(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号 特許第5846974号 (P5846974)

(45)発行日　平成28年1月20日(2016.1.20)　(24)登録日　平成27年12月4日(2015.12.4)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 220/18	(2006.01)	C08F	220/18
C08F 236/20	(2006.01)	C08F	236/20
C08F 2/46	(2006.01)	C08F	2/46

請求項の数 13　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願2012-56158(P2012-56158)
(22)出願日　平成24年3月13日(2012.3.13)
(65)公開番号　特開2013-189537(P2013-189537A)
(43)公開日　平成25年9月26日(2013.9.26)
審査請求日　平成26年6月12日(2014.6.12)

(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　北川　浩隆
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内
(72)発明者　吉田　昌史
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内

審査官　井上　政志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光インプリント用硬化性組成物、パターン形成方法およびパターン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

単官能モノマー、多官能モノマーおよび光重合開始剤を含有し、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓ以下であり、大西パラメータが３．０以下であり、かつ（式１）で計算される架橋密度が０．６ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上であり、多官能モノマーが、下記式（２）で表され、かつ、２５℃における粘度が１～１００ｍＰａ・ｓである、光インプリント用硬化性組成物。

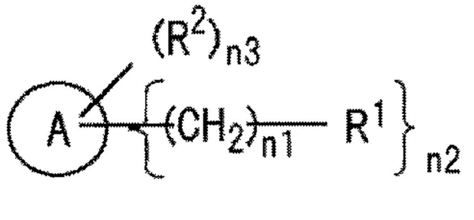
【化１】

（式１）

架橋密度=｛Σ（多官能モノマー配合割合（質量比）＊多官能モノマー官能基数/多官能モノマー分子量)｝/比重

式（２）

【化２】



（上記式（２）中、Ａは単環または縮合環の脂環式炭化水素基を表し、R^1は重合性基を表し、R^2は置換基を表す。ｎ１は１～３の整数を表し、ｎ２は１～６の整数を表し、ｎ３は０～５の整数を表す。但し、ｎ２が１のとき、R^2の少なくとも１つは重合性基である。）

【請求項２】

R^1が（メタ）アクリロイルオキシ基である、請求項１に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項３】

ｎ２は２～６の整数である、請求項１または２に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項４】

Ａは単環または２または３つの環の縮環からなる脂環式炭化水素基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項５】

Ａがトリシクロデカンである、請求項１～４のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項６】

単官能モノマーが、（メタ）アクリレートである請求項１～５のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項７】

多官能モノマーが、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートおよび／またはシクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレートである、請求項１～６のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項８】

単官能モノマーが、ベンジル（メタ）アクリレートである、請求項１～７のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項９】

さらにフッ素含率が１０～７０％であるフッ素原子を含む化合物を含有する、請求項１～８のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項１０】

前記フッ素化合物が、含フッ素ポリマー、含フッ素オリゴマー、含フッ素モノマー、または含フッ素界面活性剤である、請求項１～９のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

【請求項１１】

請求項１～１０のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物を基材に適用してパターン形成層を形成する工程と、前記パターン形成層の表面にモールドを圧着する工程と、前記パターン形成層に光を照射する工程と、を含むパターン形成方法、または、

請求項１～１０のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物をモールド上に適用してパターン形成層を形成する工程と、前記パターン形成層の表面に基材を圧着する工程と、前記パターン形成層に光を照射する工程と、を含むパターン形成方法。

【請求項１２】

請求項１～１０のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物を硬化してなるパターン。

【請求項１３】

請求項１１に記載のパターン形成方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、光インプリント用硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、半導体素子等の回路の集積度や記録密度を向上させるために用いられるインプリントに用いられる光インプリント用硬化性組成物及び該光インプリント用硬化性組成物を用いた微細パターン形成

方法（インプリント法）に関する。

【背景技術】

【０００２】

半導体素子等の回路の集積度や記録密度を向上させるためには、より微細な加工技術が必要である。微細な加工技術として、露光プロセスを用いたフォトリソグラフィ技術は、一度に大面積の微細加工が可能であるが、光の波長以下の分解能を持たない。従って、フォトリソグラフィ技術では、近年、１９３ｎｍ（ＡｒＦ）、１５７ｎｍ（Ｆ２）、１３．５ｎｍ（ＥＵＶ）の短波長光を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されている。しかしながら、光の波長が短くなると、それに伴い、その波長で透過できる物質が限られるため、微細パターンの作成に限界がある。

一方、電子線リソグラフィや集束イオンビームリソグラフィ等の方法では、分解能が光の波長に依存せず、微細パターンの作成が可能であるものの、スループットの悪さが問題となっている。

【０００３】

ここで、特許文献１および特許文献２には、イソボルニルアクリレート（ＩＢＸＡ）を含む光インプリント用硬化性組成物を用いて微細パターンを形成することが記載されている。

また、特許文献３および特許文献４には、フッ素を含有する化合物や気体発生剤を含む光インプリント用硬化性組成物を用いて微細パターンを形成することが記載されている。

さらに、特許文献５には、光インプリント用硬化性組成物の粘度を改良することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特表２００７－５２３２４９号公報

【特許文献２】特表２０１０－５３０６４１号公報

【特許文献３】特開２０１０－２５８０２６号公報

【特許文献４】特開２０１０－２６２９８０号公報

【特許文献５】特開２００７－１８６５７０号公報

【特許文献６】特開２０１０－１８６９７９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

かかる状況のもと、本願発明者が検討した結果、上記特許文献１および特許文献２に記載の光インプリント用硬化性組成物は、ドライエッチング耐性が不十分であることが分かった。また、特許文献３および特許文献４は、レジストの膜剥がれの課題に着目しているため、粘度が高くドライエッチング耐性が低いことが分かった。さらに、特許文献５では粘度およびドライエッチング耐性の課題に着目しているが、ドライエッチング耐性の問題が十分に解決されたとは言えず、またパターンの破壊が生じる問題を有していた。特許文献６では、ドライエッチング耐性の課題に着目しているため、粘度が高く、モールドへの充填率が低いことがわかった。

すなわち、本発明者が検討したところ、従来の光インプリント用硬化性組成物は、モールドのパターン内に密に充填されない、ドライエッチング耐性が弱い、モールドを離型する際の応力により、パターンの破損が生じるという問題があった。

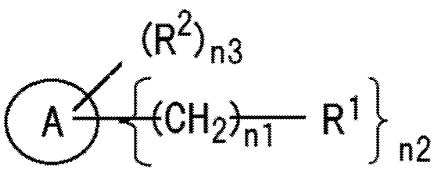
本発明はかかる問題点を解決することを目的としたものであって、モールドへの充填性が高く、離型欠陥密度が低く、かつ、エッチング耐性の高いレジスト材料となる光インプリント用硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

かかる状況のもと、本発明者が検討した結果、光インプリント用硬化性組成物の粘度を

低くし、光インプリント用硬化性組成物中の架橋密度を高くし、さらに大西パラメータを特定の範囲に調整することにより、光インプリント用硬化性組成物のモールドへの充填率を高くし、離型欠陥密度を低下させ、かつ、ドライエッチング耐性を高めることに成功し、本発明を完成するに至った。具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは＜２＞～＜１５＞により上記課題を解決させた。
【０００７】
＜１＞単官能モノマー、多官能モノマーおよび光重合開始剤を含有し、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓ以下であり、大西パラメータが３．０以下であり、かつ（式１）で計算される架橋密度が０．６ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上である、光インプリント用硬化性組成物。
【化１】
（式１）
架橋密度=｛Σ（多官能モノマー配合割合（質量比）＊多官能モノマー官能基数/多官能モノマー分子量)｝/比重

式（２）
【化２】


（上記式（２）中、Ａは単環または縮合環の脂環式炭化水素基を表し、Ｒ^{1}は重合性基を表し、Ｒ^{2}は置換基を表す。ｎ１は１～３の整数を表し、ｎ２は１～６の整数を表し、ｎ３は０～５の整数を表す。但し、ｎ２が１のとき、Ｒ^{2}の少なくとも１つは重合性基である。）
＜３＞Ｒ^{1}が（メタ）アクリロイルオキシ基である、＜２＞に記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜４＞ｎ２は２～６の整数である、＜２＞または＜３＞に記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜５＞Ａは単環または２または３つの環の縮環からなる脂環式炭化水素基である、＜２＞～＜４＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜６＞Ａがトリシクロデカンである、＜２＞～＜５＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜７＞単官能モノマーが、（メタ）アクリレートである＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜８＞多官能モノマーが、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートおよび／またはシクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレートである、＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜９＞単官能モノマーが、ベンジル（メタ）アクリレートである、＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜１０＞さらにフッ素含率が１０～７０％であるフッ素原子を含む化合物を含有する、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜１１＞上記フッ素化合物が、含フッ素ポリマー、含フッ素オリゴマー、含フッ素モノマー、または含フッ素界面活性剤である、＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。
＜１２＞＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の光硬化性組成物を基材に適用してパターン形成層を形成する工程と、上記パターン形成層の表面にモールドを圧着する工程と、上記

パターン形成層に光を照射する工程と、を含むパターン形成方法、または、
＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の光硬化性組成物をモールド上に適用してパターン形成層を形成する工程と、上記パターン形成層の表面に基材を圧着する工程と、上記パターン形成層に光を照射する工程と、を含むパターン形成方法。
＜１３＞＜１２＞に記載のパターン形成方法によって得られるパターン。
＜１４＞＜１２＞に記載のパターン形成方法を含む、半導体デバイスの製造方法。
＜１５＞＜１４＞に記載の半導体デバイスの製造方法により得られた半導体デバイス。
【発明の効果】
【０００８】
本発明により、モールドへの充填率が高く、離型欠陥密度が低く、ドライエッチング耐性の高い光インプリント用硬化性組成物を提供可能になった。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。
【００１０】
なお、本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が２，０００以下の化合物をいう。
なお、本発明でいう“インプリント”は、好ましくは、１ｎｍ～１０ｍｍのサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、およそ１０ｎｍ～１００μｍのサイズ（ナノインプリント）のパターン転写をいう。　尚、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。
【００１１】
本発明の光インプリント用硬化性組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある）は、単官能モノマー、多官能モノマーおよび光重合開始剤を含有し、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓ以下であり、大西パラメータが３．０以下であり、かつ（式１）で計算される架橋密度が０．６ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上であることを特徴とする。
【化３】

（式１）
架橋密度=｛Σ（多官能モノマー配合割合（質量比）＊多官能モノマー官能基数/多官能モノマー分子量)｝/比重

【００１２】
本発明の組成物の２５℃における粘度は、１５ｍＰａ・ｓ以下であり、５～１３ｍＰａ・ｓが好ましく、８～１２ｍＰａ・ｓがさらに好ましい。組成物の粘度が低いほど、モールドへの充填率が高くなる傾向があるが、粘度が低すぎるとインクジェット吐出性を損なう傾向にある。
【００１３】
本発明の組成物の大西パラメータは、３．０以下である。ここで、大西パラメータは、Ｃ、Ｈ、およびＯの原子数の和／（Ｃ原子数－Ｏ原子数）と定義される。大西パラメータは、２．９以下が好ましく、２．８以下がより好ましい。大西パラメータを低くすることにより、エッチング耐性が高くなる傾向がある。
【００１４】

本発明の組成物の架橋密度は、０．６ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上であり、１．０ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、１．３ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましい。架橋密度を高くとすることにより、離型欠陥が少なくなる傾向がある。

【００１５】

本発明の組成物における多官能モノマーの配合割合（質量比）は、組成物中、１～５０質量％であることが好ましく、５～３０質量％であることがより好ましく、１０～２５質量％であることがさらに好ましい。

【００１６】

本発明の組成物における多官能モノマーの官能基数（重合性基の数）は２～８の整数であることが好ましく、２～６の整数であることがより好ましく、２～４の整数であることがさらに好ましく２または３がさらに好ましく、２が特に好ましい。

【００１７】

本発明の組成物における多官能モノマーの分子量は、１７０～５００であることが好ましく、２００～４００であることがより好ましく、２５０～３５０であることがさらに好ましい。

【００１８】

本発明の組成物における多官能モノマーの粘度は、１～１００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、１～８０ｍＰａ・ｓであることがより好ましく、１～６０ｍＰａ・ｓであることがさらに好ましい。

【００１９】

本発明で用いる多官能モノマーは上記要件を満たす限り特に定めるものではなく、（メタ）アクリレート、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、スチレン誘導体、プロペニルエーテルまたはブテニルエーテル等を挙げることができる。

本発明では（メタ）アクリレートが好ましく、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリル化イソシアヌレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ＥＣＨ変性１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アリロキシポリエチレングリコールアクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＦジ（メタ）アクリレート、ＥＣＨ変性ヘキサヒドロフタル酸ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレンオキシド（以後「ＰＯ」という。）変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ＥＣＨ変性フタル酸ジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール－テトラメチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール－テトラメチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリエステル（ジ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ＥＣＨ変性プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、シリコーンジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリグリセロールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、ｏ－，ｍ－，ｐ－キシリレンジ（メタ）アクリレート、１，３－アダマンタンジアクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートを

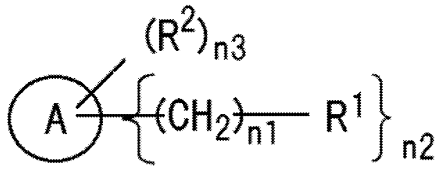
例示することができる。

【００２０】

本発明では、特に、多官能モノマーが下記式（２）で表されることが好ましい。

式（２）

【化４】



（上記式（２）中、Ａは単環または縮合環の脂環式炭化水素基を表し、R^1は重合性基を表し、R^2は置換基を表す。ｎ１は１～３の整数を表し、ｎ２は１～６の整数を表し、ｎ３は０～５の整数を表す。但し、ｎ２が１のとき、R^2の少なくとも１つは重合性基である。）

このように、環状構造の隣接基がメチレン鎖である化合物を採用することにより、環状構造がエッチング耐性を有し、環に隣接したメチレン鎖が多官能モノマーを組成物中で動きやすくし、結果として粘度を低下させ、モールドへの充填性を高めることが可能になる。

【００２１】

Ａは単環または縮合環の脂環式炭化水素基を表し、炭素数３～３０の環からなる脂環式炭化水素基であることが好ましく、炭素数５～２０の環からなる脂環式炭化水素基であることがより好ましい。

Ａは単環または２つまたは３つの環の縮環からなることが好ましい。Ａは５員環または６員環、または、５員環または６員環の縮環が好ましく、シクロヘキサン、ノルボルナン、またはトリシクロデカンであることがより好ましく、トリシクロデカンであることがさらに好ましい。

【００２２】

R^1は（メタ）アクリロイルオキシ基であることが好ましく、アクリロイルオキシ基であることがより好ましい。

【００２３】

R^2は置換基であり、重合性基またはアルキル基であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基またはメチル基であることがより好ましく、アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

【００２４】

ｎ１は、１～３の整数を表し、１または2がより好ましい。

【００２５】

ｎ２は、１～６の整数を表し、２～６の整数が好ましく、２～４の整数がより好ましく、２または3がさらに好ましく、２が特に好ましい。ｎ２が３以上の場合、多官能モノマーの粘度が著しく高くなるために、組成物の粘度を好ましい範囲に収めることが困難となる。

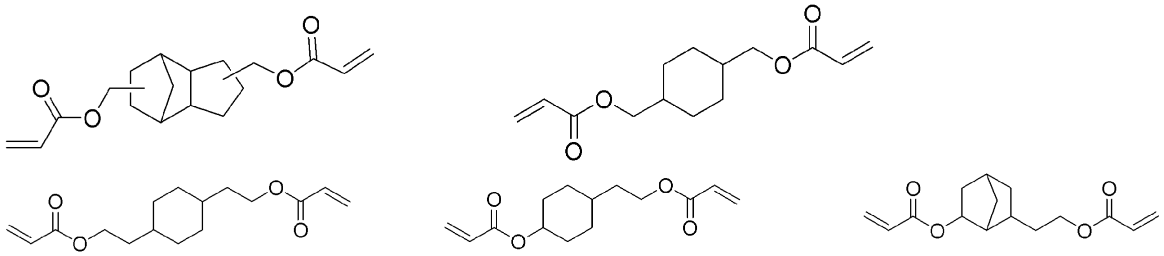
【００２６】

ｎ３は、０～５の整数を表し、０～３の整数であることが好ましく、０であることがさらに好ましい。

【００２７】

以下、本発明に好ましく用いられる多官能モノマーを以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

【化５】



【００２８】

本発明は、多官能モノマーが、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートおよび／またはシクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレートであることが特に好ましい。

【００２９】

本発明の組成物は単官能モノマーを含む。本発明における単官能モノマーはその種類等特に定めるものではない。

【００３０】

本発明の組成物における単官能モノマーの配合割合（質量比）は、組成物中、４５～９９質量％であることが好ましく、６５～９５質量％であることがより好ましく、７０～９０質量％であることがさらに好ましい。

【００３１】

本発明の組成物における単官能モノマーの分子量は、１２０～３００であることが好ましく、１５０～２５０であることがより好ましく、１６０～２００であることがさらに好ましい。

【００３２】

本発明の組成物における単官能モノマーの粘度は、１～１５ｍＰａ・ｓであることが好ましく、１～１２ｍＰａ・ｓであることがより好ましく、１～１０ｍＰａ・ｓであることがさらに好ましい。

【００３３】

本発明で用いる単官能モノマーは、（メタ）アクリレート、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、スチレン誘導体、プロペニルエーテルまたはブテニルエーテル等を挙げることができ、（メタ）アクリレートが好ましい。

【００３４】

本発明で用いる単官能モノマーは、芳香族基および／または脂環式炭化水素基を有することが好ましく、芳香族基を有することがさらに好ましく、ベンゼン環を有することが特に好ましい。

このような化合物としては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、１－または２－ナフチル（メタ）アクリレート、１－または２－ナフチルメチル（メタ）アクリレート、１－または２－ナフチルエチル（メタ）アクリレート、１－または２－ナフトキシエチル（メタ）アクリレート、ならびに、これらに１つ以上の置換基を有する化合物が例示され、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

【００３５】

フッ素原子とケイ素原子のうち少なくとも一方を有する化合物

本発明の組成物は、フッ素原子とケイ素原子のうち少なくとも一方を有する化合物を含有することが好ましく、少なくともフッ素原子を含む化合物を含むことがより好ましい。かかる化合物は、ポリマーであってもモノマーであってもよく、いわゆる界面活性剤であってもよいが、モノマーであることが好ましい。このような化合物を配合することにより、モールドからの離型性をより向上させることが可能になる。

【００３６】

フッ素原子を含む化合物としては、下記で表されるフッ素含有率が１０～７０％の化合物が好ましく、４０～６０％の化合物がより好ましい。

【化６】

$$\text{フッ素含有率} = \frac{(\text{化合物中のフッ素原子の数}) \times (\text{フッ素原子の原子量})}{\text{化合物の分子量}} \times 100$$

【００３７】

フッ素原子を含む化合物の好ましい態様として、パーフルオロアルキル基を有する化合物が挙げられ、下記一般式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物がより好ましい。

一般式（Ｉ）

【化７】

$$-CH_2CH_2-C_nF_{2n+1}$$

一般式（Ｉ）中、ｎは１～８の整数を表し、好ましくは４～６の整数である。

【００３８】

本発明で用いるフッ素原子を含む化合物の第一の実施形態としては、端部が疎水性であるいずれかの分子が例示される。界面活性剤はフッ素原子を含む化合物である。界面活性剤の例としては、特開２０１１－１５９８８１号公報に記載の段落番号００７７の記載を参酌できる。また、一例の界面活性剤はＺＯＮＹＬ（登録商標）ＦＳＯ－１００という商標名の下でＤＵＰＯＮＴ（商標）から入手可能であり、それはR^1R^2の一般構造を有し、ここで$R^1=F(CF_2CF_2)_y$であり、ｙは１～７の整数であり、$R^2=CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$でありｘは０～１５の整数である。

【００３９】

フッ素原子を含む化合物の第二の実施形態として、フッ素原子を含む重合性化合物が挙げられる。重合性化合物は、（メタ）アクリレートであることがより好ましく、上記一般式（Ｉ）で表される部分構造を有する（メタ）アクリレートがさらに好ましい。このような部分構造を有する化合物を採用することにより、繰り返しパターン転写を行ってもパターン形成性に優れ、かつ、組成物の経時安定性が良好となる。

【００４０】

その他、本発明で好ましく用いることができる、フッ素原子とケイ素原子のうち少なくとも一方を有する化合物としては、特開２０１２－０３１３８９号公報の段落番号００５９～００８４の記載を参酌できる。

本発明では、上記第一の実施形態がより好ましい。

【００４１】

本発明の組成物におけるフッ素原子とケイ素原子のうち少なくとも一方を有する化合物の配合量は、組成物中、０～１０質量％が好ましく、０．１～５質量％がさらに好ましい。

【００４２】

本発明の好ましい様態として、多官能および単官能モノマーとして脂環式炭化水素基および／または芳香族基を含有する（メタ）アクリレートが、全重合性成分の７０～１００質量％であることが好ましく、９０～１００質量％であることがより好ましく、９５～１００質量％であることが特に好ましい。

特に好ましい様態としては、下記重合性化合物（１）が、全重合性成分の４５～９９質量％であり（より好ましくは、６５～９５質量％）、下記重合性化合物（２）が、全重合性成分の５～３０質量％であり（より好ましくは、１０～２５質量％）、下記化合物（３）が、組成物の０～１０質量％（より好ましくは、０．１～５質量％）である場合である。

（１）脂環式炭化水素基および／または芳香族基と（メタ）アクリレート基を１つ有する

重合性化合物
（２）脂環式炭化水素基および／または芳香族基と（メタ）アクリレート基を２つ有する重合性化合物
（３）フッ素原子とケイ素原子のうち少なくとも一方を含む化合物
【００４３】
本発明の組成物は、重合性モノマー成分、フッ素原子およびケイ素原子の少なくとも一方を含む化合物、重合開示剤以外の成分の配合量が、全組成物の５質量％以下であることが好ましい。
【００４４】
光重合開始剤
本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤を含む。本発明に用いられる光重合開始剤は、光照射により上述の重合性化合物を重合する活性種を発生する化合物であればいずれのものでも用いることができる。光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤が好ましく、ラジカル重合開始剤がより好ましい。また、本発明において、光重合開始剤は複数種を併用してもよい。
【００４５】
本発明に用いられる光重合開始剤の含有量は、溶剤を除く全組成物中、例えば、０．０１～１５質量％であり、好ましくは０．１～１２質量％であり、さらに好ましくは０．２～７質量％である。２種類以上の光重合開始剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。
光重合開始剤の含有量が０．０１質量％以上であると、感度(速硬化性)、解像性、ラインエッジラフネス性、塗膜強度が向上する傾向にあり好ましい。一方、光重合開始剤の含有量を１５質量％以下とすると、光透過性、着色性、取り扱い性などが向上する傾向にあり、好ましい。
【００４６】
本発明で使用されるラジカル光重合開始剤としては、例えば、市販されている開始剤を用いることができる。これらの例としては、例えば、特開平２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載のものを好ましく採用することができる。この中でもアセトフェノン系化合物、アシルホスフィンオキサイド系化合物、オキシムエステル系化合物が硬化感度、吸収特性の観点から好ましい。
アセトフェノン系化合物として好ましくはヒドロキシアセトフェノン系化合物、ジアルコキシアセトフェノン系化合物、アミノアセトフェノン系化合物が挙げられる。ヒドロキシアセトフェノン系化合物として好ましくはＢＡＳＦ社から入手可能なＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）２９５９(1－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）１８４（１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）５００（１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン）、Ｄａｒｏｃｕｒｅ（登録商標）１１７３（２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパン－１－オン）が挙げられる。
ジアルコキシアセトフェノン系化合物として好ましくはＢＡＳＦ社から入手可能なＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）６５１（２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン）が挙げられる。
アミノアセトフェノン系化合物として好ましくはＢＡＳＦ社から入手可能なＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）３６９（２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタノン－１）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）３７９（ＥＧ）（２－ジメチルアミノ－２－（４メチルベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イルフェニル）ブタン－１－オン、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）９０７（２－メチル－１［４－メチルチオフェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オンが挙げられる。
アシルホスフィンオキサイド系化合物として好ましくはＢＡＳＦ社から入手可能なＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）８１９（ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニ

ルフォスフィンオキサイド、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）１８００（ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフォスフィンオキサイド、ＢＡＳＦ社から入手可能なＬｕｃｉｒｉｎ ＴＰＯ（２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド）、Ｌｕｃｉｒｉｎ ＴＰＯ－Ｌ（２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド）が挙げられる。

オキシムエステル系化合物として好ましくはＢＡＳＦ社から入手可能なＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）ＯＸＥ０１（１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）ＯＸＥ０２（エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）が挙げられる。

【００４７】

本発明で使用されるカチオン光重合開始剤としては、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、オキシムスルホネート化合物などが好ましく、４－メチルフェニル［４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ローデア製　ＰＩ２０７４）、４－メチルフェニル［４ －（２－メチルプロピル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート（ＢＡＳＦ社製ＩＲＧＡＣＵＲＥ２５０）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＰＡＧ１０３、１０８、１２１、２０３（Ｃｉｂａ社製）などが挙げられる。

【００４８】

なお、本発明において「光」には、紫外、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光や、電磁波だけでなく、放射線も含まれる。前記放射線には、例えばマイクロ波、電子線、ＥＵＶ、Ｘ線が含まれる。また２４８ｎｍエキシマレーザー、１９３ｎｍエキシマレーザー、１７２ｎｍエキシマレーザーなどのレーザー光も用いることができる。これらの光は、光学フィルターを通したモノクロ光（単一波長光）を用いてもよいし、複数の波長の異なる光(複合光)でもよい。露光は、多重露光も可能であり、膜強度、エッチング耐性を高めるなどの目的でパターン形成した後、全面露光することも可能である。

【００４９】

（その他成分）

本発明の硬化性組成物は、上述の重合性化合物および光重合開始剤の他に種々の目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、溶剤、ポリマー成分、顔料、染料等その他の成分を含んでいてもよい。

【００５０】

－酸化防止剤－

さらに、本発明の硬化性組成物は、公知の酸化防止剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる酸化防止剤の含有量は、重合性化合物に対し、例えば、０．０１～１０質量％であり、好ましくは０．２～５質量％である。二種類以上の酸化防止剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。酸化防止剤の好ましい例としては、特開２０１２－０４１５２１号公報の段落番号００３７～００３９の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【００５１】

－重合禁止剤－

さらに、本発明の硬化性組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含めることにより、経時での粘度変化、異物発生およびパターン形成性劣化を抑制できる傾向にある。重合禁止剤の含有量としては、全重合性化合物に対し、０．００１～１質量％であり、より好ましくは０．００５～０．５質量％、さらに好ましくは０．００８～０．０５質量％である。重合禁止剤の好ましい例としては、特開２０１１－２３１３０８号公報の段落番号０１０２の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【００５２】

－ポリマー成分－

本発明の組成物では、架橋密度をさらに高める目的で、ポリマー成分を配合してもよい

。ポリマー成分としては、特開２０１１－２３１３０８号公報の段落番号０１１７の記載の記載を参酌でき、この内容は本願発明に組み込まれる。

本発明の組成物において溶剤を除く成分中、分子量２０００以上の化合物の含有量が３０質量％以下であると、パターン形成性が向上することからは、該成分は、少ない方が好ましく、界面活性剤や微量の添加剤を除き、樹脂成分を含まないことが好ましい。

【００５３】

本発明の組成物には、溶剤を含んでいてもよいが、溶剤の配合量は、組成物の全量の１質量％以下であることが好ましく、実質的に無溶剤であることが特に好ましい。

本発明の硬化性組成物には前記成分の他に必要に応じて離型剤、シランカップリング剤、紫外線酸増殖剤、光塩基発生剤、塩基性化合物、流動調整剤、消泡剤、分散剤等を添加してもよい。

【００５４】

本発明の光インプリント用硬化性組成物は、上述の各成分を混合して調整することができる。硬化性組成物の混合・溶解は、通常、１０～４０℃の範囲で行われる。さらに、本発明では、硬化性組成物の各成分を配合した後、撹拌することが好ましい。撹拌することによって、非重合性化合物を組成物中に容易に溶解させることができる。なお、本発明で用いる非重合性成分は発熱的であるため、静置しておいても、溶解することは言うまでもない。

また、前記各成分を混合した後、例えば、孔径０．００３μｍ～５．０μｍのフィルターで濾過することが好ましく、０．０１～１．０μｍのフィルターがより好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過することもできる。濾過に使用するフィルターの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂などのものが使用できるが特に限定されるものではない。

【００５５】

［パターン形成方法］

次に、本発明の光インプリント用硬化性組成物を用いたパターン（特に、微細凹凸パターン）の形成方法について説明する。本発明のパターン形成方法では、本発明の光インプリント用硬化性組成物を基板または支持体（基材）上に設置してパターン形成層を形成する工程と、前記パターン形成層表面にモールドを圧接する工程と、前記パターン形成層に光を照射する工程と、を経て本発明の組成物を硬化することで、微細な凹凸パターンを形成することができる。

ここで、本発明の光インプリント用硬化性組成物は、光照射後にさらに加熱して硬化させることが好ましい。具体的には、基材（基板または支持体）上に少なくとも本発明の組成物からなるパターン形成層を設置し、必要に応じて乾燥させて本発明の組成物からなる層（パターン形成層）を形成してパターン受容体（基材上にパターン形成層が設けられたもの）を作製し、当該パターン受容体のパターン形成層表面にモールドを圧接し、モールドパターンを転写する加工を行い、微細凹凸パターン形成層を光照射により硬化させる。本発明のパターン形成方法による光インプリントリソグラフィは、積層化や多重パターニングもでき、通常の熱インプリントと組み合わせて用いることもできる。

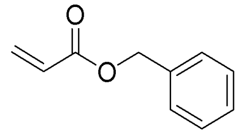
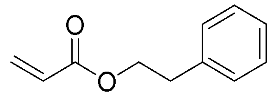
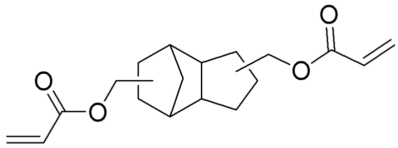
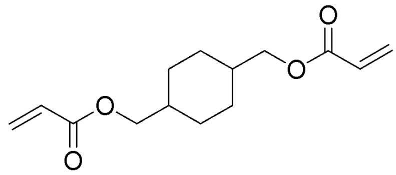
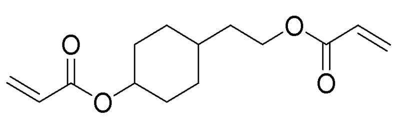
【００５６】

本発明の光インプリント用硬化性組成物は、光ナノインプリント法により微細なパターンを低コスト且つ高い精度で形成することが可能である。このため、従来のフォトリソグラフィ技術を用いて形成されていたものをさらに高い精度且つ低コストで形成することができる。例えば、基板または支持体上に本発明の組成物を塗布し、該組成物からなる層を露光、硬化、必要に応じて乾燥(ベーク)させることによって、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）などに用いられる、オーバーコート層や絶縁膜などの永久膜や、半導体集積回路、記録材料、あるいはフラットパネルディスプレイなどのエッチングレジストとして適用することも可能である。特に本発明の光インプリント用硬化性組成物を用いて形成されたパターンは、エッチング性にも優れ、フッ化炭素等を用いるドライエッチングのエッチングレジ

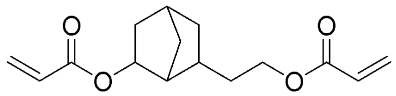
ストとしても好ましく用いることができる。
【００５７】
液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）などに用いられる永久膜（構造部材用のレジスト）や電子材料の基板加工に用いられるレジストにおいては、製品の動作を阻害しないようにするため、レジスト中の金属あるいは有機物のイオン性不純物の混入を極力避けることが望ましい。このため、本発明の光インプリント用硬化性組成物中における金属または有機物のイオン性不純物の濃度としては、１ｐｐｍ以下、望ましくは１００ｐｐｂ以下、さらに好ましくは１０ｐｐｂ以下にすることが好ましい。
【００５８】
以下において、本発明の光インプリント用硬化性組成物を用いたパターン形成方法（パターン転写方法）について具体的に述べる。
本発明のパターン形成方法においては、まず、本発明の組成物を基材上に適用してパターン形成層を形成する。
本発明の光インプリント用硬化性組成物を基材上に適用する方法としては、一般によく知られた適用方法を採用できる。
本発明の適用方法としては、例えば、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート方法、スリットスキャン法、あるいはインクジェット法などにより基材上に塗膜あるいは液滴を適用することができ、本発明の組成物は特にインクジェット法に適している。また、本発明の組成物からなるパターン形成層の膜厚は、使用する用途によって異なるが、０．０３μｍ～３０μｍ程度である。また、本発明の組成物を、多重塗布により塗布してもよい。インクジェット法などにより基材上に液滴を設置する方法において、液滴の量は１ｐｌ～２０ｐｌ程度が好ましく、液滴を間隔をあけて基材上に配置することが好ましい。さらに、基材と本発明の組成物からなるパターン形成層との間には、例えば平坦化層等の他の有機層などを形成してもよい。これにより、パターン形成層と基板とが直接接しないことから、基板に対するごみの付着や基板の損傷等を防止することができる。尚、本発明の組成物によって形成されるパターンは、基材上に有機層を設けた場合であっても、有機層との密着性に優れる。
【００５９】
本発明の光インプリント用硬化性組成物を塗布するための基材（基板または支持体）は、種々の用途によって選択可能であり、例えば、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｒ，Ｆｅなどの金属基板、紙、ＳＯＧ（Ｓｐｉｎ　Ｏｎ　Ｇｌａｓｓ）、ポリエステルフイルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等のポリマー基板、ＴＦＴアレイ基板、ＰＤＰの電極板、ガラスや透明プラスチック基板、ＩＴＯや金属などの導電性基材、絶縁性基材、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基板など特に制約されない。また、基材の形状も特に限定されるものではなく、板状でもよいし、ロール状でもよい。また、後述のように前記基材としては、モールドとの組み合わせ等に応じて、光透過性、または、非光透過性のものを選択することができる。
【００６０】
次いで、本発明のパターン形成方法においては、パターン形成層にパターンを転写するために、パターン形成層表面にモールドを押接する。これにより、モールドの押圧表面にあらかじめ形成された微細なパターンをパターン形成層に転写することができる。
また、パターンを有するモールドに本発明の組成物を塗布し、基板を押接してもよい。本発明では、モールドを押接する際に、基材に熱を加えることも好ましい。加熱温度としては、２５～３０℃程度である。このような熱を加えることにより、硬化性組成物の粘度を低くでき、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。
本発明で用いることのできるモールド材について説明する。本発明の組成物を用いた光ナノインプリントリソグラフィは、モールド材および／または基材の少なくとも一方に、光透過性の材料を選択する。本発明に適用される光インプリントリソグラフィでは、基材

の上に本発明の硬化性組成物を塗布してパターン形成層を形成し、この表面に光透過性のモールドを押接し、モールドの裏面から光を照射し、前記パターン形成層を硬化させる。また、光透過性基材上に硬化性組成物を塗布し、モールドを押し当て、基材の裏面から光を照射し、硬化性組成物を硬化させることもできる。
　前記光照射は、モールドを付着させた状態で行ってもよいし、モールド剥離後に行ってもよいが、本発明では、モールドを密着させた状態で行うのが好ましい。
【００６１】
　本発明で用いることのできるモールドは、転写されるべきパターンを有するモールドが使われる。前記モールド上のパターンは、例えば、フォトリソグラフィや電子線描画法等によって、所望する加工精度に応じてパターンが形成できるが、本発明では、モールドパターン形成方法は特に制限されない。
　本発明の硬化性組成物は、モールドの最小パターンサイズが５０ｎｍ以下のモールドを用いてパターン転写を行う際にも良好なパターン形成性が得られる。
　本発明において用いられる光透過性モールド材は、特に限定されないが、所定の強度、耐久性を有するものであればよい。具体的には、ガラス、石英、ＰＭＭＡ、ポリカーボネート樹脂などの光透明性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサンなどの柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が例示される。
【００６２】
　本発明において光透過性の基材を用いた場合に使われる非光透過型モールド材としては、特に限定されないが、所定の強度を有するものであればよい。具体的には、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｆｅなどの金属基板、ＳｉＣ、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの基板などが例示され、特に制約されない。また、モールドの形状も特に制約されるものではなく、板状モールド、ロール状モールドのどちらでもよい。ロール状モールドは、特に転写の連続生産性が必要な場合に適用される。
【００６３】
　本発明のパターン形成方法で用いられるモールドは、硬化性組成物とモールド表面との剥離性を向上させるために離型処理を行ったものを用いてもよい。このようなモールドとしては、シリコン系やフッ素系などのシランカップリング剤による処理を行ったもの、例えば、ダイキン工業（株）製のオプツールＤＳＸや、住友スリーエム（株）製のＮｏｖｅｃ　ＥＧＣ－１７２０等、市販の離型剤も好適に用いることができる。本発明の硬化性組成物は離型処理を行っていないモールドを用いても優れたパターン形成性を発現する。
【００６４】
　本発明の組成物を用いて光インプリントリソグラフィを行う場合、本発明のパターン形成方法では、通常、モールド圧力を１０気圧以下で行うのが好ましい。モールド圧力を１０気圧以下とすることにより、モールドや基板が変形しにくくパターン精度が向上する傾向にある。また、加圧が低いため装置を縮小できる傾向にある点からも好ましい。モールド圧力は、モールド凸部の硬化性組成物の残膜が少なくなる範囲で、モールド転写の均一性が確保できる領域を選択することが好ましい。
【００６５】
　本発明のパターン形成方法中、前記パターン形成層に光を照射する工程における光照射の照射量は、硬化に必要な照射量よりも十分大きければよい。硬化に必要な照射量は、硬化性組成物の不飽和結合の消費量や硬化膜のタッキネスを調べて適宜決定される。
　また、本発明に適用される光インプリントリソグラフィにおいては、光照射の際の基板温度は、通常、室温で行われるが、反応性を高めるために加熱をしながら光照射してもよい。光照射の前段階として、真空状態、またはヘリウム置換した雰囲気下が好ましく、ヘリウム置換した雰囲気下がより好ましい。このような手段を採用することにより、露光時の低分子成分揮発が防止され、装置内の引き置きによる性能変動の抑止という効果が達成される。また、本発明のパターン形成方法中、光照射時における好ましい真空度は、10^{-1}Ｐａから常圧の範囲である。

【００６６】
本発明の硬化性組成物を硬化させるために用いられる光は特に限定されず、例えば、高エネルギー電離放射線、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の光または放射線が挙げられる。高エネルギー電離放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、ハンデグラーフ型加速器、リニヤーアクセレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射されるγ線、Ｘ線、α線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線螢光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。放射線には、例えばマイクロ波、ＥＵＶが含まれる。また、ＬＥＤ、半導体レーザー光、あるいは２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザー光や１９３ｎｍＡｒＦエキシマレーザーなどの半導体の微細加工で用いられているレーザー光も本発明に好適に用いることができる。これらの光は、モノクロ光を用いてもよいし、複数の波長の異なる光(ミックス光)でもよい。
【００６７】
露光に際しては、露光照度を１ｍＷ／ｃｍ^2～５０ｍＷ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが望ましい。１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上とすることにより、露光時間を短縮することができるため生産性が向上し、５０ｍＷ／ｃｍ^{2}以下とすることにより、副反応が生じることによる永久膜の特性の劣化を抑止できる傾向にあり好ましい。露光量は５ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが望ましい。５ｍＪ／ｃｍ^{2}未満では、露光マージンが狭くなり、光硬化が不十分となりモールドへの未反応物の付着などの問題が発生しやすくなる。一方、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}を超えると組成物の分解による永久膜の劣化の恐れが生じる。
さらに、露光に際しては、酸素によるラジカル重合の阻害を防ぐため、真空状態、または窒素やヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流して、酸素濃度を１００ｍｇ／Ｌ未満に制御してもよい。
【００６８】
本発明のパターン形成方法においては、光照射によりパターン形成層を硬化させた後、必要におうじて硬化させたパターンに熱を加えてさらに硬化させる工程を含んでいてもよい。光照射後に本発明の組成物を加熱硬化させる熱としては、１５０～２８０℃が好ましく、２００～２５０℃がより好ましい。また、熱を付与する時間としては、５～６０分間が好ましく、１５～４５分間がさらに好ましい。
【００６９】
［パターン］
上述のように本発明のパターン形成方法によって形成されたパターンは、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）などに用いられる永久膜（構造部材用のレジスト）やエッチングレジストとして使用することができる。また、前記永久膜は、製造後にガロン瓶やコート瓶などの容器にボトリングし、輸送、保管されるが、この場合に、劣化を防ぐ目的で、容器内を不活性な窒素、またはアルゴンなどで置換しておいてもよい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、より永久膜の変質を防ぐため、－２０℃から０℃の範囲に温度制御してもよい。勿論、反応が進行しないレベルで遮光することが好ましい。
【００７０】
本発明のパターン形成方法によって形成されたパターンは、エッチングレジストとしても有用である。本発明のインプリント用組成物をエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基材として例えばSiO_2等の薄膜が形成されたシリコンウエハ等を用い、基材上に本発明のパターン形成方法によってナノオーダーの微細なパターンを形成する。その後、ウェットエッチングの場合にはフッ化水素等、ドライエッチングの場合にはCF_4等のエッチングガスを用いてエッチングすることにより、基材上に所望のパターンを形成することができる。本発明の硬化性組成物は、特にドライエッチングに対するエッチング耐性が良好である。
【実施例】
【００７１】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。
【００７２】
（硬化性組成物の調製）
（光インプリント用硬化性組成物の調製）
下記表に示す重合性単量体、光重合開始剤および添加剤を混合し、さらに重合禁止剤として４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカル（東京化成工業社製）を重合性単量体に対して２００ｐｐｍ（０．０２質量％）となるように加えて調整した。これを０．１μｍのテトラフロロエチレン製フィルターでろ過し、光インプリント用硬化性組成物を調製した。尚、表は、重量比で示した。
【００７３】
ベンジルアクリレート：日立化成（株）製ファンクリルＦＡ－ＢＺＡ
【化８】

フェネチルアクリレート：Ｐｏｌｙｓｃｉｅｎｃｅｓ，　Ｉｎｃ．製
【化９】

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート：新中村化学工業（株）製ＮＫエステルＡ－ＤＣＰ
【化１０】

シクロヘキサンジメタノールジアクリレート：日本油脂（株）製ＣＨＤＭＤＡ
【化１１】

化合物１、４－（２－ヒドロキシエチル）シクロヘキサノールから、酸クロ法（アクリル酸クロリドとトリエチルアミン）により合成した。
【化１２】

化合物２、６－（２－ヒドロキエチル）－２－ノルボルナノールから、酸クロ法（アクリル酸クロリドとトリエチルアミン）により合成した。

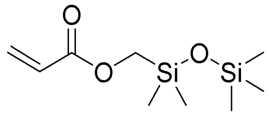
【化１３】



【００７４】

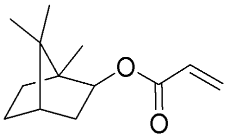
アクリロキシメチルペンタメチルジシロキサン

【化１４】



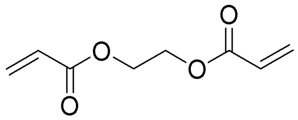
イソボルニルアクリレート：大阪有機化学工業製ＩＢＸＡ

【化１５】



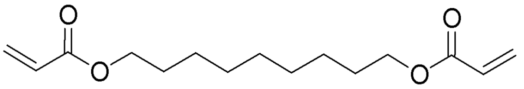
エチレングリコールジアクリレート：Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ製

【化１６】



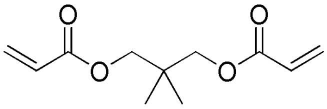
ノナンジオールジアクリレート：日立化成（株）製、ファンクリルＦＡ－１２９ＡＳ

【化１７】



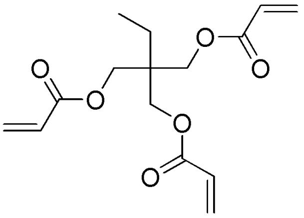
ネオペンチルグリコールジアクリレート：日本化薬社、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＮＰＧＤＡ

【化１８】



トリメチロールトリプロパントリアクリレート：日本化薬社製、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＴＭＰＴＡ

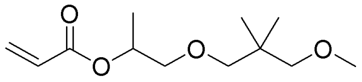
【化１９】



脂肪族単官能ウレタンアクリレートＧＥＮＯＭＥＲ１１２２：Ｒａｈｎ　ＡＧ 社製

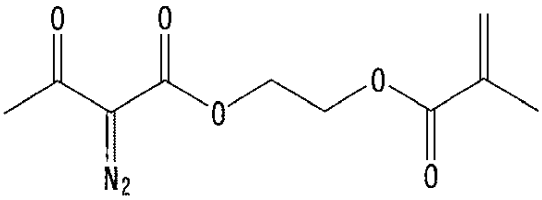
Ｐｈｏｔｏｍｅｒ　８１２７：Ｃｏｇｎｉｓ：Ｃｍｂｈ社製

【化２０】



下記Ａ－１－１の化合物

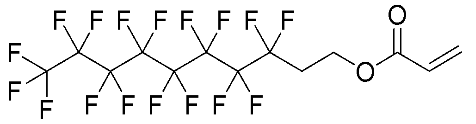
【化２１】



【００７５】

（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート：ダイキン工業製Ｒ－１８２０

【化２２】



ＺＯＮＹＬ（登録商標）ＦＳＯ－１００：ＤＵＰＯＮＴ

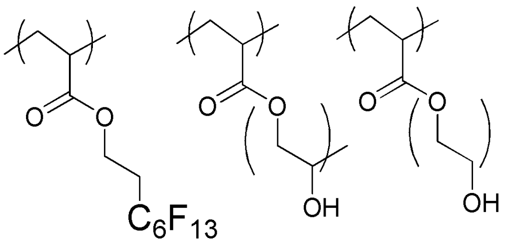
【化２３】

$$F_3C-(CF_2)_n-CH_2CH_2OH$$

$$n = 7 \text{ or } 8$$

メガファック Ｆ－７８０－Ｆ:ＤＩＣ製

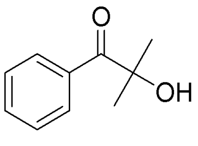
【化２４】



【００７６】

ダロキュア１１７３：ＢＡＳＦ社製

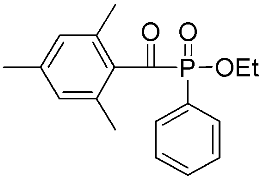
【化２５】



【００７７】

ルシリンＴＰＯ－：ＢＡＳＦ社製

【化２６】



＜粘度＞

自動粘度測定装置ＶＭＣ－２５２（離合社製）を用いて、２５℃における粘度を測定した。単位は、ｍＰａ・ｓで表した。

【００７８】

＜パターンの作成＞

インクジェット装置として、富士フイルムダイマティックス社製、インクジェットプリンターＤＭＰ－２８３１を用いて、ノズルあたり１ｐｌの液滴量で、得られたパターンの残膜の厚みが１５ｎｍとなるように間隔を調整し、約１００μｍ間隔の正方配列となるように、吐出タイミングを制御して光インプリント用硬化性組成物を吐出した。この際、吐出される硬化組成物の温度が２５℃となるように調整した。これに窒素気流下モールドをのせ、硬化性組成物をモールドに充填し、モールド側から水銀ランプを用い３００ｍＪ／ｃ$ｍ^2$の条件で露光し、露光後、モールドを離し、パターンを得た。モールドのパターンは１０ｍｍ角領域の４隅に対応する位置の外側に線幅１０μｍ、長さ５０μｍの線が交差した十字パターンの凹部を有する。

【００７９】

＜パターン充填率＞

上記レジストパターン側をＳＥＭ画像で確認し、パターンの断面の面積をモールド側のパターンの断面の面積で割った。

【００８０】

＜ドライエッチング後の残膜率(%)＞

ヘキサメチルジシラザン処理をしたウエハー上に、膜厚１００ｎｍの型レジスト膜を形成した。この膜に対し、アルゴン／ＣＨＦ３混合ガス系を用いて、２３℃で３０秒間プラズマエッチングを行った。その後、プラズマエッチング後のレジスト膜の膜厚を測定した。そして、このエッチング後の膜厚を、エッチング前の膜厚で除して１００倍することにより、残膜率（％）を得た。なお、残膜率が大きいほど、ドライエッチング耐性は良好である。

【００８１】

＜離型欠陥密度＞

上記レジストパターン側をＳＥＭ画像で確認し、パターンの欠けの有無を確認した（個/パターン）。

【００８２】

【表１】

	ベンジルアクリレート	フェネチルアクリレート	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	シクロヘキサンジメタノールジアクリレート	化合物1	化合物2	（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート	ＺＯＮＹＬ ＦＳＯ－１００	ダロキュア 1173	比重	粘度	大西パラメータ	架橋密度	充填率	ドライエッチング後の残膜率(%)	離型欠陥密度
実施例1	76		20				2		2	1.08	14.5	2.9	1.2	93	98.5	1
実施例2	83		10				2		5	1.08	9.4	2.8	0.6	95	98.6	0
実施例3	76			20			2		2	1.07	4.5	3.0	1.5	99	92.0	2
実施例4	86			10			2		2	1.07	3.7	2.9	0.7	98	91.0	3
実施例5		76		20			2		2	1.04	6.5	3.0	1.5	96	92.3	2
実施例6	84.5			10			0.5		5	1.06	4.3	2.9	1.1	99	91.9	3
実施例7		77.5		20			0.5		2	1.03	6.4	3.0	1.0	96.5	92.1	4
実施例8	77.5				20		0.5		2	1.06	7.3	3.0	1.1	96	90.3	6
実施例9	77.5					20	0.5		2	1.06	12.3	2.9	1.0	92	90.2	7
実施例１０	76		20					2.0	2	1.07	14.0	2.9	1.2	94	97.0	0

【００８３】

【表２】

	アクリロキシメチルペンタメチルジシロキサン	イソボルニルアクリレート	ベンジルアクリレート	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	エチレングリコールジアクリレート	1,9-ノナンジオ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	トリメチロールプロパントリアクリレート	脂肪族単官能ウレタンアクリレートGENOMER 1122	Photomer 8127	A-1-1	(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート	メガファックF780F	ダロキュア 1173	ルシリン TPO-L	比重	粘度	大西パラメータ	架橋密度	充填率	ドライエッチング後の残膜率(%)	離型欠陥密度
比較例1	37	42			18									3		0.98	5.1	3.5	2.2	98	85.0	9
比較例2		50		25					10	12				3		1.03	23.3	3.5	2.0	88	86.0	8
比較例3		28		7		34						21		10		1.14	13.4	3.5	2.7	94	85.0	7
比較例4				9		43					35			13		1.03	21.7	3.9	3.7	87	82.0	6
比較例5			67				29							5		1.05	4.3	3.2	2.6	98	88.0	4
比較例6			76				19							5		1.06	4.0	3.1	1.7	98	88.5	5
比較例7			95				0							5		1.06	3.4	2.8	0.0	98	94.0	64
比較例8			39				30	30					0.04		0.5	1.06	29.0	3.8	7.0	81	88.0	7
比較例9				39			30	30					0.04		0.5	1.08	52.0	4.0	9.3	83	87.5	8

【００８４】

上記表において、比重の単位は、ｇ／ｃｍ^{3}である。　架橋密度の単位は、ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}である。

【００８５】

上記方から明らかなとおり、本発明の組成物は、充填率、ドライエッチング耐性が高く、剥離欠陥が低い、光インプリント用硬化性組成物が得られることが分かった。

【００８６】

さらに、上記で得られたパターンの表面を目視および原子力間顕微鏡（ＡＦＭ）で観察した。実施例１、２、１０はインクジェット後の跡が、ＡＦＭで観察しても認められなかった。これに対し、実施例３～７は、インクジェット後の跡が、目視では確認できなかったがＡＦＭでは認められた。また、実施例８、９および比較例１～９は目視で確認された。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１０－０３７５４１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１８６９７９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２２２７３２（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５０９３５４（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１８６５７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ６／００－２４６／００
Ｃ０８Ｃ１９／００－１９／４４
Ｈ０１Ｌ２１／０２７