

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4904742号
(P4904742)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 21/027 (2006.01) H O 1 L 21/30 5 O 2 D

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-236223 (P2005-236223)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(22) 出願日	平成17年8月17日(2005.8.17)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(65) 公開番号	特開2006-114882 (P2006-114882A)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(43) 公開日	平成18年4月27日(2006.4.27)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
審査請求日	平成20年4月15日(2008.4.15)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
(31) 優先権主張番号	特願2004-269803 (P2004-269803)	(72) 発明者	川口 泰秀 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成16年9月16日(2004.9.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターンの形成方法およびパターンを有する物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物(A)、および光重合開始剤である重合開始剤(B)を含有する硬化性材料を基板上に塗布する工程と、表面に最小寸法が500nm以下であるパターンが形成されたモールドを、パターンが硬化性材料に接触するように、基板の硬化性材料に押しつける工程と、モールドを硬化性材料に押しつけた状態で硬化性材料を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターンの形成方法。

【請求項2】

基板と、表面に最小寸法が500nm以下であるパターンが形成されたモールドとを、パターンが基板側になるように接近または接触させる工程と、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物(A)、および光重合開始剤である重合開始剤(B)を含有する硬化性材料を、基板とモールドとの間に充填する工程と、基板とモールドとが接近または接触した状態で硬化性材料を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターンの形成方法。

【請求項3】

フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物(A)、および光重合開始剤である重合開始剤(B)を含有する硬化性材料を、表面に最小寸法が500nm以下であるパターンが形成されたモールドのパターン上に塗布する工程と、基板をモールド上の硬化性材料に押しつける工程と、基板を硬化性材料に押しつけた状態で硬化性材料を硬化させる工程

と、硬化性材料の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターンの形成方法。

【請求項 4】

前記モールドとして、離型剤が塗布されていないものを用いる請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のパターンの形成方法によって形成されたパターンを有する物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、微細なパターンの形成方法および微細なパターンを有する物品に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造において、50 μm以下の微細なパターンの形成および量産性を両立させる技術として、基板上に設けられた転写層に、モールドの微細パターンを転写する技術、いわゆるナノインプリント技術が知られている（特許文献 1～5 参照）。また、微細なパターンを寸法精度よく転写する技術として、転写層に紫外線硬化性樹脂を使用した室温でのナノインプリント技術が知られている（特許文献 6、7 参照）。

【0003】

20

しかし、転写層に紫外線硬化性樹脂を使用したナノインプリント技術の場合、紫外線硬化樹脂がモールドに密着してしまうため、モールドの表面にフッ素系または珪素系の離型剤を塗布する手間が必要であった。また、離型剤自体の膜厚、離型剤の塗布ムラ等により、モールドのパターンを精密に転写することは困難であった。また、離型剤の一部がモールドから剥離する等、離型剤に寿命があることから、大量生産時に連続して精密にパターンを転写することは困難であった。

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 5 7 7 2 9 0 5 号明細書

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 3 2 3 4 6 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 1 5 5 3 6 5 号公報

30

【特許文献 4】米国特許第 6 4 8 2 7 4 2 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6 7 1 9 9 1 5 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6 6 9 6 2 2 0 号明細書

【特許文献 7】特開 2 0 0 4 - 7 1 9 3 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、モールドのパターンを連続して精密に基板上に転写できるパターンの形成方法、およびモールドのパターンが精密に転写された物品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

本発明のパターンの形成方法は、フッ素含有量が 40～70 質量%の重合性化合物（A）、および光重合開始剤である重合開始剤（B）を含有する硬化性材料を基板上に塗布する工程と、表面に最小寸法が 500 nm 以下であるパターンが形成されたモールドを、パターンが硬化性材料に接触するように、基板上的硬化性材料に押しつける工程と、モールドを硬化性材料に押しつけた状態で硬化性材料を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とする。

【0007】

また、本発明のパターンの形成方法は、基板と、表面に最小寸法が 500 nm 以下であるパターンが形成されたモールドとを、パターンが基板側になるように接近または接触さ

50

せる工程と、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物(A)、および光重合開始剤である重合開始剤(B)を含有する硬化性材料を、基板とモールドとの間に充填する工程と、基板とモールドとが接近または接触した状態で硬化性材料を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とする。

【0008】

また、本発明のパターンの形成方法は、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物(A)、および光重合開始剤である重合開始剤(B)を含有する硬化性材料を、表面に最小寸法が500nm以下であるパターンが形成されたモールドのパターン上に塗布する工程と、基板をモールド上の硬化性材料に押しつける工程と、基板を硬化性材料に押しつけた状態で硬化性材料を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とする。

10

前記モールドとして、離型剤が塗布されていないものを用いることが好ましい。

【0009】

また、本発明の物品は、本発明のパターンの形成方法によって形成されたパターンを有するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のパターンの形成方法によれば、モールドのパターンを連続して精密に基板上に転写できる。また、本発明のパターンの形成方法によれば、モールドのパターンが精密に転写された、本発明のパターンを有する物品を生産性よく製造できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明においては、式(1)で表されるモノマーをモノマー1と表す。他の式で表されるモノマーも同様に表す。

【0012】

本発明のパターンの形成方法は、たとえば、図1に示すように、硬化性材料11を基板12上に塗布する工程(以下、塗布工程と記す。)と、図2に示すように、表面に凹凸パターン13が形成されたモールド14を、凹凸パターン13が硬化性材料11に接触するように、基板12上の硬化性材料11に押しつける工程(以下、型押し工程と記す。)と、モールド14を硬化性材料11に押しつけた状態で硬化性材料11を硬化させる工程(以下、硬化工程と記す。)と、図3に示すように、モールド14の凹凸パターン13に対応した凹凸パターン15が転写された硬化性材料の硬化物16からモールド14を分離する工程(以下、離型工程と記す。)とを有する方法である。

30

【0013】

<塗布工程>

硬化性材料11を基板12上に塗布する方法としては、ポッティング法、スピンコート法、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、ダイコート法、ラングミュアープロジェット法、真空蒸着法等が挙げられる。

【0014】

基板12がモールド14よりも大きい場合、硬化性材料11を基板12全面に塗布してもよいし、モールド14を型押しする範囲のみに硬化性材料11が存在するように、硬化性材料11を基板12の一部に塗布してもよい。

40

【0015】

(基板)

基板12としては、シリコンウェハ、ガラス、石英ガラス、金属等の無機材料からなる基板、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機材料からなる基板等が挙げられる。硬化性材料11との密着性を向上させるために、基板12に、粗面処理、シランカップリング処理、シラザン処理等の表面処理を施してもよい。

【0016】

(硬化性材料)

50

硬化性材料 11 は、フッ素含有量が 40 ~ 70 質量%の重合性化合物 (A)、および重合開始剤 (B) を含有するものであり、必要に応じて他の重合性化合物 (C)、光増感剤 (D)、溶剤 (E) をさらに含有していてもよい。

【0017】

本発明における重合性化合物とは、重合性の不飽和結合含有基 (以下、単に重合性の不飽和基という。)、エポキシ基等の重合性の基を有する化合物である。重合性化合物としては、重合性の不飽和基を有する化合物が好ましい。重合性の不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、またはメタクリロイル基が好ましい。重合性の観点から、アクリロイル基またはメタクリロイル基が特に好ましい。また、重合性の不飽和基は、フッ素原子を有していてもよい。

【0018】

(重合性化合物 (A))

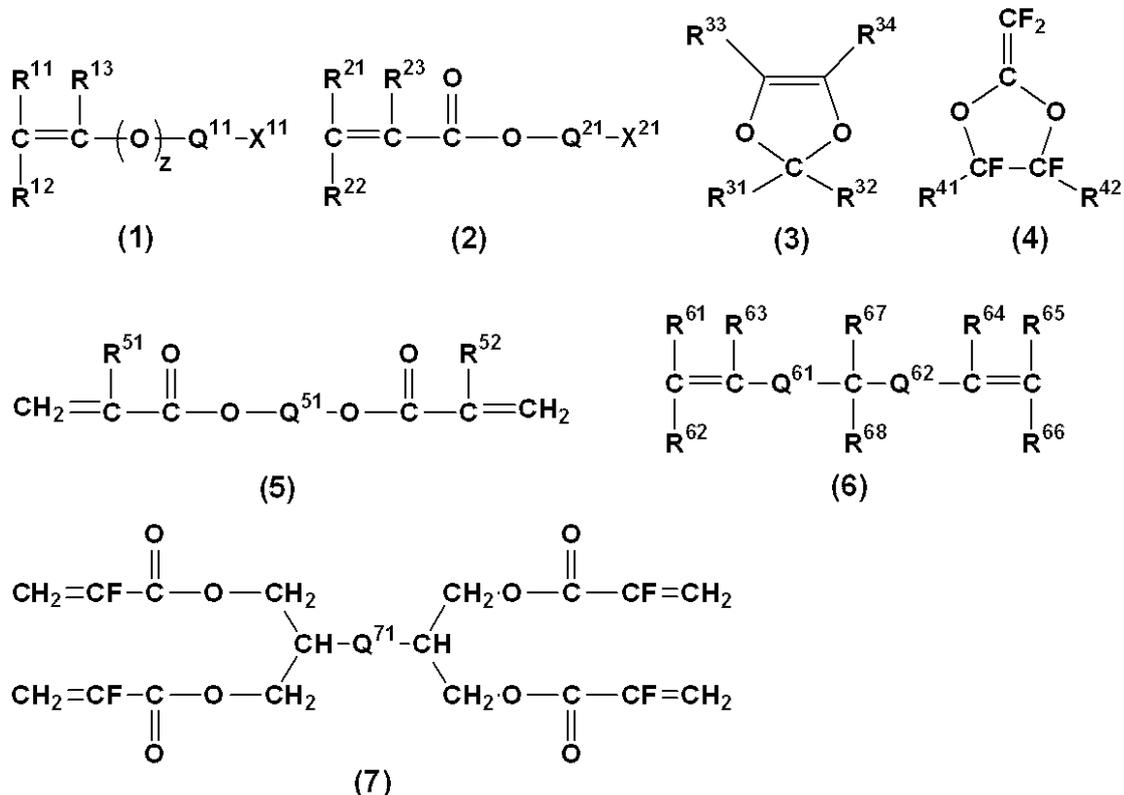
重合性化合物 (A) は、フッ素含有量が 40 ~ 70 質量%の重合性化合物である。重合性化合物 (A) のフッ素含有量は、45 ~ 65 質量%が好ましい。重合性化合物 (A) のフッ素含有量を 40 質量%以上とすることで、硬化後の硬化性材料 11 (硬化物 16) がモールド 14 に密着することなく、離型性がよくなる。重合性化合物 (A) のフッ素含有量を 70 質量%以下とすることで、重合開始剤 (B) との相溶性がよくなり、硬化が均一に進行する。本発明におけるフッ素含有量とは、重合性化合物 (A) を構成するすべての原子に占めるフッ素原子の質量割合である。

【0019】

本発明における重合性化合物 (A) としては、下記モノマー 1、下記モノマー 2、下記モノマー 3、下記モノマー 4、下記モノマー 5、下記モノマー 6、下記モノマー 7、および重合性の不飽和基を含有するフルオロプレポリマーからなる群れから選ばれる 1 種以上が好ましい。

【0020】

【化 1】



【0021】

ただし、式中の記号は下記の意味を示す。

モノマー 1 中、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基を表し、 Q^{11} は、単結合、炭素数 1 ~ 20 のポリフルオロアルキレン基、または炭素数 1 ~ 20 のエーテル性酸素原子を含むポリフルオロアルキレン基を表し、 X^{11} は、臭素原子、ヨウ素原子、 $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-COOM^1$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^2$ 、 $-CN$ 、 $-CH_2OPO_2H$ 、または $-CH_2PO_3H_2$ (ただし、 M^1 および M^2 は、それぞれ独立に、アルカリ金属を表す。) を表し、 z は、0 または 1 を表す。

【0022】

モノマー 2 中、 R^{21} 、 R^{22} 、および R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基を表し、 Q^{21} は、炭素数 1 ~ 20 の水酸基を含有していてもよいポリフルオロアルキレン基、または炭素数 1 ~ 20 の水酸基を含有していてもよいエーテル性酸素原子を含むポリフルオロアルキレン基を表し、 X^{21} は、水素原子、フッ素原子、 $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-COOM^1$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M^2$ 、 $-CN$ 、 $-CH_2OPO_2H$ 、または $-CH_2PO_3H_2$ (ただし M^1 および M^2 は、それぞれ独立に、アルカリ金属を表す) を表す。

10

【0023】

モノマー 3、4 中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、および R^{34} は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルコキシ基を表し、 R^{41} および R^{42} は、それぞれ独立に、フッ素原子または炭素数 1 ~ 7 のペルフルオロアルキル基を表す。

20

【0024】

モノマー 5 中、 R^{51} および R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基を表し、 Q^{51} は、ポリフルオロアルキレン基、水酸基を含有するポリフルオロアルキレン基を表す。

【0025】

モノマー 6 中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、および R^{66} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基、または炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基を表し、少なくとも 1 つはフッ素原子である。 Q^{61} および Q^{62} は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、メチレン基、ジフルオロメチレン基、オキシジフルオロメチレン基、もしくはフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキル基または炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルコキシ基で置換されたメチレン基を表し、 R^{67} は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基を表し、 R^{68} は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、もしくは炭素数 1 ~ 3 のポリフルオロアルキル基、水酸基、スルホニル基、チオール基、カルボキシル基、およびアミノ基から選ばれる官能基を有する炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキル基を表す。

30

【0026】

モノマー 7 中、 Q^{71} は、環構造を有していてもよい含フッ素アルキレン基を表す。

【0027】

モノマー 1 としては、たとえば、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_2 = CFCOOH$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3COOCH_3$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3CH_2OH$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 等が挙げられる。

40

【0028】

モノマー 2 としては、たとえば、 $CH_2 = CHCOO(CH_2)_2(CF_2)_{10}F$ 、 $CH_2 = CHCOO(CH_2)_2(CF_2)_8F$ 、 $CH_2 = CHCOO(CH_2)_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_2(CF_2)_{10}F$ 、 $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_2(CF_2)_8F$ 、 $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2 = CHCOOCH_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2 = C(CH_3)COOCH_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2 = CHCOOCH_2(CF_2)_7F$ 、 $CH_2 = C(CH_3)COOCH_2(CF_2)_7F$ 、 $CH_2 = CHCOOCH_2CF_2CF_2H$ 、 $CH_2 = CHCOOCH_2(CF_2CF_2)_2H$ 、 $CH_2 = CHCOOC$

50

$H_2(CF_2CF_2)_4H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CF_2CF_2)H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CF_2CF_2)_2H$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CF_2CF_2)_4H$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_3$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=CFCOOCH_2CH(OH)CH_2(CF_2)_6CF(CF_3)_2$ 、 $CH_2=CFCOOCH_2CH(CH_2OH)CH_2(CF_2)_6CF(CF_3)_2$ 、 $CH_2=CFCOOCH_2CH(OH)CH_2(CF_2)_{10}F$ 、 $CH_2=CFCOOCH_2CH(CH_2OH)CH_2(CF_2)_{10}F$ 等が挙げられる。

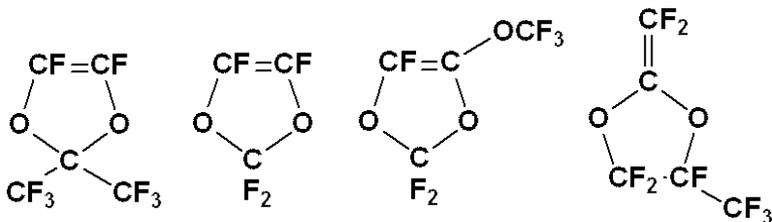
10

【0029】

モノマー3、4としては、たとえば、下式のもものが挙げられる。

【0030】

【化2】



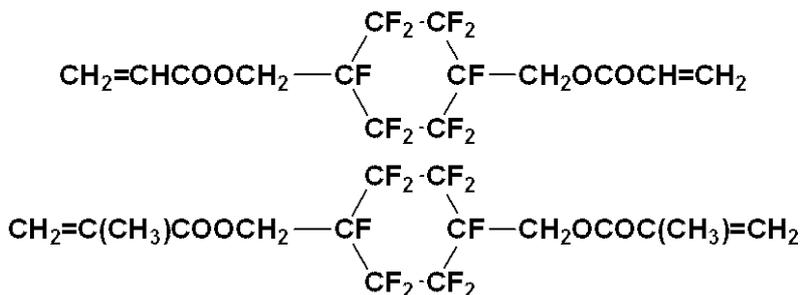
20

【0031】

モノマー5としては、たとえば、下式のもものが挙げられる。

【0032】

【化3】



30

【0033】

(ただし、 k_1 および k_2 は、それぞれ独立に、3～10の整数を表す。)

【0034】

モノマー6としては、たとえば、 $CF_2=CFCF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2C(OH)(CF_3)CH_2CH=CH_2$ 、 $CF_2=CFCF_2C(OH)(CF_3)CH=CH_2$ 、 $CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OCH_2OCH_3)CH_2CH=CH_2$ 、 $CF_2=CFCF_2C(C(CF_3)_2OH)(CF_3)CH_2CH=CH_2$ 等が挙げられる。

【0035】

その他の好ましい重合性化合物(A)としては、モノマー1～7からなる群から選ばれる1以上のモノマーの重合により得られる2～20の繰り返し単位からなる重合性化合物

50

【 0 0 4 6 】

フルオロプレポリマーにおける水酸基を含有するモノマーとしては、前記モノマー 1 ~ 前記モノマー 9 に記載される水酸基を含有するモノマー、および他の水酸基を含有するモノマー（ヒドロキシルブチルビニルエーテル等）が好ましい。

【 0 0 4 7 】

フルオロプレポリマーにおけるハロホルメートとしては、重合性クロロホルメート（2 - クロロホルミルエチルメタクリル酸エステル等）が好ましい。

【 0 0 4 8 】

（重合開始剤（B））

重合開始剤（B）としては、光重合開始剤、熱重合開始剤等が挙げられる。本発明においては、得られるパターン寸法の精度がよいことから、光重合方式による硬化が好適である。よって、重合開始剤（B）としては、光重合開始剤が好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

光重合開始剤は、光によりラジカル反応またはイオン反応を引き起こすものであり、ラジカル反応を引き起こす光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤としては、下記の光重合開始剤が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

アセトフェノン系の光重合開始剤：アセトフェノン、p - t e r t - ブチルトリクロロアセトフェノン、クロロアセトフェノン、2 , 2 - ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 ' - フェニルアセトフェノン、2 - アミノアセトフェノン、ジアルキルアミノアセトフェノン等。

20

【 0 0 5 1 】

ベンゾイン系の光重合開始剤：ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール等。

【 0 0 5 2 】

ベンゾフェノン系の光重合開始剤：ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、メチル - o - ベンゾイルベンゾエート、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシプロピルベンゾフェノン、アクリルベンゾフェノン、4 , 4 ' - ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等。

30

【 0 0 5 3 】

チオキサントン系の光重合開始剤：チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ジメチルチオキサントン等。

【 0 0 5 4 】

フッ素原子を含有する光重合開始剤：ペルフルオロ（t e r t - ブチルペルオキシド）、ペルフルオロベンゾイルペルオキシド等。

【 0 0 5 5 】

その他の光重合開始剤： - アシルオキシムエステル、ベンジル - (o - エトキシカルボニル) - - モノオキシム、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3 - ケトクマリン、2 - エチルアンスラキノン、カンファーキノン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、t e r t - ブチルペルオキシピバレート等。

40

【 0 0 5 6 】

本発明における重合性化合物（A）がエポキシ基を有する重合性化合物である場合は、光重合開始剤には光酸発生剤が用いられる。ただし、光酸発生剤とは光により酸を発生する化合物である。光酸発生剤としては、通常の化学増幅型レジスト組成物に使用される酸発生化合物が採用可能である。光酸発生剤の具体例としては、オニウム塩、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。

50

【 0 0 5 7 】

オニウム塩の具体例としては、ヨードニウム塩（ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス（4 - t e r t - ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレート等。）、スルホニウム塩（トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、1 - （ナフチルアセトメチル）チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル（2 - オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル（2 - オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフレート等。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げられる。

【 0 0 5 8 】

重合開始剤（B）は、重合性化合物（A）および他の重合性化合物（C）の合計100質量部に対して、0.05質量部以上を用いることが好ましく、0.1～10質量部を用いることが特に好ましい。0.05質量部以上とすることにより、硬化が十分に進行し、硬化物に重合性化合物が残存することがなく、10質量部以下とすることにより、硬化物の分子量が十分に高くなり、得られる精密パターンの機械特性が損なわれることがない。

【 0 0 5 9 】

（他の重合性化合物（C））

他の重合性化合物（C）は、前記重合性化合物（A）と共重合可能であるフッ素原子を含まない重合性化合物、またはフッ素含有量が40質量%未満の重合性化合物である。

【 0 0 6 0 】

前者の重合性化合物としては、下記の化合物等が挙げられる。

炭化水素系オレフィン：エチレン、プロピレン、ブテン、ノルボルネン等。

炭化水素系ジエン：ノルボルナジエン、ブタジエン等。

炭化水素系アルケニルエーテル：シクロヘキシルメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル等。

炭化水素系ビニルエステル：酢酸ビニル、ビニルピバレート等。

【 0 0 6 1 】

（メタ）アクリル酸誘導体：（メタ）アクリル酸、芳香族系の（メタ）アクリレート〔フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート等。〕、炭化水素系の（メタ）アクリレート〔ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタアエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等。〕、エーテル性酸素原子を含む炭化水素系の（メタ）アクリレート〔エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリオキシエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート等。〕、官能基を含む炭化水素系の（メタ）アクリレート〔2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、N, N - ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N - ビニルピロリドン、ジメチルアミノエチルメタクリレート等。〕、シリコン系のアクリレート等。

【 0 0 6 2 】

その他の化合物：無水マレイン酸、ビニレンカーボネート等。

ただし、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

【 0 0 6 3 】

後者の重合性化合物としては、フッ素含有量が40質量%未満の、前記モノマー1～9およびフルオロプレポリマーが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

他の重合性化合物(C)と、重合性化合物(A)との割合(質量比)は、0:100から99.5:0.5が好ましく、0:100から50:50がより好ましい。また、他の重合性化合物(C)と、重合性化合物(A)との割合は、全ての重合性化合物のフッ素含有量が平均して40~70質量%となり、かつ、重合性化合物(A)と他の重合性化合物(C)とが硬化してなる硬化物の水に対する接触角が75度以上となるような割合であることが好ましい。

【0065】

(光増感剤(D))

光増感剤(D)としては、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、s-ベンジスイソチウロニウム-p-トルエンスルフィネート、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチレンテトラミン、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン等のアミン化合物が挙げられる。

10

【0066】

光増感剤(D)は、重合開始剤(B)に対して0倍モルから4倍モルが好ましく、0倍モルから2倍モルがより好ましい。光増感剤(D)を重合開始剤(B)に対して4倍モル以下とすることで、硬化物の分子量が十分に高くなり、得られる精密パターンの機械的特性が損なわれることがない。

【0067】

(溶剤(E))

硬化性材料11には、必要に応じて溶剤(E)を加えてもよい。溶剤(E)を加える場合には、次の型押し工程の前に、硬化性材料を基板に塗布した後に加熱して、溶剤(E)を蒸発させる必要がある。溶剤(E)としては、硬化性材料を均一に溶解する、沸点が100から200の溶剤が好ましい。また、溶剤(E)を蒸発させるときの加熱温度は、使用する溶剤に応じて、50から200が好ましい。

20

【0068】

溶剤(E)としては、たとえば、キシレン、酢酸ブチル等のフッ素原子を含まない有機溶剤；ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、メチルペルフルオロイソプロピルエーテル、メチル(ペルフルオロヘキシルメチル)エーテル、メチルペルフルオロオクチルエーテル等の含フッ素有機溶剤が挙げられる。

30

【0069】

<型押し工程>

型押し工程においては、表面に凹凸パターン13が形成されたモールド14を、基板12上の硬化性材料11に押しつける。

【0070】

モールド14を基板12上の硬化性材料11に押しつけるときのプレス圧力(ゲージ圧)は、硬化性材料11の粘度の観点から、10MPa以下でよい。

【0071】

(モールド)

モールド14の材質としては、光を透過する材質、すなわち、石英ガラス、紫外線透過ガラス、サファイヤ、ダイヤモンド、ポリジメチルシロキサン等のシリコン材料、フッ素樹脂、その他光を透過する樹脂材料等が挙げられる。また、基板12が光を透過する材質であれば、モールド14は光を透過しなくてもよい。光を透過しないモールド14の材質としては、シリコンウエハ、SiC基板、マイカ基板等が挙げられる。また、加熱によって硬化性材料11を硬化させる場合には、基板12およびモールド14は光を透過しなくてもよい。

40

【0072】

モールド14表面に形成される凹凸パターン13の形状は、得ようとする物品に応じて適宜決定される。

【0073】

50

本発明においては、凹凸パターン13の最小寸法が、50 μm以下、より小さくは500 nm以下、さらに小さくは50 nm以下であっても、該微細パターンを精密に硬化性材料11に転写できる。本発明における凹凸パターンの最小寸法とは、凸部の高さの最小値、凹部の深さの最小値、凸部または凹部の幅の最小値、および凸部または凹部の長さの最小値のうち、最も小さい寸法を意味する。なお、最小値の下限は特に限定されず、1 nm以上が好ましい。

【0074】

<硬化工程>

硬化の方法は、硬化性材料11を硬化させる方法であれば特に限定されない。硬化性材料11の重合開始剤(B)の種類にしたがって、熱および/または光照射により硬化性材料11を硬化させる方法が好ましい。硬化が低温(0~60)で進行し反応収率が高い観点から、重合開始剤(B)として前記光重合開始剤を用い、光照射により硬化性材料11を硬化させる方法が特に好ましい。硬化を低温で行う場合、温度による硬化物の体積変化と硬化に伴う着色とが抑制される効果がある。

10

【0075】

光照射の方法としては、図4に示すように、モールド14が光を透過する材質の場合、モールド14側から光を照射する方法、基板12が光を透過する材質の場合、基板12側から光を照射する方法が挙げられる。

【0076】

光照射に用いる光としては、光重合開始剤が反応する光であればよい。光重合開始剤が容易に反応し、硬化性材料をより低温で硬化させることができる観点から、400 nm以下の波長の光(紫外線、X線、線等の活性エネルギー線)が好ましい。操作性の観点から、200~400 nmの波長の光が特に好ましい。

20

【0077】

また、光照射時に、全体を加熱することにより、硬化性材料11の硬化を加速させてもよい。加熱する場合の温度範囲は、300 以下が好ましく、0~60 がより好ましく、25~50 が特に好ましい。該温度範囲において、硬化物に形成されるパターン形状の精度が高く保持される。また、光照射を行わずに、加熱のみで硬化性材料11を硬化させてもよい。

【0078】

<離型工程>

硬化工程後、25 付近で、または硬化工程で加熱した場合は25 付近まで冷却して、モールド14を硬化性材料の硬化物16から分離することにより、モールド14の凹凸パターン13に対応した、硬化した硬化性材料11からなる精密な凹凸パターン15が基板12表面に形成された物品が得られる。

30

【0079】

<他の形成方法>

本発明のパターンの形成方法は、硬化性材料がモールドのパターン面と基板との間に挟持される方法であれば特に限定されず、モールド14と硬化性材料11とを接触させ、モールド14の凹凸パターン13を硬化性材料11に転写できる方法であればよい。

40

【0080】

他の形成方法としては、たとえば、基板12と、表面に凹凸パターン13が形成されたモールド14とを、凹凸パターン13が基板12側になるように接近または接触させる工程と、硬化性材料11を、基板12とモールド14との間に、毛細管現象、吸引等により充填する工程と、基板12とモールド14とが接近または接触した状態で硬化性材料11に光を照射して硬化性材料11を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物16からモールド14を分離する工程とを有する方法が挙げられる。

【0081】

また、他の形成方法としては、硬化性材料11を、表面に凹凸パターン13が形成されたモールド14の凹凸パターン13上に流し込み等により塗布する工程と、基板12をモ

50

ールド14上の硬化性材料11に押しつける工程と、基板12を硬化性材料11に押しつけた状態で硬化性材料11に光を照射して硬化性材料11を硬化させる工程と、硬化性材料の硬化物16からモールド14を分離する工程とを有する方法が挙げられる。

【0082】

本発明のパターンの形成方法によれば、硬化性材料11が、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物(A)を含有しているため、硬化後の硬化性材料11自体の離型性がよく、モールド14に離型剤を塗布する必要がない。そのため、モールド14の凹凸パターン13を硬化性材料11に精密に転写できる。また、モールド14に離型剤を塗布する必要がないため、連続して凹凸パターン13を転写でき、パターンを有する物品を生産性よく製造できる。さらに、モールド14に離型剤を塗布する手間が省けるため、パターンを有する物品の生産性がさらによくなる。さらに、離型剤によるパターンの汚染がない。

10

【0083】

<パターンを有する物品>

本発明のパターンを有する物品は、本発明のパターンの形成方法によって凹凸パターン15が形成された硬化物16が基板12上に形成された物品である。硬化物16は、耐熱性、耐薬品性、離型性、光学特性(透明性や低屈折率性)等の物性に優れる。

【0084】

本発明のパターンを有する物品は、マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリー光学素子、ブレード光学素子、フォトリソグラフィ等の光学素子; AR(Anti Reflection)コート部材、バイオチップ、μ-TAS(Micro-Total Analysis Systems)用のチップ、マイクロリアクターチップ、記録メディア、ディスプレイ材料、触媒の担持体、フィルター、センサー部材等として有用である。

20

【実施例】

【0085】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0086】

(合成例)

フルオロプレポリマー1の合成:

イソホロンジイソシアネートの58g、2-ヒドロキシエチルアクリレートの39g、p-メトキシフェノールの0.02gおよびジブチル錫ジラウレートの0.005gを、500mlのガラス製反応容器に入れた。つぎに、反応容器内をよく混合しながら反応温度を70以下に保持して反応させてイソシアネート基を含有するモノマーを得た。ついで、水酸基を含有するフルオロポリマー(旭硝子社製、商品名:ルミフロン LF-910LM)の161gを、反応容器に加えて、よく攪拌しながら反応温度を80～90に保持してジブチル錫ジラウレートの0.02gを添加した。反応容器内容物を精製して得たフルオロプレポリマー1(フッ素含有量41質量%) (以下、重合性化合物(A1)という。)を赤外吸収スペクトルで分析した結果、イソシアネート基の消失と、アクリロイル基の生成を確認した。

30

40

【0087】

(実施例1)

紫外線をカットしたクリーンルーム内にて、1.6mlのバイアル容器に、重合性化合物(A1)の0.1g、ポリエチレングリコールジアクリレートの0.06g、トリメチロールプロパントリアクリレートの0.03g、およびキシレンの0.3gを加えた。つぎに、光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア 184」)の0.01gを加えて混合し、光硬化性材料を得た。

【0088】

該光硬化性材料をシリコンウェハ上にスピンコートして110で1分間加熱し、乾燥

50

させる。図5に示す、幅400nm、深さ100nm、長さ5mmの溝が刻まれた石英モールドをシリコンウェハ上の光硬化性材料に押しつけ、25℃で、2MPaの圧力（ゲージ圧）でプレスする。石英モールド越しに、光硬化性材料に高圧水銀灯（1.5kHz～2.0kHzで255nm、315nm、および365nmに主波長を有する。）の光を30秒照射した後、硬化した光硬化性材料から石英モールドをゆっくりと分離する。シリコンウェハ上には、石英モールドの溝に対応した、硬化した光硬化性材料からなる凸状パターンが形成されている。該凸状パターンの寸法（幅（nm）、高さ（nm））、モールドの離型性について評価する。評価結果を表1に示す。離型性については、モールドを光硬化性材料から分離できない場合を×、超音波等の操作でモールドを光硬化性材料から分離できる場合を○、特別な操作なしにモールドを光硬化性材料から分離できる場合を◎と評価する。

10

【0089】

（実施例2）

紫外線をカットしたクリーンルーム内にて、1.6mlのバイアル容器に、重合性化合物（A1）の0.1g、ポリエチレングリコールジアクリレートの0.06g、トリメチロールプロパントリアクリレートの0.03g、n-ブチルアミンの0.005g、およびキシレンの0.3gを加えた。つぎに、光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア184」）の0.01gを加えて混合し、光硬化性材料を得た。該光硬化性材料を使用した以外は、実施例1と同様にしてシリコンウェハ上に硬化した光硬化性材料からなる凸状パターンを形成する。該凸状パターンの寸法（幅（nm）、高さ（nm））、モールドの離型性について評価する。評価結果を表1に示す。

20

【0090】

（実施例3）

紫外線をカットしたクリーンルーム内にて、6mlのバイアル容器に含フッ素ジアクリレート $[CH_2=CHCOO-CH_2-X-CH_2-COOCH=CH_2; X$ はペルフルオロ（1,4-シクロヘキシレン）基を表す。]の0.3gおよび $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_6F$ の0.55gからなる重合性化合物（A2）（フッ素含有量55質量%）と、トリメチロールプロパントリアクリレートの0.15gとを加えた。つぎに、光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア907」）の0.05gを酢酸ブチルの0.2gに溶かした溶液を加えて混合し、光硬化性材料を得た。該光硬化性材料を使用した以外は、実施例1と同様にしてシリコンウェハ上に硬化した光硬化性材料からなる凸状パターンを形成する。該凸状パターンの寸法（幅（nm）、高さ（nm））、モールドの離型性について評価する。評価結果を表1に示す。

30

【0091】

（実施例4）

紫外線をカットしたクリーンルーム内にて、6mlのバイアル容器に1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-メトキシメチルオキシ-1,6-ヘプタジエン $[CF_2=CF CF_2 C(CF_3)(OCH_2OCH_3)CH_2CH=CH_2]$ からなる重合性化合物（A3）（フッ素含有量48質量%）の0.95gを加えた。つぎに、光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア907」）の0.05gを加えて混合し、光硬化性材料を得た。該光硬化性材料を使用した以外は、実施例1と同様にしてシリコンウェハ上に硬化した光硬化性材料からなる凸状パターンを形成する。該凸状パターンの寸法（幅（nm）、高さ（nm））、モールドの離型性について評価する。評価結果を表1に示す。

40

【0092】

（比較例1）

紫外線をカットしたクリーンルーム内にて、1.6mlのバイアル容器にヘキサジオールジアクリレートの0.07gおよびペンタエリスリトールトリアクリレートの0.03gを加えた。つぎに、光重合開始剤（1,1-ジメトキシ-1-フェニルアセトフェノ

50

ン)の0.005gを加えて混合し、光硬化性材料を得た。該光硬化性材料を使用した以外は、実施例1と同様にして光硬化性材料の硬化を行う。石英モールドを硬化した光硬化性材料から分離しようとするが、分離できない。

【0093】

(比較例2)

紫外線をカットしたクリーンルーム内にて、1.6mlのバイアル容器にヘキサジオールジアクリレートの0.07gおよびペンタエリスリトールトリアクリレートの0.03gを加えた。つぎに、光重合開始剤(1,1-ジメトキシ-1-フェニルアセトフェノン)の0.005gを加えて混合し、光硬化性材料を得た。該光硬化性材料をシリコンウェハ上に滴下する。実施例1と同じ石英モールドの表面を、あらかじめ、離型剤であるフッ素系シランカップリング剤にて処理し、該石英モールドをシリコンウェハ上の光硬化性材料に押しつけ、25℃で、2MPaの圧力(ゲージ圧)でプレスする。石英モールド越しに、光硬化性材料に紫外線を30秒照射した後、硬化した光硬化性材料から石英モールドをゆっくりと分離する。シリコンウェハ上には、石英モールドの溝に対応した、硬化した光硬化性材料からなる凸状パターンが形成されている。該凸状パターンの寸法(幅(nm)、高さ(nm))、モールドの離型性について評価する。評価結果を表1に示す。

【0094】

(比較例3)

紫外光をカットしたクリーンルーム内にて、6mlのバイアル容器にペルフルオロビニルエーテル[CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂CF₃](フッ素含有量71質量%)の0.95gを加えた。つぎに、光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア907」)の0.05gを加えて混合し、光硬化性材料を得た。しかし、イルガキュアがほとんど溶けず、試験することはできない。

【0095】

(比較例4)

紫外光をカットしたクリーンルーム内にて、1.6mlのバイアル容器にメチルトリフルオロメタクリレート(フッ素含有量37質量%)の0.95g、および1,1-ジメトキシ-1-フェニルアセトフェノンの0.005gを入れ、これらを混合、光硬化性材料を得た。該光硬化性材料を使用した以外は、実施例1と同様にして光硬化性材料の硬化を行う。石英モールドを硬化した光硬化性材料から分離しようとするが、分離できない。

【0096】

【表1】

	幅(nm)	高さ(nm)	フッ素含有量 (質量%)	離型性
実施例1	397	95	41	△
実施例2	398	96	41	△
実施例3	398	96	55	○
実施例4	398	97	48	○
比較例1	評価できず		0	×
比較例2	363	73	0	△
比較例3	—	—	71	—
比較例4	評価できず		37	×

【0097】

フッ素含有量が40~70質量%のモノマーを含有する光硬化性材料を使用した実施例1~3においては、石英モールドの溝パターンに対応した凸状パターンを精密にシリコンウェハ上に転写できる。

【0098】

重合性化合物(A)を含有しない光硬化性材料を使用した比較例1においては、石英モールドに離型剤を塗布しなかったため、石英モールドを硬化した光硬化性材料から分離で

10

20

30

40

50

きない。

【0099】

重合性化合物(A)を含有しない光硬化性材料を使用し、かつ石英モールドに離型剤を塗布した比較例2においては、石英モールドを硬化した光硬化性材料から分離できるが、凸状パターンを精密にシリコンウェハ上に転写できない。

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明のパターンの形成方法は、光学素子(マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリ光学素子、ブレード光学素子、フォトニクス結晶等)、ARコート部材、バイオチップ、 μ -TAS用チップ、マイクロリアクターチップ、記録メディア、ディスプレイ材料、触媒の担持体、フィルター、センサー部材等の製造方法;半導体装置の製造プロセスにおける微細加工方法に利用できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】硬化性材料を基板上に塗布した様子を示す概略断面図である。

【図2】モールドを基板上の硬化性材料に押しつけた様子を示す概略断面図である。

【図3】硬化した硬化性材料からモールドを分離した様子を示す概略断面図である。

【図4】モールドを硬化性材料に押しつけた状態で硬化性材料に光を照射する様子を示す概略断面図である。

【図5】実施例にて使用された石英モールドを示す斜視図である。

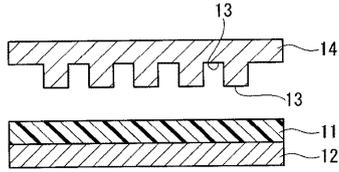
20

【符号の説明】

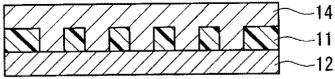
【0102】

- 11 硬化性材料
- 12 基板
- 13 凹凸パターン
- 14 モールド
- 16 硬化性材料の硬化物

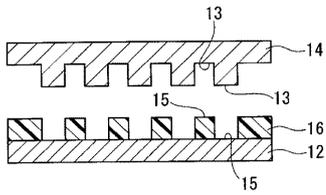
【 図 1 】



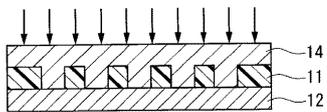
【 図 2 】



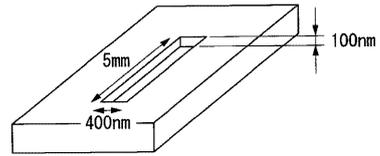
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 浅川 昭彦
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 石関 健二
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 江里口 武
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 柏木 王明
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 白川 大祐
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

審査官 佐藤 海

- (56)参考文献 国際公開第2004/051714(WO, A1)
特開2002-184719(JP, A)
特表2003-517727(JP, A)
国際公開第2004/086471(WO, A1)
特開2004-071934(JP, A)
特表2006-528088(JP, A)
特開2002-275278(JP, A)
特開昭61-044628(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 53/00-53/84、57/00-59/18、
67/00-67/08、69/00-69/02、
73/00-73/34

B29D 1/00-22/00、23/00-29/10、
33/00、99/00

G11B 5/84-5/858、7/26

H01L 21/027