

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-39165

(P2016-39165A)

(43) 公開日 平成28年3月22日(2016.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/027 (2006.01)	HO 1 L 21/30 5 O 2 D	4 G O 7 7
C 3 O B 33/12 (2006.01)	C 3 O B 33/12	4 J O 1 1
C 3 O B 29/20 (2006.01)	C 3 O B 29/20	5 F O O 4
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 1 O 5 A	5 F 1 4 1
HO 1 L 33/22 (2010.01)	HO 1 L 33/00 1 7 2	5 F 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-159395 (P2014-159395)
 (22) 出願日 平成26年8月5日(2014.8.5)

(71) 出願人 000003182
 株式会社トクヤマ
 山口県周南市御影町1番1号
 (72) 発明者 佐藤 誠
 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 (72) 発明者 井上 裕史
 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 Fターム(参考) 4G077 AA02 BB01 FG01 FG18 FJ06
 HA12
 4J011 QA03 QA07 QA13 QA24 SA65
 TA01 UA01 VA01 WA01
 5F004 BA20 CA06 DA04 DA05 DA11
 DA23 DB00 DB14 EA01
 最終頁に続く

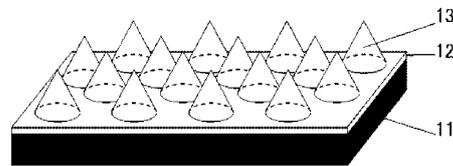
(54) 【発明の名称】 レジスト積層サファイア基板、及び該レジスト積層サファイア基板を用いた凹凸パターンを有するサファイア基板の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 サファイア基板表面に円錐形状を形成させるのに適したレジスト積層サファイア基板、及び、レジスト積層サファイア基板を用いたサファイア基板の加工方法を提供する。

【解決手段】 サファイア基板 1 1 上にレジスト膜 1 2、1 3 が積層されたレジスト積層サファイア基板であり、該レジスト膜 1 2、1 3 は下記一般式(1)のX値が3.5以下であるアクリル系重合性単量体、及び光重合開始剤を含むインプリント用組成物を硬化させることで得られる硬化体であって、該硬化体は凹凸パターンが形成されており、凸部が円錐形状であるレジスト積層サファイア基板である。X = NT / (NC - NO) ··· (1) (式中NT、NC、NOはインプリント用組成物に含まれるアクリル系重合性単量体の全原子の数、炭素原子の数、酸素原子の数を表す。)

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

サファイア基板上にレジスト膜が積層されたレジスト積層サファイア基板であり、該レジスト膜は下記一般式の X 値が 3 . 5 以下であるアクリル系重合性単量体、及び光重合開始剤を含むインプリント用組成物を硬化させることで得られる硬化体であって、該硬化体は凹凸パターンが形成されており、凸部が円錐形状であるレジスト積層サファイア基板。

$$X = NT / (NC - NO) \quad (1)$$

(式中 NT、NC、NO はそれぞれアクリル系重合性単量体の全原子の数、炭素原子の数、酸素原子の数を表す)

【請求項 2】

前記円錐形状が、円錐の底面から頂点までの高さが 0 . 5 ~ 3 . 0 μm であり、円錐の側面と底面が成す角度が 45 ° ~ 80 ° である請求項 1 記載のレジスト積層サファイア基板。

【請求項 3】

請求項 1、または 2 に記載のレジスト積層サファイア基板をエッチングガスによりレジスト膜の硬化体が除去されるまでエッチングすることで得られる表面に凹凸パターンを有しかつ凸部が円錐形状であるサファイア基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト積層サファイア基板に関し、さらに、そのレジスト積層サファイア基板にドライエッチング処理を行い、サファイア基板の表面に円錐形状の凸部を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LED 基板における光取り出し効率を向上させるために、サファイア基板表面上にマイクロオーダーの凹凸加工を行い、素子からの光の全反射を抑制し、かつサファイア基板上に積層する GaN 層の結晶欠陥を低下させることが検討されている。このような凹凸加工されたサファイア基板は、Patterned Sapphire Substrate (P S S) と呼ばれている。P S S の形状としては、半球状、円錐台状、円錐状とメーカーにより様々な形状が採用されているが、中でも円錐形状が光取り出し効率と積層する GaN の結晶成長を両立する形状であると言われている。円錐の寸法としては、円錐頂点から底面までの長さ(円錐高さ)が 1 . 0 ~ 2 . 0 μm、円錐の側面(側辺)と底面が成す角度が 45 ~ 80 ° の円錐が適しており、円錐の頂点は丸みを帯びず、尖っていることが望まれている。

【0003】

サファイア基板表面上に凹凸加工する方法としては、フォトリソグラフィーでレジストパターンを形成し、その後、ドライエッチング処理を行う方法が一般的に用いられている。近年では、コストダウンを目指しサファイア基板の大口径化が検討されている。しかしながら、既存のフォトリソグラフィー法では、4 インチや 6 インチへの大口径化に伴い歩留まりが低下するという問題点がある。これは、サファイア基板の反りや厚さムラのために露光装置では焦点が合わないことが原因である。そこで、インプリント技術、中でも特にナノインプリント技術が注目されている。

【0004】

ナノインプリント技術とは、基板上に形成したいパターンに対応するパターンの凹凸を有するレプリカモールドを、基板表面に形成された塗膜上に型押しし、剥離することにより、所望のパターンを該基板表面に転写する工程からなり、低コストで量産化が可能な微細加工技術として期待されている。

【0005】

このナノインプリント技術について、その方法は、基板表面に形成する塗膜材の特性により二種類に大別される。1 つは、パターンが転写される塗膜材として熱可塑性樹脂を用

10

20

30

40

50

い、それを加熱して塑性変形させた後、レプリカモールドを押し付け、冷却して、塗膜材を硬化させることによって、パターンを転写する熱ナノインプリント法である。もう一つは、レプリカモールドまたは基板の少なくとも一方が透明であるものを使用し、基板上に塗膜材として液状の光硬化性組成物を塗布して塗膜を形成し、レプリカモールドを押し付けて塗膜と接触させ、次いで、レプリカモールド又は基板を介して光を照射して該塗膜材を硬化させることによって、パターンを転写する光ナノインプリント法である。

【0006】

熱ナノインプリント法は、加熱・冷却工程があるため、スループットが低く、温度差による寸法変化、パターン精度の低下という問題点がある。一方、光ナノインプリント法は、熱サイクルがないためスループットに優れ、温度による寸法変化等を防ぐことができる。そのため、光ナノインプリント法は、ナノインプリント技術において広く利用されるようになっており、該方法に好適に用いられる光硬化性組成物の開発が進められている（特許文献1～2参照）。

10

【0007】

サファイア基板にパターンを形成するには、ナノインプリントによってサファイア基板上に付与したパターンをマスクとして、ドライエッチング処理により行われる。ドライエッチング処理では、サファイア基板とサファイア基板上のパターンニングされたレジスト膜も同時にエッチングされることから、サファイア基板とレジスト膜とのエッチング速度比（サファイア選択比）が重要となる。サファイアのドライエッチングに使用するガスとしては、塩素系ガスが一般的であり、パターン形成に使用する光硬化性組成物のレジスト膜に塩素エッチング耐性が高いことが求められる。そのため、塩素エッチング耐性の高いレジスト膜となる光硬化性組成物の開発が数多くなされている。

20

【0008】

一般的に、エッチング耐性は、レジスト材料中の炭素数（炭素含有率）に比例して向上し、芳香族化合物のような共役二重結合を有する材料は脂肪族化合物に比べてエッチング耐性が高いことが知られている。これらの知見を基に、エッチング耐性の指標として、大西パラメータと呼ばれる全原子数 N_T に対する炭素原子数 N_C から酸素原子数 N_O を引いた差の比率が定義され、この値が小さいほどエッチング耐性が向上する。これはエッチング速度が主に主鎖切断因子によって決まり、芳香族系炭素数が増えることでエッチング速度が下がるためである。このことは芳香族化合物や脂環式化合物等の環状構造では炭素の結合を複数切断しなければ脱離種を生成できないことが理由として考えられている。その他にエッチング耐性を高める方法として、レジスト膜をエッチングする前に、レジスト膜を紫外線処理や熱処理（プリベークおよびポストベーク）によりレジスト膜の架橋促進による耐熱性・エッチング耐性の向上を図る方法（特許文献3参照）や、レジスト膜をプラズマに曝すことにより変質させ、耐熱性・エッチング耐性の向上を図る方法（特許文献4参照）が提案されている。

30

【0009】

従来、サファイア基板上のレジスト膜の凹凸形状は、凸部が円柱形状、または円錐台形状のものが主流であり、例えば、特許文献5には円錐台形状が記載されている。ところが、サファイア基板上のレジスト膜の形状が円柱形状、円錐台形状である場合に、ドライエッチングを施すと、サファイア基板表面に円錐形状が容易に形成されない。すなわち、レジスト膜の凹凸パターンが円柱形状、円錐台形状である場合には、これらのアスペクト比（基板上の円の直径と高さの比）などの形状や、エッチング条件を詳細に設定しないと、サファイア基板表面に円錐形状を形成させることは困難であった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2009-218550号公報

【特許文献2】特開2011-157482号公報

【特許文献3】特開2011-91374号公報

50

【特許文献4】特開2013-106044号公報

【特許文献5】特開2003-264171号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、インプリント技術を用いた場合において、サファイア基板表面に特定の円錐形状を形成させるのに適したレジスト積層サファイア基板、及び、レジスト積層サファイア基板を用いたサファイア基板の加工方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、サファイア基板表面に特定の円錐形状を形成させるのに適したレジスト積層サファイア基板について鋭意検討を行った。その結果、特定種類のレジスト膜を用い、かつ、該レジスト膜の凹凸パターン凸部の形状を円錐形状としたレジスト積層サファイア基板を用いると、容易にサファイア基板表面を円錐形状に加工できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、サファイア基板上にレジスト膜が積層されたレジスト積層サファイア基板であり、該レジスト膜は下記一般式(1)のX値が3.5以下であるアクリル系重合性単量体、及び光重合開始剤を含むインプリント用組成物を硬化させることで得られる硬化体であって、該硬化体は凹凸パターンが形成されており、凸部が円錐形状であるレジスト積層サファイア基板である。

【0014】

$$X = NT / (NC - NO) \quad (1)$$

(式中NT、NC、NOはインプリント用組成物に含まれるアクリル系重合性単量体の全原子の数、炭素原子の数、酸素原子の数を表す。)

また、レジスト積層サファイア基板の円錐形状が、サファイア基板表面から頂点までの高さが0.5~3.0μm、且つ、円錐の側面(側辺)と底面が成す角度が45°~80°であるレジスト積層サファイア基板であることが好ましい。また、本発明の他の発明は該レジスト積層サファイア基板をエッチングガスによりレジスト膜の硬化体が除去されるまでエッチングすることで得られる表面に凹凸パターンを有しかつ凸部が円錐形状であるサファイア基板の製造方法である。

【0015】

なお、本発明において円錐の側面(側辺)と底面のなす角度とは、円錐の頂点から底面の円周上に任意に引いた線1(側辺)と、円錐底面の円の中心を通る円上の線であって、前記線1の端部を端部とする線2とのなす角度を意味する。

【発明の効果】

【0016】

本発明のレジスト積層サファイア基板を用いると、エッチングにより容易にサファイア基板表面に特定の円錐形状の凹凸パターン(サファイア凹凸パターン)を形成させることができる。具体的には、特定のアクリル系重合性単量体を硬化させたレジスト膜の凹凸パターン(レジスト膜凹凸パターン)が円錐形状であれば、該円錐形状のアスペクト比(円錐の高さ/円錐の底面の直径)については厳密な制御をすることなく、またエッチング条件についても詳細な設定をすることなく、サファイア基板表面に特定の円錐形状の凹凸パターン(サファイア凹凸パターン)を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本図は、本発明のレジスト積層サファイア基板の模式図を示す

【図2】本図は、レジスト膜凹凸パターンの凸部の断面形状の一例を示す

【図3】本図は、レジスト膜凹凸パターンの凸部(円錐)を上方から見た場合の配置の一例を示す

10

20

30

40

50

【図4】本図は、レジスト膜凹凸パターンの凸部が円柱形状である場合のエッチング過程を示した模式図を示す

【図5】本図は、レジスト膜凹凸パターンの凸部が円錐形状である場合のエッチング過程を示した模式図を示す

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、レジスト積層サファイア基板に関するもので、該レジスト膜は下記一般式(1)のX値が3.5以下であるアクリル系重合性単量体及び光重合開始剤を含むインプリント用組成物を硬化させることで得られる硬化体であって、該硬化体は凹凸パターンが形成されており、凸部が円錐形状であるレジスト積層サファイア基板である。レプリカモールドを押し付け、パターンを形成させた際に、レジスト膜の残膜が存在する場合は、凹部は、サファイア基板に平行に積層されたレジスト膜表面(残膜)であり、残膜がない場合は、凹部は、サファイア基板表面である。図1に凹部がレジスト膜表面(残膜)である場合の模式図を示す。

10

【0019】

$$X = NT / (NC - NO) \quad (1)$$

(式中NT、NC、NOはそれぞれアクリル系重合性単量体の全原子の数、炭素原子の数、酸素原子の数を表す。)

なお、本発明においては、レジスト膜の凹凸パターン形状(円錐、円錐台、円柱)やサファイア基板表面の形状(円錐等)について説明するが、レジスト膜の円錐等の凹凸パターンの材質はレジスト膜であり、一方で該サファイア基板上のレジスト膜をエッチングすることにより加工されるサファイア基板表面の円錐形状を構成する材質は、サファイアである。

20

【0020】

一般的に、サファイア基板上のレジスト膜をエッチングする際のエッチング耐性はレジスト材料中の炭素数(炭素含有率)に比例して向上し、芳香族化合物のような共役二重結合を有する材料は脂肪族化合物に比べてエッチング耐性が高いことが知られている。これらの知見を基に、エッチング耐性の指標として、一般式(1)の大西パラメータが定義されている。この大西パラメータの値が小さいほどエッチング耐性は向上する。これはエッチング速度が主に主鎖切断因子によって決まり、芳香族系炭素数が増えることでエッチング速度が下がるためである。このことは芳香族化合物や脂環式化合物等の環状構造では炭素の結合を複数切断しなければ脱離種を生成できないことが理由として考えられている。

30

【0021】

以下、順を追って説明する。まず、インプリント用組成物を構成する一成分であるアクリル系重合性単量体について説明する。

(アクリル系重合性単量体)

本発明では一般式(1)のX値が3.5以下であるアクリル系重合性単量体をインプリント用組成物の一成分として含む。

【0022】

詳しくは後述するが、アクリル系重合性単量体はX値が3.5以下である一種類のみを用いる場合もあるが、複数種類用いて全体としてX値が3.5以下となればよい。X値が3.5より大きいアクリル系重合性単量体が含まれる場合もありうる。

40

【0023】

本発明で使用できるアクリル系重合性単量体について、以下に説明する。

【0024】

本発明において、アクリル系重合性単量体は、上記の通り、全体としてX値が3.5以下となれば、特に制限されるものではなく、光重合に使用される公知のアクリル基を有する重合性単量体を使用することができる。なお、本発明のインプリント用組成物には、アクリル系重合性単量体の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル基以外の重合性官能基を有する重合性単量体を含んでいてもよい。アクリル系重合性単量体は、1分子

50

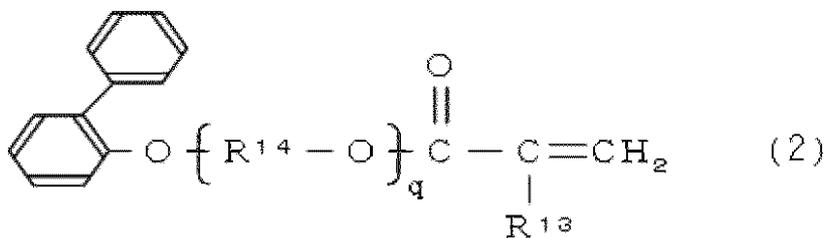
中に1つのアクリル基を有する単官能重合性単量体であってもよいし、1分子中に2つ以上のアクリル基を有する多官能重合性単量体であってもよい。さらには、これら単官能重合性単量体、及び、多官能重合性単量体を組み合わせて使用することもできる。

【0025】

アクリル系重合性単量体の例を具体的に例示すれば、1分子中に1つのアクリル基を有する単官能重合性単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、*n*-ラウリルアクリレート、*n*-ステアリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、長鎖アルキルアクリレート、*n*-ブトキシエチルアクリレート、ブトキシジエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メトキシエチレングリコール変性アクリレート、エトキシエチレングリコール変性アクリレート、プロポキシエチレングリコール変性アクリレート、メトキシプロピレングリコール変性アクリレート、エトキシプロピレングリコール変性アクリレート、プロポキシプロピレングリコール変性アクリレート、イソボルニルアクリレート、アダマンタンアクリレート誘導体、アクリロイルモルホリン等の脂肪族アクリレート；ベンジルアクリレート、フェノキシメチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチレングリコール変性アクリレート、フェノキシプロピレングリコール変性アクリレート、ヒドロキシフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ヒドロキシフェノキシエチレングリコール変性アクリレート、ヒドロキシフェノキシプロピレングリコール変性アクリレート、アルキルフェノールエチレングリコール変性アクリレート、アルキルフェノールプロピレングリコール変性アクリレート、下記式(2)

【0026】

【化1】



【0027】

(式中、

R^{13} は、水素原子であり、

R^{14} は、炭素数1~10のアルキレン基または炭素数1~10のヒドロキシアルキレン基であり、 q は1~6の整数である。)で示される分子内に -フェニルフェノキシ基を有する単量体等の芳香環を有するアクリレート等が挙げられる。

【0028】

1分子中に2つのアクリル基を有する多官能重合性単量体(2官能重合性単量体)としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリオレフィングリコールジアクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルアクリレート、2-ヒ

10

20

30

40

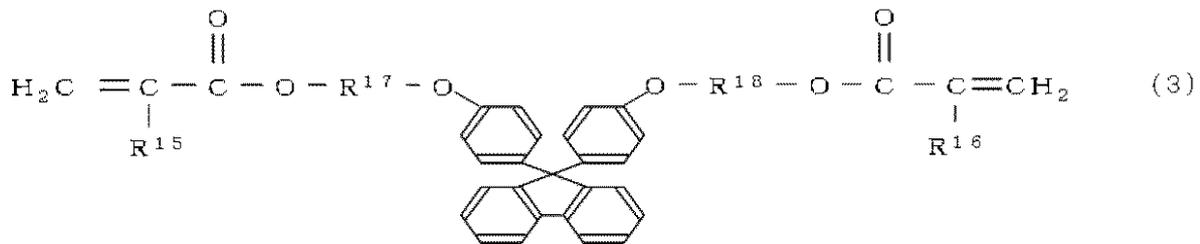
50

ドロキシ - 1, 3 - ジアクリロイルオキシプロパン、ジオキサングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオ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、1, 10 - デカ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、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオ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、ブチルエチルプロパンジオールジアクリレート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート等の脂肪族ジアクリレート; エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート、1, 3 - アダマンタンジオールジアクリレート、下記式(3)

10

【0029】

【化2】



【0030】

20

(式中、

R¹⁵、R¹⁶は、それぞれ独立に水素原子であり、

R¹⁷、R¹⁸は、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のヒドロキシアルキレン基、又は下記式(4)で表される基であり、それぞれ、同種、または異種の基であってもよい。)

【0031】

【化3】



30

【0032】

(式中、R¹⁹及びR²⁰は、エチレン基、またはプロピレン基であり、nは1~3の整数である。)

で示されるフルオレン構造を有するジアクリレート等の芳香環を有するジアクリレートが挙げられる。

【0033】

さらに、該多官能重合性単量体において、1分子中に3つ以上のアクリル基を有する重合性単量体としては、エトキシ化グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、1, 3, 5 - アダマンタントリオールトリアクリレートが挙げられる。

40

【0034】

上記アクリル系重合性単量体の中でも、塩素系ガスのエッチング耐性を向上させることができる(大西パラメータを小さくできる)という点から、分子内に - フェニルフェノキシ基を有する単量体、環状構造を有する単量体、分子内にフルオレン構造を有する単量体が好ましく、前記式(2)で示される分子内に - フェニルフェノキシ基を有するアク

50

リレート、分子内に環状構造を有するジアクリレート、前記式(3)で示されるフルオレン構造を有するジアクリレートが好ましい。

【0035】

また、上記アクリル系重合性単量は、使用する用途、形成するパターンの形状に応じて、単独でも良いし、複数種類のを組み合わせて使用しても良い。

【0036】

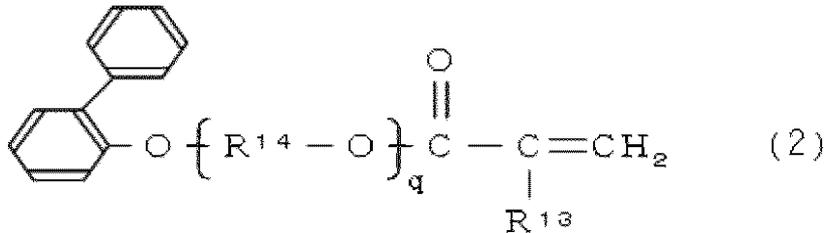
式(2)で示される分子内に -フェニルフェノキシ基を有するアクリレートについて説明する。

【0037】

下記式(2)

【0038】

【化4】



【0039】

(式中、

R¹³は、水素原子であり、

R¹⁴は、炭素数1~10のアルキレン基、または炭素数1~10のヒドロキシアルキレン基であり、qは1~6の整数である。)

R¹⁴は、炭素数1~10のアルキレン基または炭素数1~10のヒドロキシアルキレン基である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、1-メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、1-メチルブチレン基、2-メチルブチレン基、2,2-ジメチルブチレン基、1-メチルペンチレン基、2-メチルペンチレン基、3-メチルペンチレン基、3,3-ジメチルペンチレン基、1-メチルヘキシレン基、2-メチルヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、3-メチルヘキシレン基、1-メチルヘプチレン基、2-メチルヘプチレン基、3-メチルヘプチレン基、4-メチルヘプチレン基、4,4-ジメチルヘプチレン基、1-メチルオクチレン基、2-メチルオクチレン基、3-メチルオクチレン基、4-メチルオクチレン基、1-メチルノニレン基、2-メチルノニレン基、3-メチルノニレン基、4-メチルノニレン基、5-メチルノニレン基、5,5-ジメチルノニレン基、1-メチルデシレン基、2-メチルデシレン基、3-メチルデシレン基、4-メチルデシレン基、5-メチルデシレン基等のアルキレン基；1-ヒドロキシエチレン基、1-ヒドロキシプロピレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピレン基、2-ヒドロキシ-1-メチルプロピレン基、3-ヒドロキシ-1-メチルプロピレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルプロピレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピレン基、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピレン基、1-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピレン基、1-ヒドロキシブチレン基、2-ヒドロキシブチレン基、1-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、2-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、3-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、4-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、3-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、4-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、1-ヒドロキシ-2,2-ジメチルブチレン基、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルブチレン基、1-ヒドロキシペンチレン基、2-ヒドロキシペンチレン基

10

20

30

40

50

-メチルデシレン基、8-ヒドロキシ-1-メチルデシレン基、9-ヒドロキシ-1-メチルデシレン基、10-ヒドロキシ-1-メチルデシレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、3-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、4-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、5-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、6-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、7-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、8-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、9-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、10-ヒドロキシ-2-メチルデシレン基、1-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、2-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、3-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、4-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、5-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、6-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、7-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、8-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、9-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、10-ヒドロキシ-3-メチルデシレン基、1-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、2-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、3-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、4-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、5-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、6-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、7-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、8-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、9-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、10-ヒドロキシ-4-メチルデシレン基、1-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、2-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、3-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、4-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、5-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、6-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、7-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、8-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、9-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基、10-ヒドロキシ-5-メチルデシレン基等のヒドロキシアルキレン基が挙げられる。

10
20

【0040】

これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、または1-ヒドロキシエチレン基、1-ヒドロキシプロピレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、1-ヒドロキシブチレン基、2-ヒドロキシブチレン基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキレン基、または式(4)においてR¹⁹、R²⁰がエチレン基であり、かつnが1~2の基、またはR¹⁹、R²⁰がプロピレン基であり、かつnが1~2の基が好ましい。

30

【0041】

式(2)で示される分子内に -フェニルフェノキシ基を有するアクリレートとして、例えば、 -フェニルフェノキシメチルアクリレート、2-(-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート、3-(-フェニルフェノキシ)プロピルアクリレート、4-(-フェニルフェノキシ)ブチルアクリレート、2-[2-(-フェニルフェノキシ)エトキシ]エチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-(-フェニルフェノキシ)プロピルアクリレート等が挙げられる。

40

【0042】

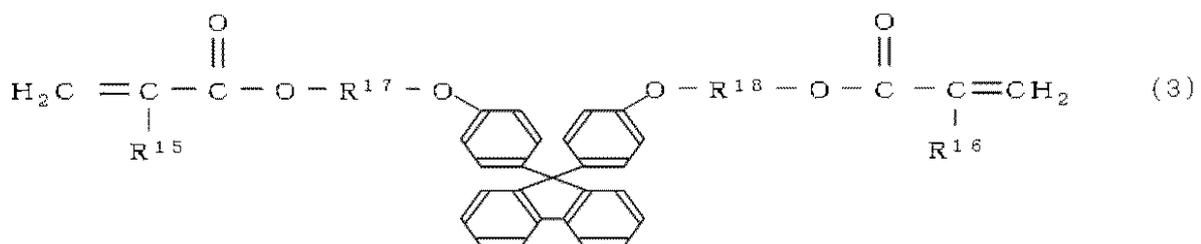
式(3)で示される分子内にフルオレン構造を有するジアクリレートについて説明する。

【0043】

下記式(3)

【0044】

【化5】



50

【 0 0 4 5 】

(式中、

R¹⁵、R¹⁶は、それぞれ独立に水素原子であり、R¹⁷、R¹⁸は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のヒドロキシアルキレン基、又は下記式(4)で表される基であり、それぞれ、同種、または異種の基であってもよい。)

【 0 0 4 6 】

【化6】



10

【 0 0 4 7 】

(式中、R¹⁹及びR²⁰は、エチレン基、またはプロピレン基であり、nは1～3の整数である。)

R¹⁷、R¹⁸は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のヒドロキシアルキレン基、または式(4)で表される基である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、1-メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、1-メチルブチレン基、2-メチルブチレン基、2,2-ジメチルブチレン基、1-メチルペンチレン基、2-メチルペンチレン基、3-メチルペンチレン基、3,3-ジメチルペンチレン基、1-メチルヘキシレン基、2-メチルヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、3-メチルヘキシレン基、1-メチルヘプチレン基、2-メチルヘプチレン基、3-メチルヘプチレン基、4-メチルヘプチレン基、4,4-ジメチルヘプチレン基、1-メチルオクチレン基、2-メチルオクチレン基、3-メチルオクチレン基、4-メチルオクチレン基、1-メチルノニレン基、2-メチルノニレン基、3-メチルノニレン基、4-メチルノニレン基、5-メチルノニレン基、5,5-ジメチルノニレン基、1-メチルデシレン基、2-メチルデシレン基、3-メチルデシレン基、4-メチルデシレン基、5-メチルデシレン基等のアルキレン基；1-ヒドロキシエチレン基、1-ヒドロキシプロピレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピレン基、2-ヒドロキシ-1-メチルプロピレン基、3-ヒドロキシ-1-メチルプロピレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルプロピレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピレン基、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピレン基、1-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピレン基、1-ヒドロキシブチレン基、2-ヒドロキシブチレン基、1-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、2-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、3-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、4-ヒドロキシ-1-メチルブチレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、3-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、4-ヒドロキシ-2-メチルブチレン基、1-ヒドロキシ-2,2-ジメチルブチレン基、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルブチレン基、4-ヒドロキシ-2,2-ジメチルブチレン基、1-ヒドロキシペンチレン基、2-ヒドロキシペンチレン基、3-ヒドロキシペンチレン基、1-ヒドロキシ-1-メチルペンチレン基、2-ヒドロキシ-1-メチルペンチレン基、3-ヒドロキシ-1-メチルペンチレン基、4-ヒドロキシ-1-メチルペンチレン基、5-ヒドロキシ-1-メチルペンチレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルペンチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルペンチレン基、3-ヒドロキシ-2-メチルペンチレン基、4-ヒドロキシ-2-メチルペンチレン基、5-ヒドロキシ-2-メチルペンチレン基、1-ヒドロキシ-3-メチルペンチレン基、2-ヒドロキシ-3-メチルペンチレン基、3-ヒドロキシ-3-メチルペンチレン基、4-ヒドロキシ-3-メチルペンチレン基、5-ヒドロキシ-3-メチルペンチレン基、1-ヒドロキシ-3,3-ジメチルペンチレン基、2-ヒドロキシ

20

30

40

50

、5 - ヒドロキシ - 3 - メチルデシレン基、6 - ヒドロキシ - 3 - メチルデシレン基、7 - ヒドロキシ - 3 - メチルデシレン基、8 - ヒドロキシ - 3 - メチルデシレン基、9 - ヒドロキシ - 3 - メチルデシレン基、10 - ヒドロキシ - 3 - メチルデシレン基、1 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、3 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、4 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、5 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、6 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、7 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、8 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、9 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、10 - ヒドロキシ - 4 - メチルデシレン基、1 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、2 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、3 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、4 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、5 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、6 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、7 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、8 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、9 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基、10 - ヒドロキシ - 5 - メチルデシレン基等のヒドロキシアルキレン基が挙げられる。

10

【0048】

これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、または1 - ヒドロキシエチレン基、1 - ヒドロキシプロピレン基、2 - ヒドロキシプロピレン基、1 - ヒドロキシブチレン基、2 - ヒドロキシブチレン基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキレン基、または式(4)において R^{19} 、 R^{20} がエチレン基であり、かつnが1～2の基、または R^{19} 、 R^{20} がプロピレン基であり、かつnが1～2の基が好ましい。

20

【0049】

式(3)で示される分子内にフルオレン構造を有するジアクリレートとして、例えば、9,9 - ビス[4 - (アクリロイルオキシメトキシ)フェニル]フルオレン、9,9 - ビス[4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9,9 - ビス[4 - (3 - アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]フルオレン、9,9 - ビス[4 - (4 - アクリロイルオキシブチロキシ)フェニル]フルオレン、9,9 - ビス[4 - (3 - アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]フルオレン等が挙げられる。

【0050】

一般式(1)が3.5以下であるアクリル系重合性単量体としては、2 - (o - フェニルフェノキシ)エチルアクリレート(X値=2.57)、2 - フェノキシエチルアクリレート(X値=3.25)、イソボルニルアクリレート(X値=3.18)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(X値=3.29)、2,2 - ビス(4 - アクリロキシエトキシエトキシフェニル)プロパン(X値=3.48)、9,9 - ビス[4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン(X値=2.45)、1,3 - アダマンタンジオールモノアクリレート(X値=3.40)、1,3 - アダマンタンジオールジアクリレート(X値=3.33)等の芳香環や脂環式構造を有するアクリル系重合性単量体が例示される。

30

【0051】

アクリル系重合性単量体としては1種類のみを用いても良いし、複数種類を用いてもよい。複数種類のアクリル系重合性単量体を用いる場合は、該複数種類のアクリル系重合性単量体のすべてを対象として、全原子の数、炭素原子の数、酸素原子の数を考慮し、一般式(1)のX値が3.5以下となればよく、必ずしも上記一般式(1)のX値が3.5以下であるアクリル系重合性単量体のみにより構成されていなくてもよい。

40

【0052】

複数種のアクリル系重合性単量体を用いた場合の一般式(1)のX値は、以下の式により求められる。

【0053】

【数 1】

$$X = \sum (X_k \times M_k)$$

【0054】

k = 1、2、3、・・・nであり、

nは、複数のアクリル系重合性単量体中に含まれるアクリル系重合性単量体の種類の数であり、

X_kは、複数のアクリル系重合性単量体中の各アクリル系重合性単量体のX値を表し、

M_kは、複数のアクリル系重合性単量体中の各アクリル系重合性単量体の質量分率（各アクリル系重合性単量体の質量 / 複数のアクリル系重合性単量体の総質量）を表す

10

例えば、一般式(1)のX値が4.0のアクリル系重合性単量体20質量%と、一般式(1)のX値が3.0のアクリル系重合性単量体80質量%から構成される（複数の）アクリル系重合性単量体を用いた場合、該（複数の）アクリル系重合性単量体の一般式(1)のX値は、4.0 × 0.2 + 3.0 × 0.8 = 3.2となり、該アクリル系重合性単量体は一般式(1)のX値が3.5以下であるものとして本発明に適用できる。

【0055】

一般式(1)のX値が3.5より大きいものであるが、上記X値が3.5以下であるアクリル系重合性単量体と組合わせて使用しうるものとしては、1,9-ノナンジオールジアクリレート(X値=3.91)、ビス[(4-アクリロキシエトキシエトキシ)フェニル]メタン(X値=3.53)、トリメチロールプロパンリアクリレート(X値=4.56)、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(X値=4.47)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(X値=5.00)、1,3,5-アダマンタントリオールモノアクリレート(X値=3.89)、1,3,5-アダマンタントリオールジアクリレート(X値=3.73)、1,3,5-アダマンタントリオールリアクリレート(X値=3.62)等が例示される。

20

【0056】

本発明においてX値は3.5以下であることが好ましいが、さらに好ましくは、2.5~3.3である。この範囲であると塩素エッチング耐性が非常に高く、なおかつデポ等の堆積物の付着が少なくなるという利点がある。

【0057】

本発明において、好ましく用いられるアクリル系重合性単量体は、芳香環や脂環式構造を有するアクリル系重合性単量体である。これらの構造は塩素エッチング耐性が高く、サファイアの加工に有利である。また、エチレンオキサイド鎖(-CH₂-CH₂-O-)やプロピレンオキサイド鎖(-CH₂-CH₂-CH₂-O-)等のアルキレンオキサイド鎖をなるべく含まないアクリル系重合性単量体为好ましい。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖を含まないアクリル系重合性単量体を用いると、エッチング後に形成されるサファイア基板表面の円錐形状の表面平滑性が良好になる。表面平滑性が良好な場合は、LED基板として用いた場合の光取り出し効率もよくなり好ましい。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖の有無が表面平滑性と関係する理由はおそらく、エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖を有するアクリル系重合性単量体の硬化体が塩素エッチングされ易いためと考えられる。特に本発明のようなレジスト膜として円錐形状のものを用いた場合には、塩素エッチングされ易い部分が、エッチングされ、この部分に、レジスト膜のエッチングの堆積物(デポ)が溜まりやすく、レジスト膜の円錐形状の平滑性が低下し、さらに、該平滑性が低下した円錐形状のレジスト膜のエッチングを継続して得られるサファイア表面の円錐は、相対的に表面平滑性が低下したものになると予測される。

30

40

【0058】

したがって、本発明において好ましいアクリル系重合性単量体は、芳香環や脂環式構造を有し、かつエチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド

50

鎖をなるべく含まないアクリル系重合性単量体である。すなわちエチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖の数がアクリル系重合性単量体中に、2個以下であるアクリル系重合性単量体が好ましく、全く含まないアクリル系重合性単量体がより好ましい。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖を全く含まないアクリル系重合性単量体を例示すると、イソボルニルアクリレート(X値=3.18)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(X値=3.29)、1,3-アダマンタンジオールモノアクリレート(X値=3.40)、1,3-アダマンタンジオールジアクリレート(X値=3.33)等である。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖を1個含むアクリル系重合性単量体を例示すると、2-(o-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート(X値=2.57)、2-フェノキシエチルアクリレート(X値=3.25)等である。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖を2個含むアクリル系重合性単量体を例示すると、9,9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン(X値=2.45)等である。

10

【0059】

このような芳香環や脂環式構造を有し、かつエチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖等のアルキレンオキサイド鎖を含まないアクリル系重合性単量体はアクリル系重合性単量体全体に対して40質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、100質量%が最も好ましい。

20

【0060】

次に、光重合開始剤について説明する。

(光重合開始剤)

本発明において、光重合開始剤は特に制限されるものではなく、アクリル系重合性単量体を光重合できるものであれば、いかなる光重合開始剤も使用できる。

【0061】

光重合開始剤としては、具体的に、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、ベンゾイルギ酸メチル、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、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)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モリフォリン-4-イル-フェニル)ブタン-1-オン等のアセトフェノン誘導体；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、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチル、2-メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピル、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,5,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド誘導体；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)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(

30

40

50

0 - アセチルオキシム)等の0 - アシルオキシム誘導体;ジアセチル、アセチルベンゾイル、ベンジル、2,3 - ペンタジオン、2,3 - オクタジオン、4,4' - ジメトキシベンジル、4,4' - オキシベンジル、カンファーキノン、9,10 - フェナントレンキノン、アセナフテンキノン等の - ジケトン;ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル;2,4 - ジエトキシチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体;ベンゾフェノン、p, p' - ジメチルアミノベンゾフェノン、p, p' - メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体;ビス(5 - 2,4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2,6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム等のチタノセン誘導体が好適に使用される。

10

【0062】

これら光重合開始剤は、1種あるいは2種以上を混合して使用される。

【0063】

また、 - ジケトンを用いる場合には、第3級アミン化合物と組み合わせて用いることが好ましい。 - ジケトンと組み合わせて用いることのできる第3級アミン化合物としては、N,N - ジメチルアニリン、N,N - ジエチルアニリン、N,N - ジ - n - ブチルアニリン、N,N - ジベンジルアニリン、N,N - ジメチル - p - トルイジン、N,N - ジエチル - p - トルイジン、N,N - ジメチル - m - トルイジン、p - プロモ - N,N - ジメチルアニリン、m - クロロ - N,N - ジメチルアニリン、p - ジメチルアミノベンズアルデヒド、p - ジメチルアミノアセトフェノン、p - ジメチルアミノ安息香酸、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジメチルアミノ安息香酸アミル、N,N - ジメチルアントラニル酸メチル、N,N - ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N,N - ジ(ヒドロキシエチル) - p - トルイジン、p - (ジメチルアミノ)フェネチルアルコール、p - (ジメチルアミノ)スチルベン、5 - (ジメチルアミノ) - m - キシレン、4 - (ジメチルアミノ)ピリジン、N,N - ジメチル - 1 - ナフチルアミン、N,N - ジメチル - 2 - ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - プロピルジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン、N,N - ジメチルヘキシルアミン、N,N - ジメチルドデシルアミン、N,N - ジメチルステアシルアミン、2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2 - ジ(エチルアミノ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

20

30

【0064】

本発明においては、アセトフェノン誘導体、アシルホスフィンオキサイド誘導体、0 - アシルオキシム誘導体、 - ジケトンを使用することが好ましい。

【0065】

本発明において、上記光重合開始剤の使用量は、前記アクリル系重合性単量体100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましく、0.1~5質量部であることがエッチング耐性の観点からより好ましい。

(その他の添加成分)

本発明のインプリント用組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の成分を配合することができる。

40

【0066】

本発明のインプリント用組成物の使用に当たり、前記インプリント用組成物を基板上に塗布して使用するが、この場合、インプリント用組成物を溶媒で希釈して使用することもできる。また、本発明のインプリント用組成物を安定化させる目的、又は、その他の目的で溶媒や安定化剤やその他公知の添加剤を配合することもできる。使用される溶媒としては、本発明のインプリント用組成物が溶解する溶媒であれば、何ら制限なく使用でき、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メ

50

トキシプロピオン酸メチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸ブチル、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、t-ブチルアルコール、ポリエチレングリコール、その他のアルコール類を挙げることができる。溶媒を使用する場合、使用量は特に制限されず、目的の塗膜の厚みに応じて、適宜選択される。中でも、溶媒およびインプリント用組成物の合計量を100質量%とすると、該溶媒の濃度が10~99質量%となる範囲とすることが好ましい。

【0067】

本発明のインプリント用組成物には、その他の公知の添加剤を配合することができる。具体的には、界面活性剤、重合禁止剤、反応性希釈剤等を配合することができる。界面活性剤は塗膜の均一性の点から、重合禁止剤は保存中に重合しないように安定化させるために配合される。

10

【0068】

界面活性剤を配合する場合には、アクリル系重合性単量100質量部に対して、0.0001~1質量部、好ましくは、0.0001~0.1質量部の割合で配合することができる。

【0069】

界面活性剤としては、フッ素含有界面活性剤、シリコン含有界面活性剤、脂肪族系界面活性剤を使用できる。中でも、インプリント用組成物がシリコンウエハ等の基板へ塗布されるものの場合、はじきを生ずることなく、組成物を均一に塗布し易い点から、脂肪族系界面活性剤を使用することがより好ましい。

20

【0070】

界面活性剤の例としては、デシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の高級アルキル硫酸の金属塩類、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪族カルボン酸の金属塩類、ラウリルアルコールとエチレンオキサイドとの付加物を硫酸化したラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム等の高級アルキルエーテル硫酸エステルの金属塩類、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸ジエステルの金属塩類、高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤；ドデシルアンモニウムクロリド等のアルキルアミン塩酸塩類およびトリメチルドデシルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤；ドデシルジメチルアミンオキシド等のアルキルジメチルアミンオキシド類、ドデシルカルボキシベタイン等のアルキルカルボキシベタイン類、ドデシルスルホベタイン等のアルキルスルホベタイン類、ラウラミドプロピルアミンオキシド等のアミドアミノ酸塩等の両性イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル類、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル類、脂肪酸ポリオキシエチレンラウリルエステル等の脂肪酸ポリオキシエチレンエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類等の非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。界面活性剤は、それぞれ単独で使用できるだけでなく、必要に応じて、複数の種類を組み合わせ併用することもできる。

30

40

【0071】

重合禁止剤を配合する場合には、アクリル系重合性単量100質量部に対して、0.01~1.0質量部、好ましくは、0.1~0.5質量部の割合で配合することができる。

【0072】

重合禁止剤の例としては、公知のものを挙げることができ、例えば、最も代表的なものは、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ハイドロキノン、ジブチルヒドロキシトルエン等を挙げることができる。

【0073】

50

反応性希釈剤としては、N - ビニルピロリドン等の公知のものを挙げる事ができる。

【0074】

反応性希釈剤の添加量は特に制限されず、レプリカモールドからのパターンの形成に影響を及ぼさない範囲で適宜選択され、アクリル系重合性単量体100質量部に対して、通常、1~100質量部の範囲から適宜選択される。その中でも、インプリント用組成物の低粘度化、パターンの機械的強度等を勘案すると、5~50質量部であることが好ましい。

【0075】

また、他の添加成分として、レプリカモールド(パターン面)からの剥離性がよりよくなり、これにより、基板上に、再現性に優れた形状のパターンを形成できることから、ハイパーブランチポリマーのような球状微粒子を添加することもできる。この場合、直径は1~10nm、分子量10,000~100,000の球状ハイパーブランチポリマーを配合することが好ましい。配合量は、アクリル系重合性単量体100質量部に対して0.1~10質量部の量であることが好ましい。

【0076】

本発明のインプリント用組成物は、少なくとも、アクリル系重合性単量体、光重合開始剤を混合することによって調製され、任意の添加成分を混合することによって調製してもよい。これら成分の添加順序は特に制限されるものではないが、アクリル系重合性単量体を混合した後に、その他の成分を混合するのが好ましい。

【0077】

インプリント用組成物は、他の成分との混合のし易さ、インプリント用組成物の生産性等を考慮すると、25における粘度が0.1~1000mPa・secであることが好ましい。

【0078】

次に、サファイア基板上に積層されたレジスト膜の円錐形状について説明する。なお、本発明において、円錐形状とは完全な円錐形状だけでなく、略円錐形状であってもよい。すなわち、円錐の底面形状は真円だけでなく、楕円率0.8以上の楕円であってもよい。ここで、楕円率とは楕円の短径を長径で除した値である。さらに、頂点と底面の中心を結ぶ直線が底面に直交する直円錐であっても、直交しない斜円錐であってもよい。

【0079】

また、サファイア基板表面から最も遠い位置にある部分を頂点とすると、その頂点から任意に垂直に切った場合の断面形状に関して、例えば、(a)断面が三角形である場合以外にも、(b)断面の底辺が直線で、底辺と頂点を結ぶ線が曲線(弧)である場合や、(c)断面が略台形状であり、下底(L1)と上底(L2)とが、 $L2 < 0.1 \times L1$ の関係にある場合等は、略円錐形状(前記b、c)であるとして本発明の円錐形状に含めるものとする(図2参照)。すなわち、レジスト積層サファイア基板上のレジストの円錐形状は、厳密な円錐形状でなくてもよく、側辺が丸みを帯びた略円錐形状でも問題なくサファイア凹凸パターンを作製することができる。ただし、頂点は丸みを帯びず、尖っていることが好ましい形状である。

【0080】

本発明のサファイア基板上のレジスト膜の凹凸パターンの凸部は前記した円錐形状であり、凹部は凸部以外の部分を意味する。凹部は、残膜のない場合はサファイア基板表面であり、残膜のある場合はサファイア基板に平行に積層されたレジスト膜表面である。

【0081】

円錐形状、または略円錐形状の配列は、レプリカモールドの形状に依存するが三角配列であることが好ましい。三角配列は、円錐、または略円錐の頂点間の間隔(ピッチ)を一辺とする正三角形の頂点に円錐、または略円錐を配置する配列方式であり、隣り合う円錐、または略円錐との距離はほぼ一定となる(図3)。

【0082】

円錐形状、または略円錐形状の具体的な寸法としては、円錐の高さ(円錐の底面から頂

10

20

30

40

50

点までの長さ)は、好ましくは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、円錐の側辺と底面が成す角度は、好ましくは $45 \sim 80^\circ$ 、より好ましくは $50 \sim 70^\circ$ 、円錐底面の円の直径は、好ましくは $0.2 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、円錐の頂点間の距離(ピッチ)は、通常円錐の底面の直径の好ましくは $1.2 \sim 2.0$ 倍、より好ましくは $1.4 \sim 1.8$ 倍である。アスペクト比(円錐の高さ/円錐の底面の直径)は、好ましくは $0.5 \sim 2.0$ 、より好ましくは $0.6 \sim 1.5$ である。

【0083】

次に、このインプリント用組成物を使用して、基板上にパターンを形成する方法について説明する。

(インプリン用組成物を用いたパターンの形成法)

本発明のインプリント用組成物を用いたパターン形成方法について説明する。

【0084】

まず、調製したインプリント用組成物を、サファイア基板上に公知の方法に従って塗布することにより、塗膜を形成する。

【0085】

なお、サファイア基板は、本発明のインプリント用組成物よりなる硬化膜との密着性をより改善するために、表面処理を施すこともできる。

【0086】

サファイア基板上に、スピコート法、ディッピング法、ディスペンス法、インクジェット法、スプレーコート法のような公知の方法により、本発明のインプリント用組成物を塗布し、塗膜を形成すればよい。塗膜の厚みは、特に制限されるものではなく、使用するレプリカモールドのパターンに応じた最適膜厚を適宜決定すればよいが、通常 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

【0087】

インプリントでは、レプリカモールドの反転したパターンが得られる。したがって、ここでは円錐形状、または略円錐形状の反転パターンを有するレプリカモールドを使用し、インプリントを実施する。すなわち、レプリカモールドのパターンとしては、凹型の円錐形状のパターンである。現状においても、類似した形状のモールドとして、凹型のマイクロレンズアレイ用モールド等が市販されている。

【0088】

また、塗膜形成後に、必要に応じてプリベーク工程を加えてもよい。プリベーク温度は、塗膜が乾燥する温度であれば、特に制限されないが、通常は、 $40 \sim 150$ の範囲から選択できる。揮発によるアクリル系重合性単量体の組成変化が起こる場合もあるため、乾燥温度は 100 以下が好ましい。

【0089】

薄く塗布するためは、本発明のインプリント用組成物を有機溶媒にて希釈して塗布することも可能であり、その場合は、用いる有機溶媒の沸点、揮発性に依りて、乾燥温度を適宜決定すればよい。

【0090】

次に、所望のパターンが形成されているレプリカモールドのパターン面を、前記塗膜と接触させる。この際、レプリカモールドは、光照射を介して、塗布された組成物を硬化させることにより硬化膜を形成できるように、透明な材質、例えば、石英や透明な樹脂フィルムで形成されていることが好ましい。本発明のインプリント用組成物は、レプリカモールドを押し付ける際に比較的低压でパターンを転写することができる。この際の圧力は、特に制限されるものではないが、 $0.01 \text{ MPa} \sim 3 \text{ MPa}$ の圧力でパターンを転写できる。なお、当然のことながら、上記圧力の上限值以上の圧力でもパターンの転写は可能である。

【0091】

その後、レプリカモールドのパターン面と塗膜とを接触させた状態のまま、光を照射して、塗膜を硬化させる。照射する光は、波長が 500 nm 以下で、光の照射時間は、 $0.$

10

20

30

40

50

1 ~ 300 秒の範囲から選択される。塗膜の厚み等にもよるが、通常、1 ~ 60 秒である。

【0092】

光重合時の雰囲気として、大気下でも重合可能であるが、光重合反応を促進する上で、酸素阻害の少ない雰囲気下での光重合が好ましい。例えば、窒素ガス雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、フッ素系ガス雰囲気下、真空雰囲気下等が好ましい。

【0093】

光硬化後、硬化した塗膜からレプリカモールドを分離することにより、サファイア基板上に硬化膜によりパターンが形成された積層体を得られる。

(ドライエッチングによる凹凸パターンを有するサファイア基板の製造方法)

本発明のインプリント用組成物から得られる硬化膜は、サファイア基板を加工するための塩素系ガスに対するエッチング耐性に優れていることから、サファイア基板を表面加工する際のマスクとして用いるのに適している。なお、塩素系ガスとしては、反応性イオンエッチングに用いられる公知のガスを使用することができる。具体的には、塩素、三塩化ホウ素、四塩化炭素を挙げることができ、必要に応じて、酸素ガス、フッ素系ガス、アルゴンガス等を混合して使用することもできる。なお、以下、凹凸パターンを有するサファイア基板の加工方法をPSS加工とも表現し、説明する。

【0094】

具体的な方法としては、まず、レジスト積層サファイア基板上の硬化膜の肉薄部分(残膜)をドライエッチングにより除去し、サファイア基板表面を出した後、さらにドライエッチングを行い、レジスト膜の硬化体すべてを除去させることにより、円錐形状の凹凸パターンを有するサファイア基板を作製する。また、残膜除去工程を実施せずに、残膜除去とドライエッチングによるPSS加工を一度に行うことも可能である。特に、残膜が0.2 μm以下の薄い場合は、残膜除去工程を実施せず、残膜除去とドライエッチングによるPSS加工を一度に行うことができる。このような工程により、凹凸パターンを有するサファイア基板を製造することができる。

【0095】

ドライエッチングの具体的な条件として、アンテナ電力は100 ~ 800 Wの任意の電力を選択することができる。ただし、レジストの炭化等の変質防止や、サファイアのエッチング速度を高めることを考慮すると、200 ~ 500 Wが望ましい。また、バイアス電力は100 ~ 500 Wの任意の電力が選択することができる。同様に、レジストの炭化等の変質防止や、サファイアのエッチング速度を高めることを考慮すると、200 ~ 300 Wが望ましい。チャンバー内の圧力としては、0.3 ~ 1.0 Paの任意の値を選択することができる。チャンバー内を低圧にすると、排気速度を増大させることができ、サファイアのエッチング速度を高めることができる。そのため、チャンバー内の圧力は0.5 ~ 0.8 Paに設定するのが望ましい。エッチングガスの流量としては、全ガス流量を50 ~ 150 sccmに設定するのが通常である。実際にエッチングを行う塩素系ガスや希釈を目的とするアルゴン等のガスの割合は任意に設定することができる。ただし、希釈ガスを過剰にすると、サファイアのエッチング速度が著しく低くなるため、希釈ガスは全体の50%以下であることが好ましい。ドライエッチング時間は、レジスト膜の硬化体を完全にドライエッチングにより除去できるまで行う必要がある。通常は、レジスト膜の硬化体が完全に除去される時間(ジャストエッチタイム)より2 ~ 3割長めのエッチング時間を設定する。実際のエッチング時間は、レジストの円錐の高さによって異なるが、通常は10 ~ 40分である。

【0096】

凹凸パターンを有するサファイア基板の凸部は円錐形状である。円錐形状については、前記したレジスト膜の円錐形状と同等である。凹凸パターンを有するサファイア基板の凹部は、凸部以外のサファイア基板表面のことを意味する。本発明のレジスト積層サファイア基板を用いると、サファイア基板の凸部の円錐形状が、円錐の側面(側辺)と底面の成す角度が45° ~ 80°、好ましくは45° ~ 60°であり、かつ円錐頂点から底面まで

10

20

30

40

50

の長さ（円錐高さ）が $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である LED として利用した際の光取り出し効率が良好な凹凸パターンを有するサファイア基板を得ることができる。

【0097】

サファイア基板表面を PSS 加工することにより、LED の光取り出し効率の向上や結晶転移の少ない均質な GaN 成長や GaN 層のクラック防止が期待される。

（レジスト膜のパターン形状と PSS 形状の関係）

一般的に、レジスト膜のパターン形状（レジストパターンともいう）は、円柱形状または、円錐台形状が多く用いられている。これらを用いた場合、アスペクト比等を厳密に制御しないとサファイア表面を特定の円錐状に加工することが困難である。アスペクト比（円錐の高さ / 円錐の底面の直径）が 0.95 、特に 1 を超えると図 4 のように二段形状や円錐台形状となることが多い。仮に条件を整えてサファイア表面を円錐状に加工できたとしても、円錐の形状を円錐の側面（側辺）と底面が成す角度が $45 \sim 60^\circ$ とすることはさらに困難である。一方で、本発明のレジスト積層サファイア基板を用いると、アスペクト比を厳密に制御しなくてもサファイア表面を円錐状に加工可能である。本発明のレジスト積層サファイア基板を用いた場合のエッチングの過程を模式的に図 5 に示した。

10

【0098】

本発明では、レジスト膜の円錐形状を、サファイア基板表面から円錐頂点までの高さが好ましくは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 且つ、円錐の側辺と底面が成す角度が好ましくは $45^\circ \sim 80^\circ$ 、より好ましくは $50 \sim 70^\circ$ である。このレジスト膜をドライエッチングすることにより、最適な PSS 形状と言われている円錐頂点から底面までの長さ（円錐高さ）が $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、円錐の側面と底面が成す角度が $45 \sim 60^\circ$ の特定の円錐形状を有する PSS 基板を得ることができる。

20

【実施例】

【0099】

以下、本発明を実施例および比較例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（インプリント用組成物）

アクリル系重合性単量体、重合開始剤、重合禁止剤から構成される組成物を各実施例に示す方法により調製した。組成を表 1 に示した。

（レジスト溶液の塗布）

得られたインプリント用組成物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）にて希釈し、2 インチのサファイア基板（片面鏡面仕上げ、厚さ $430 \mu\text{m}$ 、面方位 c 面）上に、 4500rpm 、20 秒の条件にてスピコートし、インプリント用組成物を塗布したサファイア基板を得た。ここでは、プリベーク処理は行わなかった。塗布膜厚は、使用するレプリカモールドに合わせて最適な膜厚を設定した。

30

（レプリカモールド）

レプリカモールドには、以下の 5 種類を用いた。

（A）凹型円錐形状フィルムモールド

円錐形状：底面直径 $D = 2.0 \mu\text{m}$ 、高さ $H = 1.7 \mu\text{m}$ 、側面と底面のなす角度 = 60° 、アスペクト比 = 0.85

40

（B）凹型円錐形状フィルムモールド

円錐形状：底面直径 $D = 2.5 \mu\text{m}$ 、高さ $H = 1.5 \mu\text{m}$ 、側面と底面のなす角度 = 50° 、アスペクト比 = 0.60

（C）凹型円錐形状フィルムモールド

円錐形状：底面直径 $D = 2.0 \mu\text{m}$ 、高さ $H = 2.4 \mu\text{m}$ 、側面と底面のなす角度 = 67° 、アスペクト比 = 1.20

（D）凹型円錐台形状フィルムモールド

円錐台形状：上部直径 $D_1 = 2.0 \mu\text{m}$ 、下部直径 $D_2 = 2.4 \mu\text{m}$ 、高さ $H = 2.3 \mu\text{m}$ 、側面と底面のなす角度 = 85° 、アスペクト比 = 0.96

（E）凹型円柱形状フィルムモールド

50

円柱形状：直径 $D = 1.9 \mu\text{m}$ 、高さ $H = 2.3 \mu\text{m}$ 、側面と底面のなす角度 $= 90^\circ$ 、アスペクト比 $= 1.21$ 、F l e F I m o H O P 8 0 - 1 9 0 0 / 2 3 0 0 (綜研化学(株)製)

(インプリントの実施)

ナノインプリント装置 (S C I V A X (株) 製、 X - 3 0 0) において、上記のようにして得られたインプリント用組成物を塗布したサファイア基板に、真空条件下で、圧力 3MPa をかけてレプリカモールドを押し付け、LED 365nm 光源から光を 60 秒間照射することにより光インプリントを行った。使用するレプリカモールドには、上記の 5 種類を用いた。

【0100】

(ドライエッチングの実施)

反応性イオンエッチング装置 (サムコ (株) 製、 R I E - 2 3 0 I P C) を用いて、上記のようにして得られたパターンを形成したレジスト積層サファイア基板の塩素系ガスによるドライエッチングを行った。ドライエッチング条件は、アンテナ電力 500W 、バイアス電力 200W 、ガス流量 三塩化ホウ素 / 塩素 / アルゴン $= 30 / 20 / 50 (\text{sccm})$ 、圧力 0.6Pa である。

【0101】

(インプリント形状、エッチング形状の観察)

走査型電子顕微鏡 (S E M) により、インプリント用組成物を用いてサファイア基板上にインプリントしたパターン形状、またはドライエッチングによりサファイアに作製したパターン形状を観察し、測長した。

【0102】

(サファイアに作製したパターン形状の評価)

ドライエッチング後のサファイア形状から、以下のように 4 段階に評価した。

：サファイアが円錐形状であり、側面と底面の成す角度が $45 \sim 80^\circ$ 、表面平滑性が非常に良好なもの

：サファイアが円錐形状であり、側面と底面の成す角度が $45 \sim 80^\circ$ 、表面平滑性が良好なもの

：サファイアが円錐形状であるが、側面と底面の成す角度が 45° 未満のもの

×：サファイアが二段階形状、円錐台形状等の円錐形状でないもの

実施例 1

アクリル系重合性単量体として、エトキシ化 *o*-フェニルフェノールアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、 N K エステル A - L E N - 1 0 ; X 値 $= 2.57$) 2.5g 、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、 N K エステル A - D C P ; X 値 $= 3.29$) 7.0g 、トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、 N K エステル A - T M P T ; X 値 $= 4.56$) 0.5g 、光重合開始剤として、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) (チバ・ジャパン (株) 製、 I R G A C U R E O X E 0 2) 0.2g 、重合禁止剤として、ヒドロキノンモノメチルエーテル (H Q M E) 0.015g 、ジブチルヒドロキシルエン (B H T) 0.002g を均一に混合した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) で希釈し、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のシリンジフィルターにてろ過し、インプリント用組成物 (1) を得た (X 値 $= 3.17$)。なお、このインプリント用組成物 (1) の中では、A - L E N - 1 0 のみ、1モノマー単位中にエチレンオキサイド鎖を 1 つ有している。このインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した (表中の値は、すべて質量部である)。

【0103】

得られたインプリント用組成物 (1) をサファイア基板に塗布し、凹型円錐形状のレプリカモールド (A) にてインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $D R 1 = 0 \mu\text{m}$ (円錐形状であるため)、下部直径 $D R 2 = 2.0 \mu\text{m}$ 、高さ

10

20

30

40

50

H 1 = 1.7 μ m、側面と底面のなす角度 $\theta_1 = 60^\circ$ 、アスペクト比 = 0.85、残膜 R = 0.1 μ mのレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径DS1 = 0 μ m (円錐形状であるため)、下部直径DS2 = 2.2 μ m、高さH2 = 1.5 μ m、側面と底面のなす角度 $\theta_2 = 55^\circ$ であり、表面平滑性は非常に良好であった。その評価結果を表2に示した。

【0104】

実施例2

アクリル系重合性単量体として、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステルAMP-10G; X値=3.25)2.7g、エトキシ化o-フェニルフェノールアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステルA-LEN-10; X値=2.57)2.8g、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステルABE-300; X値=3.30)4.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステルA-TMPT; X値=4.56)0.5g、光重合開始剤として、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)(チバ・ジャパン(株)製、IRGACURE OXE02)0.2g、重合禁止剤として、ヒドロキノンモノメチルエーテル(HQME)0.015g、ジブチルヒドロキソトルエン(BHT)0.002gを均一に混合した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)で希釈し、孔径0.2 μ mのシリンジフィルターにてろ過し、インプリント用組成物(2)を得た(X値=3.15)。なお、このインプリント用組成物(2)の中では、A-LEN-10、AMP-10Gが、1モノマー単位中にエチレンオキサイド鎖を1つ有しており、ABE-300が1モノマー単位中にエチレンオキサイド鎖を3つ有している。このインプリント用組成物の配合割合を表1に示した(表中の値は、すべて質量部である)。

【0105】

得られたインプリント用組成物(2)をサファイア基板に塗布し、凹型円錐形状のレプリカモールド(A)にてインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径DR1 = 0 μ m (円錐形状であるため)、下部直径DR2 = 2.0 μ m、高さH1 = 1.7 μ m、側面と底面のなす角度 $\theta_1 = 60^\circ$ 、アスペクト比 = 0.85、残膜 R = 0.1 μ mのレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径DS1 = 0 μ m (円錐形状であるため)、下部直径DS2 = 2.1 μ m、高さH2 = 1.4 μ m、側面と底面のなす角度 $\theta_2 = 54^\circ$ であり、表面平滑性は良好であった。その評価結果を表2に示した。

【0106】

実施例3

アクリル系重合性単量体として、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; X値=3.29)10.0g、光重合開始剤として、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)(チバ・ジャパン(株)製、IRGACURE OXE02)0.2g、重合禁止剤として、ヒドロキノンモノメチルエーテル(HQME)0.015g、ジブチルヒドロキソトルエン(BHT)0.002gを均一に混合した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)で希釈し、孔径0.2 μ mのシリンジフィルターにてろ過し、インプリント用組成物(3)を得た(X値=3.29)。なお、このインプリント用組成物(3)の中では、エチレンオキサイド鎖を有しているモノマーはない。このインプリント用組成物の配合割合を表1に示した(表中の値は、すべて質量部である)。

【0107】

得られたインプリント用組成物(3)をサファイア基板に塗布し、凹型円錐形状のレプ

リカモールド (A) にてインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DR2 = 2.0 \mu m$ 、高さ $H1 = 1.7 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 60^\circ$ 、アスペクト比 = 0.85、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DS2 = 2.2 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.5 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 54^\circ$ であり、表面平滑性は非常に良好であった。その評価結果を表2に示した。

【0108】

実施例4

アクリル系重合性単量体として、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート (新村化学工業 (株) 製、NKオリゴ EA-7120、30%PGMEA含有; X値 = 3.44) 14.3g、光重合開始剤として、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) (チバ・ジャパン (株) 製、IRGACURE OXE02) 0.2g、重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル (HQME) 0.015g、ジブチルヒドロキソニルエン (BHT) 0.002gを均一に混合した。その後、ジアセトンアルコール (DAA) で希釈し、孔径 $0.2 \mu m$ のシリンジフィルターにてろ過し、インプリント用組成物 (4) を得た (X値 = 3.44)。なお、このインプリント用組成物 (4) の中では、EA-7120が、1モノマー単位中に2-ヒドロキシプロピレンオキサイド鎖を1つ有している。このインプリント用組成物の配合割合を表1に示した (表中の値は、すべて質量部である)。

【0109】

得られたインプリント用組成物 (4) をサファイア基板に塗布し、凹型円錐形状のレプリカモールド (A) にてインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DR2 = 2.0 \mu m$ 、高さ $H1 = 1.7 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 60^\circ$ 、アスペクト比 = 0.85、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DS2 = 2.2 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.3 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 50^\circ$ であり、表面平滑性は良好であった。その評価結果を表2に示した。

【0110】

実施例5

レプリカモールドを、凹型円錐形状のレプリカモールド (B) に変更した以外は、実施例1と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DR2 = 2.5 \mu m$ 、高さ $H1 = 1.5 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 50^\circ$ 、アスペクト比 = 0.60、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DS2 = 2.6 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.4 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 47^\circ$ であり、表面平滑性は非常に良好であった。その評価結果を表2に示した。

【0111】

実施例6

レプリカモールドを、凹型円錐形状のレプリカモールド (B) に変更した以外は、実施例2と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ (円錐形状であるため)、下部直径 $DR2 = 2.5 \mu m$ 、高さ $H1 = 1.5 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 50^\circ$ 、アスペクト比 = 0.60、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し

10

20

30

40

50

、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.5 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.3 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 46^\circ$ であり、表面平滑性は良好であった。その評価結果を表2に示した。

【0112】

実施例7

レプリカモールドを、凹型円錐形状のレプリカモールド(B)に変更した以外は、実施例3と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DR2 = 2.5 \mu m$ 、高さ $H1 = 1.5 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 50^\circ$ 、アスペクト比 $= 0.60$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.7 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.5 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 48^\circ$ であり、表面平滑性は非常に良好であった。その評価結果を表2に示した。

10

【0113】

実施例8

レプリカモールドを、凹型円錐形状のレプリカモールド(B)に変更した以外は、実施例4と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DR2 = 2.5 \mu m$ 、高さ $H1 = 1.5 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 50^\circ$ 、アスペクト比 $= 0.60$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.6 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.4 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 47^\circ$ であり、表面平滑性は良好であった。その評価結果を表2に示した。

20

【0114】

実施例9

レプリカモールドを、凹型円錐形状のレプリカモールド(C)に変更した以外は、実施例1と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DR2 = 2.0 \mu m$ 、高さ $H1 = 2.4 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 67^\circ$ 、アスペクト比 $= 1.20$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.2 \mu m$ 、高さ $H2 = 2.0 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 60^\circ$ であり、表面平滑性は非常に良好であった。その評価結果を表2に示した。

30

【0115】

実施例10

レプリカモールドを、凹型円錐形状のレプリカモールド(C)に変更した以外は、実施例2と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 $DR1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DR2 = 2.0 \mu m$ 、高さ $H1 = 2.4 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 67^\circ$ 、アスペクト比 $= 1.20$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.1 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.8 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $2 = 59^\circ$ であり、表面平滑性は良好であった。その評価結果を表2に示した。

40

【0116】

比較例1

50

アクリル系重合性単量体として、ポリエチレングリコールジアクリレート（新中村化学工業（株）製、NKエステル A - 200；X 値 = 6.14）10.0 g、光重合開始剤として、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)（チバ・ジャパン（株）製、IRGACURE OXE02）0.2 g、重合禁止剤として、ヒドロキノンモノメチルエーテル（HQME）0.015 g、ジブチルヒドロキソトルエン（BHT）0.002 g を均一に混合した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）で希釈し、孔径 0.2 μm のシリンジフィルターにてろ過し、インプリント用組成物（5）を得た（X 値 = 6.14）。なお、このインプリント用組成物（5）の中では、A - 200 が、1 モノマー単位中にエチレンオキサイド鎖を 4 つ有している。このインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

10

【0117】

得られたインプリント用組成物（5）をサファイア基板に塗布し、凹型円錐形状のレプリカモールド（A）にてインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 DR1 = 0 μm（円錐形状であるため）、下部直径 DR2 = 2.0 μm、高さ H1 = 1.7 μm、側面と底面のなす角度 1 = 60°、アスペクト比 = 0.85、残膜 R = 0.1 μm のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを 30 分間実施し、サファイア基板の PSS 加工を行った。得られた PSS 加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 DS1 = 0 μm（円錐形状であるため）、下部直径 DS2 = 2.0 μm、高さ H2 = 0.4 μm、側面と底面のなす角度 2 = 22° であり、高さ、角度ともに望ましい PSS 形状ではなかった。その評価結果を表 2 に示した。

20

【0118】

比較例 2

アクリル系重合性単量体として、トリプロピレングリコールジアクリレート（新中村化学工業（株）製、NKエステル APG - 200；X 値 = 5.00）10.0 g、光重合開始剤として、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)（チバ・ジャパン（株）製、IRGACURE OXE02）0.2 g、重合禁止剤として、ヒドロキノンモノメチルエーテル（HQME）0.015 g、ジブチルヒドロキソトルエン（BHT）0.002 g を均一に混合した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）で希釈し、孔径 0.2 μm のシリンジフィルターにてろ過し、インプリント用組成物（6）を得た（X 値 = 5.00）。なお、このインプリント用組成物（6）の中では、APG - 200 が、1 モノマー単位中にプロピレンオキサイド鎖を 3 つ有している。このインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

30

【0119】

得られたインプリント用組成物（6）をサファイア基板に塗布し、凹型円錐形状のレプリカモールド（A）にてインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐形状であり、上部直径 DR1 = 0 μm（円錐形状であるため）、下部直径 DR2 = 2.0 μm、高さ H1 = 1.7 μm、側面と底面のなす角度 1 = 60°、アスペクト比 = 0.85、残膜 R = 0.1 μm のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを 30 分間実施し、サファイア基板の PSS 加工を行った。得られた PSS 加工基板の形状は円錐形状であり、上部直径 DS1 = 0 μm（円錐形状であるため）、下部直径 DS2 = 2.2 μm、高さ H2 = 0.5 μm、側面と底面のなす角度 2 = 25° であり、高さ、角度ともに望ましい PSS 形状ではなかった。その評価結果を表 2 に示した。

40

【0120】

比較例 3

レプリカモールドを、凹型円錐台形状のレプリカモールド（D）に変更した以外は、実施例 1 と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐台形状であり、上部直径 DR1 = 2.0 μm、下部直径 DR2 = 2.4 μm、高さ H1 = 2.3 μm、側面と底面のなす角度 1 = 85°、アスペクト比 = 0.96、残膜 R = 0.1 μm のレジスト

50

積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状でなく、二段階の円錐形状になっており、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.8 \mu m$ 、高さ $H2 = 2.0 \mu m$ 、円錐部の側面と底面のなす角度 $2 = 51^\circ$ であり、望ましいPSS形状ではなかった。その評価結果を表2に示した。

【0121】

比較例4

レプリカモールドを、凹型円錐台形状のレプリカモールド(D)に変更した以外は、実施例2と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円錐台形状であり、上部直径 $DR1 = 2.0 \mu m$ 、下部直径 $DR2 = 2.4 \mu m$ 、高さ $H1 = 2.3 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 85^\circ$ 、アスペクト比 $= 0.96$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状でなく、二段階の円錐形状になっており、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.7 \mu m$ 、高さ $H2 = 2.1 \mu m$ 、円錐部の側面と底面のなす角度 $2 = 45^\circ$ であり、望ましいPSS形状ではなかった。その評価結果を表2に示した。

10

【0122】

比較例5

レプリカモールドを、凹型円柱形状のレプリカモールド(E)に変更した以外は、実施例3と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円柱形状であり、上部直径 $DR1 = 1.9 \mu m$ 、下部直径 $DR2 = 1.9 \mu m$ 、高さ $H1 = 2.3 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 90^\circ$ 、アスペクト比 $= 1.21$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状でなく、二段階の円錐形状になっており、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.3 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.8 \mu m$ 、円錐部の側面と底面のなす角度 $2 = 49^\circ$ であり、望ましいPSS形状ではなかった。その評価結果を表2に示した。

20

【0123】

比較例6

レプリカモールドを、凹型円柱形状のレプリカモールド(E)に変更した以外は、実施例4と同様にインプリントを行った。インプリント後の形状は円柱形状であり、上部直径 $DR1 = 1.9 \mu m$ 、下部直径 $DR2 = 1.9 \mu m$ 、高さ $H1 = 2.3 \mu m$ 、側面と底面のなす角度 $1 = 90^\circ$ 、アスペクト比 $= 1.21$ 、残膜 $R = 0.1 \mu m$ のレジスト積層サファイア基板を得た。次いで、ドライエッチングを30分間実施し、サファイア基板のPSS加工を行った。得られたPSS加工基板の形状は円錐形状でなく、二段階の円錐形状になっており、上部直径 $DS1 = 0 \mu m$ （円錐形状であるため）、下部直径 $DS2 = 2.2 \mu m$ 、高さ $H2 = 1.9 \mu m$ 、円錐部の側面と底面のなす角度 $2 = 47^\circ$ であり、望ましいPSS形状ではなかった。その評価結果を表2に示した。

30

【0124】

【表 1】

光硬化性 インプリント用 組成物	アクリル系重合性単量体										重合禁止剤		重合開始剤	NT/(NC-NO) [-]	
	A-LEN-10	AMP-10G	A-DCP	A-TMPT	ABE-300	A-200	APG-200	EA-7120	HQME	BHT	HQME	BHT			IRGACURE OXE02
1	25	0	70	5	0	0	0	0	0	0	0	0.15	0.02	2	317
2	28	27	0	5	40	0	0	0	0	0	0	0.15	0.02	2	315
3	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15	0.02	2	329
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0.15	0.02	2	344
5	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0.15	0.02	2	614
6	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0.15	0.02	2	500

調合量は、すべて質量部である

【表 2】

	光硬化性インプリン ト用	NT/(NO- NO) [-]	レブリカ モールド	エッチング前形状(レジスト形状)						エッチング後形状(サブアライ形状)						評価
				形状	DR1 [μm]	DR2 [μm]	H1 [μm]	θ1 [°]	75°外比 [-]	R [μm]	形状	DS1 [μm]	DS2 [μm]	H2 [μm]	θ2 [°]	
実施例1	1	3.17	A	円錐	0	2.0	1.7	60	0.85	0.1	円錐	0	2.2	1.5	55	◎
実施例2	2	3.15	A	円錐	0	2.0	1.7	60	0.85	0.1	円錐	0	2.1	1.4	54	○
実施例3	3	3.29	A	円錐	0	2.0	1.7	60	0.85	0.1	円錐	0	2.2	1.5	54	◎
実施例4	4	3.44	A	円錐	0	2.0	1.7	60	0.85	0.1	円錐	0	2.2	1.3	50	○
実施例5	1	3.17	B	円錐	0	2.5	1.5	50	0.60	0.1	円錐	0	2.6	1.4	47	◎
実施例6	2	3.15	B	円錐	0	2.5	1.5	50	0.60	0.1	円錐	0	2.5	1.3	46	○
実施例7	3	3.29	B	円錐	0	2.5	1.5	50	0.60	0.1	円錐	0	2.7	1.5	48	◎
実施例8	4	3.44	B	円錐	0	2.5	1.5	50	0.60	0.1	円錐	0	2.6	1.4	47	○
実施例9	1	3.17	C	円錐	0	2.0	2.4	67	1.20	0.1	円錐	0	2.2	2.0	60	◎
実施例10	2	3.15	C	円錐	0	2.0	2.4	67	1.20	1.1	円錐	0	2.1	1.8	59	○
比較例1	5	6.14	A	円錐	0	2.0	1.7	60	0.85	0.1	円錐	0	2.0	0.4	22	△
比較例2	6	5.00	A	円錐	0	2.0	1.7	60	0.85	0.1	円錐	0	2.2	0.5	25	△
比較例3	1	3.17	D	円錐台	2	2.4	2.3	85	0.96	0.1	二段形状	0	2.8	2.0	51	×
比較例4	2	3.15	D	円錐台	2	2.4	2.3	85	0.96	0.1	二段形状	0	2.7	2.1	45	×
比較例5	3	3.17	E	円柱	1.9	1.9	2.3	90	1.21	0.1	二段形状	0	2.3	1.8	49	×
比較例6	4	3.15	E	円柱	1.9	1.9	2.3	90	1.21	0.1	二段形状	0	2.2	1.9	47	×

【符号の説明】

10

20

30

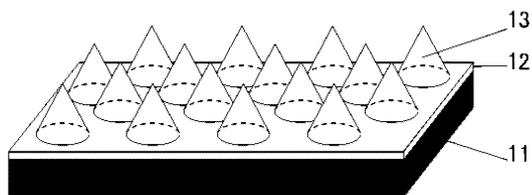
40

50

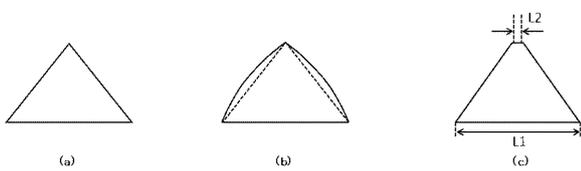
【 0 1 2 6 】

- 1 1 サファイア基板
- 1 2 レジスト (残膜)
- 1 3 レジスト (円錐形状)
- 4 1 サファイア基板
- 4 2 レジスト
- 5 1 サファイア基板
- 5 2 レジスト

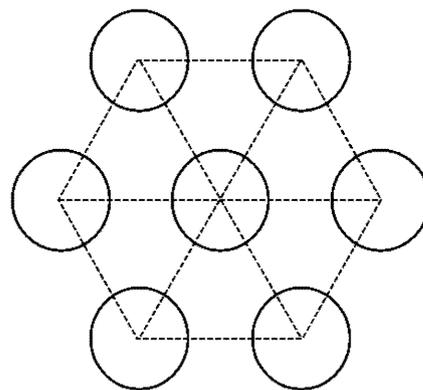
【 図 1 】



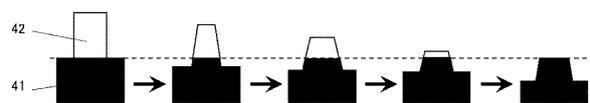
【 図 2 】



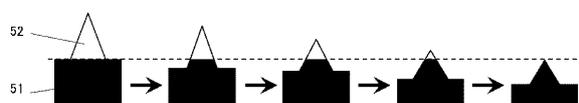
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 L</i>	<i>33/32</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>33/00</i>	<i>1 8 6</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/48</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>2/48</i>		

Fターム(参考) 5F141 AA03 AA40 CA40 CA74
5F146 AA31 AA33