

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6623300号  
(P6623300)

(45) 発行日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(24) 登録日 令和1年11月29日(2019.11.29)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/027 (2006.01) HO 1 L 21/30 5 O 2 D  
 CO 8 F 2/48 (2006.01) CO 8 F 2/48  
 CO 8 F 220/20 (2006.01) CO 8 F 220/20

請求項の数 20 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2018-531858 (P2018-531858)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成29年7月27日 (2017.7.27)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/027197		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02018/025739	(74) 代理人	110000109
(87) 国際公開日	平成30年2月8日 (2018.2.8)		特許業務法人特許事務所サイクス
審査請求日	平成30年12月18日 (2018.12.18)	(72) 発明者	後藤 雄一郎
(31) 優先権主張番号	特願2016-151554 (P2016-151554)		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
(32) 優先日	平成28年8月1日 (2016.8.1)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	審査官	植木 隆和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インプリント用硬化性組成物、硬化物、パターン形成方法およびリソグラフィー方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単官能重合性化合物と、2官能重合性化合物と、光重合開始剤とを含むインプリント用硬化性組成物であって、

前記単官能重合性化合物の含有量は、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の5～30質量%であり、

前記2官能重合性化合物の含有量は、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の70質量%以上であり、

前記2官能重合性化合物の少なくとも1種が、2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物であり、かつ、

脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の含有量が、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の30質量%以下であり、

前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の40質量%以上が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含む2官能重合性化合物である、インプリント用硬化性組成物。

【請求項2】

単官能重合性化合物と、2官能重合性化合物と、光重合開始剤とを含むインプリント用硬化性組成物であって、

前記単官能重合性化合物の含有量は、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合

性化合物の 5 ~ 30 質量%であり、  
 前記 2 官能重合性化合物の含有量は、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の 70 質量%以上であり、  
 前記 2 官能重合性化合物の少なくとも 1 種が、エチレン性不飽和結合を含む重合性基を 2 つ含み、前記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が 6 以下である 2 官能重合性化合物であり、かつ、  
 脂環構造および芳香環構造を含まず、2 つの重合性基を連結する原子の数が 3 以上である 2 官能重合性化合物の含有量が、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の 30 質量%以下であり、  
前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の 40 質量%以上が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含む 2 官能重合性化合物である、インプリント用硬化性組成物。

10

## 【請求項 3】

前記 2 官能重合性化合物に含まれる重合性基が、それぞれ独立に、(メタ)アクリロイルオキシ基である、請求項 1 または 2 に記載のインプリント用硬化性組成物。

## 【請求項 4】

前記 2 つの重合性基を連結する原子の数が 2 以下である 2 官能重合性化合物およびエチレン性不飽和結合を含む重合性基を 2 つ含み、前記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が 6 以下である 2 官能重合性化合物の 101325 Pa における沸点が 230 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

20

## 【請求項 5】

前記脂環構造および芳香環構造を含まず、2 つの重合性基を連結する原子の数が 3 以上である 2 官能重合性化合物の含有量が、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の 15 質量%以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

## 【請求項 6】

前記脂環構造および芳香環構造を含まず、2 つの重合性基を連結する原子の数が 3 以上である 2 官能重合性化合物の 25 における粘度が、50 mPa · s 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

## 【請求項 7】

前記脂環構造および芳香環構造を含まず、2 つの重合性基を連結する原子の数が 3 以上である 2 官能重合性化合物が、(メタ)アクリレートである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

30

## 【請求項 8】

前記 2 つの重合性基を連結する原子の数が 2 以下である 2 官能重合性化合物およびエチレン性不飽和結合を含む重合性基を 2 つ含み、前記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が 6 以下である 2 官能重合性化合物の合計量が、前記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の含有量の 1 ~ 80 質量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

## 【請求項 9】

前記単官能重合性化合物が、(メタ)アクリレートである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

40

## 【請求項 10】

前記インプリント用硬化性組成物の大西パラメータが 4.0 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

## 【請求項 11】

前記インプリント用硬化性組成物の 23 における粘度が 8 mPa · s 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のインプリント用硬化性組成物。

## 【請求項 12】

前記単官能重合性化合物の少なくとも 1 種が、

50

アルキル鎖およびアルケニル鎖の少なくとも一方と脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方とを含み、かつ、合計炭素数が8以上である基、炭素数4以上のアルキル鎖を含む基、ならびに炭素数4以上のアルケニル鎖を含む基からなる群から選択される基の少なくとも1種を含む、

請求項1～1 1のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項1 3】

前記アルキル鎖およびアルケニル鎖が、それぞれ独立に、直鎖状または分岐状である、請求項1 2に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項1 4】

前記インプリント用硬化性組成物に含まれる、全重合性化合物のうち、3官能以上の重合性化合物の含有量が3質量%以下である、請求項1～1 3のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項1 5】

さらに、離型剤を含む、請求項1～1 4のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項1 6】

請求項1～1 5のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項1 7】

前記硬化物が、シリコン基板の上に設けられている、請求項1 6に記載の硬化物。

【請求項1 8】

請求項1～1 5のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物を、基板上またはモールド上に適用し、前記インプリント用硬化性組成物を、前記モールドと前記基板で挟んだ状態で照射することを含むパターン形成方法。

【請求項1 9】

前記パターンのサイズが20nm以下である、請求項1 8に記載のパターン形成方法。

【請求項2 0】

請求項1 8または1 9に記載のパターン形成方法で得られたパターンをマスクとしてエッチングを行う、リソグラフィー方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、インプリント用硬化性組成物に関する。また、上記インプリント用硬化性組成物を用いた、硬化物、パターン形成方法およびリソグラフィー方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

インプリント法とは、パターンが形成された金型（一般的にモールド、スタンプと呼ばれる）を押し当てることにより、材料に微細パターンを転写する技術である。インプリント法を用いることで簡易に精密な微細パターンの作製が可能なることから、近年さまざまな分野での応用が期待されている。特に、ナノオーダーレベルの微細パターンを形成するナノインプリント技術が注目されている。

インプリント法としては、その転写方法から熱インプリント法、光インプリント法と呼ばれる方法が提案されている。熱インプリント法では、ガラス転移温度（以下、「T<sub>g</sub>」ということがある）以上に加熱した熱可塑性樹脂にモールドをプレスし、冷却後にモールドを離型することにより微細パターンを形成する。この方法は多様な材料を選択できるが、プレス時に高圧を要すること、熱収縮等により微細なパターン形成が困難であるといった問題点も有する。

【0 0 0 3】

一方、光インプリント法では、インプリント用硬化性組成物にモールドを押し当てた状

10

20

30

40

50

態で光硬化させた後、モールドを離型する。未硬化物へのインプリントのため、高圧、高温加熱の必要はなく、簡易に微細なパターンを形成することが可能である。

光インプリント法では、基板（必要に応じて密着処理を行う）上にインプリント用硬化性組成物を塗布後、石英等の光透過性素材で作製されたモールドを押し当てる。モールドを押し当てた状態で光照射によりインプリント用硬化性組成物を硬化し、その後モールドを離型することで目的のパターンが転写された硬化物が作製される。

基板上にインプリント用硬化性組成物を適用する方法としては、スピコート法やインクジェット法が挙げられる。特にインクジェット法は、インプリント用硬化性組成物のロスが少ないといった観点から、近年注目される適用方法である。

#### 【0004】

また、転写したインプリントパターンをマスクとして微細加工を行う方法はナノインプリントリソグラフィ（NIL）と呼ばれ、現行のArF液浸プロセスに代わる次世代リソグラフィ技術として開発が進められている。そのため、NILに用いられるインプリント用硬化性組成物は、極端紫外線（EUV）レジストと同様、20nm以下の超微細パターンが解像可能であり、かつ加工対象を微細加工する際のマスクとして高いエッチング耐性が必要となる。加えて、量産時にはスループット（生産性）も重視されるため、パターン充填性（充填時間短縮）およびモールドとの離型性（離型時間短縮）といったナノインプリント適性も求められる。

#### 【0005】

エッチング耐性、充填性および離型性が優れたインプリント用硬化性組成物を開示するものとしては、特許文献1～6が知られている。特許文献1～3では、エッチング耐性の高いアクリレートモノマーとしてフェニルエチレングリコールジアクリレートが用いられている。また、特許文献4では、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含む多官能アクリレートが用いられている。さらに、特許文献5および6ではエッチング耐性を向上させるため、シリコンを含んだアクリレートモノマーが用いられている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開2015-179807号公報

【特許文献2】特開2016-29138号公報

【特許文献3】特開2016-30829号公報

【特許文献4】特開2013-189537号公報

【特許文献5】特開2011-251508号公報

【特許文献6】特開2015-130535号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

しかしながら、本発明者が上記文献を詳細に検討したところ、上記文献に記載のインプリント用硬化性組成物を用い、20nm以下の微細パターンのインプリントリソグラフィを行った場合、加工対象への微細加工を実施することは困難であることが分かった。具体的には、20nm以下の微細パターンを作製した場合の解像性、インプリント用硬化性組成物のモールドへの充填性およびモールドからの離型性が劣ることが分かった。本発明の課題は、上記問題点を解決することを目的とするものであって、上記解像性、充填性および離型性に優れたインプリント用硬化性組成物、ならびに、上記インプリント用硬化性組成物を用いた、硬化物、パターン形成方法およびリソグラフィ方法を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

かかる状況のもと、本発明者が検討を行った結果、全重合性化合物中の単官能重合性化合物の含有量を一定量とし、2官能重合性化合物の2つの重合性基を連結する原子の数を

10

20

30

40

50

制御することで上記課題を解決できることがわかった。

具体的には、下記手段< 1 >または< 2 >、好ましくは、< 3 > ~ < 21 >により、上記課題は解決された。

< 1 > 単官能重合性化合物と、2官能重合性化合物と、光重合開始剤とを含むインプリント用硬化性組成物であって、上記単官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の5 ~ 30質量%であり、上記2官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の70質量%以上であり、上記2官能重合性化合物の少なくとも1種が、2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物であり、かつ、脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の含有量が、  
10  
上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の30質量%以下である、インプリント用硬化性組成物。

< 2 > 単官能重合性化合物と、2官能重合性化合物と、光重合開始剤とを含むインプリント用硬化性組成物であって、上記単官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の5 ~ 30質量%であり、上記2官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の70質量%以上であり、上記2官能重合性化合物の少なくとも1種が、エチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同土を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物であり、かつ、脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の含有量が、  
20  
上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の30質量%以下である、インプリント用硬化性組成物。

< 3 > 上記2官能重合性化合物に含まれる重合性基が、それぞれ独立に、(メタ)アクリロイルオキシ基である、< 1 >または< 2 >に記載のインプリント用硬化性組成物。

< 4 > 上記2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物およびエチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同土を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物の101325Paにおける沸点が230以上である、< 1 > ~ < 3 >のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 5 > 上記脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の含有量が、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる  
30  
全重合性化合物の15質量%以下である、< 1 > ~ < 4 >のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 6 > 上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の40質量%以上が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含む2官能重合性化合物である、< 1 > ~ < 5 >のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 7 > 上記脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の25における粘度が、50mPa・s以下である、< 1 > ~ < 6 >のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 8 > 上記脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物が、(メタ)アクリレートである、< 1 > ~ < 7 >のい  
40  
づれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 9 > 上記2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物およびエチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同土を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物の合計量が、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の含有量の1 ~ 80質量%である、< 1 > ~ < 8 >のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 10 > 上記単官能重合性化合物が、(メタ)アクリレートである、< 1 > ~ < 9 >のい  
づれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 11 > 上記インプリント用硬化性組成物の大西パラメータが4.0以下である、< 1 > ~ < 10 >のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。  
50

< 1 2 > 上記インプリント用硬化性組成物の 2 3 における粘度が  $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である、< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 1 3 > 上記単官能重合性化合物の少なくとも 1 種が、アルキル鎖およびアルケニル鎖の少なくとも一方と脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方とを含み、かつ、合計炭素数が 8 以上である基、炭素数 4 以上のアルキル鎖を含む基、ならびに炭素数 4 以上のアルケニル鎖を含む基からなる群から選択される基の少なくとも 1 種を含む、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 1 4 > 上記アルキル鎖およびアルケニル鎖が、それぞれ独立に、直鎖状または分岐状である、< 1 3 > に記載のインプリント用硬化性組成物。

< 1 5 > 上記インプリント用硬化性組成物に含まれる、全重合性化合物のうち、3 官能以上の重合性化合物の含有量が 3 質量% 以下である、< 1 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 1 6 > さらに、離型剤を含む、< 1 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載のインプリント用硬化性組成物。

< 1 7 > < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載のインプリント用硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

< 1 8 > 上記硬化物が、シリコン基板の上に設けられている、< 1 7 > に記載の硬化物。

< 1 9 > < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載のインプリント用硬化性組成物を、基板上またはモールド上に適用し、上記インプリント用硬化性組成物を、上記モールドと上記基板で挟んだ状態で光照射することを含むパターン形成方法。

< 2 0 > 上記パターンのサイズが  $20 \text{ nm}$  以下である、< 1 9 > に記載のパターン形成方法。

< 2 1 > < 1 9 > または < 2 0 > に記載のパターン形成方法で得られたパターンをマスクとしてエッチングを行う、リソグラフィ方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明により、 $20 \text{ nm}$  以下の微細パターンを作製した場合の解像性、インプリント用硬化性組成物のモールドへの充填性およびモールドからの離型性に優れたインプリント用硬化性組成物、ならびに、上記インプリント用硬化性組成物を用いた、硬化物、パターン形成方法、およびリソグラフィ方法を提供可能となった。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において「~」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。

本明細書において、「(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。「(メタ)アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシおよびメタクリロイルオキシを表す。

本明細書において、「インプリント」は、好ましくは、 $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ mm}$  のサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、およそ  $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$  のサイズ(ナノインプリント)のパターン転写をいう。

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。

本明細書において、「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。放射線には、例えばマイクロ波、電子線、極端紫外線(EUV)、X線が含まれる。また  $248 \text{ nm}$  エキシマレーザー、 $193 \text{ nm}$  エキシマレーザー、 $172 \text{ nm}$  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

10

20

30

40

50

。これらの光は、光学フィルタ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。

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

本発明における沸点測定時の気圧は、特に述べない限り、101325 Pa（1気圧）とする。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC測定）に従い、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000またはTSKgel Super HZ2000（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、THF（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、検出は特に述べない限り、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

10

#### 【0011】

本発明のインプリント用硬化性組成物は、単官能重合性化合物と、2官能重合性化合物と、光重合開始剤とを含むインプリント用硬化性組成物であって、上記単官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の5～30質量%であり、上記2官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の70質量%以上であり、上記2官能重合性化合物の少なくとも1種が、2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物であり、かつ、脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の含有量が、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の30質量%以下であることを特徴とする。

20

また、本発明のインプリント用硬化性組成物は、単官能重合性化合物と、2官能重合性化合物と、光重合開始剤とを含むインプリント用硬化性組成物であって、上記単官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の5～30質量%であり、上記2官能重合性化合物の含有量は、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の70質量%以上であり、上記2官能重合性化合物の少なくとも1種が、エチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物であり、かつ、脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物の含有量が、上記インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の30質量%以下であることを特徴とする。

30

本発明では、全重合性化合物中の単官能重合性化合物の含有量を一定量とし、2官能重合性化合物の2つの重合性基（あるいは重合性基を構成するエチレン性不飽和結合）を連結する原子の数を制御することで、インプリント用硬化性組成物のモールドへの充填性およびモールドからの離型性を確保しつつ、20nm以下の微細構造をパターン倒れなどの欠陥を発生させることなく転写することができることを見出したものである。

40

さらに、本発明では、粘度が低く、エッチング耐性に優れ、揮発しにくいインプリント用硬化性組成物が得られる。

以下、本発明の詳細について、説明する。

#### 【0012】

<単官能重合性化合物>

本発明で用いる単官能重合性化合物の種類は、本発明の趣旨を逸脱しない限り特に限定されるものではない。本発明で用いる単官能重合性化合物は、可塑構造を有することが好

50

ましい。本発明では単官能重合性化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

本発明で用いる単官能重合性化合物の分子量は、1000以下であることが好ましく、800以下であることがより好ましい。分子量の下限値については、特に限定されるものではないが、例えば、100以上とすることができる。

本発明で用いる単官能重合性化合物の101325Paにおける沸点は、85以上であることが好ましく、90以上であることがより好ましい。沸点の上限値については、特に限定されるものではないが、例えば、400以下とすることができる。

本発明で用いる単官能重合性化合物は、25で液体であることが好ましい。25で液体の化合物を用いることにより、インプリント用硬化性組成物について、溶剤を実質的に含まない構成とすることができる。ここで、溶剤を実質的に含まないとは、例えば、本発明のインプリント用硬化性組成物における溶剤の含有量が3質量%以下であることをいい、さらには1質量%であることをいい、特に0.5質量%以下であることをいう。

本発明で用いる単官能重合性化合物が有する重合性基の種類は特に限定されるものではないが、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基等が例示され、エチレン性不飽和結合含有基が好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、(メタ)アクリル基を含む基、ビニル基、ビニルエーテル基等が例示され、(メタ)アクリル基を含む基がより好ましく、アクリル基を含む基がより好ましい。また、(メタ)アクリル基を含む基は、(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましい。すなわち、本発明では、単官能重合性化合物が、(メタ)アクリレートであることが好ましい。

本発明で用いる単官能重合性化合物を構成する原子の種類は特に限定されるものではないが、炭素原子、酸素原子、水素原子、ケイ素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子、水素原子、およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがさらに好ましい。

本発明で用いる単官能重合性化合物の大西パラメータは、4.0以下であることが好ましく、3.8以下であることがより好ましい。上記大西パラメータの下限値は特に限定されるものではないが、例えば、2.2以上とすることができる。

#### 【0013】

本発明で用いる単官能重合性化合物は、可塑構造を有することが好ましい。例えば、本発明で用いる単官能重合性化合物は、その少なくとも1種が、以下の(1)~(3)からなる群から選択される1つの基を含むことが好ましい。

(1) アルキル鎖およびアルケニル鎖の少なくとも一方と、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方とを含み、かつ、合計炭素数が8以上である基(以下、「(1)の基」ということがある)；

(2) 炭素数4以上のアルキル鎖を含む基(以下、「(2)の基」ということがある)；  
ならびに

(3) 炭素数4以上のアルケニル鎖を含む基(以下、「(3)の基」ということがある)；

このような構成とすることにより、インプリント用硬化性組成物中に含まれる単官能重合性化合物の添加量を減らしつつ、硬化膜の弾性率を効率良く低下させることが可能になる。さらに、モールドとの界面エネルギーが低減し、離型力の低減効果(離型性の向上効果)を大きくすることができる。

上記(1)~(3)の基における、アルキル鎖およびアルケニル鎖は、直鎖、分岐、または環状のいずれであってもよく、それぞれ独立に、直鎖状または分岐状であることが好ましい。また、上記(1)~(3)の基は、上記アルキル鎖および/またはアルケニル鎖を単官能重合性化合物の末端に、すなわち、アルキル基および/またはアルケニル基として有することが好ましい。このような構造とすることにより、離型性をより向上させることができる。

アルキル鎖およびアルケニル鎖は、それぞれ独立に、鎖中にエーテル基(-O-)を含

10

20

30

40

50

んでいてもよいが、エーテル基を含んでいない方が離型性向上の観点から好ましい。

<<(1)の基>>

上記(1)の基は、合計炭素数が8以上であり、10以上であることが好ましい。合計炭素数の上限は特に限定されるものではないが、35以下であることが好ましい。

また、アルキル鎖および/またはアルケニル鎖を構成する炭素数は、それぞれ、5以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましい。アルキル鎖および/またはアルケニル鎖を構成する炭素数の上限値は特に限定されるものではないが、例えば、それぞれ、25以下とすることができる。

環状構造としては、3~8員環の単環または縮合環が好ましい。上記縮合環を構成する環の数は、2つまたは3つが好ましい。環状構造は、5員環または6員環がより好ましく、6員環がさらに好ましい。また、単環がより好ましい。(1)の基における環状構造としては、シクロヘキサン環、ベンゼン環およびナフタレン環がより好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。また、環状構造は、芳香環構造の方が好ましい。

10

(1)の基における環状構造の数は、1つであっても、2つ以上であってもよいが、1つまたは2つが好ましく、1つがより好ましい。尚、縮合環の場合は、縮合環を1つの環状構造として考える。

(1)の基は、環状構造-アルキル鎖またはアルケニル鎖-\*か、\*-環状構造-アルキル基またはアルケニル基で表される構造が好ましく、\*-環状構造-アルキル基またはアルケニル基で表される構造がより好ましい。ここで、\*は他の部位との結合位置である。

20

<<(2)の基>>

上記(2)の基は、炭素数4以上のアルキル鎖を含む基であり、炭素数4以上のアルキル鎖のみからなる基(すなわち、アルキル基)であることが好ましい。アルキル鎖の炭素数は、7以上であることが好ましく、9以上であることがより好ましい。アルキル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものではないが、例えば、25以下とすることができる。

<<(3)の基>>

上記(3)の基は、炭素数4以上のアルケニル鎖を含む基であり、炭素数4以上のアルケニル鎖のみからなる基(すなわち、アルキレン基)であることが好ましい。アルケニル鎖の炭素数は、7以上であることが好ましく、9以上であることがより好ましい。アルケニル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものではないが、例えば、25以下とすることができる。

30

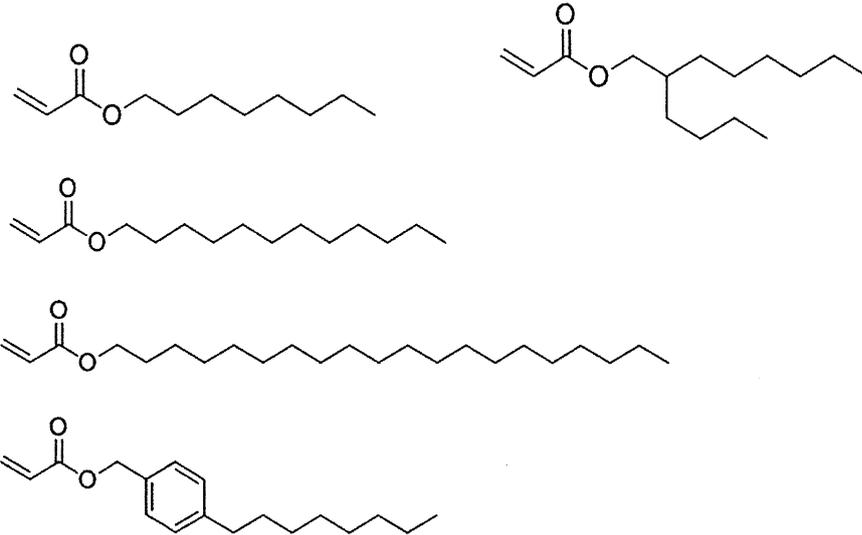
本発明で用いる単官能重合性化合物は、上記(1)~(3)の基のいずれか1つ以上と、重合性基が、直接にまたは連結基を介して結合している化合物が好ましく、上記(1)~(3)の基のいずれか1つと、重合性基が直接に結合している化合物がより好ましい。連結基としては、-O-、-C(=O)-、-CH<sub>2</sub>-またはこれらの組み合わせが例示される。

以下に、本発明で好ましく用いられる単官能重合性化合物を例示する。しかしながら、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。また、第1群、第2群、第3群の順に好ましい。

40

第1群

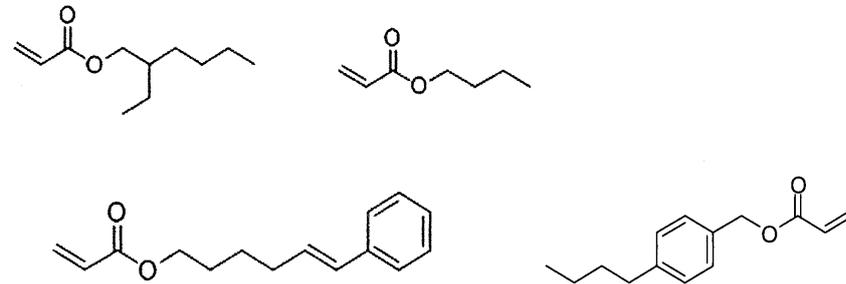
## 【化1】



10

## 第2群

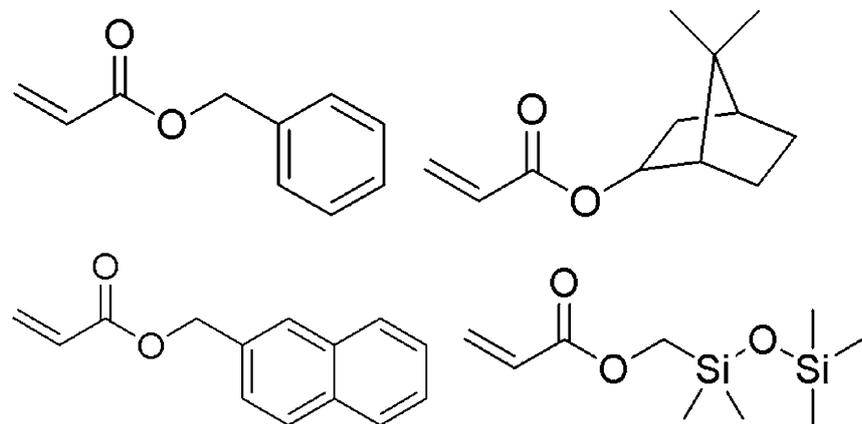
## 【化2】



20

## 第3群

## 【化3】



30

40

## 【0014】

単官能重合性化合物の市販品としては、新中村化学社等から上記構造を有する化合物が販売されている。

本発明で用いる単官能重合性化合物の、インプリント用硬化性組成物中の全重合性化合物に対する量としては、5～30質量%である。下限値は、8質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。また、上限値は、29質量%以下が好ましく、28質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。含有量の下限値を5質量%以上とすることにより、離型性が向上する傾向にあり、モールド離型時に欠陥やモールド破損をより効果的に抑制できる。また、含有量の上限値を30質量%以下とすることにより、インプリント用硬化性組成物のパターン強度を維持し、20nm以下のパターンを転写す

50

る際のパターン倒れを抑制できる。

尚、本発明のインプリント用硬化性組成物では、単官能重合性化合物と2官能重合性化合物の質量比率が1：18～1：3であることが好ましい。

【0015】

<2官能重合性化合物>

本発明のインプリント用硬化性組成物は、2官能重合性化合物を含む。

本発明で用いる2官能重合性化合物を構成する原子の種類は特に限定されるものではないが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

10

【0016】

2官能重合性化合物における重合性基の種類は特に限定されるものではないが、エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基等が例示され、エチレン性不飽和結合含有基が好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、(メタ)アクリル基を含む基、ビニル基、ビニルエーテル基等が例示され、(メタ)アクリル基を含む基がより好ましく、アクリル基を含む基がより好ましい。また、(メタ)アクリル基を含む基は、(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましい。

本発明における重合性基の例としては、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミド基、エポキシ基、ビニルエーテル基が例示される。

本発明で用いる2官能重合性化合物は、異なる2種の重合性基を含んでいてもよいし、同じ種類の重合性基を2つ含んでいてもよい。

20

【0017】

本発明のインプリント用硬化性組成物における、2官能重合性化合物の含有量の下限値は、全重合性化合物の70質量%以上であり、73質量%以上がより好ましい。上記含有量の上限值は、95質量%以下が好ましく、93質量%以下がより好ましい。

【0018】

本発明のインプリント用硬化性組成物は、また、組成物に含まれる全重合性化合物の40質量%以上が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含むことが好ましく、40～100質量%が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含むことがより好ましく、40～90質量%が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含むことがさらに好ましい。このような構成とすることにより、大西パラメータが低くなり、エッチング耐性がより向上する傾向にある。

30

環状構造は、炭化水素基が好ましい。上記炭化水素基は、芳香族炭化水素基であっても、脂環式炭化水素基であってもよい。環状構造は、また、5員環または6員環、およびこれらの縮合環であることが好ましい。一分子中の環状構造の数は1つであることが好ましい。上述のとおり、縮合環の場合は、縮合環を1つの環状構造として考える。

【0019】

また、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含む2官能重合性化合物の25における粘度が、125mPa・s以下であることが好ましく、50mPa・s以下であることがより好ましく、30mPa・s以下であることがさらに好ましく、25mPa・s以下であることが一層好ましい。このような構成とすることにより、モールドへの充填性がより優れる傾向にある。上記粘度の下限值は、1mPa・s以上が好ましく、5mPa・s以上がより好ましい。このような範囲とすることにより、エッチング耐性がより向上する傾向にある。

40

脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含む2官能重合性化合物は、2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物であっても、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物および/またはエチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物であってもよい。

以下、2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物および/

50

またはエチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物（以下、「短鎖2官能化合物」ということがある）と2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物（以下、「長鎖2官能化合物」ということがある）に分けて、より好ましい範囲について説明する。

【0020】

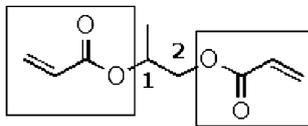
<<2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物>>

本発明に用いる2官能重合性化合物は、2つの重合性基を連結する原子の数が2以下である2官能重合性化合物および/またはエチレン性不飽和結合を含む重合性基を2つ含み、上記エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数が6以下である2官能重合性化合物（短鎖2官能化合物）を含む。本発明では、上記短鎖2官能化合物を用いることにより、引っ張り時のパターン伸びを抑制できる。これにより、モールド離型時のパターンの変形が抑制され、20nm以下の超微細パターン転写時においてもパターン倒れが発生しないものと推定される。

10

ここで、2つの重合性基を連結する原子の数とは、重合性基と重合性基の間をつなぐ原子の数のうち、最少の数をいい、例えば、下記の化合物では、四角で囲った部分（アクリロイルオキシ基）が重合性基であり、重合性基を連結する原子は、下記の1、2で示す2つの炭素原子となる。

【化4】



20

また、エチレン性不飽和結合同士を連結する原子の数についても、上記と同様に考える。例えば、上記化合物の場合、エチレン性不飽和結合同士を連結する原子は、エチレン性不飽和結合に隣接する炭素原子、酸素原子、上記1で示す炭素原子、上記2で示す炭素原子、酸素原子、エチレン性不飽和結合に隣接する炭素原子の6つの原子となる。

【0021】

短鎖2官能化合物における重合性基を連結する原子は、炭素原子、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子が好ましく、炭素原子がより好ましい。

30

【0022】

本発明で用いる短鎖2官能化合物は、重合性基 - CR<sub>2</sub> - CR<sub>2</sub> - 重合性基（Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基）で表されることが好ましい。Rは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であることが好ましく、水素原子または炭素数1～6の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子または炭素数1～3の炭化水素基であることがさらに好ましい。上記炭化水素基は、アルキル基およびアリール基が好ましく、直鎖または分岐のアルキル基がより好ましく、直鎖のアルキル基がさらに好ましい。本発明で用いる短鎖2官能化合物は、重合性基 - CHR<sup>1</sup> - CHR<sup>1</sup> - 重合性基（R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、炭化水素基）、重合性基 - CH<sub>2</sub> - CHR<sup>1</sup> - 重合性基（R<sup>1</sup>は、炭化水素基）、または重合性基 - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - 重合性基で表されることが好ましく、重合性基 - CHR<sup>1</sup> - CHR<sup>1</sup> - 重合性基（R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、炭化水素基）で表されることがより好ましい。

40

【0023】

本発明で用いる短鎖2官能化合物は側鎖として、つまり、2つの重合性基を連結する原子に結合している置換基として、環状構造を含有していてもよい。ただし、環状構造を含むことで、化合物の粘度の上昇を招くため、低粘度化の観点から環状構造を含まないほうが好ましい。

本発明で用いる短鎖2官能化合物の25における粘度は、30mPa・s以下が好ましく、10mPa・s以下がより好ましく、7mPa・s以下がさらに好ましく、5mPa・s以下が一層好ましい。上記粘度の下限値は、特に限定されるものではないが、1m

50

Pa・s 以上であってもよい。

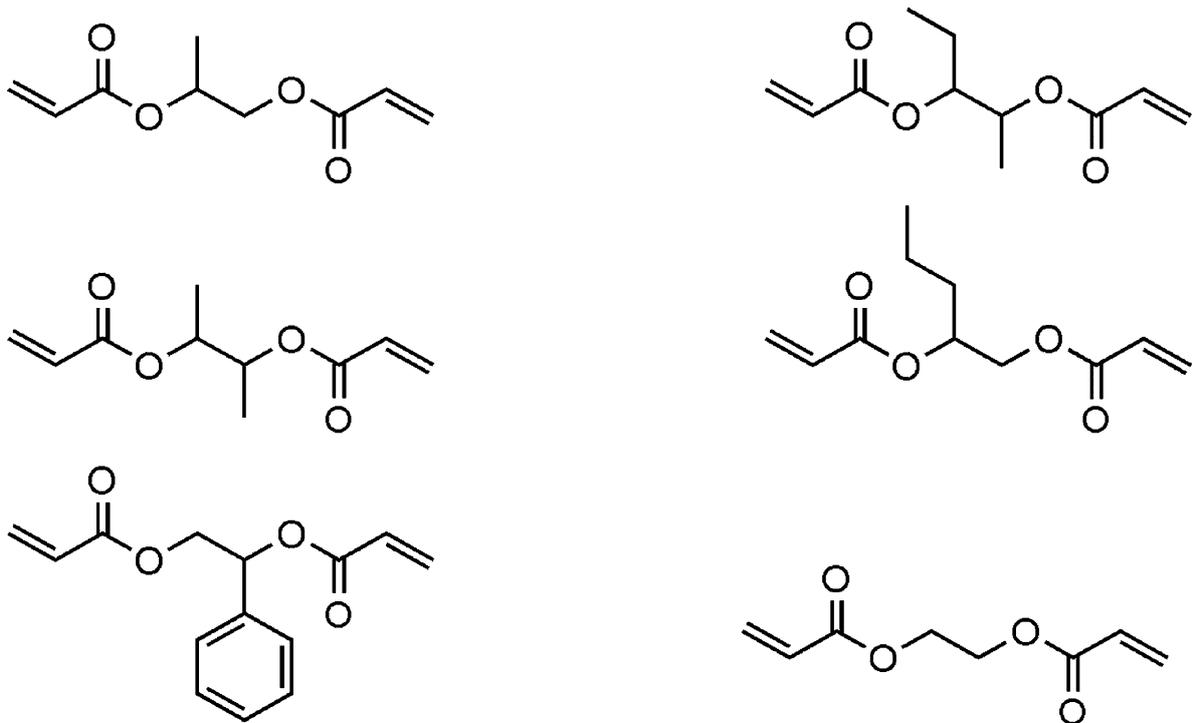
本発明で用いる短鎖 2 官能化合物は残膜均一性の観点から、101325 Pa (1 気圧) における沸点が、210 以上であることが好ましく、230 以上であることがより好ましく、240 以上であることがさらに好ましい。短鎖 2 官能化合物の沸点の上限は特に限定されるものではないが、例えば、500 以下でも十分に実用レベルである。

本発明で用いる短鎖 2 官能化合物の大西パラメータは、5.5 以下であることが好ましく、5.0 以下であることがより好ましい。上記大西パラメータの下限値は特に限定されるものではないが、例えば、3.0 以上、さらには、4.0 以上であってもよい。

【0024】

以下に、本発明で用いることができる、短鎖 2 官能化合物の例を挙げる。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】



【0025】

インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物中の短鎖 2 官能化合物の含有量は、1 ~ 80 質量%であることが好ましく、10 ~ 40 質量%であることがより好ましく、10 ~ 20 質量%であることがさらに好ましい。

本発明のインプリント用硬化性組成物は、短鎖 2 官能化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。

【0026】

<< 2 つの重合性基を連結する原子の数が 3 以上である 2 官能重合性化合物 >>

本発明に用いる 2 官能重合性化合物は、上記短鎖 2 官能化合物以外の 2 官能化合物を含んでいてもよい。短鎖 2 官能化合物以外の 2 官能化合物としては、2 つの重合性基を連結する原子の数が 3 以上である 2 官能重合性化合物 (長鎖 2 官能化合物) が挙げられる。このような化合物を配合することにより、硬化性組成物の揮発が抑制されインプリント後の硬化パターンの残膜均一性が良好となる。

長鎖 2 官能化合物における重合性基を連結する原子の数は、3 ~ 12 が好ましく、3 ~ 9 がより好ましく、3 ~ 5 がより好ましい。

【0027】

本発明で用いる長鎖 2 官能化合物の 25 における粘度は、130 mPa・s 以下が好

10

20

30

40

50

ましく、20 mPa・s以下がより好ましく、10 mPa・s以下がさらに好ましい。上記粘度の下限値は、特に限定されるものではないが、1 mPa・s以上であってもよい。

本発明で用いる長鎖2官能化合物は残膜均一性の観点から、101325 Pa(1気圧)における沸点が、230以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、258以上であることがさらに好ましい。長鎖2官能化合物の沸点の上限は特に限定されるものではないが、例えば、300以下でも十分に実用レベルである。

本発明で用いる長鎖2官能化合物の大西パラメータは、4.5以下であることが好ましい。上記大西パラメータの下限値は特に限定されるものではないが、例えば、3.0以上、さらには、3.1以上であってもよい。

#### 【0028】

本発明における長鎖2官能化合物は、環状構造(脂環構造および/または芳香環構造)を有していてもよいし、環状構造を含まなくてもよい。また、環状構造は、その一部が2つの重合性基を連結する原子であってもよいし(例えば、後述する実施例で用いるA-7~A9)、2つの重合性基を連結する原子に結合している置換基として環状構造(例えば、後述する実施例で用いるA-5)を含んでいてもよい。

#### 【0029】

本発明のインプリント用硬化性組成物が長鎖2官能化合物を含む場合、その含有量は、全重合性化合物の30~80質量%が好ましく、35~75質量%がより好ましく、40~75質量%がさらに好ましく、60~75質量%が一層好ましい。

本発明のインプリント用硬化性組成物は、長鎖2官能化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。

また、本発明では、インプリント用硬化性組成物が長鎖2官能化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、その含有量が、本発明のインプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の1質量%以下であることをいう。

#### 【0030】

以下、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含み、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物(以下、「長鎖環状基含有2官能化合物」ということがある)と、脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物(以下、「長鎖環状基非含有2官能化合物」ということがある)に分けて、より好ましい範囲について説明する。

#### 【0031】

<<<脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含み、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物>>>

長鎖2官能化合物が脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含み、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である場合(長鎖環状基含有2官能化合物)について説明する。

長鎖環状基含有2官能化合物は、重合性基-L-環状構造-L-重合性基(Lは、それぞれ独立に、単結合または連結基)で表されることが好ましい。Lが連結基の場合、アルキレン基が好ましく、炭素数1~3のアルキレン基がより好ましく、炭素数1または2のアルキレン基がさらに好ましい。

長鎖環状基含有2官能化合物は、(メタ)アクリレートであることが好ましい。

#### 【0032】

本発明で用いる長鎖環状基含有2官能化合物の25における粘度は、130 mPa・s以下が好ましく、20 mPa・s以下がより好ましく、10 mPa・s以下がさらに好ましい。上記粘度の下限値は、特に限定されるものではないが、1 mPa・s以上が好ましい。

本発明で用いる長鎖環状基含有2官能化合物は残膜均一性の観点から、101325 Pa(1気圧)における沸点が255以上であることが好ましく、260以上であることがより好ましい。長鎖環状基含有2官能化合物の沸点の上限は特に限定されるものでは

10

20

30

40

50

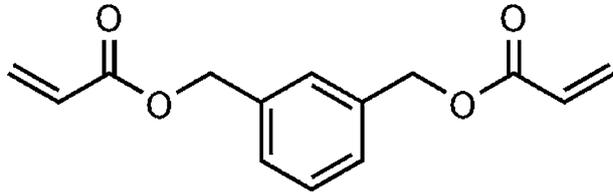
ないが、例えば、320 以下でも十分に实用レベルである。

本発明で用いる長鎖環状基含有2官能化合物の大西パラメータは、4.3 以下であることが好ましい。上記大西パラメータの下限值は特に限定されるものではないが、例えば、3.0 以上、さらには3.1 以上であってもよい。

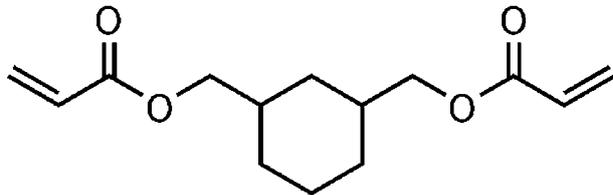
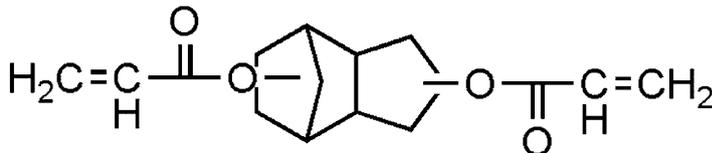
【0033】

以下に、長鎖環状基含有2官能化合物の例を示す。本発明における長鎖環状基含有2官能化合物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6】



10



20

【0034】

インプリント用硬化性組成物が長鎖環状基含有2官能化合物を含む場合、その含有量が、全重合性化合物中、10~80質量%であることが好ましく、40~75質量%であることがさらに好ましく、60~75質量%であることがさらに好ましい。

本発明のインプリント用硬化性組成物は、長鎖環状基含有2官能化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。

30

一方で、本発明では、インプリント用硬化性組成物が長鎖環状基含有2官能化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明のインプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の1質量%以下であることをいう。

【0035】

<<< 脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である2官能重合性化合物 >>>

長鎖2官能化合物が脂環構造および芳香環構造を含まず、2つの重合性基を連結する原子の数が3以上である場合（長鎖環状基非含有2官能化合物）について説明する。

長鎖環状基非含有2官能化合物は、重合性基-直鎖または分岐の炭化水素基-重合性基で表されることが好ましい。炭化水素基は、アルキレン基が好ましく、炭素数3~10のアルキレン基がより好ましい。上記アルキレン基は直鎖または分岐のアルキレン基であることが好ましい。分岐のアルキレン基の場合、アルキレン基の分岐鎖はメチル基であることが好ましい。

40

長鎖環状基非含有2官能化合物は、(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【0036】

長鎖環状基非含有2官能化合物の25における粘度は、50 mPa·s 以下であることが好ましく、20 mPa·s 以下であることがより好ましく、10 mPa·s 以下であることがさらに好ましい。上記粘度の下限值は、特に、限定されるものではないが、例えば、1 mPa·s 以上、さらには3 mPa·s 以上であってもよい。

50

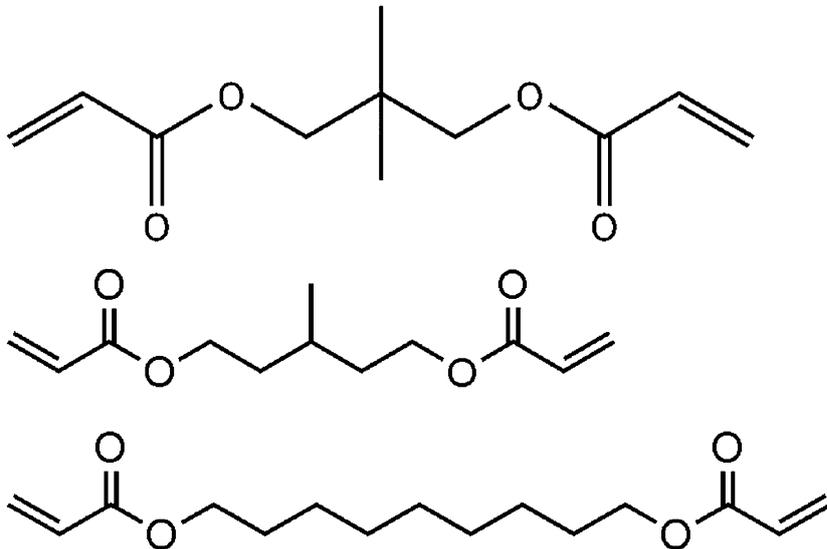
本発明で用いる長鎖環状基非含有2官能化合物は残膜均一性の観点から、101325 Pa (1気圧)における沸点が、230 以上であることが好ましく、260 以上であることがより好ましい。長鎖環状基非含有2官能化合物の沸点の上限は特に限定されるものではないが、例えば、300 以下でも十分に実用レベルである。

本発明で用いる長鎖環状基非含有2官能化合物の大西パラメータは、4.5 以下であることが好ましい。上記大西パラメータの下限値は特に限定されるものではないが、例えば、3.0 以上、さらには、3.5 以上であってもよい。

【0037】

以下に、長鎖環状基非含有2官能化合物の例を示す。本発明における長鎖環状基非含有2官能化合物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7】



【0038】

インプリント用硬化性組成物が長鎖環状基非含有2官能化合物を含む場合、全重合性化合物中の長鎖環状基非含有2官能化合物の含有量の下限は、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、上記長鎖環状基非含有2官能化合物の含有量の上限は、インプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の30質量%以下であり、15質量%以下であることが好ましい。

本発明のインプリント用硬化性組成物は、長鎖環状基非含有2官能化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲である。

一方、本発明では、インプリント用硬化性組成物が長鎖環状基非含有2官能化合物を実質的に含まない構成とすることもでき、例えば、全重合性化合物中の長鎖環状基非含有2官能化合物の含有量が、3質量%以下であってもよく、1質量%以下であってもよい。

【0039】

<< 3官能以上の重合性化合物 >>

本発明のインプリント用硬化性組成物は、3官能以上の重合性化合物を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

本発明では、インプリント用硬化性組成物に含まれる、全重合性化合物のうち、3官能以上の重合性化合物の含有量が3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、硬化性組成物の粘度の上昇を抑え、良好な充填性を維持することが可能となる。

また、本発明のインプリント用硬化性組成物の全固形分に対する、重合性化合物の合計量は、90質量%以上が好ましい。また、上記合計量の上限値としては、99質量%以下が好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

## &lt; 光重合開始剤 &gt;

本発明のインプリント用硬化性組成物は、光重合開始剤を含む。

本発明で用いられる光重合開始剤としては、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、ラジカル光重合開始剤、カチオン光重合開始剤が好ましく、ラジカル光重合開始剤がより好ましい。

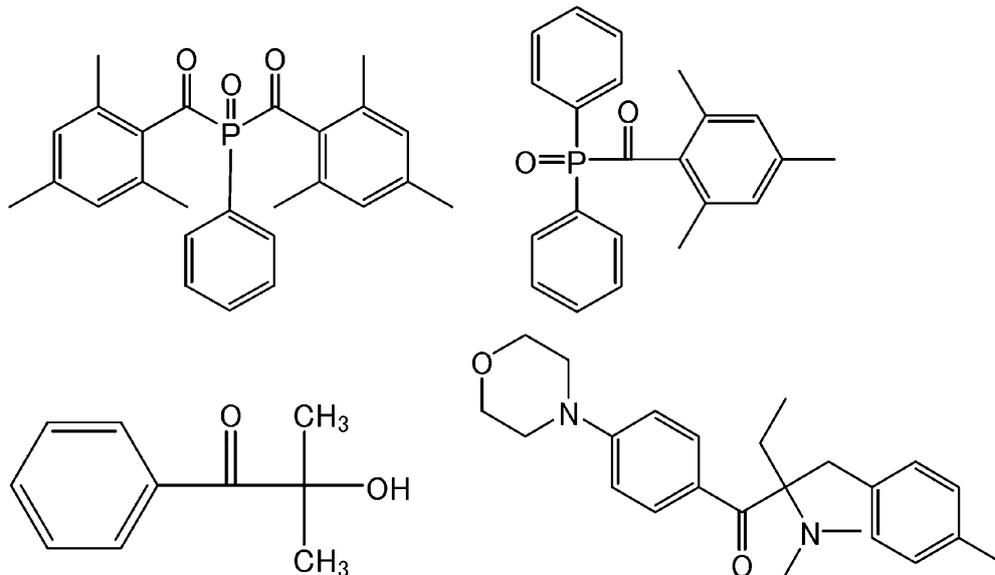
## 【 0 0 4 1 】

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 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。特に、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。

## 【 0 0 4 2 】

具体的には、以下の光重合開始剤が挙げられる。

## 【 化 8 】



## 【 0 0 4 3 】

なお、光重合開始剤は、1種単独で用いてもよいが、2種以上を併用して用いることも好ましい。2種以上を併用する場合、ラジカル光重合開始剤を2種以上併用することがより好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

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、0.01～15質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、0.5～7質量%がさらに好ましく、1～5質量%が一層好ましい。2種以上の光重合開始剤を用いる場合、その合計量が上記範囲となる。光重合開始剤の含有量を0.01質量%以上にすると、感度(速硬化性)、解像性、ラインエッジラフネス性、塗膜強度がより向上する傾向にあり好ましい。また、光重合開始剤の含有量を15質量%以下にすると、光透過性、着色性、取り扱い性などがより向上する傾向にあり、好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

## &lt; 離型剤 &gt;

本発明のインプリント用硬化性組成物は、さらに、離型剤を含むことが好ましい。

本発明に用いる離型剤の種類は本発明の趣旨を逸脱しない限り特に限定されるものではないが、好ましくは、モールドとの界面に偏在し、モールドとの離型を促進する機能を有する添加剤である。具体的には、界面活性剤および、末端に水酸基を少なくとも1つ有す

るか、または、末端の水酸基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有し、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しない非重合性化合物（以下、「離型性を有する非重合性化合物」ということがある）が挙げられる。

【0046】

離型剤は1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。また、離型剤を含む場合、含有量は、合計で全固形分の0.1~20質量%が好ましい。

【0047】

<<界面活性剤>>

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

ノニオン性界面活性剤とは、少なくとも一つの疎水部と少なくとも一つのノニオン性親水部を有する化合物である。疎水部と親水部は、それぞれ、分子の末端にあっても、内部にあってもよい。疎水部は、炭化水素基、含フッ素基、含Si基から選択される疎水基で構成され、疎水部の炭素数は、1~25が好ましく、2~15がより好ましく、4~10がさらに好ましく、5~8が最も好ましい。ノニオン性親水部は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、エーテル基（好ましくはポリオキシアルキレン基、環状エーテル基）、アミド基、イミド基、ウレイド基、ウレタン基、シアノ基、スルホンアミド基、ラクトン基、ラクタム基、シクロカーボネート基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を有することが好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、炭化水素系、フッ素系、Si系、またはフッ素・Si系のいずれのノニオン性界面活性剤であってもよいが、フッ素系またはSi系がより好ましく、フッ素系がさらに好ましい。ここで、「フッ素・Si系界面活性剤」とは、フッ素系界面活性剤およびSi系界面活性剤の両方の機能を併せ持つものをいう。

フッ素系ノニオン性界面活性剤の市販品としては、住友スリーエム（株）製、フロラードFC-4430、FC-4431、旭硝子（株）製、サーフロンS-241、S-242、S-243、三菱マテリアル電子化成（株）製、エフトップEF-PN31M-03、EF-PN31M-04、EF-PN31M-05、EF-PN31M-06、MF-100、OMNOVA社製、Polyfox PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520、（株）ネオス製、フタージェント250、251、222F、212M DFX-18、ダイキン工業（株）製、ユニダインDS-401、DS-403、DS-406、DS-451、DSN-403N、DIC（株）製、メガファックF-430、F-444、F-477、F-553、F-556、F-557、F-559、F-562、F-565、F-567、F-569、R-40、DuPont社製、Capstone FS-3100、ZONYL FSO-100が挙げられる。

本発明のインプリント用硬化性組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、溶剤を除く全組成物中、0.1~10質量%が好ましく、0.2~5質量%がより好ましく、0.5~5質量%がさらに好ましい。インプリント用硬化性組成物は、界面活性剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0048】

<<離型性を有する非重合性化合物>>

インプリント用硬化性組成物は、末端に水酸基を少なくとも一つ有するか、または、末端の水酸基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有し、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しない非重合性化合物を含んでいてもよい。ここで、非重合性化合物とは、重合性基を持たない化合物をいう。また、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しないとは、例えば、フッ素原子およびシリコン原子の合計含有率が非重合性化合物の1質量%以下であることを表し、0.1質量%以下であることが好ましく、フッ素原子およびシリコン原子を全く有していないことがより好ましい。フッ素原子およびシリコン原子を有さないことにより、重合性化合物との相溶性が向上し、特に溶剤を含有しないインプリント用硬化性組成物において、塗布均一性、インプリント時のパターン形成性、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが良好となる。

離型性を有する非重合性化合物が有するポリアルキレングリコール構造としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を含むポリアルキレングリコール構造が好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、ポリブチレングリコール構造、またはこれらの混合構造がより好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、またはこれらの混合構造がさらに好ましく、ポリプロピレングリコール構造が特に好ましい。

【0049】

さらに、末端の置換基を除き実質的にポリアルキレングリコール構造のみで構成されていてもよい。ここで実質的とは、ポリアルキレングリコール構造以外の構成要素が全体の 5 質量%以下であることをいい、好ましくは 1 質量%以下であることをいう。特に、離型性を有する非重合性化合物として、実質的にポリプロピレングリコール構造のみからなる化合物を含むことが好ましい。

ポリアルキレングリコール構造としてはアルキレングリコール構成単位を 3 ~ 100 個有していることが好ましく、4 ~ 50 個有していることがより好ましく、5 ~ 30 個有していることがさらに好ましく、6 ~ 20 個有していることが特に好ましい。

離型性を有する非重合性化合物は、末端に水酸基を少なくとも 1 つ有するか、末端の水酸基がエーテル化されていることが好ましい。末端に水酸基を少なくとも 1 つ有するかまたは末端の水酸基がエーテル化されていれば残りの末端は水酸基でも末端の水酸基の水素原子が置換されているものも用いることができる。末端の水酸基の水素原子が置換されていてもよい基としてはアルキル基（すなわちポリアルキレングリコールアルキルエーテル）、アシル基（すなわちポリアルキレングリコールエステル）が好ましい。より好ましくは全ての末端が水酸基であるポリアルキレングリコールである。連結基を介して複数（好ましくは 2 または 3 本）のポリアルキレングリコール鎖を有している化合物も好ましく用いることができるが、ポリアルキレングリコール鎖が分岐していない、直鎖構造のものが好ましい。特に、ジオール型のポリアルキレングリコールが好ましい。

離型性を有する非重合性化合物の好ましい具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（例えば、和光純薬（株）製）、これらのモノまたはジメチルエーテル、モノまたはジブチルエーテル、モノまたはジオクチルエーテル、モノまたはジセチルエーテル、モノステアリン酸エステル、モノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、これらのトリメチルエーテルである。

離型性を有する非重合性化合物の重量平均分子量としては 150 ~ 6000 が好ましく、200 ~ 3000 がより好ましく、250 ~ 2000 がさらに好ましく、300 ~ 1200 が一層好ましい。

【0050】

また、本発明で用いることができる離型性を有する非重合性化合物として、アセチレンジオール構造を有する離型性を有する非重合性化合物も例示できる。このような離型性を有する非重合性化合物の市販品としては、オルフィン E1010（日信化学工業（株）製）等が例示される。

【0051】

本発明で好ましく用いられる離型性を有する非重合性化合物の具体例としては、後述する実施例で用いる、D-2 ~ D-4 の化合物が例示される。

【0052】

本発明のインプリント用硬化性組成物が離型性を有する非重合性化合物を含有する場合、離型性を有する非重合性化合物の含有量は、溶剤を除く全組成物中、0.1 ~ 20 質量%が好ましく、0.2 ~ 15 質量%がより好ましく、0.5 ~ 10 質量%がさらに好ましく、0.5 ~ 5 質量%が一層好ましく、0.5 ~ 4 質量%がより一層好ましい。インプリント用硬化性組成物は、離型性を有する非重合性化合物を 1 種のみ含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

## 【0053】

## &lt;その他の成分&gt;

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は、上述の他、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、増感剤、酸化防止剤、重合禁止剤（例えば、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）、紫外線吸収剤、溶剤等が例示される。これらの化合物は、それぞれ、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。これらの詳細については、特開2014-170949号公報の段落0061~0064の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

## 【0054】

本発明のインプリント用硬化性組成物は、上述のとおり、溶剤を実質的に含まないことが好ましい。

このように、本発明のインプリント用硬化性組成物は、必ずしも、溶剤を含むものではないが、組成物の粘度を微調整する際などに、任意に添加してもよい。本発明の硬化性組成物に好ましく使用できる溶剤の種類としては、光インプリント用硬化性組成物やフォトレジストで一般的に用いられている溶剤であり、本発明で用いる化合物を溶解および均一分散させるものであればよく、かつ、これらの成分と反応しないものであれば特に限定されない。本発明で用いることができる溶剤の例としては、特開2008-105414号公報の段落番号0088に記載のものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

また、本発明のインプリント用硬化性組成物は、分子量2000以上の成分を実質的に含まないことが好ましい。実質的に含まないとは、インプリント用硬化性組成物の全固形分の3質量%以下であることをいい、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。

## 【0055】

## &lt;インプリント用硬化性組成物の特性&gt;

本発明のインプリント用硬化性組成物の大西パラメータは5.0以下であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましく、3.9以下であることがさらに好ましく、3.7以下であることが一層好ましく、3.6以下であることがより一層好ましい。大西パラメータを5.0以下とすることにより、エッチング耐性がより向上する傾向にある。

上記大西パラメータの下限値は、3.0以上であってもよく、さらには3.5以上であってもよい。

本発明のインプリント用硬化性組成物の23における粘度は、20mPa・s以下であることが好ましく、10mPa・s以下であることがより好ましく、8mPa・s以下であることがさらに好ましい。上記粘度の下限値としては、特に限定されるものではないが、例えば、5mPa・s以上とすることができる。このような範囲とすることにより、本発明のインプリント用硬化性組成物がモールド内に入り込みやすくなり、モールド充填時間を短くできる。また、さらに、パターン形成性およびスループットを向上させることも可能になる。

## 【0056】

本発明のインプリント用硬化性組成物は、使用前にろ過をしてもよい。ろ過は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルタを用いることができる。また、ろ過の際の孔径は、0.003 $\mu$ m~5.0 $\mu$ mが好ましい。ろ過の詳細は、特開2014-170949号公報の段落0070の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

## 【0057】

本発明は、また、本発明のインプリント用硬化性組成物を硬化してなる硬化物を開示する。上記硬化物は、シリコン基板の上に設けられていることが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、本発明のインプリント用硬化性組成物を、基板上またはモールド上に適用し、上記インプリント用硬化性組成物を、上記モールドと上記基板で挟んだ状態で光照射することを含む。

10

20

30

40

50

## 【0058】

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（リソグラフィ用マスク）としても有用である。パターンをエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基板として例えばSiO<sub>2</sub>等の薄膜が形成されたシリコン基板（シリコンウエハ等）等を用い、基板上に本発明のパターン形成方法によって、例えば、ナノまたはマイクロオーダーの微細なパターンを形成する。本発明では特にナノオーダーの微細パターンを形成でき、さらにはサイズが25nm以下、特に20nm以下のパターンも形成できる点で有益である。本発明のパターン形成方法で形成するパターンサイズの下限值については特に限定されるものではないが、例えば、10nm以上とすることができる。ここで、パターンサイズとは、本発明のパターン形成方法によって形成されるパターンのうち、最も細い寸法をいう。ラインパターンではパターンの線幅であり、ピラー/ホールパターンであれば、パターンの直径を意味する。

10

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<sub>4</sub>やCHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar混合ガス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、基板上に所望のパターンを形成することができる。パターンは、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。すなわち、本発明の製造方法で得られたパターンは、リソグラフィ用マスクとして好ましく用いられる。

パターン形成方法の詳細については、特開2015-185798号公報の段落0057~0071の記載を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

## 【0059】

20

また、上述したパターンをエッチングマスクとして用いて、半導体装置を製造することもできる。具体的には、上述したパターンをエッチングマスクとして、基板に対して処理を施す。例えば、パターンをエッチングマスクとしてドライエッチングを施し、基板の上層部分を選択的に除去する。基板に対してこのような処理を繰り返すことにより、半導体デバイスを得ることができる。半導体デバイスは、例えば、LSI（large scale integrated circuit：大規模集積回路）である。

## 【実施例】

## 【0060】

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。

30

## 【0061】

<インプリント用硬化性組成物の調製>

下記表2~8に示す重合性化合物（A-1~A-12、B-1~B-7）、光重合開始剤（C-1~C-4）および離型剤（D-1~D-4）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（東京化成社製）を重合性化合物の合計量に対して200質量ppm（0.02質量%）となるように加えて調製した。これを孔径0.1μmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製フィルタでろ過し、インプリント用硬化性組成物を調製した。なお、表2~4では、各成分は質量比で示した。

40

## 【0062】

<粘度>

インプリント用硬化性組成物（硬化前）の粘度の測定は、東機産業（株）製のRE-80L型回転粘度計を用い、23±0.2で測定した。また、重合性化合物の粘度は25±0.2で測定した。

測定時の回転速度は、粘度に応じて以下の通りとした。

【表 1】

粘度	適正回転数
0.001 ~ 6.076 mPa·s	100rpm
6.077 ~ 12.15 mPa·s	50rpm
12.16 ~ 30.38 mPa·s	20rpm
30.39 ~ 60.76 mPa·s	10rpm
60.77 ~ 121.5 mPa·s	5rpm
121.6 ~ 303.8 mPa·s	2rpm
303.9 ~ 607.6 mPa·s	1rpm
607.7 ~ 1215 mPa·s	0.5rpm
1216 ~ 2025 mPa·s	0.3rpm

10

## 【 0 0 6 3 】

< 大西パラメータ (大西 P) >

インプリント用硬化性組成物の大西パラメータの測定は以下の通り行った。

下記の式に基づき、各化合物の大西パラメータを算出し、その重量平均を硬化性組成物の大西パラメータとした。

大西パラメータ = (化合物中の総原子数) / { (化合物中の炭素原子数) - (化合物中の酸素原子数) }

## 【 0 0 6 4 】

< パターン形成 >

20

石英モールドとして、線幅 20 nm、深さ 55 nm のライン (Line) / スペース (Space) を有する石英モールドを使用した。インクジェット装置として、FUJIFILM Dimatix 社製インクジェットプリンター DMP-2831 を用いてシリコンウェハ (シリコン基板) 上に、上記インプリント用硬化性組成物をインクジェット法により適用後、ヘリウム雰囲気下で、上記モールドで挟んだ。石英モールド側から高圧水銀ランプを用いて、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の条件で露光した後、石英モールドを離型することでパターンを得た。

## 【 0 0 6 5 】

<< 解像性 >>

上記で得られたパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて倍率 10,000 倍にて観察した。

30

A: 全面に渡り、良好なパターンが得られた。

B: 一部領域にてパターン倒れが見られた。

C: 広範囲にてパターン倒れが見られた。

D: 全面に渡りパターン倒れが見られた。

## 【 0 0 6 6 】

<< エッチング耐性 >>

上記で得られたパターンを用い、エッチング装置にて反応性イオンエッチングを実施した。

エッチングガスは  $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{Ar}$  混合ガスを選択し、エッチング中はサンプルを 20 に冷却した。サンプルのエッチングレートは約 50 nm / 分であった。

40

エッチング前後のサンプルの上面 (パターンを形成した側) を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察 (倍率: 100,000 倍) して、パターンの断線の状態を確認した。

A: 全面に渡って、ラインの細りおよび断線は見られなかった。

B: 一部領域にてラインの細りが見られたが、ラインの断線は見られなかった。

C: 一部領域にてラインの断線が見られた。

D: 全面に渡りラインの断線が見られた。

## 【 0 0 6 7 】

<< 離型性 >>

上記パターン形成において、石英モールドを離型する際の離型に必要な力 (離型力 F、

50

単位：N)を測定した。

離型力の特開2011-206977号公報の段落番号0102~0107に記載の比較例に記載の方法に準じて測定を行った。

A : F 15 N

B : 15 N < F 18 N

C : 18 N < F 20 N

D : F > 20 N

【0068】

<充填性>

石英モールドとして、開口部の半径が1 μmの円で深さが2 μmの凹型ピラー構造を有する石英モールドを使用した。インクジェット装置として、FUJIFILM Dimatix社製インクジェットプリンター DMP-2831を用いてシリコンウェハ上に上記インプリント用硬化性組成物をインクジェット法により適用後、ヘリウム雰囲気下で、上記モールドで挟んだ。

10

石英モールドの凹部のインプリント用硬化性組成物の充填の様子をシーシーディーカメラ(CCDカメラ)にて観察し、充填の完了に要する時間を測定した。

A : 3秒未満

B : 3秒以上5秒未満

C : 5秒以上10秒未満

D : 10秒以上

20

【0069】

<揮発性>

インクジェット装置として、FUJIFILM Dimatix社製、インクジェットプリンター DMP-2831を用いてシリコンウェハ(シリコン基板)上に、上記インプリント用硬化性組成物をインクジェット法により適用後、ヘリウム雰囲気中で5分放置した。その後、パターンが刻印されていない石英モールドで挟んだ。石英モールド側から高圧水銀ランプを用いて、100 mJ/cm<sup>2</sup>の条件で露光した後、石英モールドを離型することで硬化膜を得た。同様にヘリウム雰囲気中で30秒放置した硬化サンプルを作製し、その膜厚減少率を揮発性の指標とした。膜厚はエリプソメータにて測定した。

膜厚減少率 = { (30秒放置サンプルの膜厚) - (5分放置サンプルの膜厚) } / (30秒放置サンプルの膜厚)

30

A : 10%未満

B : 10%以上20%未満

C : 20%以上50%未満

D : 50%以上

【0070】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
A-1	10								
A-2		20	10		20				
A-3				20					
A-4						20			
A-5								40	20
A-6							20		
A-7	65	60	60		50	55	50	40	40
A-8									
A-9				60					
A-10			15		20				20
A-11						5			
A-12									
B-1	25						30		20
B-2		20	15	10	10	20		20	
B-3									
B-4				10					
B-5									
B-6									
B-7									
C-1	2	2			2		2	2	
C-2			3	2		2			2
C-3		2				2			
C-4									
D-1									
D-2	3				3		3		
D-3		3				3			3
D-4				3				3	
粘度	8	7	8	14	7	8	6	20	15
大西P	3.5	3.6	3.6	3.9	3.8	3.6	3.8	3.3	3.5
解像性	A	A	A	A	B	A	A	A	B
エッチング耐性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
充填性	A	A	A	B	A	A	A	B	B
離型性	A	A	A	B	B	A	A	A	A
揮発性	A	A	A	A	A	A	B	A	A

10

20

【 0 0 7 1 】

30

【表 3】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
A-1							15	45	
A-2									80
A-3	40								
A-4		20				40			
A-5			20	80					
A-6					80				
A-7		60				10	30		
A-8			60						
A-9	40							35	
A-10		10							
A-11							30		
A-12						30			
B-1			20					20	
B-2		10							20
B-3	10								
B-4	10			15		20			
B-5				5					
B-6					20		25		
B-7									
C-1		2	2	4				1	2
C-2	2				2	2	2	1	
C-3								1	2
C-4									
D-1			3	3		3		3	
D-2	3	3					3		
D-3									3
D-4					3				
粘度	11	7	>100	20	<5	10	8	7	5
大西P	3.9	3.6	3.4	3.1	4.9	3.8	3.6	4.3	4.5
解像性	A	A	A	A	A	B	B	A	A
エッチング耐性	A	A	A	A	C	A	A	C	C
充填性	B	A	C	B	A	B	A	A	A
離型性	B	B	A	B	B	B	B	B	A
揮発性	A	A	A	A	C	A	A	B	C

【 0 0 7 2 】

10

20

30

【表4】

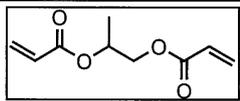
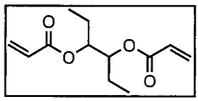
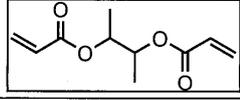
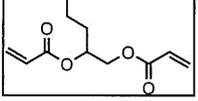
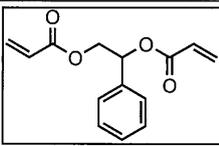
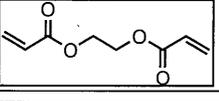
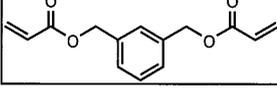
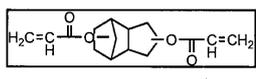
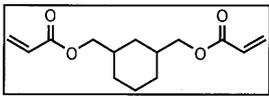
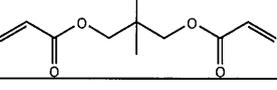
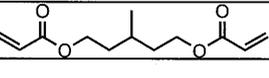
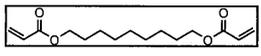
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
A-1					20						
A-2											
A-3											
A-4											
A-5									50		
A-6										25	18
A-7	50		75			70				25	
A-8											
A-9				75	40						
A-10	30	80	25								
A-11					40		70				
A-12								80			
B-1				25							
B-2	20					30					
B-3								20			
B-4		20							50		
B-5							30				37
B-6										50	
B-7											42
C-1											
C-2									3		
C-3											3
C-4										3	
D-1				3		3					1
D-2		3	3		3		3			3	
D-3	3							3			
D-4									0.8		
粘度	7	5	10	12	11	10	6	13	18	9	10
大西P	3.6	4.1	3.5	3.9	4.4	3.3	4	3.6	3	3.3	-
解像性	C	D	A	C	C	D	D	D	D	D	D
エッチング耐性	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-
充填性	A	A	B	C	C	C	A	C	C	B	C
離型性	A	B	D	B	C	A	C	A	B	D	B
揮発性	B	B	B	C	B	A	D	A	C	B	C

10

20

【0073】

【表 5】

		沸点(°C)	大西P	粘度@25°C
A-1		242	5	3.3
A-2		>260	4.7	3.9
A-3		>260	4.3	5.1
A-4		>260	4.4	4.8
A-5		>260	3.2	25.6
A-6		219	5.5	1.4
A-7		>260	3.2	9.7
A-8		>260	3.3	120
A-9		>260	4	17.1
A-10		285	4.4	4.5
A-11		>260	4.3	4.6
A-12		>260	3.8	9.3

10

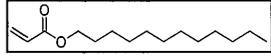
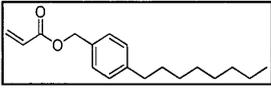
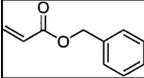
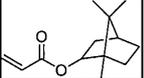
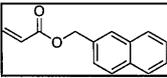
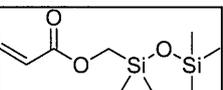
20

30

40

【 0 0 7 4 】

【表 6】

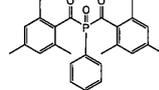
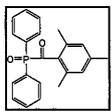
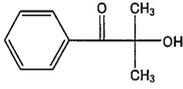
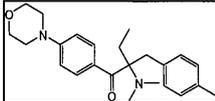
		大西P
B-1		3.7
B-2		3.5
B-3		2.9
B-4		2.8
B-5		3.2
B-6		2.3
B-7		—

10

20

【 0 0 7 5 】

【表 7】

C-1	
C-2	
C-3	
C-4	

30

40

【 0 0 7 6 】

【表 8】

D-1	PEO構造を有する 含フッ素界面活性剤 ZONYL FSO-100
D-2	
D-3	
D-4	

10

D - 2 において、n は 5 ~ 1 5 であり、D - 3 において、n は 5 ~ 1 5 であり、D - 4 において、n は 5 ~ 1 5 である。

## 【 0 0 7 7 】

上記表から明らかとなっており、本発明のインプリント用硬化性組成物は、解像性、充填性および離型性に優れることが分かった。さらに、粘度が低く、エッチング耐性に優れ、揮発しにくいことが分かった。

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-060818(JP,A)  
特開2009-073078(JP,A)  
特開2013-170227(JP,A)  
特開2012-186356(JP,A)  
特開2011-057565(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

G03F 7/20

B29C 59/02