

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2014-110367
(P2014-110367A)

(43) 公開日 平成26年6月12日(2014.6.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 D	4 F 2 O 9
B 2 9 C 59/02 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 6 4 Z	5 F 1 4 6
	B 2 9 C 59/02 Z N M Z	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-264990 (P2012-264990)	(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日 平成24年12月4日 (2012.12.4)	(74) 代理人 100073184 弁理士 柳田 征史
	(74) 代理人 100090468 弁理士 佐久間 剛
	(72) 発明者 中村 和晴 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
	(72) 発明者 若松 哲史 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

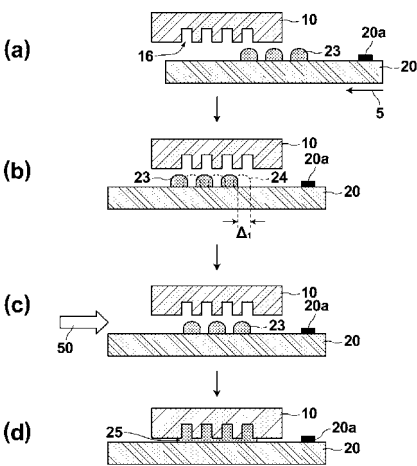
(54) 【発明の名称】 ナノインプリント方法およびそれを用いたパターン化基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノインプリントにおいて、液滴の横ずれが生じて、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することを可能とする。

【解決手段】 ナノインプリント方法において、液滴23が配置された後凹凸パターン16が液滴23に接触する前に被加工基板20上でずれた複数の液滴23が被加工基板20上の所定の位置24に配置されるように、複数の液滴23を再配置した後、凹凸パターンを被加工基板20の液滴23が塗布された面に押し付けて、複数の液滴23の結合からなる硬化性樹脂膜25に凹凸パターンを転写する。或いは、複数の液滴23の被加工基板20上の横ずれを相殺するように、被加工基板20上の所定の位置24から離れた位置に複数の液滴23を配置する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細な凹凸パターンを表面に有するモールドを用いたナノインプリント方法において、被加工基板上に硬化性樹脂からなる複数の液滴を配置し、

液滴が配置された後前記凹凸パターンが液滴に接触する前に前記被加工基板上でずれた前記複数の液滴が前記被加工基板上の所定の位置に配置されるように、前記複数の液滴を再配置し、

前記複数の液滴を再配置した後、前記凹凸パターンを前記被加工基板の液滴が塗布された面に押し付けて、前記複数の液滴の結合からなる硬化性樹脂膜に前記凹凸パターンを転写することを特徴とするナノインプリント方法。

10

【請求項 2】

インプリント装置内で発生させた気流によって液滴をずらすことにより、前記複数の液滴の再配置を実施することを特徴とする請求項 1 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 3】

インプリント装置に取り付けられたファンで前記気流を発生させることを特徴とする請求項 2 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 4】

インプリント装置内で前記モールドを保持するモールド保持部および／または前記被加工基板を保持する基板保持部に取り付けられた気流発生部で前記気流を発生させることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のナノインプリント方法。

20

【請求項 5】

前記複数の液滴が配置された前記被加工基板を傾けて液滴をずらすことにより、前記複数の液滴の再配置を実施することを特徴とする請求項 1 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 6】

前記被加工基板上の位置の基準となるレジストレーションマークと前記複数の液滴との位置関係を観察し、

当該位置関係が前記複数の液滴の再配置に必要な所定の要件を満たしたときに前記複数の液滴の再配置を終了することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれかに記載のナノインプリント方法。

【請求項 7】

前記複数の液滴の再配置に必要な気流の発生要件を前記複数の液滴の配置前に求め、当該発生要件が満たされたときに前記複数の液滴の再配置を終了することを特徴とする請求項 2 から 4 いずれかに記載のナノインプリント方法。

30

【請求項 8】

前記複数の液滴の再配置に必要な被加工基板の傾斜要件を前記複数の液滴の配置前に求め、

当該傾斜要件が満たされたときに前記複数の液滴の再配置を終了することを特徴とする請求項 5 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 9】

微細な凹凸パターンを表面に有するモールドを用いて、被加工基板上に硬化性樹脂からなる複数の液滴を配置し、前記凹凸パターンを前記被加工基板の液滴が塗布された面に押し付けて、前記複数の液滴の結合からなる硬化性樹脂膜に前記凹凸パターンを転写するナノインプリント方法において、

40

液滴が配置された後前記凹凸パターンが液滴に接触する前に前記複数の液滴が前記被加工基板上でずれた結果前記複数の液滴が前記被加工基板上の所定の位置に配置されるように、前記被加工基板上の所定の位置から離れた位置に前記複数の液滴を配置することを特徴とするナノインプリント方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 いずれかに記載のナノインプリント方法により凹凸パターンが転写された硬化性樹脂膜を基板上に形成し、

50

前記硬化性樹脂膜をマスクとして前記基板をエッチングすることにより、前記硬化性樹脂膜に転写された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを前記基板上に形成することを特徴とするパターン化基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細な凹凸パターンを表面に有するモールドを用いたナノインプリント方法およびそれを用いたパターン化基板の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ナノインプリントは、凹凸パターンを形成した型(一般的にモールド、スタンパ、テンプレートとも呼ばれる)を被転写基板上に塗布されたレジスト(硬化性樹脂)に押し付け(インプリント)、レジストを力学的に変形または流動させて微細なパターンを精密にレジスト膜に転写する技術である。モールドを一度作製すれば、ナノレベルの微細構造を簡単に繰り返して成型できるため経済的であるとともに、有害な廃棄物および排出物が少ない転写技術であるため、近年、半導体分野等のさまざまな分野への応用が期待されている。

【0003】

ナノインプリントは、例えば特許文献1に示されるようなステップ&リピート方式のナノインプリント装置によって実施される。このナノインプリント装置には、モールド保持用のインプリントヘッド、基板保持用のXYステージ、レジスト供給用のディスペンサー、露光光源、温調システム、雰囲気清浄システムおよびフォースゲージ等種々の設備が設けられている。このような装置によれば、ナノインプリントの各工程を一貫して実施することができる。

【0004】

また、特許文献2には、モールドとレジストの間隙空間にヘリウムを供給する手段をインプリントヘッドに設けることが開示されている。このような装置によれば、モールドとレジストを密着させる際に上記間隙空間にヘリウムを吹き流して雰囲気を置換し、ヘリウムがモールドを透過する性質を利用することで、モールドとレジストを密着した際に発生する未充填欠陥(残留気体による欠陥)を低減することができる。

【0005】

しかし、上記のような装置を用いてナノインプリントを実施した場合には、例えばXYステージが移動したときや、温調または雰囲気清浄システムのファンを回したとき、さらには装置内のモールドとレジストの間隙空間にヘリウムを吹き流したとき等に、基板上に配置したレジスト液滴が最初に配置した位置からずれてしまうという問題が生じ得る。レジスト液滴がずれてしまうと、例えばレジスト膜の膜厚ムラや未充填欠陥の原因となり得る。

【0006】

例えば、上記のような液滴の横ずれを防止する対策としては、液滴を配置する基板に液滴を包囲する包囲構造物を形成し、この包囲構造物の内側に液滴を配置する方法が挙げられる(特許文献3)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6900881号明細書

【特許文献2】特表2007-509769号公報

【特許文献3】特開2011-251508号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

20

30

40

50

しかしながら、上記のような方法では、包囲構造物がコンタミネーションとしてレジスト膜内に残ってしまい、その後の工程に影響を与えてしまうという問題が生じ得る。

【0009】

したがって、包囲構造物によって液滴の横ずれを防止するというよりは、液滴の横ずれが生じて、レジスト膜の膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減できるような方法が望まれている。

【0010】

本発明は上記要望に応じてなされたものであり、ナノインプリントにおいて、上記のような液滴の横ずれが生じて、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することを可能とするナノインプリント方法を提供することを目的とするものである。

10

【0011】

さらに本発明は、パターン化基板の製造において、パターン欠陥の発生を低減することを可能とするパターン化基板の製造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】

【0012】

上記課題を解決するために、本発明に係る第1のナノインプリント方法は、
微細な凹凸パターンを表面に有するモールドを用いたナノインプリント方法において、
被加工基板上に硬化性樹脂からなる複数の液滴を配置し、
液滴が配置された後凹凸パターンが液滴に接触する前に被加工基板上でずれた複数の液滴が被加工基板上の所定の位置に配置されるように、複数の液滴を再配置し、
複数の液滴を再配置した後、凹凸パターンを被加工基板の液滴が塗布された面に押し付けて、複数の液滴の結合からなる硬化性樹脂膜に凹凸パターンを転写することを特徴とするものである。

20

【0013】

そして、本発明に係るナノインプリント方法において、インプリント装置内で発生させた気流によって液滴をずらすことにより、複数の液滴の再配置を実施することが好ましい。この場合において、インプリント装置に取り付けられたファンで気流を発生させることができ、或いは、インプリント装置内でモールドを保持するモールド保持部および／または被加工基板を保持する基板保持部に取り付けられた気流発生部で気流を発生させることができる。

30

【0014】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、複数の液滴が配置された被加工基板を傾けて液滴をずらすことにより、複数の液滴の再配置を実施することが好ましい。

【0015】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、被加工基板上の位置の基準となるレジストレーションマークと複数の液滴との位置関係を観察し、当該位置関係が複数の液滴の再配置に必要な所定の要件を満たしたときに複数の液滴の再配置を終了することが好ましい。

【0016】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、複数の液滴の再配置に必要な気流の発生要件を複数の液滴の配置前に求め、当該発生要件が満たされたときに複数の液滴の再配置を終了することが好ましい。或いは、本発明に係るナノインプリント方法において、複数の液滴の再配置に必要な被加工基板の傾斜要件を複数の液滴の配置前に求め、当該傾斜要件が満たされたときに複数の液滴の再配置を終了することが好ましい。

40

【0017】

本発明に係る第2のナノインプリント方法は、
微細な凹凸パターンを表面に有するモールドを用いて、被加工基板上に硬化性樹脂からなる複数の液滴を配置し、凹凸パターンを被加工基板の液滴が塗布された面に押し付けて、複数の液滴の結合からなる硬化性樹脂膜に凹凸パターンを転写するナノインプリント方法において、

50

液滴が配置された後凹凸パターンが液滴に接触する前に複数の液滴が被加工基板上でずれた結果複数の液滴が被加工基板上の所定の位置に配置されるように、被加工基板上の所定の位置から離れた位置に複数の液滴を配置することを特徴とするものである。

【0018】

本発明に係るパターン化基板の製造方法は、

上記に記載のナノインプリント方法により凹凸パターンが転写された硬化性樹脂膜を基板上に形成し、

硬化性樹脂膜をマスクとして基板をエッチングすることにより、硬化性樹脂膜に転写された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを基板上に形成することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る第1のナノインプリント方法は、複数の液滴を再配置した後、凹凸パターンを被加工基板の液滴が塗布された面に押し付けて、複数の液滴の結合からなる硬化性樹脂膜に凹凸パターンを転写することを特徴とする。つまり、本発明では、複数の液滴の位置が被加工基板上でずれても、適切な液滴の配置でモールドを被加工基板に押し付けることができるから、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することが可能となる。

【0020】

また、本発明に係る第2のナノインプリント方法は、複数の液滴の被加工基板上でのずれを相殺するように、被加工基板上の所定の位置から離れた位置に複数の液滴を配置することを特徴とする。つまり、本発明でも、複数の液滴の位置が被加工基板上でずれても、適切な液滴の配置でモールドを被加工基板に押し付けることができるから、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することが可能となる。

【0021】

また、本発明に係るパターン化基板の製造方法は、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することが可能な上記ナノインプリント方法により硬化性樹脂膜に凹凸パターンを転写するから、パターン化基板の製造においてパターン欠陥の発生を低減することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】第1の実施形態におけるナノインプリント方法の一部の工程を示す概略図である。

【図2】ナノインプリント装置を示す概略断面図である。

【図3】ナノインプリント装置を示す概略平面図である。

【図4】モールド保持部の構成例を示す概略図である。

【図5】第1の実施形態における液滴の他の再配置方法の工程を示す概略図である。

【図6】第2の実施形態における液滴の再配置方法の工程を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明するが、本発明はこれに限られるものではない。なお、視認しやすくするため、図面中の各構成要素の縮尺等は実際のものと適宜異ならせてある。

【0024】

「ナノインプリント方法の第1の実施形態」

まず、ナノインプリント方法の第1の実施形態について説明する。図1は、本実施形態におけるナノインプリント方法の一部の工程を示す概略図である。図2は、本実施形態のナノインプリント方法を実施するためのナノインプリント装置1を示す概略断面図である。また、図3は、そのナノインプリント装置1を示す概略平面図である。

【0025】

本実施形態のナノインプリント方法は、図2に示す装置1を用いて実施される。具体的

10

20

30

40

50

には、本実施形態のナノインプリント方法は、微細な凹凸パターン１６を表面に有するモールド１０と被加工基板２０とをナノインプリント装置１に装着し、被加工基板２０上にレジスト材料からなる複数の液滴２３を配置し（図１ａ）、液滴２３が配置された後凹凸パターン１６が液滴２３に接触する前に被加工基板２０上を横ずれた複数の液滴２３（図１ｂ）が被加工基板２０上の所定の位置２４に配置されるように、複数の液滴２３を再配置し（図１ｃ）、複数の液滴２３を再配置した後、凹凸パターン１６を被加工基板２０の液滴２３が塗布された面に押し付けて、複数の液滴２３の結合からなるレジスト膜に凹凸パターン１６を転写するものである（図１ｄ）。

【００２６】

（ナノインプリント装置）

ナノインプリント装置１は、図２に示されるように、天井部および側壁部にファンフィルターユニット３，４が取り付けられた外装２を備え、さらに外装２内部には、例えばモールド保持部（或いはインプリントヘッド）１１、ＸＹステージ２１、露光光源３０、観察部３１、液滴塗布部３２、モールドおよび基板の搬送ユニット４０並びにモールドおよび基板の搬入出部４１を備える。なお、図２では、モールド保持部１１に保持されたモールド１０、基板保持部としても機能するＸＹステージ２１に保持された被加工基板２０も示している。

【００２７】

ファンフィルターユニット３，４は、装置１内の図示しない温調システムや雰囲気清浄システムによって制御されて、装置１内にガスを供給したり装置１内のガスを吸引したりする。図３に示されるように、ファンフィルターユニット３は装置１の外装２の天井に設けられており、ファンフィルターユニット４は外装２の四方の側壁に設けられている。

【００２８】

モールド保持部１１は、吸引口１２を有しており、この吸引口１２からの吸引力によってモールド１０を保持する。モールド保持部１１は、図２における上下方向に移動可能であり、モールド保持部１１が下がることでインプリントが実行される。また、モールド保持部１１の中央には、露光用および観察用の穴１４があり、この穴１４を通してレジストに対する露光やインプリント時の観察が行われる。

【００２９】

さらに、本実施形態のモールド保持部１１には、気流発生部１３が設けられている。モールド１０と被加工基板２０との間隙の雰囲気をヘリウムで置換する場合に、気流発生部１３はヘリウムを供給する。また、この気流発生部１３により、モールド１０および被加工基板２０が対向したときのその間隙に気流を発生させることが可能となる。例えば図４は、モールド保持部１１の構成例を示す概略図である。図４ａでは、気体を噴出しおよび／または吸引するための複数の開口１３ａが、モールド１０が装着される領域１５の周囲に設けられている。この複数の開口１３ａから気体が噴出しおよび／または吸引されることで、モールド１０および被加工基板２０の間隙に気流が発生する。気流の強度は、複数の開口１３ａから噴出しおよび／または吸引される気体の単位時間当たりの量に基づいて増減させることができる。例えば、噴出しおよび／または吸引される気体の単位時間当たりの量を大きくすれば、気流の強度が大きくなる。また、気流の方向は、複数の開口１３

【００３０】

また、図４ｂでは、図４ａと同様に、気体を噴出しおよび／または吸引するための複数の開口１３ｂが、モールド１０が装着される領域１５の周囲に設けられている。特に図４

10

20

30

40

50

bでは、開口13bの列が領域15の周囲に二重に（並列して）設けられている。また、図4cでは、気体を噴出しおよび／または吸引するための長方形の開口13cが、モールド10が装着される領域15の周囲に設けられている。図4dでは、図4cと同様に、気体を噴出しおよび／または吸引するための長方形の開口13dが、モールド10が装着される領域15の周囲に設けられている。特に図4dでは、開口13dが領域15の周囲に二重に（並列して）設けられている。

【0031】

XYステージ21は、被加工基板20を設置する基板保持部として機能し、例えば図示しない吸引口で被加工基板を吸引して保持する。XYステージ21は、ステージレール22に沿って移動することによりXY平面（図2において紙面に垂直な面）内で移動可能であり、チルトも可能である。XYステージ21は、例えばレジスト液滴を塗布する際には液滴塗布部32の下に被加工基板20が来るように移動し、インプリントをする際にはモールド保持部11の下に被加工基板20が来るように移動する。

【0032】

露光光源30は、例えばレジストを硬化させるための紫外光を照射する光源である。また、観察部31は、被加工基板上の液滴の配置やインプリントの様子を観察するための光学装置である。このような光学装置としては、例えば光学顕微鏡やCCDデバイス等の撮像素子を使用することができる。露光光源30および観察部31は、露光用および観察用の穴14に対向する位置に移動可能であり、必要に応じて移動された後使用される。

【0033】

液滴塗布部32は、被加工基板20上にレジストからなる液滴を配置する機構である。液滴塗布部32は、インクジェット法やディスペンス法など、所定の量の液滴を被加工基板20上の所定の位置に配置できる方法で、液滴の塗布を行う。基板上にレジストの液滴を配置する際は、所望の液滴量に応じてインクジェットプリンターまたはディスペンサーを使い分けても良い。例えば、液滴量が100nl未満の場合はインクジェットプリンターを用い、100nl以上の場合はディスペンサーを用いるなどの方法がある。

【0034】

レジストをノズルから吐出するインクジェットヘッドには、ピエゾ方式、サーマル方式、静電方式などが挙げられる。これらの中でも、液適量（配置された液滴1つ当たりの量）や吐出速度の調整が可能なピエゾ方式が好ましい。基板上にレジストの液滴を配置する前には、あらかじめ液滴量や吐出速度を調整する。例えば、液適量は、モールドの凹凸パターンの空間体積が大きい領域に対応する基板上の位置では多くしたり、モールドの凹凸パターンの空間体積が小さい領域に対応する基板上の位置では少なくしたりして調整することが好ましい。このような調整は、液滴吐出量（吐出された液滴1つ当たりの量）に応じて適宜制御される。具体的には、液滴量を5plと設定する場合には、液滴吐出量が1plであるインクジェットヘッドを用いて同じ場所に5回吐出するように、液滴量を制御する。液滴量は、例えば事前に同条件で基板上に吐出した液滴の3次元形状を共焦点顕微鏡等により測定し、その形状から体積を計算することで求められる。

【0035】

上記のようにして液滴量を調整した後、所定の液滴配置パターンに従って、基板上に液滴を配置する。なお、液滴配置パターンは、液滴を配置するべき基板上の「所定の位置」を示す2次元座標情報により構成される。

【0036】

搬送ユニット40は、搬入出部41にストックされたモールド10または被加工基板20を、搬入出部41から受け取りそれぞれモールド保持部11またはXYステージ21に搬送する機構である。

【0037】

（モールド）

本実施形態で使用するモールド10は、例えば以下の手順により製造することができる。まず、Si基材上に、スピコートなどでPHS（polyhydroxystyrene）を塗布する。

10

20

30

40

50

e n e) 系の化学増幅型レジスト、ノボラック系レジスト、P M M A (ポリメチルメタクリレート) 等のアクリル樹脂などを主成分とするレジスト液を塗布し、レジスト層を形成する。その後、S i 基材にレーザ光 (又は電子ビーム) を所望の凹凸パターンに対応して変調しながら照射し、レジスト層表面に凹凸パターンを露光する。その後、レジスト層を現像処理し、現像後のレジスト層のパターンをマスクにして反応性イオンエッチング (R I E) などにより選択エッチングを行い、所定の凹凸パターンを有するS i モールドを得る。

【0038】

一方、モールドはこれに限られず、石英モールドを用いることも可能である。この場合、石英モールドは上記のS i モールドの製造法と同様の方法や、後述するパターン化基板 (複版) の製造方法等により製造することができる。

10

【0039】

モールド10は、メサ部 (上面が比較的平らで周囲より高くなっている部分) とその周りのフランジ部を含むメサ型構造を有していてもよい。メサ部の段差は、好ましくは1~1000 μ m、より好ましくは10~500 μ m、さらに好ましくは20~100 μ mである。メサ型構造のモールドを使用してナノインプリントを行った場合には、平坦なモールドを使用した場合に比べ、モールドとレジストとの接触面積が減少して、小さな力でモールドをレジストから剥離できるという利点がある。また、例えば同一の基板に対してパターンを繰り返し転写 (ステップ・アンド・リピート) する場合には、メサ型構造のモールドを使用することで、次のパターンを転写するときにモールドと先に転写されたパターンとが干渉して、先に転写されたパターンが押し潰されることを回避できるという利点もある。

20

【0040】

(離型処理)

本発明において、レジストとモールド10表面との離型性を向上させるために、モールド10の凹凸パターン面に離型処理を行うことが好ましい。離型処理に使用する離型剤としては、フッ素系のシランカップリング剤として、ダイキン工業株式会社製のオプツール (登録商標) D S X や、住友スリーエム株式会社製のN o v e c (登録商標) E G C - 1 7 2 0 等、が挙げられる。この他にも、公知のフッ素系樹脂、炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、フッ素系シランカップリング剤などが使用できる。

30

【0041】

(被加工基板)

インプリント用の被加工基板20は、S i モールドに対しては、レジストへの露光を可能とするために石英基板が好ましい。石英基板は、光透過性を有し、厚さが0.3mm以上であれば、特に制限されることなく、目的に応じて適宜選択される。例えば、石英基板表面をシランカップリング剤で被覆したもの、レジストとの密着性を向上させるためのポリマーなどからなる有機物層を積層したもの、石英基板上にC r、W、T i、N i、A g、P t、A u などからなる金属層を積層したもの、石英基板上にC r O₂、W O₂、T i O₂ などからなる金属酸化膜層を積層したもの、および、上記積層体の表面をシランカップリング剤で被覆したものなどが挙げられる。有機物層、金属層または金属酸化膜層の厚さは、通常30nm以下、好ましくは20nm以下にする。30nmを超えるとU V 透過性が低下し、レジストの硬化不良が起りやすいためである。

40

【0042】

また、上記「光透過性を有する」とは、具体的には、レジストが形成される基板20の一方の面から出射するように他方の面から光を入射した場合に、レジストが十分に硬化することを意味しており、少なくとも、上記他方の面から上記一方の面へ波長200nm以上の光の透過率が5%以上であることを意味する。

【0043】

石英基板の厚さは、通常0.3mm以上が好ましい。0.3mm以下では、ハンドリングやインプリント中の押圧で破損しやすいからである。

50

【0044】

一方、石英モールドに対する基板は、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る。例えば用途が情報記録媒体である場合には、形状は円板状である。構造は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。材料としては、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、シリコン、ニッケル、アルミニウム、ガラスおよび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。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。また、表面をシランカップリング剤で被覆したものでよい。基板の厚さとしては、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、0.05mm以上が好ましく、0.1mm以上がより好ましい。基板の厚さが0.05mm未満であると、基板とモールドとの密着時に基板側に撓みが発生し、均一な密着状態を確保できない可能性があるからである。

10

【0045】

基板20は、凹凸パターンが転写される領域がメサ部上に位置するように、メサ型構造を有していてもよい。この台座の存在により、モールドと接触するのは台座表面に限定できるため、基板のパターン形成領域外に存在する構造との接触を避けることができる。メサ部の段差の好ましい範囲は、モールドの場合と同様である。なお、モールドおよび基板のいずれか一方がメサ型構造を有していれば、前述した効果が得られる。

【0046】

(レジスト)

硬化性樹脂としてのレジストは、特に制限されるものではないが、本実施形態では例えば重合性化合物に、光重合開始剤(2質量%程度)、フッ素モノマー(0.1~1質量%)を加えて調製されたレジストを用いることができる。

20

【0047】

また、必要に応じて酸化防止剤(1質量%程度)を添加することもできる。上記の手順により作成したレジストは波長360nmの紫外光により硬化することができる。溶解性の悪いものについては少量のアセトンまたは酢酸エチルを加えて溶解させた後、溶媒を除去することが好ましい。

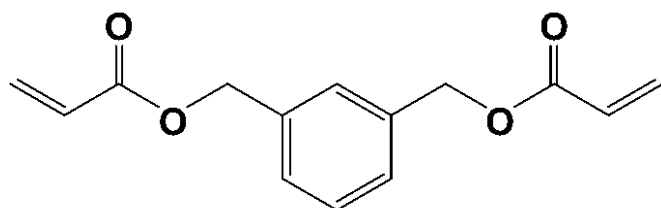
【0048】

上記重合性化合物としては、ベンジルアクリレート(ビスコート(登録商標) #160 : 大阪有機化学株式会社製)、エチルカルビトールアクリレート(ビスコート(登録商標) #190 : 大阪有機化学株式会社製)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(アロニックス(登録商標) M-220 : 東亜合成株式会社製)、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート(アロニックス(登録商標) M-310 : 東亜合成株式会社製)等の他、下記構造式1で表される化合物A等を挙げることができる。

30

構造式1 :

【化1】



40

【0049】

また、上記重合開始剤としては、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン(IRGACURE(登録商標) 379 : 豊通ケミプラス株式会社製)等のアルキルフェノン系光重合開始剤を挙げることができる。

【0050】

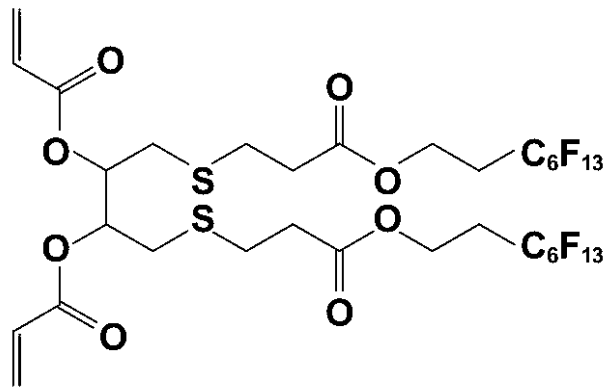
また、上記フッ素モノマーとしては、下記構造式2で表される化合物B等を挙げるこ

50

ができる。

構造式 2 :

【化 2】



10

【0051】

(インプリント方法)

モールド10とレジストを接触させる前に、モールド10とナノインプリント用の基板間の雰囲気減圧または真空雰囲気にする事で残留気体を低減することが好ましい。ただし、高真空雰囲気下では硬化前のレジストが揮発し、均一な膜厚を維持することが困難となる可能性がある。そこで、好ましくはモールド10と基板間の雰囲気を、He雰囲気または減圧He雰囲気にする事で残留気体を低減する方法を採用する。Heは石英基板を透過するため、取り込まれた残留気体(He)は徐々に減少する。Heの透過には時間を要するため減圧He雰囲気とすることがより好ましい。減圧雰囲気は、1~90kPaであることが好ましく、1~10kPaが特に好ましい。

20

【0052】

モールド10およびレジストを塗布した基板は、所定の相対位置関係となるように両者を位置合わせした後に接触させる。位置合わせにはアライメントマークを用いることが好ましい。アライメントマークは、アライメントカメラやモアレ干渉法等で検出可能な凹凸パターンで形成される。位置合わせ精度は好ましくは10μm以下、より好ましくは1μm以下、更に好ましくは100nm以下である。

30

【0053】

特に、本発明ではモールド10とレジストを接触させる前に、液滴23が配置された後凹凸パターン16が液滴23に接触する前に被加工基板20上を横ずれした複数の液滴23が被加工基板20上の所定の位置24に配置されるように、複数の液滴23を再配置する。

【0054】

例えば、XYステージ21が移動したときや、温調または雰囲気清浄システムのファン3,4を回したとき、さらには装置1内のモールド10とレジストの間隙空間にヘリウムを吹き流したとき等に、被加工基板20上に配置したレジスト液滴23が最初に配置した位置から横ずれしてしまうという問題がある。例えば、図1bでは、XYステージの移動に伴って矢印5の方向に移動していた被加工基板20(図1a)が停止したとき、液滴23の位置が、インプリントにおいて最適化された位置として設定された所定の位置24から横ずれ量Δ₁だけ横ずれした様子が示されている。また、ファンフィルターユニット3,4によって生成された気流Bや、ヘリウム置換の際に気流発生部13によって生成された気流によっても、上記のように液滴23の位置が所定の位置24からずれることがある。

40

【0055】

一般的に、液滴配置パターンは、モールドの凹凸パターンを考慮して最適化された基板上の液滴配置を示している。したがって、液滴配置パターンに従って配置された液滴の位置がその後に意図せず変更してしまうことは避けることが好ましい。そこで、被加工基板

50

20上を横ずれした複数の液滴23の位置が被加工基板20上の所定の位置24となるように、改めて液滴23を移動させる作業、つまり液滴23の再配置を行う。なお、液滴23は少なくともインプリント時に上記所定の位置24にあればよい。また、上記所定の位置24と液滴23が最初に配置された位置とは必ずしも一致していなくてもよい。

【0056】

液滴を再配置する方法としては、例えば図1に示されるように、ファンフィルターユニット3, 4や気流発生部13によって発生させた気流50を利用して液滴を移動させる方法が挙げられる。例えば、ファンフィルターユニット3, 4によって生成された気流によって横ずれした液滴23を気流発生部13によって発生させた気流50で再配置したり、気流発生部13によって生成された気流によって横ずれした液滴23をファンフィルターユニット3, 4によって発生させた気流50で再配置したりすることができる。また、気流発生部13によって生成された気流によって横ずれした液滴23を、気流発生部13によって気流の特性（特に方向や強度）を変えて発生させた気流50で再配置することもできる。

【0057】

再配置が終了したか否かの判断は、例えば図1に示されるように、被加工基板20上の位置の基準となるレジストレーションマーク20aと複数の液滴23との位置関係を観察し、当該位置関係が複数の液滴23の再配置に必要な所定の要件を満たしたか否かに基づいて行うことができる。このようなリアルタイムな観察によって、液滴の位置を適切な位置に再配置することができる。当該位置関係の所定の要件については、液滴配置パターンを作成する段階で予め決めておく。そして、例えば観察部31で観察することで、レジストレーションマーク20aと複数の液滴23との位置関係が所定の要件を満たしたか否かを判断する。ここで、「レジストレーションマークと複数の液滴との位置関係」とは、必ずしもレジストレーションマークと液滴全てとの位置関係を意味しない。つまり、複数の液滴のうち代表の液滴（1個または数個）を選択し、レジストレーションマークとその代表の液滴との位置関係を「レジストレーションマークと複数の液滴との位置関係」とみなすこともできる。実際、複数の液滴全体の横ずれが同じように生じれば、上記のようにみなしても再配置において大きな問題は生じない。

【0058】

また、再配置が終了したか否かの判断は、複数の液滴の再配置に必要な気流の発生要件（例えば、気流の強さおよび向き並びに気流を当てる時間）を複数の液滴の配置前に同じ条件で試験的に求めておき、当該発生要件が満たされたか否かに基づいて行うこともできる。例えば、ある一定の強度および向きの気流を所定の時間当てる場合には、その所定の時間の経過の時に再配置が終了したと判断することができる。この場合には上記のようなレジストレーションマークが不要となる。

【0059】

そして、再配置が終了したと判断されたときは、再配置の作業を停止する。この「再配置の作業を停止する」という意味には、気流を止めること、他、気流を止めないままインプリントを実施することが含まれる。

【0060】

モールド1の押し付け圧は、100kPa以上、10MPa以下の範囲で行う。圧力が大きい方が、モールド1と基板の表面形状を互いに倣わせることが容易であり、レジストの流動が促進される。さらに、圧力が大きい場合には、残留気体の除去、圧縮、残留気体のレジストへの溶解、石英基板中のHeの透過も促進し、レジストパターンの品質向上に繋がる。しかし、加圧力が強すぎるとモールド1接触時に異物を噛みこんだ際にモールド1および基板を破損する可能性がある。よって、モールド1の押し付け圧は、100kPa～5MPaであることが好ましく、100kPa～1MPaであることが特に好ましい。100kPa以上としたのは、大気中でインプリントを行う際、モールド1と基板間が液体で満たされている場合、モールド1と基板間が大気圧（約101kPa）で加圧されているためである。

【0061】

モールド1を押し付けてレジスト膜を形成した後、レジストに含まれる重合開始剤に合わせた波長を含む光で露光し、レジストを硬化させる。硬化後に離型する方法としては、例えば、モールド1または基板のどちらかの裏面または外縁部を保持し、他方の基板またはモールドの裏面または外縁部を保持した状態で、外縁の保持部もしくは裏面の保持部を押圧と反対方向に相対移動させる方法が挙げられる。

【0062】

以上のように、本実施形態に係るナノインプリント方法は、複数の液滴を再配置した後、凹凸パターンを被加工基板の液滴が塗布された面に押し付けて、複数の液滴の結合からなる硬化性樹脂膜に凹凸パターンを転写することの特徴とする。つまり、本発明では、複数の液滴の位置が被加工基板上でずれても、適切な液滴の配置でモールドを被加工基板に押し付けることができるから、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することが可能となる。

10

【0063】

<設計変更>

なお上記では、気流50を利用して液滴を再配置する場合について説明したが、本発明はこれに限られるものではない。例えば、液滴を再配置する方法としては、例えば図5に示されるように、XYステージ21のチルト機能を用いて被加工基板20を角度 θ だけ傾斜させて液滴を移動させる方法でもよい(図5c)。

【0064】

20

被加工基板20を傾斜させる場合において、再配置が終了したか否かの判断は、例えば図5に示されるように、複数の液滴23の再配置に必要な被加工基板20の傾斜要件(例えば、角度 θ の大きさおよび傾ける向き並びに傾ける時間)を複数の液滴23の配置前に同じ条件で試験的に求めておき、当該傾斜要件が満たされたか否かに基づいて行うことができる。例えば、ある一定の角度および向きの傾斜を所定の時間与える場合には、その所定の時間の経過の時に再配置が終了したと判断することができる。

【0065】

また、再配置が終了したか否かの判断は、前述同様に、被加工基板上の位置の基準となるレジストレーションマークと複数の液滴との位置関係を観察し、当該位置関係が複数の液滴の再配置に必要な所定の要件を満たしたか否かに基づいて行うこともできる。

30

【0066】

そして、再配置が終了したと判断されたときは、角度 θ を0°にすることで再配置の作業を停止する(図5d)。

【0067】

「ナノインプリント方法の第2の実施形態」

次に、ナノインプリント方法の第2の実施形態について説明する。本実施形態のナノインプリント方法は、複数の液滴が被加工基板上で横ずれすることを考慮して、予め被加工基板上の所定の位置から離れた位置に複数の液滴を配置する点で、第1の実施形態のナノインプリント方法と異なる。つまり、第1の実施形態では、横ずれした後に液滴配置を補正することの特徴とするが、本実施形態では、横ずれの前段階である最初の液滴配置を補正することで最終的に適切な液滴配置を得ることを特徴とする。

40

【0068】

図6は、本実施形態における液滴の再配置方法の工程を示す概略図である。本実施形態のナノインプリント方法は、例えば図2のような装置を用いて、液滴23が配置された後モールド10の凹凸パターン16が液滴23に接触する前に複数の液滴23が被加工基板20上で横ずれした結果前記複数の液滴23が前記被加工基板20上の所定の位置24に配置されるように、被加工基板20上の所定の位置24からずらし量 Δ_2 だけ離れた位置に複数の液滴23を配置し(図6a)、凹凸パターン16を被加工基板20の液滴23が塗布された面に押し付けて、複数の液滴23の結合からなる硬化性樹脂膜に凹凸パターンを転写するものである。この場合において、例えば装置内のモールド10とレジストの間

50

隙空間にヘリウムを吹き流したとき等に生じる気流 5 1 により、複数の液滴 2 3 が被加工基板 2 0 上で横ずれし、その結果複数の液滴 2 3 が被加工基板 2 0 上の所定の位置 2 4 に配置される様子が示されている（図 6 b）。

【0069】

上記ずらし量 Δ_2 は、例えば液滴配置パターンの作成に反映させる。例えば、ずらし量 Δ_2 を考慮した液滴配置パターンは次のように作成することができる。まず、液滴移動要因（ファン、XY ステージ、ガス置換等）を所望の条件にて駆動させた状態で、デフォルトの液滴配置パターンにてレジスト液滴を基板上に配置する（ステップ 1 a）。一方で、液滴移動要因を駆動させない状態で、デフォルトの液滴配置パターンにてレジスト液滴を基板上に配置する（ステップ 1 b）。ステップ 1 a 及び 1 b で作成した実際の液滴配置の
10
パターンを比較し、液滴移動要因があることによる各液滴のずれ量を計測する（ステップ 2）。液滴移動要因があることによる各液滴のずれ量に基づいて、そのずれ量を相殺するためのずらし量 Δ_2 を考慮した補正後の液滴配置パターンを作成する（ステップ 3）。

【0070】

以上のように、本実施形態に係るナノインプリント方法は、複数の液滴の被加工基板上の横ずれを相殺するように、被加工基板上の所定の位置から離れた位置に複数の液滴を配置することを特徴とする。つまり、本発明でも、複数の液滴の位置が被加工基板上でずれても、適切な液滴の配置でモールドを被加工基板に押し付けることができるから、膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することが可能となる。

【0071】

「パターン化基板の製造方法」

次に、パターン化基板（例えばモールド複版）の製造方法の実施形態について説明する。本実施形態では、Si モールドを原盤として、前述したナノインプリント方法を用いてモールド 1 の複版が製造される。

【0072】

まず、上記のナノインプリント方法を用いて、パターン転写されたレジスト膜を基板の一方の面に形成する。次に、パターン転写されたレジスト膜をマスクにして、ドライエッチングを行い、レジスト膜に形成された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを基板上に形成して、所定のパターンを有する基板を得る。

【0073】

一方、基板が積層構造を有しており表面上に金属層を含む場合には、レジスト膜をマスクにして、ドライエッチングを行い、レジスト膜に形成された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを当該金属層に形成し、その金属薄層をエッチストップ層にして基板にさらにドライエッチングを行い、凹凸パターンを基板上に形成して、所定のパターンを有する基板を得る。

【0074】

ドライエッチングとしては、基板に凹凸パターンを形成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、例えば、イオンミリング法、反応性イオンエッチング（RIE）、スパッタエッチング、などが挙げられる。これらの中でも、イオンミリング法、RIE が特に好ましい。

【0075】

イオンミリング法は、イオンビームエッチングとも言われ、イオン源に Ar などの不活性ガスを導入し、イオンを生成する。これを、グリッドを通して加速させ、試料基板に衝突させてエッチングするものである。イオン源としては、カウフマン型、高周波型、電子衝撃型、デュオプラズマトロン型、フリーマン型、ECR（電子サイクロトロン共鳴）型などが挙げられる。

【0076】

イオンミリング法におけるプロセスガスとしては、Ar ガス、RIE のエッチャントとしては、フッ素系ガスや塩素系ガスを用いることができる。

【0077】

10

20

30

40

50

以上のように、本発明のパターン化基板の製造方法よれば、凹凸パターンを持つレジスト膜であって未充填欠陥の発生が抑制されたレジスト膜をマスクとして基板のエッチングをしているから、パターン化基板の製造においてパターン欠陥の発生を低減することが可能となる。

【実施例】

【0078】

本発明に係るナノインプリント方法の実施例を以下に示す。

【0079】

<実施例1>

モールドは、大きさ152mm□、厚さが6.35mmの石英モールドを用いた。また、当該石英モールドに離型処理を施した。光硬化性レジストからなる液滴は、所定の位置から $(x, y) = (100\mu\text{m}, 100\mu\text{m})$ だけずれるよう、被加工基板上に配置した。レジスト液滴の配置位置が所定の位置になるよう、液滴を移動させた後に、モールドと光硬化性レジスト層を接触させた。それから、光レジスト層を露光した。大気圧まで減圧した後、モールドおよび光レジストを互いに剥離した。その他、使用した石英モールド、被加工基板、光硬化性レジスト、レジスト液滴移動工程並びに各工程の詳細については以下の通りである。

【0080】

(石英モールド)

石英モールド中央部には、表面高さが約20μmである台座領域が形成されている。なお、台座領域の大きさは10mm□である。台座領域内には、深さ100nmの複数のスペースパターンの存在によって、ライン&スペースパターンが形成されている。当該スペースパターンの幅およびスペース同士の間隔(ラインの幅)は、それぞれ100nmおよび100nmである。

【0081】

(Si基板)

光硬化性レジストとの接着性に優れるシランカップリング剤により表面処理された直径100mmのSi基板を使用した。表面処理は、シランカップリング剤を溶剤で希釈し、スピコート法により基板表面に塗布し、アニールすることにより行った。

【0082】

(光硬化性レジスト)

上記構造式1で示される化合物、アロニックスM220、IRGACURE 379および上記構造式2で示されるフッ素モノマーをそれぞれ質量比48:48:3:1の割合で混合し形成された光硬化性レジストを使用した。

【0083】

(光硬化性レジストの塗布工程)

ピエゾ方式のインクジェットプリンターを使用した。インクジェットヘッドには専用の10p1ヘッドを使用した。液滴は、正方格子状に400μmのピッチで10mm□の領域に配置した。

【0084】

(レジスト液滴移動工程及びモールドの密着工程)

モールドおよびSi基板の位置合わせをするため、モールドおよびSi基板を互いに5mmまで近接させ、モールドの背面から光学顕微鏡でアライメントマークを観察しながら、アライメントマークが所定の位置にくるように位置合わせをした。上述のように位置合わせした状態で、レジスト液滴を再配置させた。レジスト液滴の再配置は、インプリント装置用ブースに設置されているファンにより気流を生成し行った。まず、気流は-x方向に生成させ、レジスト液滴をx方向に-100μm移動させた。次に、-y方向に気流を生成し、レジスト液滴をy方向に-100μm移動させた。液滴の移動は、光学顕微鏡により随時観察しながら行った。レジスト液滴が所定の位置に再配置された後、モールドとレジスト液滴を密着させた。

【0085】

（露光工程）

360nmの波長を含む紫外光により、照射量が 300 mJ/cm^2 となるように露光した。露光源と、モールドおよびSi基板の間にコールドフィルタを設置し、露光時にモールドとSi基板の温度が上昇しないようにした。

【0086】

＜実施例2＞

液滴の再配置を、インプリントヘッドにより発生させた気流により実施した以外は、実施例1と同様である。

【0087】

＜実施例3＞

液滴の再配置を、XYステージを傾けることにより実施した以外は、実施例1と同様である。まず、XYステージを第一の方向に傾け、レジスト液滴をx方向に $-100\text{ }\mu\text{m}$ 移動させた。そして、XYステージを第二の方向に傾け、レジスト液滴をy方向に $-100\text{ }\mu\text{m}$ 移動させた。

【0088】

＜比較例1＞

液滴の再配置を実施しなかったこと以外は、実施例1と同様である。

【0089】

＜評価方法＞

（残膜ムラ）

光硬化性レジストのSi基板の中心からレジスト境界付近までのライン&スペースパターンの残膜の厚さを測定した。光硬化性樹脂のパターン領域の一部を、スクラッチまたはテープ剥離等により剥離することによりSi基板を露出させ、当該剥離領域とパターン領域の境界部をAFM（原子間力顕微鏡）で測定することにより、残膜の厚さhを測定した。厚さhについて、任意の5箇所を測定した。厚さhのうち最大値 h_{max} と最小値 h_{min} との差（ $h_{\text{max}} - h_{\text{min}}$ ）が 10 nm 未満の場合を残膜ムラは未発生、 10 nm 以上の場合を残膜ムラが発生と評価した。

（未充填欠陥）

上記実施例1～3および比較例1において得られた光硬化性樹脂のライン&スペースパターンを、受光デバイス（倍率50倍～1,500倍）の暗視野測定で検査した。具体的には、以下の通りである。まず、顕微鏡の測定視野が倍率50倍で 2 mm 角となるように設定した。次にレジストパターン形成領域の範囲内で走査し、Si表面の未充填欠陥によるインプリント欠陥の有無を測定した。未充填欠陥は、正常なパターンで見られない散乱光を検出した場合を対象とした。未充填欠陥の発生個所をカウントし、 1 cm 角当たりの発生数が0個の場合を欠陥が未発生、1個以上の場合を欠陥が発生と評価した。

【0090】

＜評価結果＞

下記の表1は、上記実施例1～3および比較例1の結果をまとめたものである。この表から、本発明によれば膜厚ムラや未充填欠陥の発生を低減することが可能となることが分かる。

【0091】

10

20

30

40

【表 1】

	液滴ずれ量	液滴の再配置方法	評価結果	
	($x/\mu\text{m}$, $y/\mu\text{m}$)		残膜ムラ	未充填欠陥
実施例 1	(100, 100)	ファンにより生成した気流	未発生	未発生
実施例 2	(100, 100)	インプリントヘッドにより生成した気流	未発生	未発生
実施例 3	(100, 100)	X Y ステージの傾き	未発生	未発生
比較例 1	(100, 100)	—	発生	発生

10

【符号の説明】

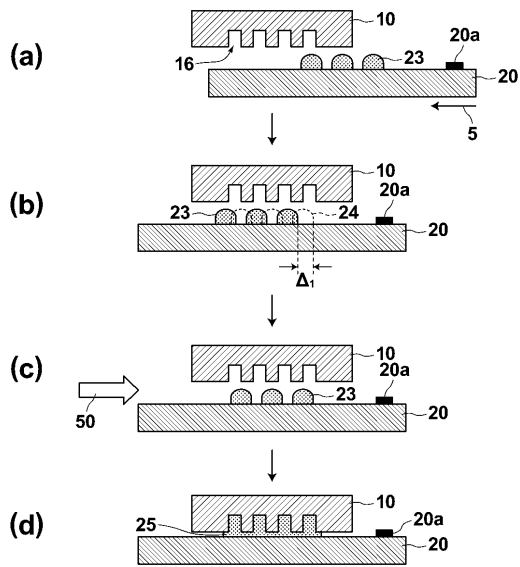
【0092】

- 1 ナノインプリント装置
- 2 外装
- 3, 4 ファンフィルターユニット
- 10 モールド
- 11 モールド保持部
- 12 吸引口
- 13 気流発生部
- 16 凹凸パターン
- 20 被加工基板
- 21 ステージ
- 22 ステージレール
- 23 レジスト液滴
- 25 硬化性樹脂膜
- 30 露光光源
- 31 観察部
- 32 液滴塗布部
- 40 搬送ユニット
- 41 搬入出部
- B 気流
- Δ_1 横ずれ量
- Δ_2 ずらし量

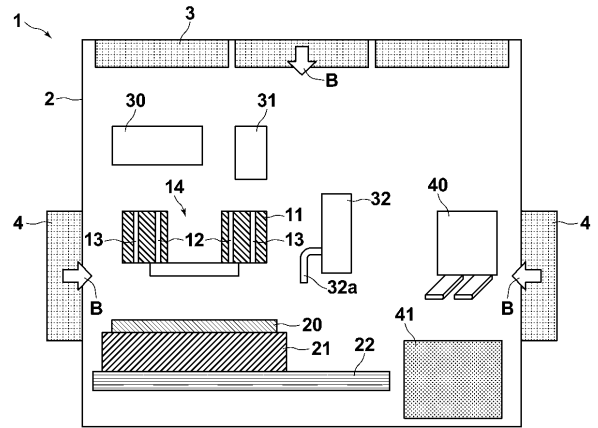
20

30

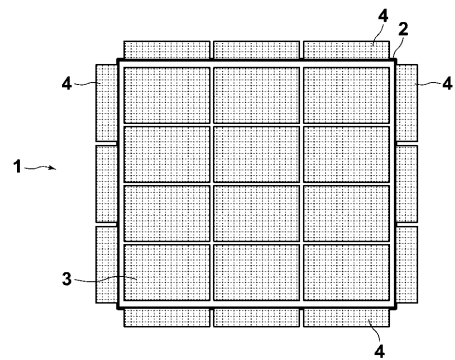
【図 1】



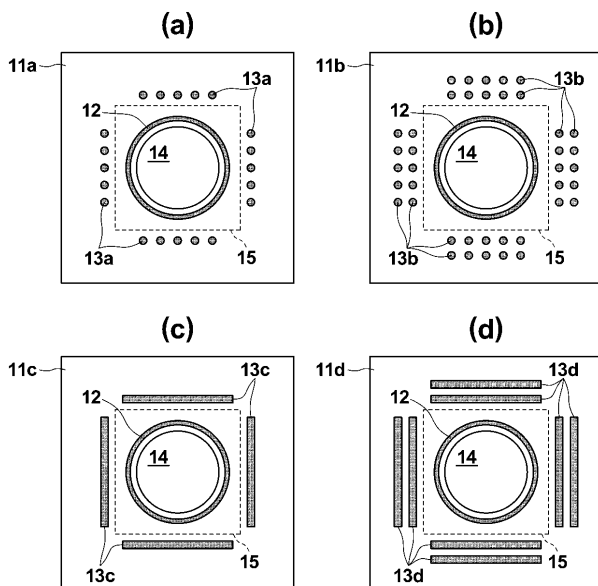
【図 2】



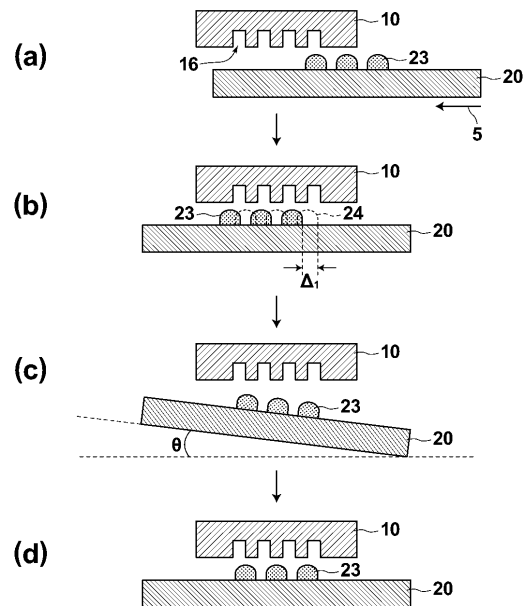
【図 3】



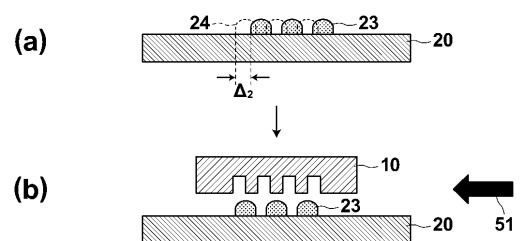
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F209 AA36 AC05 AF01 AG03 AG05 AH33 AM27 AM30 PA02 PB01
PH02 PH30 PJ06 PJ26 PN09
5F146 AA31 JA20