(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第5732724号
(P5732724)
(45)発行日 平成27年6月10日(2015.6.10)　(24)登録日 平成27年4月24日(2015.4.24)

(51)Int.Cl.			F I		
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502D
B29C	59/02	(2006.01)	B29C	59/02	ZNMB
B29C	33/56	(2006.01)	B29C	33/56	
B29C	33/38	(2006.01)	B29C	33/38	

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2010-33232(P2010-33232)
(22)出願日 平成22年2月18日(2010.2.18)
(65)公開番号 特開2011-171471(P2011-171471A)
(43)公開日 平成23年9月1日(2011.9.1)
審査請求日 平成24年12月13日(2012.12.13)

前置審査

(73)特許権者 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(74)代理人 100122529
弁理士 藤枡 裕実
(72)発明者 栗原 正彰
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72)発明者 吉田 幸司
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72)発明者 山田 倫子
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ナノインプリント方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

凹凸パターンを表面に有するモールドを、被加工基板上の光硬化性樹脂に押し付けると共に、前記モールドを介して前記光硬化性樹脂を感光させる光を照射することによって前記光硬化性樹脂を硬化させて前記凹凸パターンを転写するナノインプリント方法であって、

前記モールド表面の表面自由エネルギーと、前記硬化した後の光硬化性樹脂表面の表面自由エネルギーのいずれもが、５ｍＪ／ｍ^{2}以上で３０ｍＪ／ｍ^{2}以下であり、

前記モールドの凹凸パターンが、フッ素系シラン化合物、または、オクタデシルトリメトキシシランから構成される離型層で被覆されていることを特徴とするナノインプリント方法。

【請求項２】

前記光硬化性樹脂を硬化させて前記凹凸パターンを転写した後に、前記硬化した光硬化性樹脂から前記モールドを離型する際の離型力が、１．９ｋＰａ以上で２．７ｋＰａ以下であ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。

【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形成するナノインプリント方法において、樹脂によるパターン欠陥を生じないもしくは低減させた離型性に優れたナノインプリント方法に関す

る。
【背景技術】
【０００２】
　近年、特に半導体デバイスについては、微細化の一層の進展により高速動作、低消費電力動作が求められ、また、システムＬＳＩという名で呼ばれる機能の統合化などの高い技術が求められている。このような中、半導体デバイスのパターンを作製する要となるリソグラフィ技術は、パターンの微細化が進むにつれ、露光装置などが極めて高価になってきており、また、それに用いるマスク価格も高価になっている。
【０００３】
　これに対して、１９９５年Ｐｒｉｎｃｅｔｏｎ大学のＣｈｏｕらによって提案されたナノインプリント法は、装置価格や使用材料などが安価でありながら、１０ｎｍ程度の高解像度を有する微細パターン形成技術として注目されている（特許文献１参照）。
【０００４】
　ナノインプリント法は、予め表面にナノメートルサイズの凹凸パターンを形成したモールド（テンプレート、スタンパ、金型とも呼ばれる)を、被加工材表面に塗布形成された樹脂（本発明ではレジストとも言う）に押し付けて力学的に変形させて微細パターンを精密に転写し、パターン形成された樹脂をレジストマスクとして被加工材を加工する技術である。一度モールドを作製すれば、ナノ構造が簡単に繰り返して成型できるため高いスループットが得られて経済的であるとともに、有害な廃棄物が少ないナノ加工技術であるため、近年、半導体デバイスに限らず、さまざまな分野への応用が期待されている。
【０００５】
　このようなナノインプリント法には、熱可塑性樹脂を用いて熱により凹凸パターンを転写する熱ナノインプリント法や、光硬化性樹脂を用いて紫外線により凹凸パターンを転写する光ナノインプリント法（例えば、特許文献２参照）などが知られている。転写材料である樹脂としては、熱ナノインプリント法では熱可塑性樹脂、光ナノインプリント法では光硬化性樹脂が用いられる。光ナノインプリント法は、室温で低い印加圧力でパターン転写でき、熱ナノインプリント法のような加熱・冷却サイクルが不要でモールドや樹脂の熱による寸法変化が生じないために、解像性、アライメント精度、生産性などの点で優れていると言われている。
【０００６】
　ナノインプリント法で用いられるモールドには、パターン寸法の安定性、耐薬品性、加工特性などが求められる。光ナノインプリント法の場合を例に取ると、一般的には光硬化に用いる紫外線を透過する石英ガラスが用いられている。ナノインプリント法においては、モールドのパターン形状を忠実に転写材料である樹脂に転写しなければならない。そのためには、モールド形状を樹脂に転写してから、モールドを離すときに、樹脂に形状変化を与えずに離型する必要がある。
【０００７】
　しかし、通常、石英ガラスなどによるモールドはパターン転写材料である樹脂との離型性が低いので、モールドと樹脂との離型性を向上させる方法として、例えば、モールドの凹凸パターン表面にフッ素樹脂などの離型剤の薄膜を塗布形成して離型性を高める方法が提案されている。図６は、一例として、合成石英製モールドの表面にフルオロアルキル基を有する離型剤の単分子膜が形成された状態を示す模式図である。
【０００８】
　しかし、たとえ離型剤を用いたとしても、連続してインプリントすることにより離型剤が消耗して離型性が低下し、樹脂とモールドとの間の付着力や摩擦力が大きくなってパターン欠陥が発生するという問題があった。
【０００９】
　図７は、離型剤を塗布形成して離型層７２としたナノインプリント用モールド７１を、被加工基板７３上の被転写材料の樹脂７４に押し圧し、光硬化後に引き離すとき（図７（ａ））と、その直後の状態（図７（ｂ））を説明するための部分断面模式図である。この

とき、樹脂７４とモールド７１の間には付着力Ａと摩擦力Ｆが働く。図７（ｂ）に示すように、モールドを樹脂に押圧した後、モールドを離型する際にモールド側に樹脂の一部が付着してしまうため、樹脂の凹凸パターンに欠け欠陥７５を生じるという問題が生じていた。また樹脂が付着したモールド７１は、モールド７１に付着した樹脂７６を取り除かない限り、以後のパターン転写に使えなくなるという問題があった。

【００１０】

上記のように、モールドの凹凸パターンと転写材料との離型性が良いかどうかは、インプリントされる製品の品質・歩留・生産性を左右する上で極めて重要であるが、たとえ離型剤を用いたとしても、離型剤の種類により離型性は異なり、インプリント前にあらかじめ離型剤の離型性の良否を判断するのが困難であるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特表２００４－５０４７１８号公報

【特許文献２】特開２００２－９３７４８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

そこで、本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、モールドと樹脂との離型性に優れ、樹脂のパターン欠陥を生じないもしくは低減させたナノインプリント方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上記の課題を解決するために、請求項１の発明に係るナノインプリント方法は、凹凸パターンを表面に有するモールドを、被加工基板上の光硬化性樹脂に押し付けると共に、前記モールドを介して前記光硬化性樹脂を感光させる光を照射することによって前記光硬化性樹脂を硬化させて前記凹凸パターンを転写するナノインプリント方法であって、前記モールド表面の表面自由エネルギーと、前記硬化した後の光硬化性樹脂表面の表面自由エネルギーのいずれもが、５ｍＪ／m^2以上で３０ｍＪ／m^2以下であり、前記モールドの凹凸パターンが、フッ素系シラン化合物、または、オクタデシルトリメトキシシランから構成される離型層で被覆されていることを特徴とするものである。

【００１４】

請求項２の発明に係るナノインプリント方法は、請求項１に記載のナノインプリント方法において、前記光硬化性樹脂を硬化させて前記凹凸パターンを転写した後に、前記硬化した光硬化性樹脂から前記モールドを離型する際の離型力が、１．９ｋＰａ以上で２．７ｋＰａ以下であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【００１８】

本発明のナノインプリント方法によれば、モールド表面の表面自由エネルギーと、硬化した後の光硬化性樹脂表面の表面自由エネルギーのいずれもを、５ｍＪ／m^2以上で３０ｍＪ／m^2以下としてインプリントすることにより、樹脂との離型性に優れ、樹脂のパターン欠陥を生じないもしくは低減させたナノインプリント方法が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】本発明のナノインプリント方法の一例を示す部分断面模式図である。

【図２】モールドとナノインプリント用レジストとの付着仕事を説明する図である。

【図３】モールド表面のナノインプリント用レジストに働く力を説明する模式図である。

【図４】モールドと樹脂の離型力測定に用いた測定器の斜視外観図である。

【図５】各種の離型層を設けたモールドと離型力を示す図である。

【図６】石英製モールド表面にフルオロアルキル基を有する離型剤の単分子膜が形成され

た状態を示す模式図である。
【図７】離型剤を塗布形成したモールドを樹脂に押し圧した後、引き離したときに働く力と樹脂欠陥を説明するための部分断面模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
以下、図面に基づいて、本発明の実施形態について詳細に説明する。
【００２２】
図１は、本発明のナノインプリント用モールドと光硬化性樹脂を表面に塗布形成した被加工基板の一例を示す部分断面模式図である。ナノインプリント用モールド１０は、基板１１の一表面に凹凸パターン１２を有し、凹凸パターン１２が離型層１３で被覆されている。被加工基板１４は表面に光硬化性樹脂１５が塗布形成されている。本発明のナノインプリント方法は、図１に示す例では、離型層１３で被覆されている状態でのモールド１１の表面自由エネルギーと、硬化した後の光硬化性樹脂表面の表面自由エネルギーのいずれもが、５ｍＪ／ｍ^{2}以上で３０ｍＪ／ｍ^{2}以下であることを特徴とするものである。モールド１１が離型層１２で被覆されていない場合には、モールド自体の表面自由エネルギーを上記の数値範囲内とすればよい。
【００２３】
本発明において、モールド１１の表面自由エネルギーと、硬化後の光硬化性樹脂１５の表面自由エネルギーとの少なくとも一方の表面自由エネルギーが３０ｍＪ／ｍ^{2}を超えると、モールドと硬化した光硬化性樹脂との離型性が低下し、樹脂のパターン欠陥が生じてくるからである。また、硬化後の光硬化性樹脂１５の表面自由エネルギーが５ｍＪ／ｍ^{2}未満となると、被加工基板と該基板上に塗布し硬化した光硬化性樹脂との接着性が低下し、基板からの樹脂の剥がれが生じてくるおそれがあるからである。
【００２４】
本発明のナノインプリント方法によれば、離型層で被覆されているモールド表面の表面自由エネルギーと、硬化した後の光硬化性樹脂表面の表面自由エネルギーを測定することにより、モールド表面と光硬化性樹脂の離型性を評価することが可能となり、離型層として好適な離型剤あるいは離型性の良い光硬化性樹脂の評価、選定が容易になる。表面自由エネルギーが上記の５ｍＪ／ｍ^{2}以上で３０ｍＪ／ｍ^{2}以下の範囲内にある場合には離型性が良いと判断され、５ｍＪ／ｍ^{2}以上で３０ｍＪ／ｍ^{2}以下の範囲内にない場合には離型性が悪く、インプリントには不適と判断される。
【００２５】
図１において、基板１１は、凹凸パターン１２を保持する部材であり、パターン寸法の安定性、耐薬品性、加工特性などが求められ、基板１１を構成する材料としては、光学研磨された合成石英ガラス、ソーダガラス、蛍石、フッ化カルシウムなどが挙げられるが、一般的には光硬化に用いる紫外線を透過する合成石英ガラスが用いられている。基板材料として合成石英ガラスは、フォトマスク用基板としての使用実績が高く品質が安定しており、基板１１と凹凸パターン１２を一体化した光透過性の構造とすることができ、高精度の微細な凹凸パターンを形成できるのでより好ましい。
【００２６】
モールドを離型層で被覆した場合の離型層の膜厚は、離型層を形成することによるモールドの凹凸パターン寸法への影響を小さくするために、薄い層とするのが好ましい。離型層の膜厚測定は原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）などにより行うことができる。
【００２７】
ここで、モールドとナノインプリント用光硬化性樹脂（以下、レジストとも称する）との離型の程度を示す付着性について述べる。図２は、モールドとレジストとの付着仕事を求めるための説明図である。図面上の凹凸パターンは省略してある。図２において、２１はモールド、２２はレジストを示す。
【００２８】
ここで、図２（ａ）に示すように、接触している２つの媒質であるモールド２１とレジ

スト２２の単位面積を、図２（ｂ）に示すように、引き離すのに必要な自由エネルギーの変化を示す付着仕事は、レジスト表面からモールドを引き離す付着仕事を$W_{mold/resist}$とし、モールドの界面エネルギー（表面自由エネルギー）をγ_{mold}、レジストの界面エネルギー（表面自由エネルギー）をγ_{resist}、モールドとレジスト間の界面エネルギーを$\gamma_{mold/resist}$とすると、次の数式（１）で表される。

$$W_{mold/resist} = \gamma_{mold} + \gamma_{resist} - \gamma_{mold/resist} \quad \cdots (1)$$

【００２９】

一方、レジストとモールドの固体表面との間の現象は、簡単にはレジストの固体表面への濡れの程度で表される。本発明において、表面自由エネルギーを求めるのに用いる接触角は、固体表面上におかれた液滴の表面と固体表面との交点において、液滴に引いた接線と固体表面とのなす角度で、液滴を含む側の角度を示す。

【００３０】

図３は、モールド表面のレジストに働く力を説明する模式図である。図３に示すように、モールド３１の表面にレジスト３２が形成されたとき、濡れ性すなわち親水性、疎水性の程度を表す接触角に関して、図２と同じ符号であるモールドの表面自由エネルギーをγ_{mold}、モールドとレジスト間の界面エネルギーを$\gamma_{mold/resist}$、レジストの表面自由エネルギーをγ_{resist}、接触角をθとすると、３つの矢印で示す力関係が釣り合い、次のヤングーデュプレ（Young-Dupre）の式（２）が成り立つ。

$$\gamma_{mold} = \gamma_{resist}\cos\theta + \gamma_{mold/resist} \quad \cdots (2)$$

【００３１】

上記の数式（１）、数式（２）より、付着仕事$W_{mold/resist}$は、次の数式（３）で表される。したがって、γ_{resist}とθがわかれば、レジスト表面からモールドを引き離す付着仕事$W_{mold/resist}$を求めることができる。γ_{resist}とθは計測により求めることができる。

$$W_{mold/resist} = \gamma_{resist}(1+\cos\theta) \quad \cdots (3)$$

【００３２】

したがって、レジスト表面からモールドを容易に引き離すには、数式（３）より付着仕事$W_{mold/resist}$を小さくすること、すなわちレジストの表面自由エネルギーγ_{resist}（表面張力）の小さい材料を使用すること、また数式（２）よりモールドの表面自由エネルギーγ_{mold}を小さくすること、例えば、モールド表面に表面自由エネルギーの小さい離型層を設ければよいことになる。

【００３３】

一方、オーエンス（Owens）の式から（D.K.Owens et al.,J.Appl.Polym.Sci.,13,1741-1747(1969)）、表面自由エネルギーγを分散相互作用による表面自由エネルギーγ^dと極性相互作用による表面自由エネルギーγ^pとの和（$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$）とすると、下記の数式（４）、（５）が成り立つ。

$$\gamma_{mold/resist} = \gamma_{mold} + \gamma_{resist} - 2\left(\sqrt{(\gamma^d_{resist}\,\gamma^d_{asl})} + \sqrt{(\gamma^p_{resist}\,\gamma^p_{asl})}\right) \quad \cdots (4)$$

$$W_{mold/resist} = 2\sqrt{(\gamma^d_{resist}\,\gamma^d_{asl})} + 2\sqrt{(\gamma^p_{resist}\,\gamma^p_{asl})} \quad \cdots (5)$$

ただし、γ^d_{resist}およびγ^p_{resist}は、それぞれレジストの表面自由エネルギーの分散成分と極性成分であり、γ^d_{asl}およびγ^p_{asl}は、それぞれ離型層（離型層がない場合はモールド自体）の表面自由エネルギーの分散成分と極性成分である。

【００３４】

上記のように、固体の表面自由エネルギーγの各成分（γ^d；γ^p）は、同一の固体表面上において表面張力の異なる２種類の液体との接触角を測定することにより求めることができ、表面自由エネルギーγは分散相互作用による表面自由エネルギーγ^dと極性相互作用による表面自由エネルギーγ^pとの和（$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$）として得られる。本発明の好ましい形態としては、上記の２種類の液体として、純水とジヨードメタン（CH_2I_2）が挙げ

られる。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例】

【００３５】

表１に、本発明のナノインプリント方法において用いた各材料の実測した接触角と、その接触角より求めた表面自由エネルギーγ（$\gamma = \gamma^{d} + \gamma^{p}$）の値を示す。接触角の測定は、角度を読み取れるゴニオメータ付きの光学顕微鏡を用い、液滴を側面から観察して接触角を直接測定する方法や、液滴の輪郭を撮影し、画像解析により角度を測定する方法など、従来公知の方法が用いられる。本実施例においては、接触角測定装置としては協和界面科学社製Drop Masterを用いた。接触角を求めるのに用いた２種の液体としては、純水とジヨードメタン（CH_2I_2）を用いた。測定試料としては、４種類の離型層で被覆されたモールド、離型層なしのモールドおよび１種類のレジストである。

【００３６】

【表１】

測定試料		接触角(度)		表面自由エネルギー(mJ/m^2)		
		純水	CH_2Cl_2	γ	γ^{d}	γ^{p}
離型層1	Optool	105.3	93.3	12.4	9.3	3.1
離型層2	ODS	98.4	58.4	29.6	28.9	0.7
離型層3	HMDS-1	47.8	51.5	51.8	22.4	29.4
離型層4	HMDS-2	58.5	57.1	43.7	20.9	22.8
モールド	QZ	4.9	41.9	72.4	23.4	49.0
レジスト	PAK01	61.8	50.0	43.3	25.8	17.5

【００３７】

表１において、４種類の離型層としては、フッ素系シラン化合物を主成分とする商品名オプツールDSX（Optool:ダイキン工業社製）、オクタデシルトリメトキシシラン（ODS：$CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$）、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）をそれぞれ合成石英基板上に気相成長法により形成して離型層とする測定試料を作製した。ＨＭＤＳは塗布条件の異なる２種類を用いており、ＨＭＤＳ－１、ＨＭＤＳ－２は気相成長処理時間が、それぞれ３０分、５分として離型層を設けたサンプルである。離型層なしのモールドは、硫酸／過酸化水素水（H_2SO_4/H_2O_2）で洗浄後の合成石英基板（Ｑｚ：６インチ角、厚さ０．２５インチ）を用いている。レジストは、商品名PAK-01（東洋合成工業社製）を用いた。表１において、接触角を求めるのに用いた２種類の液体のうち、純水はγ＝７２．８、γ^{d}＝２１．８、γ^{p}＝５１．０（単位：ｍＪ／ｍ^2）であり、ジヨードメタンはγ＝５０．８、γ^{d}＝４８．５、γ^{p}＝２．３（単位：ｍＪ／ｍ^2）である。

【００３８】

表１に示される測定試料の中では、離型層１のフッ素系シラン化合物を主成分とするオプツールDSX（Optool）が最も小さい表面自由エネルギーγ＝１２．４を示している。一方、離型層を設けていない合成石英基板のモールド（Qz）は、高い表面自由エネルギーγ＝７２．４を示している。

【００３９】

次に、石英モールド表面を上記の離型層１～離型層４でそれぞれに被覆して試料１～試料４を作製し、離型層を設けていない石英モールドを試料５として５種類のモールド試料とし、それぞれのモールドの離型力の測定を行った。離型力の測定には、谷口等により提案されている図４に示す測定装置を作製して用いた（J.Taniguchi et al.,Jpn. J.Appl. Phys. Vol.41 (2002)pp.4194-4197）。被加工基板となるシリコンウェハ４１上に光（紫外線）硬化性樹脂４２を塗布し、図４に示す測定装置に設置し、上記のモールド４３を押

し付け、各モールド試料を紫外線照射した。光硬化性樹脂４２としてはPAK-01（東洋合成工業社製）を用い、紫外線照射量はいずれも２００ｍＪ／ｃｍ^{2}であり、光硬化性樹脂４２が硬化する照射量を照射した。

【００４０】

次いで、図４に示す測定装置により、シリコンウェハ４１側に荷重４４をかけ、各々の試料の離型力（Separation Force）を求めた。その結果を図５に示す。離型力の測定には、市販の商品名フォースゲージDPS-50R（イマダ社製）を用いた。離型力（ＭＰａ）は、モールドと付着している硬化した光硬化性樹脂とを離型するのに要する力であり、下記の数式（６）で表され、単位面積（ｍｍ^2）当たりの離型に要する最大荷重（Ｎ）で示される。また、離型層を設けていない石英モールドを試料５として比較のために測定した。

単位面積当たりの離型力（ＭＰａ）＝離型力(最大荷重，Ｎ)／樹脂面積（ｍｍ^2）
……（６）

【００４１】

図５において、各試料（横軸）の離型力(縦軸)における黒点は測定した各試料のサンプル数による計測値のバラつきを示し、横実線およびその脇の数値は離型力（ｋＰａ）の平均値を示す。図５に示すように、離型層を設けていない合成石英基板のモールド（Ref Qz/Pak）は、高い離型力１４．６ｋＰａを示しているが、離型層を設けた４種類のモールドはいずれも離型力が低下しており、中でもオプツールDSX（Optool）とオクタデシルトリトキシシラン（ODS）の離型力は、それぞれ２．７ｋＰａ、１．９ｋＰａと低く、両者はモールドとレジストの離型性が良い好適な離型剤であることが示された。

【００４２】

表２に、図５に示した上記の試料１～試料５の離型力（ｋＰａ）と、計算により求めた付着仕事の値（ｍＪ／ｃｍ^2）、および目視および光学顕微鏡による外観検査により得られた樹脂のパターン欠陥の有無の結果を示す。付着仕事の値は、上記の数式（５）から求めた。

【００４３】

【表２】

試料		付着仕事(mJ/cm^2)	離型力(kPa)	パターン欠陥
試料1	Optool/PAK01	46	2.7	なし
試料2	ODS/PAK01	62	1.9	なし
試料3	HMDS-1/PAK01	93	5.6	有り
試料4	HMDS-2/PAK01	86	3.0	有り
試料5	QZ/PAK01	108	14.6	有り

【００４４】

表２に示す付着仕事の値が小さい試料１のオクタデシルトリメトキシシラン（ODS）および試料２のオプツールDSX（Optool）を設けたモールドは、いずれも硬化した光硬化性樹脂を離型するのが容易であり、離型により樹脂によるパターン欠陥は生じなかった。一方、試料４のＨＭＤＳを気相法で成膜したモールドは、３ｋＰａと比較的低い離型力を示したが、離型時に部分的に樹脂のパターン欠陥を生じた。

【００４５】

表１に示されるように、試料１の離型剤であるオプツールDSX（Optool）および試料２のオクタデシルトリメトキシシラン（ODS）の表面自由エネルギーは、それぞれ１２．４ｍＪ／ｍ^2、２９．６４ｍＪ／ｍ^{2}である。したがって、離型時の樹脂によるパターン欠陥を生じさせないためには、モールドの表面自由エネルギーは３０ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが示される。

【００４６】

一方、モールド側ではなく、硬化した後の光硬化性樹脂表面の表面自由エネルギーが３

０ｍＪ／ｍ^{2}以下であっても、上記の数式（１）～（５）において説明したように、離型時の樹脂のパターン欠陥を生じさせないもしくは低減することが可能である。

【００４７】

したがって、樹脂との離型性に優れ、樹脂のパターン欠陥を生じないもしくは低減したナノインプリント方法を行うには、モールド表面の表面自由エネルギーと、硬化した後の光硬化性樹脂（レジスト)表面の表面自由エネルギーとの少なくとも一方の表面自由ルギーが、５ｍＪ／ｍ^{2}以上で３０ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが求められる。モールド、レジストのいずれか一方が、３０ｍＪ／ｍ^{2}以下であれば、付着仕事を小さくすることができ、離型性を向上させることができる。また、光硬化性樹脂（レジスト）表面をアルキルやフルオロアルキルが緻密に並んだ膜とし表面自由エネルギーを３０ｍＪ／ｍ^{2}以下とすることにより、レジストとモールドの離型性を高めることができる。上記に説明したように、モールド表面は離型層で被覆されていてもよい。

【００４８】

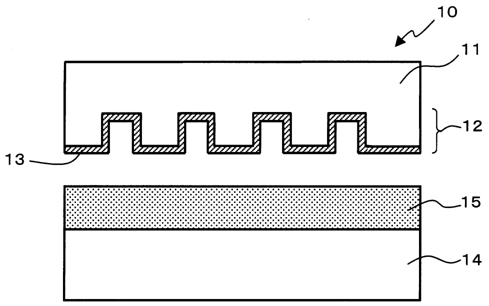
本発明のナノインプリント方法によれば、離型層で被覆したモールドの表面自由エネルギーと、被加工基板上の紫外線硬化した光硬化性樹脂の表面自由エネルギーを測定し、両方の表面自由エネルギーが上記の所定の範囲内にあれば離型性が良いと判定し、所定の範囲内にないときには離型性が悪く樹脂のパターン欠陥が生じるおそれがあると判定することができ、離型層や光硬化性樹脂の適否を評価することができる。

【符号の説明】

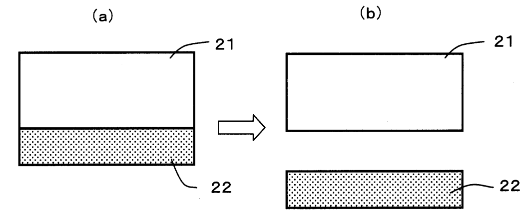
【００４９】

１０　モールド
１１　基板
１２　凹凸パターン
１３　離型層
１４　被加工基板
１５　光硬化性樹脂
２１、３１　モールド
２２、３２　レジスト
４１　シリコンウェハ
４２　光硬化性樹脂
４３　合成石英基板
４４　荷重
７１　モールド
７２　離型層
７３　被加工基板
７４　樹脂
７５　欠け欠陥
７６　付着した樹脂
Ａ　付着力
Ｆ　摩擦力

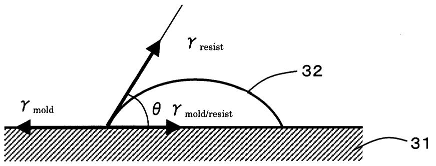
【図１】



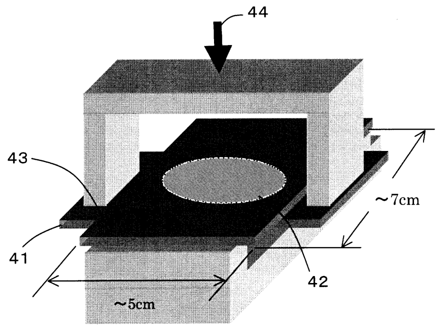
【図２】



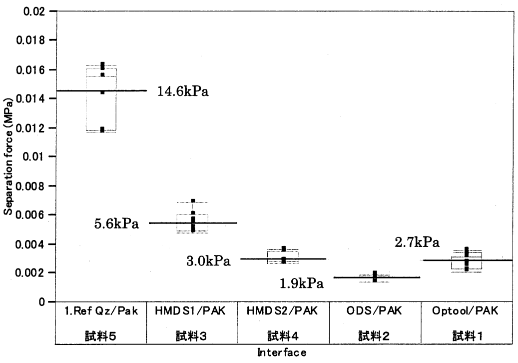
【図３】



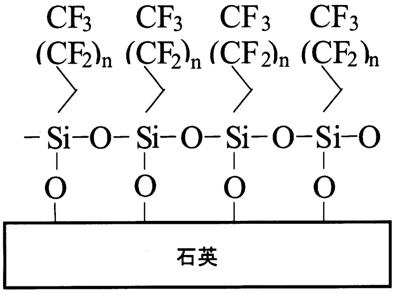
【図４】



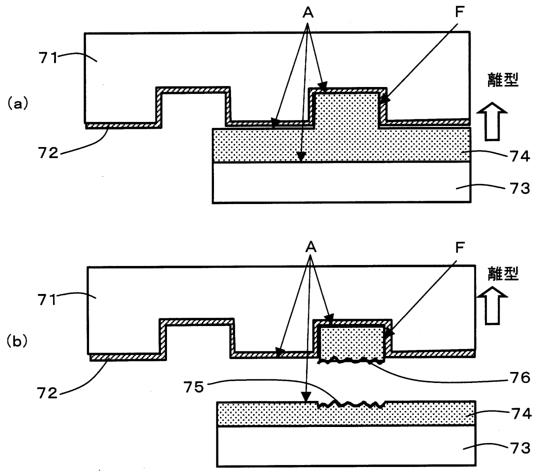
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

審査官　植木　隆和

(56)参考文献　特開２００９－１５４５３６（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５４６７１５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０１６１４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２１４４１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１３８４４１（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５２３９０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　２１／０２７
Ｇ０３Ｆ　　７／２０
Ｂ２９Ｃ　５９／０２