

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7359976号
(P7359976)

(45)発行日 令和5年10月11日(2023.10.11)

(24)登録日 令和5年10月2日(2023.10.2)

(51)国際特許分類 F I
B 2 9 C 59/02 (2006.01) B 2 9 C 59/02

請求項の数 14 (全34頁)

(21)出願番号	特願2022-575927(P2022-575927)	(73)特許権者	590000248
(86)(22)出願日	令和3年6月16日(2021.6.16)		コーニンクレッカ フィリップス エヌ
(65)公表番号	特表2023-529692(P2023-529692		ヴェ
	A)		Koninklijke Philips
(43)公表日	令和5年7月11日(2023.7.11)		N.V.
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/066172		オランダ国 5 6 5 6 アーヘー アイン
(87)国際公開番号	WO2021/259715		ドーフエン ハイテック キャンパス 5 2
(87)国際公開日	令和3年12月30日(2021.12.30)		High Tech Campus 5 2 ,
審査請求日	令和4年12月9日(2022.12.9)		5 6 5 6 AG Eindhoven, N
(31)優先権主張番号	20181625.3		etherlands
(32)優先日	令和2年6月23日(2020.6.23)	(74)代理人	100122769
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 笛田 秀仙
早期審査対象出願		(74)代理人	100163809
			弁理士 五十嵐 貴裕
		(74)代理人	100145654

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インプリント方法及びパターン層

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パターン化された層を製造する方法であって、
化合物の層が適用される表面を含む基板を提供するステップであって、前記化合物は、縮
合反応によって前記表面の表面基と反応する少なくとも1つの縮合可能な基と、プロトン
を受容するための塩基性基とを含む、ステップと、
重縮合可能な組成物の層を前記化合物の層上に適用するステップと、
前記組成物の層をパターン化されたスタンプでインプリンティングするステップと、
を有し、
インプリンティング中に前記組成物の重縮合が起こり、それによって前記パターン化され
た層が形成される、方法。

10

【請求項 2】

前記基板が、金属または半金属の層と、前記金属または半金属の層上に配置された酸化
物層とを有し、前記表面基が、前記酸化物層の表面に含まれるヒドロキシル基を含む、請
求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記提供するステップが、前記縮合反応を介して前記表面に前記化合物の層をグラフト
することを含み、オプションとして、前記グラフトすることが、前記表面上に前記化合物
を蒸着することを含み、または前記グラフトすることが、前記化合物を液体として前記表
面に塗布することを含み、前記化合物が、原液として、または溶媒中の溶液もしくは分散

20

として塗布される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記塩基性基がアミン基を含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記少なくとも1つの縮合可能な基がアルコキシシリル基を含み、それにより、前記化合物が酸素ケイ素結合を介して前記表面にグラフトされ、オプションとして、前記縮合可能な基が、前記アルコキシシリル基の同じケイ素に結合された2つまたは3つのアルコキシ基を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記化合物がリンカー部分を含み、前記リンカー部分が前記少なくとも1つの縮合可能な基を前記塩基性基と連結し、オプションとして、前記リンカー部分がアルキル鎖またはエーテル鎖であり、前記アルキル鎖またはエーテル鎖が、1~20個の炭素原子を有する、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項7】

前記化合物が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブタン-1-アミン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジメチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジメチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジエチル-3-(トリエチル)オキシシリル)プロピルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、5,5'-ビス(トリイソプロポキシシリル)-2,2'-ビピリジン、5,5'-ビス(トリメトキシシリル)-2,2'-ビピリジン、5,5'-ビス(トリエトキシシリル)-2,2'-ビピリジン、N,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アニリン、およびN-[3-(トリエトキシシリル)から選択される1つまたは複数である、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項8】

前記化合物の層が、10nm未満、好ましくは5nm未満の厚さを有する、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項9】

前記重縮合可能な組成物の層が、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランのうちの少なくとも1つの加水分解生成物を含み、オプションとして、前記重縮合可能な組成物の層が、前記トリアルコキシシランおよび前記テトラアルコキシシランの加水分解生成物を含み、前記テトラアルコキシシラン対前記トリアルコキシシランのモル比が1:1~0.45:0.55である、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記重縮合可能な組成物の層を前記化合物の層上に適用する前に、前記重縮合可能な組成物の層が、等量の脱イオン水と混合されて20°Cおよび1気圧で測定された場合に、4から7のpHを有する、請求項9に記載の方法。

40

【請求項11】

前記重縮合可能な組成物の層がナノ粒子を含み、オプションとして、前記ナノ粒子が、重縮合可能な表面基を含む遷移金属酸化物ナノ粒子である、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記重縮合可能な組成物の層がその上に適用される前記化合物の層が、更なる縮合反応によって前記重縮合可能な組成物の層と反応する表面基を含む更なる表面を有し、前記適用するステップおよび/またはインプリンティングするステップが、前記更なる縮合反応を介して前記更なる表面に前記重縮合可能な組成物の層をグラフトすることをさらに含む、

50

請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記インプリンティングするステップの後に、前記パターン化されたスタンプを除去するステップをさらに有し、オプションとして、70°C～400°Cの温度で前記パターン化されたスタンプを除去した後に前記パターン化された層を加熱するステップを有する、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

第1のコンポーネントおよび第2のコンポーネントを含むキットを使用するステップを有し、前記第1および第2のコンポーネントは前記キットにおいて互いに別々に供給され、前記第1のコンポーネントは前記化合物を含み、前記第2のコンポーネントは前記重縮合可能な組成物を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターンニングされた層を形成する方法に関する。

【0002】

本発明はさらに、パターンニングされた層に関する。

【0003】

さらに、本発明は、パターンニングされた層を有する光学素子、および、パターンニングされた層を有するエッチングマスクに関する。

20

【背景技術】

【0004】

基板コンフォーマルインプリンティングリソグラフィ (Substrate Conformal Imprint Lithography : SCIL) は、他のインプリンティングリソグラフィ技術と共通して、パターン化されたスタンプを用いて基板の表面に塗布された層をインプリンティングすることを含む。スタンプは、例えば、ポリジメチルシロキサン (PDMS) などのシリコーンゴムから作製することができる。層は、スタンプを用いたインプリンティング中に硬化または硬化されてもよい。十分な硬化が起こったとき、スタンプは除去され、基板上にパターン化された層が残る。

【0005】

UV硬化性およびゾルゲル組成物などの様々なタイプのインプリント組成物を使用することができる。インプリント可能媒体における使用のための硬化性化合物の適合性は、半導体基板などのキャリア上にパターンを形成した後のそのエッチング特性または持続的機能特性 (光学など) によって支配される。このため、アルコキシシラン由来のゾルおよびゾルゲルなどの無機ゾルおよびゾルゲル材料をベースとする組成物は、優れたエッチング耐性および選択性、優れた接着性、ならびにポリシロキサンネットワークに縮合されたときの良好な機械的および光学的特性のために、人気があることが証明されている。さらに、このような組成物は、10ナノメートル未満から数百ナノメートルまで、および約10マイクロメートルまでの範囲の寸法を有する形状を有するパターン化された層を製造するために使用されることができる。

30

【0006】

このような組成物において、ゾル (または溶液) は、例えば無機水酸化物および/またはアルコキシドの加水分解によって最初に形成される。ゾルは、その間に水および/またはアルコールが放出され得る縮合過程によって形成されたオリゴマーまたは直鎖状ポリマー種を含むことができる。インプリンティング組成物の製造中、またはインプリンティング中に、ゾルは、三次元ネットワークをもたらす更なる縮合過程によって反応してゾルゲルを形成する。例えば蒸発による、水および/またはアルコールを含む溶媒のネットワークからの除去は、(硬化した) 無機酸化物の形成をもたらす。このような小分子またはオリゴマーの水酸化物またはアルコキシド前駆体の加水分解および重縮合から形成されるゾルは、場合によってはコロイドとみなされ得る。用語「コロイド」は、固体または液体粒子が液体

40

50

媒体中に分散されている、固体液体混合物および/または液体液体混合物を指し得る。

【0007】

代替の湿式化学的経路は、分子前駆体の代わりに、遷移金属酸化物ナノ粒子分散液などのナノ粒子分散液を使用することである。このようなナノ粒子は、通常、0~1のpHを有する分散液またはゾル中で粒子上の正電荷によって安定化される。これらの系において、ナノ粒子はまた、遷移金属酸化物粒子の表面上の反応性化学基、例えば、-OH、-COOH、-NH₂、-SH基などの間の重縮合反応によって三次元網目構造を形成し、これらは、このような遷移金属酸化物ナノ粒子のための合成経路の残余物である。

【0008】

ゾルゲルおよびナノ粒子溶液/分散系インプリンティング組成物の両方について、縮合重合（重縮合）反応は、典型的には可逆反応であり、これは、浸透性スタンプによる組成物のインプリンティング中に平衡の重縮合側にシフトする。これは、縮合生成物の形成時に放出される、反応生成物の一部、例えば水またはアルコールがスタンプ材料への拡散/スタンプ材料を通る拡散によって、および蒸発によって、反応部位から運び去られ、それによって逆の（加水分解またはアルコール分解）反応が生じにくくなるからである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、インプリンティングリソグラフィにおけるこのような重縮合可能なインプリンティング組成物の適用は、必ずしも簡単ではない。重要な要件は、インプリント処理が大規模に広く適用可能であるために、インプリント処理が再現可能でなければならないことである。例えば、インプリンティング組成物は、標的基板上への容易な堆積を可能にするために適切な粘度を有さなければならず、インプリンティング組成物がスタンプでインプリンティングされるまで、適切な粘度を維持しなければならず、すなわち、重縮合可能なインプリンティング組成物は、スタンプ表面上の形状パターンを成形するのに十分に柔軟でなければならない。

【0010】

状態に応じて、液体からパターンを損傷することなくスタンプの除去が可能である硬化/固体ゲル層までのインプリンティング組成物とスタンプが接触している時間として定義されるインプリンティング時間は、数秒から12時間を超えて変動し得る。様々な要因がインプリント時間に影響を与える可能性があり、この要因は、例えば、ゾル中の凝縮の程度、組成物中の水分含有量、共溶媒の存在、周囲条件、例えば、基板上に組成物をコーティングする間の相対湿度、インプリント中の温度、インプリントされるべき下地材料の表面化学、（例えば、スピンコーティング、インクジェット、スプレーコーティング等によって）ゾルゲル層の適用からスタンプを層に適用するまでの限界時間、及び組成物のpHである（Marc A. Verschuuren, Substrate Conformal Co. Marc A. Verschuuren, Substrate Conformal Imprint lithography for Nanophotonics, 2010, University Utrecht, The Netherlandsを参照）。

【0011】

US 2018/178416 A1 は、複数のナノ形状が画定されたシリコンマスタを含むインプリント装置を開示している。

【0012】

EP 3 582 004 A1は、ゾルと、組成物のゲル化を促進するための添加剤とを含むゾルゲルインプリンティングインク組成物を開示する。

【0013】

EP 3 440 509 A1は、インプリントリソグラフィスタンプ、およびこのスタンプを作製および使用する方法を開示している。

【0014】

US 2007/212494 A1 は、接着プライマー層を利用するインプリントリソグラフィのための方法を開示している。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

US 2009/085255 A1は、フォトナノインプリントリソグラフィ法を開示している。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

本発明は、請求項により規定される。

【 0 0 1 7 】

一態様によれば、パターン化された層を提供する方法が提供され、該方法は、化合物の層が適用された表面を有する基板を提供するステップであって、前記化合物が、縮合反応によって前記表面の表面基と反応する少なくとも1つの縮合可能な基と、プロトンを受容するための塩基性基とを有する、ステップと、前記化合物の層上に重縮合可能なインプリント組成物の層を適用するステップと、前記インプリンティング組成物の層をパターン化されたスタンプでインプリントするステップと、を有し、インプリント中に前記インプリンティング組成物の重縮合が起こり、前記パターン化された層を形成する。

10

【 0 0 1 8 】

本発明は、重縮合可能なインプリンティング組成物を適用する前に基板の表面に塩基性基を有する化合物の層を適用することが、インプリンティング組成物の重縮合反応の予測可能性を改善するのを助けることができ、特に、パターン化されたスタンプを用いたインプリンティング中に基板の表面上の酸性部位がインプリンティング組成物のゲル化速度を過度に遅らせるリスクを低減することができるという認識に基づく。言い換えれば、化合物の層は、インプリンティング組成物の重縮合化学から、基板の表面化学、特に表面の酸性度または塩基性度を分離するのに役立ち得る。

20

【 0 0 1 9 】

化合物の層への重縮合可能なインプリンティング組成物のその後の適用に対する、表面への化合物の層の適用のタイミングは、特に限定的であることは見出されていない。例えば、重縮合可能なインプリント層は、適用された化合物の層の約30秒以内に、化合物の層上に積層される。他の試験において、重縮合可能なインプリンティング組成物は、化合物の層の表面への適用から数分、または16~24時間以内に、化合物の層に適用され、同様の結果が得られた。

【 0 0 2 0 】

化合物の塩基性基、言い換えればブレンステッド塩基性基は、基板の表面上の酸性部位を中和するのを助けることができる。したがって、化合物の層を介する酸性部位の中和は、例えば、重縮合可能なインプリンティング組成物の層がそれに適用される前に基板の表面上に化合物の層が存在しないシナリオよりもより短いインプリンティング時間内にインプリンティング層を形成することを可能にし得る。さらに、化合物の層の塩基性基は、より速い重縮合/硬化挙動を達成するために、重縮合可能なインプリンティング層のpHを増加させ、例えば、塩基性化するための追加の塩基性部位を提供し得る。

30

【 0 0 2 1 】

インプリンティング時間は、液体からパターンを損傷することなくスタンプを除去することができる硬化ゲル層までのインプリンティング組成物とスタンプが接触する時間として定義される。

40

【 0 0 2 2 】

化合物の層は、好ましくは、重縮合性インプリンティング組成物の層の適用前に、基板の表面に接合される。この接合は、表面の表面基と化合物の縮合可能な基との間の縮合反応を介して達成される。

【 0 0 2 3 】

表面基は、例えば、表面ヒドロキシル基および/または表面カルボキシル基であってもよい。

【 0 0 2 4 】

基板は例えば、金属層、半金属層、ガラス層およびポリマー層のうちの少なくとも1つを含んでもよい。

50

【 0 0 2 5 】

基板がガラス層を含む場合、このガラスは、ホウケイ酸塩、アルミノケイ酸塩および/またはランタニド系ガラスを含むか、またはそれらからなり得る。このような例では、ガラス層の表面が表面ヒドロキシル基を含むことができる。そのような表面ヒドロキシル基は、化合物の縮合可能な基と反応する表面基に含まれるか、またはそれを画定する。

【 0 0 2 6 】

基板がポリマー層を含む場合、このポリマーは、環状オレフィンコポリマー (COC)、ポリ (メチルメタクリレート) (PMMA)、および/またはポリカーボネート (PC) を含むか、またはそれらからなり得る。他の適切なポリマーも考慮することができる。

【 0 0 2 7 】

そのような例では、ポリマー層の表面がヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を含むことができる

。そのような表面ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基は、化合物の縮合可能な基と反応する表面基に含まれるか、またはそれを定義する。

【 0 0 2 8 】

ポリマー層の表面は、そのような表面基がポリマー層の表面に提供されるために、例えばオゾンまたはプラズマ処理によって化学的に変更されてもよい。

【 0 0 2 9 】

基板が金属または半金属層を含む例では、酸化物層を金属または半金属層上に配置することができる。このような例では、表面基は、酸化物層の表面のヒドロキシル基を含む。

【 0 0 3 0 】

基板は、例えば、その上に配置された酸化クロム層、例えば自然に形成された酸化クロム層を有するクロム層を含むことができ、ヒドロキシル基は、酸化クロム層の表面に含まれる。代替の非限定的な実施例では、基板は、その上に配置された酸化アルミニウム層を有するアルミニウム層を含み、ヒドロキシル基は酸化アルミニウム層の表面に含まれる。酸化アルミニウムおよび酸化クロム層の酸性部位は、重縮合可能なインプリンティング組成物を使用してその上にパターン形成された層を形成することに関して、特に困難を呈し得る。しかし、重縮合可能なインプリンティング組成物を適用する前に化合物の層をそのような表面に適用することによって、そのような酸性部位によるインプリンティング組成物の重縮合の阻害は、そのような基板の表面上の酸性部位にもかかわらず、より短いインプリンティング時間を達成するように、緩和され得る。

【 0 0 3 1 】

基板は、シリコン層またはガリウムヒ素層を含むことができる。シリコン層の場合、シリコン層の上にシリコン酸化物層またはアルミニウム酸化物層を配置することができる。ヒドロキシル基は、酸化シリコンまたは酸化アルミニウム層の表面に含まれていてもよい。ガリウムヒ素層の場合、ガリウムヒ素上に酸化ヒ素層が配置されてもよく、ヒドロキシル基は酸化ヒ素層の表面に含まれる。ガリウムヒ素層はまた、パターン化された層を形成することに関して難しさを呈し、これは、インプリント組成物の重縮合を中断させる層の表面または表面に近接した、ヒ酸、 H_3AsO_4 に起因すると考えられる。化合物の層は、この例では、酸性プロトンを受容するのに役立つ塩基性基によって、ヒ酸の影響を緩和するのに役立つ。このようにして、基板のガリウムヒ素表面層に関連する固有の酸性度にもかかわらず、より短いインプリント時間が観察され得る。

【 0 0 3 2 】

化合物の層は、10nm未満、好ましくは5nm未満の厚さを有し得る。例えば、化合物の層は、1nm ~ 5nmの厚さを有し得る。化合物の層のこの厚さは、基板の酸生成基を補うためのプロトン結合部位を提供する点で助けとなり得る。さらに、化合物の層の塩基性基は、特定の例では、重縮合可能なインプリンティング層のpHを増加させるために、例えば、より速い重縮合/硬化挙動を達成するために、さらなる塩基性部位を提供し得る。このような比較的薄い層はまた、化合物の層の上のインプリンティング層へのインプリンティングパターンの転写に対するグラフト層の影響を最小限にするのを助けることができる。

10

20

30

40

50

【0033】

重縮合性インプリンティング組成物の層は例えば、20nm～1μmの厚さを有し得る。

【0034】

グラフト層は、好ましくは、パターン化されたスタンプによってパターン化されず、むしろ、パターン化された層に対してインプリンティングされない下層を画定する。

【0035】

化合物の塩基性基は、アミン基を含んでもよい。アミン基は、第一級、第二級または第三級アミン基であってよい。好ましくは、塩基性基は第一級アミン基、 $-NH_2$ である。

【0036】

少なくとも1つの縮合可能な基は、アルコキシシリル基を含むことができ、それによって、化合物は、酸素シリコン結合を介して表面にグラフト（接合）される。さらに、基板表面または適用された化合物の層への縮合によるインプリント組成物層への化学結合は、自由反応性基を介して、例えば、化合物の1分子当たり2つ以上の縮合性基を介して、提供されることができる。

10

【0037】

縮合性基は、好ましくは、アルコキシシリル基の同じケイ素に結合した2個または3個のアルコキシ基を含む。この例では、化合物は、ケイ素原子を介して基板の表面に接合されてもよく、ケイ素原子はその後、さらなる縮合反応を介して、重縮合可能なインプリンティング組成物に接合されてもよい。

【0038】

化合物はリンカー部分（linker moiety）を含むことができ、リンカー部分は、塩基性基と少なくとも1つの縮合可能な基をリンキングし、言い換えれば、共有結合する。リンカー部分は、例えば、アルキルまたはエーテル鎖、例えば、1～20個の炭素原子を有するアルキルまたはエーテル鎖であり得る。

20

【0039】

化合物は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N-メチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブタン-1-アミン、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ブタン-1-アミン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジメチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジメチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジエチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジエチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミンです。ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、5,5'-ビス(トリスプロポキシシリル)-2,2'-ピピリジン、5,5'-ビス(トリメトキシシリル)-2,2'-ピピリジン、5,5'-ビス(トリエトキシシリル)-2,2'-ピピリジン、N,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アニリンおよびN-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アニリンから選択される1種以上の化合物であることができる。

30

40

【0040】

基板の表面への化合物の層の接合は、表面上への化合物の蒸着を含んでもよい。あるいは、接合は、化合物を、液体として、例えば純液体として、または溶媒中に溶解および/または分散させて、表面に適用することを含んでもよい。後者の場合、接合は、表面への液体の適用に続いて、溶媒を蒸発させることを含んでもよい。

【0041】

重縮合可能なインプリンティング組成物層は、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランの少なくとも1つの加水分解生成物を含んでもよい。例えば、重縮合性のイン

50

プリンティング組成物の層は、トリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの加水分解生成物を含み、テトラアルコキシシランとトリアルコキシシランとのモル比は、1:1 ~ 0.45:0.55である。上記の比率のアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの組み合わせを使用すると、最終的にゲル中での望ましい架橋度が達成されることが見出された。

【0042】

テトラアルコキシシランは例えば、テトラメトキシオルトシリケートおよびテトラエトキシオルトシリケートから選択することができ、トリアルコキシシランは、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランから選択される。

【0043】

代替的に又は追加的に、重縮合可能なインプリンティング組成物の層は、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びハフニウムアルコキシドの少なくとも1つの加水分解生成物を含むことができる。このような金属アルコキシド由来のゾルゲル系を用いて、特にゾルが、化合物の層上に、例えば化合物のグラフト層上にインプリントされる場合、比較的短いインプリント時間で、高品質のパターン層を得ることができる。

【0044】

一実施形態では、重縮合性のインプリント組成物の層を化合物の層に適用する前に、ゾルは、等量の脱イオン水と混合されて20°Cおよび1気圧で測定される場合に、4~7のpHを有する。

【0045】

重縮合性インプリンティング組成物のpHをこのpHに調整することによって、組成物は、インプリンティングに適した組成物の層を形成するための適切な特性、例えば粘度を有し得る。このpHはまた、例えば、この方法を用いて測定される、7より大きいpHを有する組成物に対して、組成物の貯蔵寿命を延長することが見出されている。

【0046】

非限定的な実施形態では、重縮合可能なインプリンティング組成物は、15°C~120°Cのインプリンティング温度でインプリンティング中に組成物のゲル化を促進するための添加剤を含み、この添加剤は、プロトン酸とプロトン受容塩基との可逆的な反応生成物であり、この酸の蒸気圧はインプリンティング温度でこの塩基の蒸気圧よりも高く、それによって、インプリンティング中に組成物の塩基性を可能にする。インプリンティング中のこのpH調整は、重縮合可能なインプリンティング組成物の貯蔵寿命が化合物の層上へのその適用前に損なわれるのを回避しながら、硬化時間を短縮するのを助けることができる。

【0047】

重縮合可能なインプリンティング組成物の層は、ナノ粒子、例えば遷移金属酸化物粒子を含むことができる。ナノ粒子は例えば、重縮合可能な表面基を含んでもよい。

【0048】

このようなナノ粒子分散系インプリンティング組成物では、基板の表面に塗布する前の分散液、すなわちこの場合の重縮合可能なインプリンティング組成物のpHは、等量の脱イオン水と混合して20°Cおよび1気圧で測定した場合、3未満であり得る。これは、インプリンティング中のナノ粒子分散液の制御された重縮合を提供するのを助けることができ、一方、分散液のpHが化合物および基板の層と適合することを確実にする。

【0049】

重縮合可能なインプリンティング組成物の層が適用される化合物の層の表面は、さらなる縮合反応によって重縮合可能なインプリンティング組成物の層と反応するアルコキシ基および/または水酸化物基などの表面基を有することができる。この実施形態では、適用および/またはインプリントは、重縮合可能なインプリント組成物の層を、それ自体がさらなる縮合反応を介して表面に接合され得る化合物の層に接合することをさらに含む。これは、グラフト層を介したパターン化された層の基板への接着を促進することができる。

【0050】

本方法は、インプリント後にパターン化されたスタンプを除去することをさらに含むこと

10

20

30

40

50

ができる。パターン化された層は、例えば、パターン化されたスタンプの除去後に加熱されてもよい。この加熱ステップは、例えば、70 °Cと400 °Cとの間の温度で実施することができる。この追加の加熱ステップは、パターン化層のさらなる硬化および/または緻密化を実施することができ、その間にさらなる重縮合反応が起こり得、および/または揮発性成分、例えばアルコールおよび水がパターン化層から蒸発され得る。

【0051】

別の態様によれば、上記で定義された方法において使用するためのキットが提供される。このキットは、化合物を含む第1のコンポーネントと、重縮合可能なインプリント組成物を含む第2のコンポーネントとを含み、第1のコンポーネントおよび第2のコンポーネントは、キット中で互いに別々に供給される。キットの使用は、最初に、第1のコンポーネントを用いて化合物の層、例えばグラフト層を形成し、続いて重縮合性インプリンティング組成物をこの層に適用し、パターン化されたスタンプでこの組成物をインプリンティングすることを含み得る。第1および第2のコンポーネントを互いに分離した状態に保つことによって、化合物の塩基性基がインプリント組成物の早すぎる重縮合を引き起こすことを防止することができる。

10

【0052】

一実施形態では、キットはまた、基板を含む。

【0053】

第1のコンポーネントは、例えば、その上に化合物の層が(予め)適用された(例えば接合された)基板を含み得る。したがって、そのようなキットの使用は、重縮合可能なインプリンティング組成物を、適用された、例えば接合された化合物の層に適用すること、およびパターン化されたスタンプで組成物をインプリンティングすることを含み得る。

20

【0054】

さらに別の態様によれば、上で定義された方法から得ることができるパターン化された層が提供される。

【0055】

さらに別の態様によれば、上述の方法から得られるアセンブリが提供される。

【0056】

アセンブリは、上述のように、基板、基板の表面に接合された塩基性基を有する化合物の層、および重縮合パターン化層を含むことができる。

30

【0057】

グラフト層およびパターン化層は、互いに組成的に異なっていてもよい。代替的に又は追加的に、重縮合パターン化層は、グラフト層と比較して異なる、例えばより高い密度を有することができる。

【0058】

さらに別の態様によれば、上述のパターン化された層またはアセンブリを含む光学素子が提供される。光学素子は、例えば、レンズ、光散乱素子、光散乱素子の装置、コリメータ、インカップリング素子、導波路、リング共振器などの光学デバイス、波長フィルタ、または振幅修正器であってもよい。

40

【0059】

さらなる態様によれば、上述のパターン化された層またはアセンブリを含むエッチングマスクが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0060】

実施形態は、添付の図面を参照して、非限定的な例として、より詳細に説明される。

【図1】一実施例による方法のフローチャート。

【図2A】一実施例による、パターン化された層を形成する方法の第1の部分を概略的に示す図。

【図2B】図2Aに示す方法の第1の部分から続く、方法の第2の部分を概略的に示す図。

50

【図3】別の例によるインプリンティング層を形成する方法の一部を概略的に示す図。

【0061】

【図4】別の例によるインプリンティング層を形成する方法の一部を概略的に示す図。

【発明を実施するための形態】

【0062】

本発明は、図面を参照して説明される。

【0063】

詳細な説明および特定の例は、装置、システムおよび方法の例示的な実施形態を示しているが、例示のみを目的としたものであり、本発明の範囲を限定することを意図したものであることを理解されたい。本発明の装置、システム及び方法のこれら及び他の特徴、態様及び利点は、以下の説明、添付の特許請求の範囲及び添付の図面からより良く理解されるであろう。図面は単に概略的なものであり、一定の縮尺で描かれていないことを理解されたい。また、別段の記載がない限り、同じ参照番号は、同じまたは同様の部分を示すために図全体を通して使用されることを理解されたい。

10

【0064】

本開示は、パターン化された表面、典型的には μm および/または nm 寸法の特徴のパターンを担持する表面を有するスタンプをインプリント組成物と接触させる、基板コンフォーマルインプリントリソグラフィ（SCIL）などのインプリント技術を介してパターン化された層を形成することに関する。特徴は、 5nm までの寸法を有し得るが、特徴の寸法は、典型的には 50nm ～ 500nm であり得る。

20

【0065】

このようなパターン層を提供する方法が提供される。この方法は、化合物が適用される表面を有する基板を提供することを含む。化合物は、縮合反応によって基板の表面上の表面基と反応する少なくとも1つの縮合可能な基を有する。この化合物はまた、プロトンを受容するための塩基性基を有する。重縮合可能なインプリンティング組成物の層が、化合物の層上に適用される。インプリンティング組成物の層は、パターン化されたスタンプでインプリンティングされる。インプリンティング中、インプリンティング組成物の重縮合は、パターン化層の形成をもたらす。さらに、本方法で使用するためのキット、およびパターン化された層自体、ならびに、それぞれがパターン化された層を含む光学素子およびエッチングマスクが提供される。

30

【0066】

インプリント組成物、例えば、無機架橋系インプリントレジスト、例えば、ゾルゲル系および/またはナノ粒子分散系レジスト組成物の重縮合は、より酸性の状態でよりゆっくりと進行し得る。このような重縮合可能なインプリンティング組成物が比較的低い pH で供給および/または貯蔵される傾向があるのは、部分的にはこの理由のためである。

【0067】

しかしながら、このように重縮合を不利にすることは、パターン形成された層を形成することが望まれる場合、欠点を有し得る。特に、重縮合性インプリンティング組成物が直接適用される基板の表面上の酸性部位の存在は、インプリンティング中のインプリンティング組成物の重縮合を遅延させうる。そのような効果は、酸化物表面層がそのような酸性部位を有する、アルミニウムおよびクロム基板などの特定の基板に対して、パターン化された層の形成を非常に遅くすることが見出されている。さらに、その表面がそのような酸性部位を含む基板のために配合された重縮合可能なインプリンティング組成物は、比較的少ない酸性部位を有する表面に貯蔵または適用された場合、不必要に急速な重縮合を受け得る。後者の場合、密度、屈折率、多孔度などの、得られるパターン化層の特性が損なわれることがある。

40

【0068】

これらの問題に対する1つの潜在的な解決策は、例えば、スパッタ堆積、低圧化学蒸着（LP-CVD）またはプラズマ化学蒸着（PE-CVD）法によって、酸化ケイ素または窒化ケイ素（ SiN_x ）層を基板の表面上に適用することである。これらの方法は、比較的密接された層

50

を生成し、このことは、基板の表面上の任意の酸発生部位が酸化ケイ素または窒化ケイ素層によってアクセス不能にされ得ることを意味する。問題は、これらの方法が高真空装置を必要とし、典型的には比較的高い温度を必要とすることである。例えば、PE-CVDは200°C以上の温度を必要とすることがあり、LP-CVDは650°C以上の温度を必要とすることがある。そのような温度は、そのような技術の適用可能性を、下にある基板層および装置の比較的限定された選択に制限する可能性があり、これらの方法はコストがかかる。

【0069】

代替的な解決策は、酸化ケイ素ゾルゲル層を適用すること、言い換えれば、湿式化学法を用いることである。例えば200°C以下の温度での中程度の加熱工程の後、後に適用されるインプリント層のための比較的良好な接着特性を有する層を形成することができる。問題は、基板の表面上の酸発生部位が後に適用されるインプリント組成物の化学的性質を改変するために依然として利用可能であるように、そのような中間層が閉じられないことである。

10

【0070】

本発明は、重縮合可能なインプリンティング組成物の適用前に基板の表面に塩基性基を有する化合物の層を適用することが、インプリンティング組成物の重縮合反応の予測可能性を改善し得るという認識に基づく。特に、基板の表面上の酸性部位が、パターン化されたスタンプを用いたインプリント中にインプリント組成物の重縮合速度を過度に遅らせる危険性を低減することができる。言い換えれば、化合物の層は、インプリンティング組成物の重縮合化学特性から、基板の表面化学特性、特に表面の酸性度または塩基性を分離するのに役立つ。

20

【0071】

塩基性基、言い換えればブレンステッド塩基性基は、基板の表面上の酸性部位を中和するのに助けることができる。したがって、化合物の層を介した酸性部位の中和は、例えば、重縮合可能なインプリンティング組成物の層がそれに適用される前に基板の表面上に化合物の層が存在しないシナリオよりもより短いインプリンティング時間内にインプリンティング層を形成することを可能にし得る。さらに、化合物の層の塩基性基は、より速い重縮合/硬化挙動を達成するために、重縮合可能なインプリンティング層のpHを増加させ、例えば塩基性化するための追加の塩基性部位を提供し得る。

【0072】

したがって、化合物の塩基性基は、基板の表面上に存在し得る酸発生基の制御された補償を提供し得る。

30

【0073】

さらに、化合物は、比較的低い温度、好ましくは100°C未満で、基板の表面に直接適用されることができる。

【0074】

一実施形態では、化合物の層は、重縮合性インプリント組成物をグラフト層の上に適用する前に、基板の表面に接合(グラフト)される。表面への化合物のグラフトに続いて、グラフト層は、主に無機質であることができ、したがって、その後グラフト層の上に適用される重縮合可能なインプリンティング組成物層、例えば、ゾルゲルまたはナノ粒子ベースのインプリンティング組成物の層と相性が良い。

40

【0075】

そのような重縮合可能なインプリンティング組成物の層は、典型的には、200°Cを超えるアニーリング温度を必要とし、および/または、熱、水分および高波長光(例えばUV光)の光束に対して安定性が必要とされる機能材料として使用される。グラフト層は、これらの条件下で分解しないか、または最小限にしか分解しない。あるいは、グラフト層を反応させた後、吸収のない安定した無機材料を形成し、基板とパターン化された層との間に良好な接着性を持たせることができる。

【0076】

図1および図2Aを参照すると、方法1は、基板10を提供する工程2を含む。基板10は、表

50

面基を有する表面11を有する。一実施形態では、基板10は、金属層、半金属層、ポリマー層またはガラス層を含む。

【0077】

基板10の表面基は、化合物の縮合性基と反応する。これは、化合物の層が基板10の表面11にグラフト（接合）されることを可能にする。

【0078】

表面基は例えば、表面ヒドロキシル基および/または表面カルボキシル基であってもよい。

【0079】

基板10がガラス層を含む場合、このガラスは、ホウケイ酸塩ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、および/またはランタニド系ガラスを含むか、またはそれらからなってもよい。このような例では、ガラス層の表面11が表面ヒドロキシル基を含むことができる。そのような表面ヒドロキシル基は、化合物の縮合可能な基と反応する表面基に含まれるか、またはそれを画定する。

10

【0080】

基板がポリマー層を含む場合、このポリマーは、環状オレフィンコポリマー（COC）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、および/またはポリカーボネート（PC）を含むか、またはそれらからなり得る。他の適切なポリマーも考慮することができる。そのような例では、ポリマー層の表面11は、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を含むことができる。そのような表面ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基は、化合物の縮合可能な基と反応する表面基に含まれるか、またはそれを定義する。

20

【0081】

ポリマー層の表面は、そのような表面基がポリマー層の表面に提供されるために、例えばオゾンまたはプラズマ処理によって化学的に変更されてもよい。

【0082】

特に、金属層または半金属層を含む基板10の場合、基板は、金属層または半金属層上に配置された酸化物層をさらに含むことができる。酸化物層の表面11には、ヒドロキシル基が含まれていることができる。

【0083】

本明細書で使用するとき、用語「金属層」は、単一の金属で形成された層と、金属合金、言い換えれば2つ以上の異なる元素の金属合金で形成された層の両方を指す。

30

【0084】

非限定的な実施例では、基板10がその上に配置された酸化クロム層を有するクロム層を含む。この例では、ヒドロキシル基が酸化クロム層の表面11に含まれる。

【0085】

別の例では、基板10がその上に配置された酸化アルミニウム層を有するアルミニウム層を含む。この例では、ヒドロキシル基が酸化アルミニウム層の表面11に含まれる。

【0086】

酸化アルミニウム層および酸化クロム層の酸性部位は、重縮合可能なインプリンティング組成物を使用してその上にパターン形成された層を形成することに関して、特に困難を呈し得る。しかし、重縮合可能なインプリンティング組成物を適用する前に、例えばグラフトすることによって、そのような表面に化合物の層を適用することによって、そのような酸性部位によるインプリンティング組成物の重縮合の阻害を緩和することができ、例えば、そのような基板10の表面11上の酸性部位にもかかわらず、より短いインプリンティング時間を達成することができ、

40

【0087】

本明細書で使用するとき、用語「半金属層」は、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、及びテルルなどの単一の半金属から形成される層と、これらの半金属元素の2つ以上から形成される層の両方を指す。

【0088】

50

非限定的な実施例では、基板10は、その上に配置された酸化シリコン層または酸化アルミニウム層を有するシリコン層を含む。したがって、ヒドロキシル基が、酸化ケイ素層または酸化アルミニウム層の表面11に含まれる。

【0089】

酸化シリコン層の場合、酸化シリコン層は、シリコン層上に形成される自然酸化物層であってもよい。

【0090】

シリコン層上の酸化アルミニウム層の場合、この酸化アルミニウム層は、シリコン層上への酸化アルミニウム層のスパッタ堆積などの任意の適切な方法でシリコン層上に形成され得る。

【0091】

別の例では、基板10がその上に配置された酸化ヒ素層を有するガリウムヒ素層を含む。この場合、ヒドロキシル基が酸化ヒ素層の表面11に含まれる。

【0092】

また、ガリウムヒ素層は、パターン形成された層を形成することに関しても難点があり、これは、層の表面11において、またはその近くにおいて、インプリント組成物の重縮合を中断させるヒ酸、 H_3AsO_4 に起因すると考えられる。化合物の層は、この例では酸性プロトンを受容するのに役立つ塩基性基によって、ヒ酸の影響を緩和するのに役立つ。このようにして、基板10のガリウムヒ素の表面層に関連する固有の酸性度にもかかわらず、より短いインプリント時間が観察され得る。

【0093】

パターン化されたスタンプのエラストマー特性は、湾曲および/または輪郭形成された表面11への、比較的小さい(nmまたは μm)寸法を有する特徴を伴うパターンの転写を可能にし得るので、表面11は湾曲および/または輪郭形成され得る。このインプリントリソグラフィ技術はさらに、例えば数百平方センチメートルのオーダーの比較的大きな面積を有する表面11のパターニングを可能にする。

【0094】

縮合反応によって表面基と反応する1つ以上の縮合可能な基と、プロトンを受容するための塩基性基とを含む化合物が提供される。塩基性基は、プロトン受容体として作用することができる任意の適切な塩基性基であってよい。特に、塩基性基は、基板10の表面11上又はその近くに存在するプロトンと反応することができる。

【0095】

一実施形態では、塩基性基が第一級、第二級または第三級アミン基などのアミン基である。好ましくは、塩基性基が第一級アミン基、 $-NH_2$ である。

【0096】

少なくともいくつかの表面基、例えば表面ヒドロキシル基は、例えば、プロトン化されていてもよい。言い換えれば、そのようなプロトン化された表面ヒドロキシル基の酸素は、2つのプロトンに結合しているため、正電荷を有し得る。塩基性基の塩基性度は、正に帯電したヒドロキシル基がこの塩基性基によって脱プロトン化され得るようなものであり得る。このようにして、塩基性基は、基板10の表面11上の酸性部位を中和することができ、それによって、存在する場合、インプリンティング組成物層の重縮合に対するそのような酸性部位の影響を最小限にするのを助けることができる(以下に詳細に説明される)。

【0097】

塩基性基は、基板10の酸性部位を補うか、または過剰に補う塩基性を有する可能性がある。基板の単位面積当たりの塩基性基の総量は、層の厚さによっても影響され得る。したがって、総補償ポテンシャルは、基板の単位面積当たりの塩基性基の絶対量に関連し得る。

【0098】

化合物の縮合可能な基は、基板10の表面11の表面基との縮合反応を介して反応することができる。この点に関して、方法1は、この縮合反応を介して表面11に化合物の層3をグラフトすることをさらに含む。

10

20

30

40

50

【0099】

そのような縮合可能な基および上記の塩基性基の1つまたは複数を有する多数の適切な化合物が知られている。例えば、縮合可能な基を塩基性基と連結するリンカー部分を含む化合物が知られている。リンカー部分は例えば、アルキル鎖またはエーテル鎖を含むか、またはそれからなり得る。アルキル鎖またはエーテル鎖は、例えば、2~20個の炭素原子を有し得る。

【0100】

縮合可能な基は例えば、アルコキシシリル基を含むことができる。そのような例では、化合物が酸素ケイ素結合を介して表面にグラフトされる。他の適切な縮合可能な基は、代わりにまたは加えて、縮合反応が基板10の表面11にグラフトされた塩基性基と共に化合物

10

【0101】

縮合性基がアルコキシシリル基を含む場合、化合物は、例えば、アルコキシシリル基の同じケイ素に結合した2個または好ましくは3個のアルコキシ基を含むことができる。この例では、化合物は、本明細書において以下でさらに詳細に説明するように、さらなる縮合反応を介して、重縮合可能なインプリンティング組成物に後でグラフトされることができるケイ素原子を介して、基板10の表面11にグラフトされることができる。

【0102】

縮合性基がこのようなアルコキシシリル基を含む場合、グラフト層は、有機修飾された酸化ケイ素層とみなすことができる。このような層を基板10の表面11にグラフトすることは、前述のように、湿式化学的に実施することができる。得られる酸化ケイ素タイプの層は、表面基、例えば、表面ヒドロキシル基への強力な化学結合を形成し得る。グラフト層は化学的に多孔性、例えば、透水性であってもよく、したがって、重縮合可能なインプリンティング組成物層中のpHに対する最終的な効果は、不動態化された酸生成表面ヒドロキシル基とグラフト層からの塩基性基との合計となるだろう。

20

【0103】

化合物は一般に、X-Y-Zであり、Xは塩基性基、例えば、アミンである)によって定義することができ、Yはリンカー部分、例えば、鎖中にエーテル基を有するか又は有さない、2~20個の炭素原子を有するアルキル鎖であり、Zは縮合可能な基、例えば、アルコキシシリル基、例えば、同じケイ素原子に結合した2個又は好ましくは3個のアルコキシ基を含むアルコキシシリル基である。

30

【0104】

この化合物の比較的単純な例は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) であり、これは、ケイ素原子当たり1個の塩基、-NH₂基を有する。APTESの場合、塩基性基Xは-NH₂であり、リンカー部分Yは-CH₂ CH₂ CH₂-、すなわちC₃アルキル鎖であり、縮合性基Zは-Si(OEt)₃である。

【0105】

より一般的には、化合物は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES)、N-メチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N-メチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブタン-1-アミン、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ブタン-1-アミンのいずれか。[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジメチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジメチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジエチル-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ジエチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミンです。ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、5,5'-ビス(トリイソプロポキシシリル)-2,2'-ビピリジン、5,5'-ビス(トリメトキシシリル)-2,2'-ビピリジン、5,5'-ビス(トリエトキシシリル)-2,2'-ビピリジン

40

50

、N,N-ビス〔(ジフェニルホスフィノ)メチル〕-3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、N,N-ビス〔(ジフェニルホスフィノ)メチル〕-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アニリンおよびN-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アニリンから選択される1つまたは複数を含むか、1つまたは複数から成る。

【0106】

図2Aは、2段階グラフトプロセスを示す。3Aでは、化合物が層15Aとして基板10の表面11に適用される。3Bにおいて、縮合可能な基は表面11上の基と反応し、それにより、化合物15Bの層を表面11にグラフトする。図2Aにおいて、(ハッチングされた)グラフト層15Bは、表面11にまだグラフトされていない(ハッチングされていない)適用された層15Aと区別される。

10

【0107】

グラフト層15B中の縮合性基は、例えば、ある程度互いに反応して、化合物の架橋グラフト層15Bを提供することができる。

【0108】

化合物の層15Aは、任意の適切な方法で、基板10の表面11に3Aを適用することができる。層15Aは、例えば、表面11上に、例えばスピンコーティング、インクジェット、スプレーコーティングなどによって、純粋な液体として表面11に塗布されることができる。

【0109】

あるいは、化合物を適切な溶媒に溶解または分散させ、例えばスピンコーティング、インクジェット、スプレーコーティングなどによって、化合物の溶液または分散液を表面11に塗布することができる(3A)。そのような例では、溶媒は、塗布3Aの間および/またはその後蒸発させることができる。

20

【0110】

他の例では、化合物の沸点および蒸気圧に応じて、化合物は化合物の蒸着を介して表面11に適用(3A)されてもよい。

【0111】

非限定的な実施例では、基板10の表面11は、新たに洗浄され、活性化され、デシケータ内に配置されてもよい。適切に低い沸点/高い蒸気圧を有する化合物、例えばAPTESの或る量(例えば数滴)を同じボリューム内に配置することができ、室温で1時間以上、圧力を~0.1 mBar未満に下げることができる。ペントに続いて、表面11は、例えば、APTESの場合、表面-O-Si結合を介して共有結合された化合物の単層、または半単層を有し得る。

30

【0112】

図2Aでは適用段階3Aおよびグラフト段階3Bが区別可能な段階として示されているが、適用段階3Aおよびグラフト段階3Bは例えば、同時であってもよい。言い換えれば、化合物の層15Aが表面11に適用されている間に縮合反応が起こり得る。代替的に又は追加的に、グラフト反応(3B)は、重縮合可能なインプリンティング組成物を化合物の層の表面に適用した後に継続してもよい。

【0113】

例えば、30~100°Cの範囲の高温を使用して、層15Aの化合物と表面11上の表面基、例えばヒドロキシル基との間の縮合反応を助けることができる。化合物の塩基性基は、グラフト層15BのpHを上昇させ、それによって縮合反応を促進するのを助けることができる。

40

【0114】

グラフト化3は、特定の例では、縮合速度を制御するために100°C未満の温度で実施され、それによって、特にグラフト層15Bが化合物の分子間で層内架橋を有することが意図される場合、グラフト層15Bの構造的完全性を改善するのを助ける。

【0115】

一実施形態では、グラフト層15Bは、10nm未満、好ましくは5nm未満の厚さ16を有する。例えば、グラフト層15Bは、1nm~5nmの厚さ16を有することができる。グラフト層15Bのこの1nm~5nmの厚さ16は、基板10の酸発生基を補償するためのプロトン結合部位

50

を提供する点で役立ち得る。さらに、グラフト層15Bの塩基性基は、例えば、より速い重縮合/硬化挙動を達成するために、重縮合可能なインプリンティング層のpHを増加させるための追加の塩基性部位を提供し得る。

【0116】

さらに、このような比較的薄いグラフト層15Bは、グラフト層15Bの上のインプリンティング層へのインプリンティングパターンの転写に対するグラフト層15Bの影響を最小限にするのを助けることができる。10nmよりも厚いグラフト層15Bは基板10の表面11上の酸性部位を中和するという点でさらなる利点を提供することはできず、むしろ、パターン化層の下に残る（例えば、パターン化されていない）グラフト層15Bがより顕著であるという欠点をもたらすだけである。

10

【0117】

グラフト層15Bは、好ましくは、パターン化されたスタンプによってパターン化されず、むしろ、パターン化された層に対してインプリンティングされていない下層を画定する。

【0118】

グラフト層15Bは、例えば、化合物の単分子層または半単分子層によって画定され得る。言い換えれば、グラフト層15Bは、表面11にグラフトされた化合物の分子の単一層からなり得る。あるいは、グラフト層15Bは、表面11にグラフトされた化合物の分子の2つ、3つまたはそれ以上の層によって画定されてもよい。

【0119】

厚さ16は、例えば、基板10および化合物のグラフト層15B、場合によりグラフト層15B上のパターン化された層の高分解能走査電子顕微鏡法（SEM）または透過型電子顕微鏡法（TEM）画像から測定されることができる。特に、高分解能SEMまたはTEM技術を使用して、10nm未満の厚さのグラフト層15Bを識別し、また、例えば、このような顕微鏡技術をエネルギー分散型X線分析と組み合わせた場合、グラフト層15Bの化学組成を識別することができる。偏光解析法などの光学的方法を用いて、1nmの精度で厚さを決定することもできる。

20

【0120】

そのような顕微鏡画像は、基板10とグラフト層15Bとの間の境界、および、適用可能であれば、グラフト層15Bとインプリント層との間の境界の測定を可能にし得る。いくつかの厚さ16は、基板10にわたって間隔をおいて測定することができる。そのような例では、厚さ16は、測定された厚さ16の平均に対応することができ、測定の数当業者によって容易に理解されるように、グラフト層15Bの厚さ16の不均一性に依存する。

30

【0121】

インプリンティング層の重縮合性材料は、基板10及びグラフト層15Bとは異なる組成を有することができる。その結果、それぞれの層を顕微鏡で区別することができる。例えば、その間に有機基が除去され得る高温アニーリングの後、グラフト層15B、例えばAPTESグラフト層と、パターン化層、例えばゾルゲルまたはナノ粒子由来のパターン化層との間の密度差は明白であるだろう。

【0122】

グラフト層15Bとインプリンティング層との間の界面を特定する文脈において、インプリンティング層は、基板10の表面11への化合物の接合（グラフト）3と比較して、より制御されたまたはより遅い方法で硬化され得、グラフト層15Bはインプリンティング層と比較して、異なる密度および/または多孔性を有する。特定の例では、重縮合インプリント層がグラフト層15Bよりも高い密度および低い多孔度を有し得る。したがって、グラフト層15Bとインプリンティング層との間の界面は、顕微鏡により容易に区別可能であり得る。

40

【0123】

図1、図2Aおよび図2Bを参照すると、方法1は、重縮合性インプリンティング組成物30の層4をグラフト層15B上に適用することと、インプリンティング組成物層30をパターン化されたスタンプ20でインプリンティング5することとをさらに含む。インプリント組成物

50

30の重縮合は、インプリント中に起こり、それによって、パターン化された層50を形成する。

【0124】

グラフト層15Bは、明確にするために図2Bでは見ることができないが、グラフト層15Bは図2Bに描かれたステップを通して基板10の表面11にグラフトされていることを理解されたい。

【0125】

重縮合性インプリンティング組成物は、例えばスピンコーティング、インクジェット、スプレーコーティング等により、任意の適切な方法で適用される(4)ことができるが、特にスピンコーティングは、実質的に均一な厚さ31、例えば20nm~1μmの層30がこの方法で達成されることができるので、言及される。さらに、インクジェット印刷とその後のインプリンティングは、毛細管力、例えば液滴を滴下した後の極性溶媒の表面張力に起因して、スタンプの下において、均一な厚みが得られるようにインプリント組成物の再分配が起こり、均一な層を生じる。

10

【0126】

重縮合可能なインプリンティング組成物は、例えば、ゾルを含むか、またはゾルからなることができる。インプリント組成物の重縮合は、そのような例では、ゾルのゲル化を伴い得る。言い換えれば、ゾルの重縮合は、ゲルの形成をもたらし得る。したがって、ゾルは、インプリントプロセス中に固化してゲルを形成することができる。この固化は、層30からのスタンプ20の剥離の後に、パターン50をインプリンティング組成物30の層に残留させることができる。

20

【0127】

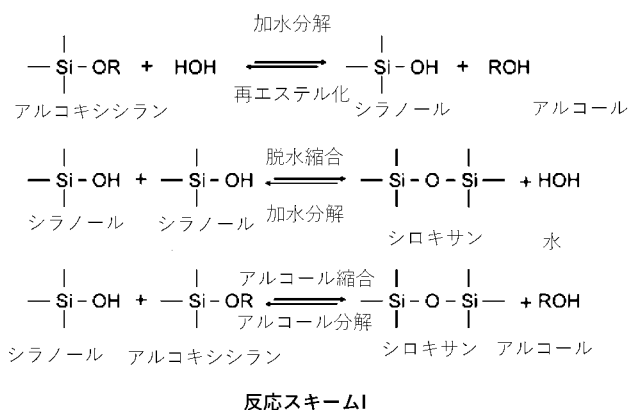
ゾルは、例えば、コロイドとみなすことができる。用語「コロイド」は、固体または液体粒子が液体媒体中に分散されている、固体液体および/または液体液体混合物を指し得る。

【0128】

一実施形態では、重縮合可能なインプリンティング組成物は、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランの少なくとも1つの加水分解生成物を含むゾルである。例えば、ゾルは、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランの加水分解生成物を含んでもよい。このような系のゾルゲル化学反応は反応スキームIに示されており、これは、例示のみを目的としている。反応スキームIに示される様々な反応は、他のゾルゲル系、例えばチタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドまたはハフニウムアルコキシド前駆体に由来するものに類似している。

30

【化1】



40

【0129】

ゾルゲル系レジストは、溶媒中に小分子またはオリゴマーを含む傾向がある。材料の安定性は、主に溶媒、含水量およびpHレベルによって決定される。これは、レジストの薄層が基板10上に塗布されると、速い硬化のための最適な条件を達成するために、レジスト中の

50

pHおよび溶媒を自由に調整することが不可能であることを意味する。

【0130】

実際には、貯蔵中の重縮合可能なインプリンティング組成物の状態は、インプリンティング5中に必要とされる状態とは全く異なってもよい。インプリンティング組成物の重縮合は、貯蔵されているとき、望ましくは比較的遅く、一方、重縮合可能なインプリンティング組成物の層30、例えば比較的薄い層30の反応性は、速い硬化および高いインプリンティングスループットを達成するために、より高いことが望ましい。そこで、基板10上に適用(4)するシステムと、ボトルなどに入れて保管するシステムというように、機能と化学環境を分けて考えたい。

【0131】

ゾルゲル系を形成するための反応において、酸または塩基の存在下で反応スキームIに示されるような反応工程を経るアルコキシシランを使用することができる。反応スキームIは、酸触媒反応を示す。アルコキシシランは、加水分解を受け、続いて、2つの加水分解されたアルコキシシラン間の縮合反応(水縮合反応)または加水分解されたアルコキシシランと未反応のアルコキシシラン間の縮合反応(アルコール縮合反応)を受け、そこで架橋無機ネットワークが形成される。架橋度は、アルコキシシラン、pH、反応温度、水比および共溶媒の適切な選択によって制御することができる。

【0132】

代替的に又は追加的に、ゾルは、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド及びハフニウムアルコキシドの少なくとも1つの加水分解生成物を含むことができる。このような金属アルコキシド由来のゾルゲル系を用いて、特にゾルがグラフト層15B上に適用される(4)場合、比較的短いインプリント時間で、高品質のパターン層を得ることができる。

【0133】

より一般的には、重縮合性インプリンティング組成物は、化合物の縮合性基、換言すれば、互いに反応しなかったアルコキシ基および/またはヒドロキシル基などのグラフト層15Bの縮合性基、または基板10の表面基と反応する。したがって、インプリンティングされた層自体が、基板10の表面11にグラフトされた層15Bにグラフトされ得る。これは、基板10に対するパターン層50の接着性の向上をもたらすだろう。

【0134】

ゾルがトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの加水分解生成物を含む非限定的な実施例では、テトラアルコキシシランとトリアルコキシシランとのモル比は好ましくは1:1~0.45:0.55である。上記の比率のアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの組み合わせを使用すると、最終的にゲル中での望ましい架橋度が達成され得ることが見出された。好ましくはテトラアルコキシシランがテトラメトキシオルトシリケートおよびテトラエトキシオルトシリケートから選択され、トリアルコキシシランはメチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランから選択される。

【0135】

ゾルは、好ましくは、直鎖状オリゴマーがゾルから相分離しない、すなわち溶解したままであるように選択される溶媒を含んでもよい。この溶媒は、化合物の層上へのインプリンティング組成物層30の適用4の間の溶媒の著しい蒸発を回避するために十分に低い蒸気圧を有してもよい。これは、溶媒の著しい蒸発が、オリゴマーの早すぎる相分離を引き起こす可能性があり、これは例えば組成物の均一な堆積が問題となり、インプリンティングプロセスによって形成される構造の品質を低下させる可能性があるからである。

【0136】

ゾルは例えば、アルコール、好ましくは1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノールおよび1-メトキシ-2-プロパノールの少なくとも1つを含んでもよい。

【0137】

代替的に又は追加的に、ゾルは、ゾルの形成中に加水分解に関与し得る水を含んでもよい

10

20

30

40

50

。水は、例えば、組成物中において、1モルの金属/半金属（例えばケイ素）あたり、5～20モルの量で含まれ得る。例えば、水は、アルコキシ基1モルあたり1モルの量で組成物中に含まれ得る。含水量がこの範囲内で選択される場合、特に望ましいオリゴマー化特性が得られることが見出された。

【0138】

重縮合可能なインプリンティング組成物、例えばゾルのpHの測定値を得るために、組成物のサンプルを等量の脱イオン水と混合することができる。換言すれば、組成物の試料と脱イオン水との体積比は1:1である。得られた混合物のpHは、常温および常圧（NTP）、すなわち20°Cおよび1気圧で測定することができる。例えば、適切な校正されたpHプローブをこの目的のために使用することができる。pHを測定する別の信頼できる手段、例えばpH滴定は、当業者に公知である。組成物のpHは例えば、適切な量の酸および/または塩基を使用することによって、4～7に調整され得る。当業者によって容易に理解されるように、酸の pK_a および塩基の共役酸の pK_a は、pHを調整するために考慮され得る。

10

【0139】

この方法を用いて測定されるpHが4～7となるようにゾルのpHを調整することにより、インプリンティングに適した組成物の層を形成するための適切な特性、例えば粘度を有する組成物を得ることができる。このpHはまた、例えば、この方法を用いて測定される、7より大きいpHを有する組成物に対して、組成物の貯蔵寿命を延長することが見出されている。

【0140】

このpHは、直鎖状オリゴマーがゾル中に存在するように制御される縮合反応をもたらす得る。直鎖状オリゴマーは例えば、2～20の重合度を有し得る。

20

【0141】

好ましくは、ゾルが等量の脱イオン水と混合され、20°Cおよび1気圧で測定される場合、4.5～5.5などの4～6のpHを有する。ネットワーク形成の程度は、ゾルが上述の方法を用いて測定されるpH6～7を有する場合、基板表面上の組成物の最初に形成された層の脱湿潤が起こり得るように、より低くてもよく、インプリンティング中の最終的な架橋は、例えば上述の方法を用いて測定されるpH4～6または4.5～5.5を有する組成物と比較して、より長い時間を要するだろう。

【0142】

4～7のpH範囲は、ゾルの貯蔵寿命、および表面、この場合、化合物の層、例えばグラフト層15Bの表面へのその適用可能性に関して利点を有し、高密度のパターン化層を形成することができる。

30

【0143】

しかしながら、特に基板10の表面11上の酸性部位の存在による組成物のpHのさらなる低下は、インプリント組成物の重縮合を不利に遅らせることがある。そのような効果は、酸化層表面層がそのような酸性部位を有する、アルミニウムおよびクロム基板10などの特定の基板10について、パターン化された層の形成を非常に遅くすることが分かっている。

【0144】

しかしながら、化合物の層、例えばグラフト層15Bの塩基性基は、インプリンティング組成物30の層の重縮合の制御を助けることができる。塩基性基は、基板10の表面11上の酸性部位を中和するのを助けることができる。したがって、グラフト層15Bを介した酸性部位の中和は、インプリンティング層50が、例えば、重縮合可能インプリンティング組成物層30がそれに適用される（4）前に基板10の表面11上に化合物の層、例えばグラフト層15Bが存在しないシナリオよりもより短いインプリンティング時間内に形成されることを可能にし得る。

40

【0145】

したがって、本発明の方法1は、フィリップスSCILナノインプリントソリューションからのAutoSCILTM量産シリーズマシンのような、自動ナノインプリントツールにおけるより高い処理能力を可能にすることができる。

50

【0146】

重縮合可能なインプリンティング組成物の化学的性質および安定性に関する異なる要件は、インプリンティング5の間と比較して、適用4の前に適用され得る。三次元網状組織、すなわちゲルの形成が必要とされる場合、インプリンティング5の間、基本的な条件が望ましい場合がある。非限定的な実施例では、ゾルは、プロトン酸およびプロトン受容塩基の両方を含む。この例では、プロトン酸とプロトン受容塩基との可逆的反應生成物が添加剤を規定する。ゾルは、等量の脱イオン水と混合し、20 °Cおよび1気圧で測定した場合、4~7のpHを有する。これは、酸および塩基が、酸および塩基の塩と平衡状態にあることを意味し得る。したがって、添加剤は、酸、塩基、ならびに酸および塩基の塩の平衡混合物とみなすことができる。言い換えれば、インプリント5中の組成物のゲル化を促進するための添加剤は、酸と塩基との可逆的な反應生成物とみなすことができる。酸の蒸気圧は、インプリンティング温度において塩基の蒸気圧よりも高く、例えば、15 °C~120 °Cであり、インプリンティング5中に酸が蒸発し、塩基が層を塩基性化することを可能にする。

10

【0147】

したがって、インプリント温度、例えば、15 °C~120 °Cにおける塩基の蒸気圧と比較して酸の蒸気圧が高いことは、インプリント5中の組成物中の酸の濃度と比較して組成物中の塩基の濃度が高くなり、インプリント5中の層の塩基性化を可能にすることを意味する。層の塩基性化、すなわち、7を超えるpHの増加は、三次元網目構造形成に有利である。インプリント5に必要な時間、すなわち、スタンプを除去することができるよう十分にゲル化および硬化に必要な時間は、例えば、塩基を含まない組成物と比較して、相応に減少する。

20

【0148】

塩基は例えば、「弱塩基」であってもよく、これは、塩基が水溶液中で完全に解離しないことを示す。水溶液中の塩基の共役酸の pK_a は、例えば、25 °C (イオン強度=0) で3~11の範囲であり得る。塩基は、水溶液中のアミンの共役酸の pK_a が上記の範囲であり得るので、例えば、アミンを含み得るか、またはアミンからなり得る。

【0149】

塩基は、例えば、トリエタノールアミンを含むことができる。特定の例では、塩基はトリエタノールアミンからなる。トリエタノールアミンは、インプリント温度、すなわち、15 °C~120 °Cで比較的低い蒸気圧(20 °Cで1.3Pa未満)を有し、これは、塩基の蒸気圧よりも高い蒸気圧を有する酸、例えばギ酸と共に使用される場合、組成物が、インプリント5の間に塩基化され、それによって、前述のようにインプリント時間を短縮し得ることを意味する。

30

【0150】

トリエタノールアミンなどのアミン塩基は、ゾルゲル組成物との相溶性のために好適であり得、適用4およびインプリンティング5の間に組成物から相分離を受け得ない。そのような塩基はまた、毒性が比較的低く、長い貯蔵寿命を有し得る。重要なことに、トリエタノールアミンなどのアミン塩基は、PDMSスタンプを分解し得ず、PDMS中の塩基の吸収は最小限であり得、それによって、上記で説明したように、層を塩基性化し、インプリンティング時間を減少させるのを助ける。塩基は、好ましくはNa、K、Li、Rb、Cs、Ca、Sr、Baを含有しない。これは、パターンニングされた層が相補型金属酸化膜半導体(CMOS)プロセスに適合することを保証するためである。

40

【0151】

代替的に又は追加的に、塩基は、アルコキシシリル官能化アミンを含んでもよく、ゾルゲル組成物は、アルコキシシリル官能化アミンの縮合生成物と、上述のシリコンテトラアルコキシド及び/又はアルコキシシランの加水分解生成物とを含む。アルコキシシリル官能化アミンは、好ましくはアミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)である。このようにポリマー構造体に塩基を組み込むことによって、塩基の蒸気圧は極めて低くなり得る。酸、例えばギ酸の蒸気圧がインプリンティング温度で十分に高い場合、組成物は、インプリ

50

ンティング5中に塩基化され、それによって、前述のようにインプリンティング時間を短縮することができる。

【0152】

酸は例えば、「弱酸」であってもよく、これは、酸が水溶液中で完全に解離しないことを示す。言い換えれば、酸は完全には脱プロトン化されない、すなわち不可逆的に脱プロトン化される。水溶液中の酸の pK_a は、例えば、 25°C (イオン強度=0) で2~10の範囲であり得る。

【0153】

酸および塩基は、インプリント温度で可逆的に反応するように選択される。これは、酸の pK_a および塩基の共役酸の pK_a 、すなわち酸のプロトン供与および塩基によるプロトン受容に対応するそれぞれの平衡定数を考慮することを含み、これは当業者には直ちに明らかである。

【0154】

酸の蒸気圧は、インプリント温度で塩基の蒸気圧よりも高い。酸および塩基自体のそれぞれの蒸気圧の値は、酸および塩基が他の成分、この場合はゾルゲル組成物の他の成分の存在下にある場合、異なり得る。しかしながら、酸自体の蒸気圧が塩基自体の蒸気圧よりも高いことを確実にすることにより、酸蒸気圧が組成物中の塩基蒸気圧よりも高いことを確実にすることができる。例えば、酸自体の蒸気圧が 20°C で300Pa超であり、塩基自体の蒸気圧が 20°C で10Pa未満とすることができる。

【0155】

ASTM E1194-17は、純粋な液体または固体化合物の蒸気圧を測定するための手順を記載している。 $1 \times 10^{-11} \sim 100\text{kPa}$ (約 $10^{-10} \sim 760$ トル) の蒸気圧を測定することができる単一の技術はない。ASTM E1194-17の主題は、 $1 \times 10^{-11} \sim 1\text{kPa}$ (約 $10^{-10} \sim 10$ トル) の蒸気圧を測定することができるガス飽和である。蒸気圧測定および示差走査熱量測定 (DSC) などの他の方法は、 0.1kPa を超える蒸気圧を測定するのに適している。 $1 \times 10^{-1} \sim 100\text{kPa}$ (約1~760トル) の液体の蒸気圧を測定するための蒸気圧測定 (規格) 手順は、試験法D2879で利用可能である。 $2 \times 10^{-1} \sim 100\text{kPa}$ (約1~760トル) の蒸気圧を測定するためのDSC (規格) 手順は、試験法E1782で利用可能である。

【0156】

酸および塩基のそれぞれの蒸気圧のパーセンテージ差、すなわち (酸 (自体) の蒸気圧-塩基 (自体) の蒸気圧/酸 (自体) の蒸気圧) *100は、少なくとも50%、例えば70%超、例えば90%超であり得る。

【0157】

前記酸は、化学式1で表される化合物及び化学式2で表される化合物のうち少なくとも一つを含むことができる;

10

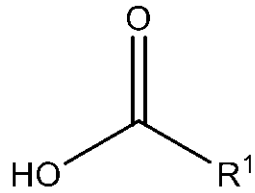
20

30

40

50

【化2】



化学式 1

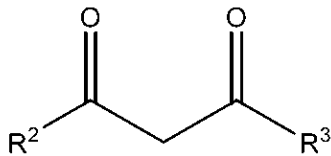
10

【0158】

(式中、R¹は水素、メチル又はプロピルである)；

【化3】

20



化学式 2

30

【0159】

式中、R²およびR³は、水素およびC₁-C₃アルキルから個々に選択される。

40

【0160】

化学式1で表される化合物に関して、この化合物は、塩基と可逆的に反応して塩を形成することができる。その結果、インプリンティング温度において、平衡は、組成物からの酸の蒸発によって、酸および塩基の側に駆動され得る。この点に関して、ギ酸 (R¹ = H) の蒸気圧は20 °Cで4600Pa、酢酸 (R¹ = Me) の蒸気圧は20 °Cで1500Pa、プロピオン酸 (R¹ = Et) の蒸気圧は20 °Cで390Paである。インプリント温度、すなわち15 °C ~ 120 °Cでのこれらの化合物の比較的高い蒸気圧は、インプリント5中のそれらの蒸発を助けることができる。塩基の蒸気圧がインプリンティング温度で十分に低い場合、組成物はインプリンティング中に塩基性化され得、それによって、前述のように、インプリンティング時間を減少させる。

50

【0161】

同様の考察が、化学式2によって表される化合物に当てはまる。2つのカルボニル炭素の間の炭素は、酸性プロトンを有する。例えば、水溶液中のアセチルアセトン ($R^2 = R^3 = Me$)のpKaは25 °Cで約9 (イオン強度=0) であり、アセチルアセトンの蒸気圧は20 °Cで20Paである。

【0162】

好ましい実施形態では、重縮合可能なインプリンティング組成物は、水アルコール混合物中のテトラメトキシオルトシリケート (TMOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) との反応生成物を含む。酸は、好ましくはギ酸、酢酸およびプロピオン酸の1つ以上であり、塩基はアミン塩基、特にトリエタノールアミン (TEA) および/またはアミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) である。

10

【0163】

非限定的な実施例では、化合物の層上に組成物を層状化する前の重縮合可能なインプリンティング組成物に含まれる成分は、表1に特定される範囲から選択される。表1において、重量パーセント (wt.%) に言及する場合、これは、特に明記しない限り、重縮合可能なインプリンティング組成物の総重量に対するものである。

【表1】

化合物	濃度範囲
モノマーゾルゲル前駆体、例えばトリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシラン	1-20 重量%; 例えば、完全縮合トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランをベースとする5重量%固形分
水	重縮合可能な組成物中、2~40wt.%。例えば、ゾルゲル前駆体がトリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランである場合、Si1モル当たり5~12モル; 例えば、ゾルゲル前駆体がジルコニウムテトラアルコキシドまたはハフニウムテトラアルコキシドである場合、ZrまたはHfの1モル当たり0.1~0.5モル。
アルコール、例えば1-プロパノールと1-ブタノールの混合物	15-98 wt.%
プロトン酸、例えばギ酸および/または酢酸	0.001-0.1 wt.%(酸のpKaに応じて、酸および塩基の量は、組成物のpHを約4~7、例えば4~6または4.5~5.5に設定すべきである)
プロトン受容塩基、例えばTEAおよび/またはAPTES	0.001-0.1 wt.%(塩基の共役酸のpKaに応じて、酸および塩基の量は、組成物のpHを約4~7、例えば4~6または4.5~5.5に設定すべきである)

20

30

【0164】

ゾルゲル前駆体、プロトン酸、水、および溶媒は、酸加水分解を行うために組み合わせることができる。塩基は、その後、加水分解された混合物に添加され得る。

【0165】

重縮合可能なインプリンティング組成物は、例えば、キットとして供給されることができ、このキットは、酸およびゾルを含む第1のコンポーネントと、塩基を含む第2のコンポーネントとを含む。上述のように、酸性条件は、ゾルの貯蔵寿命の点で有益である。キットの第1のコンポーネントは酸およびゾルを含み、したがって、例えば、キットの貯蔵および輸送を可能にする貯蔵寿命を有し得る。インプリンティング方法に使用する前に、第1のコンポーネントを、塩基を含む第2のコンポーネントと組み合わせて、ゾルゲルインプ

40

50

リンティング組成物を得ることができる。

【0166】

上述のゾルゲル系インプリンティング組成物の代替として、重縮合可能なインプリンティング組成物は、組成物の重縮合可能な含有物として、ナノ粒子分散液を含んでもよい。ナノ粒子は例えば、遷移金属酸化物粒子であってよい。ナノ粒子は、重縮合可能な表面基を含んでもよい。このような重縮合可能な表面基は、ナノ粒子が重縮合を介して互いに反応することを可能にし、それによって、重縮合可能なインプリンティング組成物がインプリンティング5の間に固化することを可能にし得る。それにもかかわらず、他の例では、そのようなナノ粒子が上述のゾルゲルベースのインプリンティング組成物に含まれることが繰り返される。

10

【0167】

特定の例では、重縮合可能な表面基の一部は、化合物の縮合可能な基、言い換えれば、互いにまたは表面基と反応しなかったグラフト層15Bの縮合可能な基と反応することができる。したがって、インプリント層50自体が、基板10の表面11にグラフトされた層15Bにグラフトされ得る。

【0168】

非限定的な実施例では、重縮合可能なインプリンティング組成物の少なくとも80%、例えば85%、90%または95%がナノ粒子からなる。

【0169】

好適なナノ粒子としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_3 、 V_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ および $SrTiO_3$ ナノ粒子が挙げられ、アナターゼおよびルチル TiO_2 ナノ粒子が特に好適である。ルチル TiO_2 ナノ粒子は特に、高屈折率のインプリントされたパターン化層がそのようなナノ粒子から形成され得るので特に好ましいが、他の例示的な遷移金属酸化物ナノ粒子の各々も考慮され得る。

20

【0170】

ナノ粒子は、

1~10nmの範囲の小さい値から20~40nmの範囲の大きい値までの粒径分布を有することができる。例えば、粒径分布範囲の下限値は1、2、3、4、5、6、7、8、9または10nmであり得、粒径分布範囲の上限値は20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39または40nmであり得る。特定の下および上の範囲の値の任意の組み合わせは、本実施形態の範囲に含まれる粒径分布を提供するようになされ得る。特に好ましい実施形態では、粒径分布範囲は5~15または15~30nmである。疑惑を避けるために、粒子径に言及する場合、粒子径が粒子の直径である球状粒子だけでなく、粒子の最大断面がその粒子径である非円形粒子も含まれる。さらに、粒度分布に言及する場合、これは、ナノ粒子の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%が所定の粒度分布内の粒度を有することを意味する。言い換えれば、各サイズ分布は少量の異常値を含む場合があり、サイズ分布が言及される場合、すべてのナノ粒子が必ずしも所与のサイズ分布内に入るとは限らないことを理解されたい。

30

【0171】

特定の粒径分布内に異なるサイズの遷移金属酸化物ナノ粒子を有することは、より小さい粒子がそのような分布の大きな粒子の間の空隙を充填することができるので、そのようなナノ粒子を含むインプリント組成物から形成された層において、ナノ粒子の特に良好なまたは緻密な充填が得られるという利点を有する。より大きいナノ粒子、例えば、40nmより大きいナノ粒子が使用される場合、インプリンティング組成物から形成される層の完全性が低下し、不明確なパターンをもたらす可能性がある。これは、40nmを超える下限値を有するサイズ分布範囲、例えば50~70nmの粒子サイズ分布範囲の異なるサイズの遷移金属酸化物ナノ粒子が使用される場合にも同様に当てはまる。

40

【0172】

ナノ粒子の安定性は、主に電荷によって、例えば比較的アルカリ性もしくは酸性のpHによって、および/またはナノ粒子の表面上のリガンドの選択によって調整される。上述のゾル

50

ゲルベースのインプリンティング組成物と同様に、重縮合可能なインプリンティング組成物の層が基板10の表面11上に適用されると、速い硬化のための条件を最適化するために、レジスト中のpHおよび溶媒を自由に調整することは不可能だろう。

【0173】

ナノ粒子分散液のpHは、好ましくは酸性であり、より好ましくは3未満であり、ナノ粒子、例えば遷移金属酸化物ナノ粒子の早期重合のリスクを低減する。ポリシロキサンマトリックス前駆体も存在する例では、pHがそのようなマトリックスが形成される重縮合反応の平衡を、そのような反応のモノマー側にシフトさせるといふさらなる利点を有する。インプリント組成物の開始pHに応じて、これは、分散液への適切な酸または塩基の添加によって達成され得る。他の適切な酸の非限定的な例としては、ギ酸、酢酸およびプロピオン酸が挙げられる。適切な塩基としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン(DEA)、およびトリエタノールアミン(TEA)が挙げられる。

10

【0174】

DEAおよびTEAは、それらが高い沸点を示し、コーティングおよび溶媒の蒸発の間にpHが増加する安定な酸性ゾル系の形成を可能にし、DEAまたはTEAの低い蒸気圧が、これらのアミンを層中に濃縮させ、溶媒の蒸発が進行することにつれてpHを増加させるので、特に好適である。

【0175】

ナノ粒子分散液は、ポリマーマトリックス前駆体のストック溶液を使用して形成され得る。これらの前駆体の早期重縮合を抑制するために、このようなストック溶液は、低いpH、例えば1未満のpHに保たれ得る。このような酸性インプリント組成物は、特定のタイプの基板、例えばGaAs、InP基板と適合性がなく、インプリント組成物からパターン形成された層を形成するために使用されるパターン形成されたスタンプ、例えばPDMSスタンプの寿命を短くする可能性がある。

20

【0176】

したがって、ナノ粒子分散液は、化合物の層、例えば、グラフト層15Bおよび/または基板10とのインプリント組成物の適合性を高めるために、組成物のpHを1~3の範囲に増加させるアンモニアをさらに含んでもよい。この目的のために、1.0~2.0重量%のアンモニア溶液を、分散液、言い換えれば、本実施例の文脈における重縮合性インプリント組成物中に、分散液の総重量を基準にして10~40重量%の範囲で含有させてもよい。

30

【0177】

アンモニアまたは他の適切な塩基がインプリンティング組成物に添加される場合、1,2-プロパンジオールおよび2-(2-エトキシエトキシ)エタノールなどの重合阻害剤も含まれることが好ましい。上記で説明したように、アンモニアは、任意の他の適切な塩基、最も顕著にはDEAまたはTEAで置き換えられることができる。重合阻害剤は、好ましくはインプリント組成物の総重量に基づいて少なくとも0.07重量%の濃度で含まれる。例えば、ナノ粒子分散液は、インプリント組成物の総重量に基づいて、0.7~7.0重量%、より好ましくは5.0~7.0重量%の範囲である。

【0178】

より一般的には、ナノ粒子分散液が重縮合可能なインプリンティング組成物の重縮合可能な含有物を規定する場合、組成物のpHは、等量の脱イオン水と混合されて20°Cおよび1気圧で測定される場合、3未満であり得る。

40

【0179】

重縮合可能なインプリンティング組成物が上記のナノ粒子分散体によって定義される場合、化合物の層、例えばグラフト層15Bの塩基性基による基板10の表面11上の酸性部位の中和は、例えば、分散体が基板10の表面11に直接適用される場合、すなわち、化合物の層、例えばグラフト層15Bが基板10の表面11上に最初に提供されることが無い場合に生じるであろうナノ粒子分散体の重縮合の抑制または遅延を回避するのに助けることができる。

50

【0180】

図2Bのステップ5Aに示されるように、パターン22を担持する主表面を有するエラストマースタンプ20が重縮合可能なインプリンティング組成物の層30にインプリンティング(5)され、それによって、ステップ5Bに示されるように、パターン22をこの層30に転写する。パターン22の特徴は、典型的には、 μm または nm の寸法、すなわち、そのような寸法の幅および高さを有する。例えば、この特徴寸法は、 $5\text{nm} \sim 500\text{nm}$ の範囲であってもよい。

【0181】

適用された重縮合可能なインプリンティング組成物層30は、例えば、インプリンティング5のステップの前に組成物の溶媒の一部(全てではない)が蒸発したことに起因して、比較的粘性のある液体の形をとることができる。

10

【0182】

可撓性スタンプ層22は、例えば、重縮合可能なインプリント層30の表面の一方の側からその全領域にわたって他方の側まで波状にドレープすることによって、比較的粘性のある液体と接触させることができる。可撓性スタンプ層22と層30との間の毛細管力は、接触前面においてスタンプ層22を引っ張るのを助け、それによって、スタンプ層22全体が層30の表面に引っ張られるまで、接触前面を層30の表面の領域を横切って前進させることができる。したがって、スタンプ層22と重縮合性インプリンティング組成物層30との間から空気を除去することができ、スタンプ層22のレリーフのすべてをインプリンティング組成物で充填することができる。

20

【0183】

パターン22は例えば、それ自体既知であるように、マスターモールド内にエラストマースタンプ22の少なくともパターン化された表面を生成することによって、任意の適切な方法で形成されることができる。エラストマースタンプ20は、好ましくは、インプリンティング組成物のターゲット成分がスタンプ材料中に拡散できるように透過性であり、任意の適切なエラストマー材料、例えば、PDMSなどのポリシロキサン、または、PFPE(アクリルオキシパーフルオロポリエーテル)のような、低いヤング率を有するか、もしくは水、アルコールおよび溶媒に対して適切に高い透過性を有する別のゴム様スタンプ材料から作製され得る。

【0184】

適切なヤング率は、例えば $2 \sim 100\text{MPa}$ の範囲内にある。疑義を避けるために、報告されたヤング率は、ASTM D1415-06(2012)規格に準拠した標準硬度試験によって、規格によって規定された条件下で剛性ボールをゴム材料に貫通させることによって決定されていることに留意されたい。

30

【0185】

エラストマースタンプ20は、バルク材料から作製されてもよく、または様々なヤング率の層として構築されてもよい。

【0186】

次に、ステップ5Cに示されるように、重縮合可能なインプリンティング組成物のインプリンティング層30は、重縮合を受け、換言すれば、硬化され、これは、任意選択的に、熱および/またはUV放射などの刺激の印加を含むことができる。

40

【0187】

一実施形態では、インプリント温度は、 $15^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、例えば $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ である。好ましくはインプリント温度が $20^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ であり、より優先的にはインプリントプロセスが $18^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ の間で等温的に実施される。

【0188】

重縮合反応が完了すると、エラストマースタンプ20は、ステップ6においてこの層から解放され、基板10上にパターン化された層50を残し、これは、重縮合反応によって形成された網状組織に起因してその形状を保持する。

【0189】

50

一実施形態では、重縮合可能なインプリント層30がその上に適用される化合物の層、例えばグラフト層15Bの表面は、更なる縮合反応によって重縮合可能なインプリント組成物と反応する表面基を有することができる。したがって、適用4および/またはインプリンティング5は、重縮合性インプリンティング組成物層30を、さらなる縮合反応を介してグラフト層15Bに接合（グラフト）することをさらに含み得る。これにより、グラフト層15Bを介したパターン層50の基板10への接着を促進することができる。

【0190】

図2Bは、パターンニングされたスタンプ20を除去した後に、パターン化された層50を加熱するオプションステップ7をさらに概略的に示す。この加熱ステップ7は、例えば70°Cから400°Cの間の温度で実施されることができ、この追加の加熱ステップは、パターン化層50のさらなる硬化および/または緻密化を実現することができ、その間に更なる重縮合反応が起こり得、および/または揮発性成分、例えばアルコールおよび水がパターン化層50から蒸発され得る。

10

【0191】

次に、上述の1つ以上の実施形態による化合物および重縮合可能なインプリンティング組成物を用いてパターン層を形成する方法1の実施形態を、そのような方法1を概略的に示す図3および図4を用いて説明する。

【0192】

図3および図4に概略的に示されるような方法は、パターン化された層50から構築される三次元構造を形成するために使用され得る。そのような三次元構造は、図3に示されるように、パターン化層50の上に犠牲平坦化材料60を堆積させることによって、パターン化層50を充填または平坦化し、必要に応じて、例えば、エッチングまたは研磨によって、余分な材料を除去することによって、生成され得る。犠牲平坦化材料60は、熱分解性材料であることが好ましく、熱分解性ポリマー（TDP）などの任意の適切な熱分解性材料であることができる。TDPの非限定的な例は、ポリノルボルネンまたはポリスチレンである。あるいは、犠牲平坦化材料60は、特定の溶媒に可溶であってもよい。一般に、重縮合可能なインプリンティング組成物30から形成されたパターン化層50を損傷することなく、形成された多層構造から選択的に除去することができる任意の犠牲平坦化材料60である。

20

【0193】

このような三次元構造体を製造する方法1の非限定的な実施例を図4に示す。ステップAでは、前述のように、基板またはキャリア10の表面上のグラフト層15B（図3および図4では見えない）上に平坦化層70が形成される。パターンニングされた層50は、図3を用いて先に説明したように、犠牲充填材料60で充填、すなわち平坦化される。ステップBでは、一実施形態による硬化性インプリント組成物30の次の層が任意の適切な方法で、例えばスピンコーティング、ディスペンシング、またはドクターブレード法によって、ステップAの平坦化層70の上に適用される。

30

【0194】

ステップBで堆積された重縮合可能なインプリンティング組成物30は、続いて、ステップCに示される

ように、基板10に対するスタンプの位置合わせ後に、適切にパターン化されたエラストマースタンプ20によってエンボス加工される。ステップCでは、基板10に対するスタンプ20のインプリンティングの向きは、第1のパターン化層50を形成するために使用されたインプリンティングの向きに対して90°回転されている。他の向き・回転角度も同様に実現可能であることが理解されるであろう。

40

【0195】

重縮合可能なインプリンティング組成物層30は、続いて、例えば図3に示されるように固化（緻密化）され、ステップDに示されるように、更なるパターン化層50'を形成する。明らかに、更なるパターン化層50'の形成は、前述のように、パターン化されたエラストマースタンプ20の除去後に完了され得る。パターン化されたエラストマースタンプ20を除去すると、ステップAの平坦化された層70上にさらなるパターン化された層50'が残る。

50

新たに形成されたパターン化層50'は、ステップEに示されるように再度平坦化されて、更なる平坦化された層70'を形成することができ、その後、ステップB~Eを繰り返すことによって更なる層を形成することができる。パターン化された層50、50'のパターニングされた部分の高さは、例えば反応性イオンエッチングによる、追加の加工工程を用いて低減されてもよい。

【0196】

犠牲平坦化材料60は、その後、例えば、犠牲平坦化材料60を適切な溶媒に溶解することによって、または熱分解によって除去されることができ、したがって、ステップFに示されるような積層構造の形態の光学装置400を生じ得る。重縮合可能なインプリンティング組成物は、犠牲平坦化材料60を溶解するために必要とされるほとんどの溶媒に耐えることができ、さらには600°Cまで、またはさらには1000°Cまでの高温に耐えることができ、それによって、TDPなどの熱分解可能な化合物の形態の犠牲平坦化材料60によるアプリケーションに特に適したものになるので、この方法における適用に特に適している。

10

【0197】

前述の実施形態のいずれにおいても、例えば、基板10上の層がインプリンティング構造をマスクとして使用してパターニングされたときに、例えば基板10から残余のインプリンティング構造を除去する必要があると得る。インプリント構造は、任意の適切なエッチング技術、例えば、反応性イオンエッチングによって除去することができる。

【0198】

一実施形態では、パターン化された層50がエッチングマスクに含まれる。別の実施形態では、パターニングされた層50が光学素子に含まれる。

20

【0199】

非限定的な実施例では、光学素子は、いくつかの固体照明素子、例えばLEDに光学的に結合された光ガイドである。この光学結合は、固体照明要素によって放射された光が光ガイド本体内に結合され、パターニングされた層50に向けて方向付けられ、パターニングされた層50によって、光ガイド本体を通して進む光が光ガイド本体から外に結合されることを確実にし得る。固体照明要素は、任意の適切な色または色の組み合わせのLED、例えば、白色LED、青色LED、緑色LEDなどであってもよい。

【0200】

別の例では、照明デバイスは投影デバイスであり、パターン化層は、コリメートされた光ビームを生成するために、光ガイドを出る光を集中(コリメート)するように配置される。これは、例えば、この目的のために一般的に使用される複合放物面集光器と比較して、特にコンパクトなコリメータをもたらす。投影装置は原色の光ビームを生成するための複数のモジュールを備えることができ、これらの光ビームはそれ自体既知のように、投影レンズ上に結合されてカラー画像を生成することができる。そのようなモジュールのうちの少なくとも1つは、コリメートされた光ビームを生成するための光学素子を備えることができる。一実施形態では、光学素子は、例えば、青色LEDからの光を緑色光に変換する(例えば、約450nmから約500nmへの変換)ように、波長変換素子としてさらに構成される。あるいは、照明装置は、光学素子が光ガイドとして機能し、オプションとしてさらに波長変換素子として機能する、光ロッドを形成してもよい。

30

40

【0201】

光学素子の他の多くの実施形態も同様に実現可能であることを理解されたい。別の例示的な実施形態では、光学素子は、固体照明チップまたはパッケージ、例えばLEDチップまたはパッケージと光学的に結合されて、光学素子は電球などの照明デバイスを得るためのレンズ素子またはコリメータとして構成される。

【0202】

さらに別の例では、パターニングされた層が導波路結合器システム、例えば、拡張現実、例えば、"near-eye"アプリケーションのために使用される導波路結合器システムに含まれてもよい。

【0203】

50

光学素子は、他のタイプの装置、例えば、他のタイプの電子デバイスに統合されてもよい。例えば、光学素子は、光学センサの一部を形成することができ、光学素子は、例えば、光学センサの集光層として使用され得る。

【0204】

あるいは、光学素子は、太陽電池または太陽パネルなどの光起電力装置の一部を形成してもよく、この光起電力装置は、典型的には、光を電気に変換するための1つまたは複数の光起電力セルを備える。そのような装置において、光学素子は、例えば、1つ以上の光電池のためのインカップリング層、例えば、光捕捉層として作用する平坦なシリコン基板のパターン化層として使用され得る。そのような光捕捉層は、例えば、Spinelli et al., Applied Physics Letters, 102, 233902 (2013) によって説明されているように、それ

10

【0205】

光学素子は、上述の実施形態に限定されず、適切な寸法のパターン化層50を使用して、所定の方法で光と相互作用することができる任意の実施形態が考慮されてもよいことが繰り返し強調される。そのような光学素子の例としては、レンズ、光散乱素子、コリメータ、結合要素、導波路、リング共振器などのフォトニックデバイス、波長フィルタ、振幅変更器などが挙げられる。

【0206】

無機架橋ベースのインプリンティングレジスト（ゾルゲルベース、ナノ粒子分散ベース）は、有機ベースのインプリンティングレジストシステムを上回る利点を有し得る。これらは、光および温度に対して安定であり、パターン化された層の低屈折率または高屈折率の可能性を提供する。このような無機インプリンティングレジストは、パターン化スタンプ20の寿命を延ばすのにさらに役立つことができる。しかし、上述のように、このような重縮合可能なインプリンティング組成物の欠点は、（無機）重縮合反応がpHレベルに敏感であることである。金属酸化物または窒化物などの特定の基板10の材料は、ブレンステッド酸または塩基として挙動し得、それによって、比較的薄いレジスト層30中のpHに影響を及ぼし得る。この影響は、1つの基板タイプについての硬化時間が1分未満であり得る一方で、別の基板タイプでは、同じインプリンティング組成物が硬化するのに6~15時間かかる可能性があるように、非常に強い場合がある。これは、架橋平衡に影響を及ぼす表面の酸性度によって引き起こされ得る。塩基性基を有する化合物の比較的薄い、例えば5nm

20

30

【0207】

ここで、本発明を、以下の非限定的な実施例によってより詳細に説明する。

【0208】

市販のゾルゲルベースの重縮合可能なインプリンティング組成物:SCIL Nanoimprint SolutionsからのNanoGlass T-1100が用意された。この組成物は、1-プロパノールおよび1-ブタノールの混合物を含むトリメチルオルトシリケート（TMOS）およびメチルトリメトキシシラン（MTMS）水性ゾル（ポリマー/オリゴマー溶液）である。1-ブタノールはインプリント組成物の20重量%を占め、1-プロパノールはインプリント組成物の残留量、例えば1重量%未満である。固体画分（完全に縮合した材料）は、インプリント組成物の2.5重量%を占める。インプリンティング組成物は、TMOSおよびMTMSから得られた固体画分に対して0.25重量%のAPTESを含有する。APTESは、インプリンティング組成物が5.5のpHを有するように（50/50w/w DI水と混合した場合）、ギ酸とバランスされる。

40

【0209】

以下の表2のデータの第1行に示すように、この重縮合可能なインプリンティング組成物の貯蔵寿命は、室温で24時間である。しかし、アルミニウム基板（3~15分）およびクロム基板（5~10分）上のインプリント時間は、シリコン（~1分）および窒化シリコン（

50

< 1分) 基板上よりも著しく長い。

【0210】

化合物の層、この実施例ではAPTESが、アルミニウム基板およびクロム基板にグラフトされた。この層は、APTES層が単層または半単層であるように、5nm未満の厚さを有していた。

【0211】

APTESは、気相法によってそのような(半)単分子層として適用することは容易である。新たに洗浄され活性化された基板表面をデシケータに入れ、数滴のAPTESを同じボリュームに入れた。これを約0.1 mBar以下の圧力まで室温で1時間以上ポンプで減圧した。通気後、表面は、M-O-Si結合(M = Si, CrまたはAl)を介して表面にグラフトされた、共有結合したAPTESの半単分子層を有した。APTESの-NH₂基は、前述のように、塩基性を提供する。

10

【0212】

APTESを適用するための他の湿式化学的方法も試験された。これは、溶媒が蒸発するまで、50/50の水/n-プロパノールでのAPTESの0.1wt%溶液をスピニングすることを含んだ。次に、塗布された層を70°Cで1分間焼成した。この方法は、CrとAl上にそれぞれ5nm以下の厚さの強い化学結合層を形成することが分かった。

【0213】

グラフトされたAPTES層上に、シリカゾルゲルレジストをスピニングコートした。表2に示すように、グラフト層を有するアルミニウム基板(〜1分)およびグラフト層を有するクロム基板(〜1分)について、改善された、より速い硬化挙動(より短い硬化時間を有する)が観察された。したがって、重縮合可能なインプリンティング組成物の比較的速い硬化が、グラフト層が存在しない場合には重縮合を遅延させるこれらの基板のそれぞれの表面上の酸性部位にもかかわらず、アルミニウムおよびクロム基板について観察された。これは、少なくとも部分的には、グラフト層の塩基性基がアルミニウムおよびクロム基板の酸性部位を中和し、その結果、これらの酸性部位がインプリント組成物の重縮合に対してあまり影響を及ぼさないことに起因すると考えられる。

20

【表2】

重縮合可能なインプリンティング組成物	室温での貯蔵寿命	50°Cでの基板タイプ上でのインプリンティング時間:基板上にグラフト層なし				5nm未満のグラフト層を有するAl上へのインプリンティング時間	5nm未満のグラフト層を有するCr上へのインプリンティング時間
		Si	SiNx	Al	Cr		
NanoGlass T-1100	24時間	〜1分	1分未満	3〜15分	5〜10分	〜1分	〜1分
NanoGlass T-1100(ただしギ酸を含まない); pH 8〜8.5	2時間未満	0.3〜0.5分	0.5分未満	2分未満	2分未満	0.1分未満	0.1分未満
NanoGlass T-1100(ただし、APTESは含まず、ギ酸は含まない); pH 4〜7	〜2週間	10-12分	3〜5分	3〜15時間	6時間未満	〜1分	〜1分

30

40

【0214】

表2はまた、重縮合可能なインプリンティング組成物に塩基を添加する効果を示す。表中の第2行のデータは、NanoGlass T-1100と同じであるが、pHが8〜8.5であるように、A

50

PTESの塩基度を補償するためのギ酸を有さない組成物に関する。塩基（この例ではAPTESであるが、例えばトリエタノールアミンであってもよい）は、インプリenting時間を減少させるが、貯蔵寿命も減少させる（24時間から2時間未満まで）。

【0215】

表中の第3行のデータは、NanoGlass T-1100と同じであるが、pHが4～7であるように、APTESを含まず、ギ酸を含まない組成物に関する。この組成物は、化合物（APTES）の層が基板の表面に最初に適用されなかった場合、貯蔵寿命が長くなる（～2週間）が、インプリント時間も長くなる（基板に応じて10分～>6時間）。しかし、グラフト化したAPTES層が基板の表面化学と重縮合性インプリント組成物の化学的性質（pHを含む）を切り離すことにより、組成物の保存性を維持しながら比較的短いインプリント時間（～1分）を達成することに成功した。

10

【0216】

グラフト層上に形成されたパターン化層は、スタンプの除去および150°Cでの加熱に続いて、インプリenting組成物をその間にグラフト層なしで基板に直接適用した場合（および同様にアニールした場合）と比較して、基板に対する改善された接着性を有することがさらに見出された。

【0217】

テープ接着試験方法を用いて、パターン化された層の基板に対する接着性を評価した。この試験は、コーティングの接着品質を決定するために感圧テープを使用するように設計されている。

20

【0218】

そのような試験は、典型的には、耐腐食性コーティングが適用される表面に対する耐腐食性コーティングの接着性を評価するために使用される。耐食性コーティングが適切に機能するためには、それらが適用される表面に接着しなければならず、テープ接着試験は、コーティングがその基板に適切に接着しているかどうかを測定することができる。ASTM D 3359は、テープ試験による接着性を測定するための標準試験方法として知られている。この方法の1つのバージョンでは、テープが適用される前に、コーティング（ハッチング）に引っ掻き傷が形成される。

【0219】

本実施例のパターン化層は、基板に対して優れた接着性を有することが見出された。これらの実施例では、3Mスコッチマジックテープが、空気封入なしで適用された。次いで、剥離テープが表面に対して垂直になるように、テープを引き上げて、剥離前線を移動させた。パターン化された層がパターン化された層と基板との間の化合物（APTES）の層上に形成されたとき、基板からのパターン化された層の除去およびテープへの粘着は観察されなかった。

30

【0220】

開示された実施形態に対する他の変形は、図面、明細書および添付の請求項の検討から、請求項に記載された発明を実施する際に当業者によって理解され、及び実施されることができる。請求項において、単語「有する」は他の要素又はステップを排除するものではなく、不定冠詞「a」又は「an」は複数性を排除するものではない。特定の手段が相互に異なる従属請求項に記載されているという単なる事実は、これらの手段の組み合わせが有利に使用されることができないことを示すものではない。請求項におけるいかなる参照符号も、範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

40

【図面】

【図 1】

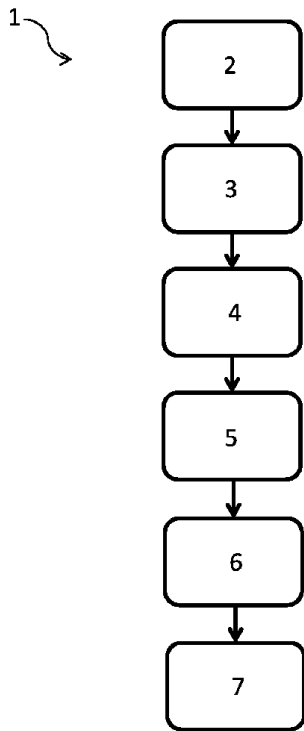


FIG. 1

【図 2 A】

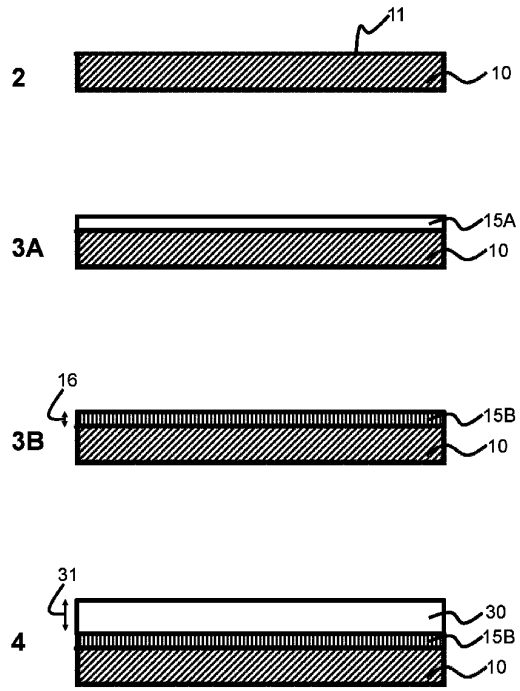


FIG. 2A

【図 2 B】

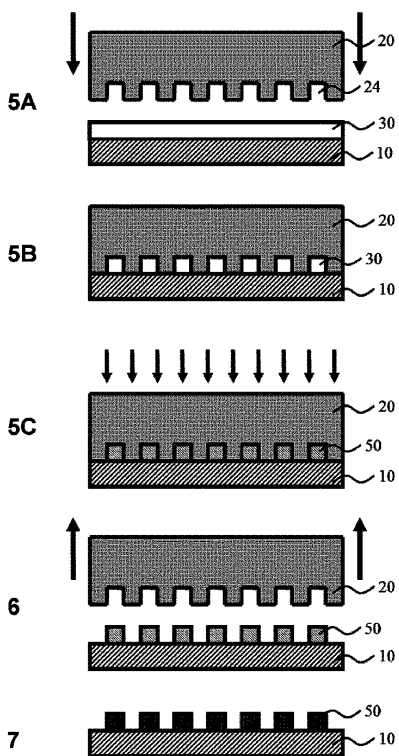


FIG. 2B

【図 3】

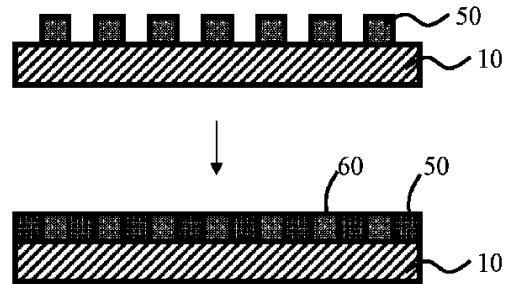


FIG. 3

10

20

30

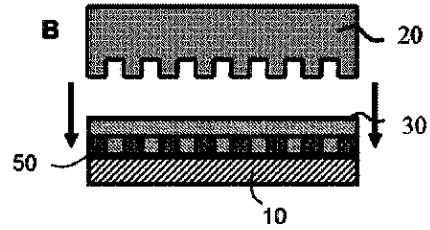
40

50

【 図 4 A 】

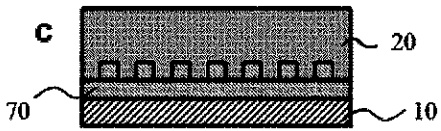


【 図 4 B 】

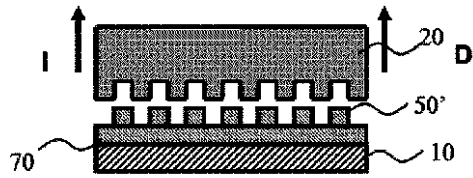


10

【 図 4 C 】



【 図 4 D 】

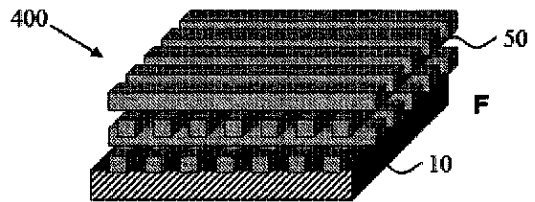


20

【 図 4 E 】



【 図 4 F 】



30

40

50

フロントページの続き

弁理士 矢ヶ部 喜行

(72)発明者 フェルシューレン マルクス アントニウス

オランダ国 5656 アーエー アインドーフェン ハイ テック キャンパス 5 フィリップス イ
ンターナショナル ベー ヴェ インテレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ

審査官 坂本 薫昭

(56)参考文献 特開2019-195076(JP, A)

特表2019-514213(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B29C 59/02