

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5725465号
(P5725465)

(45) 発行日 平成27年5月27日(2015.5.27)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502D
C08F 2/38	(2006.01)	C08F	2/38	
C08F 220/24	(2006.01)	C08F	220/24	
C08F 2/46	(2006.01)	C08F	2/46	
B29C 59/02	(2006.01)	B29C	59/02	Z

請求項の数 13 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2009-283148 (P2009-283148)
 (22) 出願日 平成21年12月14日 (2009.12.14)
 (65) 公開番号 特開2010-183064 (P2010-183064A)
 (43) 公開日 平成22年8月19日 (2010.8.19)
 審査請求日 平成24年11月2日 (2012.11.2)
 (31) 優先権主張番号 08172342.1
 (32) 優先日 平成20年12月19日 (2008.12.19)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 61/139,030
 (32) 優先日 平成20年12月19日 (2008.12.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 509343459
 オブダカット・アーベー
 スウェーデン・SE-223·63·ルン
 ド・シェーレベグ・2
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 ヤコブ・ニルソン
 スウェーデン・SE-227·31·ルン
 ト・ヘグボヴェーゲン・1ピー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマー材料表面相互作用を変えるための方法及びプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光硬化性IPS材料を提供する方法であって、前記光硬化性IPS材料が、
 表面処理されていない型から前記光硬化性IPS材料にパターンを転写した後、前記光
 硬化性IPS材料を光硬化してIPSを形成する段階と、パターン形成された前記IPS
 をテンプレートとして用いて基板レジスト表面上部に前記IPS上に形成されたパターン
 を転写する段階と、を含む2段階インプリント法に適用可能であり、
 硬化の際レジストに共有結合する性能を有する化学官能基によって完全に又は部分的に
 終端されたシロキサン、を含み、

硬化されていない光硬化性IPS材料はハイブリッドであり、重合可能な単官能又は多
 官能アクリレートモノマー、重合可能な単官能又は多官能エポキシド、及び少なくとも一
 つのフリーラジカル光開始剤並びに少なくとも一つのカチオン性光開始剤を含み、それ
 に対するフォトン放射により重合されたアクリレート及びエポキシドの相互貫入ネットワー
 クを含むハイブリッド材料が形成される。

光硬化性IPS材料を提供する方法。

【請求項 2】

光硬化性IPS材料を提供する方法であって、前記光硬化性IPS材料が、
 表面処理されていない型から前記光硬化性IPS材料にパターンを転写した後、前記光
 硬化性IPS材料を光硬化してIPSを形成する段階と、パターン形成された前記IPS
 をテンプレートとして用いて基板レジスト表面上部に前記IPS上に形成されたパターン

10

20

を転写する段階と、を含む 2 段階インプリント法に適用可能であり、

重合を開始する性能を有する光開始剤又は触媒、重合可能な单官能又は多官能アクリレート、エポキシド、又はビニル、及び、硬化の際レジストに共有結合する性能を有する化学官能基によって完全に又は部分的に終端されたシロキサン、を含み、

硬化されていない基板レジストはハイブリッドであり、重合可能な単官能又は多官能アクリレートモノマー、重合可能な単官能又は多官能ビニルエーテル、及び少なくとも一つのフリーラジカル光開始剤並びに少なくとも一つのカチオン性光開始剤を含み、それに対するフォトン放射により、共重合されたアクリレートとビニルエーテルとのネットワークと、共重合されたビニルエーテルのネットワークとの相互貫入ネットワークを含むハイブリッド材料が形成される。

10

光硬化性 I P S 材料を提供する方法。

【請求項3】

前記光硬化性 I P S 材料が低い表面エネルギーを示す、請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性 I P S 材料を提供する方法。

【請求項4】

前記光硬化性 I P S 材料がペルフルオロ化フッ素系界面活性剤を 0 % から 3 0 % の範囲の濃度で含む、請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性 I P S 材料を提供する方法。

【請求項5】

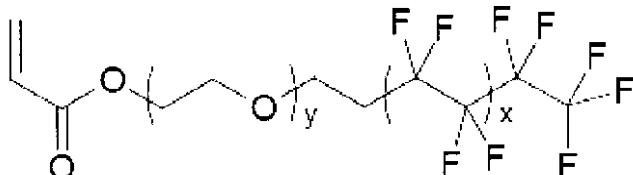
前記ペルフルオロ化フッ素系界面活性剤は表面活性であり、これは前記ペルフルオロ化フッ素系界面活性剤の濃度が表面領域 / 界面領域の近傍で高いことを意味し、材料は付着仕事量が低いこと及び表面エネルギーを無視できないことによって特徴付けられる、請求項 4 に記載の光硬化性 I P S 材料を提供する方法。

20

【請求項 6】

前記ペルフルオロ化フッ素系界面活性剤が、以下の構造を有する zonyl (登録商標)
) FSO 100 のアクリル酸エステルである、請求項4、又は5に記載の光硬化性 IPS 材料を提供する方法：

〔化 1 〕



30

ここで x は 0 以上 6 以下の整数であり、 y は 0 以上 15 以下の整数である。

【請求項 7】

前記ペルフルオロ化フッ素系界面活性剤が、硬化材料に共有結合される zonyl (登録商標) FSO 100 である、請求項4、又は5に記載の光硬化性IPS材料を提供する方法。

【請求項 8】

前記分子がナノインプリントリソグラフィー用途において使用される、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の光硬化性 IPS 材料を提供する方法。

40

【請求項 9】

光硬化性基板レジストを提供する方法であって、前記光硬化性基板レジストが、
表面処理されていない型から光硬化性IPS材料にパターンを転写した後、前記光硬化
性IPS材料を光硬化してIPSを形成する段階と、パターン形成された前記IPSを用
いて前記光硬化性基板レジスト表面上部に前記IPS上に形成されたパターンを転写する
段階と、を含む2段階インプリント法に適用可能であり、

重合を開始する性能を有する光開始剤又は触媒、重合可能な单官能又は多官能モノマー、及び、アクリルオキシ官能化シロキサン誘導体及びアクリルオキシ官能化ポリジメチル

50

シロキサン、を含み、

硬化されていない光硬化性IPS材料がハイブリッドであり、重合可能な单官能又は多官能(メタ)アクリレートモノマー、重合可能な单官能又は多官能エポキシド、及び少なくとも一つのフリーラジカル光開始剤並びに少なくとも一つのカチオン性光開始剤を含み、それに対するフォトン放射により重合された(メタ)アクリレート及びエポキシドの相互貫入ネットワークを含むハイブリッド材料が形成される、

光硬化性基板レジストを提供する方法。

【請求項10】

光硬化性基板レジストを提供する方法であって、前記光硬化性基板レジストが、表面処理されていない型から光硬化性IPS材料にパターンを転写した後、前記光硬化性IPS材料を光硬化してIPSを形成する段階と、パターン形成された前記IPSを用いて前記光硬化性基板レジスト表面上部に前記IPS上に形成されたパターンを転写する段階と、を含む2段階インプリント法に適用可能であり、

アクリルオキシ官能化シロキサン誘導体及びアクリルオキシ官能化ポリジメチルシロキサン、を含み、

硬化されていない光硬化性基板レジストはハイブリッドであり、重合可能な单官能又は多官能(メタ)アクリレートモノマー、重合可能な单官能又は多官能ビニルエーテル、及び少なくとも一つのフリーラジカル光開始剤並びに少なくとも一つのカチオン性光開始剤を含み、それに対するフォトン放射により、共重合された(メタ)アクリレートとビニルエーテルとのネットワークと、共重合されたビニルエーテルのネットワークとの相互貫入ネットワークを含むハイブリッド材料が形成される、

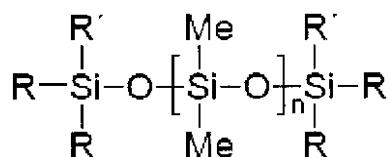
光硬化性基板レジストを提供する方法。

【請求項11】

硬化されていない光硬化性基板レジストが、重合可能な单官能又は多官能(メタ)アクリレートベースモノマー、及び少なくとも一つのフリーラジカル光開始剤を含む、請求項9又は10に記載の光硬化性基板レジストを提供する方法。

【請求項12】

硬化されていない光硬化性基板レジストが、以下の構造を示すポリジメチルシロキサンの誘導体を含む、請求項9又は10に記載の光硬化性基板レジストを提供する方法：

【化2】

ここでnは1から20の範囲の整数であり、Rはアルキル-、アルコキシド-、又はトリス(トリメチルシリル)-であり、R'は短いアルキル基を介してシロキサンと結合される(メタ)アクリレート、エポキシド、又はビニルエーテルである。

【請求項13】

前記光硬化性基板レジストがナノインプリントソグラフィー用途で使用される、請求項9から12の何れか一項に記載の光硬化性基板レジストを提供する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はパターン複製に関し、概して及び特に複製された材料の化学的及び物理的性質に関する。

【背景技術】**【0002】**

10

20

30

40

50

ナノ構造（すなわち、100 nm以下のオーダーの構造）を再現するための非常に強力な方法の一つは、ナノインプリントリソグラフィー（NIL）である。ナノインプリントリソグラフィーにおいて、テンプレート（型とも呼ばれる）の表面パターンの反転した写しは、基板と、そこに塗布される、例えばポリマー材料である、レジストと呼ばれる成形可能層のフィルムとを含む、目的物に転写される。目的物をポリマーフィルムのガラス転移点よりも高い温度に加熱した後、型がフィルムに向かって押し付けられ、冷却され、型から取り外されて（離型とも呼ばれる）所定のパターンのポリマーフィルムを与える。このプロセスは「熱インプリントプロセス」と定義される。インプリント材料が様々な熱膨張係数を有することは、マイクロメートル及びナノメートルの構造の複製が要求される熱インプリントプロセスに悪影響を与える。他の方法として、フォトン放射に曝されると硬化するフォトレジスト材料、すなわち樹脂組成物、が基板を覆う。このいわゆる「フォトンインプリントプロセス」は、基板又は型のどちらかが透明であることを要求する。インプリントに続くプロセスにおいて、基板及びパターン形成されたポリマーフィルムを含む目的物は、例えばインプリントされた領域内部の基板をエッチングしてパターンを基板のターゲット表面に移すことによる、後処理を施されてよい。

【0003】

インプリントプロセスにおいてテンプレートから目的物にパターンを転写するための方法が示され、該方法は2段階のプロセスを含み、特願2008-515059号公報、米国特許出願番号11/450377、米国特許出願番号11/268574、及び米国特許出願番号11/305157に記述される。

【0004】

インプリントプロセスで使用されるテンプレート又はマスターは一般的に高コスト製品であり、したがってテンプレートに対する磨耗又は損傷は最小化されるべきである。テンプレートはどのような材料で作られてもよいが、Si、Ni、Ti、他の金属、又は石英で作られることが多く、任意に固着防止層が付与される。他方で、インプリントされる目的物は、例えばガラス、石英、金属、シリコン、又は他の半導体材料（金属、合金、有機又は炭素系材料を含む様々な層で被覆される場合もある）等、比較的硬い材料で作られることが多い。それらの表面上に、比較的柔軟な成形用インプリント層が露出される。目的物のインプリンティングが肝心であり、この際平行な配置が重要であり、インプリントされた突出構造の下で、成形層の残余層が非常に小さい（10 nm未満のオーダーであることが多い）ことが望ましい。したがって、任意の非平行配置又は過剰な圧力はテンプレートの損傷の原因となり得る。提案された2段階インプリント法によって、テンプレートはテンプレート材料よりも柔軟であるポリマー材料に対してのみ使用され、それによって損傷のリスクを最小化する。

【0005】

フォトンベースの2段階インプリントプロセスにおける最も重要な性質の一つは、1)元々のテンプレートとIPSレジストとの、及び2)硬化された及びパターン形成されたIPSレジストと基板レジストとの、双方の界面間の非固着又は非接着性である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特願2008-515059号公報

【特許文献2】米国特許第4675346号公報

【特許文献3】米国特許第6828404号公報

【特許文献4】特許第3892460号公報

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

インプリントプロセスにおいて目的物にテンプレートからパターンを転写する方法が示され、該方法はフォトン放射での硬化を含む2段階プロセスを含む。第1段階において、

10

20

30

40

50

構造化された表面を有するテンプレートがポリマー材料と接触され、テンプレート表面の反転した構造化表面パターンを有する柔軟なポリマー複製を形成する。ここでは、中間ポリマー型 (intermediate polymer stamp : IPS) と呼ばれる。第2段階において、IPSが第2のテンプレートとして使用される。ここで、基板は成形用材料で被覆され、IPSパターンは基板に塗布された成形用材料の表面にインプリントされる。基板上にそのように形成されたパターンは、元々のテンプレートのパターンと等しい。本発明は、光反応性化合物、特に光開始剤及び单官能及び多官能性アクリレート、エポキシド、及びビニルエーテル、を含むIPS及び基板用の硬化性材料を提供する。IPS材料は、硬化の際レジストに共有結合する性質を有する化学官能基で完全に又は部分的に終端されたフッ素系界面活性剤シロキサンを含んでもよい。本発明は、工業用途で容易に使用されるため、及び特に複製の忠実度の改良のために開発された、IPS及び基板レジストの双方（純粋なアリレートベース材料又はハイブリッド材料のどちらか）に関する硬化性材料を提供する。最終的には、改良された複製忠実度は、例えばアクリレート及びエポキシド等の様々なタイプのモノマーの相互貫入ネットワークを含むハイブリッドポリマーの使用により実現され、これは純粋なアクリレートベースレジストと比較して、収縮が小さく、アクリレートモノマーの転化率が高い。後者の性質は、IPSとアクリレートベース基板レジストとの共重合を回避するために重要である。

【0008】

表1は、様々な表面上における水、1,5-ペンタンジオール、ジヨードメタン、及びエチレングリコールの接触角測定結果を示す。

【0009】

表2は、表面エネルギー並びにOwens、Wendt、Rabel、及びKaelbleのモデルを適用して表1の接触角の結果から計算されるそれらの分散力及び極性力成分を示す。さらに表は、表2に示される様々な表面エネルギーの寄与から計算される、様々な界面に関する接着及び界面エネルギーの計算結果を含む。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、a) ポリマーキャリア目的物を覆う様々な層と、b) 基板を覆う様々な層とを説明する。

【図2】図2はUVベースの2段階インプリントプロセスを概略的に示す。

【図3】図3は、UVベースの2段階インプリントプロセスを適用するインプリントを実行した後の、基板レジスト表面のAFM像を示す。様々なパターンサイズ及び様々なIPS及び基板レジスト配合物を有する型が適用されている。

【発明を実施するための形態】

【0011】

二つの異なる材料の間の界面における非接着又は接着は、用語表面エネルギー又は界面エネルギーと強く関係する。硬化されていないレジストの表面エネルギーは、特定の化合物（例えばフッ素系界面活性剤又はシロキサン）を導入することにより大きく低減され得る。フッ素系界面活性剤相はフッ素系界面活性剤が乏しい相とフッ素系界面活性剤が豊富な相とに分離し、フッ素系界面活性剤が豊富な相はレジスト表面近傍に主に位置する。硬化の後、フッ素系界面活性剤を含むレジストの表面は、表面エネルギーの低さ（20mJ/m²以下）、及び様々な有機及び無機溶媒で観察される大きな接触角によって特徴付けられる。材料を含むポリシロキサンは、相対的に低い表面エネルギーによつても特徴付けられる。

【0012】

表1は、水、1,5-ペンタンジオール、ジヨードメタン、及びエチレングリコールの典型的な接触角を示す。硬化後の配合物に関して、水の接触角が100°を超えることが観察され得る。さらに、表面エネルギーが極性力と分散力とに分割されるとき、Owens及びWendtのモデルにより、IPSの表面エネルギーは、分散力成分^dによって強く支配され、一方で極性力成分^pはフッ素系表面活性剤が非極性であることに起因

10

20

30

40

50

して非常に低い。

【0013】

表2は、型 / IPSの様々な表面又は界面の特徴付けに関して重要な幾つかのパラメータ、例えば、 γ 、 d 、 p 、 W_A 、 γ_1 、 γ_2 を示す。様々なパラメータが接触角測定結果(表1)から計算されている。予想されるように、界面は付着仕事量 W_A が約30mJ/m²と低いこと、及び界面エネルギー γ_1 、 γ_2 がほぼ0mJ/m²、最大1mJ/m²未満と低いことによって特徴付けられる。付着仕事量が低いことは、離型が容易に実行され得るように接続部が低い接着強さを示すべきであるとき、非常に有利である。界面を構成する二つの表面が化学的にほぼ同様のものであるとき界面エネルギーは低く、例えば二つの完全に同じ材料からなる接続部は界面エネルギーが0mJ/m²である。

10

【0014】

硬化の後高い架橋重合度及び低い溶解度を示す様々な单官能又は多官能性モノマー及び/又はオリゴマーの混合物を含む配合物が、インプリント材料として使用される。アクリレートベースレジストは反応性が高いことによって特徴付けられ、周囲温度において酸素の非存在下で、光生成されたフリーラジカルの存在下で迅速に重合する。アクリレートは多くの理由から魅力的な材料であるが、一般的に例えば酸素に対する感受性が高く、重合時の収縮が大きい等の欠点を有する。エポキシド及びビニルエーテルのカチオン誘起重合は比較的遅いが、例えばレジストの機械的性質が良好であり、収縮率が低く、酸素に対する感受性が低いプロセスである等、幾つかの有利な点を提供する。本発明は、様々なポリマーからの材料物性が、適切な比率の相互貫入ポリマーネットワーク(IPN)をブレンドして例えばアクリレート及びエポキシドの双方を含むハイブリッドポリマーシステムを形成することによって、如何に組み合わせられ得るかを記述する[Vabrikら]。IPNの合成は、様々な機構、典型的には光開始フリーラジカル機構及び光開始カチオン性機構を通じて重合する、モノマーの光開始重合によって実現され得る。

20

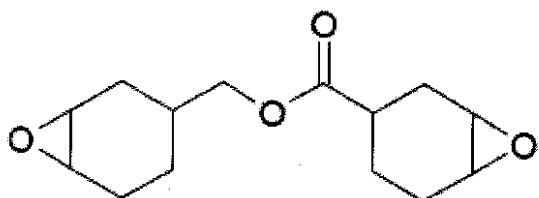
【0015】

現像されるIPSレジストは、純粹なアクリレートベースレジスト、又はアクリレート及びエポキシドの双方を含むハイブリッドレジストのどちらかであってよい。エポキシ官能基の反応性が高いことは必須であり、例えば以下の構造を有するビスシクロ脂肪族エポキシド等、高度の固有の環歪みを有する環状エポキシドを使用することによって実現される。

30

【0016】

【化1】



40

【0017】

環歪みは、その原子の望ましくない高エネルギーの空間的配向に起因して分子を不安定にし、硬化速度の増大をもたらし、それによってさらなる熱硬化段階の必要性を回避する。エポキシドの反応性が高いにもかかわらず、アクリレート及びエポキシベースのハイブリッドレジストは、アクリレートのほぼ完全に近い転化、及びエポキシドの低い転化をもたらすアクリレートモノマーの迅速な硬化によって、一般的に特徴付けられる。もしも基板レジストがアクリレートベースである場合、IPSレジストの表面近くに存在する残りのアクリレートが基板レジストの重合プロセスにおいて析出してIPSレジストと基板レジストとの間に共有結合の形成をもたらす可能性があるので、アクリレートの転化率が高いことは必須である。

50

【0018】

光開始剤及び放射波長の双方を適切に選択することは、ハイブリッドIPNの一連の積層を可能にする[Decker]、[Decker、Decker]。このハイブリッド重合の改良により、エポキシネットワーク合成の開始よりも前の、高度に架橋されたアクリレートネットワークの合成が可能になる。これは、硬化されていないIPS配合物をフィルタリングされた放射(波長>350nm)(例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸塩等、フリーラジカル光開始剤によってのみ吸収されるがカチオン性光開始剤には吸収されない)に曝すことによって実行される。第2の段階において、サンプルはフィルタリングされていないフォトンベース照射(例えばトリアリールスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩等、カチオン性光開始剤によって吸収され、その結果既に存在するIPNを形成するアクリレートポリマーネットワーク内部のエポキシモノマーの重合を開始する)に曝される。逐次重合はここでは、エポキシドの低い収縮率及び高いインプリント忠実性等に起因して、ポリマー収縮を低減する等材料物性の改良のための有望な方法として示される。

【0019】

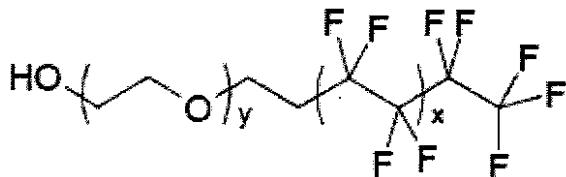
IPSレジストの非固着処理は低い表面エネルギーをもたらし、IPSレジスト及び基板レジストの剥離を容易にする。硬化されたIPSレジストの表面処理を回避するために、もしも特定のフッ素系界面活性剤又はシロキサンが硬化前に成形材料に添加されている場合、それは有利である。特に、疎水性フッ素系界面活性剤分子が、固着防止層を形成する成形用レジスト表面に分散するように調製され得る。この方法に関連する共通の問題は、テンプレート型の汚染に起因して、多くのフッ素系界面活性剤がバルク材料に対して弱く非共有結合的に結合されるのみであり、多くのNILプロセスにおいて適用性が低いことである。本発明は、IPSレジストノ基板レジストインプリントィング法に関連して開発され及び最適化された新規のフッ素系界面活性剤を使用することによって、並びに以前は非共有結合状態で使用されていたフッ素系界面活性剤の有効な共有結合に対して開発された方法によってこれらの問題を克服する。

【0020】

Zonyl(登録商標)FSO-100はフッ素系界面活性剤であり、ペルフルオロ化アルキル鎖ブロック及びフリーヒドロキシ基で終端されたエチレングリコールブロックからなる。これはDuPont社によって製造され、下記構造を有する。

【0021】

【化2】



ここでxは0以上7以下の範囲の整数であり、yは0以上15以下の範囲の整数である。

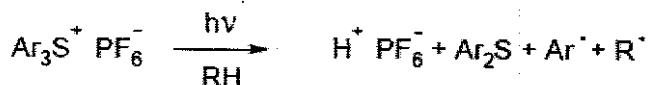
【0022】

Zonyl(登録商標)FSO-100は従来からNIL用途において非共有結合的に付着された固着防止剤としてのみ使用されている。フッ素系界面活性剤終端のヒドロキシ基は、エポキシド又はビニルエーテルモノマーのカチオン重合に関して以下に記載される機構による連鎖移動剤として機能するために提案される。

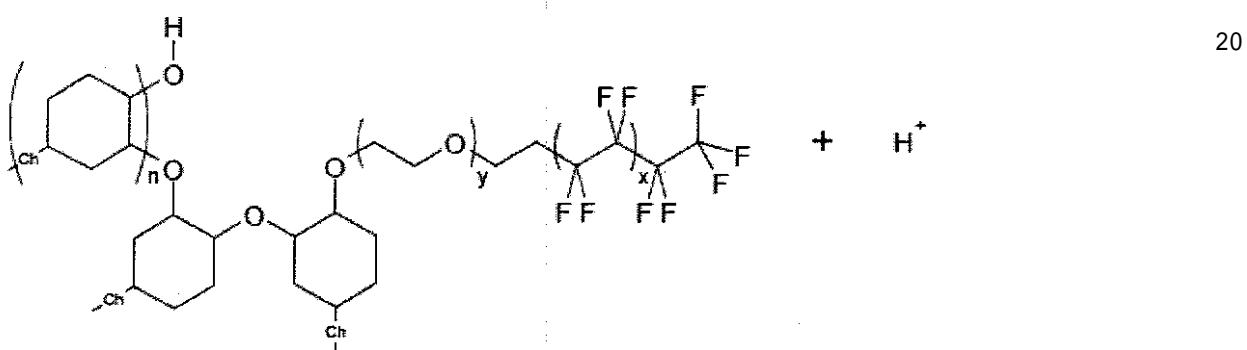
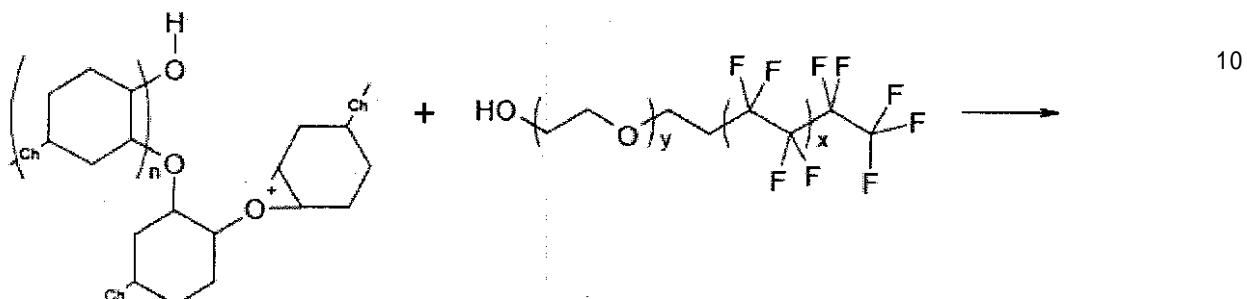
【0023】

【化 3】

光開始



連鎖移動

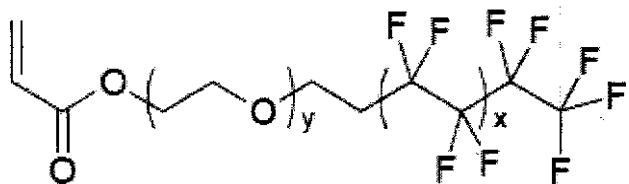


〔 0 0 2 4 〕

したがって、Zonyl（登録商標）FSO-100分子は反応性が高いエポキシド又はビニルエーテルに共有結合されることができるが、一般的にアクリレート等室温において重合可能な他のタイプのモノマーには結合できない。IPSレジストとの共有結合に適する他の関連するフッ素系界面活性剤は、下記構造を有するZonyl（登録商標）FSO-100のアクリル酸エステルである。

[0 0 2 5]

【化 4】

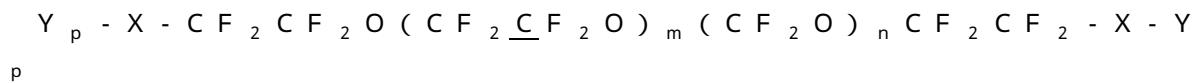


Zonyl FSO 100のアクリル酸エステル

ここで、 x は 0 以上 7 以下の範囲の整数であり、 y は 0 以上 15 以下の範囲の整数である。Zonyl (登録商標) FSO-100 のアクリル酸エステルは、実施例に記載された手順に従って Zonyl (登録商標) FSO-100 を塩化アクリロイルで処理することによって調製され、IPS 配合物内のフッ素系界面活性剤として使用されてよい。

〔 0 0 2 6 〕

固着防止層を形成する成形用レジストの表面に拡散する性能を有する有効なフッ素系界面活性剤として強い潜在力を示した分子類は、アクリレート等一つ又は複数の化学官能基で終端されたペルフルオロポリエーテル（P F P E）ベースの誘導体である。例えば、P F P E主鎖は線形又は分岐された脂肪族ウレタンプロックコポリマー鎖を介してアクリレートに結合され、以下の構造を有して製造される。



ここで、Xは脂肪族ウレタン構造ブロック、Yは（メタ）アクリレート、pは1又は2に等しい。コポリマーのP F P E部分の分子量は1500-2000 g/molであり、比m/nは1.5から2.5である。

10

【0027】

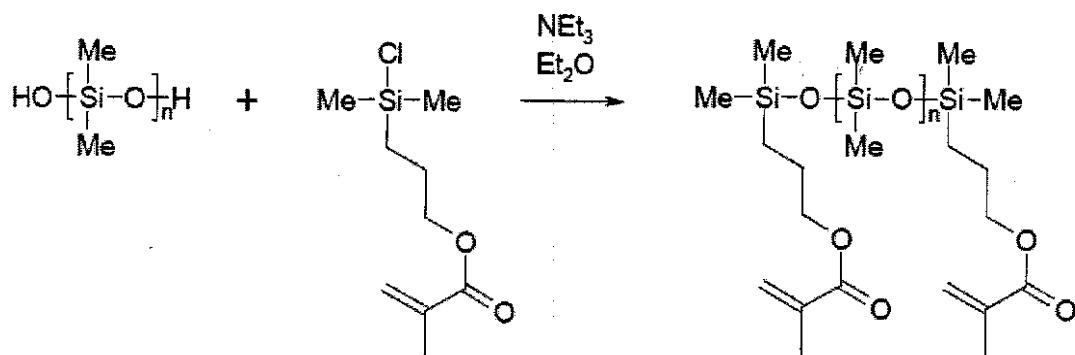
〔基板レジスト〕

基板レジストは純粋なアクリレートベースレジスト、又は二つのタイプのポリマーからの組み合わされた材料物性を有するアクリレート及びビニルエーテルのハイブリッドレジストであってよい。アクリレート及びビニルエーテルを含むハイブリッドは、ラジカル重合で形成された共重合されたアクリレート及びビニルエーテルのネットワーク、及びカチオン重合で形成されたビニルエーテルのネットワークの双方からなる。アクリレート／ビニルエーテルハイブリッド内で形成されたネットワークは、ビニルエーテルがフリーラジカル重合及びカチオン重合の双方を起こす性能に起因して、より高度に共有結合されたアクリレート／エポキシドハイブリッドに匹敵する[Decker, Decker]。基板レジストは、様々なアクリルオキシ官能化シロキサンを含んでよい。これらは、ヒドロキシ終端ポリジメチルシロキサンを、例えば以下の図で例示される3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシラン等、様々なアクリルオキシシランでシラン化することによって典型的に調製される、フリーラジカル重合可能なシロキサンである。

20

【0028】

〔化5〕



30

【0029】

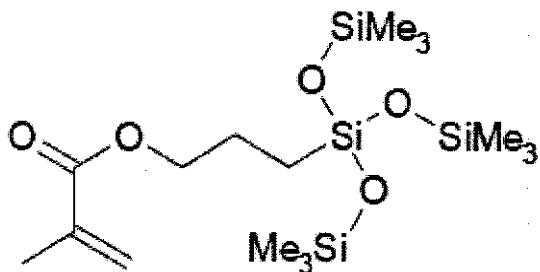
ここで、nはおよそ7である。アクリルオキシ官能化シロキサンの合成は、幾つかの特許（例えば米国特許第4675346号公報）に記述され、幾つかのアクリルオキシ官能化シロキサンは商業的に入手可能である。官能化されたシロキサンは水素終端ポリジメチルシロキサン及びオレフィンの遷移金属触媒ヒドロシリル化を用いて合成されてもよい（例えば、米国特許第6,828,404 B2号公報）。界面エネルギーを最小化するために、官能化されたポリジメチルシロキサンは基板レジストとIPSレジストとの表面／界面に拡散すると思われる。付着仕事量が減少すること、及び表面官能基近傍の反応性アクリレートの濃度が低いことは、離型プロセスを助けると考えられる。付着仕事量における同様の減少は、硬化されていない基板レジストに対する他のアクリルオキシシラン（例えば下記構造を有するメタクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン）の添加によって実現されてもよい。

40

【0030】

50

【化6】



10

【0031】

硬化されていない基板レジストに対するシランの添加は、基板レジストの耐エッティング性も改良する。

【0032】

本発明の主な目的の一つは、IPSレジストと基板レジストの双方の表面エネルギーを調整し、IPS及び基板レジストの界面における化学的相互作用を最小化することにより離型プロセスを容易にすることであった。もしも基板レジストとして元々設計された配合物が、元々IPSレジストとして設計された配合物に基づく基板レジストと共にIPSレジストとして使用される場合、結果的にインプリントも上手くいくだろう。しかしながら、IPSレジスト配合物のみがフッ素系界面活性剤を含んでよく、一方で基板レジスト及びIPSの両方が官能化されたシロキサンを含んでよい。

20

【実施例】

【0033】

[Zonyl (登録商標) FSO 100のアクリル酸エステル]

Zonyl (登録商標) FSO 100のアクリル酸エステルは、ヒドロキシ鎖終端フッ素化Zonyl (登録商標) FSO 100 ($M_w \sim 725 \text{ g/mol}$ 、 ^{19}F 及び ^1H NMR分析から $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x$ 、 $n \sim 4$ 及び $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y$ 、 $n \sim 8$)から調製された[Perrierら]。ジクロロメタン30mL内でのZonyl (登録商標) FSO 100 (5.0グラム、6.9mmol)及び塩化アクリロイル (0.75グラム、8.3mmol)の溶液に対して、トリエチルアミン (0.3mL)が添加され、混合物は0度で4時間攪拌され、その後周囲温度まで加熱され、さらに12時間攪拌された。反応に対して酢酸エチル50mLが添加され、混合物は30mLの NaHCO_3 の飽和水溶液で2回抽出された。有機層は MgSO_4 上で乾燥され、低圧下で濃縮され、黄色いオイル状のアクリル化Zonyl (登録商標) FSO 100エステルを与えた(収率90%)。 ^1H NMR (400MHz、CDCl₃) : 6.43 ppm (1H, d, $\text{CH}_2 = \text{CH}-$)、6.15 ppm (1H, dd, $\text{CH}_2 = \text{CH}-$)、5.83 ppm (1H, dd, $\text{CH}_2 = \text{CH}-$)、4.31 ppm (2H, m, $\text{COO}-\text{CH}_2-$)、3.6-3.8 ppm (32H, m, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$)、2.43 ppm (2H, m, $\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$)

30

【0034】

【基板レジスト】

基板レジストは純粋なアクリレートベースレジスト、又は、アクリレート及びビニルエーテル、若しくはアクリレート及びエポキシドを含む二つのタイプのポリマーから組み合わされた材料物性を有するハイブリッドレジストであってよい。

40

【0035】

[IPSレジスト組成物1]

組成物1(「IPS50」と呼ばれる)は、およそ0.25重量%のフッ素系界面活性剤 $\text{Y-X-CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{X-Y}$ を含む純粋なアクリレートベースIPS配合物であり、ここでXは短い線形ウレタンプロックコポリマー鎖であり、Yはメタクリレート基である。

50

【0036】

〔IPSレジスト組成物2〕

組成物2（「IPS70/95」と呼ばれる）は、およそ1重量%のZonyl（登録商標）FSO 100誘導体を含むアクリレート／エポキシド・ハイブリッドIPS配合物である。

【0037】

〔IPSレジスト組成物3〕

組成物3（「IPS105」と呼ばれる）は、およそ1重量%のフッ素系界面活性剤 $\text{Y}_2 - \text{X} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{X} - \text{Y}_2$ を含むアクリレート／エポキシド・ハイブリッドIPS配合物であり、ここでXは長い分岐ウレタンプロックコポリマー鎖であり、Yはアクリレート基である。 10

【0038】

〔IPSレジスト組成物4〕

組成物4（「IPS110」と呼ばれる）は、およそ0.8重量%のフッ素系界面活性剤 $\text{Y}_2 - \text{X} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{X} - \text{Y}_2$ を含むアクリレート／エポキシド・ハイブリッドIPS配合物であり、ここでXは長い分岐ウレタンプロックコポリマー鎖であり、Yはアクリレート基であり、Zonyl（登録商標）FSO 100のアクリル酸エステルが0.6重量%である。

【0039】

〔IPSレジスト組成物5〕

組成物5（「IPS102」と呼ばれる）は、およそ1重量%のフッ素系界面活性剤 $\text{Y}_2 - \text{X} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{X} - \text{Y}_2$ を含む純粋なアクリレートベースIPS配合物であり、ここでXは長い分岐ウレタンプロックコポリマー鎖であり、Yはアクリレート基である。 20

【0040】

〔基板レジスト組成物1〕

基板レジスト1（「SR20/47」と呼ばれる）は、官能化シロキサンを含まない純粋なアクリレートベース基板レジスト配合物である。

【0041】

〔基板レジスト組成物2〕

基板レジスト2組成物（「SR02」と呼ばれる）は、官能化シロキサンを含む純粋なアクリレートベース基板レジスト配合物である。 30

【0042】

〔基板レジスト組成物3〕

基板レジスト3組成物（「SR35」と呼ばれる）は、官能化シロキサンを含む純粋なアクリレートベース基板レジスト配合物である。

【0043】

方法の記述：

図1a及び1bに示されるような2つの材料アセンブリ1及び14は、各々、図2に説明される2段階の方法を成功させるための本質的な必要条件であるとみなされてよい。ここで、第1の段階は図2a-2cで説明され、第2の段階は図2d-2fで説明される。図2aにおいて、シリコン、石英、ニッケル又は他の金属、合金、又は場合によってはポリマー材料等の材料からなる型又はテンプレート10は、マイクロメートル又はナノメートルのオーダーの高さ及び幅を有する、リブ、溝、凸部、又は凹部を含む、パターン形成された表面9を有する。テンプレート表面9は通常、ただし必須ではないが、固着防止層8を備える。テンプレート10は、試験片1の表面6と接触する固着防止層8の表面で配置される。1-40barの圧力が印加されテンプレート10及び試験片1と共に加圧する。レジスト5はテンプレート表面9のキャビティを充填し、テンプレート固着防止層8とレジスト表面6との間の界面の界面エネルギーを最小化するために、フッ素系界面活性剤は表面6近傍で支配的に集まる。 40

【0044】

サンドウィッチ配置（固着防止層8、ポリマーキャリアである目的物2、光重合性レジスト5、及び、場合によっては接着促進材4を備えるテンプレート10を含む）は、図2bで示されるようにテンプレート10の背面を通じて、又はポリマーキャリアである目的物2を通じてフォトンで放射される。第1の場合、テンプレートは透明でなくてはならず、それに対して第2の場合にはポリマーキャリアである目的物がこの要件を満たさなくてはならない。

【0045】

硬化により、元々のテンプレートとは反転したパターンを有する、固化された、低表面エネルギーの複製が製造される。テンプレート10は柔軟なポリマー複製11から分離又は離型され、図2cに示されるようにポリマーキャリアである目的物2上にコーティングされた固化されたポリマーフィルム12の表面13に起伏のある像を残す。離型後、表面13のパターンの塑性変形は観察されず、レジストの剥がれ、例えばテンプレート10上のレジスト12の残り、も見られない。ここで、柔軟なポリマー複製11は中間ポリマー型（IPS）と呼ばれる。

10

【0046】

2段階プロセスの第2の段階において、IPS11上の表面13のパターンは、図2d)～2f)に説明されるように、ターゲット基板に転写される。ここで、表面13は、硬化されていない光硬化性レジストの薄い成形用層18で覆われた表面16を備える基板15を含む目的物14の表面19と接触して配置される。接着力を高める手段として働く薄い有機層17は基板表面16とレジスト18との間に配置されるだろう。

20

【0047】

図2e)に説明されるように、1から40barsまでの範囲の圧力を印加して、IPS11と目的物14とは互いに押し付けられ、フォトン放射で硬化される。離型後、IPS11の表面13上のパターンを反転したものが、図2f)に示すように、層21の表面22に形成される。

【0048】

例：

改良されたインプリントプロセスの材料として必要な要求を満たし、高い複製忠実度を示し、使用に際して工業的に容易かつ適切である、幾つかのIPS及び基板レジスト配合物が評価された。IPS表面（図2c又は2dにおける13）のさらなる非固着処理なしに2段階プロセス（図2に概略的に示される）において様々な配合物が使用されてよく、結果的にプラズマ処理及び／又はさらなる薄膜でのコーティング等、外部プロセスの必要性を回避する。

30

【0049】

100nm以下の範囲程度の大きさのパターンを示す、五つの選ばれた実施例のNi型又はテンプレートは、（特許第3892460号公報に記載されるように）薄い非固着フィルムによって覆われ、インプリント試験並びに以下で述べられる接触角測定に使用される。

40

【0050】

表1は、様々な表面に適用された水、1,5-ペンタンジオール、ジヨードメタン、及びエチレンギリコールの接触角を示す。全ての測定は、Tecolis社の装置Track erで実行された。検討された表面は三つの異なるカテゴリーに分類され得る。

1) 第1列及び第2列は、疎水性非固着Niテンプレート又は型に関するデータを示す（図2aの表面8）。

2) 第3列から第7列は、様々な配合物をシリコンウェハ上にスピンドルコーティングすることによって調製された、例えば3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート等の接着促進剤で前処理された、様々なIPSレジスト、IPS102、IPS105、IPS110、IPS50、及びIPS70/95の接触角を示す。結果として得られるフィルムの厚みは600～1200nmと測定された。フッ素系界面活性剤の存在に起因し

50

て、硬化後表面は顕著な疎水性を示す。

【0051】

第8列から第10列は、シリコンウェハ上にスピンドルコーティングすることによって調製された、例えば3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート等の接着促進剤で前処理された、基板レジストSR35、SR02、及びSR20/47に関する接触角を示す。結果として得られるフィルムの厚みはSR02に関しておよそ70nm、SR35、及びSR20/47に関して600nmである。硬化された非フッ素系基板レジスト表面において測定された接触角(第8列から第10列)は、フッ素化IPSレジスト(第3列から第7列)の表面において測定された接触角と比較して有意に小さい。

【0052】

表1に示された接触角を用いて、表面エネルギー並びにそれらの分散力及び極性力成分はOwens、Wendt、Rabe1、及びKaelbleのモデルを用いて計算された。表2のカラム2及びカラム4には様々な値が示される。さらに、様々な表面エネルギー成分から計算された、様々な界面に関する接着及び界面エネルギーの計算結果は、表2のカラム5に示される。計算されたパラメータは、五つのグループに分類された、以下の界面を表す。

10

【0053】

グループ1：

グループ1は元々のNiテンプレートの表面、幾つかの硬化されたIPSレジスト組成物、及びそれらの界面を特徴付けるパラメータを示す(図2aの表面8、及び硬化後の図1a及び2aの表面6に相当する)。パターン形成されたNi型表面は、分散力成分^dにより支配される低い表面エネルギーによって特徴付けられる。

20

【0054】

グループ2～5：

グループ2から5において示されるパラメータは、幾つかのIPSレジスト組成物及び幾つかの基板レジスト組成物の界面を表す。各グループは、1つのIPSレジストと1つ又は2つの基板レジストとの界面を表す。この値は、表面、及び硬化後の図2c及び2dの表面13と図1b及び2dの表面19との間の界面を表す。基板レジストの計算された表面エネルギーは、IPSレジストを含む界面活性剤の表面エネルギーと比較して有意に大きい。

30

【0055】

例1：

IPSレジストIPS70/95の1.5μm厚みのフィルムは、厚さ125μmのポリカーボネートフィルム上にスピンドルコーティングされた。2段階インプリントプロセスは図2に従って実行された。非固着処理されたNi型1はポリマーフィルムに対して60秒間30barの圧力を押し付けられ、レジストは図2bに説明されるようなフォトン放射で90秒間硬化された。露出時間の間印加された圧力は、30barに保持された。その後、Ni型は硬化されたIPSから取り外された。完全に硬化されたIPSレジストを備えたポリカーボネートフィルムを含むIPSは、第2のインプリントプロセスで塗布された(図2d)。SR02基板レジストは、接着性改良のための接着促進剤として使用される3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレートで前処理されたシリコンウェハ上に50nmの厚みでスピンドルコーティングされた。第2のインプリントは、30秒間のフォトン放射で上述のように実行された(図2e)。離型後、硬化された基板レジストはAFM観察された。図3aは、図3aの説明文で与えられる使用されたNi型パターンの寸法で、基板レジスト表面(図2fにおける表面22)の像を示す。

40

【0056】

例2：

Ni型2でのインプリントは、第2のインプリント段階において基板レジストとして厚み1μmのSR20/47フィルムを用いて、例1の記載に従って、及び(第2のインプリント段階において)フォトン放射時間60秒で実施された。図3bは、図3bの説明文

50

中に与えられた、使用されたN i型パターンの寸法を有する基板レジスト表面の像を示す。

【0057】

例3：

N i型3でのインプリントは、例1の記載に従って実施された。しかしながら、塗布された基板レジスト(SR02)は70nmの厚みであった。図3cは、図3cの説明文中に与えられた、使用されたN i型パターンの寸法を有する基板レジスト表面の像を示す。

【0058】

例4：

N i型3でのインプリントは、第1のインプリント段階においてIPSレジストとして厚み1μmのIPS110フィルムを用いて、例3の記載に従って実施された。図3dは、図3dの説明文中に与えられた、使用されたN i型パターンの寸法を有する基板レジスト表面の像を示す。

【0059】

例5：

N i型1でのインプリントは、第1のインプリント段階においてIPSレジストとして厚み1.5μmのIPS105フィルムを用いて、例1の記載に従って実施された。図3eは、図3eの説明文中に与えられた、使用されたN i型パターンの寸法を有する基板レジスト表面の像を示す。

【0060】

例6：

より小さな構造サイズを示すN i型4でのインプリントが、例5の記載に従って実施された。図3fは、図3fの説明文中に与えられた、使用されたN i型パターンの寸法を有する基板レジスト表面の像を示す。

【0061】

例7：

より大きなパターンを示すN i型5でのインプリントが、第1のインプリント段階においてIPSとして厚み1.5μmのIPS50フィルムを用いて、及び第2のインプリント段階において基板レジストとして厚み1μmのSR20/47フィルムを用いて、双方のインプリント段階においてフォトン放射時間60秒で、例1の記載に従って実施された。図3gは、図3gの説明文中に与えられた、使用されたN i型パターンの寸法を有する基板レジスト表面の像を示す。

【0062】

【表1】

		水 [°]	1,5- ヘキサンジオール [°]	ジヨードメタン [°]	エチレングリコール [°]
1	N i型パターン形成されたもの	107,6	87,5	92,5	-
2	N i型パターン形成されず	106,3	81,4	87,7	-
3	IPS102	104,2	86,1	79,0	-
4	IPS105	105,1	86,5	86,2	-
5	IPS110	105,4	83,5	89,7	-
6	IPS50	100,7	-	78,8	88,1
7	IPS70/95	100,2	-	-	-
8	SR35	82,0	67,4	72,1	-
9	SR02	85,3	57,0	57,6	-
10	SR20/47	79,1	54,3	47,1	-

10

20

30

40

50

【0063】

【表2】

カラム →	カラム1: テンプレート	カラム2: テンプレートの表面エネルギー			カラム3: 複製	カラム4: 複製の表面エネルギー			カラム5: 界面パラメータ	
		γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]		γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]	W_A [mJ/m ²]	$\gamma_{1,2}$ [mJ/m ²]
グループ ↓ 1	N _i 型 パターン形成 されたもの	13.14	11.37	1.77	IPS102	19.18	18.03	1.15	31.50	0.83
					IPS105	16.09	14.44	1.65	29.04	0.19
					IPS110	14.77	12.82	1.95	27.86	0.05
グループ 2	IPS102	19.18	18.03	1.15	SR35	29.30	21.69	7.61	45.47	3.01
					SR02	33.69	29.95	3.74	50.63	2.25
グループ 3	IPS105	16.09	14.44	1.65	SR35	29.30	21.69	7.61	42.48	2.91
					SR02	33.69	29.95	3.74	46.56	3.22
グループ 4	IPS110	14.77	12.82	1.95	SR35	29.30	21.69	7.61	41.10	3.01
					SR02	33.69	29.95	3.74	44.95	3.87
グループ 5	IPS15	20.15	18.13	2.02	SR20/47	36.25	31.64	4.61	54.00	2.40

【0064】

References:

[Adamson, Gast] A.W. Adamson and A.P. Gast "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, Inc., New York, Sixth Edition, 1997.

[Decker] C. Decker, "UV-radiation curing chemistry", Pigment & Resin Technology, Vol 30(5), 2001, pp 278-286. 20

[Decker, Decker] C. Decker, D. Decker, "Photoinitiated polymerization of vinyl ether and acrylate monomer mixtures", J.M.S.-Pure Appl. Chem., Vol A34(4), 1997, pp 605-625.

[Hiemenz, Rajagopalan] P.C. Hiemenz and R. Rajagopalan, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, Third Edition, 1997.

[Perrier et al] S. Perrier, S.G. Jackson, D.M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, Tetrahedron, Vol 58, 2002, pp 4053-4059; S. Perrier, S.G. Jackson, D.M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, macromolecules, Vol 36, 2003, pp 9042-9047.

[Pocius] A.V. Pocius "Adhesion and Adhesive Technology", Hanser Publishers, Munich, Second Edition, 2002. 30

[Vabrik el al] R. Vabrik, I. Czajlik, G. Tury, I. Rusznak, A. Ille, A. Vig, "A study of epoxy resin - acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks", Journal of applied polymer science, Vol 68, 1998, pp 111-119.

【符号の説明】

【0065】

1、14 材料アセンブリ

5 光重合性レジスト

6、9 表面

8 固着防止層

10 テンプレート

10

20

30

40

【図1】

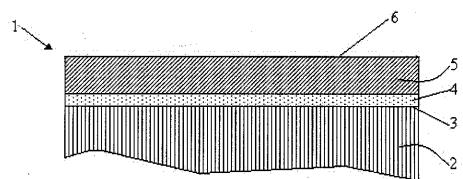


Figure 1a

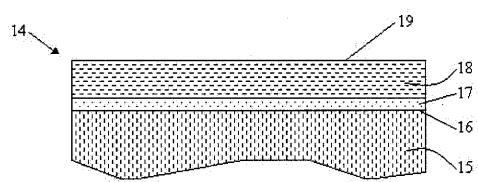


Figure 1b

【図2】

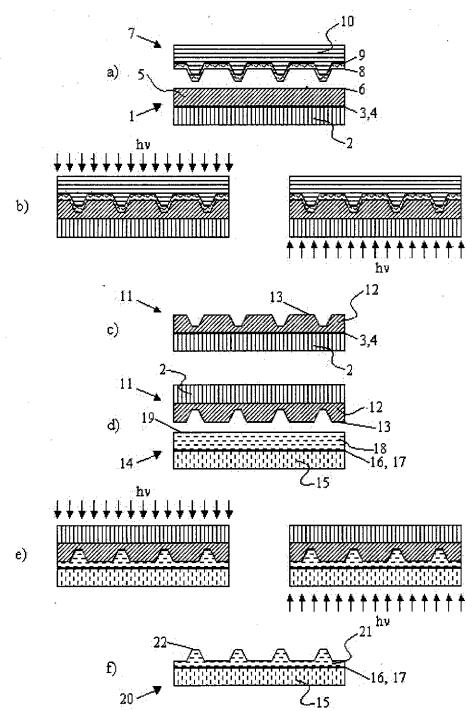
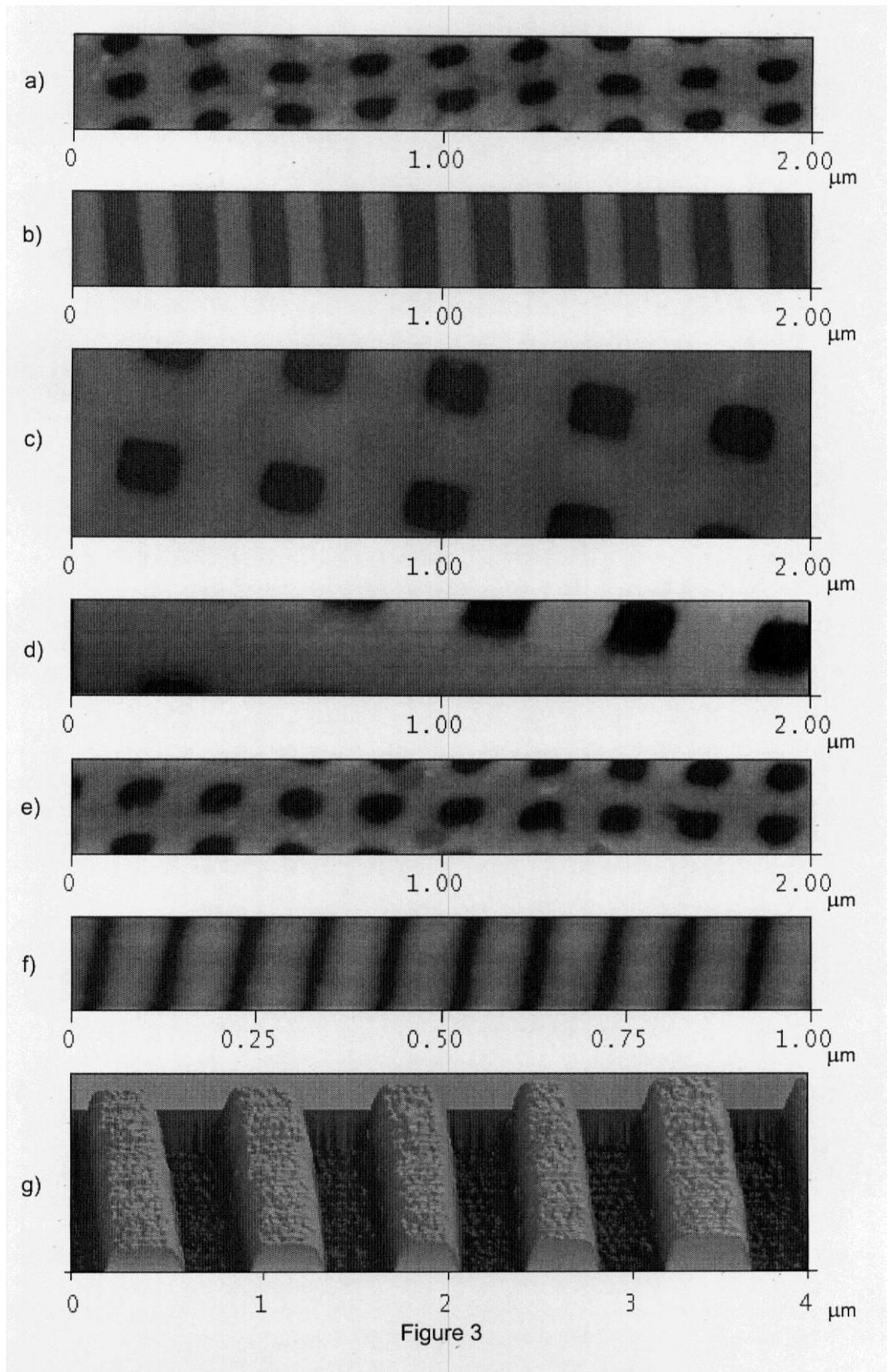


Figure 2

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 マティアス・カイル

スウェーデン・SE-211・45・マルメ・ホルムガータン・6ベー

(72)発明者 ヨハン・リング

スウェーデン・SE-214・23・マルメ・クリファンスタトガータン・10ベー

(72)発明者 ババク・ハイダリ

スウェーデン・SE-244・65・フルルント・セードラ・リュングヴェーゲン・10

審査官 佐野 浩樹

(56)参考文献 特表2008-542081(JP,A)

特表2006-516065(JP,A)

特開昭60-018524(JP,A)

特表2009-543340(JP,A)

国際公開第2008/024207(WO,A1)

特許第3892460(JP,B2)

米国特許出願公開第2002/0137870(US,A1)

特表2005-519146(JP,A)

特表2005-527110(JP,A)

米国特許第05512131(US,A)

特開2010-143220(JP,A)

Christian Decker , UV-radiation curing chemistry , Pigment & Resin Technology , 英国 , Emerald Group Publishing Limited / Jane Ma , 2001年 , Vol.30, No.5 , pp278-286

Decker C. , Decker D. , Photoinitiated polymerization of vinyl ether and acrylate monomer mixtures , J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. , 米国 , Taylor & Francis Group , 1997年 4月 , Vol. A34, No.4 , pp605-625

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C53/00 - 53/84 、 57/00 - 59/18 、

C08C19/00 - 19/44 、

C08F 2/00 - 2/60 、 6/00 - 246/00、

301/00、

G03C 3/00 、

G03F 7/004 - 7/04 、 7/06 、

7/075 - 7/115、 7/16 - 7/18 、

H01L21/027、 21/30