

(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2014-56975

(P2014-56975A)

(43) 公開日 平成26年3月27日(2014.3.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502D	4F209
C08F 283/04 (2006.01)	C08F 283/04	4J026
B29C 59/02 (2006.01)	B29C 59/02 Z	5F146

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2012-201712 (P2012-201712)
 (22) 出願日 平成24年9月13日 (2012.9.13)

(71) 出願人 00004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (74) 代理人 100140578
 弁理士 沖田 英樹
 (72) 発明者 成田 真生
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

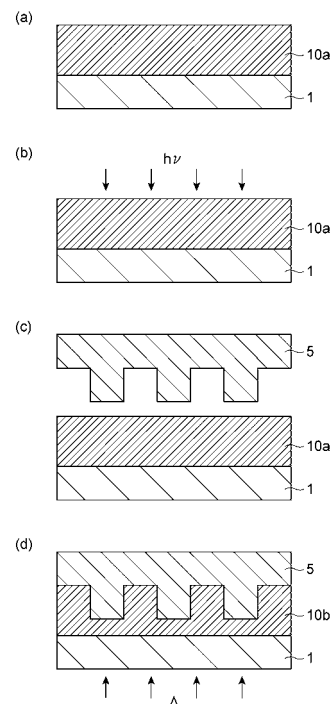
(54) 【発明の名称】 パターンを有する樹脂層を製造する方法

(57) 【要約】

【課題】パターンを有する樹脂層をインプリント法により形成する場合において、型に離型性を付与しなくとも、パターンを繰り返して形成したときに良好なパターン形成性を維持できる方法を提供すること。

【解決手段】樹脂組成物からなる樹脂層10aに光を照射する工程と、光を照射された樹脂層10aに凹凸パターンを有する型5を押し当てて、凹凸パターンに対して反転したパターンを樹脂層10aに形成させる工程と、パターンを形成した樹脂層10bから型5を外す工程と、を備える、パターンを有する樹脂層を製造する方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

樹脂組成物からなる樹脂層に光を照射する工程と、
光を照射された前記樹脂層に凹凸パターンを有する型を押し当てて、前記凹凸パターンに対して反転したパターンを前記樹脂層に形成させる工程と、
パターンを形成した前記樹脂層から前記型を外す工程と、
を備える、パターンを有する樹脂層を製造する方法。

【請求項 2】

前記樹脂層から前記型を外す前記工程の後、パターンを形成した前記樹脂層を硬化させる工程を更に備える、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

パターンを形成した前記樹脂層を硬化させる前記工程が、パターンを形成した前記樹脂層に光を照射することを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記樹脂組成物が、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記樹脂組成物が、高分子化合物及び熱硬化性樹脂から選ばれる、前記光重合性化合物とは異なる化合物を更に含有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法によって得ることのできる、パターンを有する樹脂層。

20

【請求項 7】

永久膜である、請求項 6 に記載のパターンを有する樹脂層。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のパターンを有する樹脂層を備える電子部品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、パターンを有する樹脂層をインプリント法により製造する方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

近年、光学素子、半導体など、微細パターンを有する物品を製造する方法としてインプリント法が注目されている（例えば、非特許文献 1 参照）。また、微細加工技術の発展に伴い、微細パターンを有する基材表面上にむらなく、均一に離型膜を形成し、基材に離型性等を付与する技術が求められている。

【0003】

インプリント法としては、熱インプリント法と光インプリント法が提案されている。熱インプリント法では、ガラス転移温度以上に加熱されて軟化した熱可塑性樹脂に、表面に微細パターンを有するインプリント用の型を押し当て、冷却し樹脂を固化させた後に型から樹脂を外すことで微細パターンを基板上の樹脂に転写する（例えば、特許文献 1）。一方、光インプリント法では、表面に微細パターンを有するインプリント用の透明の型に光硬化性樹脂組成物を充填した後、型を通して UV などの光を照射し、光硬化性樹脂組成物を硬化させ、型から樹脂を外すことで微細パターンを基板の上に転写する（例えば特許文献 2）。いずれの方法においても、通常、インプリント用の型と樹脂との離型性が不足して、型から樹脂を外す際に樹脂表面の微細パターンが変形したり、欠落したりして、パターンニングの精度が低下しやすい。従って、一般的に予め離型剤を塗布するなどの方法で離型性を型に付与する等の手段が用いられている。従来、これらの離型剤として表面エネルギーの小さい含フッ素化合物が広く用いられてきた。該含フッ素化合物としては、基材との密着性、汚染物質の拭き取り性、耐久性の観点で含フッ素シランカップリング剤が用いら

40

50

れる。例えば、 $-CF_2-$ 基を有するクロロシラン系化学吸着剤を一成分として含む塗布溶液を噴霧により塗布して基材表面に共有結合を有する化学吸着膜を形成する方法（例えば、特許文献3参照）などが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-232095号公報

【特許文献2】特表2006-521682号公報

【特許文献3】特開平6-327971号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】S. Y. Chou et al., Science, vol. 272, p. 85-87, April, 1996

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、含フッ素シランカップリング剤を離型剤としてインプリント用の型に適用した場合、離型する際の型とインプリント用樹脂との密着力が大きく、離型性が十分ではない場合があった。

【0007】

一方、無機系の膜を離型層として用いる場合、離型層の膜厚が厚く、パターン寸法が離型層の影響で大きく変化し易い。そのため、この方法は微細なパターンを形成するために適用するのは困難である。またインプリント後に劣化した膜を剥離して、再度、膜付けするために多大なコストを要するという問題もある。

【0008】

インプリントを実用化する上では、1回の転写ごとの型の離型性のみならず、良好なパターンを繰り返し安定して形成できることが極めて重要である。特に大量生産化するにあたっては、連続してパターン形成を行った場合でも歩留まりを高く保つことが求められる。すなわち、繰り返しパターン転写を行った場合でも良好なパターン形成性を保つこと（繰り返しパターンング耐性）が求められる。

【0009】

そこで、本発明の主な目的は、パターンを有する樹脂層をインプリント法により形成する場合において、型に離型性を付与しなくとも、パターンを繰り返して形成したときに良好なパターン形成性を維持できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、樹脂組成物からなる樹脂層に光を照射する工程と、光を照射された樹脂層に凹凸パターンを有する型を押し当てて、前記凹凸パターンに対して反転したパターンを樹脂層に形成させる工程と、パターンを形成した樹脂層から型を外す工程と、を備える、パターンを有する樹脂層を製造する方法に関する。

【0011】

上記本発明に係る方法によれば、樹脂層に型を押し当てる前に、樹脂層に光を照射することで、インプリントに好適な流動性を維持しながら、樹脂層の離型性が高められる。そのため、離型層を設けるなどの方法により型に離型性を付与しなくとも、樹脂層から型を外す際にパターンに欠陥が発生し難い。樹脂層自体に離型性を付与することから、型に離型性を付与する場合のようにパターン転写を繰り返したときでも、型に再度離型剤を塗布する等の処理を本質的に必要としない。すなわち、型に離型性を付与しなくとも、パターンを繰り返して形成したときに良好なパターン形成性を維持できる。また、樹脂層に柔らかすぎる樹脂を適用した場合、未露光のままでは離型剤を塗布した型に対しても接着してしまう場合がある。しかしながら、本発明に係る方法によれば、樹脂層に柔らかい樹脂を

10

20

30

40

50

適用した場合であっても、インプリントに好適な流動性を維持しながら、樹脂層の離型性を高めることができる。

【0012】

樹脂層から型を外す工程の後、パターンを形成した樹脂層を硬化させる工程を更に備えていてもよい。この場合、好ましくは、パターンを形成した樹脂層を硬化させる工程は、パターンを形成した樹脂層に光を照射することを含む。

【0013】

光照射により樹脂層を硬化させることで、熱硬化等のために樹脂層が加熱されたときに、パターンの形状を良好に保持することができる。

【0014】

上記樹脂組成物は、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有していてもよい。これにより、光照射による離型性向上等の効果がより顕著に得られる。

【0015】

上記樹脂組成物が、高分子化合物及び熱硬化性樹脂から選ばれる、光重合性化合物とは異なる化合物を更に含有していてもよい。高分子化合物及び熱硬化性樹脂は、硬化後の樹脂層に高い耐熱性を付与することができる。

【0016】

本発明は、上記方法によって得ることのできる、パターンを有する樹脂層に関する。係る樹脂層は、永久膜であってもよい。本発明はまた、係る樹脂層を永久膜等として備える電子部品に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る方法によれば、パターンを有する樹脂層をインプリント法により形成する場合において、型に離型性を付与しなくとも、パターンを繰り返して形成したときに良好なパターン形成性を維持できる。離型剤を型に再度塗布する等の処理を必要とすることなく、良好なパターンを繰り返し安定して形成することができる。型に予めフッ素樹脂などの離型剤を塗布するなどの方法で離型性を付与する必要がないため、大幅なコストダウンが見込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】パターンを有する樹脂層を製造する方法の一実施形態を示す工程図である。

【図2】パターンを有する樹脂層を製造する方法の一実施形態を示す工程図である。

【図3】パターンを有する樹脂層を永久膜として備える半導体装置の一実施形態を示す断面図である。

【図4】実施例1のパターンを有する樹脂層の熱硬化後の電子顕微鏡写真である。

【図5】比較例1のパターンを有する樹脂層の熱硬化後の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0020】

<パターンを有する樹脂層を製造する方法>

図1及び図2は、パターンを有する樹脂層を製造する方法の一実施形態を示す工程図である。図1及び図2に示される方法は、主として、基板1上にインプリント用樹脂組成物からなる樹脂層10aを設ける工程(図1の(a))と、基板1上の樹脂層10aに対して光を照射する工程(図1の(b))と、凹凸パターンを有する型5を光照射された樹脂層10aに押し当てて、型5のパターンに対して反転したパターンを樹脂層10aに形成させる工程(図1の(c)、(d))と、型5をパターンを形成した樹脂層10bから外す工程(図2の(e))と、パターンを形成した樹脂層10bに対して光を照射する工程(図2の(f))と、パターンを形成した樹脂層10bを熱硬化させる工程(図2の(g)

10

20

30

40

50

))とから構成される。

【0021】

図1の(a)に示すように、樹脂層10aは、その膜厚が均一になる方法により形成されることが好ましい。樹脂層10aの好ましい厚さは、型5が有する凹凸パターンの凸部の高さに対して1/3倍~2倍程度である。樹脂層10aが適度な厚さを有することにより、樹脂組成物が凹凸パターンに特に容易に充填され易く、型を樹脂層から外した時に樹脂が型上に残ることをより効果的に抑制できる。樹脂層10aの厚さは、通常は1~100 μm 、好ましくは1~50 μm 、より好ましくは1~25 μm である。樹脂層10aの厚さが、特に15 μm 以下であると、パターンの良好な形状を保持しながら、型押し(インプリント)後の残存膜厚を薄くすることができる。

10

【0022】

樹脂層10aは、例えば、インプリント用樹脂組成物を基板1に塗布し、必要により塗膜から溶媒を除去することにより、形成することができる。必要に応じて、樹脂組成物を溶媒に溶解又は分散させて塗工液を調製し、塗工液を基板1に塗布してもよい。塗布の方法は特に限定されず、例えば、スピンコート又はディップコートなどの方法を用いることができる。インプリント用樹脂組成物の詳細については後述する。

【0023】

あるいは、予め支持フィルム上に樹脂層10aを形成して、支持フィルム及び支持フィルム上に設けられた樹脂層10aを有するインプリント用樹脂フィルムを準備し、これを基板1に貼り付けて基板1上に樹脂層10aを設けることもできる。インプリント用樹脂組成物又はその溶液若しくは分散液を支持フィルムに塗布し、ホットプレート、オープン等を用いて、例えば60~120 $^{\circ}\text{C}$ で、1分~1時間の加熱により塗膜を乾燥して、支持フィルム上に樹脂層10aを形成することができる。支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の有機フィルムを用いることができる。樹脂層10a上に、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、及びポリプロピレンフィルム等から選ばれる保護フィルムが積層されていてもよい。樹脂層10aが自己支持性を有していれば、支持フィルムを剥がして、樹脂層10aを単独でインプリント用樹脂フィルムとして使用することも可能である。

20

【0024】

この場合、インプリント用樹脂フィルムの樹脂層10aの厚さは、通常は1~1000 μm 、好ましくは1~50 μm 、より好ましくは1~25 μm である。樹脂層10aの厚さは、15 μm 以下であってもよい。樹脂層10aの厚さが、特に15 μm 以下であると、深さ(あるいは高さ)10 μm の凹凸パターンを有する型を使用した場合に、パターンの良好な形状を保持しながら、型押し(インプリント)後の残存膜厚を薄くすることができる。

30

【0025】

基板1上に樹脂層10aを形成した後、図1の(b)に示すように、樹脂層10aに対して光(活性光線)を基板1とは反対側から照射する。この光照射により、インプリントに適した樹脂層の流動性を維持しつつ、樹脂層10a表面の離型性を向上させることができる。その結果、樹脂層10aに型5を押し当てて樹脂層10aにパターンを形成させた後、樹脂層の型5への密着が抑制される。

40

【0026】

照射される光の種類は特に制限されず、例えば、当該分野において通常用いられる光源を用いて、紫外線、可視光線、電子線及びX線からなる群より選ばれる少なくとも1種の活性光線が照射される。これらの中でも特に、紫外線及び可視光線が好ましい。露光量は、例えば1~4000 mJ/cm^2 、好ましくは1~2000 mJ/cm^2 、より好ましくは1~1000 mJ/cm^2 、特に好ましくは5~50 mJ/cm^2 の範囲内で、樹脂層の離型性と流動性の好適なバランス等を考慮して適宜調整することができる。露光量を大きくすると、樹脂層の離型性が向上し、樹脂層の流動性は低下する傾向がある。特に、樹脂層10aが光重合性化合物を含んでいると、光重合性化合物の光重合が部分的に進行す

50

る程度の露光量で光照射することにより、樹脂層の離型性と流動性の良好なバランスを容易に達成することができる。

【0027】

次いで、図1の(c)、(d)に示すように、最終的に形成される樹脂層10のパターンに対して反転した凹凸パターンを有する型5を準備し、これを樹脂層10aに押し当てる。型を押し当てる方法は特に制限されず、例えば、手で型を押し当てる方法、プレス装置を用いて高圧で型を押し当てる方法などを用いることができる。型5として、例えばシリコン製の型を用いることができる。型5は、離型処理されることを必ずしも必要としないが、離型処理されていてもよい。

【0028】

型5を樹脂層10aに押し当てたときに、樹脂層10aは、流動して型5の凹凸パターンを充填する。これにより、型5の凹凸パターンに対して反転したパターンを有する樹脂層10bが形成される。すなわち、型5を用いたインプリントにより樹脂層がパターンングされる。型5を樹脂層10aに押し当てる工程において、樹脂の良好な充填性を確保するため、特に樹脂層の粘度が高いときは、型5が加熱されることが好ましい。型5の温度は、好ましくは40以上である。また、樹脂の分解を防ぐためなどの理由から、型5の温度は、好ましくは300以下である。

【0029】

型5を樹脂層に押し当てる際の雰囲気は、特に制限されないが、樹脂層中に気泡が残ることを防ぐために、減圧下で当該工程を行うことが好ましい。特に樹脂層が(メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニル基などの炭素-炭素二重結合を有する重合性不飽和化合物(光重合性化合物)を含有する場合、酸素による重合阻害を防ぐために、減圧下で当該工程を行うことが好ましい。

【0030】

パターンを有する樹脂層10bが形成された後、図2の(e)に示すように、型5が樹脂層10bから取り外される。

【0031】

型5を取り外した後、樹脂層10bを更に硬化させることで、樹脂層10bの耐熱性、物理強度等を高めることができる。樹脂層10bを加熱すること(図2の(g)、熱硬化)、樹脂層10bに光を照射すること(図2の(f)、光硬化)、又はこれらの組み合わせにより、樹脂層10bを硬化させることができる。

【0032】

熱硬化のための加熱の方法は、特に制限されない。例えば、樹脂層10aのガラス転移点以下の温度に保ちながら徐々に昇温することで、形成されたパターンを特に容易に保持することができる。また、加熱の温度を300以下とすることにより、樹脂の熱分解を防ぐことができる。

【0033】

光硬化は、インプリントの前の光照射(図1の(b))と同様に、紫外線及び可視光線等の活性光線を樹脂層10bに対して照射することにより、行うことができる。光硬化が十分に進行するように、露光量は、例えば1~4000mJ/cm²、好ましくは1000~4000mJ/cm²の範囲内で調整される。この光硬化により、熱硬化の際に樹脂層が軟化し難くなり、パターンの形状が崩れることをより効果的に防止することができる。したがって、熱硬化の前に、樹脂層10bを光硬化させることが好ましい。光硬化によるパターン保持の効果は、樹脂層10aが光重合開始剤を含有するとき、特に顕著に奏される。パターンの形状が保持され易いことは、例えば微細なパターンを形成する場合に特に有利である。

【0034】

<インプリント用樹脂組成物>

本実施形態に係る方法において、樹脂層を形成するために好適に用いることができる樹脂組成物について、詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0035】

本実施形態に係る樹脂組成物は、(A)光重合性化合物と、(B)光重合開始剤とを含有することが好ましい。

【0036】

本実施形態に係る樹脂組成物は、(A)成分の光重合性化合物として、光重合性の官能基を有する化合物を1種又は2種以上含むことができる。光重合性の官能基の数には特に制限はないが、パターン形成時の硬化速度、硬化後の被膜の物理的及び化学的な耐久性の点から、分子内に2つ以上の光重合性の官能基を有する化合物が好ましい。(A)成分のうち2つ以上の光重合性の官能基を有する化合物の割合は、好ましくは30質量%以上100質量%以下、より好ましくは50質量%以上100質量%以下である。

10

【0037】

光重合性の官能基は、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、及びオキセタン基からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。これらの官能基のなかでも、より硬化時間を短くし、高スループットを実現するためには(メタ)アクリロイル基が好ましい。(A)成分全体における、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の割合は、好ましくは30質量%以上100質量%以下である。

【0038】

1つの(メタ)アクリロイル基を持つ化合物は、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-sec-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシフェニルエチルなどのモノ(メタ)アクリレート、及び、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリンなどの(メタ)アクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

20

【0039】

2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、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、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、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、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート、及び、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加させて得られるいわゆるエポキシ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。エポキシ(メタ)アクリレートは、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂又はε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂から誘導される。

30

40

【0040】

1つのビニル基を有する化合物は、例えば、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル

50

などのモノビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニルなどのモノビニルエステル、アジピン酸ジビニルなどのジビニルエステル、N - ビニルピロリドン、N - メチル - N - ビニルアセトアミドなどのN - ビニルアミド、及び、スチレン、2, 4 - ジメチル - -メチルスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、2, 5 - ジメチルスチレン、2, 6 - ジメチルスチレン、3, 4 - ジメチルスチレン、3, 5 - ジメチルスチレン、2, 4, 6 - トリメチルスチレン、2, 4, 5 - トリメチルスチレン、ペンタメチルスチレン、o - エチルスチレン、m - エチルスチレン、p - エチルスチレン、o - クロロスチレン、m - クロロスチレン、p - クロロスチレン、o - プロモスチレン、m - プロモスチレン、p - プロモスチレン、o - メトキシスチレン、m - メトキシスチレン、p - メトキシスチレン、o - ヒドロキシスチレン、m - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン、2 - ビニルビフェニル、3 - ビニルビフェニル、4 - ビニルビフェニル、1 - ビニルナフタレン、2 - ビニルナフタレン、4 - ビニル - p - ターフェニル、1 - ビニルアントラセン、-メチルスチレン、o - イソプロペニルトルエン、m - イソプロペニルトルエン、p - イソプロペニルトルエン、2, 4 - ジメチル - -メチルスチレン、2, 3 - ジメチル - -メチルスチレン、3, 5 - ジメチル - -メチルスチレン、p - イソプロピル - -メチルスチレン、-エチルスチレン、-クロロスチレンなどのスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

10

【0041】

2つ以上のビニル基を有する化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 9 - ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル、ジビニルベンゼン、及びジビニルビフェニルからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

20

【0042】

1つのアリル基を有する化合物は、例えば、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、安息香酸アリルなどのアリルエステルから選ばれる少なくとも1種であってもよい。2以上のアリル基を有する化合物は、例えば、ジアリルアミン、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル及びイソフタル酸ジアリルからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

30

【0043】

1つのエポキシ基を有する化合物は、例えば、グリシドール及びシクロヘキセンオキシドから選ばれる。2つ以上のエポキシ基を有する化合物は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、N - グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂及び-カプロラクトン変性エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

40

【0044】

1つのオキセタニル基を有する化合物は、例えば、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、及び3 - エチル - 3 - メタクリロキシメチルオキセタンから選ばれる。2つ以上のオキセタニル基を有する化合物は、例えば、東亜合成(株)社製アロンオキセタンOXT - 121(商品名)、新日鐵化学(株)社製OXT P(商品名)、及びOXB P(商品名)から選ばれる。

50

【0045】

本実施形態に係る樹脂組成物は、光重合性化合物として、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。樹脂組成物がウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を含むことにより、硬化後の樹脂層の耐熱性を高めることができる。より具体的には、樹脂層の硬化物の高温における剛性が高められ、さらに樹脂層が脆くなることが抑制され、樹脂層が基板等に対して良好な密着性を保持することができる。

【0046】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物は、例えば、位等に水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとジイソシアネート化合物との付加反応物であるウレタン(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(EO)変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(EO)又はプロピレンオキシド(PO)変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート、ジオール化合物、及び、2つの水酸基及び2つのエチレン性不飽和基を有する2官能エポキシ(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応物からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

10

【0047】

上記の位等に水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーは、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。上記イソシアネート化合物は、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

20

【0048】

耐熱性、剛性と高密着性とをより高いレベルで両立するために、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物の官能基数((メタ)アクリロイルオキシ基の数)及び重量平均分子量を最適化することが好ましい。これにより、粘度を過度に高めることなく選択できる材料の範囲が広がるため、基板上に塗布するインプリント用樹脂組成物の粘度を容易に調整することができる。インプリント用樹脂組成物の粘度は溶剤を用いることでも低くすることが可能であるが、官能基数及び重量平均分子量が適正されたウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を用いることにより、溶剤の量を低減することができる。溶剤の量を低減することで、硬化後の樹脂層の良好な特性及び信頼性を維持し易い。

30

【0049】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物の官能基数((メタ)アクリロイルオキシ基の数)は、耐熱性、密着性、塗工性、及びパターン形成性の観点から、好ましくは2~15である。この官能基数は、硬化後の樹脂層の物性及び特性の安定性の観点から、より好ましくは2~12、更に好ましくは2~10である。

【0050】

当該官能基数が2以上であると、硬化後の樹脂層の耐熱性及び、高温における樹脂層の剛性をより一層高めることができる。当該官能基数が15以下であると、硬化後の樹脂層が脆くなることを抑制でき、良好な密着性を得ることができる。また、当該官能基数が少ないと、(メタ)アクリレート化合物の重量平均分子量が大きくなり過ぎないため、樹脂組成物の粘度を適切な範囲に調整し易い。そのため、良好な塗工性が得られ易い。更には、光硬化及び/又は熱硬化後、未反応の(メタ)アクリロイル基が多く残存することが少なくなり、その結果、樹脂膜の物性及び特性の変動をより効果的に回避することができる。

40

【0051】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは950~25000である。この重量平均分子量は、塗布性向上の観点から、より好ましくは950~15000であり、相溶性の観点から、更に好ましくは950~11000である。本明細書において、重量平均分子量(Mw)の値は、ゲルパーミエーショ

50

ンクロマトグラフ（GPC）法によって、テトラヒドロフラン又はトルエン等の溶離液を用いて測定される、標準ポリスチレンに換算された値を意味する。

【0052】

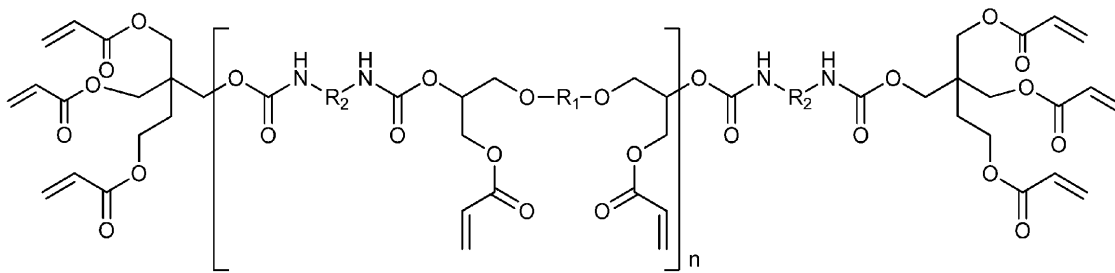
当該重量平均分子量が950以上であると、樹脂組成物の粘度が低くなり過ぎず、基板上に塗布された樹脂組成物がだれることを防ぐことができる。また、厚膜の形成が容易である点、硬化収縮に起因する信頼性低下が起こりにくい点からも、重量平均分子量が950以上であることが好ましい。当該重量平均分子量が25000以下であると、樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎないため、特に良好な塗工性が得られる。また、厚膜形成も容易である。

【0053】

ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物としては、耐熱性と密着性の観点から、下記一般式で表される化合物が好ましい。

【0054】

【化1】



10

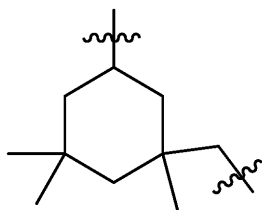
20

【0055】

R₁及びR₂は、それぞれ独立に2価の有機基を示し、例えば、炭素数1～15の直鎖若しくは分岐アルキレン基、置換基を有してもよい脂環基を含む炭素数1～20の基が挙げられる。nは1以上の整数であり、例えば1～5である。特に耐熱性を向上させる観点から、R₂は下記の構造で表される2価の基であることが好ましい。

【0056】

【化2】



R₂

30

【0057】

上記一般式で表される化合物の市販品としては、例えば、UN-952（官能基数：10、Mw：6500～11000）等が挙げられる。また、ウレタン結合を有するアクリレート化合物（アクリロイルオキシ基を有する化合物）の市販品としては、例えば、ウレタン結合を有するアクリレート化合物（アクリロイルオキシ基を有する化合物）である、UN-904（官能基数：10、Mw：4900）、UN-952（官能基数：10、Mw：6500～11000）、UN-333（官能基数：2、Mw：5000）、UN-1255（官能基数：2、Mw：8000）、UN-2600（官能基数：2、Mw：2500）、UN-6200（官能基数：2、Mw：6500）、UN-3320HA（官能基数：6、Mw：1500）、UN-3320HC（官能基数：6、Mw：1500）、UN-9000PEP（官能基数：2、Mw：5000）、UN-9200A（官能基数：2、Mw：15000）、UN-3320HS（官能基数：15、Mw：4900）、UN-6301（官能基数：2、Mw：33000）（以上はいずれも商品名、根上工業株式会社製）、TMCH-5R（商品名、日立化成工業社製）、KRM8452（官能

40

50

基数 = 10、 $M_w = 1200$ ）、E B E C R Y L 8 4 0 5（ウレタンアクリレート / 1，6 - ヘキサンジオールジアクリレート = 80 / 20 の付加反応物、官能基数：4、 M_w ：2700）（以上はいずれも商品名、ダイセル・サイテック株式会社製）が挙げられる。

【0058】

ウレタン結合を有するメタクリレート化合物（メタクリロイルオキシ基を有する化合物）としては、例えば、UN - 6060PTM（官能基数：2、 M_w ：6000、商品名、根上工業株式会社製）、JTX - 0309（商品名、日立化成工業社製）、UA - 21（商品名、新中村化学工業株式会社製）が挙げられる。

【0059】

ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物の含有量は、耐熱性を向上させる観点から、（A）成分の光重合性化合物の総量に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。この含有量が10質量%以上であると、塗工性、及び樹脂組成物の硬化物に要求される各種物性及び特性をより高いレベルで保持できる。

【0060】

樹脂組成物の塗工性、及び樹脂組成物の硬化物に要求される物性及び特性を考慮して、後述の他の（メタ）アクリレート化合物を選択的に配合するために、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレートの含有量は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。

【0061】

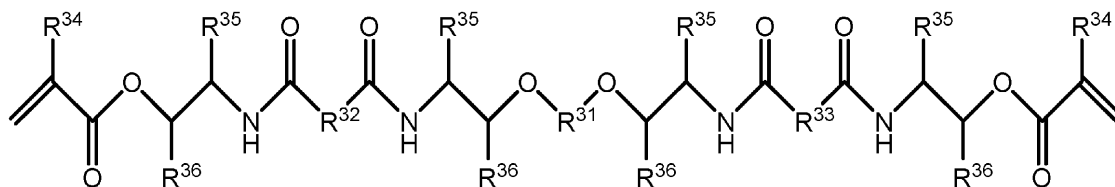
本実施形態に係る樹脂組成物は、アミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物、多価アルコールに、不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に、不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、及び、エチレン性不飽和基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の光重合性化合物を含有していてもよい。中でもアミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物は、解像度と密着性の向上に加え、インプリントプロセスの裕度が広がる点で好ましく用いることができる。

【0062】

これらの中でも、アミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物は、耐熱性、解像度及び密着性の向上に加え、インプリントプロセスの裕度が広がる点で好ましい。アミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物としては、解像度と密着性の観点から、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

【0063】

【化3】



(1)

式（1）中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に2価の有機基を示し、 R^{34} は、水素原子又はメチル基を示し、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を示す。

【0064】

R^{31} 、 R^{32} 又は R^{33} としての2価の有機基は、例えば、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいピリジレン基、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐アルキレン基、置換基を有してもよい脂環基を含む炭素数1～10の基、又は、ビスフェノ

10

20

30

40

50

ール（2，2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）プロパン等）から水酸基を除いて形成される基である。

【0065】

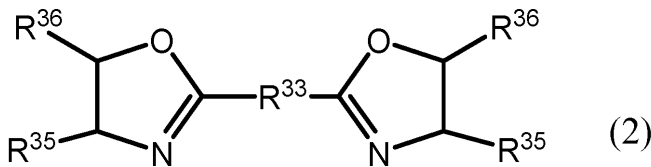
上記一般式（1）で表される化合物は、例えば、2つのオキサゾリン基を有する化合物と2つのカルボキシ基を有する化合物及び/又は2つのフェノール性水酸基を有する化合物とを反応させて得ることができる。これにより、高弾性率且つ高耐熱性の樹脂硬化物が特に形成され易い。

【0066】

式（1）で表される化合物を合成するために用いられるオキサゾリン基を含む化合物としては、例えば、下記一般式（2）で表されるビスオキサゾリンがある。式（2）中、 R^{33} 、 R^{35} 及び R^{36} は、式（1）中の R^{33} 、 R^{35} 及び R^{36} と同義である。

【0067】

【化4】



【0068】

式（2）で表されるビスオキサゾリンは、例えば、2，2' - （1，3 - フェニレン）ビス - 2 - オキサゾリン、2，6 - ビス（4 - イソプロピル - 2 - オキサゾリン - 2 - イル）ピリジン、2 - 2' - イソプロピリデンビス（4 - フェニル - 2 - オキサゾリン）、及び2 - 2' - イソプロピリデンビス（4 - ターシャリーブチル - 2 - オキサゾリン）からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

【0069】

2つのフェノール性水酸基を有する化合物（ビスフェノール）は、例えば、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、ジヒドロキシジメチルナフタレン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）ケトン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）ケトン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）スルホン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）スルホン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）ジメチルシラン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）メタン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジプロモフェニル）メタン、2，2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル）プロパン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）エーテル、ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）エーテル、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル）フルオレン、9，9 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジクロロフェニル）フルオレン、及び9，9 - ビス（4

10

20

30

40

50

- ヒドロキシ - 3 , 5 - ジブromoフェニル)フルオレンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。これらの中でも、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジクロロフェニル)プロパンが好ましい。式(1)中のR^{3 1}は、通常、これら2つのフェノール性水酸基を有する化合物から水酸基を除いた残基である。

【0070】

オキサゾリン基を有する化合物とカルボキシ基を有する化合物及び/又はフェノール性水酸基を有する化合物との反応は、50 ~ 200 で行うことが好ましい。反応温度が50 以上であれば、反応を効率良く進行させることができ、200 以下であれば、副反応を十分に抑えることができる。必要に応じて、当該反応は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性有機溶剤中で行ってもよい。

10

【0071】

多価アルコールに、 - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物は、例えば、エチレン基の数が2 ~ 14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2 ~ 14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2 ~ 14でありプロピレン基の数が2 ~ 14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、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、エチレンオキシド(EO)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(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及びPO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(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、及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

20

【0072】

ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物は、例えば、2 , 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2 , 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2 , 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、及び2 , 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

30

【0073】

グリシジル基含有化合物に、 - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物は、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びサリチルアルデヒド型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸と、を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート化合物であってもよい。

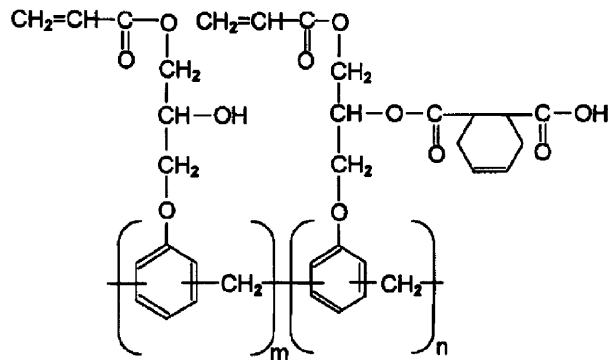
【0074】

エポキシ(メタ)アクリレート化合物の水酸基に、テトラヒドロフタル酸無水物等の酸無水物を反応させて得られる酸変性エポキシアクリレート化合物を光重合性化合物として用いることもできる。このような酸変性エポキシアクリレート化合物としては、例えば、下記一般式(3)で表されるEA - 6340(新中村化学製、商品名)が商業的に入手可能である。式(3)中、m及びnは0又は1以上の整数を示し、mとnとの比は100/0 ~ 0/100である。

40

【0075】

【化5】



(3)

10

【0076】

エチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の(メタ)アルキル酸エステルをモノマー単位として含む。

【0077】

(A)成分の光重合性化合物として用いられる(メタ)アクリレート化合物は、耐熱性及び密着性の向上の観点から、炭素-窒素結合を有することが好ましく、アミド結合及び/又はウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物がより好ましい。

20

【0078】

架橋密度を高めて密着性を向上させる観点、インプリントプロセスの裕度が広がる点、及び耐熱性のバランスの観点から、樹脂組成物は、アミド結合を有する(メタ)アクリレート化合物及びウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を含有することが好ましい。この場合、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物とアミド結合を有する(メタ)アクリレート化合物との割合(ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物/アミド結合を有する(メタ)アクリレート化合物)は、好ましくは40/60~90/10、より好ましくは50/50~85/15、更に好ましくは60/40~80/20である。

30

【0079】

(B)光重合開始剤

本実施形態に係るインプリント用樹脂組成物は、光重合開始剤を含有してもよい。これにより、光照射により光重合性化合物を効率的に架橋して、樹脂層の粘弾性をインプリントプロセスに好適な範囲に容易に調整することができる。インプリントプロセスの後に樹脂層を熱硬化させる場合に、加熱の条件によっては、樹脂が溶融しパターンがダレて変形する可能性があるが、樹脂組成物が光開始剤を含むことにより、パターンニング後の光照射によって光重合性化合物の硬化を効率的に進めることができるため、熱硬化にともなうパターン形状の劣化(パターンのダレ)をより一層効果的に抑制することができる。

40

【0080】

光重合開始剤は、活性光線により遊離ラジカルを生成する化合物であれば特に制限されず、例えば、アシルフォスフィンオキサイド、オキシムエステル、芳香族ケトン、キノン類、ベンゾインエーテル化合物、ベンジル誘導体、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、アクリジン誘導体、クマリン系化合物、N-フェニルグリシン、及びN-フェニルグリシン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。これらの中でも、光硬化性の向上及び高感度化、硬化膜の透明性の観点から、アシルフォスフィンオキサイド及びオキシムエステルが好ましい。

【0081】

アシルフォスフィンオキサイドとしては、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルペ

50

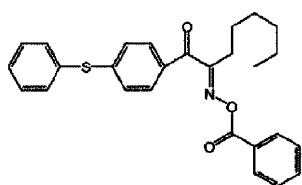
ンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド (市販品: 「IRGACURE - 819」、BASF社製)、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキシド (市販品: 「LUCIRIN TPO」、BASF社製) が挙げられる。

【0082】

オキシムエステルとしては、例えば、下記式(4)で示される1, 2 - オクタジオン - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)] (市販品: 「IRGACURE - OXE01」、BASF社製)、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]エタノン - 1 - (O - アセチルオキシム) (市販品: 「IRGACURE - OXE02」、BASF社製)、及び1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - [o - (エトキシカルボニル)オキシム] (市販品: 「Quantacure - PDO」、日本化薬社製) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0083】

【化6】



(4)

【0084】

芳香族ケトンとは、例えば、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 (即ち、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、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (市販品: 「IRGACURE - 651」、BASF社製)、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 (市販品: 「IRGACURE - 369」、BASF社製)、及び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 (市販品: 「IRGACURE - 907」、BASF社製) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0085】

キノン類は、例えば、2 - エチルアントラキノン、フェナントレンキノンは、2 - tert - 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 - ナフトキノンは、9, 10 - フェナントラキノン、2 - メチル - 1, 4 - ナフトキノンは、及び2, 3 - ジメチルアントラキノンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0086】

ベンゾインエーテル化合物は、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、及びベンゾインフェニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0087】

ベンジル誘導体は、例えば、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、及びベンジルジメチルケタールからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0088】

2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体は、例えば、2 - (2 - クロロフェニル) - 1 - [2 - (2 - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニル - 1, 3 - ジアゾール - 2 - イル] - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール等の2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 -

10

20

30

40

50

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 - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、及び2 - (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からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0089】

アクリジン誘導体は、例えば、9 - フェニルアクリジン、及び1 , 7 - ビス (9 , 9' - アクリジニル) ヘプタンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0090】

クマリン系化合物は、例えば、7 - アミノ - 4 - メチルクマリン、7 - ジメチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - ジエチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - メチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - エチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - ジメチルアミノシクロペンタ [c] クマリン、7 - アミノシクロペンタ [c] クマリン、7 - ジエチルアミノシクロペンタ [c] クマリン、4 , 6 - ジメチル - 7 - エチルアミノクマリン、4 , 6 - ジエチル - 7 - エチルアミノクマリン、4 , 6 - ジメチル - 7 - ジエチルアミノクマリン、4 , 6 - ジメチル - 7 - ジメチルアミノクマリン、4 , 6 - ジエチル - 7 - エチルアミノクマリン、4 , 6 - ジエチル - 7 - ジメチルアミノクマリン、2 , 3 , 6 , 7 , 10 , 11 - ヘキサヒドロ - 1 H , 5 H - シクロペンタ [3 , 4] [1] ベンゾピラノ - [6 , 7 , 8 - i j] キノリジン 12 (9 H) - オン、7 - ジエチルアミノ - 5' , 7' - ジメトキシ - 3 , 3' - カルボニルビスクマリン、3 , 3' - カルボニルビス [7 - (ジエチルアミノ) クマリン]、及び7 - ジエチルアミノ - 3 - チエノキシルクマリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

10

20

【0091】

光重合開始剤の含有量は、(A) 成分の光重合性化合物 100 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 20 質量部、より好ましくは 0 . 5 ~ 10 質量部、更に好ましくは 0 . 75 ~ 5 質量部である。当該含有量がこれら範囲内にあることにより、インプリント用樹脂組成物の感度と光硬化性が特に高められて、樹脂層の粘弾性の調整及び熱硬化時のパターン形状の保持がさらに容易となる。

【0092】

(C) 高分子化合物、熱硬化性樹脂

本実施形態に係る樹脂組成物は、高分子化合物及び熱硬化性樹脂から選ばれる、上記光重合性化合物とは異なる化合物 (以下、場合により「耐熱性樹脂」という。) を更に含有していてもよい。これにより、硬化後の樹脂層に関して、耐熱性、熱伝導率、耐ヒートサイクル性及び鉛フリーの高温半田に対する実装信頼性が高いという効果が得られる。

30

【0093】

耐熱性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ア릴樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ケイ素樹脂、及びベンゾオキサジン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。なかでもエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ア릴樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂が好適である。エポキシ樹脂は、少なくとも1個のオキシラン環 (エポキシ基) を有する有機化合物 (熱硬化性樹脂) である。

40

【0094】

耐熱性樹脂としての熱硬化性樹脂は、好ましくは硬化剤と組み合わせて用いられる。硬化剤は、例えば、ポリフェノール系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、カルボン酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、ジシアンジアミド及びその誘導体、イミダゾール、ポリアミンのナイロン塩及びリン酸塩、並びにルイス酸及びそのアミン錯体からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

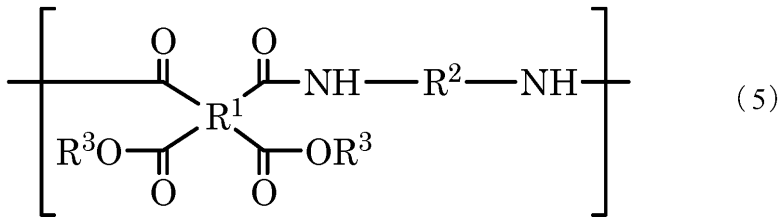
50

【0095】

耐熱性樹脂として用いられる高分子化合物は、ポリアミド酸又はポリアミド酸エステルであってもよい。ポリアミド酸又はポリアミド酸エステルは、例えば、下記一般式(5)で表される。

【0096】

【化7】



10

【0097】

式(5)中、 R^1 は四価の有機基を示し、 R^2 は二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子又は一価の有機基を示し、同一分子中の複数の R^3 は同一でも異なってもよい。

【0098】

R^1 は、特に制限されないが、低熱膨張性に優れる点から、例えば、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、ベンゾフェノン、シクロブタン、シクロヘキサン、キサンテン又はチオキサンテンから水素原子を4個除いて形成される基であってもよい。 R^2 は、例えば、ベンゼン、ビフェニル、ベンゾフェノン、又はシクロヘキサンから水素原子を2個除いて形成される基であってもよい。これらの骨格にメチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子及び水酸基などから選ばれる1種又は2種以上の置換基が置換していてもよい。

20

【0099】

R^3 として一価の有機基は、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ベンジル基等の炭素原子数が1~10の脂肪族または芳香族炭化水素基、メトキシエチル基などの炭素原子数が2~10のアルコキシアルキル基、及びこれらにフッ素原子が置換して形成される基からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。これらのうち、水素原子、エチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ベンジル基が好ましい。

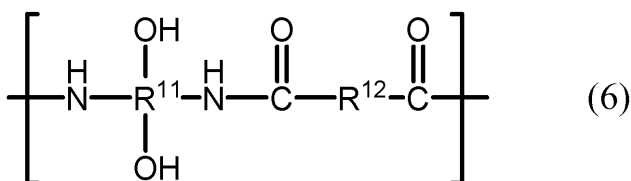
【0100】

上記耐熱性樹脂として、加熱により閉環してポリベンゾオキサゾールを形成するポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリヒドロキシアミドが、耐熱性、機械特性、電気特性に優れることから好ましい。このポリヒドロキシアミドは、例えば、下記一般式(6)で表される構成単位を有する。ヒドロキシ基を含有するアミドユニットは、最終的には、硬化時の脱水閉環により、耐熱性、機械特性、電気特性に優れるオキサゾール体に変換される。式(6)中、 R^{11} は4価の有機基を示し、 R^{12} は2価の有機基を示す。

30

【0101】

【化8】



40

【0102】

式(6)で表される繰り返し単位を有するポリヒドロキシアミドは、例えば、ジカルボン酸化合物とヒドロキシ基を有するジアミン化合物とから合成できる。具体的には、ジカルボン酸化合物をジハライド化合物に変換した後、ジハライド化合物と前記ジアミン化合物との反応を行うことにより、式(6)で表される繰り返し単位を有するポリヒドロキシアミドを合成できる。ジハライド化合物としては、ジクロリド化合物が好ましい。

【0103】

50

ジクロリド化合物は、ジカルボン酸化合物にハロゲン化剤を作用させて合成することができる。ハロゲン化剤としては、通常のカルボン酸の酸クロリド化反応に使用されるもの、例えば、塩化チオニル、塩化ホスホリル、オキシ塩化リン、五塩化リンなどが使用できる。

【0104】

ジクロリド化合物の合成は、ジカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応溶媒中で反応させる方法、過剰のハロゲン化剤中で反応を行った後、過剰分のハロゲン化剤を留去する方法により行うことができる。反応溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン等が使用できる。ハロゲン化剤の量は、溶媒中で反応を行う場合、ジカルボン酸化合物1.0モルに対して、1.5~3.0モルが好ましく、1.7~2.5モルがより好ましい。ハロゲン化剤中で反応を行う場合、ハロゲン化剤の量は、カルボン酸化合物1.0モルに対して4.0~5.0モルが好ましく、5.0~20モルがより好ましい。反応温度は、-10~70が好ましく、0~20がより好ましい。

10

【0105】

ジクロリド化合物とジアミンとの反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下、有機溶媒中で行うことが好ましい。脱ハロゲン化水素剤としては、通常、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が使用される。有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が使用できる。反応温度は、-10~30が好ましく、0~20がより好ましい。

20

【0106】

式(6)において、R¹¹で表される4価の有機基は、一般に、2個のアミノ基及2個のヒドロキシ基を有するジアミン化合物の残基である。ヒドロキシ基は、アミノ基のオルト位に位置していてもよい。R¹¹は、芳香環を含む基であることが好ましい。R¹¹の炭素原子数は6~40が好ましい。R¹¹は、好ましくは、芳香環を含む炭素原子数6~40の4価の基である。ジアミン化合物において、アミノ基及びヒドロキシル基がいずれもR¹¹中の芳香環に直接結合していることが好ましい。

【0107】

上記ジアミン化合物は、例えば、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン及び2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

30

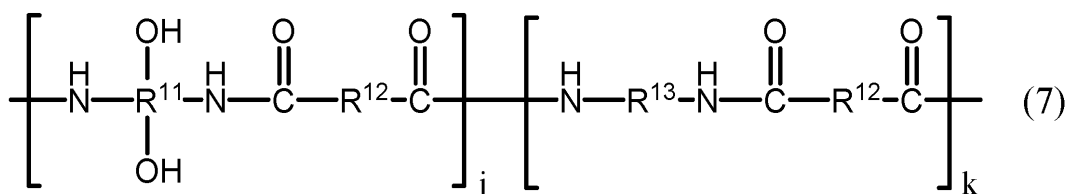
【0108】

ポリヒドロキシアミドは、式(6)の構成単位に加えて、ヒドロキシル基を有しない構成単位を更に含んでもよい。すなわち、ポリヒドロキシアミドは、例えば、下記一般式(7)で表される重合体であってもよい。

40

【0109】

【化9】



【0110】

式(7)中、R¹³は4価の有機基を示し、R¹²は2価の有機基を示す。j及びkは

50

、モル分率を示し、j及びkの和は100モル%であり、好ましくは、jが60～100モル%、kが40～0モル%である。jが80～100モル%、kが20～0モル%であることがより好ましい。

【0111】

式(7)において、 R^{13} で表される2価の有機基は、一般に、ジカルボン酸化合物と反応してポリアミド構造を形成する、ヒドロキシル基を有しないジアミン化合物の残基である。 R^{13} は、2価の芳香族基又は脂肪族基であることが好ましい。炭素原子数としては4～40のものが好ましく、炭素原子数4～40の2価の芳香族基がより好ましい。

【0112】

ヒドロキシル基を有しない上記ジアミン化合物は、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジシン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル及び1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種の芳香族ジアミン化合物であってもよい。上記ジアミン化合物は、シリコーン基を有するジアミンであってもよい。シリコーン基を有するジアミンとしては、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161CおよびX-22-161E(いずれも信越化学工業株式会社製、商品名)等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

【0113】

式(6)及び(7)において、 R^{12} で表される2価の有機基は、一般に、ポリヒドロキシアミドを合成するために用いられたジカルボン酸化合物の残基である。 R^{12} は、芳香環を含む2価の基であることが好ましい。 R^{12} の炭素原子数は好ましくは6～40である。 R^{12} は、芳香環を含む炭素原子数6～40の2価の基であることがより好ましい。2個のカルボキシル基はいずれも R^{12} 中の芳香環に直接結合していることが好ましい。

【0114】

上記ジカルボン酸化合物は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、及び、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

30

40

【0115】

(その他の成分)

インプリント用樹脂組成物は、必要に応じて、インプリント用樹脂組成物と基板との接着性を向上させるために、接着助剤を含有してもよい。接着助剤としては、例えば、グリシドキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。接着助剤の含有量は、(A)成分の光重合性化合物100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～5質量部、更に好ましくは0.5～2質量部である。

【0116】

基板又は支持フィルム等に塗布するときの作業性の観点から、インプリント用樹脂組成

50

物に溶媒を加えて、樹脂組成物の溶液又は分散液を塗工液として調製してもよい。用いる溶媒は、特に制限されないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の極性溶媒、及び、 γ - ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。塗工液におけるインプリント用樹脂組成物の濃度は、塗工液の質量を基準として、好ましくは20 ~ 85質量%、より好ましくは30 ~ 80質量%である。

【0117】

< 電子部品 >

本実施形態に係る電子部品は、上述の方法により形成されたパターンを有する樹脂層（硬化膜）を、永久膜として備える。電子部品は、例えば、半導体装置、多層配線板、各種電子デバイス等であってもよい。

10

【0118】

「永久膜」は、電子部品等の製造の過程で除去されることなく、完成品としての電子部品等を構成する膜である。永久膜の具体例としては、電子部品の表面保護膜及び層間絶縁膜、並びに、多層配線板の層間絶縁膜が挙げられる。本実施形態に係る電子部品は、本実施形態に係る方法により形成された永久膜を有していればよく、その構造等は特に制限されない。

【0119】

図3は、パターンを有する樹脂層を永久膜として備える半導体装置の一実施形態を示す断面図である。図3に示す半導体装置100は、シリコンチップ23と、シリコンチップ23の一方面側に設けられた層間絶縁膜11と、層間絶縁膜11上に形成された、パッド部15を含むパターンを有するA1配線層12と、パッド部15上に開口を形成しながら層間絶縁膜11及びA1配線層12上に順次積層された絶縁層13（例えばP - SiN層）及び表面保護層14と、表面保護層14上で開口近傍に配された島状のコア18と、絶縁層13及び表面保護層14の開口内でパッド部15と接するとともに再配線層用のコア18の表面保護層14とは反対側の面に接するように表面保護層14上に延在する再配線層16とを備える。更に、半導体装置100は、表面保護層14、再配線用コア18及び再配線層16を覆い、コア18上の再配線層16の部分に開口を形成しているカバーコート層19と、カバーコート層19の開口においてバリアメタル20を間に挟んで再配線層16と接続された導電性ボール17と、導電性ボールを保持するカラー21と、導電性ボール17周囲のカバーコート層19上に設けられたアンダーフィル22とを備える。導電性ボール17は外部接続端子として用いられ、ハンダ、金等から形成される。アンダーフィル22は、半導体装置100を実装する際に応力を緩和するために設けられている。

20

30

【0120】

半導体装置100において、層間絶縁層、表面保護層、カバーコート層、再配線用コア、カラー、及びアンダーフィルからなる群より選ばれる少なくとも1つの永久膜が、上述の樹脂組成物により形成され得る永久膜である。本実施形態に係るインプリント用樹脂組成物により形成される硬化膜は、メタル層及び封止剤等との接着性に優れ、応力緩和効果も高い。そのため、半導体素子100は、極めて優れた信頼性を有する。本発明に係る半導体装置は、図3に示す構造を有するものに限定されない。

40

【0121】

層間絶縁層、表面保護層、カバーコート、再配線用コア、半田等のボール用カラー、又はアンダーフィル等をさらに信頼性の高いものとするために、インプリント用樹脂組成物の硬化後の50 ~ 100における熱膨張係数は、好ましくは50 ppm/K以下、より好ましくは30 ppm/K以下である。永久膜を形成するために用いるインプリント用樹脂組成物に適量の無機フィラーを含ませることにより、熱膨張係数を顕著に低減させることができる。

【実施例】

【0122】

50

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0123】

< (C) 成分のポリマーの合成 >

以下、合成法を示す。なお、重量平均分子量は、溶離液としてテトラヒドロフランとN,N-ジメチルアセトアミドの混合溶液を用いてGPC法によって求めたものである。GPC法の詳細は次のとおりである。

装置名：HLC-8320GPC（製品名、東ソー社製）

カラム：TSKgel SuperAWM-H, TSKgel guardcolumn SuperAW-H, TSKgel SuperH2500, TSKgel SuperH3000, TSKgel SuperH4000, TSKgel guardcolumn SuperH-L（全て、東ソー社製）

10

検出器：UV, RI検出器

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフランとN,N-ジメチルアセトアミドの混合溶液
（混合比1対1）

添加剤：臭化リチウム一水和物（0.03mol/L）、リン酸（0.06mol/L）

流速：0.35ml/分

標準物質：ポリスチレン

20

【0124】

（合成例1）ポリアミド酸

N-メチル-2-ピロリドン150mlにp-フェニレンジアミン5.4g（50mmol）と2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン16.0g（50mmol）を添加して溶解させた。その後、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4g（100mmol）を添加して重合を進行させて、生成したポリアミド酸（ポリマーI）の溶液を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミド酸の重量平均分子量は41400であった。

【0125】

（合成例2）ポリアミド酸

30

2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンを等モルの2,2'-ジメチルベンジジンに置き換えた以外は合成例1と同様の条件で合成を行って、ポリアミド酸（ポリマーII）の溶液をえた。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミド酸の重量平均分子量は51500であった。

【0126】

（合成例3）ポリヒドロキシアミド（ポリベンゾオキサゾール前駆体）

攪拌機、温度計を装着した0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸15.48g（60mmol）、N-メチルピロリドン90gを仕込んだ。フラスコを5に冷却しながら、塩化チオニル23.9g（120mmol）を滴下し、30分間反応を行って、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を装着した0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン87.5gを入れ、そこにビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（6FAP）18.30g（50mmol）を溶解させた。さらにピリジン9.48g（120mmol）を添加し、温度を0~5に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を30分間で滴下した後、30分間攪拌を続けた。反応液を3リットルの水に投入し、析出物を回収した。析出物を純水で3回洗浄した後、減圧乾燥して、末端にカルボキシル基を有するポリヒドロキシアミド（ポリマーIII）を得た。GPC法の標準ポリスチレン換算により求めたポリマーIIIの重量平均分子量は17600であり、分散度は1.6であった。

40

【0127】

50

(合成例4) ポリヒドロキシアミド (ポリベンゾオキサゾール前駆体)

攪拌機、温度計を装着した0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.90g(50mmol)、N-メチルピロリドン75gを仕込んだ。フラスコを5℃に冷却しながら、塩化チオニル19.9g(100mmol)を滴下し、30分間反応させて、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を装着した0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン105gを入れ、そこにビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン22.0g(60mmol)と5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物3.28g(20mmol)を溶解させた。さらにピリジン7.9g(100mmol)を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を30分間で滴下した後、30分間攪拌を続けた。反応液を3リットルの水に投入し、析出物を回収した。析出物を純水で3回洗浄した後、減圧乾燥して、二重結合を末端に有するポリヒドロキシアミド(ポリマーIV)を得た。GPC法標準ポリスチレン換算により求めたポリマーIVの重量平均分子量は22800であり、分散度は1.8であった。

10

【0128】

(合成例5) ポリヒドロキシアミド (ポリベンゾオキサゾール前駆体)

攪拌機、温度計を装着した0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.90g(50mmol)、N-メチルピロリドン75gを仕込んだ。フラスコを5℃に冷却しながら、塩化チオニル19.9g(100mmol)を滴下し、30分間反応を行って、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を装着した0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン105gを仕込み、そこにビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン14.7g(40mmol)及びm-アミノフェノール2.16g(20mmol)を溶解させた。さらにピリジン7.9g(100mmol)を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を30分間で滴下した後、30分間攪拌を続けた。反応液を3リットルの水に投入し、析出物を回収した。析出物を純水で3回洗浄した後、減圧乾燥して、フェノールを末端に有するポリヒドロキシアミド(ポリマーV)を得た。GPC法標準ポリスチレン換算により求めたポリマーVの重量平均分子量は15600、分散度は1.7であった。

20

30

【0129】

(インプリント用樹脂組成物の調製)

(A)成分である光重合性化合物、(B)成分である光重合開始剤及び(C)成分であるポリマーを、溶媒としてのN-メチルピロリドン中で表1に示した割合で混合し、各実施例及び比較例のインプリント用樹脂組成物の溶液を得た。表中の数字は各成分の固形分の質量部を示している。表中の各成分の詳細を以下に示す。

(A)成分：光重合性化合物

- ・UN-904、UN-952(商品名、ウレタンアクリレート、根上工業株式会社製)
- ・FA-7220M(商品名、アミド結合含有メタクリレート、日立化成工業製)

(B)成分：光重合開始剤

- ・I-819(商品名、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、チバスペシャリティケミカルズ株式会社製)

40

【0130】

表1に、ウレタンアクリレートの官能基(アクリロイルオキシ基)の数及び重量平均分子量を表に示す。重量平均分子量(Mw)は、溶離液としてテトラヒドロフランとN,N-ジメチルアセトアミドを用いてGPC法によって求めたものである。GPC法の詳細は次のとおりである。

装置名：HLC-8320GPC(製品名、東ソー社製)

カラム：TSKgel SuperAWM-H, TSKgel guard column SuperAW-H, TSKgel SuperH2500, TSKgel Super

50

H3000, TSK gel Super H4000, TSK gel guard column Super H-L (全て、東ソー社製)

検出器：UV, RI 検出器

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフランとN,N-ジメチルアセトアミドの混合溶液
(混合比1対1)

添加剤：臭化リチウム一水和物(0.03 mol/L)、リン酸(0.06 mol/L)

流速：0.35 ml/分

標準物質：ポリスチレン

【0131】

10

<インプリント用樹脂フィルムの作製>

実施例及び比較例のインプリント用樹脂組成物の溶液を、支持フィルムとしてのポリエチレンテレフタレート上にアプリケーションを用いて均一に塗布した。塗布された溶液を120の乾燥機で30分間加熱して溶媒を除去することにより、インプリント用樹脂層を形成して、支持フィルム及び支持フィルム上の樹脂層を有する2層構成のインプリント用樹脂フィルムを得た。

【0132】

<パターン形成性の評価>

試験基板上に、インプリント用樹脂フィルムを、支持フィルムが試験基板と反対側に位置する向きで積層した。積層はラミネーターを用いて行った。試験基板に積層されたインプリント用樹脂フィルムに対して、高精度平行露光機(オーク製作所)を用いて、露光量10 mJ/cm²で露光した(インプリント前の光照射)。このインプリント前の光照射の有無を表2に示した。

20

【0133】

次に、支持フィルムを剥離してから、シリコン製の型上に、樹脂層を試験基板とともに乗せ、これらを圧着機にセットして、8 MPaで2分間、60-200に加熱しながら加圧した。型をはずして、パターン化された樹脂層の被膜を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、下記の基準に基づいてパターン形成性を評価した。

A：型に樹脂残りなく、良好な形状のパターンが形成された。

B：型に部分的に樹脂が残り、パターンに欠けが確認できる。

C：型に大部分の樹脂が残り、パターン形成が難しい。

D：型が樹脂層から剥がれない。

30

【0134】

<パターン保持性の評価>

パターン形成性の評価と同様に、試験基板上にインプリント用樹脂フィルムを積層した。次に、支持フィルムを剥離してから、樹脂層を試験基板とともにシリコン製の型上に乗せ、これらを圧着機にセットして、8 MPaで2分間、60-200に加熱しながら加圧した。加圧後、型を樹脂層から外した後、パターンを形成した樹脂層に対して、高精度平行露光機(オーク製作所)を用いて、露光量4000 mJ/cm²で光を照射した。露光後、オープン中で、室温から200まで2.8/minで昇温させた後、200で1時間の加熱により、樹脂層を熱硬化させた。

40

【0135】

硬化した樹脂層(硬化膜)を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、下記の基準に基づいてパターン保持性を評価した。

A：樹脂層が溶融していない。

B：溶融による形状変化が観察される。

【0136】

【表 1】

(A)成分 光重合性化合物	官能 基数	Mw	インプリント用樹脂組成物							
			1	2	3	4	5	6	7	
UN-904	10	4900	65							
UN-952	10	6500- 11000		65						
FA- 7220M	1-3	680	35	35	35	35	35	35	35	35
(B)成分 光重合開始剤	I-819		2	2	2	2	2	2	2	2
(C)成分 耐熱性樹脂 (高分子化合物)	ポリマーI				65					
	ポリマーII					65				
	ポリマーIII						65			
	ポリマーIV							65		
	ポリマーV									65

10

【 0 1 3 7 】

【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
樹脂組成物	1	2	3	4	5	6	7
インプリント前の 光照射	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
パターン形成性	A	A	A	A	A	A	A
インプリント後の 光照射	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
パターン保持性	A	A	A	A	A	A	A
	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
樹脂組成物	1	2	3	4	5	6	7
インプリント前の 光照射	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
パターン形成性	D	D	C	C	C	C	C
インプリント後の 光照射	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
パターン保持性	A	A	A	A	A	A	A
	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
樹脂組成物	1	2	3	4	5	6	7
インプリント前の 光照射	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
パターン形成性	C	C	D	D	D	D	D
インプリント後の 光照射	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
パターン保持性	B	B	B	B	B	B	B

20

30

【 0 1 3 8 】

表 2 に評価結果を示す。インプリント前の光照射により、樹脂層と型との密着性が低化し、優れたパターン形成性が得られることが確認された。また、熱硬化前の光照射により、樹脂層中の架橋反応を進行して、熱硬化後にも良好なパターンが保持されることも確認された。図 4 は、実施例 1 において形成されたパターンを有する樹脂層の熱硬化後の電子顕微鏡写真である。

40

【 0 1 3 9 】

一方、比較例のように、インプリント前の光照射を行わなかった場合、樹脂層と型との密着性が過度に大きいため、型押しを行った後、型が樹脂層から剥がれないという結果となった。また、インプリント後、光照射を行わずに熱硬化を行った場合には、熱による軟化が起こり、形状を保持することが難しいことが確認された。図 5 は、比較例 1 において

50

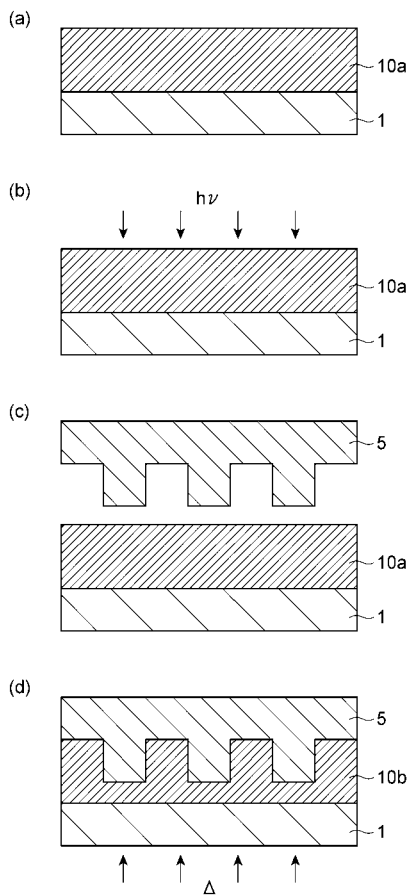
形成されたパターンを有する樹脂層の熱硬化後の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

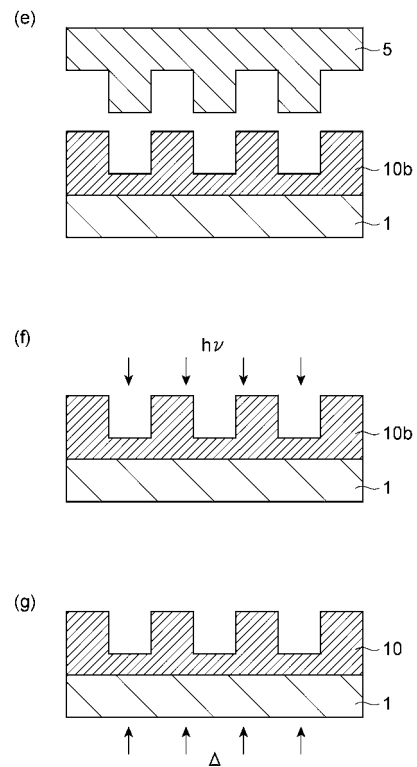
【0140】

1 ... 基板、5 ... 型、10 ... パターンを有する樹脂層（硬化膜）、10a ... 樹脂層、10b ... パターンを有する樹脂層、11 ... 層間絶縁膜、12 ... Al配線層、13 ... 絶縁層、14 ... 表面保護層、15 ... パッド部、16 ... 再配線層、17 ... 導電性ボール、18 ... コア、19 ... カバーコート層、20 ... バリアメタル、21 ... カラー、22 ... アンダーフィル、23 ... シリコンチップ、100 ... 半導体装置（電子部品）。

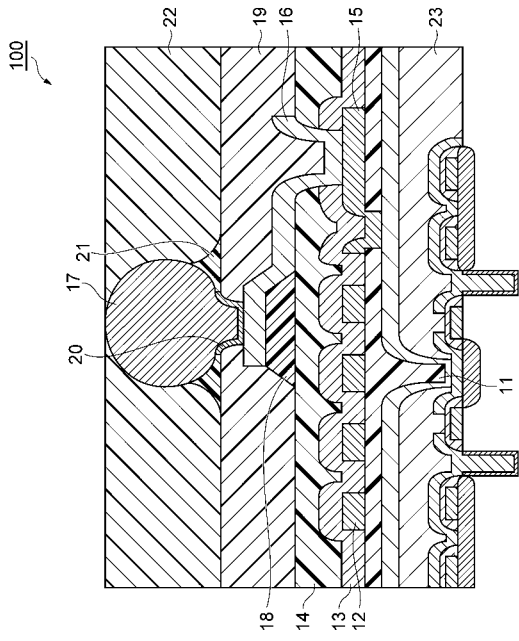
【図1】



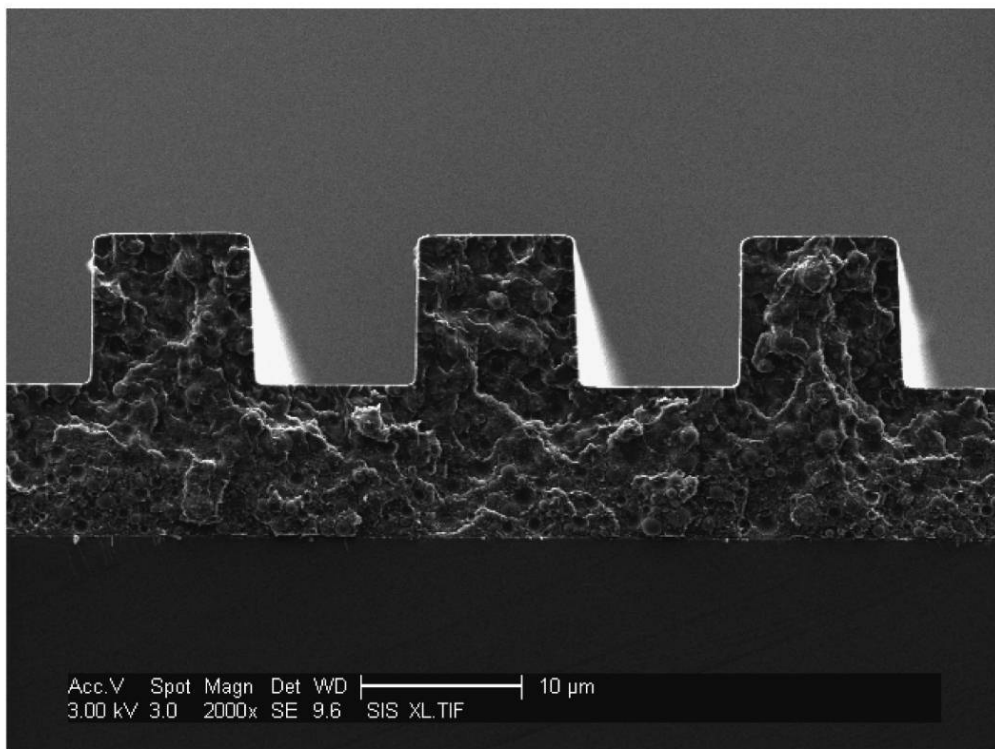
【図2】



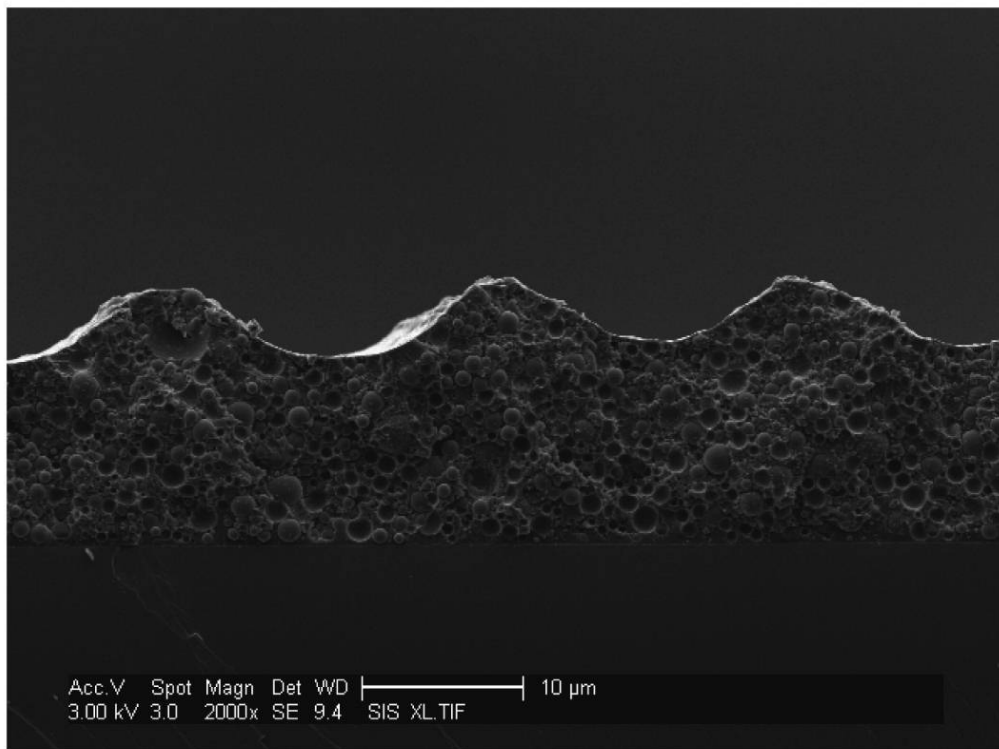
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 禎明

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4F209 AA36 AA44 AB04 AF01 AG05 AH33 PA02 PB01 PH02 PN06

PN09

4J026 AB34 AB37 BA29 DA02 DB02 FA05

5F146 AA33 AA34