

(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
2015年4月23日(23.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/056487 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 59/02 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072804
- (22) 国際出願日: 2014年8月29日(29.08.2014)
- (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 2013-217645 2013年10月18日(18.10.2013) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尹 成圓(YOUN Sung Won); 〒3058564 茨城県つくば市並木1-2-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 朴 相天(PARK Sang Cheon); 〒3058564 茨城県つくば市並木1-2-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 廣島 洋(HIROSHIMA Hiroshi); 〒3058564 茨城県つくば市並木1-2-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 高木

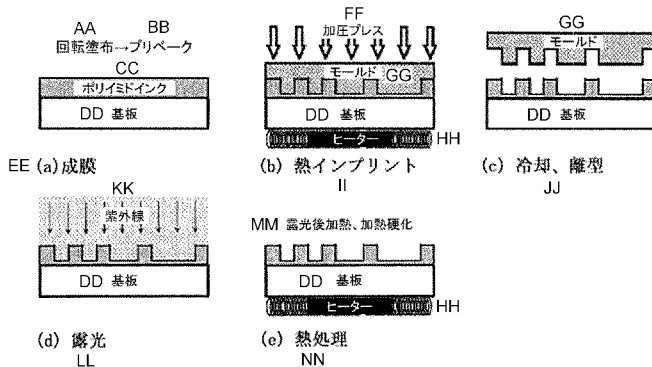
秀樹(TAKAGI Hideki); 〒3058564 茨城県つくば市並木1-2-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 鈴木 健太(SUZUKI Kenta); 〒3058564 茨城県つくば市並木1-2-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕2丁目5番1号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー32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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING FINE PATTERN OF POLYIMIDE BY IMPRINTING

(54) 発明の名称: インプリント法によるポリイミドの微細パターン形成方法



- AA Spin coating
- BB Prebaking
- CC Polyimide ink
- DD Substrate
- EE (a) Film formation
- FF Pressing
- GG Mold
- HH Heater
- II (b) Thermal imprinting
- JJ (c) Cooling and mold release
- KK Ultraviolet light
- LL (d) Light exposure
- MM Heating after light exposure and thermal curing
- NN (e) Heat treatment

(57) Abstract: Provided is a simple method for forming a pattern of a polyimide, which enables a more excellent processed shape and more excellent dimensional accuracy of the processed shape in comparison to conventional polyimide processing techniques such as photolithography and laser processing. During the formation of a fine pattern of a polyimide, a solvent-soluble polyimide resin composition, which is photosensitive and can be molded at a temperature that is not more than the glass transition temperature, is used as the polyimide, and the polyimide resin composition is patterned by thermal imprinting and then thermally cured. Subsequent to the mold release after the molding step in the above-described method, ultraviolet light irradiation is carried out.

(57) 要約: フォトリソグラフィ及びレーザー加工などの従来のポリイミド加工技術に比べて、加工形状及びその寸法精度において優れ、且つ簡便なポリイミドのパターン形成方法を提供する。ポリイミドの微細パターン形成において、ポリイミドとして、感光性を有し、ガラス転移温度以下での成形が可能な溶剤可溶性のポリイミド樹脂組成物を使用するとともに、熱インプリント法によりパターンニングし、熱硬化させる手法において、成形工程の後のモールドの離型後に、紫外線照射を行う。

WO 2015/056487 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

インプリント法によるポリイミドの微細パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、インプリント法によるポリイミドの微細パターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリイミドの微細パターン形成方法として、感光性ポリイミドのポリアミック酸前駆体を用いるフォトリソグラフィが主に用いられてきた。その方法は、基板上に感光性ポリイミド前駆体を塗布した表面に、フォトマスクを通してパターン露光を行い、必要に応じて加熱処理（PEB：ポストエクスポージャーバーク）を行った後、現像液を使用して未露光部あるいは露光部を除去し、該現像によって得られたポリイミド前駆体のパターンを、その後、加熱処理することによって、ポリイミドのパターンに変換するというものである（特許文献1参照）。

[0003] しかしながら、該方法は、アミック酸ポリイミド前駆体の熱イミド化反応により、パターン構造体が30～50%収縮するという問題があり、シャープなラインエッジ、矩形断面を有する微細構造、サブマイクロメートルパターンの形成には問題がある。

[0004] これに対して、特許文献2では、イミド化反応済のインク状の変性ポリイミド製造方法とフォトリソグラフィによるパターンニング手法を紹介しており、このパターンニング方法は、（1）変性ポリイミド、感光剤、熱硬化剤、及び溶媒を含有する感光性ポリイミド組成物を、基材上に塗布して成膜する工程、（2）得られた膜を加熱して前記溶媒を除去する工程、（3）溶媒が除去された前記組成物を、フォトマスクを通して露光する工程、（4）露光後現像する工程、及び（5）現像後、前記硬化剤の硬化温度以上に加熱する工程を有するものである。

- [0005] 該手法は、イミド化反応済のインク状のポリイミドを用いるため、熱硬化工程中のイミド化反応による収縮が発生しないのが最大のメリットである。しかしながら、ポリイミド状態では、現像液及び溶剤への溶解特性が良くないため、フォトリソグラフィ法により微細なパターンを形成することが困難であり、数十マイクロメートルレベルのパターン実証例までしか報告されていない。
- [0006] また、イミド化反応による収縮の問題を解決する他の方法として、イミド化反応済のポリイミドを用いて、レーザー加工或いはエッチング法などにより微細加工する方法が挙げられる。
- [0007] しかしながら、レーザー加工の場合には、逐次加工法であるためにビア形状のような穴あけには向くものの、複雑なパターン形成を行うには生産性が低く、さらには、サブマイクロメートルレベルの加工が困難という問題がある。
- [0008] また、エッチング法の場合には、例えば、（１）基板上にポリイミド膜を形成工程、（２）フォトレジストの塗布、フォトマスクを通してのパターン露光、PEB及び現像処理等々からなるレジストパターンの形成工程、（３）該レジストパターンをエッチングレジストに用いてのポリイミド膜のエッチング工程、（４）フォトレジスト層の除去工程、及び（５）エッチングにより得られたポリイミドのパターンの加工程等々を含む長いプロセスが必要であり、また、ポリイミドは優れた化学的安定性を持つ反面、エッチングレートが非常に遅く、生産性が低いという問題がある。
- [0009] 一方、従来のポリイミドの微細パターンニング技術より簡単なポリイミドパターン形成方法として熱インプリント技術を用いている。該方法は、インプリント成形に適した成形性を得るために、先ず、ポリイミドをガラス転移温度（ T_g ）以上の温度まで加熱して軟化させた後、モールドの凹凸パターンを押し当て加圧成形し、この状態で T_g 以下まで冷却した後、モールドを離型すると、ポリイミド表面に凸凹が形成されるというものである。該熱インプリント成形技術を用いる場合、前述のフォトリソグラフィ法に比べて大幅

な工程短縮ができるという利点がある。

[0010] しかしながら、ポリイミドのガラス転移温度（ T_g ）は一般的に 300°C 以上であるため、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ の高温での加熱が必要になり、熱膨張によるパターン転写精度への影響やアライメント精度の低下および熱応力問題がある。

[0011] また、 300°C 以上では耐熱性の高いモールドを選択する必要があるし、モールド表面に形成した離型膜が熱酸化のために離型性が低下するといった問題もある。さらに、加熱、冷却のプロセス時間が長くなり、プロセスコストの増加に繋がるといった問題もある。

[0012] これに対して、特許文献3では、ポリイミド及びポリイミド以外の他の樹脂を含有する硬化性組成物を用いて、熱インプリント法により、 250°C 以下で硬化可能なディスプレイ用部材を形成することが記載されている。しかしながら、ピッチ $160\mu\text{m}$ 、線幅 $20\mu\text{m}$ 程度のプラズマディスプレイ用隔壁を形成するものであって、サブマイクロメートルのパターン形成については検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2003-183496号公報

特許文献2：特開2010-260902号公報

特許文献3：特開2011-77251号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、こうした現状を鑑みてなされたものであって、フォトリソグラフィ及びレーザー加工などの従来のポリイミド加工技術に比べて、加工形状及びその寸法精度において優れ、且つ簡便なポリイミドのパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリイミドの微細パターン形成において、ポリイミドとして、感光性を有し、低温での成形が可能な溶剤可溶性のポリイミド樹脂組成物を使用するとともに、熱インプリント法によりパターンニングし、熱硬化させる手法において、成形工程の後のモールドの離型後に、紫外線照射を行うことにより解決しうるといふ知見を得た。

[0016] 本発明はこれらの知見に基づいて完成に至ったものであり、本発明によれば、以下の発明が提供される。

[0017] [1] 熱インプリント法によるポリイミドの微細パターン形成方法において、

感光性を有する、ガラス転移温度以下での成形が可能な溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物を用いるとともに、モールド離型後であって、熱硬化の前に、紫外線を照射することを特徴とするポリイミドの微細パターン形成方法。

[0018] [2] 前記熱硬化を、室温から熱処理温度まで昇温させる途中で前記の溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物のポストエクスポージャーベーク温度に一定時間保持する2段加熱により行うことを特徴とする[1]に記載の、ポリイミドの微細パターン形成方法。

[0019] [3] 前記微細パターンが、矩形断面を有するサブマイクロメートルパターンであることを特徴とする[1]又は[2]に記載の、ポリイミドの微細パターン形成方法。

[0020] [4] 溶剤可溶性ポリイミドが、ブロック共重合ポリイミドであることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の、ポリイミドの微細パターン形成方法。

[0021] [5] [1]～[4]のいずれかに記載の微細パターン形成方法で製造された、矩形断面を有するサブマイクロメートルパターンが形成されたポリイミド。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、従来困難であった矩形断面を有するサブマイクロメートル

ルパターンの高精度作製も可能となり、この方法を用いることによって安価で品質に優れた実装配線基板および光学デバイス用部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明のパターン形成方法の概要を示す図。

[図2]感光性のポリイミド樹脂組成を用いた場合（a）と非感光性のポリイミド樹脂組成を用いた場合（b）の加熱処理（キュア）温度とパターン構造の変形の関係を示す図。

[図3]インプリント成形温度条件（（a）100℃、（b）120℃）がパターン寸法安定性に及ぼす影響を示す図。

[図4]成形後の加熱処理条件がパターン収縮率に及ぼす影響を示す図。

[図5]実施例で得られたマイクロスケールインプリントパターンのL & Sを示す写真図。

[図6]実施例で得られたナノスケールインプリントパターンのL & Sを示す写真図。

[図7]実施例で得られたフレキシブルポリイミド基板の写真図であり、（a）は、熱インプリント成形後の写真図、（b）は、Si基板から剥離後（キュア前）の写真図。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の方法について、以下に詳しく説明する。

[0025] 本発明は、熱インプリント法によるポリイミドのサブマイクロメートルパターン形成方法において、感光性を有する、ガラス転位温度が200℃以下の溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物を用いるとともに、モールド離型後であって、熱硬化の前に、紫外線を照射することを特徴とするものである。

[0026] 図1は、本発明の熱インプリント法の概要を示す図である。

[0027] 図に示すように、まず、基板にポリイミド膜を塗布した後、プリベークする（（a）成膜工程）。その後、ポリイミド膜をガラス転移温度以下の温度で加熱した後、モールドの凹凸パターンを押し当て熱インプリント成形によ

るパターン形成を行う（（b）熱インプリント工程）。

[0028] インプリント成形後には、ポリイミドとモールドをガラス転移温度以下に冷却して、離型し（（c）冷却・剥離工程）、その後、露光を行い（（d）露光工程）、最終工程として、熱処理を行う（（e）熱処理工程）。

[0029] 前述のとおり、従来のポリイミドを用いたプリント法においては、一般的なポリイミドのガラス転移温度が300℃以上であるため、高温での加熱成形が必要となるという問題がある。そこで、この問題を解決するために、低温での加熱成形が可能な、ポリイミド前駆体（ポリアミック酸）を用いることが考えられる。しかしながら、低温での成形が可能であるものの、イミド化反応（脱水縮合反応）による収縮が大きいという問題が残る。

[0030] そこで、本発明では、イミド化済みの、ガラス転移温度以下での成形が可能な溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物を用いることにより、加熱成形の低温化を可能として、イミド化反応による収縮を抑えるものである。

[0031] また、熱インプリント法により成形されたポリイミドは、モールドから離型された後、その耐熱性、耐光性などの特性を向上させるために、加熱処理（キュア）が施されるが、この加熱処理工程においては、膜ベリ（ポリイミドの膜厚の減少）とパターン構造高さの変形が発生する。

[0032] 本発明では、感光性を付与し、該加熱処理工程の前に、紫外線露光を行うことにより、この問題を解消するものである。

[0033] 以下、工程毎に、さらに詳しく説明する。

[0034] （a）成膜工程

Siなどの基板の上に、本発明の溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物を塗布する（図1（a）参照）。塗布法及び塗布膜の厚さは、特に限定されないが、回転塗布法により25μm程度の膜を形成することが好ましい。

[0035] 次に、プリベークして塗布膜を乾燥させる。

[0036] 本発明において用いられる溶剤可溶性ポリイミドは、イミド化済であるためにイミド化に必要な高温処理が不要であって、ガラス転移温度以下の低温で成形ができるとともに、溶剤可溶性であるので、完全なポリイミドワニス

となり、溶媒をとばすだけで成膜が可能となるものである。

[0037] このような溶剤可溶性ポリイミドは既に公知であり、本発明においては、市販のものから、ガラス転移温度以下での成形が可能なものを適宜選択して用いることができるが、中でも、ブロック共重合体とすることにより、所望の性質を与える任意の領域を任意の量だけポリイミド中に含ませた、溶剤可溶性ブロック共重合ポリイミドが好ましく用いられる。

[0038] このような溶剤可溶性ブロック共重合ポリイミドとしては、例えば、ジアミン成分として分子骨格中にシロキサン結合を有するジアミン（シロキサン結合含有ジアミン）を用いた、低そり特性を有するシロキサン変性ブロック共重合ポリイミド（WO2002/023276、WO2005/116152参照）等が挙げられる。該ブロック共重合ポリイミドは、ガラス転移温度以下での成形が可能であって、且つイミド化済みのポリイミドであるため、低温・低収縮成形が可能である。

[0039] 溶剤可溶性ポリイミドを用いた樹脂組成物は、感光性と非感光性に大別される。インプリント技術はモールドを用いるプレス技術であるため、露光によるパターン形成工程を必要としない。そのため、工程の簡略化の面では、非感光性を選ぶことが望ましい。しかし、加熱処理（キュア）のための加熱中にパターン構造の変形という問題がある。

[0040] そこで、本発明では、感光性の溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物を用いることにより、高精度微細パターン形成方法の提供を可能としたものである。

[0041] 図2は、後述する実施例に用いた感光性のポリイミド樹脂組成物（a）と、非感光性のポリイミド樹脂組成物（感光剤を有しないもの）（b）を用いた場合の、加熱処理（キュア）温度とパターン構造の変形の関係を示す図である。

[0042] 該図から明らかなように、非感光性のポリイミド樹脂組成物を用いると、キュア工程において160℃以上に加熱した場合、ポリイミド基板表面の寸法精度の低下が発生するため望ましくない。これに対し、感光性のポリイミド樹脂組成物を用いることにより、パターン構造の変形における収縮率を画

期的に減らせることが分かる。

[0043] 本発明の感光性の溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物は、前記の溶剤可溶性ポリイミドと、感光剤と、溶媒とを含有するものであり、感光剤としては、ネガ型の感光性を付与するものが用いられる。

[0044] (b) 熱インプリント工程

その後、凹凸が形成されたモールドを用いた熱インプリント成形によるパターン形成（転写）を行う（図1（b）参照）。すなわち、前工程で得られたポリイミド膜を有する基板を所定温度に加熱した後、凹凸パターンが形成されたモールドを用いて加圧成形する。

[0045] モールド素材として要求される特性は、ポリイミドとの離型性、熱インプリント成形工程に耐えられる耐熱性と耐久性などであり、Si、石英、Ni、一部樹脂が用いられる。

[0046] 特に、フレキシブル樹脂モールドは、Si、石英、Niなどからなるモールドに比べて、大面積成形で離型がし易い、非平坦面での均一加圧が可能、低価である、などの点で、大面積に均一に転写するのに適している。

[0047] 該工程における主なプロセスパラメータは、インプリント温度、インプリント圧力、インプリント時間であり、成形する対象によってその条件は変わってくる。

[0048] 中でも、インプリント温度は、40℃以上で、かつ用いるポリイミド樹脂組成物のガラス転移温度以下でおこなうのが好ましいが、より好ましくは120℃である。

[0049] 図3は、インプリント成形温度条件（（a）100℃、（b）120℃）がパターン寸法安定性に及ぼす影響を示す図である。

[0050] 図3に示すように、熱インプリント成形温度は、後述する熱処理後のパターン収縮率に影響を変えられる因子の一つである。露光前の熱プリント成形温度を100℃から120℃まで上昇させることによって、硬化後のパターン収縮量を4%以下にすることができた。

[0051] (c) 冷却・剥離工程

インプリント成形後には、ポリイミドとモールドをガラス転移温度以下より低い温度、例えば、60℃まで冷却し、離型する（図1（c）参照）。

[0052] 冷却方法は特に限定されず、自然冷却でもよいが、成形サイクルの観点から、成形空間周辺に配された水管に水を流すなどの強制冷却が好ましい。

[0053] （d）露光工程

離型した後、露光を行う（図1（d）参照）。

[0054] 露光は、用いる感光剤にもよるが、通常は紫外線を照射することにより行う。

[0055] 離型後露光を行う理由は、離型前に露光を行った場合、露光後、フレキシブル樹脂モールドとポリイミド膜が付着してしまう問題があったためである。また、通常の感光性樹脂を用いた光インプリント成形においては、透明モールド（石英、樹脂など）に限られるが、この方式によると、Si、Niのような不透明性モールドも用いられるため、モールドの選択幅が広いというメリットがある。

[0056] （e）熱処理工程

最終工程は、熱処理である（図1（e））。

[0057] 本発明のネガ型の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いる熱インプリント工程の場合、フォトリソグラフィとは違って現像工程を必要としないため、ポストエクスポージャーバーク（PEB）とキュア工程を一体化することができる。

[0058] 図4は、成形後の加熱処理条件がパターン収縮率に及ぼす影響を示す図であり、以下の4種類の加熱条件下での、パターン収縮率を調べた。

（1）200℃に加熱したホットプレートを用いて20分間加熱

（2）加熱速度20℃/分で室温から200℃まで加熱

（3）加熱速度5℃/分で室温から200℃まで加熱

（4）用いた感光性ポリイミド樹脂組成物のポストエクスポージャーバーク温度（100℃）で一定時間保持して、加熱速度5℃/分で室温から200℃まで加熱

[0059] 図4に示すように、成形後の加熱処理条件の変化による収縮率の変化の範囲は70～12%である。

[0060] 後述する実施例に示すように、5°C/minの加熱速度で2段加熱、すなわち加熱途中、用いた感光性ポリイミド樹脂組成物のポストエクスポージャーバーク温度である100°Cに保持した後、再加熱することにより、収縮率を14%以下まで改善することができた。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0062] (実施例1：マイクロメートルパターンの形成)

本実施例では、市販の有機溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物(Q-RP-X1149-X, PI R&D Co., Ltd)を用いた。

[0063] 該組成物は、溶剤可溶性のシロキサン変性ブロック共重合ポリイミド(ガラス転移温度192°C)と、ガンマブチロラクトン(溶剤)、安息香酸メチル(溶剤)及び感光剤を含有するものであって、キュア後の膜厚収縮量は、一般的に用いられている非感光性ポリイミドが30%以上であったのに比べて非常に少なく、約1%程度であった(前記図2の(a)参照)。

[0064] また、基材には、Si基板(厚み725μm、直径8インチ)を用いた。

[0065] モールドは、疎水性特性を有するため離型性に優れた市販の樹脂シート(Obducat AB社製 intermediate polymer stamp(IPS)シート、ガラス転移温度：150°C)を用いて、以下のようにして熱インプリントプロセスで作製した。

[0066] 膜厚が200μmである樹脂フィルムをガラス転移温度付近まで加熱させることによって軟化させ、Siマスターモールドを用いて、4MPaのインプリント圧力で2分間加圧成形した。その後、60°Cまで冷却して、モールドから離型した。

[0067] 本実施例では、深さ4μm、線幅3μm、5μm、10μm、20μm、及び50μmの5種類の凹凸パターンを作製した。

- [0068] 上記のSiからなる基板の上に、上記樹脂組成物を膜厚25 μm に回転塗布した後、100 $^{\circ}\text{C}$ で4分間プリベークし、樹脂膜を成膜した。
- [0069] ついで、該樹脂膜を有する基材上に、上記モールドを乗せた状態で、100 $^{\circ}\text{C}$ ～120 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して樹脂膜を軟化させ、加圧成形した。その後、60 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却して、モールドから離型した。
- [0070] 成形された樹脂膜の面に、ナノインプリント装置内に設置されている紫外線光原を用い、紫外線（波長：365nm、照度：30mW/cm²）を照射した後、5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で100 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱して100 $^{\circ}\text{C}$ に保持した後、さらに200 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱するという2段加熱による加熱処理を施した。
- [0071] 紫外線照射の照度、露光時間及び露光ドーズ量は、それぞれ30mW/cm²、40秒、1200mJ/cm²であった。
- [0072] 本実施例により作製したインプリントパターンのL&Sを示す写真図を図5に示す。
- [0073] 図5に示すとおり、ラインエッジの綺麗さと矩形断面を有する50 μm から3 μm のL&Sパターン構造が良好に形成されている。
- [0074] （実施例2：サブマイクロメートルパターンの形成）
本実施例においては、厚み500 μm 、直径4インチのSi基板を用い、加圧時間を3分としたこと以外は実施例1と同様にして、深さ188nm、線幅150nm、200nm、及び300nmの3種の凹凸パターンを作製したモールドを用いた。
- [0075] 該基板及び該モールド以外は前記実施例1と同様にして、サブマイクロメートルパターンを形成した。
- [0076] 本実施例により作製したインプリントパターンのL&Sを示す写真図を図6に示す。
- [0077] 図6に示すとおり、矩形断面を有するサブマイクロメートルパターン構造が良好に形成されている。
- [0078] 実施例1及び2に示すように、いずれの場合もパターン精度に関しては、インプリント技術の場合、フォトリソグラフィのような光の回折限界などの

問題はなく、理論的にはモールドパターンのものに従う。

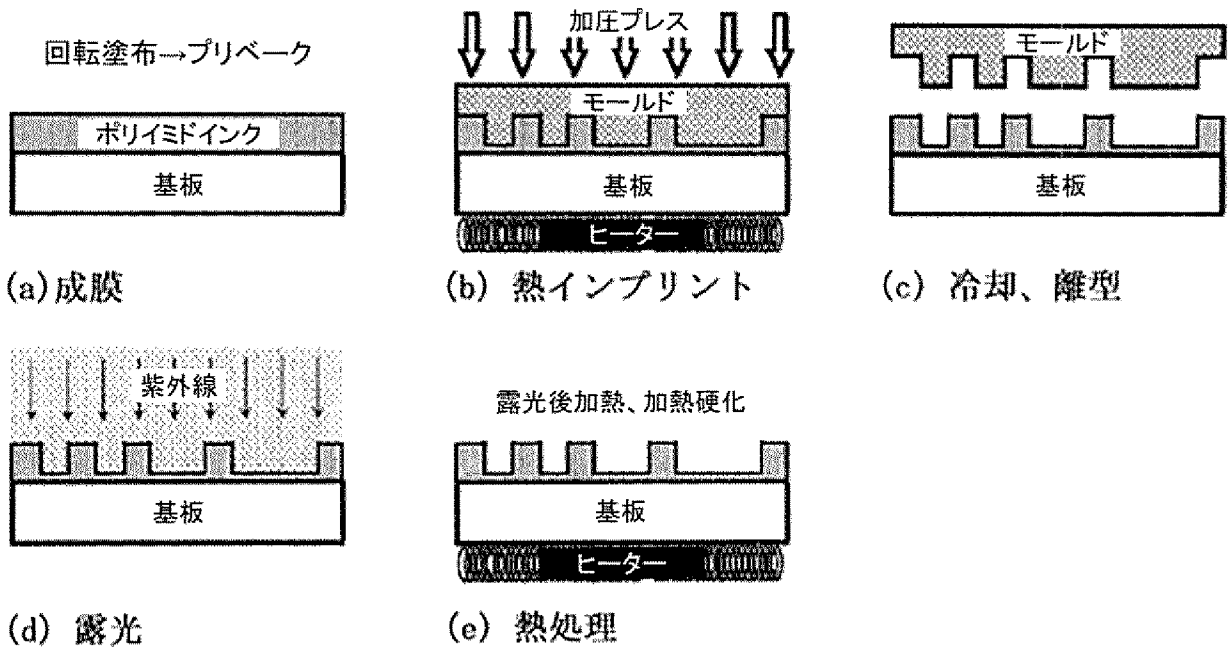
[0079] なお、成型したポリイミドは、キュア前、キュア後に関わらず、下地のSi基板を予め撥水処理などを行って密着性を弱くすることにより、物理的に剥がすことが可能であるため、フレキシブルポリイミド基板を作製することもできる。

[0080] 図7は、実施例で得られたフレキシブルポリイミド基板の写真図であり、(a)は、熱インプリント成形後、(b)は、Si基板から剥離後（キュア前）である。

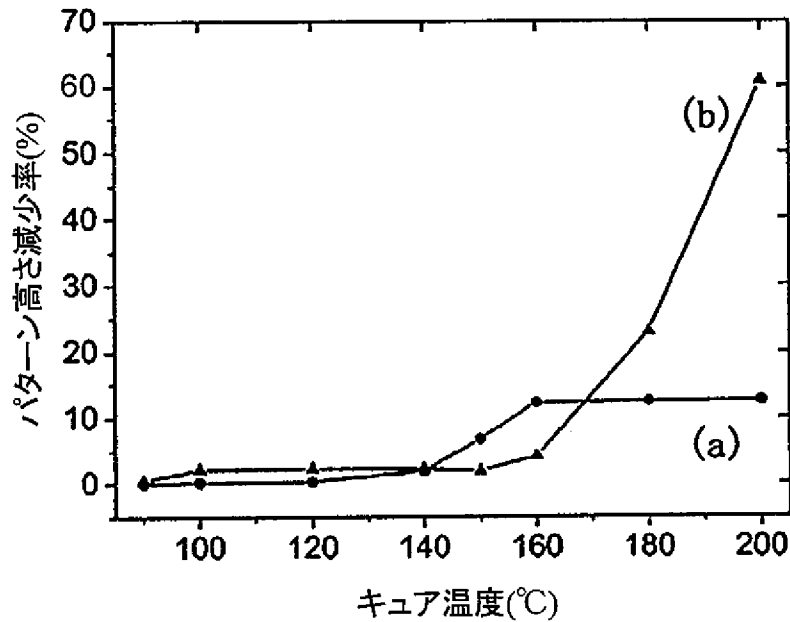
請求の範囲

- [請求項1] 熱インプリント法によるポリイミドの微細パターン形成方法において、
- 感光性を有する、ガラス転移温度以下での成形が可能な溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物を用いるとともに、モールド離型後であって、熱硬化の前に、紫外線を照射することを特徴とするポリイミドの微細パターン形成方法。
- [請求項2] 前記熱硬化を、室温から熱処理温度まで昇温させる途中で前記の溶剤可溶性ポリイミド樹脂組成物のポストエクスポージャーバーク温度に一定時間保持する2段加熱により行うことを特徴とする請求項1に記載の、ポリイミドの微細パターン形成方法。
- [請求項3] 前記微細パターンが、矩形断面を有するサブマイクロメートルパターンであることを特徴とする請求項1又は2に記載の、ポリイミドの微細パターン形成方法。
- [請求項4] 前記溶剤可溶性ポリイミドが、ブロック共重合ポリイミドであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の、ポリイミドの微細パターン形成方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の微細パターン形成方法で製造された、矩形断面を有するサブマイクロメートルパターンが形成されたポリイミド。

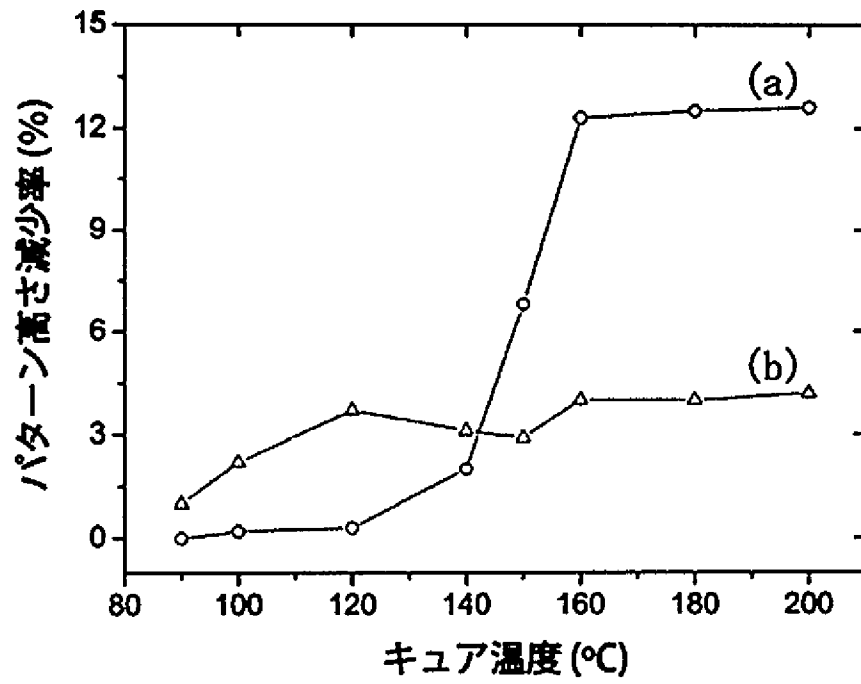
[図1]



[図2]

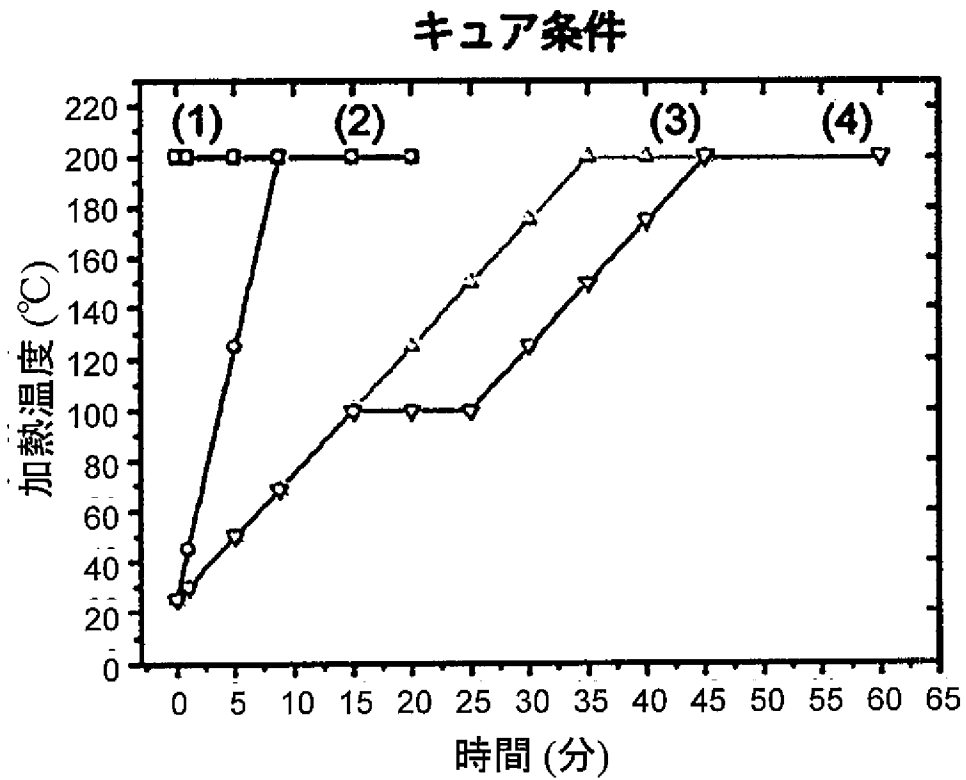


[図3]

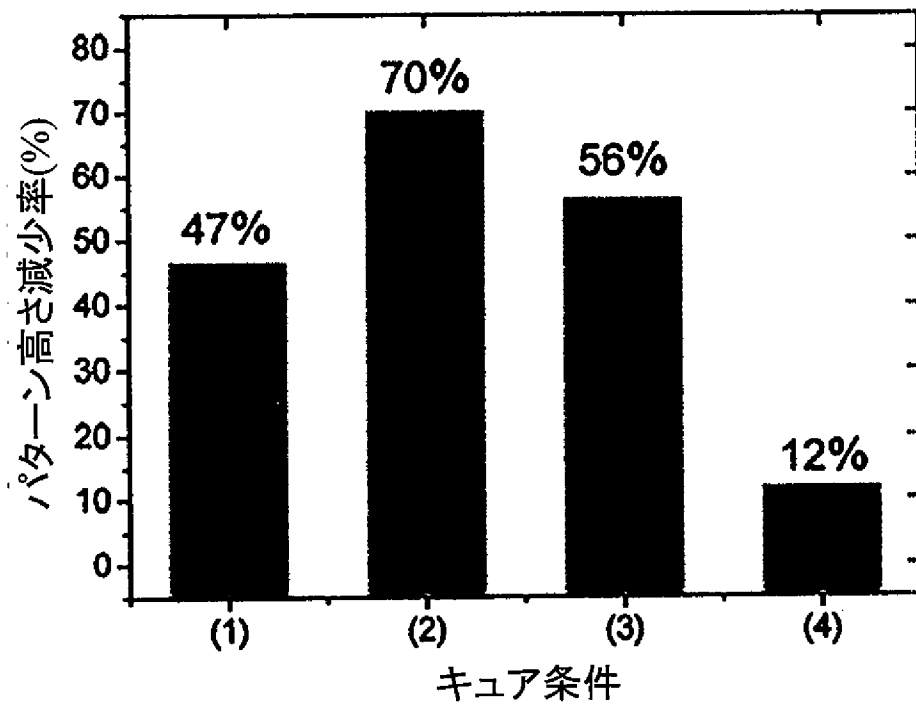


[図4]

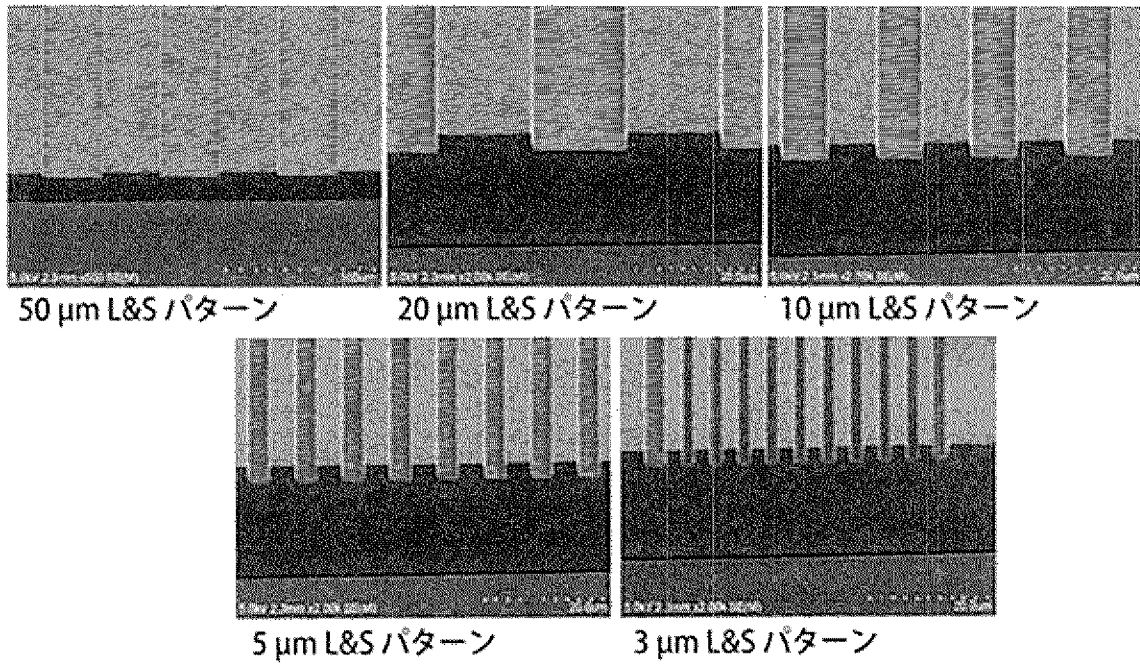
(a)



(b)

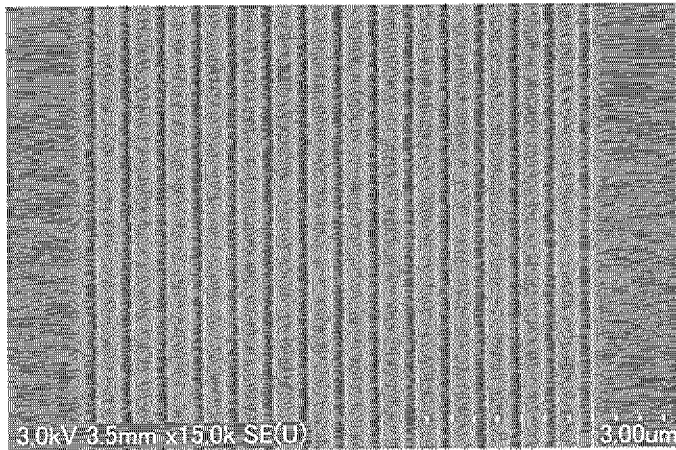


[図5]

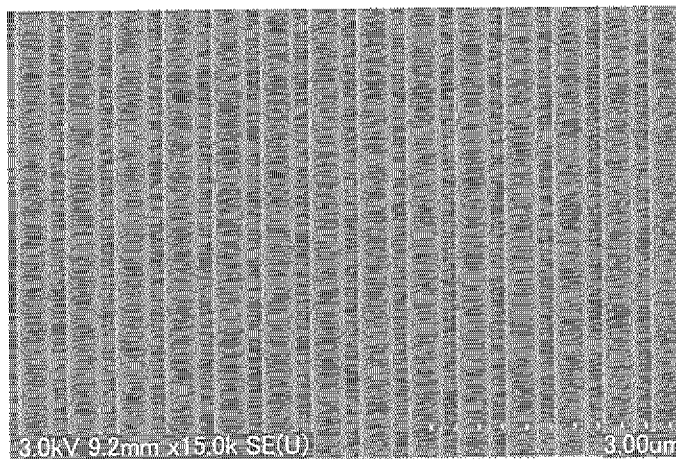


[図6]

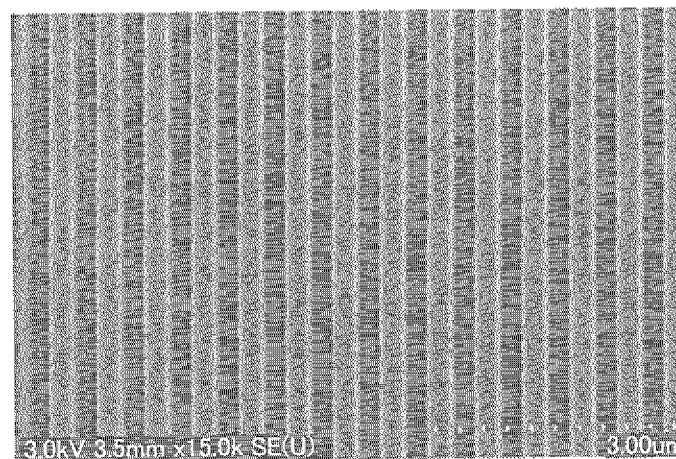
150nm 1:2 L/S



200nm 1:2 L/S

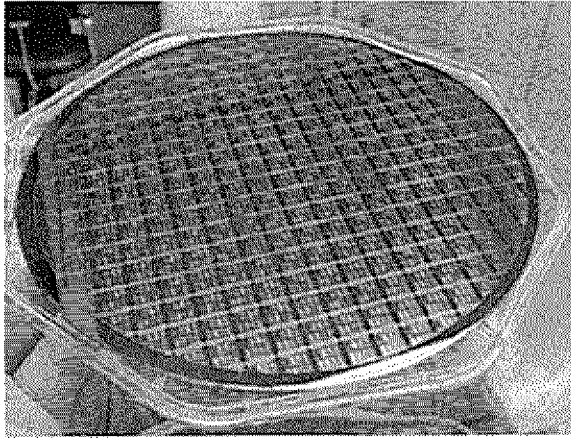


300nm 1:1 L/S



[図7]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
B29C59/02, H01L21/027, B29C71/00, B82Y40/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2013-154637 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraph [0032] (Family: none)	1-5
A	JP 2008-307808 A (Hitachi Metals, Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), paragraph [0032]; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2013-42124 A (Tokuyama Corp.), 28 February 2013 (28.02.2013), paragraphs [0101], [0106] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 November, 2014 (07.11.14)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2014 (25.11.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183496 A (Toray Industries, Inc.), 03 July 2003 (03.07.2003), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2010-260902 A (PI R&D Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), entire text & US 2012/0097435 A1 & EP 2426557 A1 & WO 2010/126133 A1 & CN 102460299 A & KR 10-2012-0023025 A	1-5
A	JP 2011-77251 A (Toray Industries, Inc.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0069], [0070]; fig. 1 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 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 (IPC)) Int.Cl. B29C59/02, H01L21/027, B29C 71/00, B82Y40/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 2013-154637 A (株式会社日本触媒) 2013.08.15, 段落【0032】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-307808 A (日立金属株式会社) 2008.12.25, 段落【0032】, 図1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-42124 A (株式会社トクヤマ) 2013.02.28, 段落【0101】, 【0106】 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 07.11.2014	国際調査報告の発送日 25.11.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 石川 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 3507

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
A	JP 2003-183496 A (東レ株式会社) 2003.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-260902 A (株式会社ピーアイ技術研究所) 2010.11.18, 全文 & US 2012/0097435 A1 & EP 2426557 A1 & WO 2010/126133 A1 & CN 102460299 A & KR 10-2012-0023025 A	1-5
A	JP 2011-77251 A (東レ株式会社) 2011.04.14, 段落【0069】、【0070】、図1 (ファミリーなし)	1-5