

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6632200号
(P6632200)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int. Cl. F I
 H O 1 L 21/027 (2006.01) H O 1 L 21/30 5 O 2 D
 B 2 9 C 59/02 (2006.01) B 2 9 C 59/02 Z N M Z

請求項の数 16 (全 29 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-39402 (P2015-39402) (22) 出願日 平成27年2月27日 (2015. 2. 27) (65) 公開番号 特開2016-162862 (P2016-162862A) (43) 公開日 平成28年9月5日 (2016. 9. 5) 審査請求日 平成30年2月22日 (2018. 2. 22)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 (74) 代理人 100126240 弁理士 阿部 琢磨 (74) 代理人 100124442 弁理士 黒岩 創吾 (72) 発明者 伊藤 俊樹 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内 (72) 発明者 本間 猛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターンの形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に光硬化性組成物を配置する配置工程と、
 前記光硬化性組成物と凹凸パターンが形成されているモールドとを接触させる型接触工程と、

前記光硬化性組成物に光を照射して硬化膜とする光照射工程と、

前記硬化膜と前記モールドとを引き離す離型工程と、

前記モールドの凹凸パターンが転写された硬化膜上に、反転層を形成する反転層形成工程と、

前記硬化膜に形成された凹凸パターンの凹部に前記反転層が埋め込まれた状態で、前記凹凸パターンの凸部を露出させるように前記反転層の一部を除去する反転層部分除去工程と、

前記凹部に埋め込まれた前記反転層をマスクとし、前記光硬化性組成物層をエッチングして反転パターンを形成するエッチング工程と、

を備えるパターンの形成方法であって、

前記光硬化性組成物が少なくとも重合性化合物(A)成分と光重合開始剤(B)成分とを少なくとも有しており、

前記(A)成分のモル分率加重平均分子量が200以上1000以下であり、

前記(A)成分のオオニシパラメータ(OP)が4.50以上であり、かつ

前記モールドの凹凸パターンは、パターン幅に対してパターン高さが2倍以下(アスペ

10

20

クト比 2 以下)であることを特徴とするパターン形成方法。

但し、前記(A)成分のオオニシパラメータ(OP)は、 $N / (N_c - N_o)$ 値のモル分率加重平均値であり、Nはある分子中の全原子数であり、 N_c は前記分子中の炭素原子数であり、 N_o は前記分子中の酸素原子数である。

【請求項 2】

前記モールドが、パターン高さが 4 nm 以上 40 nm 以下の凹凸パターンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のパターンの形成方法。

【請求項 3】

前記モールドが、パターン高さが 4 nm 以上 30 nm 以下の凹凸パターンを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のパターンの形成方法。

10

【請求項 4】

前記光硬化性組成物の粘度が 1 mPa・s 以上 12 mPa・s 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 5】

前記光硬化性組成物がさらに溶剤(D)を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 6】

反転層がスピン・オン・ガラス材料であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 7】

基板の最表層がカーボン材料であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

20

【請求項 8】

前記モールドの表面の材質が石英であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 9】

前記型接触工程が、凝縮性ガスを含む雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 10】

前記第 2 の工程が、前記凝縮性ガスと非凝縮性ガスとの混合ガスの雰囲気下で行われることを特徴とする請求項 9 に記載のパターン形状を有するパターンの形成方法。

30

【請求項 11】

前記非凝縮性ガスが、ヘリウムであることを特徴とする請求項 10 に記載のパターンの形成方法。

【請求項 12】

前記凝縮性ガスが、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンであることを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法を有することを特徴とする加工基板の製造方法。

40

【請求項 14】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載のパターンの形成方法を有することを特徴とする光学部品の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載のパターンの形成方法を有することを特徴とする回路基板の製造方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の回路基板の製造方法により回路基板を得る工程と、前記回路基板に電子部品を形成する工程と、を有することを特徴とする電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターンの形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスやMEMS等においては、微細化の要求が高まっており、微細加工技術として、光ナノインプリント技術が注目されている。

【0003】

光ナノインプリント技術では、表面に微細な凹凸パターンが形成されたモールド（型）を光硬化性組成物（レジスト）が塗布された基板（ウエハ）に押しつけた状態で光硬化性組成物を硬化させる。これにより、モールドの凹凸パターンを光硬化性組成物の硬化膜に転写し、パターンを基板上に形成する。光ナノインプリント技術によれば、基板上に数ナノメートルオーダーの微細な構造体を形成することができる。

10

【0004】

特許文献1に記載の光ナノインプリント技術では、まず、基板上のパターン形成領域にレジストを塗布する（配置工程）。次に、このレジストをパターンが形成された型を用いて成形する（型接触工程）。そして、光を照射してレジストを硬化（光照射工程）させたうえで引き離す（離型工程）。これらの工程を実施することにより、所定の形状を有するレジストのパターン（光硬化膜）が基板上に形成される（図1）。

20

【0005】

光ナノインプリント技術を用いて得られたパターンをマスクとして基板を加工するにあたって、反転プロセスと呼ばれるプロセスを適用することができる。

【0006】

特許文献2には、次の工程が開示されている。凹凸パターン上に反転層を形成（反転層形成工程）し、凹部に反転層材料が埋め込まれた状態で、凹凸パターンの凸部の頂面を露出させるように反転層の一部を除去（反転層部分除去工程）し、凹部に埋め込まれた反転層をマスクとする。そのマスクを利用し、前記凹凸パターンの層、さらにその下層の被加工層をエッチングして反転層材料からなる反転パターンを形成（エッチング工程）する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-186570号公報

【特許文献2】特表2006-524919号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., 130, p143 (1983)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

特許文献1に記載の光ナノインプリント技術においては、硬化膜の凹凸パターン自体がエッチングマスクとなるため、高いドライエッチング耐性を有するレジストであることが求められている。

【0010】

これに対して、特許文献2のような反転プロセスにおいては、反転層がエッチングマスクとなるため、凹凸パターンを有する層は速やかに除去される必要がある。つまり、エッチングに用いられるガスに対する凹凸パターンの層のドライエッチング速度が、反転層に比べて十分に速い必要がある。

【0011】

50

加えて、光ナノインプリント技術を用いて精度の良い凹凸パターンを生産性高く形成するためには、離型工程においてマスクをレジストの光硬化膜から引き剥がす力、すなわち離型力の低減が求められている。離型力が高いと、離型に伴ってレジストパターンがひきちぎられてマスク側に残存する欠陥（離型欠陥）数が発生し、これを低減する必要があるためである。

【0012】

具体的には、パターン高さが高い（たとえば、40nm以上）凹凸パターンを有するモールドを用いて、繰り返し欠陥なく光硬化膜の凹凸パターンを形成することは現状かなりの困難性を有する。

【0013】

すなわち、反転層を用いる反転プロセスにおいて、凹凸パターンの層に光ナノインプリント技術で形成した光硬化膜を適用する場合、光硬化膜に求められる特性が通常のインプリント用レジストとは異なり、これに適したインプリント用レジストを使用する新たな形成方法の開発が求められていた。

【0014】

そこで本発明は、反転プロセスを用いて好適なパターンを形成するパターン形成方法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】

【0015】

上記課題に鑑み、本発明に係るパターンの形成方法は、
基板上に光硬化性組成物を配置する配置工程と、
前記光硬化性組成物と凹凸パターンが形成されているモールドとを接触させる型接触工程と、

前記光硬化性組成物に光を照射して硬化膜とする光照射工程と、

前記硬化膜と前記モールドとを引き離す離型工程と、

前記モールドの凹凸パターンが転写された硬化膜上に、反転層を形成する反転層形成工程と、

前記硬化膜に形成された凹凸パターンの凹部に前記反転層が埋め込まれた状態で、前記凹凸パターンの凸部を露出させるように前記反転層の一部を除去する反転層部分除去工程と、

前記凹部に埋め込まれた前記反転層をマスクとし、前記光硬化性組成物層をエッチングして反転パターンを形成するエッチング工程と、

を備えるパターンの形成方法であって、

前記光硬化性組成物が少なくとも重合性化合物（A）成分と光重合開始剤（B）成分とを少なくとも有しており、

前記（A）成分のモル分率加重平均分子量が200以上1000以下であり、

前記（A）成分のオオニシパラメータ（OP）が4.50以上であり、かつ

前記モールドの凹凸パターンは、パターン幅に対してパターン高さが2倍以下（アスペクト比2以下）である

ことを特徴とする。

【0016】

但し、前記（A）成分のオオニシパラメータ（OP）は、 $N / (N_c - N_o)$ 値のモル分率加重平均値であり、Nはある分子中の全原子数であり、 N_c は前記分子中の炭素原子数であり、 N_o は前記分子中の酸素原子数である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、パターン高さが低いモールドを用いて加工することができるパターン形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

10

20

30

40

50

【図1】本実施形態に係る光ナノインプリント技術の例を示す模式断面図である。

【図2】本実施形態に係る反転プロセスの例を示す模式断面図である。

【図3】本実施形態に基づく実施例及び比較例を説明する模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について適宜図面を参照しながら詳細に説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。また、本発明においては、その趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下に説明する実施形態に対して適宜変更、改良等が加えられたものについても本発明の範囲に含まれる。

【0020】

[光硬化性組成物]

本実施形態に係る光硬化性組成物は、重合性化合物である成分(A)と、光重合開始剤である成分(B)と、を有する化合物である。本実施形態に係る光硬化性組成物はさらに、非重合性化合物である成分(C)を含有してもよい。

【0021】

また、本明細書において硬化膜とは、基板上で光硬化性組成物を重合させて硬化させた膜を意味する。なお、硬化膜の形状は特に限定されず、表面にパターン形状を有していてもよい。

【0022】

以下、各成分について、詳細に説明する。

【0023】

<成分(A):重合性化合物>

成分(A)は重合性化合物である。ここで、本明細書において重合性化合物とは、光重合開始剤(成分(B))から発生した重合因子(ラジカル等)と反応し、連鎖反応(重合反応)によって高分子化合物からなる膜を形成する化合物である。

【0024】

このような重合性化合物としては、例えば、ラジカル重合性化合物が挙げられる。成分(A)である重合性化合物は、一種類の重合性化合物のみから構成されていてもよく、複数種類の重合性化合物で構成されていてもよい。

【0025】

ラジカル重合性化合物としては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を1つ以上有する化合物、すなわち、(メタ)アクリル化合物であることが好ましい。したがって、本実施形態に係る光硬化性組成物は、成分(A)として(メタ)アクリル化合物を含むことが好ましく、成分(A)の主成分が(メタ)アクリル化合物であることがより好ましく、(メタ)アクリル化合物であることが最も好ましい。なお、ここで記載する成分(A)の主成分が(メタ)アクリル化合物であるとは、成分(A)の90重量%以上が(メタ)アクリル化合物であることを示す。

【0026】

ラジカル重合性化合物が、アクリロイル基又はメタクリロイル基を1つ以上有する複数種類の化合物で構成される場合には、単官能(メタ)アクリルモノマーと多官能(メタ)アクリルモノマーを含むことが好ましい。これは、単官能(メタ)アクリルモノマーと多官能(メタ)アクリルモノマーを組み合わせることで、機械的強度が強い硬化膜が得られるからである。

【0027】

アクリロイル基又はメタクリロイル基を1つ有する単官能(メタ)アクリル化合物としては、例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-(2-フェニルフェニル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、EO変性p-クミル

10

20

30

40

50

フェノールの(メタ)アクリレート、2-ブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4-ジブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、EO変性フェノキシ(メタ)アクリレート、PO変性フェノキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソプトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

【0028】

上記単官能(メタ)アクリル化合物の市販品としては、アロニックス(登録商標)M101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、TO-1317、M120、M150、M156(以上、東亜合成製)、MEDOL10、MIBDOL10、CHDOL10、MMDOL30、MEDOL30、MIBDOL30、CHDOL30、LA、IBXA、2-MTA、HPA、ビスコート#150、#155、#158、#190、#192、#193、#220、#2000、#2100、#2150(以上、大阪有機化学工業製)、ライトアクリレートBO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、エポキシエステルM-600A(以上、共栄社化学製)、KAYARAD(登録商標)TC110S、R-564、R-128H(以上、日本化学製)、NKエステルAMP-10G、AMP-20G(以上、新中村化学工業製)、FA-511A、512A、513A(以上、日立化成製)、PHE、CEA、PHE-2、PHE-4、BR-31、BR-31M、BR-32(以上、第一工業製薬製)、VP(BASF製)、ACMO、DMAA、DMA PAA(以上、興人製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0029】

また、アクリロイル基又はメタクリロイル基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリル

50

化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO, PO変性トリメチロールプロパントリ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、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、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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)イソシアヌレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、EO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン、PO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン、EO, PO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0030】

20

上記多官能(メタ)アクリル化合物の市販品としては、ユピマー(登録商標)UV SA1002、SA2007(以上、三菱化学製)、ビスコート#195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、#700、GPT、3PA(以上、大阪有機化学工業製)、ライトアクリレート4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学製)、KAYARAD(登録商標)PET-30、TMP TA、R-604、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬製)、アロニックス(登録商標)M208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400(以上、東亜合成製)、リポキシ(登録商標)VR-77、VR-60、VR-90(以上、昭和高分子製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0031】

なお、上述した化合物群において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリレートを意味する。(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基またはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリロイル基を意味する。EOは、エチレンオキシドを示し、EO変性化合物Aとは、化合物Aの(メタ)アクリル酸残基とアルコール残基がエチレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。また、POは、プロピレンオキシドを示し、PO変性化合物Bとは、化合物Bの(メタ)アクリル酸残基とアルコール残基がプロピレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。

40

【0032】

<(A)成分のオオニシパラメータ(OP)>

組成物のドライエッチング速度V、組成物中の全原子数N、組成物中の全炭素原子数 N_c 、及び組成物中の全酸素原子数 N_o は、下記式(1)の関係にあることが知られている(非特許文献1)。

$$V = N / (N_c - N_o) \quad \text{式(1)}$$

【0033】

ここで、 $N / (N_c - N_o)$ は通称“オオニシパラメータ”(以下、OP)と呼ばれている。例えば特許文献1には、オオニシパラメータが小さい重合性化合物成分を用いるこ

50

とで、ドライエッチング耐性の高い光硬化性組成物を得る技術が記載されている。

【0034】

上記式(1)によれば、分子中に酸素原子が多い、あるいは、芳香環構造や脂環構造が少ない有機化合物ほどオオニシパラメータが大きく、ドライエッチング速度が速いことが示唆される。

【0035】

本発明に用いる光硬化性組成物は、(A)成分のOPが3.80以上であることを特徴とする。但し、(A)成分が複数種類の重合性化合物 A_1 、 A_2 、 \dots 、 A_n で構成される場合には、下記式(2)のように、モル分率に基づく加重平均値(モル分率加重平均値)としてOPを算出する。

【0036】

【数1】

$$OP = \sum_{i=1}^n n_i OP_i = n_1 OP_1 + n_2 OP_2 + \dots + n_n OP_n \quad \text{式(2)}$$

【0037】

ここで、 OP_n は成分 A_n のOPであり、 n_n は成分 A_n の(A)成分全体に占めるモル分率である。

【0038】

光硬化性組成物は、(A)成分のOPが3.80以上であれば良いが、4.50以上であるとより好ましい。また、光硬化性組成物は、(A)成分のOPが7.00以下であると好ましい。

【0039】

なお、本実施形態に係る光硬化性組成物またはこれを硬化して得られる硬化膜を赤外分光法、紫外可視分光法、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法などで分析することで、成分(A)の組成を求めることができる。その結果、光硬化性組成物における成分(A)のOPを求めることができる。

【0040】

また、本実施形態において、光硬化性組成物は、(A)成分のモル分率加重平均分子量が200以上1000以下である。(A)成分のモル分率加重平均分子量が分子量が200より小さいと、後述する配置工程において(A)成分の揮発が生じ、組成が変化する恐れがある。さらに、(A)成分の揮発が生じると、光硬化膜が所望の厚さよりも薄くなる問題も生じる。また、(A)成分のモル分率加重平均分子量が1000を超えると、粘度が高く、後述する型接触工程において長時間の充填時間を要する問題を生じる。

【0041】

また、光硬化性組成物は、(A)成分のOPが7.0以下であると好ましい。

【0042】

<成分(B):光重合開始剤>

成分(B)は、光重合開始剤である。

【0043】

本明細書において光重合開始剤は、所定の波長の光を感知して上記重合因子(ラジカル)を発生させる化合物である。具体的には、光重合開始剤は、光(赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の荷電粒子線等、放射線)によりラジカルを発生する重合開始剤(ラジカル発生剤)である。

【0044】

成分(B)は、一種類の光重合開始剤で構成されていてもよく、複数種類の光重合開始剤で構成されていてもよい。

【0045】

ラジカル発生剤としては、例えば、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(メトキシフェニル)イ

10

20

30

40

50

ミダゾール二量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - 又は p - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体等の置換基を有してもよい2 , 4 , 5 - トリアリールイミダゾール二量体；ベンゾフェノン、N , N' - テトラメチル - 4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、N , N' - テトラエチル - 4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン、4 - メトキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4 , 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；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、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 - オン等のアミノ芳香族ケトン誘導体；2 - エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1 , 2 - ベンズアントラキノン、2 , 3 - ベンズアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2 , 3 - ジフェニルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - メチルアントラキノン、1 , 4 - ナフトキノン、9 , 10 - フェナントラキノン、2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノン、2 , 3 - ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル誘導体；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9 - フェニルアクリジン、1 , 7 - ビス (9 , 9' - アクリジニル) ヘプタン等のアクリジン誘導体；N - フェニルグリシン等のN - フェニルグリシン誘導体；アセトフェノン、3 - メチルアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイド、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シサイド、ビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルベンチルフォスフィンオキシサイド等のアシルフォスフィンオキシサイド誘導体；1 , 2 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム) 等のオキシムエステル誘導体；キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、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、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

【 0 0 4 6 】

上記ラジカル発生剤の市販品として、Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI - 1700、- 1750、- 1850、CG24 - 61、Darocur 1116、1173、Lucirin (登録商標) TPO、LR8893、LR8970 (以上、BASF製)、ユベクリルP36 (UCB製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 4 7 】

これらの中でも、成分 (B) は、アシルフォスフィンオキシサイド系重合開始剤であることが好ましい。なお、上記の例のうち、アシルフォスフィンオキシサイド系重合開始剤は、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイド、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シサイド、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルベンチルフォスフィンオキシサイドなどのアシルフォスフィンオキシサイド化合物である。

【 0 0 4 8 】

光重合開始剤である成分 (B) の光硬化性組成物における配合割合は、成分 (A)、成分 (B)、後述する成分 (C) の合計、すなわち溶剤を除く全成分の合計重量に対して、

50

0.1重量%以上50重量%以下であるとよい。また、好ましくは、0.1重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは10重量%より大きく20重量%以下である。

【0049】

成分(B)の配合割合を成分(A)、成分(B)、成分(C)の合計に対して0.1重量%以上とすることにより、組成物の硬化速度が速くなり、反応効率を良くすることができる。また、成分(B)の配合割合を成分(A)、成分(B)、成分(C)の合計に対して50重量%以下とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

【0050】

<成分(C):非重合性化合物>

本実施形態に係る光硬化性組成物は、前述した、成分(A)、成分(B)の他に、種々の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、更に成分(C)として非重合性化合物を含有することができる。このような成分(C)としては、(メタ)アクリロイル基などの重合性官能基を有さず、かつ、所定の波長の光を感知して上記重合因子(ラジカル)を発生させる能力を有さない化合物が挙げられる。例えば、増感剤、水素供与体、内添型離型剤、界面活性剤、酸化防止剤、ポリマー成分、その他添加剤等が挙げられる。成分(C)として前記化合物を複数種類含有してもよい。

【0051】

増感剤は、重合反応促進や反応転化率の向上を目的として、適宜添加される化合物である。増感剤として、例えば、増感色素等が挙げられる。

【0052】

増感色素は、特定の波長の光を吸収することにより励起され、成分(B)である光重合開始剤と相互作用する化合物である。なお、ここで記載する相互作用とは、励起状態の増感色素から成分(B)である光重合開始剤へのエネルギー移動や電子移動等である。

【0053】

増感色素の具体例としては、アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、クマリン誘導体、フェノチアジン誘導体、カンファキノリン誘導体、アクリジン系色素、チオピリリウム塩系色素、メロシアン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントン系色素、キサントン系色素、オキシノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0054】

増感剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0055】

水素供与体は、成分(B)である光重合開始剤から発生した開始ラジカルや、重合生長末端のラジカルと反応し、より反応性が高いラジカルを発生する化合物である。成分(B)である光重合開始剤が光ラジカル発生剤である場合に添加することが好ましい。

【0056】

このような水素供与体の具体例としては、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-ベンジルイソチウロニウム-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、トリエチレントラミン、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエタノールアミン、N-フェニルグリシンなどのアミン化合物、2-メルカプト-N-フェニルベンゾイミダゾール、メルカプトプロピオン酸エステル等のメルカプト化合物、等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0057】

水素供与体は、一種類を単独で用いてもよいし二種類以上を混合して用いてもよい。ま

10

20

30

40

50

た、水素供与体は、増感剤としての機能を有してもよい。

【 0 0 5 8 】

モールドとレジストとの間の界面結合力の低減、すなわち後述する離型工程における離型力の低減を目的として、光硬化性組成物に内添型離型剤を添加することができる。本明細書において内添型とは、光硬化性組成物の配置工程の前に予め光硬化性組成物に添加されていることを意味する。

【 0 0 5 9 】

内添型離型剤としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤および炭化水素系界面活性剤等の界面活性剤等を使用できる。なお、本発明において内添型離型剤は、重合性を有さないものとする。

【 0 0 6 0 】

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基を有するアルコールのポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）付加物、パーフルオロポリエーテルのポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）付加物等が含まれる。なお、フッ素系界面活性剤は、分子構造の一部（例えば、末端基）に、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基、チオール基等を有してもよい。

【 0 0 6 1 】

フッ素系界面活性剤としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、メガファック（登録商標）F - 4 4 4、TF - 2 0 6 6、TF - 2 0 6 7、TF - 2 0 6 8（以上、DIC製）、フロラード FC - 4 3 0、FC - 4 3 1（以上、住友スリーエム製）、サーフロン（登録商標）S - 3 8 2（AGC製）、EFTOP EF - 1 2 2 A、1 2 2 B、1 2 2 C、EF - 1 2 1、EF - 1 2 6、EF - 1 2 7、MF - 1 0 0（以上、トーケムプロダクツ製）、PF - 6 3 6、PF - 6 3 2 0、PF - 6 5 6、PF - 6 5 2 0（以上、OMNOVA Solutions製）、ユニダイン（登録商標）DS - 4 0 1、DS - 4 0 3、DS - 4 5 1（以上、ダイキン工業製）、フタージェント（登録商標）2 5 0、2 5 1、2 2 2 F、2 0 8 G（以上、ネオス製）等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

また、内添型離型剤は、炭化水素系界面活性剤でもよい。

【 0 0 6 3 】

炭化水素系界面活性剤としては、炭素数 1 ~ 5 0 のアルキルアルコールに炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイドを付加した、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物等が含まれる。

【 0 0 6 4 】

アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物としては、メチルアルコールエチレンオキサイド付加物、デシルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、セチルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド/ポリプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。なお、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物の末端基は、単純にアルキルアルコールにポリアルキレンオキサイドを付加して製造できるヒドロキシル基に限定されない。このヒドロキシル基が他の置換基、例えば、カルボキシル基、アミノ基、ピリジル基、チオール基、シラノール基等の極性官能基やアルキル基、アルコキシ基等の疎水性官能基に置換されていてもよい。

【 0 0 6 5 】

アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物は、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、青木油脂工業製のポリオキシエチレンメチルエーテル（メチルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON MP - 4 0 0、MP - 5 5 0、MP - 1 0 0 0）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンデシルエーテル（デシルアルコールエチレンオキサイド付加物）（FINESURF D - 1 3 0 3、D - 1 3 0 5、D - 1 3 0 7、D - 1 3 1 0）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンラウリルエーテル（

10

20

30

40

50

ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物) (BLAUNON EL - 1505)、青木油脂工業製のポリオキシエチレンセチルエーテル(セチルアルコールエチレンオキサイド付加物) (BLAUNON CH - 305、CH - 310)、青木油脂工業製のポリオキシエチレンステアリルエーテル(ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物) (BLAUNON SR - 705、SR - 707、SR - 715、SR - 720、SR - 730、SR - 750)、青木油脂工業製のランダム重合型ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル(BLAUNON SA - 50/50 1000R、SA - 30/70 2000R)、BASF製のポリオキシエチレンメチルエーテル(Piurion (登録商標) A760E)、花王製のポリオキシエチレンアルキルエーテル(エマルゲンシリーズ)等が挙げられる。

10

【0066】

これらの炭化水素系界面活性剤の中でも内添型離型剤としては、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物であることが好ましく、長鎖アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物であることがより好ましい。

【0067】

内添型離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0068】

非重合性化合物である成分(C)の光硬化性組成物における配合割合は、成分(A)、成分(B)、後述する成分(C)の合計、すなわち溶剤を除く全成分の合計重量に対して、0重量%以上50重量%以下であるとよい。また、好ましくは、0.1重量%以上50重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上20重量%以下である。

20

【0069】

成分(C)の配合割合を成分(A)、成分(B)、成分(C)の合計に対して50重量%以下とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

【0070】

<成分(D): 溶剤>

本実施形態に係る光硬化性組成物は、成分(D)として溶剤を含有していてもよい。成分(D)としては、成分(A)、成分(B)、成分(C)が溶解する溶剤であれば、特に限定はされない。好ましい溶剤としては常圧における沸点が80以上200以下の溶剤である。さらに好ましくは、エステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれかを少なくとも1つ有する溶剤である。具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、乳酸エチルから選ばれる単独、あるいはこれらの混合溶剤である。

30

【0071】

<光硬化性組成物の配合時の温度>

本実施形態の光硬化性組成物を調製する際には、少なくとも成分(A)、成分(B)を所定の温度条件下で混合・溶解させる。具体的には、0以上100以下の範囲で行う。添加成分(C)を含有する場合も同様である。

40

【0072】

<光硬化性組成物の粘度>

本実施形態に係る光硬化性組成物の溶剤(成分(D))を除く成分の混合物の25での粘度は、1mPa・s以上100mPa・s以下であることが好ましい。また、より好ましくは、1mPa・s以上50mPa・s以下であり、さらに好ましくは、1mPa・s以上12mPa・s以下である。

【0073】

光硬化性組成物の粘度を100mPa・s以下とすることにより、光硬化性組成物をモールドに接触する際に、モールド上の微細パターンのうち凹部に組成物が充填するのにか

50

かる時間が長時間とならずに済む。つまり、本実施形態に係る光硬化性組成物を用いることで、光ナノインプリント法を高い生産性で実施することができる。また、充填不良によるパターン欠陥が生じにくい。

【0074】

また、粘度を $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上とすることにより、光硬化性組成物を基板上に塗布する際に塗りムラが生じにくくなる。さらに、光硬化性組成物をモールドに接触する際に、モールドの端部から光硬化性組成物が流出しにくくなる。

【0075】

<光硬化性組成物の表面張力>

本実施形態に係る光硬化性組成物の表面張力は、溶剤(成分(D))を除く成分の混合物について23での表面張力が、 5 mN/m 以上 70 mN/m 以下であることが好ましい。また、より好ましくは、 7 mN/m 以上 35 mN/m 以下であり、さらに好ましくは、 10 mN/m 以上 32 mN/m 以下である。ここで、表面張力を 5 mN/m 以上とすることにより、光硬化性組成物をモールドに接触させる際にモールド上の微細パターンのうち凹部に組成物が充填するのにかかる時間が長時間とならずに済む。

【0076】

また、表面張力を 70 mN/m 以下とすることにより、光硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜が表面平滑性を有する硬化膜となる。

【0077】

<光硬化性組成物に混入している不純物>

本実施形態に係る光硬化性組成物は、できる限り不純物を含まないことが好ましい。ここで記載する不純物とは、前述した成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)以外のものを意味する。

【0078】

したがって、本実施形態に係る光硬化性組成物は、精製工程を経て得られたものであることが好ましい。このような精製工程としては、フィルタを用いた濾過等が好ましい。

【0079】

フィルタを用いた濾過を行う際には、具体的には、前述した成分(A)、成分(B)および必要に応じて添加する添加成分を混合した後、例えば、孔径 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルタで濾過することが好ましい。フィルタを用いた濾過を行う際には、多段階で行ったり、多数回繰り返したりすることがさらに好ましい。また、濾過した液を再度濾過してもよい。孔径の異なるフィルタを複数用いて濾過してもよい。濾過に使用するフィルタとしては、ポリエチレン樹脂製、ポリプロピレン樹脂製、フッ素樹脂製、ナイロン樹脂製等のフィルタを使用することができるが、特に限定されるものではない。

【0080】

このような精製工程を経ることで、光硬化性組成物に混入したパーティクル等の不純物を取り除くことができる。これにより、パーティクル等の不純物によって、光硬化性組成物を硬化した後に得られる硬化膜に不用意に凹凸が生じてパターンの欠陥が発生することを防止することができる。

【0081】

なお、本実施形態に係る光硬化性組成物を、半導体集積回路を製造するために使用する場合、製品の動作を阻害しないようにするため、光硬化性組成物中に金属原子を含有する不純物(金属不純物)が混入することを極力避けることが好ましい。このような場合、光硬化性組成物に含まれる金属不純物の濃度としては、 10 ppm 以下が好ましく、 100 ppb 以下にすることがさらに好ましい。

【0082】

[パターン形状を有する膜の製造方法]

次に、本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法について説明する。図1は、本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法の例を示す模式断面図である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

本実施形態のパターン形状を有する膜の製造方法は、
 基板上に、前述の本実施形態の光硬化性組成物を配置する第 1 の工程 [1] と、
 前記光硬化性組成物とモールドとを接触させる第 2 の工程 [2] と、
 前記光硬化性組成物に光を照射する第 3 の工程 [4] と、
 第 3 の工程によって得られた硬化膜とモールドとを引き離す第 4 の工程 [5] と、
 を有する。

【 0 0 8 4 】

本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法は、光ナノインプリント方法
 を利用した膜の作製方法である。

10

【 0 0 8 5 】

本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法によって得られる硬化膜は、
 1 nm 以上 10 nm 以下のサイズのパターンを有する膜であることが好ましい。また、1
 0 nm 以上 100 μm 以下のサイズのパターンを有する膜であることがより好ましい。な
 お、一般に、光を利用してナノサイズ (1 nm 以上 100 nm 以下) のパターン (凹凸構
 造) を有する膜を作製するパターン形成技術は、光ナノインプリント法と呼ばれている。
 本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法は、光ナノインプリント法を利
 用している。

【 0 0 8 6 】

以下、各工程について説明する。

20

【 0 0 8 7 】

< 配置工程 [1] >

本工程 (配置工程) では、図 1 (a) に示す通り、前述した本実施形態に係る光硬化性
 組成物 101 を基板 102 上に配置 (塗布) して塗布膜を形成する。

【 0 0 8 8 】

光硬化性組成物 101 を配置する対象である基板 102 は、被加工基板であり、通常、
 シリコンウエハが用いられる。基板 102 上には、被加工層 103 が形成されていてもよ
 い。基板 102 及び被加工層 103 の間にさらに他の層が形成されていてもよい。

【 0 0 8 9 】

ただし本発明において、基板 102 はシリコンウエハに限定されるものではない。基板
 102 は、アルミニウム、チタン - タングステン合金、アルミニウム - ケイ素合金、アル
 ミニウム - 銅 - ケイ素合金、酸化ケイ素、窒化ケイ素等の半導体デバイス用基板として知
 られているものの中からも任意に選択することができる。

30

【 0 0 9 0 】

被加工層 103 としては、後述する反転層をマスクとして容易に加工することができ、
 かつ、被加工層 103 の下地となる基板 102 あるいはその他の層を加工するにあたって
 耐性を有する層であれば特に限定されるものではない。被加工層 103 としては最表層に
 カーボン材料を形成すると良く、例えば、スピン・オン・カーボン、ダイヤモンドライク
 カーボン、グラファイトなどのカーボン系材料を使用することができる。

【 0 0 9 1 】

なお、使用される基板 102 (被加工基板) あるいは被加工層 103 の表面は、シラン
 カップリング処理、シラザン処理、有機薄膜の成膜、等の表面処理によって光硬化性組成
 物との密着性を向上されていてもよい。

40

【 0 0 9 2 】

本実施形態において、光硬化性組成物 101 を基板 102 あるいは被加工層 103 上に
 配置する方法としては、例えば、インクジェット法、ディップコート法、エアナイフコ
 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、スピンコート法、スリットスキャン法等を用いることができる。光ナノ
 インプリント法においては、インクジェット法を用いることが特に好ましい。なお、被形状
 転写層 (塗布膜) の膜厚は、使用する用途によっても異なるが、例えば、0.01 μm 以

50

上100.0 μ m以下である。

【0093】

<型接触工程[2]>

次に、図1(b)に示すように、前工程(配置工程)で形成された光硬化性組成物101からなる塗布膜にパターン形状を転写するための原型パターンを有するモールド104を接触させる(図1(b-1))。これにより、モールド104が表面に有する微細パターンの凹部に光硬化性組成物101からなる塗布膜(の一部)が充填されて、モールドの微細パターンに充填された塗布膜105となる(図1(b-2))。

【0094】

モールド104としては、次の工程(光照射工程)を考慮して光透過性の材料で構成されたモールド104を用いるとよい。モールド104を構成する材料の材質としては、具体的には、ガラス、石英、PMMA、ポリカーボネート樹脂等の光透明性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサン等の柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が好ましい。ただし、モールド104を構成する材料の材質として光透明性樹脂を使用する場合は、光硬化性組成物101に含まれる成分に溶解しない樹脂を選択する必要がある。熱膨張係数が小さくパターン歪みが小さいことから、モールド104を構成する材料の材質は、石英であることが特に好ましい。

【0095】

モールド104が表面に有する微細パターンは、4nm以上200nm以下のパターン高さ109を有することが好ましいが、本発明のパターンの形成方法を実施する上では、10nm以上40nm以下であることが好ましい。より好ましくは、10nm以上30nm以下のパターン高さであると良い。

【0096】

パターン高さが低いほど、離型工程においてモールドをレジストの光硬化膜から引き剥がす力、すなわち離型力が低く、また、離型に伴ってレジストパターンがひきちぎられてマスク側に残存する離型欠陥数が少ない。モールドを引き剥がす際の衝撃によるレジストパターンの弾性変形で隣接レジストパターン同士が接触し、レジストパターンの癒着あるいは破損する可能性があるが、パターン幅に対してパターン高さが2倍程度以下(アスペクト比2以下)であると、それらの不具合を回避できる可能性が高い。一方、パターン高さが低過ぎると、被加工基板の加工精度が低い。モールド104には、光硬化性組成物101とモールド104の表面との剥離性を向上させるために、光硬化性組成物101とモールド104との型接触工程である本工程の前に表面処理を行っていてもよい。表面処理の方法としては、モールド104の表面に離型剤を塗布して離型剤層を形成する方法が挙げられる。ここで、モールド104の表面に塗布する離型剤としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、炭化水素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。例えば、ダイキン工業(株)製のオプツール(登録商標)DSX等の市販の塗布型離型剤も好適に用いることができる。なお、離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用して用いてもよい。これらの中でも、フッ素系および炭化水素系の離型剤が特に好ましい。

【0097】

本工程(型接触工程)において、図1(b-1)に示すように、モールド104と光硬化性組成物101とを接触させる際に、光硬化性組成物101に加える圧力は特に限定はされない。該圧力は0MPa以上100MPa以下とするとよい。また、該圧力は0MPa以上50MPa以下であることが好ましく、0MPa以上30MPa以下であることがより好ましく、0MPa以上20MPa以下であることがさらに好ましい。

【0098】

また、本工程においてモールド104を光硬化性組成物101に接触させる時間は、特に限定はされない。該時間は0.1秒以上600秒以下とすると良い。また、該時間は0.1秒以上300秒以下であることが好ましく、0.1秒以上180秒以下であることが

10

20

30

40

50

より好ましく、0.1秒以上120秒以下であることが特に好ましい。

【0099】

本工程は、大気雰囲気下、減圧雰囲気下、不活性ガス雰囲気下のいずれの条件下でも行うことができるが、酸素や水分による硬化反応への影響を防ぐことができるため、減圧雰囲気や不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。不活性ガス雰囲気下で本工程を行う場合に使用することができる不活性ガスの具体例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、各種フロンガス等、あるいはこれらの混合ガスが挙げられる。大気雰囲気下を含めて特定のガスの雰囲気下で本工程を行う場合、好ましい圧力は、0.0001気圧以上10気圧以下である。

【0100】

型接触工程は、凝縮性ガスを含む雰囲気（以下、「凝縮性ガス雰囲気」と称する）下で行ってもよい。本明細書において凝縮性ガスとは、モールド104上に形成された微細パターンの凹部、およびモールドと基板との間に、塗布膜（の一部）106と一緒に雰囲気中のガスが充填されたとき、充填時に発生する毛細管圧力で凝縮して液化するガスのことを指す。なお凝縮性ガスは、型接触工程で光硬化性組成物101（被形状転写層）とモールド104とが接触する前（図1（b-1））は雰囲気中に気体として存在する。

【0101】

凝縮性ガス雰囲気下で型接触工程を行うと、微細パターンの凹部に充填されたガスが液化することで気泡が消滅するため、充填性が優れる。凝縮性ガスは、光硬化性組成物101中に溶解してもよい。

【0102】

凝縮性ガスの沸点は、型接触工程の雰囲気温度以下であれば限定はされないが、-10～23が好ましく、さらに好ましくは10～23である。この範囲であれば、充填性がさらに優れる。

【0103】

凝縮性ガスの型接触工程の雰囲気温度での蒸気圧は、型接触工程で押印するときのモールド圧力以下であれば制限はないが、0.1～0.4MPaが好ましい。この範囲であれば、充填性がさらに優れる。雰囲気温度での蒸気圧が0.4MPaより大きいと、気泡の消滅の効果を十分に得ることができない傾向がある。一方、雰囲気温度での蒸気圧が0.1MPaよりも小さいと、減圧が必要となり、装置が複雑になる傾向がある。

【0104】

型接触工程の雰囲気温度は、特に制限はないが、20～25が好ましい。

【0105】

凝縮性ガスとして、具体的には、トリクロロフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（CFC）、フルオロカーボン（FC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（ $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、HFC-245fa、PFP）等のハイドロフルオロカーボン（HFC）、ペンタフルオロエチルメチルエーテル（ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、HFE-245mc）等のハイドロフルオロエーテル（HFE）等のフロン類が挙げられる。

【0106】

これらのうち、型接触工程の雰囲気温度が20～25での充填性が優れるという観点から、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（23での蒸気圧0.14MPa、沸点15）、トリクロロフルオロメタン（23での蒸気圧0.1056MPa、沸点24）、およびペンタフルオロエチルメチルエーテルが好ましい。さらに、安全性が優れるという観点から、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンが特に好ましい。

【0107】

凝縮性ガスは、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。またこれら凝縮性ガスは、空気、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の非凝縮性ガスと混合して用いてもよい。凝縮性ガスと混合する非凝縮性ガスとしては、充填性の観点

10

20

30

40

50

から、ヘリウムが好ましい。ヘリウムはモールド104を透過することができる。そのため、型接触工程でモールド104上に形成された微細パターンの凹部に塗布膜(の一部)106と一緒に雰囲気中のガス(凝縮性ガスおよびヘリウム)が充填されたとき、凝縮性ガスが液化するとともにヘリウムはモールドを透過する。

【0108】

<光照射工程[3]>

次に、図1(c)に示すように、光硬化性組成物101のモールド104との接触部分に、モールド104を介して光を照射する。より詳細には、モールドの微細パターンに充填された塗布膜105に、モールド104を介して光を照射する(図1(c))。これにより、モールド104の微細パターンに充填された塗布膜105は、照射される光によ

10

【0109】

ここで、モールド104の微細パターンに充填された塗布膜105を構成する光硬化性組成物101に照射する光は、光硬化性組成物101の感度波長に応じて選択される。具体的には、150nm以上400nm以下の波長の紫外光や、X線、電子線等を適宜選択して使用することが好ましい。

【0110】

これらの中でも、光硬化性組成物101に照射する光(照射光106)は、紫外光が特に好ましい。これは、硬化助剤(光重合開始剤)として市販されているものは、紫外光に感度を有する化合物が多いからである。ここで紫外光を発する光源としては、例えば、高

20

【0111】

また、光照射は、基板上的全領域に断続的に複数回行ってよいし、全領域に連続照射してもよい。さらに、第一の照射過程で一部領域Aを照射し、第二の照射過程で領域Aとは異なる領域Bを照射してもよい。

30

【0112】

<離型工程[4]>

次に、パターン形状を有する硬化膜107とモールド104とを引き離す。本工程(離型工程)では、図1(d)に示すように、パターン形状を有する硬化膜107とモールド104とを引き離し、工程[3](光照射工程)において、モールド104上に形成された微細パターンの反転パターンとなるパターン形状を有する硬化膜107が自立した状態で得られる。なお、パターン形状を有する硬化膜107の凹凸パターンの凹部にも硬化膜が残存するが、この膜のことを残膜108と呼ぶこととする。

【0113】

なお、型接触工程を凝縮性ガス雰囲気下で行った場合、離型工程で硬化膜108とモールド104とを引き離す際に、硬化膜108とモールド104とが接触する界面の圧力が低下することに伴って凝縮性ガスが気化する。これにより、硬化膜108とモールド104とを引き離すために必要な力である離型力を低減させる効果を奏する傾向がある。

40

【0114】

パターン形状を有する硬化膜107とモールド104とを引き離す方法としては、引き離す際にパターン形状を有する硬化膜107の一部が物理的に破損しなければ特に限定されず、各種条件等も特に限定されない。例えば、基板102(被加工基板)を固定してモールド104を基板102から遠ざかるように移動させて剥離してもよい。もしくは、モールド104を固定して基板102をモールドから遠ざかるように移動させて剥離してもよい。あるいは、これらの両方を正反対の方向へ引っ張って剥離してもよい。

50

【0115】

以上の工程[1]～工程[4]を有する一連の工程（製造プロセス）によって、所望の凹凸パターン形状（モールド104の凹凸形状に因むパターン形状）を、所望の位置に有する硬化膜を得ることができる。

【0116】

本実施形態のパターン形状を有する膜の製造方法では、工程[1]～工程[4]からなる繰り返し単位（ショット）を、同一の被加工基板上で繰り返して複数回行うことができる。工程[1]～工程[4]からなる繰り返し単位（ショット）を複数回繰り返すことで、被加工基板の所望の位置に複数の所望の凹凸パターン形状（モールド104の凹凸形状に因むパターン形状）を有する硬化膜を得ることができる。

10

【0117】

本発明では、工程[1]～工程[4]を経て得られた、パターン形状を有する硬化膜107を利用して基板102（被加工基板）あるいは被加工層103を加工するために、以下に詳述する反転プロセスを実施する。

【0118】

<反転層形成工程[5]>

図2(e)に示すように、工程[4]を終えて形成されたパターン形状を有する硬化膜201上に、レジストパターンの凹部を埋め込むように反転層202を形成する。

【0119】

反転層202の材料としては、SiO₂、SiN等のシリコン系、シリコンを含有した有機材料系、TiO₂やAl₂O₃等の金属酸化膜系、一般的な金属材料等の中から選ぶことが出来る。

20

【0120】

例えばSiO₂による反転層202の形成方法としては、スピン・オン・グラス材料（SOG: Spin On Glass）によるスピン塗布や、TEOS（Tetra Ethyl Ortho Silicate）によるプラズマCVD成膜等が挙げられる。

【0121】

<反転層部分除去工程[6]>

前記工程[5]では、パターン形状を有する硬化膜201の凸部の上部にも反転層202が形成される（以下、このような反転層202の一部を「余剰反転層205」と称する）。この余剰反転層205を、図2(f)に示すように、パターン形状を有する硬化膜201の凸部が露出するまで除去する必要がある。

30

【0122】

余剰反転層205を除去するための具体的な方法としては、特に限定されるものではないが、従来公知の方法、例えば、ドライエッチングを用いることができる。ドライエッチングには、従来公知のドライエッチング装置を用いることができる。ドライエッチング時のソースガスとしては、反転層の元素組成によって適宜選択されるが、CF₄、CHF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₈、C₅F₈、C₄F₆、CCl₂F₂、CBrF₃等のフルオロカーボン系ガス、CCl₄、BCl₃、PCl₃、SF₆、Cl₂等のハロゲン系ガスを用いることができる。なお、これらのガスは混合して用いることもできる。

40

【0123】

<エッチング工程[7]>

前記レジストパターン凹部に埋め込まれた前記反転層202をマスクとし、前記パターン形状を有する硬化膜201を、前工程[6]によって露出した部分を起点としてエッチングする。この工程により、図2(g-1)に示すような反転層202の凹凸パターンが形成される。エッチングの具体的な方法としては、特に限定されるものではないが、従来公知の方法、例えば、ドライエッチングを用いることができる。ドライエッチングには、従来公知のドライエッチング装置を用いることができる。ドライエッチング時のソースガスとしては、レジスト層の元素組成によって適宜選択されるが、O₂、CO、CO₂等の酸素原子を含むガス、He、N₂、Ar等の不活性ガス、N₂、H₂、NH₃等のガスを

50

用いることができる。なお、これらのガスは混合して用いることもできる。

【0124】

さらに本発明においては、引き続き図2(g-2)に示すように、反転層202の凹凸パターンをエッチングマスクとして、被加工層203をエッチングし、パターン形状を有する被加工層206を得ることができる。この場合、前記のレジスト層のエッチングと同一条件で実施しても良いし、別の条件で実施しても良い。

【0125】

工程[1]～工程[7]を経て得られた、パターン形状を有する被加工層206を回折格子や偏光板などの光学部材(光学部材の一部材として用いる場合を含む)として利用し、光学部品を得ることもできる。このような場合、少なくとも、基板204と、この基板204の上にパターン形状を有する被加工層206と、を有する光学部品とすることができる。

10

【0126】

本実施形態のパターン形成方法によって得られる、パターン形状を有する被加工層206は、例えば半導体素子等の電子部品に含まれる層間絶縁膜用膜として利用することも可能である。また、半導体素子製造時におけるレジスト膜として利用することも可能である。ここでいう半導体素子とは、例えば、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM等が挙げられる。

【0127】

パターン形状を有する被加工層206を基板の加工マスクとして利用する場合、工程[7]であるエッチング工程にて表面が露出した基板の一部分(図2(g)における符号207の領域)に対して、エッチング又はイオン注入等を行う。なお、この際、パターン形状を有する被加工層206は、エッチングマスクとして機能する。これに加えて、電子部品を形成することにより、パターン形状を有する被加工層206のパターン形状に基づく回路構造を基板204上に形成することができる。これにより、半導体素子等で利用される回路基板を製造することができる。また、この回路基板と回路基板の回路制御機構などとを接続することにより、ディスプレイ、カメラ、医療装置などの電子機器を形成することもできる。

20

【実施例】

【0128】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

30

【0129】

(反転プロセスの実施条件)

図3を用いて、反転プロセスの実施条件を詳述する。

【0130】

(各層の材料)

基板304としてSi基板、

被加工層303としてダイヤモンドライクカーボン(DLC)、

反転層302としてスピン・オン・グラス(SOG, Honeywell製T-111)

40

【0131】

光硬化性組成物として実施例及び比較例にて後述する材料を用いた。

【0132】

(ドライエッチング速度測定用の光硬化性組成物の光硬化膜の作製)

密着層として厚さ60nmの密着促進層が形成されたシリコンウエハ上に、調製した光硬化性組成物を2 μ L滴下し、上から厚さ1mmの石英ガラスを被せ、25mm \times 25mmの領域を光硬化性組成物で充填させた。

【0133】

次に、石英ガラス上から、超高圧水銀ランプを備えたUV光源から出射された光を、後

50

述する干渉フィルタを通した上で石英ガラスを通して塗布膜に200秒照射した。光照射の際に使用した干渉フィルタはV P F - 2 5 C - 1 0 - 1 5 - 3 1 3 0 0 (シグマ光機製)であり、このとき照射光である紫外光の波長を 313 ± 5 nmの単一波長光とし、照度を $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ とした。

【0134】

光照射後、石英ガラスを剥がし、シリコンウエハ上に平均膜厚 $3.2 \mu\text{m}$ の光硬化性組成物の光硬化膜を得た。

【0135】

(各層のドライエッチング速度の測定)

ULVAC製高密度プラズマエッチング装置NE-550を用いて、エッチングガスとその流量を、 $\text{O}_2 / \text{Ar} = 5 \text{ sccm} / 15 \text{ sccm}$ として、DLC及びSOGの材料に対して500秒間ドライエッチングを行った。ドライエッチングによって減少した膜厚を測定することでドライエッチング速度(nm / s)を算出したところ、DLCは $1.9 \text{ nm} / \text{s}$ 、SOGは $0.21 \text{ nm} / \text{s}$ であった。

10

【0136】

後述する光硬化性組成物のドライエッチング速度は、非特許文献1を参照してOP値に比例するものとして算出した。具体的には、2.43のOP値を有する有機材料の上記のドライエッチング条件におけるドライエッチング速度が $4.0 \text{ nm} / \text{s}$ であったことから、各光硬化性組成物の(A)成分のOP値を2.43で除した値を $4.0 \text{ nm} / \text{s}$ に乗することでドライエッチング速度を推算した。

20

【0137】

なお、前述のような手順で作製した光硬化性組成物の光硬化膜をドライエッチングし、ドライエッチングによって減少した膜厚を測定することでドライエッチング速度(nm / s)を算出することもできる。

【0138】

(各層の厚さ)

パターン高さ、つまり反転層302の厚さを 30 nm 、残膜の厚さを 80 nm 、被加工層303の厚さを 100 nm とした。

【0139】

(実施例1)

(1)光硬化性組成物(a-1)の調製

下記に示される成分(A)、成分(B)を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例1の光硬化性組成物(a-1)を調製した。(A)成分のモル分率加重平均分子量は 212.24 である。

30

(1-1)成分(A):合計100重量部

<A-1>ネオペンチルグリコールジアクリレート(共栄社化学製、商品名:NP-A、分子量 212.24):100重量部

(1-2)成分(B):合計3重量部

<B-1>Lucirin(登録商標) TPO(BASF製):3重量部

【0140】

(2)光硬化性組成物(a-1)の粘度の測定

円錐平板方式回転型粘度計RE-85L(東機産業製)を用いて、25における光硬化性組成物(a-1)の粘度を測定したところ、 $5.33 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

40

【0141】

(3)光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

【0142】

得られた硬化膜を用いて図3の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0143】

50

(4) 光硬化性組成物(a-1)の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物(a-1)の(A)成分のOPは4.43であった。2.43のOP値を有する有機材料の左記のドライエッチング条件におけるドライエッチング速度が4.0 nm/sであることから、4.43のOP値を有する光硬化性組成物(a-1)のドライエッチング速度は7.29 nm/sと推定される。

【0144】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層80 nm及び被加工層100 nmを前記の条件でエッチングするための所要時間は67.7秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは14.2 nmと見積もられる。

10

【0145】

(実施例2)

(1) 光硬化性組成物(a-2)の調製

下記に示される成分(A)、成分(B)を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例2の光硬化性組成物(a-2)を調製した。(A)成分のモル分率加重平均分子量は210.25である。

(1-1) 成分(A)：合計100重量部

<A-1>ネオペンチルグリコールジアクリレート(共栄社化学製、商品名：NP-A、分子量212.24)：50重量部

<A-2>イソボルニルアクリレート(共栄社化学製、商品名：IB-XA、分子量208.3)：50重量部

20

(1-2) 成分(B)：合計3重量部

<B-1>Lucirin(登録商標) TPO(BASF製)：3重量部

【0146】

(2) 光硬化性組成物(a-2)の粘度の測定

実施例1と同様に光硬化性組成物(a-2)の粘度を測定したところ、6.34 mPa・sであった。

【0147】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

30

【0148】

得られた硬化膜を用いて図3の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0149】

(4) 光硬化性組成物(a-2)の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物(a-2)の(A)成分のOPは3.80であった。実施例1と同様の算出方法で、光硬化性組成物(a-2)のドライエッチング速度は6.26 nm/sと推定される。

【0150】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層80 nm及び被加工層100 nmを前記の条件でエッチングするための所要時間は70.2秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは14.7 nmと見積もられる。

40

【0151】

(実施例3)

(1) 光硬化性組成物(a-3)の調製

下記に示される成分(A)、成分(B)を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例3の光硬化性組成物(a-3)を調製した。(A)成分のモル分率加重平均分子量は226.27である。

(1-1) 成分(A)：合計100重量部

50

< A - 3 > 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (大阪有機化学工業製、商品名 :
ビスコート # 230、分子量 226.27) : 100 重量部

(1 - 2) 成分 (B) : 合計 3 重量部

< B - 1 > Lucirin (登録商標) TPO (BASF 製) : 3 重量部

【0152】

(2) 光硬化性組成物 (a - 3) の粘度の測定

実施例 1 と同様に光硬化性組成物 (a - 3) の粘度を測定したところ、5.91 mPa · s であった。

【0153】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

10

【0154】

得られた硬化膜を用いて図 3 の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0155】

(4) 光硬化性組成物 (a - 3) の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物 (a - 3) の (A) 成分の OP は 4.25 であった。実施例 1 と同様の算出方法で、光硬化性組成物 (a - 3) のドライエッチング速度は 7.00 nm / s と推定される。

【0156】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層 80 nm 及び被加工層 100 nm を前記の条件でエッチングするための所要時間は 68.4 秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは 14.4 nm と見積もられる。

20

【0157】

(実施例 4)

(1) 光硬化性組成物 (a - 4) の調製

下記に示される成分 (A)、成分 (B) を配合し、これを 0.2 μm の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 4 の光硬化性組成物 (a - 4) を調製した。(A) 成分のモル分率加重平均分子量は 282.38 である。

30

(1 - 1) 成分 (A) : 合計 100 重量部

< A - 4 > 1, 10 - デカンジオールジアクリレート (新中村化学工業製、商品名 : A - DOD - N、分子量 282.38) : 100 重量部

(1 - 2) 成分 (B) : 合計 3 重量部

< B - 1 > Lucirin (登録商標) TPO (BASF 製) : 3 重量部

【0158】

(2) 光硬化性組成物 (a - 4) の粘度の測定

実施例 1 と同様に光硬化性組成物 (a - 4) の粘度を測定したところ、9.22 mPa · s であった。

【0159】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

40

【0160】

得られた硬化膜を用いて図 3 の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0161】

(4) 光硬化性組成物 (a - 4) の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物 (a - 4) の (A) 成分の OP は 3.83 であった。実施例 1 と同様の算出方法で、光硬化性組成物 (a - 4) のドライエッチング速度は 6.30 nm / s と推定される。

50

【 0 1 6 2 】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層 80 nm 及び被加工層 100 nm を前記の条件でエッチングするための所要時間は 70.1 秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは 14.7 nm と見積もられる。

【 0 1 6 3 】

(実施例 5)

(1) 光硬化性組成物 (a - 5) の調製

下記に示される成分 (A)、成分 (B) を配合し、これを 0.2 μm の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 5 の光硬化性組成物 (a - 5) を調製した。(A) 成分のモル分率加重平均分子量は 296.32 である。

(1 - 1) 成分 (A) : 合計 100 重量部

< A - 5 > トリメチロールプロパントリアクリレート (アルドリッチ製、分子量 296.32) : 100 重量部

(1 - 2) 成分 (B) : 合計 3 重量部

< B - 1 > Lucirin (登録商標) TPO (BASF 製) : 3 重量部

【 0 1 6 4 】

(2) 光硬化性組成物 (a - 5) の粘度の測定

実施例 1 と同様に光硬化性組成物 (a - 5) の粘度を測定したところ、84.7 mPa · s であった。

【 0 1 6 5 】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

【 0 1 6 6 】

得られた硬化膜を用いて図 3 の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【 0 1 6 7 】

(4) 光硬化性組成物 (a - 5) の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物 (a - 5) の (A) 成分の OP は 4.56 であった。実施例 1 と同様の算出方法で、光硬化性組成物 (a - 5) のドライエッチング速度は 7.51 nm / s と推定される。

【 0 1 6 8 】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層 80 nm 及び被加工層 100 nm を前記の条件でエッチングするための所要時間は 67.3 秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは 14.1 nm と見積もられる。

【 0 1 6 9 】

(比較例 1)

(1) 光硬化性組成物 (b - 1) の調製

下記に示される成分 (A)、成分 (B) を配合し、これを 0.2 μm の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例 1 の光硬化性組成物 (b - 1) を調製した。(A) 成分のモル分率加重平均分子量は 211.24 である。

(1 - 1) 成分 (A) : 合計 100 重量部

< A - 1 > ネオペンチルグリコールジアクリレート (共栄社化学製、商品名 : NP - A、分子量 212.24) : 25 重量部

< A - 2 > イソボルニルアクリレート (共栄社化学製、商品名 : IB - XA、分子量 208.3) : 75 重量部

(1 - 2) 成分 (B) : 合計 3 重量部

< B - 1 > Lucirin (登録商標) TPO (BASF 製) : 3 重量部

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

50

(2) 光硬化性組成物 (b-1) の粘度の測定

実施例 1 と同様に光硬化性組成物 (b-1) の粘度を測定したところ、 $6.91 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0171】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

【0172】

得られた硬化膜を用いて図 3 の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0173】

(4) 光硬化性組成物 (b-1) の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物 (b-1) の (A) 成分の OP は 3.49 であった。実施例 1 と同様の算出方法で、光硬化性組成物 (b-1) のドライエッチング速度は 5.74 nm/s と推定される。

【0174】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層 80 nm 及び被加工層 100 nm を前記の条件でエッチングするための所要時間は 71.8 秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは 15.1 nm と見積もられる。

【0175】

(比較例 2)

(1) 光硬化性組成物 (b-2) の調製

下記に示される成分 (A)、成分 (B) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例 2 の光硬化性組成物 (b-2) を調製した。(A) 成分のモル分率加重平均分子量は 222.92 である。

(1-1) 成分 (A) : 合計 100 重量部

< A-2 > イソボルニルアクリレート (共栄社化学製、商品名: IB-XA、分子量 208.3) : 75 重量部

< A-4 > 1, 10-デカンジオールジアクリレート (新中村化学工業製、商品名: A-DOD-N、分子量 282.38) : 25 重量部

(1-2) 成分 (B) : 合計 3 重量部

< B-1 > Lucirin (登録商標) TPO (BASF 製) : 3 重量部

【0176】

(2) 光硬化性組成物 (b-2) の粘度の測定

実施例 1 と同様に光硬化性組成物 (b-2) の粘度を測定したところ、 $7.83 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0177】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

【0178】

得られた硬化膜を用いて図 3 の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0179】

(4) 光硬化性組成物 (b-2) の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物 (b-2) の (A) 成分の OP は 3.31 であった。実施例 1 と同様の算出方法で、光硬化性組成物 (b-2) のドライエッチング速度は 5.45 nm/s と推定される。

【0180】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層 80 nm 及び被加工層 100 nm を前記の条件でエッチングするため

10

20

30

40

50

の所要時間は72.8秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは15.3nmと見積もられる。

【0181】

(比較例3)

(1)光硬化性組成物(b-3)の調製

下記に示される成分(A)、成分(B)を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例3の光硬化性組成物(b-3)を調製した。(A)成分のモル分率加重平均分子量は206.04である。

(1-1)成分(A):合計100重量部

<A-4>1,10-デカンジオールジアクリレート(新中村化学工業製、商品名:A-DOD-N、分子量282.38):50重量部

<A-6>ベンジルアクリレート(大阪有機化学工業製、商品名:V#160、分子量162.19):50重量部

(1-2)成分(B):合計3重量部

<B-1>Lucirin(登録商標) TPO(BASF製):3重量部

【0182】

(2)光硬化性組成物(b-3)の粘度の測定

実施例1と同様に光硬化性組成物(b-3)の粘度を測定したところ、3.84mPa・sであった。

【0183】

(3)光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

【0184】

得られた硬化膜を用いて図3の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【0185】

(4)光硬化性組成物(b-3)の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物(b-3)の(A)成分のOPは3.15であった。実施例1と同様の算出方法で、光硬化性組成物(b-3)のドライエッチング速度は5.19nm/sと推定される。

【0186】

(5)反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層80nm及び被加工層100nmを前記の条件でエッチングするための所要時間は73.8秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは15.5nmと見積もられる。

【0187】

(比較例4)

(1)光硬化性組成物(b-4)の調製

下記に示される成分(A)、成分(B)を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例4の光硬化性組成物(b-4)を調製した。(A)成分のモル分率加重平均分子量は161.79である。

(1-1)成分(A):合計100重量部

<A-7>エチレングリコールジアクリレート(アルドリッチ製、分子量170.16):48重量部

<A-7>シクロヘキシルアクリレート(大阪有機化学工業製、商品名:V#155、分子量154.21):48重量部

(1-2)成分(B):合計3重量部

<B-1>Lucirin(登録商標) TPO(BASF製):3重量部

【0188】

(2)光硬化性組成物(b-4)の粘度の測定

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に光硬化性組成物 (b - 4) の粘度を測定したところ、 2 . 7 3 m P a · s であった。

【 0 1 8 9 】

(3) 光硬化膜の作成

上記した光硬化膜の作成手順に従い、光硬化膜を形成した。

【 0 1 9 0 】

得られた硬化膜を用いて図 3 の反転プロセスを行う場合のドライエッチング速度、および反転層のエッチング厚さを以下のように見積った。

【 0 1 9 1 】

(4) 光硬化性組成物 (b - 4) の硬化膜のドライエッチング速度

光硬化性組成物 (b - 4) の (A) 成分の O P は 4 . 4 9 であった。実施例 1 と同様の算出方法で、光硬化性組成物 (b - 4) のドライエッチング速度は 7 . 3 9 n m / s と推定される。

【 0 1 9 2 】

(5) 反転層エッチング厚さ

光硬化性組成物層 8 0 n m 及び被加工層 1 0 0 n m を前記の条件でエッチングするための所要時間は 6 7 . 5 秒と見積もられる。前記の所要時間でエッチングされる反転層の厚さは 1 4 . 2 n m と見積もられる。

【 0 1 9 3 】

(実施例及び比較例で作成した硬化膜の反転プロセスへの適用性の評価)

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3 で得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 1 9 4 】

【表 1】

	組成物名	モル分率加重平均分子量	OP	粘度 (mPa·s)	反転層エッチング厚さ (nm)	エッチング性能評価	揮発性評価
実施例1	(a-1)	212.24	4.43	5.33	14.2	○	○
実施例2	(a-2)	210.25	3.80	6.34	14.7	○	○
実施例3	(a-3)	226.27	4.25	5.91	14.4	○	○
実施例4	(a-4)	282.38	3.83	9.22	14.7	○	○
実施例5	(a-5)	296.32	4.56	84.7	14.1	○	○
比較例1	(b-1)	211.24	3.49	6.91	15.1	×	○
比較例2	(b-2)	282.38	3.31	7.83	15.3	×	○
比較例3	(b-3)	206.04	3.15	3.84	15.5	×	○
比較例4	(b-4)	161.79	4.49	2.73	14.2	○	×

【 0 1 9 5 】

表 1 において、エッチング性能評価の欄は、上述のエッチングが完了するまでに反転層がエッチングされる厚さが 1 5 n m 以下と見積もられるものを ○ とし、 1 5 n m を超えるものを × とした。

【 0 1 9 6 】

また、揮発性評価の欄は、実質的に揮発が生じないことで光硬化性組成物としての性能低下が生じないモル分率加重平均分子量 2 0 0 以上の組成物を ○ とし、これよりも小さい組成物を × とした。

【 0 1 9 7 】

表 1 に示したように、実施例 1 ~ 5 で作成した硬化膜を用いて上記の反転プロセスを行う場合、反転層がエッチングされる厚さは、本実施形態における反転層厚さ 3 0 n m の半分である 1 5 n m を下回っていた。これに対し、比較例 1 ~ 3 で作成した硬化膜は、反転

10

20

30

40

50

層がエッチングされる厚さは、15 nmを超えるものであった。

【0198】

一般的に、エッチング完了時にエッチングマスクが半分以上の厚みが残存していることが望ましいとされるため、本実施例1～5の光硬化性組成物を使用すれば十分な加工精度を得ることができ、比較例1～3の光硬化性組成物では十分な加工精度を得ることはできない。

【0199】

また、実施例1～5および比較例1～3については、モル分率加重平均分子量が200を超えるものであり、光硬化性組成物を被加工基板上に配置した際の揮発がほとんど生じない。

10

【0200】

これに対して、モル分率加重平均分子量が200より小さい比較例4については、分子量が200以下の低分子化合物の揮発が生じ、光硬化膜の厚さが所望の値よりも薄い場合が生じる。

【0201】

つまり、本実施形態の方法を用いることで、凹凸パターンの高さが30 nm以下のモールドを用いる光ナノインプリント技術であっても、十分な加工精度を得ることができるようになることが示された。

【符号の説明】

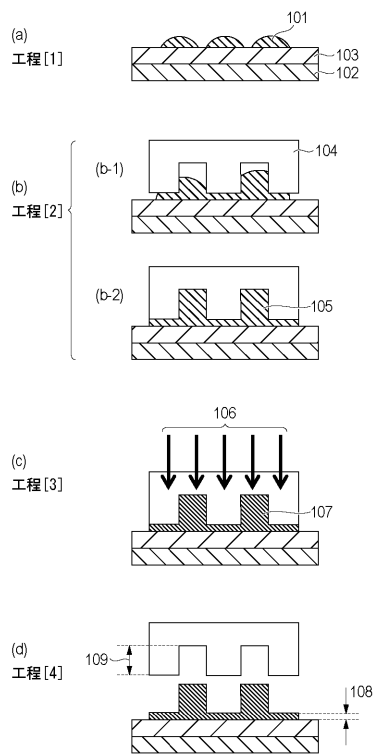
【0202】

20

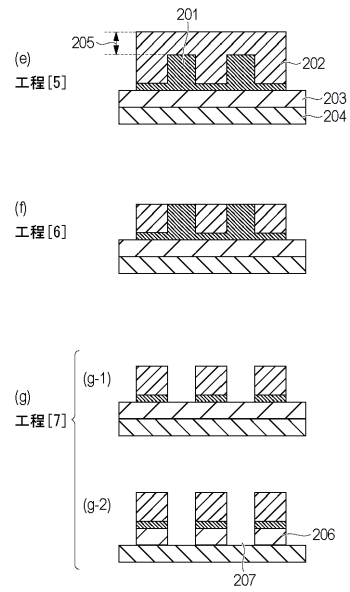
- 101 光硬化性組成物
- 102 基板
- 103 被加工層
- 104 モールド
- 105 塗布膜
- 106 照射光
- 107 パターン形状を有する硬化膜
- 108 残膜
- 201 パターン形状を有する硬化膜
- 202 反転層
- 203 被加工層
- 204 基板
- 205 余剰反転層
- 206 パターン形状を有する被加工層
- 207 露出部分
- 301 パターン形状を有する硬化膜
- 302 反転層
- 303 被加工層
- 304 基板

30

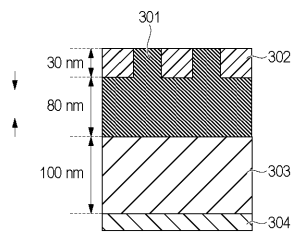
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 米澤 詩織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 大谷 智教
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 坂本 和美
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 佐野 浩樹

- (56)参考文献 特表2006-524919(JP,A)
特開2013-093552(JP,A)
特開2007-186570(JP,A)
特開2013-130751(JP,A)
国際公開第2011/132616(WO,A1)
特開平05-188355(JP,A)
特開2011-153187(JP,A)
特開2013-232452(JP,A)
特開2015-026740(JP,A)
特開2012-164785(JP,A)
特表2014-509780(JP,A)
東京化成工業株式会社, "Ethylene Glycol Dimethacrylate", [online], [平成31年1月30日検索], インターネット<URL: <https://www.tcichemicals.com/eshop/ja/jp/commodity/E0102/>>
共栄社化学株式会社, "ライトエステル", [online], [平成31年1月30日検索], インターネット<URL: <https://www.kyoeisha.co.jp/product/kinou/lightester.php>>
東京化成工業株式会社, "Benzyl Methacrylate", [online], [平成31年1月30日検索], インターネット<URL: <https://www.tcichemicals.com/eshop/ja/jp/commodity/M0279/>>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C33/00 - 33/76、39/26 - 39/36、
41/38 - 41/44、43/36 - 43/42、
43/50、45/26 - 45/44、
45/64 - 45/68、45/73、
49/48 - 49/56、49/70、
51/30 - 51/40、51/44、
53/00 - 53/84、57/00 - 59/18、
B81B 1/00 - 7/04、
B81C 1/00 - 99/00、
B82Y 5/00 - 99/00、
H01L21/027、21/30