1 洗浄部 4 2 により親水化処理を施した離型層表面がアルカ
リ洗浄可能であるかを判定するものである。例えば、測定部 4 4、第 1 測定部 4 5 が、上
20 記のように、水に対する接触角を測定する装置である場合、第 1 洗浄部 4 2 により親水化
処理を施した離型層表面の水に対する接触角が第 1 基準値以下であるときに、第 2 洗浄部
4 3 におけるアルカリ洗浄が可能であると判定する CPU 等であってよい。上記の第 1 基
準値としては、例えば、 95° 、好ましくは 75° 、さらに好ましくは 45° を設定する
ことができる。このような第 1 判定部 4 7、4 8 の判定結果が、アルカリ洗浄が可能であ
25 るとの判定である場合、第 1 洗浄部から第 2 洗浄部にモールドが搬送される。また、第 1
判定部 4 7、4 8 の判定結果が、アルカリ洗浄が可能でないとの判定である場合、モール
ドは第 1 洗浄部 4 2 に戻され再度親水化処理が行われる。この場合、モールドは上記の水
分除去部を経由して第 1 洗浄部 4 2 に戻されることが好ましい。

また、本発明の洗浄装置 4 1 を構成する第 2 判定部 4 7、4 9 は、測定部 4 4、第 2 測

定部46の測定結果に基づいて、第2洗浄部43によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面において離型層が除去されているかを判定するものである。例えば、測定部44、第2測定部46が、上記のように、水に対する接触角を測定する装置である場合、第2洗浄部43によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面の水に対する接触角が第2基準値以下であるときに、離型層が除去されていると判定するCPU等であってよい。上記の第2基準値としては、例えば、離型層を形成する前のモールドの基材の水に対する接触角+2°を設定することができる。ここで、離型層を形成する前のモールドの基材とは、離型層を形成する前の基材表面上に吸着している有機物等を除去した状態の基材を意味する。このような第2判定部47、49の判定結果が、離型層が除去されているとの判定である場合、第2洗浄部からモールドが搬出される。また、第2判定部47、49の判定結果が、離型層が除去されていないとの判定である場合、モールドは第2洗浄部43に戻され再度アルカリ洗浄処理が行われる。

図8は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の一実施形態を示す構成図であり、図7に示される基本構成に対応したものである。図8において、洗浄装置41は、第1洗浄部42、第1測定部45、第2洗浄部43、第2測定部46が直列となるように配列されている。

第1洗浄部42は、搬送アーム等の搬送装置（図示せず）により搬送されたモールド11を載置するチャンバー42Aと、照射光源42Bとを備えている。照射光源42Bは、モールド11の全面に光照射を行うようにスキャン可能なものであってよく、また、モールドの全面に同時に光照射可能なものであってもよい。

第1測定部45は、搬送アーム等の搬送装置（図示せず）により第1洗浄部42から搬送されたモールド11の離型層上に水滴を滴下するための滴下装置45Aと、離型層上の水滴の接触角を測定するための測定光源45B、検出器（CCD等）45Cとを備えている。この第1測定部45には、第1判定部48（図示せず）が接続されている。

第2洗浄部43は、搬送アーム等の搬送装置（図示せず）により第1測定部45から搬送されたモールド11を載置するターンテーブル43Aと、高速で回転するターンテーブル43A上のモールド11にアルカリ洗浄剤を供給する供給装置43Bとを備えている。供給装置43Bは、高速で回転するターンテーブル43Aの上方を走査可能であってよく、また、固定式であってよい。また、上記のターンテーブル43Aの上方には排気フード

4 3 Cが配設され、供給装置 4 3 Bの側方にはスピン除去されたアルカリ洗浄剤を回収する排液回収路 4 3 Dが配設されている。

第2測定部 4 6は、搬送アーム等の搬送装置（図示せず）により第2洗浄部 4 3から搬送されたモールド 1 1上に水滴を滴下するための滴下装置 4 6 Aと、水滴の接触角を測定するための測定光源 4 6 B、検出器（CCD等） 4 6 Cとを備えている。この第2測定部 4 6には、第2判定部 4 9（図示せず）が接続されている。

また、洗浄装置 4 1は、第1洗浄部 4 2の上流側に水分除去装置（図示せず）が配設されている。

図9は、本発明のインプリント用モールドの洗浄装置の洗浄処理のフローチャートであり、これを参照しながら図8に示される洗浄装置の動作を説明する。

まず、洗浄対象のモールド 1 1が水分除去装置に搬送され（S 1）、離型層に付着している水分が除去される（S 2）。

次に、モールド 1 1は第1洗浄部 4 2に搬送され（S 3）、チャンバー 4 2 A内において照射光源 4 2 Bからの光照射を受け、親水化処理がなされる（S 4）。この第1洗浄部 4 2では、照射光源 4 2 Bからの光照射を行っている間、あるいは、光照射後にチャンバー 4 2 A内は排気されている。

次いで、モールド 1 1は第1測定部 4 5に搬送され（S 5）、離型層の水に対する接触角が測定される（S 6）。この第1測定部 4 5には第1判定部 4 8（図示せず）が接続されており、第1判定部 4 8は、第1測定部 4 5によるモールドの離型層表面の水に対する接触角が第1基準値以下であるかを判定する（S 7）。第1判定部 4 8において、離型層表面の水に対する接触角が第1基準値以下ではなく、第2洗浄部 4 3でのアルカリ洗浄が可能でないと判定された場合、モールド 1 1は水分除去装置へ戻される。一方、第1判定部 4 8において、離型層表面の水に対する接触角が第1基準値以下であり、第2洗浄部 4 3でのアルカリ洗浄が可能であると判定された場合、モールド 1 1は第2洗浄部 4 3に搬送される（S 8）。

第2洗浄部 4 3では、モールド 1 1をターンテーブル 4 3 Aに載置して高速で回転する。そして、供給装置 4 3 Bからターンテーブル 4 3 A上のモールド 1 1にアルカリ洗浄剤を供給するとともにスピン除去する方法（パドル洗浄）でアルカリ洗浄が施される（S 9）。

次いで、モールド 1 1は第2測定部 4 6に搬送され（S 10）、モールド表面の水に対す

る接触角が測定される（S 1 1）。この第2測定部4 6には第2判定部4 9（図示せず）が接続されており、第2判定部4 9は、第2測定部4 6によるモールド表面の水に対する接触角が第2基準値以下であるかを判定する（S 1 2）。第2判定部4 9において、モールド表面の水に対する接触角が第2基準値以下ではなく、離型層が除去されていないと判定された場合、モールド1 1は第2洗浄部4 3へ戻される。一方、第2判定部4 9において、モールド表面の水に対する接触角が第2基準値以下であり、第2洗浄部4 3でのアルカリ洗浄で離型層が除去されていると判定された場合、第2洗浄部からモールドが搬出される（S 1 3）。

上述の本発明のインプリント用モールドの洗浄装置は一例であり、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

例えば、第1洗浄部の後、第2洗浄部の後に、静電気除去部を備えるものであってもよい。静電気除去部は、イオナイザ等の公知の静電気除去装置を使用することができる。このような静電気除去部を配設することにより、測定部による離型層表面あるいはモールド表面の水に対する接触角の測定において、滴下装置から滴下する水滴が測定箇所を外れて不要な部位に滴下されるのを防止し、また、AFMやSEMを測定部に使用する場合の正確な測定を可能とすることができる。

また、第1洗浄部と第2洗浄部との間に他の洗浄部を備えるものであってもよい。このような他の洗浄部としては、例えば、第1洗浄部で切断された撥水基を除去するためのリンス洗浄装置等を挙げることができる。

[インプリント用モールドの製造方法]

次に、本発明のインプリント用モールドの製造方法の一実施態様について説明する。

本発明の製造方法は、基材と、この基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用のモールドであって、繰り返し使用に供されて離型層の離型効果が低下したモールドの離型層表面を親水化させる第1洗浄工程と、第1洗浄工程を経た離型層にアルカリ洗浄剤を接触させ、離型層で被覆されていた基材を露出させる第2洗浄工程と、を有するものである。

本発明の製造方法が適用可能なインプリント用モールドは、例えば、図1～図3を参照して説明した上述のモールド1 1，2 1等であってよい。また、モールド1 1，2 1の基

材 1 2, 2 2 の材質は、シリコン等の半導体材料、石英ガラス、珪酸系ガラス、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、アクリルガラス等、あるいは、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、クロム、鉄、コバルト、タングステン等の金属、これらの金属と炭素、珪素等の非金属とからなる合金、これらの任意の積層材、あるいはガラス状カーボン等の炭素材料等を用いることができる。

また、モールド 1 1, 2 1 を構成する離型層 1 4, 2 4 は、撥水基を有する有機物領域がシロキサン結合を介してモールドに結合しているような構造を有する離型層である。このような離型層 1 4, 2 4 は、例えば、シランカップリング剤を用いて形成した離型層であり、使用するシランカップリング剤は、例えば、フルオロアルキル系、アルキル系のシランカップリング剤を挙げることができ、より具体的には、上述の本発明の洗浄方法で挙げたフルオロアルキル系のシランカップリング剤、アルキル系のシランカップリング剤を挙げることができる。

図 1 0 A、図 1 0 B は、本発明のインプリント用モールドの製造方法を説明するための工程図であり、上述の図 1 に示したインプリント用モールド 1 1 を例としている。

本発明では、まず、第 1 洗浄工程にて、モールド 1 1 の離型層 1 4 表面を親水化させて、離型層 1 4' とする (図 1 0 A)。この第 1 洗浄工程は、離型層 1 4 に 1 9 0 nm 未満の波長域を含む光を照射する工程、離型層 1 4 に 1 9 0 nm ~ 3 7 0 nm の波長域を含む光を照射する工程、離型層 1 4 にアッシングを施す工程、および、離型層 1 4 に電子線を照射する工程の少なくとも 1 つの工程とすることできる。また、第 1 洗浄工程は上記の工程を組み合わせてもよい。このような第 1 洗浄工程により、離型層 1 4 の有機物領域 I が分解されて、離型層表面の水に対する接触角が低下され、あるいは、撥水基が切断除去されて、シロキサン結合領域 II が露出した状態の離型層 1 4' とされる (図 4 B 参照)。この第 1 洗浄工程の具体的な説明は、上述の本発明の洗浄方法の第 1 洗浄工程の説明と重複するので、ここでは省略する。

次に、第 2 洗浄工程にて、第 1 洗浄工程を経た離型層にアルカリ洗浄剤を接触させ、離型層 1 4 で被覆されていた基材 1 2 の片面 1 2 a を露出させる。これにより、インプリント用モールド 1 1' が作製される (図 1 0 B)。この第 2 洗浄工程の具体的な説明は、上述の本発明の洗浄方法の第 2 洗浄工程の説明と重複するので、ここでは省略する。

本発明のインプリント用モールドの製造方法では、第 1 洗浄工程で離型層表面が親水化

され、次の第2洗浄工程でアルカリ洗浄剤によりシロキサン結合が切断されて離型層が除去されるので、基材が露出したモールドの製造が可能である。したがって、モールドの使用目的、被加工物の材質等に応じて、基材が露出した状態のまま、あるいは、基材表面に所望の加工を施した状態でモールドを使用することができ、使用条件に対する適応幅が広いモールドを製造することができるとともに、モールドの製造コスト、および、モールドを用いたインプリントに要するコストの大幅な低減が可能である。

次に、本発明のインプリント用モールドの製造方法の他の実施態様について説明する。

本発明の製造方法は、基材と、この基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用のモールドであって、繰り返し使用に供されて離型層の離型効果が低下したモールドから、まず、離型層を除去し、その後、新たな離型層を再形成してインプリント用のモールドとして再生するものである。

本発明の製造方法が適用可能なインプリント用モールドは、上述の本発明の製造方法が適用可能なインプリント用モールドと同じである。

図11A～図11Cは、本発明のインプリント用モールドの製造方法を説明するための工程図であり、上述の図1に示したインプリント用モールド11を例としている。

本発明では、まず、洗浄工程において、繰り返し使用に供されて離型層14の離型効果が低下したモールド11に対して、離型層14を除去するための洗浄を行う（図11A）。これにより、モールド11から離型層14が除去されて凹凸構造13が露出し、モールド11はシランカップリング剤を用いて新たな離型層を再度形成可能な状態となる（図11B）。この洗浄工程では、上述の本発明の洗浄方法により離型層14の洗浄除去が行われる。すなわち、第1洗浄工程にて、モールド11に形成されている離型層14表面の水に対する接触角の低下、あるいは、離型層14に含まれる撥水基の切断が行われる。次いで、第2洗浄工程にて、第1洗浄工程を経た離型層14にアルカリ洗浄剤を接触させることにより、離型層14をモールド11から除去する。このような第1洗浄工程、第2洗浄工程の説明は、上述の本発明の洗浄方法の説明と重複するので、ここでは省略する。

次に、再形成工程において、モールド11の基材12の片面12aに位置する凹凸構造13を被覆するように新たな離型層15を形成し、シロキサン結合により結合した離型層を備えたモールド11を再生する（図11C）。このような離型層15は、例えば、モールド

ド１１の基材１２の片面１２ａに、浸漬法、スピン法等によりシランカップリング剤を塗布し乾燥することにより形成することができる。また、蒸着法等によりシランカップリング剤を片面１２ａに供給し成膜することにより形成することができる。この離型層１５の形成では、塗布されたシランカップリング剤のアルコキシ基やシラザン基等の加水分解性基の加水分解によりシラノール基（ SiOH ）が生成される。そして、このシラノール基（ SiOH ）と基材１１の片面１２ａとの間にシロキサン結合（ Si-O ）が形成され、このシロキサン結合領域が、撥水基を有する有機物領域を基材１１の片面１２ａに結合する機能を果たしている。したがって、形成された離型層１５は、表面側に撥水基を有する有機物領域が位置し、基材１１の片面１２ａ側にシロキサン結合領域が位置した構造となり、優れた離型性と、基材１１への良好な密着性とを兼ね備えたものとなる。また、例えば、酸素雰囲気下で ArF エキシマレーザー光をレンズでシランカップリング剤に集光照射してアルキル基等の反応基を光解離させ、このときの酸素の光励起によって生成した基底状態の酸素原子（ $3p$ ）がケイ素のダングリンボンドと結合される光励起反応を利用して離型層１５を形成してもよい。尚、シロキサン結合の形成過程は上記のものに限定されない。このような離型層１５の厚みは、例えば、 $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $0.3 \sim 50 \text{ nm}$ 程度であり、凹凸構造１３の凹部や凸部の幅、凹部の深さや凸部の高さが数十 nm 程度の微細なものであっても、モールド１１の良好なパターン再現性を可能とするものである。

尚、離型層１５の形成に使用するシランカップリング剤は、離型層１４の形成に使用したシランカップリング剤と同じものであってもよく、また、異なるものであってもよい。

上述のような本発明のインプリント用モールドの製造方法は、モールドが備える離型層を確実に除去した後、離型層を再形成してモールドを作製するので、再形成された離型層は欠陥等のないものとなる。したがって、繰り返し使用に供されて離型層の離型効果が低下したモールドを再生して、優れた離型効果を発現する離型層を備えたモールドの製造が可能である。また、本発明のインプリント用モールドの製造方法は、モールドの繰り返し使用回数を大幅に引き上げることが可能であり、例えば、モールドがマスターモールドである場合、コピーモールドの製造コストの大幅な低減が可能であり、また、モールドがコピーモールドである場合、モールドを用いたインプリントに要するコストの大幅な低減が可能である。

上述の本発明のインプリント用モールドの製造方法は一例であり、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

また、本発明の洗浄方法は、離型層を有するモールドの洗浄の用途に限らず、シランカップリング剤を成膜した基材の洗浄に用いることができる。例えば、基材と紫外線硬化樹脂との密着層などの、離型効果以外の目的で用いるシロキサン結合により結合した層を有する転写基材の洗浄に用いることができる。

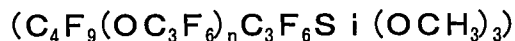
次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

＜洗浄対象モールドの作製＞

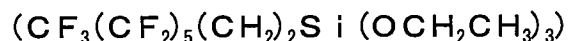
10 厚みが6.35mm、外周形状が25mm×25mmの正方形である薄板状の石英ガラスを用いてモールドを作製した。このモールド（ブランク）は、一方の面に深さ100nm、ライン／スペースが50nm／50nmの凹凸構造を備えるものであった。このモールド（ブランク）の凹凸構造を有する面の水に対する接触角を測定した結果、2°であった。尚、水に対する接触角はマイクロシリンジから水滴を滴下して10秒後に接触角測定器（協和界面科学（株）製 DM-700型）を用いて測定した。

次に、上記のモールド（ブランク）の凹凸構造を有する面に蒸着法により下記2種のフルオロアルキル系のシランカップリング剤A1、A2をそれぞれ供給し成膜して離型層（厚み約2nm）を形成した。これにより、2種のモールドA1、A2を作製した。これらのモールドA1、A2の離型層の水に対する接触角 θ_0 を上記と同様に測定した結果、モールドA1は109°、モールドA2は107°であった。

シランカップリング剤A1：ダイキン工業（株）製 Optool DSX

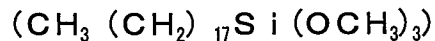


シランカップリング剤A2：東京化成（株）製 T1770



25 また、上記のモールド（ブランク）の凹凸構造を有する面に蒸着法により下記2種のアルキル系のシランカップリング剤B1、B2をそれぞれ供給し成膜して離型層（厚み約2nm）を形成した。これにより、2種のモールドB1、B2を作製した。これらのモールドB1、B2の離型層の水に対する接触角 θ_0 を上記と同様に測定した結果、モールドB1は106°、モールドB2は101°であった。

シランカップリング剤B1：東京化成（株）製 00256



シランカップリング剤B2：東京化成（株）製 00171



- 5 次いで、上記のモールドA1、A2、B1、B2を、光インプリント法によるパターン形成に10回繰り返し使用して、洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2とした。尚、上記の光インプリント法は、次に行った。まず、石英ガラスからなる基板上に光硬化性樹脂材料（東洋合成工業（株）製 PAK-01）をスピンコート法で塗布した。次に、この光硬化性樹脂材料にモールドの凹凸構造側を押し当てた。そして、この状態でモールド側から紫外線を照射して光硬化性樹脂材料を硬化させた後、モールドを離型した。

[実施例1]

上記の4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2を水洗後、ベーク処理（120℃、5分間）を施して水分除去を行った。

- 次に、上記の4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2に対する洗浄として、第1洗浄工程にて、ピーク波長が172nmのエキシマ光を離型層に照射（照射量400mJ/cm²）した。その後、第2洗浄工程にて、下記組成のアルカリ洗浄剤をパドル法により離型層上に塗布し、2分間放置した後、スピン除去によりモールドからアルカリ洗浄剤を除去し、水洗し乾燥した。

（アルカリ洗浄剤の組成）

- | | | |
|----|---------------|---------|
| 20 | ・ 水 | … 60体積% |
| | ・ アンモニア水（30%） | … 15体積% |
| | ・ 過酸化水素水（30%） | … 20体積% |
| | ・ 界面活性剤 | … 5体積% |

[実施例2]

- 25 第1洗浄工程として、ピーク波長が222nmの紫外光を離型層に照射（照射量60000mJ/cm²）した他は、実施例1と同様に、洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[実施例3]

第1洗浄工程として、ピーク波長が308nmの紫外光を離型層に照射（照射量70000mJ/cm²）した他は、実施例1と同様に、洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[実施例4]

第1洗浄工程として、洗浄対象モールドを真空チャンバー内に載置し、真空チャンバー内を10mTorrまで減圧し、80sccmの流量で酸素を供給しながら高周波電流を印加（100W）して、酸素ラジカルによるアッシングを離型層に1分間施した他は、実施例
5 1と同様に、洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[実施例5]

第1洗浄工程として、洗浄対象モールドを真空チャンバー内に載置し、真空チャンバー内を10mTorrまで減圧し、アルゴンを20sccm、酸素を80sccmの流量で供給しながら高周波電流を印加（128W）して、酸素ラジカルによるアッシングを離型層に
10 1分間施した他は、実施例1と同様に、洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[実施例6]

第1洗浄工程として、ピーク波長が365nmの紫外光を離型層に照射（照射量90000mJ/cm²）した他は、実施例1と同様に、洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[実施例7]

15 第1洗浄工程として、ピーク波長が365nmの紫外光を離型層に照射（照射量40000mJ/cm²）し、次いで、ピーク波長が308nmの紫外光を離型層に照射（照射量50000mJ/cm²）した他は、実施例1と同様に、洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[比較例1]

20 第1洗浄工程を行わず、実施例1と同じ第2洗浄工程のみで洗浄対象モールドに対する洗浄を行った。

[比較例2]

アルカリ洗浄剤として濃度48%の水酸化カリウム水溶液を使用し、このアルカリ洗浄剤中に上記の4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2をそれぞれ2分間浸漬し、
25 その後、水洗し乾燥して洗浄を行った。

[比較例3]

上記の4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2をそれぞれ真空チャンバー内に載置し、真空チャンバー内を10mTorrまで減圧し、80sccmの流量で酸素を供給しながら高周波電流を印加（130W）して、酸素ラジカルによるアッシングを離型層に1

分間施し、その後、水洗し乾燥して洗浄を行った。

[比較例 4]

上記の 4 種の洗浄対象モールド A 1、A 2、B 1、B 2 をそれぞれ真空チャンバー内に載置し、真空チャンバー内を 1 0 mTorr まで減圧し、8 0 s c c m の流量で CF_4 を供給しながら高周波電流を印加 (1 3 0 W) して、フッ素ラジカルによるアッシングを離型層に 1 分間施し、その後、水洗し乾燥して洗浄を行った。

<洗浄の評価>

上記の実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 4 において洗浄が行われた 4 種の洗浄対象モールド A 1、A 2、B 1、B 2 について、その凹凸構造を有する面の水に対する接触角 θ_1 を上記と同様に測定し、結果を下記の表 1 に示した。本発明では、洗浄後の凹凸構造を有する面の水に対する接触角 θ_1 が、上記のモールド (ブランク) の凹凸構造を有する面の水に対する接触角 (2°) に対して + 2° の範囲以内であれば、良好な洗浄が行われたと判断する。

[表 1]

洗浄方法	洗浄対象モールド			
	A 1 $\theta_0=109^\circ$	A 2 $\theta_0=107^\circ$	B 1 $\theta_0=106^\circ$	B 2 $\theta_0=101^\circ$
	θ_1	θ_1	θ_1	θ_1
実施例 1	3	2	2	2
実施例 2	2	2	2	2
実施例 3	2	2	2	2
実施例 4	2	3	2	2
実施例 5	3	2	2	3
実施例 6	4	9 7	9 9	9 5
実施例 7	3	3	3	2
比較例 1	1 0 0	1 0 1	9 9	9 4
比較例 2	1 0 2	1 0 0	1 0 1	9 0
比較例 3	4 3	4 7	4 7	5 1
比較例 4	4 5	4 3	4 2	3 8

表1に示されるように、4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2のいずれにおいても、本発明の洗浄方法（実施例1～5）により離型層の洗浄除去が可能であることが確認された。尚、実施例2～3の洗浄に要する照射量を比較すると、ピーク波長が190 nm～370 nmの範囲でより短波長側にある光を照射することにより洗浄効率が高くなることが確認された。

また、実施例6の本発明の洗浄方法は、洗浄対象モールドA1において離型層の洗浄除去が可能であることが確認された。これに対し、離型層を構成するシランカップリング剤が、結合強度の大きい結合（C-C結合、C-H結合、Si-C結合およびC-F結合）を有するシランカップリング剤A2、B1、B2である洗浄対象モールドA2、B1、B2においては、アルカリ洗浄剤が離型層にはじかれて洗浄作用を十分に発現できず、離型層の洗浄除去は不十分であった。このことから、ピーク波長が365 nmの紫外光を用いた実施例6の本発明の洗浄方法は、離型層を構成するシランカップリング剤に応じて適用可能であるといえる。

一方、実施例7の本発明の洗浄方法は、4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2のいずれにおいても、離型層の洗浄除去が可能であることが確認された。この実施例7と実施例6とを検討すると、ピーク波長が365 nmの紫外光照射に、ピーク波長が308 nmの紫外光照射を組み合わせることにより、洗浄対象モールドの制限が解消され、かつ、ピーク波長が190 nm～370 nmの範囲でより長波長側の光を使用することができ、モールドの基材温度上昇を抑制し易いものとなる。

しかし、本発明の第1洗浄工程を行わない比較例1、2では、アルカリ洗浄剤が離型層にはじかれて洗浄作用を十分に発現できず、離型層の洗浄除去は不十分であった。

さらに、比較例3、4の洗浄方法では、離型層の洗浄除去は不十分であった。

<インプリント用モールドの製造>

上記の実施例1～7、比較例1～4の洗浄方法により洗浄が行われた4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2の凹凸構造を有する面に、それぞれ対応した上記のシランカップリング剤A1、A2、B1、B2を使用し、上記のモールド（ブランク）への離型層の形成と同様の条件で離型層を再形成してモールドを作製した。このように作製した各モールドについて、離型層の水に対する接触角 θ_2 を上記と同様に測定し、結果を下記の表2に示した。

[表 2]

洗浄方法	洗浄対象モールド			
	A 1	A 2	B 1	B 2
	θ_2	θ_2	θ_2	θ_2
実施例 1	109	108	105	101
実施例 2	108	108	106	100
実施例 3	108	107	105	100
実施例 4	109	106	106	101
実施例 5	109	107	105	101
実施例 6	108	100	101	96
実施例 7	108	106	105	100
比較例 1	100	100	101	96
比較例 2	102	98	97	95
比較例 3	63	50	52	57
比較例 4	70	49	43	47

表2に示されるように、本発明の洗浄方法（実施例1～5）により離型層の洗浄除去が行なわれた後に離型層が再形成された再生モールドでは、4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2のいずれにおいても、再形成された離型層が、モールド（ブランク）に最初に形成した対応する離型層と同等の優れた撥水性を発現することが確認された。

5 また、実施例6の本発明の洗浄方法により離型層の洗浄除去が行なわれた後に離型層が再形成された再生モールドでは、洗浄対象モールドA1において、再形成された離型層がモールド（ブランク）に最初に形成した対応する離型層と同等の優れた撥水性を発現することが確認された。これに対し、離型層を構成するシランカップリング剤が、結合強度の大きい結合（C—C結合、C—H結合、Si—C結合およびC—F結合）を有するシラン
10 カップリング剤A2、B1、B2である洗浄対象モールドA2、B1、B2においては、離型層を十分に洗浄除去できず、再形成された離型層に形成不良箇所が存在し、離型層の撥水性は不十分なものであった。このことから、ピーク波長が365nmの紫外光を用いた実施例6の本発明の洗浄方法は、離型層を構成するシランカップリング剤に応じて適用可能であるといえる。

15 一方、実施例7の本発明の洗浄方法により離型層の洗浄除去が行なわれた後に離型層が再形成された再生モールドでは、4種の洗浄対象モールドA1、A2、B1、B2のいずれにおいても、再形成された離型層が、モールド（ブランク）に最初に形成した対応する離型層と同等の優れた撥水性を発現することが確認された。この実施例7と実施例6とを検討すると、ピーク波長が365nmの紫外光照射に、ピーク波長が308nmの紫外光
20 照射を組み合わせることにより、優れた撥水性を発現する離型層の再形成が可能となり、かつ、ピーク波長が190nm～370nmの範囲でより長波長側の光を使用することができ、モールドの基材温度上昇を抑制し易いものとなる。

しかし、比較例1～4の洗浄方法により離型層の洗浄除去が行われた後に離型層が再形成され再生されたモールドは、再形成された離型層に形成不良箇所が存在し、離型層の撥
25 水性は不十分なものであった。

産業上の利用の可能性

インプリント技術を用いた種々の加工分野に利用可能である。

符号の説明

	1 1, 2 1	インプリント用モールド
	1 2, 2 2	基材
	1 3, 2 3	凹凸構造
5	1 4, 1 4', 1 5, 2 4	離型層
	4 1	洗浄装置
	4 2	第 1 洗浄部
	4 3	第 2 洗浄部
	4 4	測定部
10	4 5	第 1 測定部
	4 6	第 2 測定部
	4 7	判定部
	4 8	第 1 判定部
	4 9	第 2 判定部

請求の範囲

1. シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから前記離型層を除去するための洗浄方法において、

前記離型層表面の水に対する接触角を低下させる第1洗浄工程と、

5 前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有することを特徴とするインプリント用モールドの洗浄方法。

2. 前記第1洗浄工程は、前記離型層表面の水に対する接触角を 95° 以下とする工程であることを特徴とする請求項1に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

10

3. 前記第1洗浄工程は、前記離型層に 190 nm 未満の波長域を含む光を照射する工程、前記離型層に $190\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$ の波長域を含む光を照射する工程、前記離型層にアッシングを施す工程、および、前記離型層に電子線を照射する工程の少なくとも1つの工程を有することを特徴とする請求項1に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

15

4. 前記第1洗浄工程における前記離型層への 190 nm 未満の波長域を含む光の照射は、波長域が 190 nm 未満の光の照射量が $1\sim 10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲となるように行うことを特徴とする請求項3に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

20

5. 前記第1洗浄工程における前記離型層への $190\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$ の波長域を含む光の照射は、波長域が $190\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$ の光の照射量が $1\sim 100000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲となるように行うことを特徴とする請求項3に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

25

6. 前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、活性ラジカル、イオンの少なくとも1種によるアッシングであることを特徴とする請求項3に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

7. 前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、酸素ラジカル、フッ素ラ

ジカル、アルゴンラジカル、酸素イオン、フッ素イオン、アルゴンイオン、および、オゾンの少なくとも1種によるアッシングであることを特徴とする請求項6に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

5 8. 前記第1洗浄工程の前に水分除去工程を有することを特徴とする請求項1に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

9. シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから前記離型層を除去するための洗浄方法において、

10 前記離型層表面に含まれる撥水基を切断する第1洗浄工程と、
前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有することを特徴とするインプリント用モールドの洗浄方法。

10. 前記第1洗浄工程は、前記離型層に190nm未満の波長域を含む光を照射する
15 工程、前記離型層に190nm～370nmの波長域を含む光を照射する工程、前記離型層にアッシングを施す工程、および、前記離型層に電子線を照射する工程の少なくとも1つの工程を有することを特徴とする請求項9に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

11. 前記第1洗浄工程における前記離型層への190nm未満の波長域を含む光の照
20 射は、波長域が190nm未満の光の照射量が $1 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲となるように行うことを特徴とする請求項10に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

12. 前記第1洗浄工程における前記離型層への190nm～370nmの波長域を含む光の照射は、波長域が190nm～370nmの光の照射量が $1 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲となるように行うことを特徴とする請求項10に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。
25

13. 前記第1洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、活性ラジカル、イオンの少なくとも1種によるアッシングであることを特徴とする請求項10に記載のインプリ

ント用モールドの洗浄方法。

- 1 4. 前記第 1 洗浄工程における前記離型層へのアッシングは、酸素ラジカル、フッ素ラジカル、アルゴンラジカル、酸素イオン、フッ素イオン、アルゴンイオン、および、オ
5 ゾンの少なくとも 1 種によるアッシングであることを特徴とする請求項 1 3 に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

1 5. 前記第 1 洗浄工程の前に水分除去工程を有することを特徴とする請求項 9 に記載のインプリント用モールドの洗浄方法。

10

1 6. シロキサン結合により基材と結合した離型層を備えるインプリント用モールドから前記離型層を除去するための洗浄装置において、

前記離型層表面の親水化処理を行う第 1 洗浄部と、

- 15 前記第 1 洗浄部により親水化処理を施したインプリント用モールドに対してアルカリ洗浄を行う第 2 洗浄部と、

前記インプリント用モールドの表面状態を測定する少なくとも 1 つの測定部と、

該測定部の測定結果に基づいて、前記第 1 洗浄部により親水化処理を施した前記離型層表面がアルカリ洗浄可能であることを判定する第 1 判定部と、

- 20 前記測定部の測定結果に基づいて、前記第 2 洗浄部によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面において前記離型層が除去されているかを判定する第 2 判定部と、
を備えることを特徴とするインプリント用モールドの洗浄装置。

1 7. 前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面の水に対する接触角を低下させることにより前記親水化処理を行うものであり、

- 25 前記測定部は、水に対する接触角を測定するものであり、

前記第 1 判定部は、前記第 1 洗浄部により親水化処理を施した前記離型層表面の水に対する接触角が第 1 基準値以下の場合にアルカリ洗浄可能と判定し、

前記第 2 判定部は、前記第 2 洗浄部によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面の水に対する接触角が前記第 1 基準値未満で設定されている第 2 基準値以下の場合

に前記離型層が除去されていると判定することを特徴とする請求項 16 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

18. 前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面に光照射を行うための光源を有し、該光源から照射される光は 190 nm 未満の波長域の光を含むことを特徴とする請求項 17 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

19. 前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面に光照射を行うための光源を有し、該光源から照射される光は 190 nm ~ 370 nm の波長域の光を含むことを特徴とする請求項 17 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

20. 前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面にアッシングを施す処理装置を有することを特徴とする請求項 17 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

21. 前記第 1 洗浄部は、前記離型層表面に電子線を照射するための装置を有することを特徴とする請求項 17 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

22. 前記第 1 基準値は、95° であり、前記第 2 基準値は、離型層を形成する前の前記基材の水に対する接触角よりも 2° 大きい角度であることを特徴とする請求項 17 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

23. 前記測定部は、前記第 1 洗浄部により親水化処理を施した前記離型層表面の水に対する接触角を測定する第 1 測定部と、前記第 2 洗浄部によりアルカリ洗浄を施したインプリント用モールド表面の水に対する接触角を測定する第 2 測定部と、を有し、前記第 1 測定部で前記離型層表面の水に対する接触角を測定しながら前記第 1 洗浄部による前記離型層表面の親水化処理を行うことを特徴とする請求項 17 に記載のインプリント用モールドの洗浄装置。

24. 基材と、該基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆する

ようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用モールドの前記離型層表面を親水化させる第1洗浄工程と、

前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させ、前記離型層で被覆されていた前記基材を露出させる第2洗浄工程と、を有することを特徴とするインプリント用モールドの製造方法。

25. 基材と、該基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用モールドの前記離型層を除去する洗浄工程と、

10 少なくとも該凹凸構造を被覆するように前記基材にシロキサン結合により結合した離型層を形成する再形成工程と、を有し、

前記洗浄工程は、前記離型層表面の水に対する接触角を低下させる第1洗浄工程と、前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有することを特徴とするインプリント用モールドの製造方法。

15

26. 前記再形成工程では、フルオロアルキル系またはアルキル系のシランカップリング剤を使用して離型層を形成することを特徴とする請求項25に記載のインプリント用モールドの製造方法。

20 27. 前記再形成工程で形成する離型層の厚みは、0.3～100nmの範囲とすることを特徴とする請求項25に記載のインプリント用モールドの製造方法。

28. 基材と、該基材の片面に位置する凹凸構造と、少なくとも該凹凸構造を被覆するようにシロキサン結合により基材と結合した離型層と、を備えるインプリント用モールドの前記離型層を除去する洗浄工程と、

25

少なくとも該凹凸構造を被覆するように前記基材にシロキサン結合により結合した離型層を形成する再形成工程と、を有し、

前記洗浄工程は、前記離型層表面に含まれる撥水基を切断する第1洗浄工程と、前記第1洗浄工程を経た前記離型層にアルカリ洗浄剤を接触させる第2洗浄工程と、を有するこ

とを特徴とするインプリント用モールドの製造方法。

29. 前記再形成工程では、フルオロアルキル系またはアルキル系のシランカップリング剤を使用して離型層を形成することを特徴とする請求項28に記載のインプリント用モールドの製造方法。
- 5

30. 前記再形成工程で形成する離型層の厚みは、0.3～100nmの範囲とすることを特徴とする請求項28に記載のインプリント用モールドの製造方法。

FIG.1

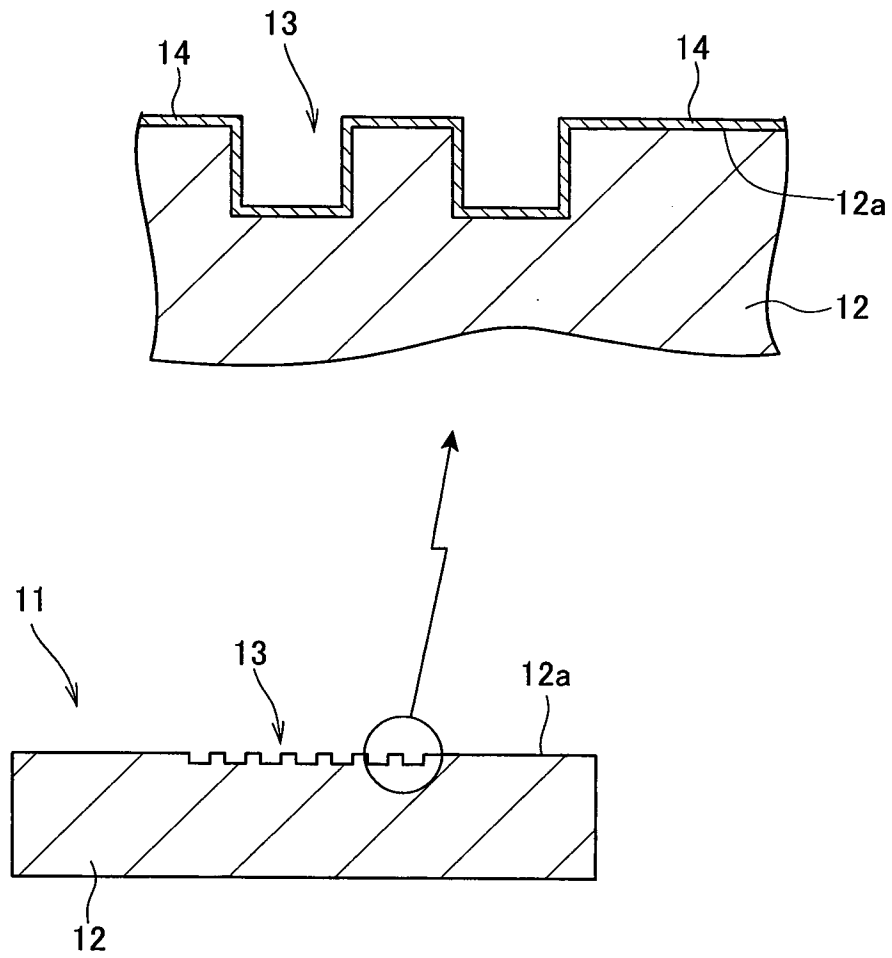


FIG.2

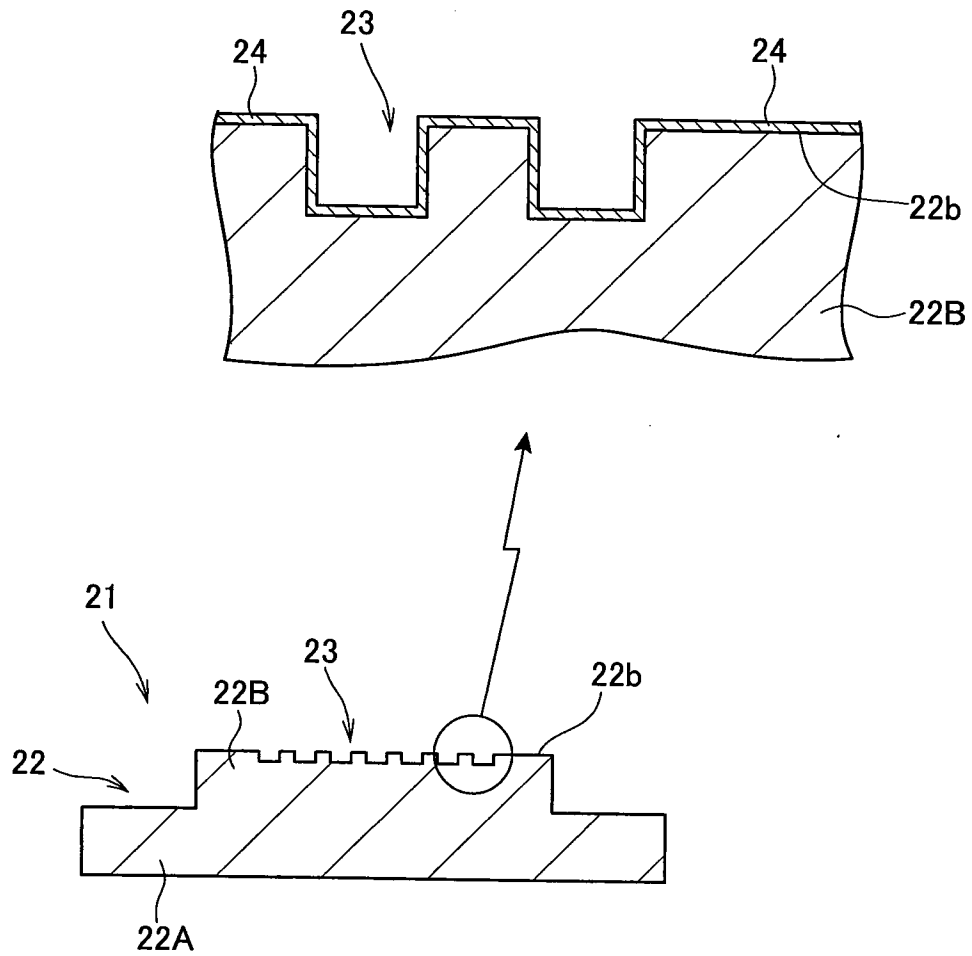


FIG.3A

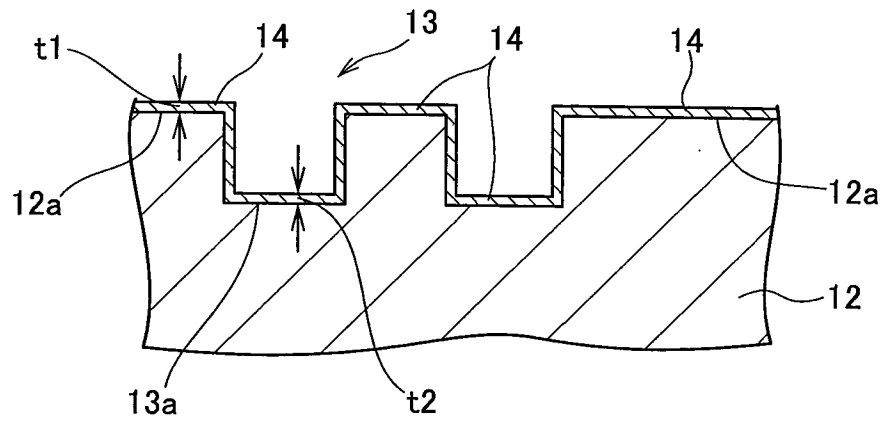


FIG.3B

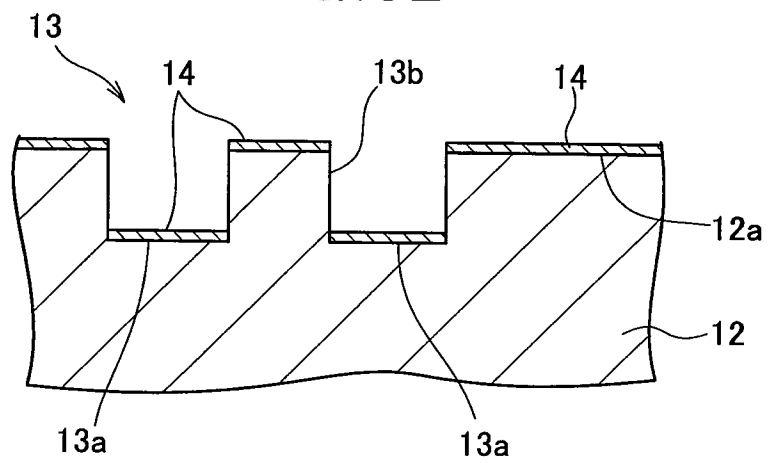


FIG.3C

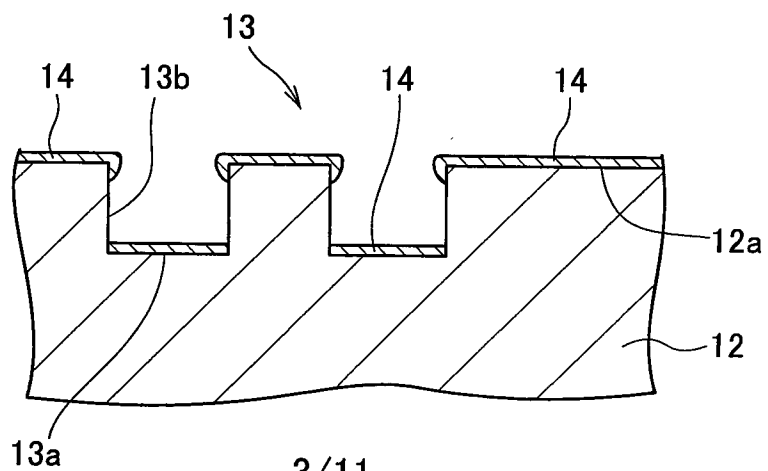


FIG.4A

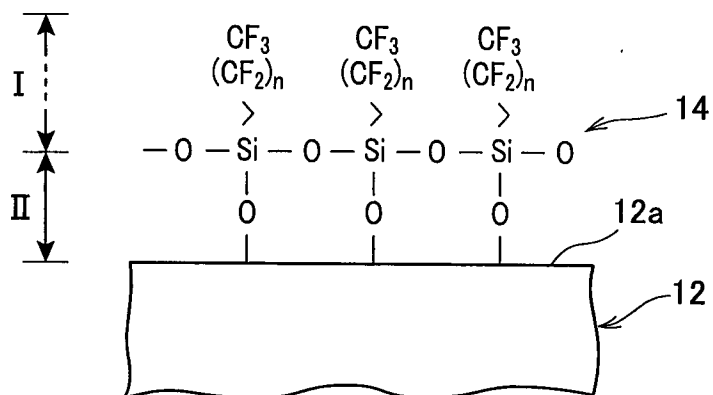


FIG.4B

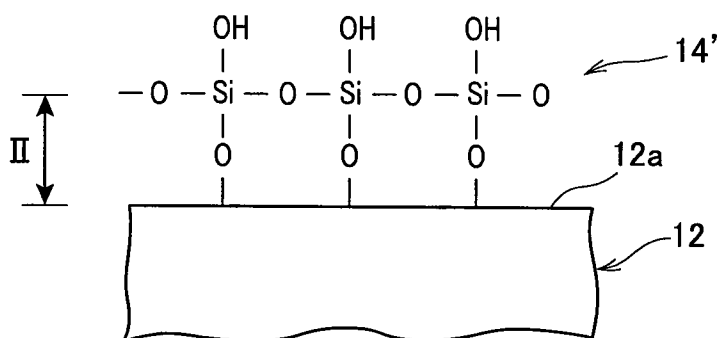


FIG.4C

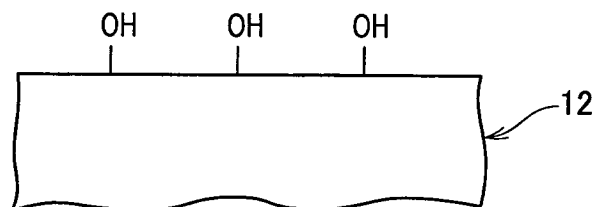


FIG.5

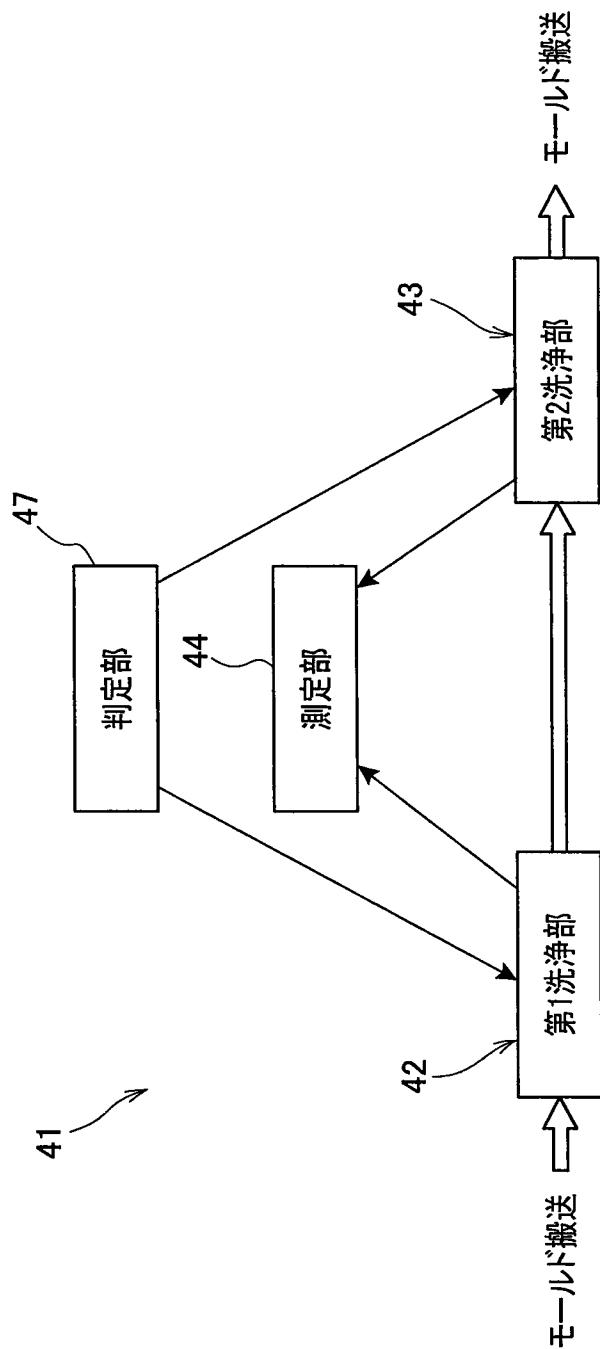


FIG. 6

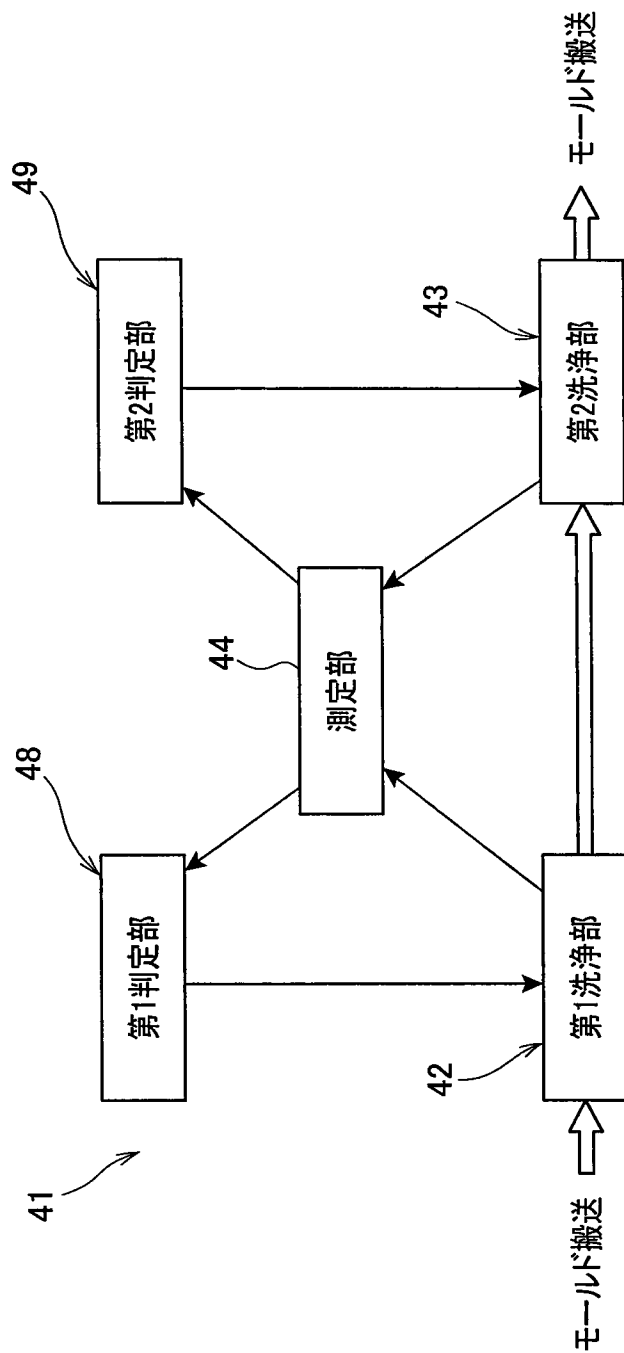


FIG.7

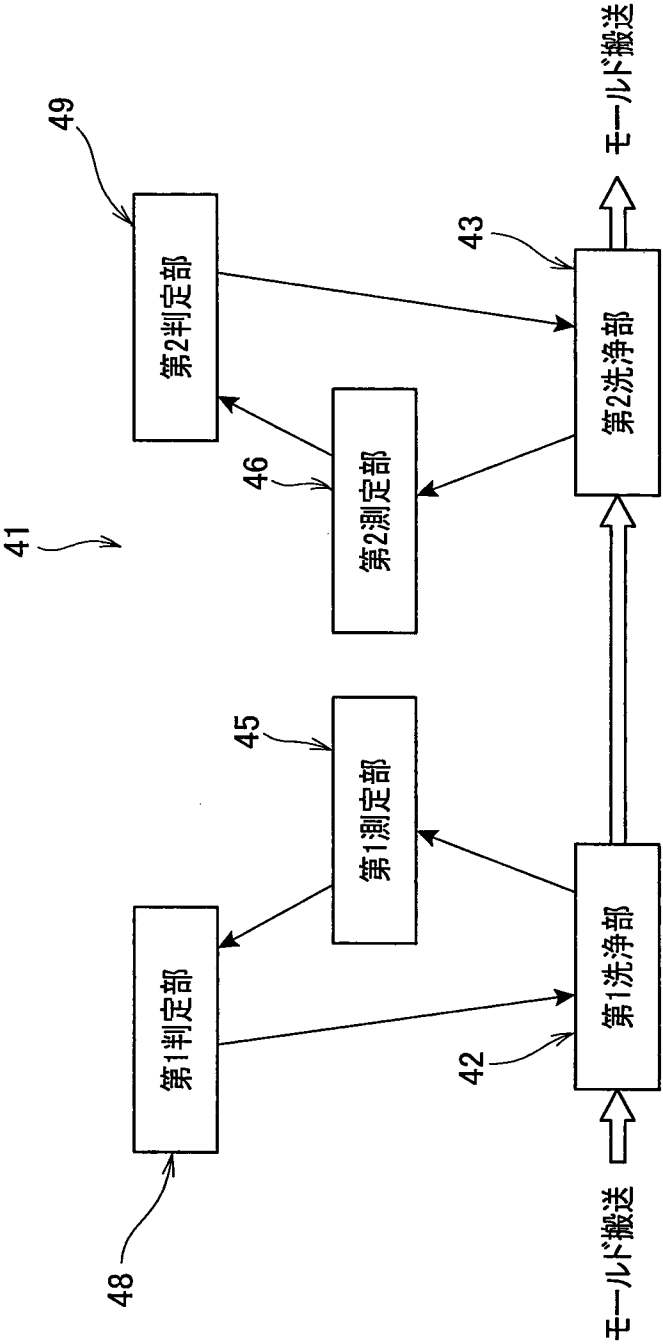


FIG.8

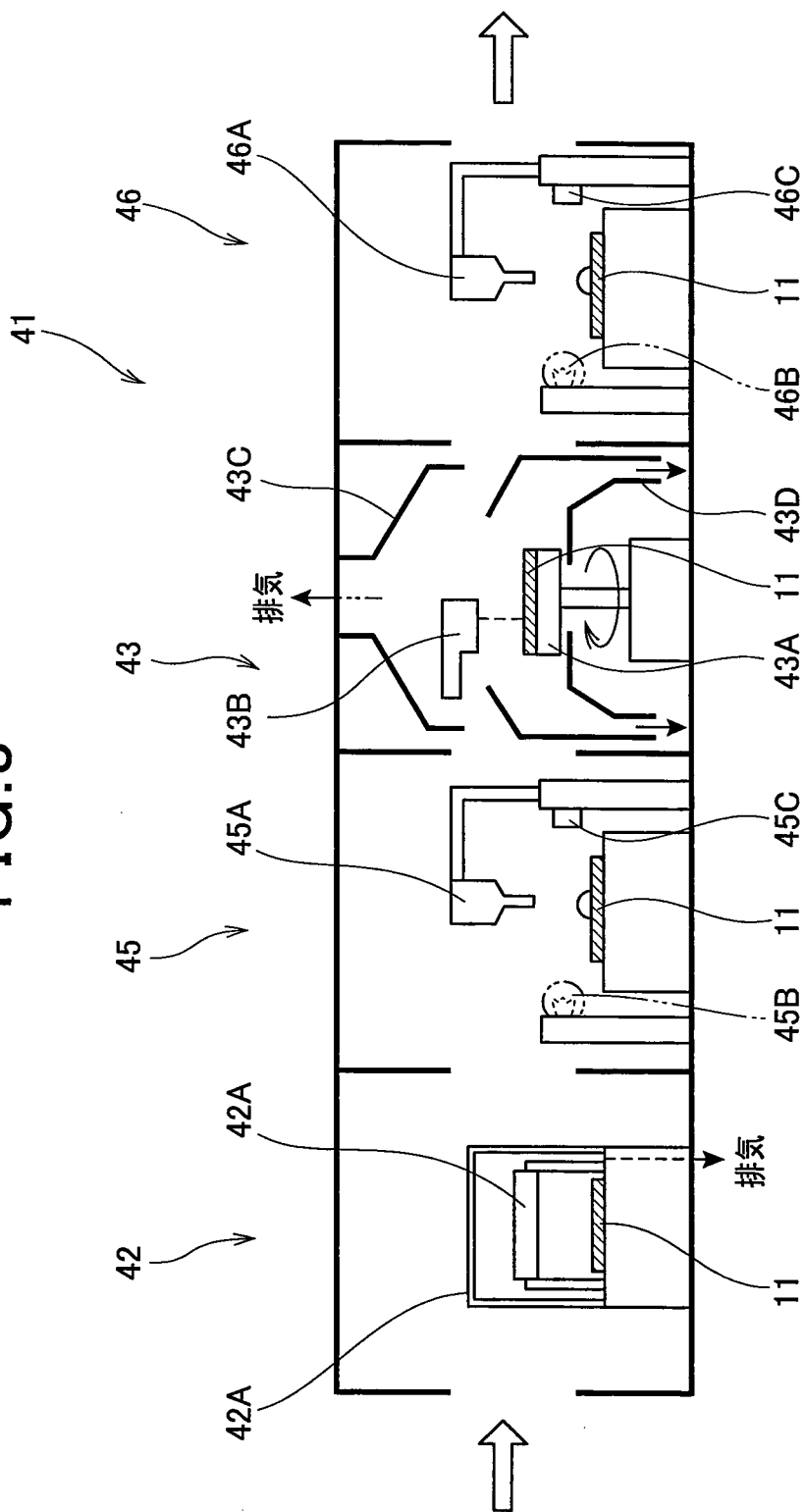


FIG.9

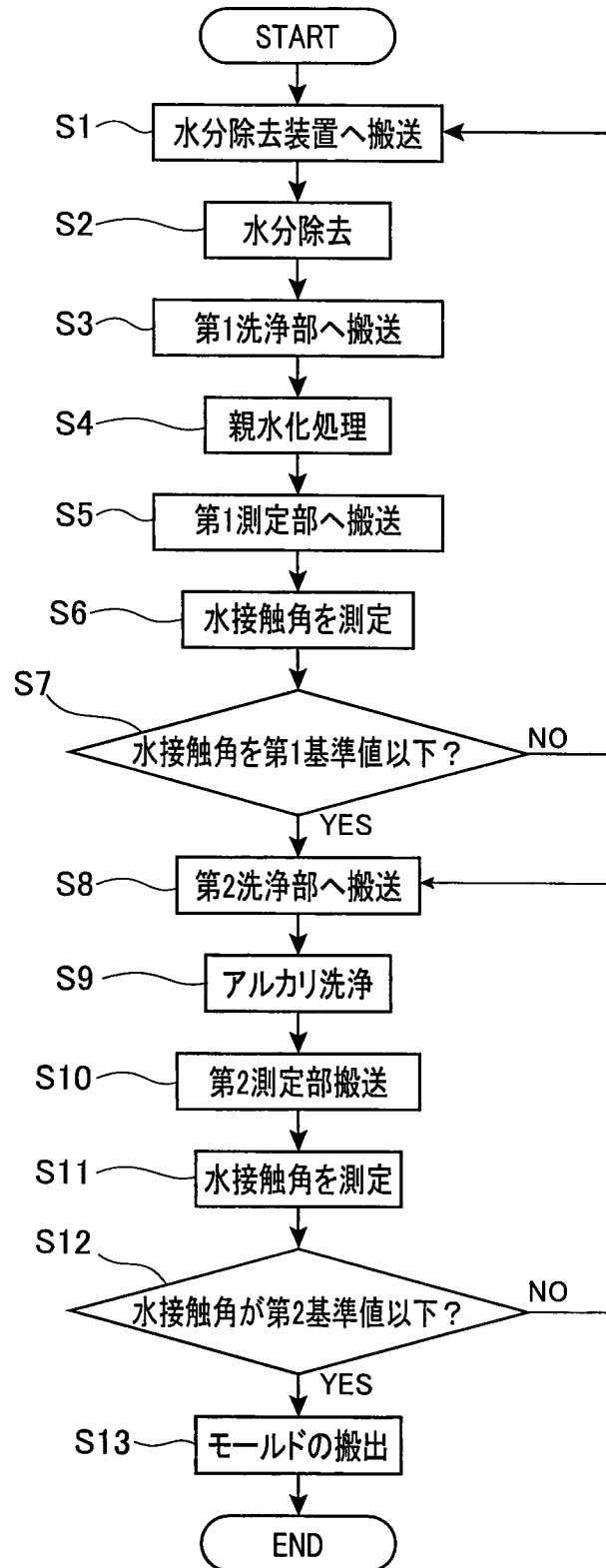


FIG.10A

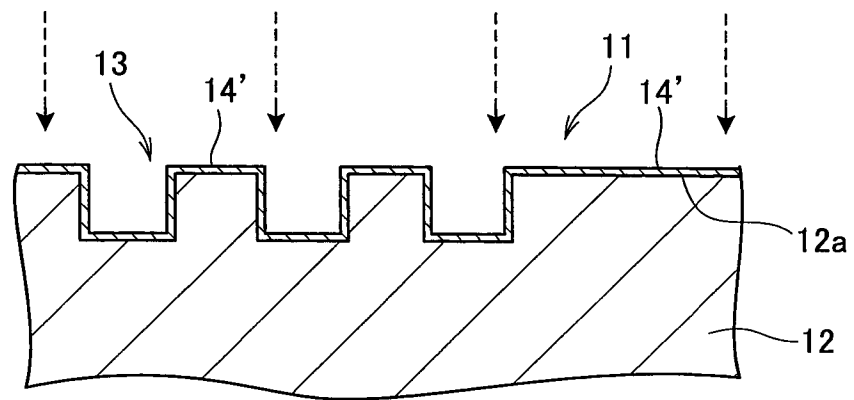


FIG.10B

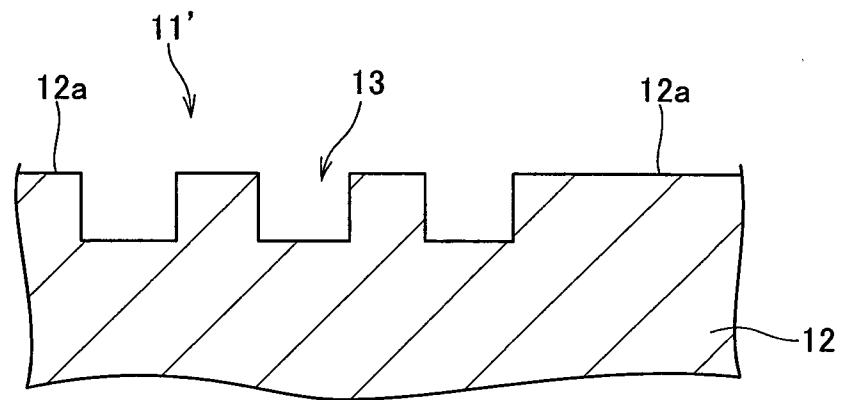


FIG.11A

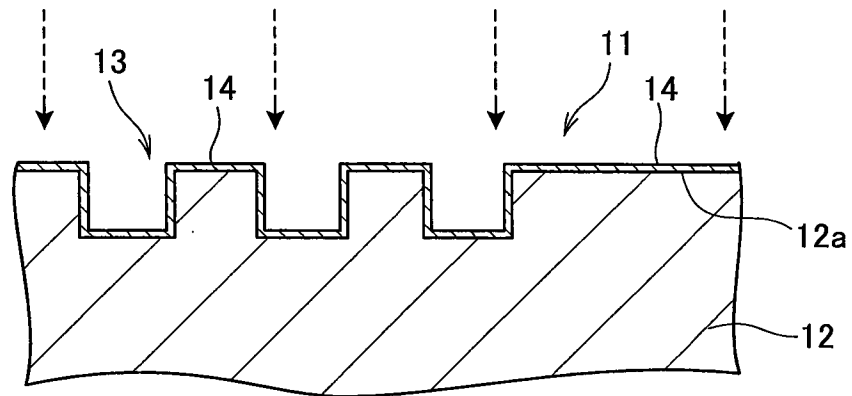


FIG.11B

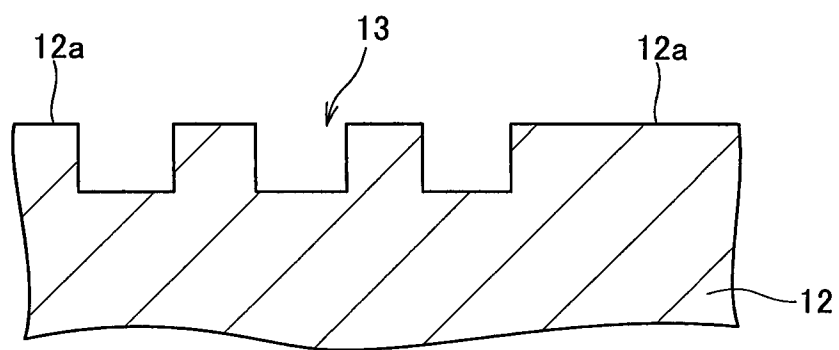
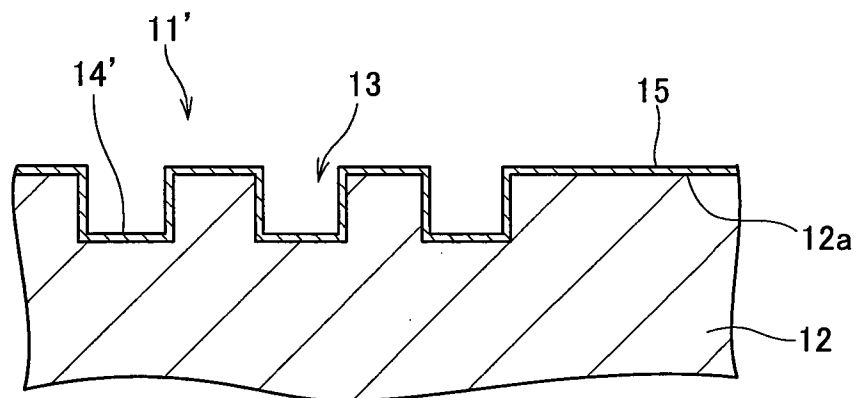


FIG.11C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C33/72(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C33/00-33/76, B29C59/00-59/18, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-260173 A (SCIVAX Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), entire text (Family: none)	1-30
A	JP 2000-158533 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text (Family: none)	1-30
A	JP 2003-1637 A (Maxell Hi Tec, Ltd.), 08 January 2003 (08.01.2003), entire text (Family: none)	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 December, 2011 (27.12.11)

Date of mailing of the international search report
17 January, 2012 (17.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-5696 A (Tokyo Electron Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text (Family: none)	1-30
E, A	JP 2011-230430 A (Toshiba Corp.), 17 November 2011 (17.11.2011), entire text (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/72 (2006.01)i, B29C59/02 (2006.01)i, H01L21/027 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/00-33/76, B29C59/00-59/18, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-260173 A（S C I V A X株式会社）2008. 10. 30 文献全体（ファミリーなし）	1-30
A	JP 2000-158533 A（積水化学工業株式会社）2000. 06. 13 文献全体（ファミリーなし）	1-30
A	JP 2003-1637 A（株式会社マクセルハイテック）2003. 01. 08 文献全体（ファミリーなし）	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

原田 隆興

4 F

4 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2011-5696 A (東京エレクトロン株式会社) 2011.01.13 文献全体 (ファミリーなし)	1-30
E, A	JP 2011-230430 A (株式会社東芝) 2011.11.17 文献全体 (ファミリーなし)	1-30