

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4154595号
(P4154595)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 33/62 (2006.01)	B 2 9 C 33/62
B 2 9 C 33/38 (2006.01)	B 2 9 C 33/38
C O 8 G 65/00 (2006.01)	C O 8 G 65/00

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-150292 (P2003-150292)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成15年5月28日(2003.5.28)		ダイキン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-351693 (P2004-351693A)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(43) 公開日	平成16年12月16日(2004.12.16)		梅田センタービル
審査請求日	平成18年4月27日(2006.4.27)	(74) 代理人	100065215
			弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治
		(74) 代理人	100105821
			弁理士 藤井 淳

最終頁に続く

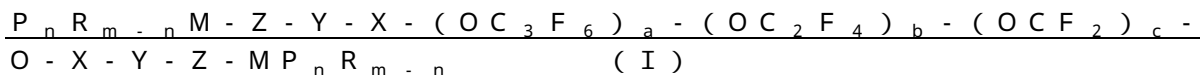
(54) 【発明の名称】 インプリント加工用金型およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金型の材料と化学的に反応する官能基を複数部位に有するパーフルオロポリエーテルで被覆してなり、金型の材質が金属又はシリコンであることを特徴とするインプリント加工用金型であって、

パーフルオロポリエーテルが、下記式(I)で表される数平均分子量が500~100000の含フッ素ポリマー化合物であるインプリント加工用金型。



(式中、a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1であり、a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。)

Xは、式： $-(O)_d - (CF_2)_e - (CH_2)_f -$ (ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、d、e及びfが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意であるが、Oは連続しない。)で示される基を表す。

Yは二価の極性基または単結合を表す。

Zは、式： $-(CH_2)_g -$ (ここで、gは、0または1以上の整数を表す。)で示される基を表す。

Mはケイ素原子、チタン原子またはアルミニウム原子を表す。

10

20

Rは水素または炭化水素基を表す。

Pは水酸基または加水分解可能な極性基を表す。

mはMの価数 - 1の整数を示し、

nは1～mの整数である。

-OC₃F₆-は、-OCF₂CF₂CF₂-または-OCF(CF₃)CF₂-を、-OC₂F₄-は、-OCF₂CF₂-又は-OCF(CF₃)-を表す。)

【請求項2】

-MP_nR_{m-n}が、-SiP_nR_{3-n}であることを特徴とする請求項1記載のインプリント加工用金型。

【請求項3】

インプリント加工用金型の表面を洗浄する第一の工程と、インプリント加工用金型を、金型の材料と化学的に反応する官能基を有する式(I)で表されるパーフルオロポリエーテルに暴露する第二の工程を含み、金型の材質が金属又はシリコンであることを特徴とするインプリント加工用金型の製造方法。

P_nR_{m-n}M-Z-Y-X-(OC₃F₆)_a-(OC₂F₄)_b-(OCF₂)_c-O-X-Y-Z-MP_nR_{m-n} (I)

(式中、a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1であり、a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。)

Xは、式：-(O)_d-(CF₂)_e-(CH₂)_f-(ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、d、e及びfが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意であるが、Oは連続しない。)で示される基を表す。

Yは二価の極性基または単結合を表す。

Zは、式：-(CH₂)_g-(ここで、gは、0または1以上の整数を表す。)で示される基を表す。

Mはケイ素原子、チタン原子またはアルミニウム原子を表す。

Rは水素または炭化水素基を表す。

Pは水酸基または加水分解可能な極性基を表す。

mはMの価数 - 1の整数を示し、

nは1～mの整数である。

-OC₃F₆-は、-OCF₂CF₂CF₂-または-OCF(CF₃)CF₂-を、-OC₂F₄-は、-OCF₂CF₂-又は-OCF(CF₃)-を表す。)

【請求項4】

さらに、インプリント加工用金型を加温加湿下に放置する第三の工程を含む請求項3記載の製造方法。

【請求項5】

前記パーフルオロポリエーテルは、0.01から0.2重量パーセントの濃度にフッ素系不活性溶剤で希釈して使用する請求項3又は4に記載の製造方法。

【請求項6】

第二の工程は、インプリント加工用金型を、大気中でパーフルオロポリエーテルの希釈溶液に浸すことにより行う請求項3～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】

第二の工程は、インプリント加工用金型を、減圧下でパーフルオロポリエーテルの蒸気に暴露することにより行う請求項3又は4に記載の製造方法。

【請求項8】

金型の材料と化学的に反応する官能基を有する式(I)で表されるパーフルオロポリエーテルが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型を、半導体基板上の高分子樹脂膜、モノマー膜又はプレポリマー膜にプレスする第一の工程、前記モノマー膜を使用した場合には、モノマーを重合させて高分子樹脂膜を形成させ、前記プレポリマー膜を使用した

10

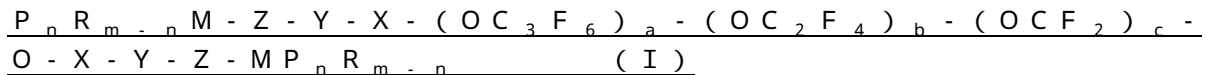
20

30

40

50

場合には、プレポリマーを硬化させて高分子樹脂膜を形成させる第二の工程、及び、前記高分子樹脂膜から前記インプリント加工用金型を除荷する第三の工程を含み、金型の材質が金属又はシリコンであることを特徴とする半導体素子のパターン形成方法。



(式中、a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1であり、a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。)

Xは、式： $-(O)_d - (CF_2)_e - (CH_2)_f$ - (ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、d、e及びfが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意であるが、Oは連続しない。)で示される基を表す。

Yは二価の極性基または単結合を表す。

Zは、式： $-(CH_2)_g$ - (ここで、gは、0または1以上の整数を表す。)で示される基を表す。

Mはケイ素原子、チタン原子またはアルミニウム原子を表す。

Rは水素または炭化水素基を表す。

Pは水酸基または加水分解可能な極性基を表す。

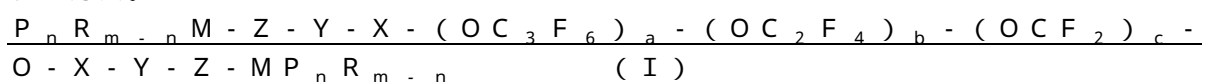
mはMの価数 - 1の整数を示し、

nは1 ~ mの整数である。

$-OC_3F_6-$ は、 $-OCF_2CF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)CF_2-$ を、 $-OC_2F_4-$ は、 $-OCF_2CF_2-$ 又は $-OCF(CF_3)-$ を表す。)

【請求項9】

金型の材料と化学的に反応する官能基を有する式(I)で表されるパーフルオロポリエーテルが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型を、インプリント加工用金型基材上の高分子樹脂膜、モノマー膜又はプレポリマー膜にプレスする第一の工程、前記モノマー膜を使用した場合には、モノマーを重合させて高分子樹脂膜を形成させ、前記プレポリマー膜を使用した場合には、プレポリマーを硬化させて高分子樹脂膜を形成させる第二の工程、及び、前記高分子樹脂膜から前記インプリント加工用金型を除荷する第三の工程を含み、金型の材質が金属又はシリコンであることを特徴とするインプリント加工用金型の製造方法。



(式中、a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1であり、a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。)

Xは、式： $-(O)_d - (CF_2)_e - (CH_2)_f$ - (ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、d、e及びfが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意であるが、Oは連続しない。)で示される基を表す。

Yは二価の極性基または単結合を表す。

Zは、式： $-(CH_2)_g$ - (ここで、gは、0または1以上の整数を表す。)で示される基を表す。

Mはケイ素原子、チタン原子またはアルミニウム原子を表す。

Rは水素または炭化水素基を表す。

Pは水酸基または加水分解可能な極性基を表す。

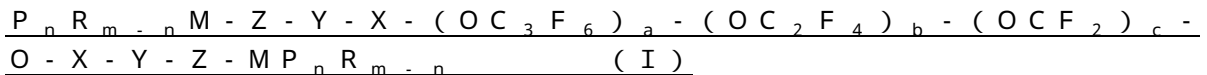
mはMの価数 - 1の整数を示し、

nは1 ~ mの整数である。

$-OC_3F_6-$ は、 $-OCF_2CF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)CF_2-$ を、 $-OC_2F_4-$ は、 $-OCF_2CF_2-$ 又は $-OCF(CF_3)-$ を表す。)

【請求項10】

式(I)で表されるパーフルオロポリエーテルからなり、材質が金属又はシリコンであるインプリント加工用金型の被覆材料。



(式中、a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1であり、a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。)

Xは、式： $-(O)_d - (CF_2)_e - (CH_2)_f -$ (ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、d、e及びfが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意であるが、Oは連続しない。)で示される基を表す。

Yは二価の極性基または単結合を表す。

Zは、式： $-(CH_2)_g -$ (ここで、gは、0または1以上の整数を表す。)で示される基を表す。

Mはケイ素原子、チタン原子またはアルミニウム原子を表す。

Rは水素または炭化水素基を表す。

Pは水酸基または加水分解可能な極性基を表す。

mはMの価数 - 1の整数を示し、

nは1 ~ mの整数である。

$-OC_3F_6-$ は、 $-OCF_2CF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)CF_2-$ を、 $-OC_2F_4-$ は、 $-OCF_2CF_2-$ 又は $-OCF(CF_3)-$ を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インプリント・リソグラフィにおけるモールド(鋳型)の剥離性を向上させるための、インプリント加工用金型、インプリント加工用金型の製造方法、及び、半導体素子のパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的な機械加工においては、金型と、被加工材料となる高分子樹脂との剥離性を向上させることが一つの課題である。金型の表面エネルギーを低減して剥離性を向上させるために、シリコンオイルやフッ素樹脂溶液を金型に塗布することがプレス加工や射出成形加工で行われている。これらの金型の構造寸法は100マイクロメートル以上であることが多い。

【0003】

しかしながら、半導体素子や回折格子などの微小光学素子を、微細パターンを持つ金型(モールドあるいはスタンプとも呼ばれる)によって形成しようとするインプリント加工(非特許文献1)用の金型では、その微細な凹部の溝幅および深さ寸法が数ミクロン以下であることから、シリコンオイルやフッ素樹脂溶液を塗布すると、それらが金型の凹部の溝部分に入り込み、プレス加工による正常なパターンの転写ができない問題点があった。

【0004】

また、特許文献1では、正常なパターンを転写できるものの繰り返しの転写に対し、正常なパターンを転写することは困難となり、産業上での量産目的には、より繰り返し転写可能なものが求められている。

【0005】

Willsonらは、塩素系フッ素樹脂含有シランカップリング剤であるトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン $[CF_3 - (CF_2)_5 - CH_2 - CH_2SiCl_3]$ で石英製の金型を表面処理し、微細な形状表面へフッ素樹脂の化学吸着膜を生成することにより、微細な形状表面への表面エネルギーを低減し、金型の剥

10

20

30

40

50

離性を改善する試みを行っている（非特許文献2又は3）。

【0006】

しかしながら、塩素系フッ素樹脂含有シランカップリング剤を用いた上記方法では、塩素系フッ素樹脂含有シランカップリング剤を大気中で扱うと大気中の水分と反応して金型の表面処理が困難となるため、不活性ガス雰囲気中で処理を行う必要があった。また、1時間もの反応時間が必要であった。このため、専用の処理設備が必要であった。また反応過程で塩素系の有毒ガスが発生するため、環境対策が必要であった。

【0007】

【特許文献1】

特開2002-283354号公報

10

【0008】

【非特許文献1】

S. Chou, P. Krauss and P. Renstrom: Appl. Phys. Lett. 67, 3114 (1995)

【0009】

【非特許文献2】

M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt and C. G. Willson, Proc. of SPIE 3676, (1999) 378

20

【0010】

【非特許文献3】

T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, C. G. Willson; "Step and Flash Imprint Lithography: Template Surface Treatment and Defect Analysis." J. Vac. Sci. Technol. B, 18(6), 3572-3577 (2000)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明は、上記現状に鑑み、高分子樹脂との剥離性が良好であり、離型剤が金型の凹部の溝部分に入り込んでおらず、プレス加工による正常なパターンの転写が繰り返し可能であり、その製造が簡便かつ安全な、インプリント加工用金型を提供することを目的とするものである。また、本発明は、高分子樹脂との剥離性が良好であり、離型剤が金型の凹部の溝部分に入り込んでおらず、プレス加工による正常なパターンの転写が繰り返し可能なインプリント加工用金型を製造するための、大気中で実施可能でありかつ有毒ガスを発生することのない方法を提供することを目的とするものでもある。さらに、本発明は、インプリント加工用金型と高分子樹脂との剥離性が良好であり、プレス加工による正常なパターンの転写が繰り返し可能な、半導体素子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もある。

40

【0012】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、金型の材料と化学的に反応する官能基を有するパーフルオロポリエーテルで被覆してなるインプリント加工用金型である。また本発明は、インプリント加工用金型の表面を洗浄する第一の工程と、インプリント加工用金型を、金型の材料と化学的に反応する官能基を有するパーフルオロポリエーテルに暴露する第二の工程を含む、インプリント加工用金型の製造方法でもある。この製造方法は、さらに、上記インプリント加工用金型を加温加湿下に放置する第三の工程を含んでもよい。

【0013】

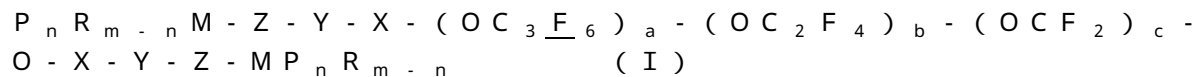
さらに本発明は、金型の材料と化学的に反応する官能基を有するパーフルオロポリエー

50

ルが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型を、半導体基板上的高分子樹脂膜、モノマー膜又はプレポリマー膜にプレスする第一の工程、上記モノマー膜を使用した場合には、モノマーを重合させて高分子樹脂膜を形成させ、上記プレポリマー膜を使用した場合には、プレポリマーを硬化させて高分子樹脂膜を形成させる第二の工程、及び、上記高分子樹脂膜から上記インプリント加工用金型を除荷する第三の工程を含むことを特徴とする、半導体素子のパターン形成方法でもある。以下に本発明を詳述する。

【0014】

まず、本発明のインプリント加工用金型について説明する。本発明のインプリント加工用金型は、その表面が、金型の材料と化学的に反応する官能基を複数有するパーフルオロポリエーテルで被覆されてなるものである。金型の表面を被覆するのに用いる、金型の材料と化学的に反応する官能基を有するパーフルオロポリエーテルとしては、下記式(I)で表される含フッ素ポリマー化合物が好ましい。



(式中、a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1であり、a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

Xは、式： $-(O)_d - (CF_2)_e - (CH_2)_f -$ (ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の整数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、d、e及びfが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意であるが、Oは連続しない。)で示される基を表す。

Yは二価の極性基または単結合を表す。

Zは、式： $-(CH_2)_g -$ (ここで、gは、0または1以上の整数を表す。)で示される基を表す。

Mは金属原子を表す。

Rは水素または炭化水素基を表す。

Pは水酸基または加水分解可能な極性基を表す。

mはMの価数 - 1の整数を示し、

nは1 ~ mの整数である。

$-OC_3 \underline{F}_6 -$ は、 $-OCF_2CF_2CF_2 -$ または $-OCF(CF_3)CF_2 -$ を、 $OC_2 F_4 -$ は、 $-OCF_2CF_2 -$ 又は $-OCF(CF_3) -$ を表す。) 30

上記一般式(I)中のa、b及びcは、好ましくは、それぞれ独立して、0または1 ~ 200の整数である。a、b及びcは、含フッ素ポリマーの数平均分子量を考慮すれば、より好ましくは、1 ~ 100の整数である。

【0015】

上記一般式(I)におけるXの式中のd、e及びfは、好ましくは、それぞれ独立して、0または1 ~ 50の整数である。d、e及びfは、好ましくは、0、1または2であり、より好ましくはd = 0または1、e = 2、f = 0または1である。

【0016】

上記一般式(I)中のYで表される二価の極性基は、例えば、 $-COO -$ 、 $-OCO -$ 、 $-CONH -$ 、 $-NHCO -$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2 -$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2O -$ 、 $-COS -$ 、 $-SCO -$ 、 $-O -$ 等を挙げることができる。好ましくは、 $-COO -$ 、 $-CONH -$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2 -$ または $-CH_2CH(OH)CH_2O -$ である。 40

【0017】

上記一般式(I)におけるZの式中のgは、好ましくは、0または1 ~ 50の整数であり、より好ましくは、0、1、2または3である。

【0018】

上記一般式(I)中の $-MP_nR_{m-n}$ は、インプリント加工用金型に用いた材料と化学的に反応する官能基を表す。「化学的に反応する」とは、常温 ~ 200 程度の温度で、必要 50

により加湿下、インプリント加工用金型と接触させることにより、その材料と反応し、上記金型の表面に化学的に結合する官能基をいう。パーフルオロポリエーテルが化学的に結合しているか否かは、上記反応後、上記パーフルオロポリエーテルを溶解する薬剤で金型を十分に洗浄した後、その表面の接触角を測定することなどにより、確認できる。なお、官能基 - MP_nR_{m-n} は、インプリント加工用金型の材料と化学的に結合するので、インプリント加工用金型の表面においては、変性した状態にある。

【0019】

上記一般式 (I) 中の官能基 - MP_nR_{m-n} は、金型の材料に応じて種々選択することができるが、反応性の観点から、Mとしては、周期表の1族～15族の金属元素が挙げられ、ケイ素原子、チタン原子若しくはアルミニウム原子であることが好ましい。なかでも、Mとしては、ケイ素原子が好ましい。官能基 - MP_nR_{m-n} としては、 $-SiP_nR_{3-n}$ であるで表されるケイ素原子を含む加水分解性基が好ましい。

10

【0020】

上記一般式 (I) 中、Mの価数は、Mで表される金属原子の性質にもよるが、通常1～5、例えば、2～5、特に3～5である。例えば、上述のように、Mがケイ素原子 (Si) の場合では、 $m=3$ であり、 $n=1, 2$ または3であるが、含フッ素ポリマーは、異なるnを有する一般式 (I) で表されるポリマーの混合物として存在している。このように混合物として含フッ素ポリマーが存在する場合には、上記nは、混合物中において平均値として表すことができる。

【0021】

上記一般式 (I) 中、Rで表される炭化水素基は、好ましくは1～5の炭素原子を含む1価の炭化水素基であり、具体的には、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ などのアルキル基が例示でき、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

20

【0022】

上記一般式 (I) 中、Pで表される加水分解可能な置換基としては特に限定されず、好ましいものとしては、例えば、ハロゲン、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OC(R^2)=C(R^3)_2$ 、 $-ON=C(R^2)_2$ 、 $-ON=CR^4$ [式中、 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、 R^3 は、水素又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 R^4 は、炭素数3～6の2価の脂肪族炭化水素基を表す。]等を挙げることができる。Pとしてより好ましくは、塩素、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ である。

30

【0023】

上記パーフルオロポリエーテルの数平均分子量は、 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ である。 5×10^2 未満では、ポリマーとしての性質を有しないので利用価値がなく、 1×10^5 を超えると加工性に乏しくなるので、上記範囲に限定される。好ましくは、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である。

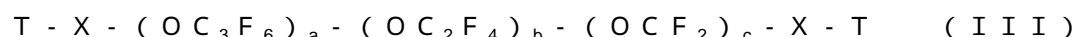
【0024】

一般式 (I) においてYが二価の極性基である化合物は、好ましくは、一般式 (II) :



(式中、Z、M、P、R、m及びnは、前記と同意義であり、Qは極性基を表す。)

で示される化合物と、一般式 (III) :



(式中、X、a、b及びcは、前記と同意義であり、Tは極性基を表す。)

で示される化合物を反応させることにより合成することができる。

40

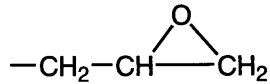
【0025】

一般式 (II) のQ及び一般式 (III) のTが反応することにより、一般式 (I) のYを形成する。即ち、極性基Q及び極性基Tは、前記のYに対応する二価の極性基を形成し得る極性基である。極性基Qとしては、例えば、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-Hal$ (ハロゲン) または式 :

【0026】

【化1】

50

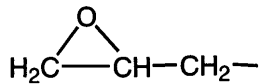


【0027】

で示される基等が挙げられ、極性基Tとしては、例えば、HO-、HOOC-、Hal-、CO-（酸ハライド）、H₂N-、HS-、または式：

【0028】

【化2】



10

【0029】

で示される基等が挙げられる。極性基Qと極性基Tの反応は、いずれも公知の反応（例えば、脱水縮合反応、エポキシの開環反応）により実施することができる。

【0030】

上記一般式（I）で示されるパーフルオロポリエーテルのうち、好ましいものとして、例えば、下記式（IV）で表される化合物を挙げることができる。

【0031】

$$\text{P}_n\text{R}_{m-n}\text{Si-Z-Y-X-(OC}_3\text{F}_6)_a\text{-(OC}_2\text{F}_4)_b\text{-(OCF}_2)_c\text{-O-X-Y-Z-SiP}_n\text{R}_{m-n} \quad (\text{IV})$$

（式中、a、b、c、X、Y、Z、R、Pは、前記と同意義である。）

上記一般式（IV）中のa + b + cは、1以上の整数であれば特に限定されないが、1～200が好ましく、本発明のケイ素含有有機含フッ素ポリマーの数平均分子量を考慮すれば、より好ましくは、1～100である。上記パーフルオロポリエーテルとしては、通常市販されているものを用いることができる。通常市販されているパーフルオロポリエーテルを原料として用いる場合には、例えば、アウジモント社製のフォンブリンZDOLを用いることによって、目的の化合物を得ることができる。フォンブリンZDOLとは、具体的には、式（V）：

$$\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{-(OCF}_2\text{CF}_2)_j\text{-(OCF}_2)_k\text{-OCF}_2\text{CH}_2\text{-OH} \quad (\text{V})$$

（式中、j及びkは重合度を表す。数平均分子量約2000である）

で示される化合物である。例えば、上記式（V）で示されるフォンブリンZDOLに、NaH（ナトリウムハイドライド）を反応させて両端の水酸基をナトリウムオキサイドとし、これにアリルプロマイドを反応させて両端の水酸基をアリル化する。得られた末端不飽和化合物に対し、トリクロロシラン（SiHCl₃）でハイドロシリレーションを行う。

その後、メタノールを作用させケイ素上の塩素原子をメトキシで置換して、式（VI）：

$$\text{(CH}_3\text{O)}_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CF}_2\text{-(OCF}_2\text{CF}_2)_j\text{-(OCF}_2)_k\text{-OCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3)_3 \quad (\text{VI})$$

（式中、j及びkは重合度を表す。）

で示される化合物を得ることができる。

【0032】

金型の材質としては、金属に限られず、高分子樹脂、半導体、絶縁体又はそれらの複合体を挙げることができる。このように、本発明のインプリント加工用金型は、ミクロン単位の凹凸を有する金型を、上記パーフルオロポリエーテルで表面処理することにより、フッ素樹脂膜を化学吸着によって金型表面上に生成させたものである。以下、このインプリント加工用金型の製造方法について詳述する。

【0033】

本発明のインプリント加工用金型の製造方法は、インプリント加工用金型の表面を洗浄す

50

る第一の工程と、前記インプリント加工用金型をパーフルオロポリエーテルに暴露する第二の工程を含む。

【0034】

上記第一の工程では、インプリント加工用金型の表面を洗浄する。この洗浄は、通常、インプリント加工用金型の洗浄方法としてよく知られている方法で行えばよい。例えば、有機溶剤（例えば、アセトン、エチルアルコール）中で超音波洗浄する方法；硫酸等の酸及び/又は過酸化水素等の過酸化物の溶液中で煮沸洗浄する方法；等が挙げられる。これらの洗浄は単独で行ってもよいし、組み合わせて行ってもよい。このような洗浄を行った後は、精製水で洗浄し、乾燥後、オゾン照射を行うことにより、表面を清浄化することが好ましい。なお、第一工程で用いるインプリント加工用金型の材質としては、上述したように、金属、高分子樹脂、半導体、絶縁体又はそれらの複合体を挙げることができる。また、インプリント加工用金型は、通常の半導体製造工程におけるリソグラフィー法、特に、電子線でレジスト膜を露光するEBリソグラフィー法を用いて加工することができる。

10

【0035】

上記第二の工程では、上記第一の工程で洗浄したインプリント加工用金型をパーフルオロポリエーテルに暴露する。上記パーフルオロポリエーテルについてはすでに上述したものと同様である。

【0036】

この第二の工程においては、前記パーフルオロポリエーテルは、0.01から0.2重量パーセントの濃度にフッ素系不活性溶剤で希釈して使用することが好ましい。すなわち、このような希釈溶液に、インプリント加工用金型を浸漬することにより第二の工程を行うのが好ましい。上記フッ素系不活性溶剤としては、例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン、ジクロロペンタフルオロプロパン(HCFC-225)等を挙げることができる。浸漬する際の温度は特に限定されないが、0~100であればよい。また、浸漬に必要な時間は温度に応じて変化するが、通常、10分以内よく、1分程度でも十分である。従来公知の塩素系フッ素樹脂含有シランカップリング剤を使用すると、浸漬に必要な時間は1時間と非常に長いものであった。

20

【0037】

本発明におけるパーフルオロポリエーテルは、空気と接触することにより有毒ガスを発生することがないので、第二の工程は、大気中（すなわち開放系、ただし、微小な埃などの混入は避ける必要がある）で行うことができる。

30

【0038】

また、第二の工程は、インプリント加工用金型を、減圧下でパーフルオロポリエーテルの蒸気に暴露することにより行うこともできる。この場合の気圧としては、1気圧未満で0.01気圧以上の範囲内であれば特に限定されない。金型をパーフルオロポリエーテルの蒸気に暴露するためには、例えば、上記パーフルオロポリエーテルのフッ素系不活性溶剤中希釈溶剤を加熱して蒸気にした状態で金型を放置してもよいし、金型にパーフルオロポリエーテルの蒸気を吹きつけてもよい。この場合の蒸気の温度は、100~250程度でよい。

40

【0039】

この第二の工程の後、得られた金型を、上述したようなフッ素系不活性溶剤で洗浄してもよい。

【0040】

本発明の製造方法は、金型とパーフルオロポリエーテルとの反応をより進行させるため、さらに、第二の工程で得られたインプリント加工用金型を加温加湿下に放置する第三の工程を含むことが好ましい。この工程は恒温恒湿槽中に行えばよい。

【0041】

この第三の工程の温度条件としては、常温以上であればよく、具体的には、30~150が好ましく、より好ましくは40~100である。また、この第三の工程の湿度

50

条件は、高いほど好ましく、具体的には、湿度 85% 以上が好ましく、より好ましくは湿度 90% 以上が好ましい。さらに、この第三の工程において放置する時間は特に限定されないが、10分～1日程度でよい。この第三の工程の後、得られた金型を、再度、上述したようなフッ素系不活性溶剤で洗浄してもよい。加えて、精製水やエチルアルコールなどのアルコール等で洗浄してもよい。

【0042】

以上のような暴露及び必要により放置の工程を行うことにより、パーフルオロポリエーテルが金型表面と化学的に結合することが可能になる。

【0043】

更に、本発明の半導体素子パターン形成方法を説明する。本発明の半導体素子パターン形成方法では、上述した、パーフルオロポリエーテルが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型を用いて、金型の微細構造を高分子膜（例えば、レジスト）に転写する。上記金型を、半導体基板上の高分子樹脂膜、モノマー膜又はプレポリマー膜にプレスする第一の工程、上記モノマー膜を使用した場合には、モノマーを重合させて高分子樹脂膜を形成させ、前記プレポリマー膜を使用した場合には、プレポリマーを硬化させて高分子樹脂膜を形成させる任意の第二の工程、及び、上記高分子樹脂膜から金型を除荷する第三の工程は、それぞれ、通常公知の条件で行うことができる（例えば、Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, 'Nanoimprint Lithography', J. Vac. Sci. Technol. B 14 (6), Nov/Dec 1996, pp. 4129 - 4133を参照）。高分子樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレートなどを挙げる事ができる。モノマー又はプレポリマーとしては、例えば、メチルメタクリレートのようなアクリレート類、官能基含有ポリジメチルシロキサンなどを挙げる事ができる。

【0044】

なお、本発明のインプリント加工用金型を用いて、さらに別個のインプリント加工用金型を製造することもできる。すなわち、本発明のインプリント加工用金型を用い、半導体基板に代えて、インプリント加工用金型基材を用い、その表面に形成された高分子膜に、予め製造したインプリント加工用金型の微細構造を転写することにより、新たにインプリント加工用金型を製造することができる。

【0045】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

（実施例1）

インプリント加工用金型の製造以下、図1に沿って説明する。半導体微細加工技術を用いてシリコン基板を成形した金型10を用意し（図1-a）、金型10の表面を有機溶剤（アセトン）で超音波洗浄後、硫酸/過酸化水素水の混合液で煮沸洗浄し、水洗乾燥後にオゾン照射を行い、表面を清浄化した（図1-b）。続いて、パーフルオロポリエーテルの希釈溶液11として、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_j-(\text{OCF}_2)_k-\text{OCF}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （数平均分子量2000）を0.1重量パーセントの濃度にフッ素系不活性溶剤（パーフルオロヘキサン）で希釈した溶液を用い、この溶液中に前記金型10を23で約1分間浸透させた（図1-c）。浸透後、前記金型10をフッ素系不活性溶剤（パーフルオロヘキサン）で5分～30分間リンスしたのち、前記金型10を60、湿度95%の恒温恒湿槽中で約1時間放置し（図1-d）、前記金型表面にフッ素系樹脂薄膜として、式： $-\text{CH}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_j-(\text{OCF}_2)_k-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ で示される繰り返し単位を基本骨格とポリマー膜を生成させ、パーフルオロポリエーテルが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型を得た。その後、再度、フッ素系不活性溶剤（パーフルオロヘキサン）で5分間リンスしたのち、エチルアルコールで洗浄した（図1-e）。以上、一連の工程は大気中で行った。

(比較例)

同様に、パーフルオロポリエーテルとして、 $C_3F_7(O_2CF_2CF_2CF_2)_pOC_2F_4C_2H_4-Si(OCH_3)_3$ (数平均分子量4000)を用い、金型材料と化学的に反応する官能基を1箇所有するものが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型を得た。

(実施例2)

半導体素子のパターン形成実施例1で得られた、パーフルオロポリエーテルで被覆された金型を用いて、半導体素子のパターン形成を行った。以下、図2に沿って説明する。まず、シリコンからなる半導体基板21に、ポリメチルメタクリレートからなる高分子樹脂を回転塗布し、高分子樹脂膜で被覆された半導体基板を得た(図2-a)。続いて、半導体基板21及び高分子樹脂膜20を、高分子樹脂20のガラス転移温度(110)以上

10

【0046】

この操作を繰り返し実施したところ、比較例は30回程度のプレス加工処理が可能であるのに対し、実施例1及び2は50回程度のプレス加工処理が可能であった。

【0047】

【発明の効果】

20

本発明は、上述の構成よりなるので、高分子樹脂との剥離性が良好であり、離型剤が金型の凹部の溝部分に入り込んでおらず、プレス加工による正常なパターンの転写が繰り返し可能なインプリント加工用金型であって、従来の方法よりも繰り返し使用回数の増加を可能にしたインプリント加工用金型、及び、大気中で実施可能でありかつ有毒ガスを発生することのない上記金型の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態である、インプリント加工用金型の製造方法における各工程を説明する図である。

【図2】 本発明の一実施形態である、半導体素子のパターン形成方法における各工程を説明する図である。

30

【符号の説明】

10：インプリント加工用金型

11：パーフルオロポリエーテルの希釈溶液

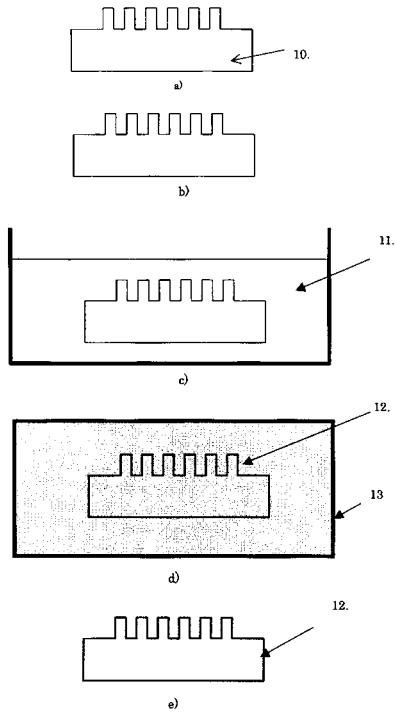
12：パーフルオロポリエーテルが表面に被覆されてなるインプリント加工用金型

13：恒温恒湿槽

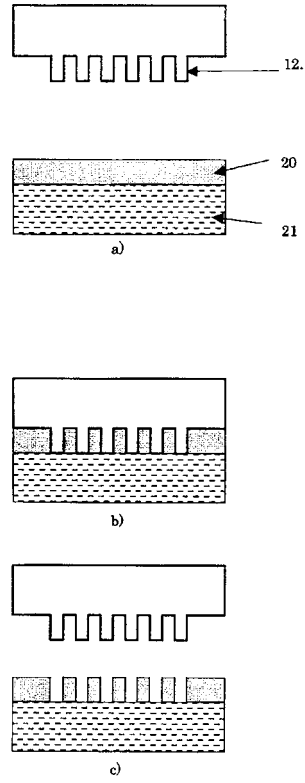
20：高分子樹脂膜

21：半導体基板

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 南野 悦男

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社本社内

(72)発明者 東浦 忠司

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社本社内

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開2002-283354(JP,A)

特開平04-364906(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 33/00-33/76

C08G 65/00-65/48