

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5149083号

(P5149083)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 33/38 (2006. 01)	B 2 9 C 33/38
B 2 9 C 59/02 (2006. 01)	B 2 9 C 59/02 Z N M B
H O 1 L 21/027 (2006. 01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 D

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-156453 (P2008-156453)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成20年6月16日 (2008. 6. 16)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2009-298068 (P2009-298068A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成21年12月24日 (2009. 12. 24)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成23年2月14日 (2011. 2. 14)		弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733
			弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347
			弁理士 松田 奈緒子
		(74) 代理人	100136858
			弁理士 池田 浩
		(72) 発明者	若松 哲史
			神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、並びに基板加工方法、モールド構造体の複製方法、及びモールド構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モールド構造体の複製方法であって、

被パターン形成体、及び表面に凹凸部を有するモールド構造体の少なくともいずれかに活性種供給源を付与する活性種供給源付与工程と、

前記モールド構造体の凹凸部を前記被パターン形成体に押圧して、前記活性種供給源を前記モールド構造体の凹部に封入する押圧工程と、

前記モールド構造体及び前記被パターン形成体のいずれかを通して励起光を照射し、前記凹部に対応する被パターン形成体を酸化分解する酸化分解工程と、を少なくとも含むパターン形成方法を基板加工に用い、前記基板加工において基板表面に形成された有機薄膜のパターンをマスクにして、基板をエッチングするエッチング工程を少なくとも含むことを特徴とするモールド構造体の複製方法。

【請求項 2】

被パターン形成体が、少なくとも表面に有機物を含む請求項 1 に記載のモールド構造体の複製方法。

【請求項 3】

被パターン形成体が、表面に有機薄膜が形成された基板からなる請求項 1 から 2 のいずれかに記載のモールド構造体の複製方法。

【請求項 4】

モールド構造体が、石英及び透明樹脂のいずれかからなる請求項 1 から 3 のいずれかに

記載のモールド構造体の複製方法。

【請求項 5】

活性種供給源が、水及び過酸化水素のいずれかを含む請求項 1 から 4 のいずれかに記載のモールド構造体の複製方法。

【請求項 6】

励起光が、紫外線を含む請求項 1 から 5 のいずれかに記載のモールド構造体の複製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターンを反転させることなくモールド構造体の複製を高精度かつ効率よく行うことができるパターン形成方法、並びに基板加工方法、モールド構造体の複製方法、及び該モールド構造体の複製方法により複製されたモールド構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノインプリント法は、図 1 に示すように、表面に樹脂層 2 を形成した基板 1 の該樹脂層 2 に、表面に凹凸パターンを有するモールド構造体 3 を押し付け、該モールド構造体 3 の凹凸パターンを樹脂層 2 に転写する。次に、該樹脂層に形成された凸部をマスクとして基板 1 をエッチングする。得られる構造物（モールド構造体）10 はモールド構造体のパターンが反転して転写されている。例えば、特許文献 1 では、導電性のモールド構造体を用いた陽極酸化パターニング方法が提案されている。しかし、この提案では、モールド構造体凹部に対応する部分がエッチング後の基板の凸部となるためパターンが反転して形成されている。

このようなナノインプリント法により、パターンが反転していないモールド構造体を作製（複製）するには、ナノインプリントを 2 回繰り返す必要があった（原盤→ネガ→ポジ）。その結果、工程が複雑になり、欠陥発生率が高くなり、精度が低下してしまうという問題がある。

【0003】

また、ナノインプリント法以外のパターン形成方法として、例えば特許文献 2 には、光触媒パターンを使用した酸化反応によるパターニング方法が提案されている。しかし、この提案では、光触媒パターンと被転写基板との間に間隙があるため、分解能が低下し、ナノレベルの微細なパターンの形成が困難である。

【0004】

したがってモールド構造体の複製を 1 回のインプリントで高精度に行え、欠陥の発生が少なく、微細パターンを効率よく形成することができるパターン形成方法、並びに基板加工方法、モールド構造体の複製方法、及び該モールド構造体の複製方法により複製されたモールド構造体の提供が望まれているのが現状である。

【0005】

【特許文献 1】特開 2007-73712 号公報

【特許文献 2】特開 2003-236390 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、モールド構造体の複製を 1 回のインプリントで高精度に行え、欠陥の発生が少なく、微細パターンを効率よく形成することができるパターン形成方法、並びに基板加工方法、モールド構造体の複製方法、及び該モールド構造体の複製方法により複製されたモールド構造体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】

【0007】

前記課題を解決するため本発明者が鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、透明モールド構造体を基板に押し付けパターン凹部に活性種供給源である水又は過酸化水素を封入し、モールド構造体を基板に押し付けた状態で励起光（紫外線）を照射すると、活性種供給源から活性種である活性酸素が発生する。パターン凹部で発生した活性酸素は高い酸化還元電位を持つため、反応性が高く基板表面を酸化する。基板表面が有機物の場合は酸化分解される。パターン凸部は基板との間に活性種供給源が存在していても、微量であるため酸化反応は進まない。そして、基板表面に有機薄膜を有する場合、パターン凹部に対応する部分が分解し、有機薄膜がパターン凹部に応じて除去される。得られた有機薄膜パターンをマスクとしてエッチングすると、モールド構造体と同じ凹凸パターン（反転していない）を基板に形成できる。

10

【0008】

本発明は、本発明者による前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

<1> 被パターン形成体、及び表面に凹凸部を有するモールド構造体の少なくともいずれかに活性種供給源を付与する活性種供給源付与工程と、

前記モールド構造体の凹凸部を前記被パターン形成体に押圧して、前記活性種供給源を前記モールド構造体の凹部に封入する押圧工程と、

前記モールド構造体及び前記被パターン形成体のいずれかを通して励起光を照射し、前記凹部に対応する被パターン形成体を酸化分解する酸化分解工程と、を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法である。

20

<2> 被パターン形成体が、少なくとも表面に有機物を含む前記<1>に記載のパターン形成方法である。

<3> 被パターン形成体が、表面に有機薄膜が形成された基板からなる前記<1>から<2>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<4> モールド構造体が、石英及び透明樹脂のいずれかからなる前記<1>から<3>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<5> 活性種供給源として、水及び過酸化水素のいずれかを含む前記<1>から<4>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

<6> 励起光として、紫外線を含む前記<1>から<5>のいずれかに記載のパターン形成方法である。

30

<7> 前記<1>から<6>のいずれかに記載のパターン形成方法を用いた基板加工方法であって、

基板表面に形成された有機薄膜のパターンをマスクにして、基板をエッチングするエッチング工程を少なくとも含むことを特徴とする基板加工方法である。

<8> 前記<7>に記載の基板加工方法を用いたことを特徴とするモールド構造体の複製方法である。

<9> 前記<8>に記載のモールド構造体の複製方法により複製されたことを特徴とするモールド構造体である。

【発明の効果】

【0009】

40

本発明によると、従来における問題を解決することができ、モールド構造体の複製を1回のインプリントで高精度に行え、欠陥の発生が少なく、微細パターンを効率よく形成することができるパターン形成方法、並びに基板加工方法、モールド構造体の複製方法、及び該モールド構造体の複製方法により複製されたモールド構造体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

（パターン形成方法）

本発明のパターン形成方法は、活性種供給源付与工程と、押圧工程と、酸化分解工程とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

50

【0011】

＜活性種供給源付与工程＞

活性種供給源付与工程は、被パターン形成体、及び表面に凹凸部を有するモールド構造体の少なくともいずれかに活性種供給源を付与する工程である。

【0012】

ー被パターン形成体ー

前記被パターン形成体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、被パターン形成体の少なくとも表面に有機物を含むものが好ましい。この場合、被パターン形成体全体が有機物であってもよいが、被パターン形成体の表面は活性種により酸化分解可能な有機物からなる。前記被パターン形成体全体が有機物である態様として
10

例えば、例えば有機物からなる基板（樹脂製基板）の表面に、該基板の有機物とは別種である活性種により酸化分解可能な有機物からなるパターン形成用有機薄膜を形成したもの、などが挙げられる。

前記有機物の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、低融点フッ素樹脂、ポリメタアクリル酸メチル（PMMA）、トリアセテートセルロース（TAC）、などが挙げられる。

これらの中でも、酸化分解が起こり易く、マスクとして優れた性質を持つ点から、PMMAが特に好ましい。

【0013】

前記被パターン形成体としては、活性種により酸化分解可能な有機薄膜を基板上に形成したものがより好ましい。

前記有機薄膜の材料としては、活性種により酸化分解可能であれば特に制限はなく、前記有機物の材料と同様である。

前記有機薄膜の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、5nm～300nmが好ましい。

前記有機薄膜は、例えばスピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、などにより形成することができる。

前記基板としては、その形状、構造、大きさ、材質等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記形状としては、情報記録媒体である場合には、円板状である。前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。また、前記材質としては、基板材料として公知のものの中から、適宜選択することができ、例えば、ニッケル、アルミニウム、ガラス、シリコン、石英、透明樹脂、などが挙げられる。これらの基板材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、透明性の点から、石英、ガラス、透明樹脂が好ましく、石英が特に好ましい。

前記基板は、適宜合成したものであってもよいし、市販品を使用してもよい。

前記基板の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、50μm以上が好ましく、100μm以上がより好ましい。前記基板の厚みが50μm未満であると、加工対象物とモールド構造体との密着時にモールド構造体側に撓みが発生し、
40

【0014】

ーモールド構造体ー

前記モールド構造体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば円板状の基板と、該基板の一方の表面に、該表面を基準として複数の凸部が配列されたことによって形成された凹凸部を有してなり、更に必要に応じてその他の構成を有してなる。

【0015】

前記モールド構造体の材料としては、透明性を有し、励起光を透過できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、石英、ガラス、及び透明樹
50

脂のいずれかの材料が好適である。前記励起光の波長は活性種供給源の種類に応じて適宜選択できるが、紫外線が好ましい。

前記透明樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、低融点フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、などが挙げられる。

前記モールド構造体としては、励起光の照射性の点から、励起光に対して30%以上の透過率を有することが好ましく、光透過性に優れた石英が特に好ましい。

なお、モールド構造体の凹凸部には、活性酸素の発生効率を高めるため光触媒層を形成してもよい。該光触媒層としては、例えば酸化チタン、酸化スズなどからなる層が挙げられる。

10

また、モールド構造体のパターン凸部と基板間で起こる酸化反応を抑制するため、パターン凸部又はパターン凸部壁面が励起光を透過しない金属、樹脂等で形成されていてもよい。

【0016】

－活性種供給源－

前記活性種供給源における活性種としては、活性酸素（スーパーオキシドアニオンラジカル、ヒドロキシルラジカル、過酸化水素、一重項酸素）などが挙げられる。

前記活性種供給源としては、例えば水（水分）、過酸化水素などが挙げられ、酸素、オゾン等を含んでいてもよいが、活性種となるヒドロキシルラジカルを生成しやすい点から過酸化水素が特に好ましい。

20

【0017】

－活性種供給源の付与－

前記活性種供給源は、被パターン形成体、及び表面に凹凸部を有するモールド構造体の少なくともいずれかに付与されるが、被パターン形成体側に付与することが特に好ましい。

前記活性種供給源の付与方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば塗布、浸漬、噴霧、などが挙げられる。前記付与方法としては、例えばスピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、などが挙げられる。

前記活性種供給源の付与量としては、モールド構造体の凹部に十分な量の活性種供給源を封入できれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

30

なお、予め活性種供給源を付与する側の表面を親水化処理しておくことが好ましい。該親水化処理としては、例えば界面活性剤の付与、UVオゾン処理による表面改質、などが挙げられる。

【0018】

<押圧工程>

前記押圧工程は、前記モールド構造体の凹凸部を前記被パターン形成体に押圧して、前記活性種供給源を前記モールド構造体の凹部に封入する工程である。

前記押圧の際の加圧力は、大きいほどパターン凸部と被パターン形成体との間の活性種供給源が排除され、凸部位置での活性種の酸化反応を軽減できるが、一方で加圧力が大きすぎると被パターン形成体を変形させる可能性があるため、0.1MPa～10MPaが好ましい。

40

【0019】

<酸化分解工程>

前記酸化分解工程は、前記モールド構造体及び前記被パターン形成体のいずれかを通して励起光を照射し、前記凹部に対応する被パターン形成体を酸化分解する工程である。

前記励起光としては、波長184.9nm及び253.7nmのいずれかを含む光源が好ましく、該光源としては、例えば低圧水銀ランプ、エキシマランプ、高圧水銀ランプなどが挙げられる。

前記励起光の照射量は、特に制限はなく、酸化反応の対象物、エッチング深さなどによって異なり適宜選定することができるが、例えば低圧水銀ランプを用いた場合には照射強

50

度 30 mW/cm^2 で $1\sim 30$ 分間程度が好ましい。

励起光を照射すると、活性種供給源から活性種が発生し、該活性種がモールド構造体の凹部位置の被パターン形成体を酸化分解する。そして、被パターン形成体とモールド構造体とを剥離すると、被パターン形成体表面に有機物パターンが形成される。

励起光は透明モールド構造体を通過させて照射するが、被パターン形成体に透明材料を用いた場合は被パターン形成体を通過させて照射してもよい。

【0020】

(基板加工方法、モールド構造体の複製方法、及びモールド構造体)

本発明の基板加工方法は、本発明の前記パターン形成方法を用いた基板加工方法であって、

基板表面に形成された有機薄膜のパターンをマスクにして、基板をエッチングするエッチング工程を少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明のモールド構造体の複製方法は、本発明の前記基板加工方法を用いたモールド構造体の複製方法である

本発明のモールド構造体は、本発明の前記モールド構造体の複製方法により複製される。

以下、本発明の基板加工方法の説明を通じて、本発明のモールド構造体及び本発明のモールド構造体の複製方法の詳細についても明らかにする。

【0021】

<エッチング工程>

前記エッチング工程は、基板表面に形成された有機薄膜のパターンをマスクにして、基板をエッチングする工程である。

前記エッチングとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ウェットエッチング及びドライエッチングのいずれであっても構わない。

前記ウェットエッチングとしては、例えばSiに対してKOH等の塩基性水溶液、SiO₂に対してHF等のフッ素系水溶液、金属に対して塩酸等の酸水溶液、などが挙げられる。

前記ドライエッチングとしては、例えばRIE、イオンミリング、などが挙げられる。ドライエッチングに用いるガスは前記基板の材質により適宜選択することができる。

前記エッチングにより、前記モールド構造体と同じ凹凸パターン（反転していない）を前記基板に形成することができる。

【0022】

<その他の工程>

前記エッチング工程におけるエッチング後の基板に残留する有機薄膜はアッシング又はオゾンクリーニングで洗浄し、除去することができる。

【0023】

ここで、本発明のモールド構造体の複製方法について図面を参照して説明する。

図2は、本発明のモールド構造体の複製方法の一例を示す工程図である。

まず、表面に有機薄膜を形成した基板1、又は表面に凹凸パターンを有するモールド構造体3に活性種供給源としての水又は過酸化水素を塗布する。塗布方法はスピコート法、ディップコート法、スプレーコート法などが挙げられる。なお、事前に水又は過酸化水素を塗布する側の表面を親水化処理することが好ましい。

次に、基板1とモールド構造体3を重ね合わせて加圧する。加圧力は大きいほどパターン凸部と基板間の水又は過酸化水素が排除されるため、凸部パターン位置での酸化反応を軽減できるが、一方で加圧力が大きすぎると基板及び有機薄膜を変形させる可能性があるため、加圧力は $0.1\text{ MPa}\sim 10\text{ MPa}$ が好ましい。

次に、モールド構造体3を通して励起光である紫外線を照射する。紫外線の照射量は酸化反応の対象物、エッチング深さによって異なるが、低圧水銀ランプを用いて照射強度 30 mW/cm^2 で $1\sim 30$ 分間程度が好ましい。

次に、紫外線を照射後、基板1とモールド構造体3を剥離する。この際、基板には有機

10

20

30

40

50

薄膜のパターン 4 a が形成されている。

この有機薄膜パターン 4 a が形成されていることは、例えば走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) により確認することができる。

次に、基板 1 をウェットエッチング又はドライエッチングで目的の深さまで加工する。

次に、エッチング後の基板に残留する有機薄膜をアッシング又はオゾンクリーニングで洗浄する。

以上により、前記モールド構造体 3 と同じ凹凸パターン (反転していない) を有する構造物 (モールド構造体) 10 を複製することができる。

【0024】

本発明のモールド構造体の複製方法により複製されたモールド構造体は、モールド構造体の製造 (複製)、磁気記録媒体等の各種情報記録媒体の製造などに好適に用いられる。

【0025】

以上、本発明のパターン形成方法及びモールド構造体の複製方法の一実施形態について詳細に説明したが、本発明は、前記実施の形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更しても差し支えない。

【実施例】

【0026】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0027】

(実施例 1)

<有機薄膜パターンの形成及びモールド構造体の複製>

—モールド構造体—

ハーフピッチ 600 nm、深さ 350 nm の LS パターンを表面に有する石英モールド構造体を用いた。

【0028】

—基板—

表面に厚み 200 nm の PMMA 薄膜を有する石英基板を用いた。

【0029】

—パターン形成及びモールド構造体の複製—

図 2 に示す工程により、パターン形成及びモールド構造体の複製を行った。

まず、基板の PMMA 薄膜上に水を滴下した。モールド構造体の凹凸部を基板の PMMA 薄膜に押し付け、0.1 MPa で加圧した。

次に、モールド構造体を通して、低圧水銀ランプで照射強度 30 mW/cm² で 3 分間紫外線を照射した。

次に、紫外線を照射した後、基板とモールド構造体を剥離した。この際、AFM (SPI 社製、SPI 4000/SPA-300HV) により観察したところ、図 3 に示すように、基板にはモールド構造体の凹部に対応した箇所の PMMA 薄膜が酸化分解により除去された PMMA 薄膜パターンが形成されていた。

次に、得られた PMMA 薄膜パターンをマスクとして、ドライエッチング (アッシングによる残膜除去後にフッ素系ガスによる RIE を行う処理) で目的の深さまで基板を加工した。

次に、エッチング後の基板に残留する PMMA 薄膜をアッシングで洗浄した。

以上により、前記モールド構造体と同じ凹凸パターン (反転していない) を有するモールド構造体を複製した。

【0030】

(実施例 2)

—パターン形成及びモールド構造体の複製—

実施例 1 と同様の手法により、活性種供給源として水の代わりに過酸化水素を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、低圧水銀ランプで照射強度 30 mW/cm² で 1 分間紫外

10

20

30

40

50

線を照射した。その結果、過酸化水素は水よりも酸化分解速度が速いため、エッチング時間を短縮しても、基板には、実施例 1 と同様のモールド構造体の凹部に対応した箇所の P M M A 薄膜が酸化分解により除去された P M M A 薄膜パターンが形成されていた。

次に、得られた P M M A 薄膜パターンをマスクとして、ドライエッチング（アッシングによる残膜除去後にフッ素系ガスによる R I E を行う処理）で目的の深さまで基板を加工した。

次に、エッチング後の基板に残留する P M M A 薄膜をアッシングで洗浄した。

以上により、前記モールド構造体と同じ凹凸パターン（反転していない）を有するモールド構造体を複製した。

【産業上の利用可能性】

10

【0031】

本発明のパターン形成方法、基板加工方法、及びモールド構造体の複製方法は、パターンを反転させることなくモールド構造体の複製を 1 回のインプリントで高精度に行え、欠陥の発生が少なく、微細パターンを効率よく形成することができるので、モールド構造体の複製に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】図 1 は、従来のナノインプリント法を説明するための工程図である。

【図 2】図 2 は、本発明のモールド構造体の複製方法の一例を示す工程図である。

【図 3】図 3 は、本発明によりパターン形成した P M M A 薄膜の A F M 像を示す図である。

20

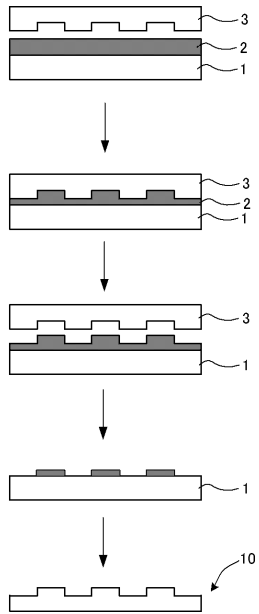
【符号の説明】

【0033】

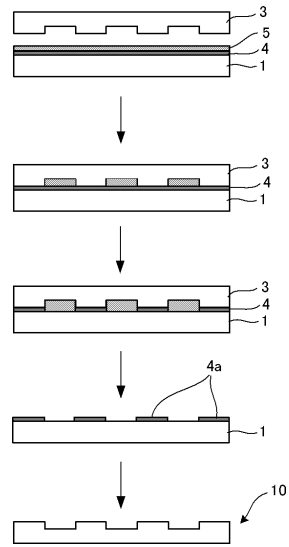
- | | |
|-----|----------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 樹脂層 |
| 3 | モールド構造体 |
| 4 | 有機薄膜 |
| 4 a | 有機薄膜パターン |
| 5 | 活性種供給源 |
| 1 0 | 構造物 |

30

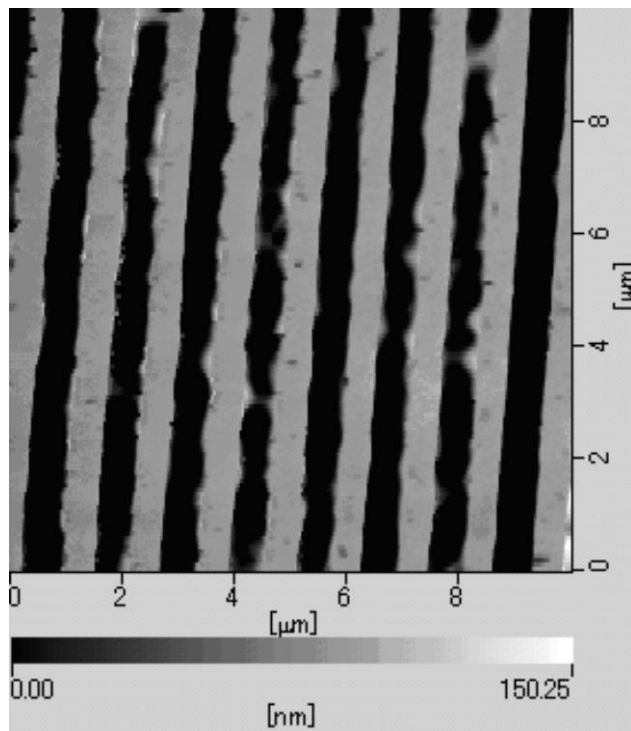
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 星 功介

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2008/0152835 (US, A1)
特開2007-144995 (JP, A)
特開2004-304097 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C	33/00-33/76
B29C	59/00-59/18
H01L	21/027