

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5806121号  
(P5806121)

(45) 発行日 平成27年11月10日(2015.11.10)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>HO 1 L 21/027 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/30	5 O 2 D
<b>B 2 9 C 59/02 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/30	5 1 6 F
<b>GO 2 B 1/11 (2015.01)</b>	B 2 9 C 59/02	Z N M B
<b>GO 2 B 3/00 (2006.01)</b>	GO 2 B 1/10	A
<b>GO 2 B 3/08 (2006.01)</b>	GO 2 B 3/00	Z
請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-552768 (P2011-552768)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成23年1月31日(2011.1.31)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/051946		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02011/096368	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成23年8月11日(2011.8.11)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成25年9月4日(2013.9.4)	(74) 代理人	100064908
審査番号	不服2014-21953 (P2014-21953/J1)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成26年10月29日(2014.10.29)	(74) 代理人	100094400
(31) 優先権主張番号	特願2010-22235 (P2010-22235)		弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日	平成22年2月3日(2010.2.3)	(74) 代理人	100106057
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	小池 章夫
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する方法であって、

下記工程(i)~(iii)を有し、

下記モールドが、TiO<sub>2</sub>含有石英ガラスを含むものであり、

該TiO<sub>2</sub>含有石英ガラスが、透明TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体を用いて得たものであり、

少なくとも下記工程(i)を、ヘリウムガス雰囲気下で行う、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法；

(i) 光硬化性組成物を、微細凹凸構造の反転構造を表面に有するモールドの該反転構造を有する表面に接触するように、該モールドと基材とで挟持する工程；

(ii) モールドと基材とで光硬化性組成物を挟持した状態で、光硬化性組成物に光を照射し、光硬化性組成物を硬化させて硬化物とする工程；

(iii) 硬化物からモールドを分離して、微細凹凸構造が表面に形成された硬化物を基材の表面に有する物品を得る工程。

【請求項2】

該モールドが、該TiO<sub>2</sub>含有石英ガラスからなり、

該TiO<sub>2</sub>含有石英ガラスが、透明TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体を用いて得たものである、請求項1に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

【請求項3】

該モールドが、 $TiO_2$ 濃度が2～10質量%の $TiO_2$ 含有石英ガラスを含むものである、請求項1または2に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

【請求項4】

ヘリウムガス雰囲気ヘリウムガスの濃度が50体積%以上の雰囲気である、請求項1～3のいずれか一項に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性組成物の製造方法、該製造方法で得られた光硬化性組成物および該光硬化性組成物を用いて得られた物品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

半導体装置、光学部材、記録メディア等の製造において微細凹凸構造を短時間で形成する方法として、該微細凹凸構造の反転構造を表面に有するモールドを、基材の表面に配置された液状の光硬化性組成物に押しつけ、該光硬化性組成物に光を照射し、該光硬化性組成物を硬化させて、基材の表面に微細凹凸構造を形成する方法（光インプリント法）が知られている（特許文献1、2参照）。

また、光インプリント法に用いられるモールドとしては、半導体装置の製造においては基材となるシリコンウエハが光を透過しないことから、光を透過する石英ガラスからなるモールドがよく用いられる。

20

【0003】

ところで、モールドを液状の光硬化性組成物に押しつけた際に、モールドの反転構造における凹部の隅々にまで光硬化性組成物が充填されずに、該凹部に気泡が残ってしまうことがある。モールドの凹部に気泡が残ったまま、光硬化性組成物を硬化させると、形成される微細凹凸構造の凸部に、気泡に由来する欠損（欠陥）が発生してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第6696220号明細書

【特許文献2】日本国特開2004-071934号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、微細凹凸構造を表面に有する物品を、該微細凹凸構造に発生する欠陥を抑えつつ、生産性よく製造できる方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法は、下記工程(i)～(iii)を有し、下記モールドが、 $TiO_2$ 含有石英ガラスを含むものであり、

該 $TiO_2$ 含有石英ガラスが、透明 $TiO_2-SiO_2$ ガラス体を用いて得たものであり、

40

少なくとも下記工程(i)を、ヘリウムガス雰囲気下で行う；

(i)光硬化性組成物を、微細凹凸構造の反転構造を表面に有するモールドの該反転構造を有する表面に接触するように、該モールドと基材とで挟持する工程；

(ii)モールドと基材とで光硬化性組成物を挟持した状態で、光硬化性組成物に光を照射し、光硬化性組成物を硬化させて硬化物とする工程；

(iii)硬化物からモールドを分離して、微細凹凸構造が表面に形成された硬化物を基材の表面に有する物品を得る工程。

【0007】

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法においては、該モールドにおい

50

て、微細凹凸構造の反転構造における凹部の底面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \sim 30 \text{ nm}$  であることが好ましい。

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法においては、該モールドが、 $\text{TiO}_2$  濃度が  $2 \sim 10$  質量%の  $\text{TiO}_2$  含有石英ガラスを含むものであることが好ましい。

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法においては、ヘリウムガス雰囲気ヘリウムガスの濃度が  $50$  体積%以上の雰囲気であることが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法によれば、微細凹凸構造を表面に有する物品を、該微細凹凸構造に発生する欠陥を抑えつつ、生産性よく製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法( )における一工程を示す断面図である。

【図2】図2は、光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法( )における一工程を示す断面図である。

【図3】図3は、光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法( )における一工程を示す断面図である。

【図4】図4は、光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法( )における一工程を示す断面図である。

【図5】図5は、光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法( )における一工程を示す断面図である。

【図6】図6は、光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法( )における一工程を示す断面図である。

【図7】図7は、微細凹凸構造を表面に有する物品の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法は、下記工程(i)~(iii)を有する方法である。

(i) 光硬化性組成物を、微細凹凸構造の反転構造を表面に有するモールドの該反転構造を有する表面に接触するように、該モールドと基材とで挟持する工程。

(ii) モールドと基材とで光硬化性組成物を挟持した状態で、光硬化性組成物に光を照射し、光硬化性組成物を硬化させて硬化物とする工程。

(iii) 硬化物からモールドを分離して、微細凹凸構造が表面に形成された硬化物を基材の表面に有する物品を得る工程。

【0011】

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法は、モールドとして、 $\text{TiO}_2$  含有石英ガラスを含むものを用い、少なくとも工程(i)を、ヘリウムガス雰囲気下で行う。

$\text{TiO}_2$  含有石英ガラス( $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス)は、 $\text{TiO}_2$  を含まない石英ガラス( $\text{SiO}_2$ ガラス)に比べガスの透過性に優れ、特に、ヘリウムガスの透過性に優れる。そのため、モールドの反転構造における凹部にヘリウムガスの気泡が残っても、大気雰囲気下の場合や、 $\text{TiO}_2$  を含まない石英ガラスからなるモールドを用いた場合に比べ、該気泡は比較的短時間でモールドに吸収される。

【0012】

ヘリウムガス雰囲気とは、ヘリウムガスを主成分とする雰囲気であって、ヘリウムガスの濃度は  $50$  体積%以上が好ましく、 $75$  体積%以上がより好ましく、 $90$  体積%以上がさらに好ましい。

本発明の製造方法においては、工程(i)~(iii)をヘリウムガス雰囲気下で行って

10

20

30

40

50

もよいが、ヘリウムガスの使用量を極力抑える点から、工程(i)のみをヘリウムガス雰囲気下で行うことが好ましい。少なくとも工程(i)をヘリウムガス雰囲気下で行えば、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0013】

<工程(i)>

(モールド)

モールドは、微細凹凸構造の反転構造を表面に有するものである。

微細凹凸構造の反転構造は、目的とする物品の表面の微細凹凸構造を反転させた構造であり、複数の微細な凸部および/または凹部からなる。

凸部としては、モールドの表面に延在する長尺の凸条、表面に点在する突起等が挙げられる。

10

凹部としては、モールドの表面に延在する長尺の溝、表面に点在する孔等が挙げられる。

【0014】

凸条または溝の形状としては、直線、曲線、折れ曲がり形状等が挙げられる。凸条または溝は、複数が平行に存在して縞状をなしていてもよい。

凸条または溝の、長手方向に直交する方向の断面形状としては、長方形、台形、三角形、半円形等が挙げられる。

突起または孔の形状としては、三角柱、四角柱、六角柱、円柱、三角錐、四角錐、六角錐、円錐、半球、多面体等が挙げられる。

20

【0015】

凸条または溝の幅は、平均で1nm~500μmが好ましく、10nm~100μmがより好ましく、15nm~10μmがさらに好ましい。凸条の幅とは、長手方向に直交する方向の断面における底辺の長さを意味する。溝の幅とは、長手方向に直交する方向の断面における上辺の長さを意味する。

突起または孔の幅は、平均で1nm~500μmが好ましく、10nm~100μmがより好ましく、15nm~10μmがさらに好ましい。突起の幅とは、底面が細長い場合、長手方向に直交する方向の断面における底辺の長さを意味し、そうでない場合、突起の底面における最大長さを意味する。孔の幅とは、開口部が細長い場合、長手方向に直交する方向の断面における上辺の長さを意味し、そうでない場合、孔の開口部における最大長さを意味する。

30

【0016】

凸部の高さは、平均で1nm~500μmが好ましく、10nm~100μmがより好ましく、15nm~10μmがさらに好ましい。

凹部の深さは、平均で1nm~500μmが好ましく、10nm~100μmがより好ましく、15nm~10μmがさらに好ましい。

【0017】

微細凹凸構造が密集している領域において、隣接する凸部(または凹部)間の間隔は、平均で1nm~500μmが好ましく、1nm~50μmがより好ましい。隣接する凸部間の間隔とは、凸部の断面の底辺の終端から、隣接する凸部の断面の底辺の始端までの距離を意味する。隣接する凹部間の間隔とは、凹部の断面の上辺の終端から、隣接する凹部の断面の上辺の始端までの距離を意味する。

40

【0018】

凸部の最小寸法は、1nm~50μmが好ましく、1nm~500nmがより好ましく、1nm~50nmが特に好ましい。最小寸法とは、凸部の幅、長さおよび高さのうち最小の寸法を意味する。

凹部の最小寸法は、1nm~50μmが好ましく、1nm~500nmがより好ましく、1nm~50nmが特に好ましい。最小寸法とは、凹部の幅、長さおよび深さのうち最小の寸法を意味する。

【0019】

50

凹部の底面の算術平均粗さ  $R_a$  は、 $1 \sim 30 \text{ nm}$  が好ましい。凹部の底面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \text{ nm}$  以上であれば、ヘリウムガスと接触する面積が広くなり、該底面におけるヘリウムガスの透過性（吸収性）がさらに良好になる。より好ましくは  $2 \text{ nm}$  以上、さらに好ましくは  $5 \text{ nm}$  以上である。凹部の底面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $30 \text{ nm}$  を超えると、底面の粗さ自体が、目的とする物品の微細凹凸構造の凸部における欠陥となるおそれがある。より好ましくは  $20 \text{ nm}$  以下、さらに好ましくは  $15 \text{ nm}$  以下である。

$R_a$  は、凸部の高さまたは凹部の深さに対して  $1/2$  以下であることが好ましい。

算術平均粗さ  $R_a$  は、JIS B0601 (2001年) に規定される算術平均粗さ  $R_a$  であり、原子間力顕微鏡を用いて測定する。

#### 【0020】

モールドとしては、ヘリウムガスの透過性（吸収性）に優れることから、 $\text{TiO}_2$  含有石英ガラス（以下、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラスと記す）を含むものを用いる。 $\text{TiO}_2$  を含まない石英ガラスは、ヘリウムガスの透過性（吸収性）が不十分であり、気泡が消えるまでに時間がかかるため、 $\text{TiO}_2$  を含まない石英ガラスからなるモールドを用いた場合は、微細凹凸構造を表面に有する物品の生産性が低下する。

#### 【0021】

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラスは、ドーパントとして  $\text{TiO}_2$  を含む石英ガラスである。

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス（ $100$  質量%）中の  $\text{TiO}_2$  濃度は、 $2 \sim 10$  質量% が好ましい。 $\text{TiO}_2$  濃度が  $2 \sim 10$  質量% であれば、ヘリウムガスの透過性（吸収性）が十分に高くなる。より好ましくは、 $3 \sim 8$  質量%、さらに好ましくは  $4 \sim 6.5$  質量% である。

$\text{TiO}_2$  濃度は、蛍光 X 線分析法において、ファンダメンタルパラメーター（FP）法を用いて測定する。

#### 【0022】

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラスを含むモールドは、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス基材を作製し、該  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス基材の表面に反転構造を形成する方法によって作製できる。

#### 【0023】

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス基材の作製方法としては、下記工程（a）～（f）を有する方法等、公知の方法が挙げられる。

（a）スート法によって  $\text{SiO}_2$  前駆体および  $\text{TiO}_2$  前駆体を含むガラス形成原料から得られる  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス微粒子を、堆積させて多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を得る工程。

（b）前記多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を緻密化温度まで昇温して  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  緻密体を得る工程。

（c）前記  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  緻密体を透明ガラス化温度まで昇温して透明  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を得る工程。

（d）必要に応じて前記透明  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を軟化点以上に加熱して成形し、成形  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を得る工程。

（e）必要に応じて前記工程（c）で得られた透明  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体または前記工程（d）で得られた成形  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体をアニール処理する工程。

（f）前記工程（c）～（e）のいずれかで得られた  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体に、切断、切削、研削、研磨等の機械加工を行うことにより、所定の形状を有する  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス基材を得る工程。

上記の工程において、緻密体を作る工程（b）や、緻密体となった工程（c）以降の工程において、熱処理雰囲気中のヘリウム濃度を  $1\%$  以下とすることが好ましい。こうすることにより、得られる  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス基材中のヘリウム濃度が小さくなる。 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス基材中のヘリウム濃度が小さい方が、ヘリウムガスの透過性（吸収性）が良くなる。工程（b）は、減圧とすることがより好ましく、窒素ガスまたはアルゴンガスを主成分とする雰囲気にて、減圧とすることがさらに好ましい。また、緻密体と

10

20

30

40

50

なった工程(c)以降の工程は、窒素ガスまたはアルゴンガスを主成分とする雰囲気とすることがより好ましく、アルゴンガスを主成分とする雰囲気とすることがさらに好ましい。

【0024】

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス基材の表面に微細凹凸構造の反転構造を形成する方法としては、エッチングによる方法が挙げられる。エッチングとしては、ドライエッチングが好ましく、具体的には、SF<sub>6</sub>による反応性イオンエッチングが好ましい。

【0025】

(基材)

物品の基材としては、無機材料製基材または有機材料製基材が挙げられる。

10

無機材料としては、シリコンウエハ、ガラス、石英ガラス、金属(アルミニウム、ニッケル、銅等)、金属酸化物(アルミナ等)、窒化珪素、窒化アルミニウム、ニオブ酸リチウム等が挙げられる。

有機材料としては、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート等)、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン樹脂、ポリフェニレンサルファイド、環状ポリオレフィン等が挙げられる。

【0026】

基材としては、光硬化性組成物との密着性に優れる点から、表面処理された基材を用いてもよい。表面処理としては、プライマー塗布処理、オゾン処理、プラズマエッチング処理等が挙げられる。プライマーとしては、シランカップリング剤、シラザン等が挙げられる。

20

【0027】

(光硬化性組成物)

光硬化性組成物としては、ラジカル重合型樹脂組成物、カチオン重合型樹脂組成物、エネチオール型樹脂組成物、フッ素含有材料、有機-無機ハイブリッド材料等、の公知の光インプリント用材料、または、国際公開第2007/116972号パンフレットの明細書段落[0029]~[0074]に記載の光硬化性組成物等、文献公知の光硬化性組成物を用いることができる。生産性の点から、光ラジカル重合により光硬化しうるラジカル重合形樹脂組成物が好ましい。

30

【0028】

(挟持方法)

光硬化性組成物をモールドと基材とで挟持する方法としては、下記の方法( )~( )が挙げられる。

【0029】

方法( ):

下記の工程( - 1)、( - 2)を有する方法。

( - 1)図1に示すように、光硬化性組成物20を基材30の表面に配置する工程。

( - 2)図2に示すように、モールド10を、該モールド10の、複数の凹部12からなる反転構造が光硬化性組成物20に接するように、光硬化性組成物20に押しつける工程。

40

【0030】

方法( ):

下記の工程( - 1)、( - 2)を有する方法。

( - 1)図3に示すように、光硬化性組成物20を、モールド10の、複数の凹部12からなる反転構造の表面に配置する工程。

( - 2)図4に示すように、基材30をモールド10の表面の光硬化性組成物20に押しつける工程。

【0031】

方法( ):

50

下記の工程 ( - 1 )、( - 2 ) を有する方法。

( - 1 ) 図 5 に示すように、基材 3 0 とモールド 1 0 とを、モールド 1 0 の、複数の凹部 1 2 からなる反転構造が基材 3 0 側になるように接触または接近させる工程。

( - 2 ) 図 6 に示すように、光硬化性組成物 2 0 を基材 3 0 とモールド 1 0 との間に充填する工程。

【 0 0 3 2 】

工程 ( - 1 ) :

光硬化性組成物の配置方法としては、インクジェット法、ポッティング法、スピコート法、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、ラングミュラープロジェクト法、真空蒸着法等が挙げられる。

10

光硬化性組成物は、基材の全面に配置してもよく、基材の表面の一部に配置してもよい。

【 0 0 3 3 】

工程 ( - 2 ) :

モールドを光硬化性組成物に押しつける際のプレス圧力 ( ゲージ圧 ) は、0 超 ~ 1 0 M P a 以下が好ましく、0 . 1 M P a ~ 5 M P a がより好ましい。モールドを光硬化性組成物に押しつける際の温度は、0 ~ 1 0 0 が好ましく、1 0 ~ 6 0 がより好ましい。

【 0 0 3 4 】

工程 ( - 1 ) :

光硬化性組成物の配置方法としては、インクジェット法、ポッティング法、スピコート法、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、ラングミュラープロジェクト法、真空蒸着法等が挙げられる。

20

光硬化性組成物は、モールドの反転構造の全面に配置してもよく、反転構造の一部に配置してもよく、反転構造の全面に配置することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

工程 ( - 2 ) :

基材を光硬化性組成物に押しつける際のプレス圧力 ( ゲージ圧 ) は、0 超 ~ 1 0 M P a 以下が好ましく、0 . 1 M P a ~ 5 M P a がより好ましい。基材を光硬化性組成物に押しつける際の温度は、0 ~ 1 0 0 が好ましく、1 0 ~ 6 0 がより好ましい。

【 0 0 3 6 】

工程 ( - 2 ) :

光硬化性組成物を基材とモールドとの間に充填する方法としては、毛細管現象により空隙に光硬化性組成物を吸引する方法が挙げられる。

30

光硬化性組成物を充填する際の温度は、0 ~ 1 0 0 が好ましく、1 0 ~ 6 0 がより好ましい。

【 0 0 3 7 】

< 工程 ( ii ) >

モールドと基材とで光硬化性組成物を挟持した状態をある程度の時間維持する。光硬化性組成物の挟持完了から光硬化性組成物への光照射開始までの時間は、モールドの凹部に残ったヘリウムガスの気泡が消失するのに必要な十分な時間以上、かつ生産性を低下させない時間以下であり、モールドの材料、雰囲気温度等によって最適な時間の範囲は適宜決定される。光硬化性組成物の挟持完了から光硬化性組成物への光照射開始までの時間は、5 秒 ~ 3 分程度であることが好ましく、1 0 ~ 3 0 秒程度であることがより好ましく、1 0 ~ 2 0 秒程度であることがさらに好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

光照射は、通常、モールド側から行うが、基材が光透過性を有する場合は基材側から行ってもよい。光の波長は、2 0 0 ~ 5 0 0 n m が好ましい。光を照射する際には、光硬化性組成物を加熱して硬化を促進してもよい。

光を照射する際の温度は、0 ~ 1 0 0 が好ましく、1 0 ~ 6 0 がより好ましい。

【 0 0 3 9 】

50

## &lt; 工程 (iii) &gt;

硬化物からモールドを分離することにより、図7に示すような、モールド10の、複数の凹部12からなる反転構造が転写されることによって、複数の凸部44からなる微細凹凸構造が表面に形成された硬化物42を基材30の表面に有する物品40が得られる。

硬化物からモールドを分離する際の温度は、0～100 が好ましく、10～60 がより好ましい。

## 【0040】

微細凹凸構造を表面に有する物品としては、下記のもものが挙げられる。

半導体装置の製造工程の途中で得られる、シリコンウエハ上に所定パターンのレジスト膜を形成した中間体。

光学素子：マイクロレンズアレイ、光導波路素子、光スイッチング素子（グリッド偏光素子、波長板等）、フレネルゾーンプレート素子、バイナリー素子、ブレード素子、フォトリソグラフィ結晶等。

反射防止部材：AR (Anti Reflection) コート部材等。

チップ類：バイオチップ、 $\mu$ -TAS (Micro-Total Analysis Systems) 用のチップ、マイクロリアクターチップ等。

その他：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、ナノインプリント用のドーターモールド等。

## 【0041】

本発明の物品40が、半導体装置の製造工程の途中で得られる、シリコンウエハ（基材30）上に所定パターンのレジスト膜（硬化物42）を形成した中間体である場合、凸部44間の凹部の底面に存在する薄いレジスト残膜を除去し、シリコンの表面を露出させる必要がある。レジスト残膜の除去方法としては、酸素リアクティブイオンエッチング等による方法が挙げられる。レジスト残膜を除去した後、レジスト膜をマスクとしてエッチングを行ったり、アルミニウム等を蒸着した後リフトオフし、配線に利用したりする。

## 【0042】

以上説明した、本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法にあつては、上述した工程(i)～(iii)を有する方法において、モールドとして、 $TiO_2$ 含有石英ガラスを含むものを用い、少なくとも工程(i)を、ヘリウムガス雰囲気下で行うため、モールドの反転構造における凹部にヘリウムガスの気泡が残っても、該気泡は、ガスの透過性に優れる $TiO_2$ 含有石英ガラスからなるモールドに比較的短時間でモールドに吸収される。その結果、微細凹凸構造を表面に有する物品を、該微細凹凸構造に発生する、気泡に由来する欠損（欠陥）を抑えつつ、生産性よく製造できる。

## 【実施例】

## 【0043】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

例1は実施例であり、例2は比較例である。

## 【0044】

( $TiO_2$ 濃度)

$TiO_2$ 含有石英ガラス中の $TiO_2$ 濃度は、蛍光X線分析法において、ファンダメンタルパラメーター(FP)法を用いて測定する。

## 【0045】

(インプリント模擬試験)

2枚の石英系ガラス基材を、ヘリウムガス(100体積%)雰囲気であるチャンパー内に設置する。一方の石英系ガラス基材の表面に光硬化性組成物を配置する。他方の石英系ガラス基材を光硬化性組成物に押しつける。光硬化性組成物とこれを挟持する石英系ガラス基板との間に存在する大きさ50 $\mu$ m程度の気泡を観察し、光硬化性組成物の挟持完了から気泡の消失までの時間を測定する。

## 【0046】

(算術平均粗さRa)

10

20

30

40

50



モールドの反転構造における凹部の底面について、原子間力顕微鏡を用いて J I S B 0 6 0 1 ( 2 0 0 1 年 ) に規定される算術平均粗さ R a を測定する。

【 0 0 4 7 】

( 連続転写試験 )

モールドおよびシリコンウエハを、ヘリウムガス ( 1 0 0 体積 % ) 雰囲気であるチャンパー内に設置する。シリコンウエハの表面に光硬化性組成物を配置する。モールドを、モールドの反転構造が光硬化性組成物に接するように光硬化性組成物に押しつける。光硬化性組成物に、高圧水銀灯からの紫外線を 1 5 秒間照射し、光硬化性組成物を硬化させ、硬化物からモールドを分離することにより、複数の凸部からなる微細凹凸構造が表面に形成された硬化物をシリコンウエハの表面に有する物品を得る。これを複数回繰り返す。

10

【 0 0 4 8 】

( 光硬化性組成物 )

攪拌機および冷却管を装着した 1 0 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート ( 新中村化学工業社製、N K エステル A - D P H ) の 6 0 g 、ネオペンチルグリコールジアクリレート ( 新中村化学工業社製、N K エステル A - N P G ) の 4 0 g 、光重合開始剤 ( チバスペシャリティーケミカルズ社製、I R G A C U R E 9 0 7 ) の 4 . 0 g 、含フッ素界面活性剤 ( 旭硝子社製、フルオロアクリレート (  $C H_2 = C H C O O ( C H_2)_2 ( C F_2)_8 F$  ) とブチルアクリレートとのコオリゴマー、フッ素含有量 : 約 3 0 質量 % 、質量平均分子量 : 約 3 0 0 0 ) の 0 . 1 g 、重合禁止剤 ( 和光純薬社製、Q 1 3 0 1 ) の 1 . 0 g 、およびシクロヘキサノンの 6 5 . 0 g を入れる。

20

【 0 0 4 9 】

フラスコ内を常温および遮光にした状態で、1 時間攪拌して均一化する。ついで、フラスコ内を攪拌しながら、コロイド状シリカの 1 0 0 g ( 固形分 : 3 0 g ) をゆっくりと加え、さらにフラスコ内を常温および遮光にした状態で 1 時間攪拌して均一化する。ついで、シクロヘキサノンの 3 4 0 g を加え、フラスコ内を常温および遮光にした状態で 1 時間攪拌して光硬化性組成物を得る。

30

【 0 0 5 0 】

( 例 1 )

( 工程 ( a ) )

ガラス形成原料である  $T i C l_4$  および  $S i C l_4$  を、それぞれガス化させた後に混合し、酸水素火炎中で加熱加水分解 ( 火炎加水分解 ) させることで得られる  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス微粒子を堆積用基材に堆積、成長させて、多孔質  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体を形成する。

得られた多孔質  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体はそのままではハンドリングしにくいいため、堆積用基材に堆積させたままの状態、大気中、1 2 0 0 で 4 時間保持した後、堆積用基材から外す。

40

【 0 0 5 1 】

( 工程 ( b ) )

その後、多孔質  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体を、ロータリーポンプと油拡散ポンプを用いて窒素ガスを主成分とする雰囲気の下とし、1 4 0 0 で 4 時間保持して、 $T i O_2 - S i O_2$  緻密体を得る。

【 0 0 5 2 】

( 工程 ( c ) )

得られた  $T i O_2 - S i O_2$  緻密体を、カーボン型に入れて大気圧アルゴン雰囲気下にて 1 6 8 0 で 4 時間保持することによって透明  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体を得る。

【 0 0 5 3 】

50

(工程(d))

得られた透明 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を、カーボン型に入れて大気圧アルゴン雰囲気下にて1700 で4時間保持することによって成形を行い、成形 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を得る。

【0054】

(工程(f))

得られた成形 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を、内周刃スライサを用いて縦約153.0 mm×横約153.0 mm×厚さ約6.75 mmの板状に切断し、面取りを行って、縦約153.0 mm×横約153.0 mm×厚さ約6.7 mmの板材を得る。20B両面ラップ機(スピードファム社製)を用い、実質的に $Al_2O_3$ からなる研磨材(平成サンケイ製、AZ#1000)を濾過水に18~20質量%懸濁させたスラリーによって、厚さが約6.5 mmになるまで板材の主表面(転写パターンを形成する面)を研削加工する。

10

【0055】

ついで、第1研磨工程として、20B両面ポリッシュ機を用い、発砲ポリウレタン製の研磨パッド、および酸化セリウムを主成分とする研磨材によって、板材の主表面を約50 μm研磨する。

さらに、第2研磨工程として、24B両面ポリッシュ機を用い、スウェード系研磨パッド、および酸化セリウムを主成分とする研磨材によって、板材の主表面を約15 μm研磨する。

さらに、別の研磨機で第3研磨工程を行い、 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス基材を得る。この第3研磨工程には、スウェード系研磨パッド、およびコロイダルシリカを用いる。

20

【0056】

得られた $TiO_2 - SiO_2$ ガラス基材について、 $TiO_2$ 濃度を測定する。 $TiO_2$ 濃度は6.2質量%である。また、得られた $TiO_2 - SiO_2$ ガラス基材を用いて、インプリント模擬試験を行う。気泡の消失までの時間は、17秒である。

【0057】

$TiO_2 - SiO_2$ ガラス基材の表面に、 $SF_6$ による反応性イオンエッチングによって、幅:100 nm、深さ:30 nmの凹部を200 nmピッチで平行に複数形成し、モールドを得る。

得られたモールドについて、凹部の底面の算術平均粗さRaを測定する。平均値は14 nmである。

30

【0058】

連続転写試験を行う。凸部に欠陥の見られない、微細凹凸構造が表面に形成された硬化物をシリコンウエハの表面に有する物品が良好に得られる。

【0059】

{例2}

(工程(a))

ガラス形成原料である $SiCl_4$ をガス化させ、酸水素火炎中で加熱加水分解(火炎加水分解)させることで得られる $SiO_2$ ガラス微粒子を堆積用基材に堆積、成長させて、多孔質 $SiO_2$ ガラス体を形成する。

40

得られた多孔質 $SiO_2$ ガラス体はそのままではハンドリングしにくいいため、堆積用基材に堆積させたままの状態、大気中、1200 で4時間保持した後、堆積用基材から外す。

【0060】

(工程(b)、工程(c))

その後、多孔質 $SiO_2$ ガラス体を、ロータリーポンプと油拡散ポンプを用いて窒素ガスを主成分とする雰囲気中の減圧下とし、1450 で4時間保持して、透明 $SiO_2$ ガラス体を得る。

【0061】

(工程(d))

50

得られた透明 $\text{SiO}_2$ ガラス体を、カーボン型に入れて大気圧アルゴン雰囲気下にて1750で4時間保持することによって成形を行い、成形 $\text{SiO}_2$ ガラス体を得る。

【0062】

(工程(f))

得られた成形 $\text{SiO}_2$ ガラス体について、例1と同じ方法で、研削、研磨を行い、 $\text{SiO}_2$ ガラス基材を得る。

【0063】

得られた $\text{SiO}_2$ ガラス基材について、 $\text{TiO}_2$ 濃度を測定する。 $\text{TiO}_2$ 濃度は0質量%である。また、得られた $\text{SiO}_2$ ガラス基材を用いて、インプリント模擬試験を行う。気泡の消失までの時間は、21秒である。

10

【0064】

$\text{SiO}_2$ ガラス基材の表面に、 $\text{SF}_6$ による反応性イオンエッチングによって、幅：100nm、深さ：30nmの凹部を200nmピッチで平行に複数形成し、モールドを得る。

得られたモールドについて、凹部の底面の算術平均粗さRaを測定する。平均値は9nmである。

【0065】

連続転写試験を行う。凸部に欠陥の見られない、微細凹凸構造が表面に形成された硬化物をシリコンウエハの表面に有する物品が得られる率は、例1に対して9割である。

【0066】

本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な修正や変更を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

20

本出願は、2010年2月3日出願の、日本特許出願2010-022235に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法は、微細凹凸構造を表面に有する物品(半導体装置の製造工程における中間体、光学部材、記録メディア等)を、該微細凹凸構造に発生する欠陥を抑えつつ、生産性よく製造できる方法として有用である。

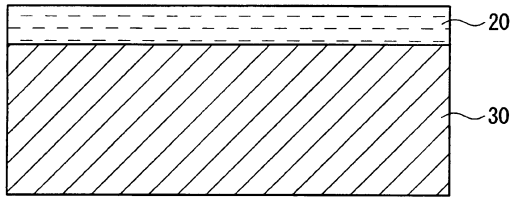
30

【符号の説明】

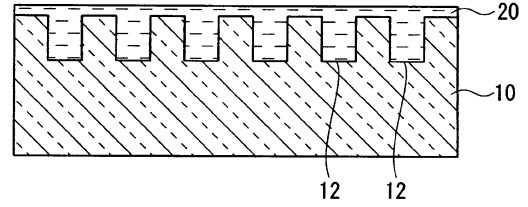
【0068】

- 10 モールド
- 12 凹部(反転構造)
- 20 光硬化性組成物
- 30 基材
- 40 物品
- 42 硬化物
- 44 凸部(微細凹凸構造)

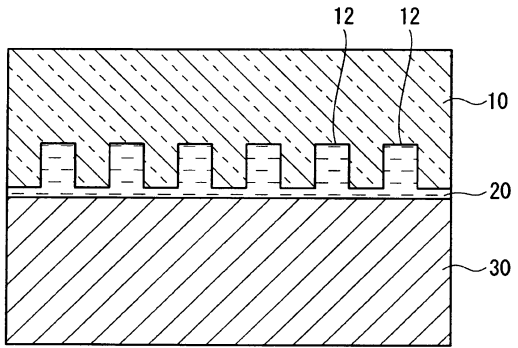
【図1】



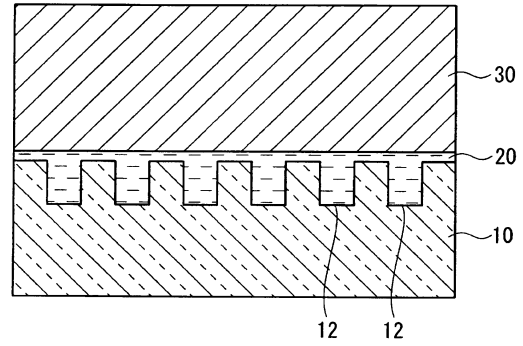
【図3】



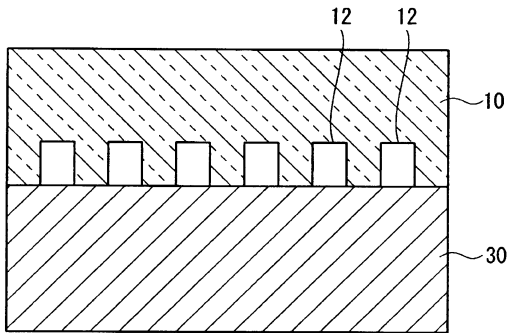
【図2】



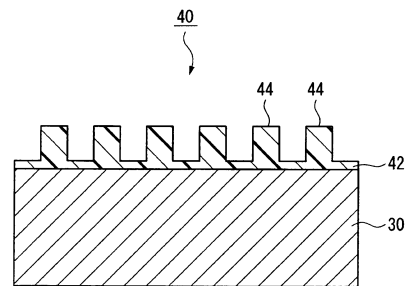
【図4】



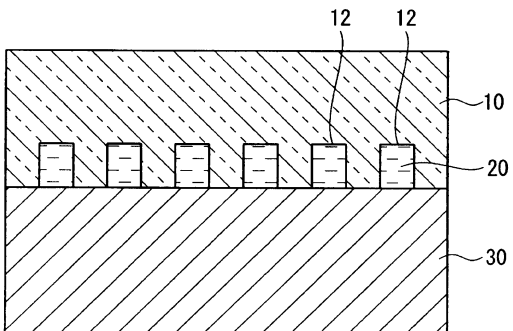
【図5】



【図7】



【図6】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 B 3/08

(72)発明者 菊川 信也  
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 西原 芳幸  
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

合議体

審判長 川端 修

審判官 森林 克郎

審判官 井口 猶二

(56)参考文献 国際公開2009/67241  
国際公開2009/34945

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B29C59/00-59/18  
B29C33/00-33/76  
H01L21/027