

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6128952号
(P6128952)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int.Cl.	F I				
H01L 21/027 (2006.01)	H01L	21/30	502D		
C08G 77/58 (2006.01)	C08G	77/58	ZNM		
B29C 59/02 (2006.01)	B29C	59/02	B		
C08G 79/00 (2006.01)	C08G	79/00			
C08F 290/06 (2006.01)	C08F	290/06			

請求項の数 8 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-106889 (P2013-106889)
 (22) 出願日 平成25年5月21日(2013.5.21)
 (65) 公開番号 特開2014-3284 (P2014-3284A)
 (43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)
 審査請求日 平成28年3月17日(2016.3.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-119347 (P2012-119347)
 (32) 優先日 平成24年5月25日(2012.5.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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 梅川 秀喜
 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 金川 聖忠
 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

審査官 赤尾 隼人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性ナノインプリント用組成物およびパターンの形成方法

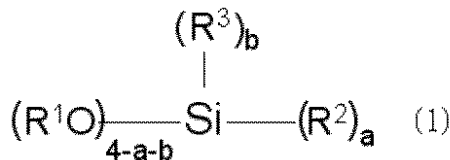
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光硬化性ナノインプリント用組成物であって、

(A) 一般式(1)

【化1】

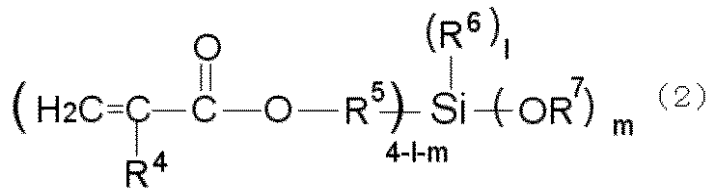


(式中、

R¹、およびR³は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ter-ブチル基であり；R²は、炭素数1～10の含フッ素アルキル基、炭素数1～10の含フッ素アルコキシ基、または、炭素数3～10の含フッ素シクロアルキル基であり；aは1～3の整数であり、bは、0～2の整数であり、ただし、a+b=1～3であり；R¹、R²およびR³がそれぞれ複数存在する場合には、複数のR¹、R²およびR³は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)

で示されるフッ素化有機シラン化合物の加水分解物、一般式(2)

【化 2】



(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基であり； R^5 は、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基または炭素数2～20のアルキレンエーテル基であり； R^6 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基、または炭素数6～12のアリール基であり； R^7 は、炭素数1～4のアルキル基または炭素数3～4のシクロアルキル基であり； R^5 または R^6 として選択された基に含まれる水素原子は、ハロゲン、水酸基で置換されていても良い； l は0～2の整数であり、 m は1～3の整数であり、ただし、 $l+m=1\sim3$ であり； R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が、それぞれ、複数存在する場合には、その複数の R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)

で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物、及び一般式(3)

【化 3】



(式中、 M は、タングステンであり； R^8 は、炭素数1～10のアルキル基であり、同一の基であっても、異なる基であってもよく； p は6または5である。)で示される金属アルコキシドの加水分解物を含む加水分解混合物、

(B)(メタ)アクリル基を有する重合性単量体、並びに

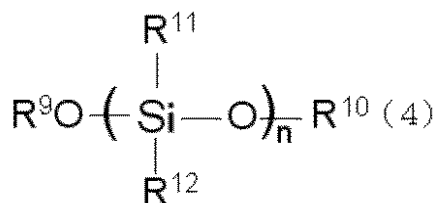
(C)光重合開始剤

を含有する光硬化性ナノインプリント用組成物。

【請求項 2】

前記混合物(A)が、さらに一般式(4)

【化 4】



(式中、 R^9 、 R^{10} は同種又は異種の炭素数1～4のアルキル基または水素であり； R^{11} はアリール基であり、 R^{12} はアリール基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、 n は1～10の整数である。)で示される有機珪素化合物の加水分解物をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

【請求項 3】

前記(メタ)アクリル基を有する前記重合性単量体(B)100質量部に対して、前記フッ素化有機シラン化合物0.001～4質量部、前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物3～300質量部、及び前記金属アルコキシド0.1～150質量部をそれぞれ加水分解した化合物を含有する加水分解混合物(A)、並びに前記光重合開始剤(C)を0.1～10質量部を含むことを特徴とする、請求項1記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

【請求項 4】

前記(メタ)アクリル基を有する前記重合性単量体(B)100質量部に対して、前記フッ素化有機シラン化合物0.001～4質量部、前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物3～300質量部、前記金属アルコキシド0.1～150質量部、及び前記有

10

20

30

40

50

機珪素化合物 10 ~ 400 質量部をそれぞれ加水分解した化合物を含有する加水分解混合物 (A)、並びに前記光重合開始剤 (C) を 0.1 ~ 10 質量部を含むことを特徴とする、請求項 2 記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

【請求項 5】

前記有機珪素化合物、および前記 (メタ) アクリル基を有する有機珪素化合物との合計 100 質量部に対して、金属アルコキシドを 0.2 ~ 50 質量部含むことを特徴とする請求項 4 に記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光硬化性ナノインプリント用組成物を基板上に塗布し、該組成物からなる塗膜を形成する工程、

10

パターンが形成された金型のパターン形成面と前記塗膜とを接触させ、その状態で光を照射して塗膜を硬化させる工程、

前記金型を、硬化した塗膜から分離して、前記金型のパターン形成面に形成されているパターンに対応するパターンを基板上に形成する工程を含むことを特徴とするパターンの形成方法。

【請求項 7】

基板がサファイア基板であって、請求項 6 記載のパターンの形成方法により基板上に形成したパターンをマスクとして、基板表面を塩素系ガスによりドライエッチングして加工することを特徴とする表面加工サファイア基板の製造方法。

【請求項 8】

20

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光硬化性ナノインプリント組成物の硬化体を有するナノインプリント用レプリカ金型。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な光硬化性ナノインプリント用組成物に関し、さらに、前記光硬化性ナノインプリント用組成物を用いて基板上にパターンを形成する新規なパターン形成方法にも関する。また、本発明は、該組成物の硬化体からなる新規なナノインプリント用レプリカ金型に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、半導体集積回路は、より微細化され、高精度なものが要求されているが、このような微細加工は、高精度の半導体集積回路の他にも光反射防止性付与や LED 基板における光取り出し効率向上等の光学・照明用途や、2 次電池、太陽電池、燃料電池等のエネルギー開発、バイオテクノロジー等、多岐の用途において、インプリント技術による微細加工が盛んに検討されている。

【0003】

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金型を、基板表面に形成された塗膜上に型押し、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。

40

この技術を使用することによって、ナノオーダーの微細なパターンを形成することができる。インプリント技術の中でも、特に、数ナノ ~ 数百ナノメートル (nm) の超微細なパターンを形成する技術はナノインプリント技術と呼ばれている。

【0004】

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 2 種類に大別される。その 1 つは、パターンが転写される塗膜材を加熱して塑性変形させた後、金型を押し付け、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の方法である。また、他の 1 つは、金型又は基板の少なくとも一方が光透過性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

50

して塗膜を形成し、金型を押し付けて塗膜と接触させ、ついで、金型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方法である。これらの中でも、光照射によりパターンを転写する光ナノインプリントの方法は、高精度のパターンを形成できるものであるため、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。

【 0 0 0 5 】

ナノインプリント技術においては、基材表面と塗膜を硬化させて得られるパターンとの密着性、および該パターンと金型との離型性が重要になる。金型からの離型性については、金型表面にフッ素系処理剤で表面処理を施して離型性を付与したり、光硬化性組成物と金型の界面にペンタフルオロプロパンガス等のフッ素系ガスを介在させてインプリントする技術が一般的に知られている。一方、基材との密着性は、基材表面を表面処理したり、易接着層を設けたり、光硬化性組成物の組成変更によって改善が試みられている。基板との密着性と金型からの離型性は、相反する特性であるが、生産性を高めるためにより一層の改善が望まれている。

塗膜材自体に、この相反する特性を持たせるために、塗膜材中にフッ素系界面活性剤やシリコン化合物を添加する提案がなされている（特許文献 1 参照）。しかしながら、基板との密着性の低下や、表面に添加剤がブリードアウトする等の問題があり、基板との密着性と金型からの離型性の両立という点では、未だ改善の余地があった。

【 0 0 0 6 】

また、ナノインプリント技術は、金型にてパターンを転写し光硬化した塗膜材（以下、硬化膜とする場合もある）を元に、基板に所望のパターンを形成するものである。基板にパターンを形成するには、酸素ガス、フッ素系ガス、塩素系ガス等により、硬化膜、及び基板のドライエッチングを行う。このようなドライエッチング処理では、基板を保護するパターンニングされた硬化膜もエッチングされることから、基板と硬化膜とのエッチング速度比が重要となる。そのため、種々のパターンニングを行う上で、上記のガスにエッチングされ難い硬化膜となる光硬化性組成物の開発が数多くなされている。（以下、この特性をエッチング耐性とする場合もある）。

【 0 0 0 7 】

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の凹凸加工により、素子からの光の全反射を抑制したり、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。サファイア基板表面上に凹凸加工する方法として、マスクを用いてシリカを蒸着し、シリカ蒸着パターンをマスクとしてウェットエッチング処理による方法や、フォトリソグラフィでレジストパターンを形成し、その後、ハードマスク堆積とリフトオフによってメタルマスクを形成して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。これらの方法で得られる基板は、Patterned Sapphire Substrates (P S S) と呼われ、サファイア表面にミクロンオーダーの凹凸パターンを付与している。近年、LED光源のより一層の発光効率向上を目的として、可視光の波長以下の 100 ~ 500 nm 程の凹凸パターンをサファイア表面上に付与し、全反射による横方向への伝播を抑制することが検討されており、その方法として、ナノインプリントにてサファイア基板表面上に硬化膜のパターンを形成し、それをマスクとして、ドライエッチング処理でサファイア表面に凹凸パターンを付与する方法が挙げられる。

【 0 0 0 8 】

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、パターン形成に使用する光硬化性組成物の硬化膜樹脂に塩素エッチング耐性が高いことが求められる。塩素エッチング耐性の向上には、フリーの炭素源が最少にできることから芳香族化合物が有効と考えられている。芳香族系高分子を用いた熱ナノインプリントの方法が有効であるが、工程上、パターンが転写される塗膜材を加熱して塑性変形させた後、金型を押し付け、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ため、生産性に課題があった。生産性の観点から、アリアル置換基を有する重合性単量体や樹脂および脂環式化合物を含む光硬化性組成物が提案されている（特許文献 2 ~ 4 参照）。しかし

10

20

30

40

50

ながら、塩素エッチング耐性を向上させるためには、アリール置換基を有する重合性単量体や樹脂および脂環式化合物のような剛直な骨格を有した単量体を含むことが有効と考えられるが、サファイア基板との密着性や、粘度が高くなるため低圧力でのナノインプリントパターン転写性という点で改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-19292号公報

【特許文献2】特開2009-218550号公報

【特許文献3】特開2011-157482号公報

【特許文献4】特開2008-246876号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、塩素系ガスのエッチング耐性や生産性に優れ、パターンの転写が容易にでき、該パターンの基板との密着性、及び金型からの離型性が良い等のナノインプリントパターン転写性が良好な光硬化性ナノインプリント用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、塩素系ガスのエッチング耐性や生産性に優れ、パターンの転写が容易にでき、該パターンの基板との密着性、及び金型からの離型性が良い等のナノインプリントパターン転写性を向上させるため、種々検討を行った。その結果、特定の構造を有するフッ素化有機シラン化合物、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物を含む混合物を加水分解した加水分解物、及び特定の金属アルコキシドの加水分解物を含んでなる混合物を配合した光硬化性組成物が、ナノインプリントパターン転写性とエッチング耐性、特に塩素系ガスに対するエッチング耐性とが両立することを見出し、本発明を完成するに至った。

20

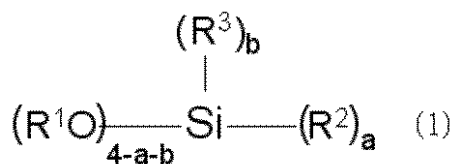
【0012】

すなわち、本発明は、

(A)一般式(1)

【0013】

【化1】



30

【0014】

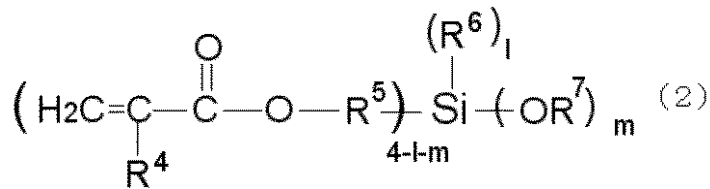
R^1 、および R^3 は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ter-ブチル基であり； R^2 は、炭素数1~10の含フッ素アルキル基、炭素数1~10の含フッ素アルコキシ基、または、炭素数3~10の含フッ素シクロアルキル基であり；aは1~3の整数であり、bは、0~2の整数であり、ただし、 $a+b=1~3$ であり； R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ複数存在する場合には、複数の R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)

40

で示されるフッ素化有機シラン化合物の加水分解物、一般式(2)

【0015】

【化2】



【0016】

(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基であり； R^5 は、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基または炭素数2～20のアルキレンエーテル基であり； R^6 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基、または炭素数6～12のアリール基であり； R^7 は、炭素数1～4のアルキル基または炭素数3～4のシクロアルキル基であり； R^5 または R^6 として選択された基に含まれる水素原子は、八口ゲン、水酸基で修飾されていても良い； l は0～2の整数であり、 m は1～3の整数であり、ただし、 $l+m=1\sim 3$ であり； R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が、それぞれ、複数存在する場合には、その複数の R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物、及び一般式(3)

10

【0017】

【化3】



20

【0018】

(式中、 M は、タングステンであり； R^8 は、炭素数1～10のアルキル基であり、同一の基であっても、異なる基であってもよく； p は6または5である。)で示される金属アルコキシドの加水分解物を含む加水分解混合物、

(B) (メタ)アクリル基を有する重合性単量体、並びに

(C) 光重合開始剤

を含有する光硬化性ナノインプリント用組成物である。

【0019】

第二の発明は、

前記光硬化性ナノインプリント用組成物を基板上に塗布し、該組成物からなる塗膜を形成する工程、

パターンが形成された金型のパターン形成面と前記塗膜とを接触させ、その状態で光を照射して塗膜を硬化させる工程、

前記金型を、硬化した塗膜から分離して、前記金型のパターン形成面に形成されているパターンに対応するパターンを基板上に形成する工程

を含むことを特徴とするパターンの形成方法である。

【0020】

第三の発明は、

基板がサファイア基板であって、前記パターンの形成方法により基板上に形成したパターンをマスクとして、基板表面を塩素系ガスによりドライエッチングして加工することを特徴とする表面加工サファイア基板の製造方法である。

40

【0021】

なお、本発明において、(メタ)アクリル基とは、メタクリル基又はアクリル基を意味する。

【発明の効果】

【0022】

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、分散性が良く、該組成物を塗膜とし硬化させた後の硬化膜の基材密着性に優れるとともに、金型からの離型性にも優れる。また

50

、低圧力でのナノインプリントパターン転写性や生産性に優れている。しかも従来の光硬化性ナノインプリント用組成物では、その硬化膜の基板との密着性や金型からの離型性、エッチング耐性、特に塩素系ガスに対するエッチング耐性に改善の余地があるのに対し、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、基板との密着性と金型からの離型性に優れ、エッチング耐性、特に塩素系ガスのエッチング耐性を有する硬化膜を形成するのに、好適な組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

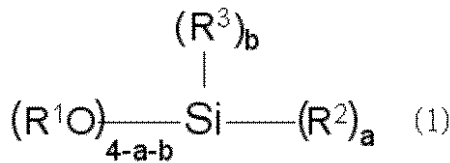
本発明は、光硬化性ナノインプリント用組成物に関するものであり、
光硬化性ナノインプリント用組成物であって、

10

(A)一般式(1)

【0024】

【化4】



【0025】

20

(式中、

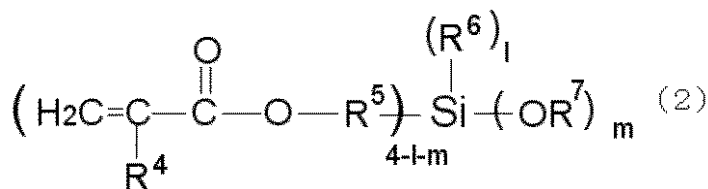
R^1 、および R^3 は、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ter-ブチル基であり； R^2 は、炭素数1~10の含フッ素アルキル基、炭素数1~10の含フッ素アルコキシ基、または、炭素数3~10の含フッ素シクロアルキル基であり； a は1~3の整数であり、 b は、0~2の整数であり、ただし、 $a+b=1~3$ であり； R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ複数存在する場合には、複数の R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)

で示されるフッ素化有機シラン化合物の加水分解物、一般式(2)

【0026】

30

【化5】



【0027】

40

(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基であり； R^5 は、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数3~10のシクロアルキレン基または炭素数2~20のアルキレンエーテル基であり； R^6 は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~4のシクロアルキル基、または炭素数6~12のアリール基であり； R^7 は、炭素数1~4のアルキル基または炭素数3~4のシクロアルキル基であり； R^5 または R^6 として選択された基に含まれる水素原子は、ハロゲン、水酸基で修飾されていても良い； l は0~2の整数であり、 m は1~3の整数であり、ただし、 $l+m=1~3$ であり； R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が、それぞれ、複数存在する場合には、その複数の R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物、及び一般式(3)

【0028】

【化6】



【0029】

(式中、Mは、タングステンであり；R⁸は、炭素数1～10のアルキル基であり、同一の基であっても、異なる基であってもよく；pは6または5である。)で示される金属アルコキシドの加水分解物を含む加水分解混合物(以下、単に、加水分解混合物(A)ともいう)、(B)(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(以下、単に、重合性単量体ともいう)、並びに(C)光重合開始剤を含むものである。

【0030】

なお、本発明において、ナノインプリントとは、5nm以上100μm以下のパターン、更には、5nm以上500nm以下の微細なパターンを良好に形成できるものを指す。ただし、当然のことながら、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、100μmを越えるパターンの形成にも使用できる。

【0031】

以下、順を追って説明する。まず、加水分解混合物(A)について説明する。

【0032】

(加水分解混合物(A))

本発明において、加水分解混合物(A)は、前記式(1)で示されるフッ素化有機シラン化合物の加水分解物、前記式(2)で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物、及び、前記式(3)で示される金属アルコキシドの加水分解物を含んでなる加水分解混合物である。該前記式(1)で示されるフッ素化有機シラン化合物の加水分解物、前記式(2)で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物、及び、前記式(3)で示される金属アルコキシドの加水分解物の加水分解の割合は、アルコキシ基が全て加水分解されていても良く、アルコキシ基の一部が加水分解されていても良い。該加水分解混合物(A)は、前記式(1)で示されるフッ素化有機シラン化合物と前記式(2)で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の混合物からなる加水分解物と、前記式(3)で示される金属アルコキシドの加水分解物を含んでなる加水分解混合物でも良く、前記式(1)で示されるフッ素化有機シラン化合物と前記式(2)で示される(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記式(3)で示される金属アルコキシドの混合物からなる加水分解物を含んでなる加水分解混合物でも良い。

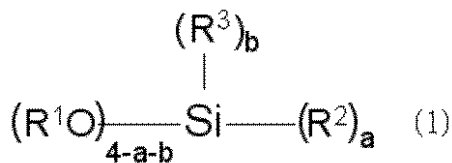
【0033】

(フッ素化有機シラン化合物)

本発明においては、下記式(1)

【0034】

【化7】



【0035】

(式中、

R¹、およびR³は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数3～10のシクロアルキル基であり；R²は、含フッ素アルキル基、含フッ素シクロアルキル基、または含フッ素アルコキシエーテル基であり；aは、1～3の整数であり、bは、0～2の整数であり、ただし、a+b=1～3であり；R¹、R²およびR³がそれぞれ複数存在する場合には、複数のR¹、R²およびR³は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。)で示されるフッ素化有機シラン化合物(以下、単に「フッ素化有機シラ

10

20

30

40

50

ン化合物」とする場合もある)を使用する。このフッ素化有機シラン化合物を使用することにより、パターン基板との密着性を損なわずに金型からの離型性を向上することができる。

【0036】

前記式(1)において、 R^1 および R^3 は、炭素数1~10のアルキル基、または炭素数3~10のシクロアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*ter*-ブチル基が挙げられる。前記式(1)の $-OR^1$ からなるアルコキシ基は、加水分解時に R^1 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、及び基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基であることがより好ましい。

10

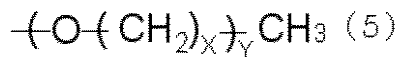
【0037】

R^2 は、含フッ素アルキル基、含フッ素シクロアルキル基、または含フッ素アルコキシエーテル基である。ここで含フッ素アルキル基とは、アルキル基の1又は2以上の水素原子をフッ素原子に置換したものを意味し、その他の含フッ素シクロアルキル基、または含フッ素アルコキシエーテル基も同様にそれぞれシクロアルキル基、アルコキシエーテル基の1又は2以上の水素原子をフッ素原子に置換したものを意味する。含フッ素アルキル基、及び含フッ素アルコキシ基の炭素数は1~10が好ましく、含フッ素シクロアルキル基の炭素数は3~10が好ましい。また、本発明における含フッ素アルコキシエーテル基は、下記式(5)で表されるアルコキシエーテル基において1又は2以上の水素原子をフッ素原子に置換したものである。

20

【0038】

【化8】



【0039】

(式中、Xは1以上の整数であり、Yは2以上の整数である)

上記式(5)において、Xは1~6、Yは5~50が好ましい。

また、 R^1 、 R^2 、および R^3 がそれぞれ複数存在する場合には、その複数の R^1 、 R^2 、および R^3 は、同一であっても、異なる基であってもよい。

30

【0040】

これらフッ素化有機シラン化合物を具体的に例示すれば、(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)-トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)-トリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)-トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)-トリメトキシシラン、ペンタフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロペンチルトリエトキシシラン、ペンタフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロペンチルトリメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメチルエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルジエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルジメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、パーフルオロプロピルトリエトキシシラン、パーフルオロプロピルトリメトキシシラン、5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-トリデカフルオロ-2-(トリデカフルオロヘキシル)デシルトリエトキシシラン、5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-トリデカフルオロ-2-(トリデカフルオロヘキシル)デシルトリメトキシシラン、パーフルオロドデシル-1H,1H,2H,2H-トリエトキシシラン、パーフルオロドデシル-1H,1H,2H,2H-トリメトキシシラン、パーフルオ

40

50

ロテトラデシル - 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - トリエトキシシラン、パーフルオロテトラデシル - 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - トリメトキシシラン、3 - (パーフルオロシクロヘキシルオキシ) プロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、上記式 (5) の含フッ素アルコキシエーテル基を有するフッ素化有機シラン化合物の例としては、商品名としては、例えば、ダイキン工業株式会社製オブツールHD - 1 1 0 0 TH が挙げられる。これらの中でも、分子同士の相互作用が比較的弱く分子配列構造の乱れから表面剥離性に有利と思われる点や前記式 (1) の - O R ¹ からなるアルコキシ基の加水分解のし易さを考慮すると、(トリデカフルオロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラヒドロオクチル) - トリメトキシシラン、(3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) トリメトキシシランが好ましい。

【 0 0 4 1 】

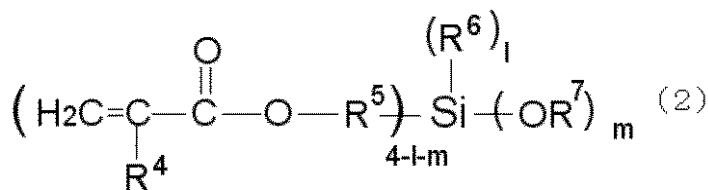
((メタ) アクリル基を有する有機珪素化合物)

本発明においては、下記式 (2)

(A) 下記式 (2)

【 0 0 4 2 】

【 化 9 】



【 0 0 4 3 】

(式中、R ⁴ は水素原子またはメチル基であり；R ⁵ は、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキレン基または炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレンエーテル基であり；R ⁶ は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 4 のシクロアルキル基、または炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であり；R ⁷ は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素数 3 ~ 4 のシクロアルキル基であり；R ⁵ または R ⁶ は、アルキル基、アリール基、ハロゲン、水酸基で修飾されていても良い；l は 0 ~ 2 の整数であり、m は 1 ~ 3 の整数であり、ただし、l + m = 1 ~ 3 であり；R ⁴、R ⁵、R ⁶ および R ⁷ が、それぞれ、複数存在する場合には、その複数の R ⁴、R ⁵、R ⁶ および R ⁷ は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい。) で示される (メタ) アクリル基を有する有機珪素化合物 (以下、単に「(メタ) アクリル基を有する有機珪素化合物」ともいう) の加水分解物を使用する。

【 0 0 4 4 】

この (メタ) アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物を使用することにより、分散性のよい光硬化性ナノインプリント用組成物が得られ、濾過による精製が容易となり生産性が良好となる。また、光硬化により得られる硬化膜の微細な構造において、無機成分と有機成分とが比較的均質な状態で分散したものとなる (無機成分が極端に凝集したような分散状態とはならない)。その結果、均一な転写パターン、および均一な残膜を形成することができるものと推定される。

【 0 0 4 5 】

前記式 (2) において、R ⁴ は水素原子あるいはメチル基である。これらの中でも水素原子のほうが、光硬化性ナノインプリント用組成物を硬化させる際の光硬化速度が速いので好ましい。

【 0 0 4 6 】

R ⁵ は、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキレン基または炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレンエーテル基である。なお、アルキレンエーテル基とは、- R _x - O - R _y - (R _x 及び R _y はアルキレン基を表す) で表され、酸素原子に 2 つのアルキレン基が結合した基をいい、アルキレンエーテル基の炭素数は該 2 つのアルキレン基の炭素数の合計をいう。R ⁵ の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec - ブチレン基、tert - ブチ

10

20

30

40

50

レン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-メチルブチレン基、2-メチル-2-ブチレン基、3-メチルブチレン基、3-メチル-2-ブチレン基、ペンチレン基、2-ペンチレン基、3-ペンチレン基、3-ジメチル-2-ブチレン基、3,3-ジメチルブチレン基、3,3-ジメチル-2-ブチレン基、2-エチルブチレン基、ヘキシレン基、2-ヘキシレン基、3-ヘキシレン基、2-メチルペンチレン基、2-メチル-2-ペンチレン基、2-メチル-3-ペンチレン基、3-メチルペンチレン基、3-メチル-2-ペンチレン基、3-メチル-3-ペンチレン基、4-メチルペンチレン基、4-メチル-2-ペンチレン基、2,2-ジメチル-3-ペンチレン基、2,3-ジメチル-3-ペンチレン基、2,4-ジメチル-3-ペンチレン基、4,4-ジメチル-2-ペンチレン基、3-エチル-3-ペンチレン基、ヘプチレン基、2-ヘプチレン基、3-ヘプチレン基、2-メチル-2-ヘキシレン基、2-メチル-3-ヘキシレン基、5-メチルヘキシレン基、5-メチル-2-ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、6-メチル-2-ヘプチレン基、4-メチル-3-ヘプチレン基、オクチレン基、2-オクチレン基、3-オクチレン基、2-プロピルペンチレン基、2,4,4-トリメチルペンチレン基、デカオクチレン基等のアルキレン基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロプロピルメチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基；ジメチレンエーテル基、トリメチレンエーテル基、ジエチレンエーテル基、トリエチレンエーテル基、ジプロピレンエーテル基、ジイソプロピレンエーテル基、ジブチレンエーテル基、ジオクチレンエーテル基等のアルキレンエーテル基が挙げられる。

10

【0047】

20

これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基等の炭素数3~4のシクロアルキレン基が好ましい。

【0048】

R⁶は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~4のシクロアルキル基又は炭素数6~12のアリール基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ベンジル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-メチルナフチル基等のアリール基を挙げることができる。中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

30

【0049】

R⁷は、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数3~4のシクロアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

【0050】

この-OR⁷で示されるアルコキシ基は、加水分解時にR⁷由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、および基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、R⁷は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基であることが好ましい。

40

【0051】

また、lは0~2の整数であり、mは1~3の整数である。ただし、lとmの合計、すなわち、l+mは1~3である。中でもl+mは3が好ましい。

【0052】

このような(メタ)アクリル基含有珪素化合物を具体的に例示すれば、トリメトキシシリルメチレン(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルジメチレン(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、トリエトキシシリルメチレン(メタ)アクリレート、トリエトキシシリルジメチレン(メタ)アクリレート、トリエ

50

トキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、トリプロポキシシリルメチレン(メタ)アクリレート、トリプロポキシシリルエチレン(メタ)アクリレート、トリプロポキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、トリプトキシシリルメチレン(メタ)アクリレート、トリプトキシシリルジメチレン(メタ)アクリレート、トリプトキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、トリイソプロポキシシリルメチレン(メタ)アクリレート、トリイソプロポキシシリルジメチレン(メタ)アクリレート、トリイソプロポキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、ジメトキシメチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、ジメトキシメチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、ジメトキシメチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、ジエトキシメチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、ジエトキシメチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、ジエトキシメチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、ジメトキシエチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、ジメトキシエチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、ジメトキシエチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、ジエトキシエチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、ジエトキシエチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、ジエトキシエチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、メトキシジメチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、メトキシジメチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、メトキシジメチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、エトキシジメチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、エトキシジメチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、エトキシジメチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、メトキシジエチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、メトキシジエチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、メトキシジエチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、エトキシジエチルシリルメチレン(メタ)アクリレート、エトキシジエチルシリルジメチレン(メタ)アクリレート、エトキシジエチルシリルトリメチレン(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも、トリメトキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレート、トリエトキシシリルトリメチレン(メタ)アクリレートが好ましい。

10

20

【0053】

(金属アルコキシド)

本発明においては、下記式(3)

【0054】

【化10】



30

【0055】

(式中、Mは、タングステン、スズ、インジウム、アンチモン、モリブデン、ニオブ、またはハフニウムであり；R⁸は、炭素数1～10のアルキル基であり、同一の基であっても、異なる基であってもよく；Mがタングステンの場合、pは6または5であり；Mがモリブデン、ニオブの場合、pは5であり；Mがスズ、ハフニウムの場合、pは4であり；Mがインジウム、アンチモンの場合、pは3である。)で示される金属アルコキシド(以下、単に「金属アルコキシド」ともいう)の加水分解物を使用する。該金属アルコキシドは、単独で用いても、該金属アルコキシド同士の混合物であっても良い。

40

【0056】

該金属アルコキシドの加水分解物を使用することで、塩素系ガス、酸素系ガス、フッ素系ガス等に対するエッチング耐性が向上し、特に塩素系ガスに対するエッチング耐性の優れた硬化膜を形成することができる。そして、金属アルコキシドの加水分解物の使用量で、塩素系ガスのエッチング速度を調整することもできる。

【0057】

前記式(3)において、Mは、より塩素系ガスに対するエッチング耐性を高めるためにはタングステンであることが好ましい。

【0058】

また、酸化タングステンアルコキシド(IV)等の酸化タングステンアルコキシドも本

50

発明の効果を損なわない範囲内で含んでいても良い。

【0059】

前記式(3)において、 R^8 は、適度な加水分解速度という点から炭素数1~4のアルキル基が好ましい。この $-OR^8$ で示されるアルコキシ基も、上記の(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物等と同じく、加水分解時に R^8 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、 $-OR^8$ が他成分と容易に混合できるアルコールとなること、および基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基であることが好ましい。

10

【0060】

好適な金属アルコキシドを例示すれば、ヘキサメチルタングステンアルコキシド、ヘキサエチルタングステンアルコキシド、ヘキサイソプロピルタングステンアルコキシド、ヘキサプロピルタングステンアルコキシド、ヘキサイソブチルタングステンアルコキシド、ヘキサブチルタングステンアルコキシド、ヘキサペンチルタングステンアルコキシド、ヘキサヘキシルタングステンアルコキシド、ヘキサヘプチルタングステンアルコキシド、ヘキサオクチルタングステンアルコキシド、ヘキサノニルタングステンアルコキシド、ヘキサデシルタングステンアルコキシド、ペンタメチルタングステンアルコキシド、ペンタエチルタングステンアルコキシド、ペンタイソプロピルタングステンアルコキシド、ペンタプロピルタングステンアルコキシド、ペンタイソブチルタングステンアルコキシド、ペンタブチルタングステンアルコキシド、ペンタペンチルタングステンアルコキシド、ペンタヘキシルタングステンアルコキシド、ペンタヘプチルタングステンアルコキシド、ペンタオクチルタングステンアルコキシド、ペンタノニルタングステンアルコキシド、ペンタデシルタングステンアルコキシド；ペンタメチルモリブデンアルコキシド、ペンタエチルモリブデンアルコキシド、ペンタイソプロピルモリブデンアルコキシド、ペンタプロピルモリブデンアルコキシド、ペンタイソブチルモリブデンアルコキシド、ペンタブチルモリブデンアルコキシド、ペンタペンチルモリブデンアルコキシド、ペンタヘキシルモリブデンアルコキシド、ペンタヘプチルモリブデンアルコキシド、ペンタオクチルモリブデンアルコキシド、ペンタノニルモリブデンアルコキシド、ペンタデシルモリブデンアルコキシド；ペンタメチルニオブアルコキシド、ペンタエチルニオブアルコキシド、ペンタイソプロピルニオブアルコキシド、ペンタプロピルニオブアルコキシド、ペンタイソブチルニオブアルコキシド、ペンタブチルニオブアルコキシド、ペンタペンチルニオブアルコキシド、ペンタヘキシルニオブアルコキシド、ペンタヘプチルニオブアルコキシド、ペンタオクチルニオブアルコキシド、ペンタノニルニオブアルコキシド、ペンタデシルニオブアルコキシド；テトラメチルスズアルコキシド、テトラエチルスズアルコキシド、テトライソプロピルスズアルコキシド、テトラプロピルスズアルコキシド、テトライソブチルスズアルコキシド、テトラブチルスズアルコキシド、テトラペンチルスズアルコキシド、テトラヘプチルスズアルコキシド、テトラヘキシルスズアルコキシド、テトラヘプチルスズアルコキシド、テトラオクチルスズアルコキシド、テトラノニルスズアルコキシド、テトラデシルスズアルコキシド；テトラメチルハフニウムアルコキシド、テトラエチルハフニウムアルコキシド、テトライソプロピルハフニウムアルコキシド、テトラプロピルハフニウムアルコキシド、テトライソブチルハフニウムアルコキシド、テトラブチルハフニウムアルコキシド、テトラペンチルハフニウムアルコキシド、テトラヘプチルハフニウムアルコキシド、テトラヘキシルハフニウムアルコキシド、テトラヘプチルハフニウムアルコキシド、テトラオクチルハフニウムアルコキシド、テトラノニルハフニウムアルコキシド、テトラデシルハフニウムアルコキシド；テトラメチルジルコニウムアルコキシド、テトラエチルジルコニウムアルコキシド、テトライソプロピルジルコニウムアルコキシド、テトラプロピルジルコニウムアルコキシド、テトライソブチルジルコニウムアルコキシド、テトラブチルジルコニウムアルコキシド、テトラペンチルジルコニウムアルコキシド、テトラヘプチルジルコニウムアルコキシド、テトラヘキシルジルコニウムアルコキシド、テトラヘプチルジル

20

30

40

50

コニウムアルコキシド、テトラオクチルジルコニウムアルコキシド、テトラノニルジルコニウムアルコキシド、テトラデシルジルコニウムアルコキシド；トリメチルインジウムアルコキシド、トリエチルインジウムアルコキシド、トリイソプロピルインジウムアルコキシド、トリプロピルインジウムアルコキシド、トリイソブチルインジウムアルコキシド、トリブチルインジウムアルコキシド、トリペンチルインジウムアルコキシド、トリヘキシルインジウムアルコキシド、トリヘプチルインジウムアルコキシド、トリオクチルインジウムアルコキシド、トリノニルインジウムアルコキシド、トリデシルインジウムアルコキシド；トリメチルアンチモンアルコキシド、トリエチルアンチモンアルコキシド、トリイソプロピルアンチモンアルコキシド、トリプロピルアンチモンアルコキシド、トリイソブチルアンチモンアルコキシド、トリブチルアンチモンアルコキシド、トリペンチルアンチモンアルコキシド、トリヘキシルアンチモンアルコキシド、トリヘプチルアンチモンアルコキシド、トリオクチルアンチモンアルコキシド、トリノニルアンチモンアルコキシド、トリデシルアンチモンアルコキシドが挙げられる。その中でも、ペンタエチルタングステンアルコキシド、ペンタイソプロピルタングステンアルコキシド、ペンタプロピルタングステンアルコキシド、ペンタイソブチルタングステンアルコキシド、ペンタブチルタングステンアルコキシドが好ましい。

10

【0061】

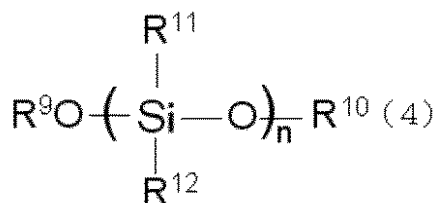
(有機珪素化合物)

加水分解混合物(A)は、さらに、下記式(4)

【0062】

【化11】

20



【0063】

(式中、 R^9 、 R^{10} は同種又は異種の炭素数1~4のアルキル基または水素であり； R^{11} はアリール基であり、 R^{12} はアリール基または炭素数1~4のアルコキシ基であり、 n は1~10の整数である。)で示される有機珪素化合物(以下、単に「有機珪素化合物」ともいう)の加水分解物をさらに含むことができる。この有機珪素化合物を使用することにより、フッ素、酸素、塩素に対するエッチング耐性を向上させることができ、特に塩素系ガスに対するエッチング耐性を効果的に向上させることができる。特に、該有機珪素化合物は、式(4)に示されているように、芳香環を有する構造である。本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物の分散性をより向上させるためには、後述する重合性単量体(B)の中で、芳香環を有する(メタ)アクリレートと有機珪素化合物と組合せて使用することが好ましい。かかる組合せは、エッチング耐性および転写性がより向上するので好ましい。

30

【0064】

前記式(4)において、 R^9 、 R^{10} は、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基が挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基が好ましい。 $-OR^9$ 、 $-OR^{10}$ で示されるアルコキシ基は、加水分解時に $-OR^9$ 、 $-OR^{10}$ 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、および基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、 R^9 、 R^{10} は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基であることが好ましい。

40

【0065】

50

R^{11} 、 R^{12} は、アリアル基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基が好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、中でもフェニル基が好ましい。

【0066】

また、 R^{12} は、アルコキシ基としては、メチルアルコキシ基、エチルアルコキシ基、プロピルアルコキシ基、イソプロピルアルコキシ基、ブチルアルコキシ基、sec-ブチルアルコキシ基、イソブチルアルコキシ基、tert-ブチルアルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、中でもメチルアルコキシ基、エチルアルコキシ基、プロピルアルコキシ基、イソプロピルアルコキシ基、ブチルアルコキシ基が好ましい。この R^{12} で示されるアルコキシ基は、加水分解時に R^{12} 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、および基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、メチルアルコキシ基、エチルアルコキシ基、プロピルアルコキシ基、イソプロピルアルコキシ基、ブチルアルコキシ基、sec-ブチルアルコキシ基、イソブチルアルコキシ基、tert-ブチルアルコキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基であることが好ましい。該アリアル基及びアルコキシ基は、アルキル基、エーテル基、グリコールエーテル基、水酸基、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

10

【0067】

なかでも、 R^{11} 、 R^{12} は共に炭素数 6 ~ 20 のアリアル基であることがエッチング耐性、特に塩素系ガスのエッチング耐性が良好な硬化膜を形成する点で好ましい。

20

【0068】

また、該有機珪素化合物は、前記式(4)において、 n が 1 ~ 10 の整数を満足するものであれば、単一の化合物であってもよいし、 n の値が異なる複数の有機珪素化合物の混合物であってもよい。単一の化合物を使用する場合、 n の値は、より比較的低い圧力でのパターンの転写性や、100nm以下などの微細パターンの転写を勘案すると、1以上7以下であることが好ましい。また、複数の有機珪素化合物の混合物を使用する場合、 n の平均値は、1以上10以下となることが好ましく、さらには、より比較的低い圧力でのパターンの転写性や、100nm以下などの微細パターンの転写を勘案すると、1以上7以下がより好ましい。

30

【0069】

これら有機珪素化合物を具体的に例示すれば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジプトキシシラン、およびそれらの重縮合物が挙げられる。中でも、加水分解時に生成するアルコールが、塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールであることや、反応性等の理由から、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、およびそれらの重縮合物が好ましい。

【0070】

(加水分解混合物(A)の製造方法)

本発明において、加水分解物(A)は、例えば、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物を含む混合物を加水分解したものに、前記金属アルコキシドを加え、該混合物を加水分解したものや、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドを含む混合物を加水分解したものなどが挙げられる。この加水分解物には、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドの加水分解物以外に、前記有機珪素化合物の加水分解物を含むことができる。

40

【0071】

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、前記フッ素化有機シラン化合物と前記

50

(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドとの混合物を加水分解した加水分解物からなる第一混合物を含んでおり、第一混合物に前記有機珪素化合物の加水分解物をさらに含む第二混合物を含んでも良い。

【0072】

なお、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドとを含む混合物を加水分解したものに、前記有機珪素化合物の加水分解物を含む第二混合物の態様としては、例えば前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドを含む混合物を加水分解したものと前記有機珪素化合物の加水分解物を混合したものや、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物とを含む混合物を加水分解したものに、前記金属アルコキシドと前記有機珪素化合物とを混合し加水分解したものや、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドを含む混合物を加水分解したものに前記有機珪素化合物を混合し加水分解したものや、前記フッ素化有機シラン化合物と前記(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と前記金属アルコキシドを含む混合物に前記有機珪素化合物を混合し加水分解したものが挙げられる。

【0073】

(第一混合物を使用する場合の好ましい配合量)

本発明において、加水分解混合物(A)を構成するフッ素化有機シラン化合物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物と金属アルコキシドは、基板への密着性および金型からの離型性を両立化するという点から以下の配合量とすることが好ましい。つまり、加水分解混合物(A)は、下記に詳述する重合性単量体(B)100質量部に対して、フッ素化有機シラン化合物0.001~4質量部、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物3~300質量部、及び金属アルコキシド0.1~150質量部を含む混合物を加水分解したものの(第一混合物)であることが好ましい。加水分解により、アルコキシ基が全て加水分解されていても良く、一部分が部分的に加水分解された状態でも良い。加水分解に使用する水の量は、特に制限はないが、塗膜の濡れ性やより良好なナノインプリントパターン転写性を勘案すると、上記混合物の全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上2.0倍モル以下から好ましく選択できる。

【0074】

第一混合物を使用する場合において、フッ素化有機シラン化合物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物、及び金属アルコキシドとの配合量が前記範囲を満足することにより、パターンの転写が容易にでき、該パターンの基板との密着性、及び金型からの離型性の良い光硬化性ナノインプリント用組成物とすることができる。パターンの基板との密着性、及び金型からの離型性を考慮すると、下記に詳述する重合性単量体(B)100質量部に対して、フッ素化有機シラン化合物の使用量は、0.01~3質量部であることがより好ましく、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の使用量は、5~250質量部であることがより好ましく、金属アルコキシドの使用量は、0.5~100質量部であることが好ましい。さらには、フッ素化有機シラン化合物の使用量は、0.03~2質量部であることが好ましく、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の使用量は、10~200質量部であることが好ましく、金属アルコキシドの使用量は、1~80質量部であることが好ましい。特に、フッ素化有機シラン化合物の使用量は0.05~1質量部であることが好ましく、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の使用量は、15~180質量部であることが特に好ましく、金属アルコキシドの使用量は、3~50質量部であることが特に好ましい。

【0075】

また、金属アルコキシドは、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物100質量部に対して、0.2~50質量部であることが好ましい。金属アルコキシドの使用量を前記範囲とすることにより、塩素系ガスによるエッチング耐性が特に改善される。そのため、金属アルコキシドの使用量は、より好ましくは1~40質量部であり、さらに好ましくは

10

20

30

40

50

2 ~ 30 質量部である。

【0076】

(第二混合物を使用する場合の好ましい配合量)

本発明において、加水分解混合物(A)は、さらに、有機珪素化合物の加水分解物を含むことができる。有機珪素化合物の加水分解物を含むことで、エッチング耐性、特に塩素系ガスに対するエッチング耐性を向上させることができ、より低圧でのナノインプリントパターン転写性を良好にすることができる。有機珪素化合物は、下記に詳述する重合性単量体(B)100質量部に対して、10~400質量部を含む配合量とし、加水分解混合物(A)を調整することが好ましい。例えば、上記フッ素化有機シランの加水分解物、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物、及び金属アルコキシドの加水分解物を含む混合物を、重合性単量体(B)100質量部に対して、さらに有機珪素化合物を10~400質量部含む混合物とし、該混合物をさらに加水分解し、加水分解混合物(A)とすればよい。

10

【0077】

加水分解により、アルコキシ基が全て加水分解されていても良く、一部分が部分的に加水分解された状態でも良い。加水分解に使用する水の量は、特に制限はないが、塗膜の濡れ性やより良好なナノインプリントパターン転写性を勘案すると、上記混合物の全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上2.0倍モル以下から好ましく選択できる。

【0078】

第二混合物を使用する場合においても、フッ素化有機シラン化合物、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物、金属アルコキシド、及び有機珪素化合物の配合量が前記範囲を満足することにより、パターンの転写が容易にでき、該パターンの基板との密着性、及び金型からの離型性の良い光硬化性ナノインプリント用組成物とすることができる。さらに、有機珪素化合物を使用することにより、加水分解混合物(A)の分散性の良い光硬化性ナノインプリント用組成物となり、濾過による精製が容易で生産性を向上することができ、より低圧でのナノインプリントパターン転写性を良好にすることができる。

20

【0079】

パターンの基板との密着性、金型からの離型性、及びより低圧でのナノインプリントパターン転写性を考慮すると、下記に詳述する重合性単量体(B)100質量部に対して、フッ素化有機シラン化合物の使用量は、0.01~3質量部であることがより好ましく、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の使用量は、5~250質量部であることがより好ましく、金属アルコキシドの使用量は、0.5~100質量部であることが好ましく、有機珪素化合物の使用量は、30~300質量部であることがより好ましい。さらには、フッ素化有機シラン化合物の使用量は、0.03~2質量部であることが好ましく、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の使用量は、10~200質量部であることが好ましく、金属アルコキシドの使用量は、1~80質量部であることが好ましく、有機珪素化合物の使用量は、50~250質量部であることが好ましい。特に、フッ素化有機シラン化合物の使用量は0.05~1質量部であることが好ましく、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の使用量は、15~180質量部であることが特に好ましく、金属アルコキシドの使用量は、3~50質量部であることが特に好ましく、有機珪素化合物の使用量は、80~200質量部であることが特に好ましい。

30

40

【0080】

また、金属アルコキシドは、有機珪素化合物の加水分解物を含ませる場合には、前記有機珪素化合物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物との合計100質量部に対して、0.2~50質量部であることが好ましい。金属アルコキシドの使用量を前記範囲とすることにより、塩素系ガスによるエッチング耐性が特に改善される。そのため、金属アルコキシドの使用量は、より好ましくは1~40質量部であり、さらに好ましくは2~30質量部である。

【0081】

(加水分解混合物(A)の製造方法：加水分解に使用する水、およびその量)

50

本発明において、加水分解混合物（A）を得るために使用する水の量は、特に制限されないが、全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上2.0倍モル以下の量であることが塗膜の濡れ性やより良好なナノインプリントパターン転写性の点から好ましい。

【0082】

なお、全アルコキシ基のモル数とは、フッ素化有機シラン化合物の使用モル数と該フッ素化有機シラン化合物1分子中に存在するアルコキシ基の数との積と、（メタ）アクリル基を有する有機珪素化合物の使用モル数と該（メタ）アクリル基を有する有機珪素化合物1分子中に存在するアルコキシ基の数との積と、金属アルコキシドの使用モル数と該金属アルコキシド1分子中に存在するアルコキシ基の数との積と、さらに有機珪素化合物を使用する場合には、有機珪素化合物の使用モル数と該有機珪素化合物1分子中に存在するアルコキシ基の数との積を加えたものである。

【0083】

水の量が、0.1倍モル未満の場合には、塗膜を形成する際に実用レベルであるものの基板への濡れ性が低下することがある。一方、2.0倍モル以上となる場合には、比較的低い圧力でのナノインプリントパターン転写性が低下し、モールドの破損等の要因となることがある。縮合の程度や比較的低下圧力でのパターン形成を考慮すると、水の量は、上記混合物の全アルコキシ基のモル数に対して、好ましくは0.2倍モル以上1.5倍モル以下、さらに0.5倍モル以上1.2倍モル以下であることが好ましい。

【0084】

本発明で加水分解混合物（A）を得るために使用した水は、得られる光硬化性ナノインプリント用組成物中の加水分解混合物の加水分解反応速度を遅らせるため、加水分解混合物（A）や、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を得る任意の工程で、真空乾燥、蒸留、真空蒸留、加熱等により水を除去しても良い。その際、溶媒も同時に除去される場合は、水除去後に、適宜、必要量の溶媒を加えても良い。

【0085】

本発明において、前記水には、酸が含まれてもよい。使用する酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の無機酸、有機リン酸、蟻酸、酢酸、無水酢酸、クロロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、クエン酸、グルコン酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸、イタコン酸、シュウ酸、ムチン酸、尿酸、バルビツル酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、酸性陽イオン交換樹脂が挙げられる。酸を使用する場合には、特に制限されるものではないが、その使用量は、全アルコキシ基のモル数に対して、水素イオンが0.0001倍モル以上0.01倍モル以下となる量とすることが好ましい。また、この酸はそのまま使用することもできるが、酸水溶液、又は水に分散させた状態のものを使用することが好ましい。この場合、0.1～6Nの濃度のものを使用することが好ましい。この場合、使用した水は、上記水の使用量に含まれるものとする。

【0086】

本発明において、加水分解混合物（A）は、加水分解させる成分（フッ素化有機シラン化合物、（メタ）アクリル基を有する有機珪素化合物、及び金属アルコキシド（有機珪素化合物を用いる場合は有機珪素化合物も含む））を、前記量の水と混合する。水と混合する方法は、特に制限されるものではないが、均一な光硬化性ナノインプリント用組成物を製造するためには、上記加水分解させる成分の混合物と、水とを混合することが好ましい。つまり、加水分解させる成分を最初に混合して混合物とした後、該混合物に水を加えて加水分解を実施することが好ましい。

【0087】

また、加水分解させる成分と水との混合は、5℃以上60℃以下の温度にて実施すればよい。この際、加水分解を容易に進行させるため、希釈溶媒を使用することもできる。希釈溶媒としては、炭素数1～4のアルコールが好ましく、特に、エタノールを使用することが好ましい。希釈溶媒の使用量は、加水分解させる成分の種類により適宜決定すればよいが、加水分解させる成分の混合物100質量部に対して、50～400質量部であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

【0088】

(加水分解混合物(A)の製造方法：加水分解条件)

本発明において、加水分解における反応温度は、特に制限されないが、通常は、5 ~ 60 の範囲から選択される。反応時間は、前記反応温度との兼ね合いで適宜選択すれば良く、通常は、10分~12時間の範囲から選択される。

【0089】

(加水分解混合物(A)の使用法、物性)

上記の方法に従い、加水分解混合物(A)を準備することができる。加水分解時にアルコキシ基に由来するアルコールを生じる。本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、前記加水分解混合物(A)の他に、加水分解時に副生するアルコール及び加水分解に使用した水を含むこともできる。さらには、加水分解を容易に進めるために使用した希釈溶媒を含むこともできる。

【0090】

加水分解混合物(A)は、他の成分との混合のし易さ、光硬化性ナノ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0.1~100 mPa・secであることが好ましい。なお、この粘度の値は、音叉式粘度計：AND VIBRO VISCOMETER SV-1Aにより測定した値であり、副生したアルコール、使用した水、および希釈のために使用した希釈溶媒を含む状態で用いる場合には、これらを含んだものを測定した際の値である。

【0091】

また、加水分解混合物(A)は、製造後、直に、他の成分と混合して光硬化性ナノインプリント用組成物とすることが好ましい。ただし、そうすることができない場合には、製造後、経時変化させないため、-30 ~ 15以下の温度で保存しておくことが好ましい。この場合も、加水分解混合物(A)の粘度は、前記範囲を満足していることが好ましい。

【0092】

次に、上記方法で得られた加水分解混合物(A)と併用して使用する(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)について説明する。

((メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B))

本発明において、(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B) (以下、単に「重合性単量体(B)」ともいう)は、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(メタ)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、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物には、(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、(メタ)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。この重合性単量体(B)は、前記式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物を含まない。好ましい化合物としては、(メタ)アクリル基を有し、分子中に珪素原子を含まない重合性単量体が挙げられる。これら重合性単量体(B)は、1分子中に1つの(メタ)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(メタ)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およ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。

【0093】

重合性単量体(B)の例を具体的に例示すれば、1分子中に1つの(メタ)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(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、長鎖アルキル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシ

10

20

30

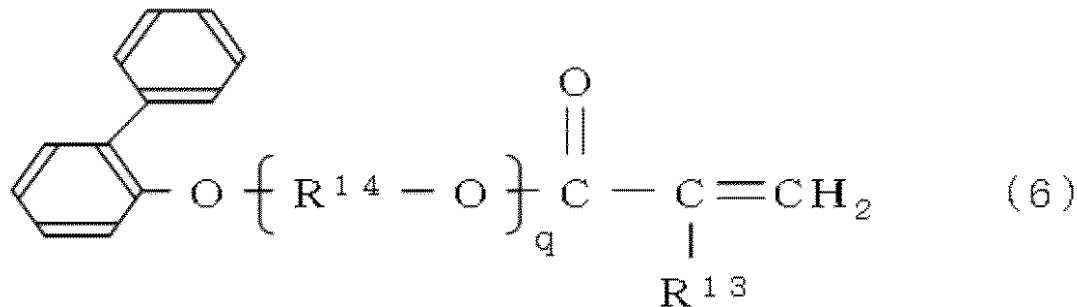
40

50

ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール変性(メタ)アクリレート、エトキシエチレングリコール変性(メタ)アクリレート、プロポキシエチレングリコール変性(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール変性(メタ)アクリレート、エトキシプロピレングリコール変性(メタ)アクリレート、プロポキシプロピレングリコール変性(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンタン(メタ)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(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール変性(メタ)アクリレート、フェノキシプロピレングリコール変性(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロフェノキシキシエチレングリコール変性(メタ)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(メタ)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(メタ)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(メタ)アクリレート、下記式(6)

【0094】

【化12】



【0095】

(式中、

R¹³は、水素原子、またはメチル基であり、

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。)で示される分子内に-フェニルフェノール基を有する単量体等の芳香環を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0096】

1分子中に2つの(メタ)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(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、ポリオレフィングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、ジオキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチルエ

10

20

30

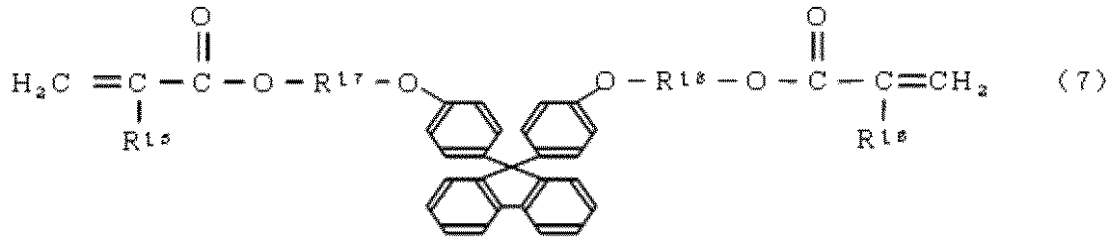
40

50

チルプロパンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート等の脂肪族ジ(メタ)アクリレート;エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)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(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、下記式(7)

【0097】

【化13】



10

【0098】

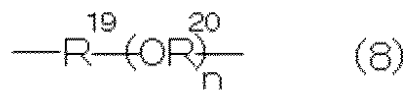
(式中、

R¹⁵、R¹⁶は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基であり、

R¹⁷、R¹⁸は、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のヒドロキシルアルキレン基、又は、下記式(8)で表される基であり、それぞれ、同種又は異種の基であってもよい。)

【0099】

【化14】



20

【0100】

(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。)

30

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

【0101】

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(メタ)アクリレート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(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、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)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(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)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等が挙げられる。

40

【0102】

上記重合性単量体(B)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という点から、分子内に-フェニルフェノール基を有する単量体、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(6)で示されるような分子内に-フェニルフェノール基を有する(メタ)アクリレート、前記式(7)で示されるようなフルオレン構造を有する(メタ)アクリレートが好ましく、単官能重合性単量体や多官能重合性単量体でも良い。

【0103】

また、上記重合性単量体(B)は、使用する用途、形成するパターンの形状に応じて、

50

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。

【0104】

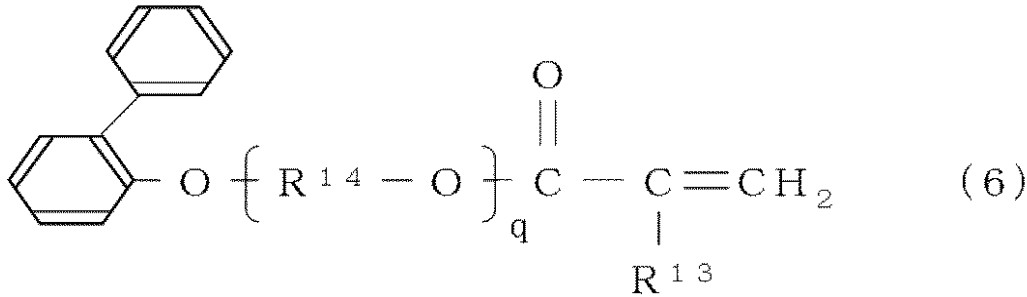
式(6)で示される分子内に -フェニルフェノール基を有する(メタ)アクリレートについて説明する。

【0105】

下記式(6)

【0106】

【化15】



10

【0107】

(式中、

R^{13} は、水素原子、またはメチル基であり、

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。)

において、 R^{13} は水素原子あるいはメチル基である。これらの中でも水素原子のほうが、光硬化性ナノインプリント用組成物を硬化させる際の光硬化速度が速いので好ましい。

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

基である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブ

チレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、2,2-ジメ

チルプロピレン基、2-メチルブチレン基、2-メチル-2-ブチレン基、3-メチルブ

チレン基、3-メチル-2-ブチレン基、ペンチレン基、2-ペンチレン基、3-ペンチ

レン基、3-ジメチル-2-ブチレン基、3,3-ジメチルブチレン基、3,3-ジメチ

ル-2-ブチレン基、2-エチルブチレン基、ヘキシレン基、2-ヘキシレン基、3-ヘ

キシレン基、2-メチルペンチレン基、2-メチル-2-ペンチレン基、2-メチル-3

-ペンチレン基、3-メチルペンチレン基、3-メチル-2-ペンチレン基、3-メチル

-3-ペンチレン基、4-メチルペンチレン基、4-メチル-2-ペンチレン基、2,2

-ジメチル-3-ペンチレン基、2,3-ジメチル-3-ペンチレン基、2,4-ジメチ

ル-3-ペンチレン基、4,4-ジメチル-2-ペンチレン基、3-エチル-3-ペンチ

レン基、ヘプチレン基、2-ヘプチレン基、3-ヘプチレン基、2-メチル-2-ヘキシ

レン基、2-メチル-3-ヘキシレン基、5-メチルヘキシレン基、5-メチル-2-ヘ

キシレン基、2-エチルヘキシレン基、6-メチル-2-ヘプチレン基、4-メチル-3

-ヘプチレン基、オクチレン基、2-オクチレン基、3-オクチレン基、2-プロピルペ

ンチレン基、2,4,4-トリメチルペンチレン基等のアルキレン基；1-ヒドロキシエ

チレン基、2-ヒドロキシエチレン基、1-ヒドロキシプロピレン基、2-ヒドロキシブ

ロピレン基、3-ヒドロキシプロピレン基、1-ヒドロキシイソプロピレン基、2-ヒド

ロキシイソプロピレン基、3-ヒドロキシイソプロピレン基、1-ヒドロキシブチレン基

、2-ヒドロキシブチレン基、3-ヒドロキシブチレン基、4-ヒドロキシブチレン基、

1-ヒドロキシイソブチレン基、2-ヒドロキシイソブチレン基、3-ヒドロキシイソブ

チレン基、1-ヒドロキシ*sec*-ブチレン基、2-ヒドロキシ*sec*-ブチレン基、3

-ヒドロキシ*sec*-ブチレン基、4-ヒドロキシ*sec*-ブチレン基、1-ヒドロキシ

-2,2-ジメチルプロピレン基、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピレン基、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

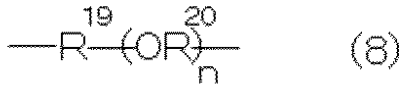
20

30

40

50

【化 17】



【0115】

(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。

において、R¹⁵、R¹⁶ はそれぞれ独立に水素原子あるいはメチル基である。これらの中でも水素原子のほうが、光硬化性ナノインプリント用組成物を硬化させる際の光硬化速度が速いので好ましい。

【0116】

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、又は式 (8) 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、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-メチルブチレン基、2-メチル-2-ブチレン基、3-メチルブチレン基、3-メチル-2-ブチレン基、ペンチレン基、2-ペンチレン基、3-ペンチレン基、3-ジメチル-2-ブチレン基、3,3-ジメチルブチレン基、3,3-ジメチル-2-ブチレン基、2-エチルブチレン基、ヘキシレン基、2-ヘキシレン基、3-ヘキシレン基、2-メチルペンチレン基、2-メチル-2-ペンチレン基、2-メチル-3-ペンチレン基、3-メチルペンチレン基、3-メチル-2-ペンチレン基、3-メチル-3-ペンチレン基、4-メチルペンチレン基、4-メチル-2-ペンチレン基、2,2-ジメチル-3-ペンチレン基、2,3-ジメチル-3-ペンチレン基、2,4-ジメチル-3-ペンチレン基、4,4-ジメチル-2-ペンチレン基、3-エチル-3-ペンチレン基、ヘプチレン基、2-ヘプチレン基、3-ヘプチレン基、2-メチル-2-ヘキシレン基、2-メチル-3-ヘキシレン基、5-メチルヘキシレン基、5-メチル-2-ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、6-メチル-2-ヘプチレン基、4-メチル-3-ヘプチレン基、オクチレン基、2-オクチレン基、3-オクチレン基、2-プロピルペンチレン基、2,4,4-トリメチルペンチレン基等のアルキレン基；トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等のアルキレン基、1-ヒドロキシエチレン基、2-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、3-ヒドロキシプロピレン基、1-ヒドロキシイソプロピレン基、2-ヒドロキシイソプロピレン基、3-ヒドロキシイソプロピレン基、1-ヒドロキシブチレン基、2-ヒドロキシブチレン基、3-ヒドロキシブチレン基、4-ヒドロキシブチレン基、1-ヒドロキシイソブチレン基、2-ヒドロキシイソブチレン基、3-ヒドロキシイソブチレン基、1-ヒドロキシsec-ブチレン基、2-ヒドロキシsec-ブチレン基、3-ヒドロキシsec-ブチレン基、4-ヒドロキシsec-ブチレン基、1-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピレン基、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピレン基、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-メチル-2-ブチレン基、3-ヒドロキシ2-メチル-2-ブチレン基、4-ヒドロキシ2-メチル-2-ブチレン基、1-ヒドロキシ-3-メチルブチレン基、2-ヒドロキシ-3-メチルブチレン基、3-ヒドロキシ-3-メチルブチレン基、4-ヒドロキシ-3-メチルブチレン基、1-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチレン基、2-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチレン基、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチレン基、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-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、4-ヒドロキシペンチレン基、5-ヒドロキシペンチレン基、1-ヒドロキシ-2-ペンチレン

10

20

30

40

50

メチルペンチレン基、5 - ヒドロキシ - 2, 4, 4 - トリメチルペンチレン基等のヒドロキシアルキレン基が挙げられる。

【0117】

これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基又は、1 - ヒドロキシエチレン基、2 - 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、3 - ヒドロキシプロピレン基、1 - ヒドロキシイソプロピレン基、2 - ヒドロキシイソプロピレン基、3 - ヒドロキシイソプロピレン基、1 - ヒドロキシブチレン基、2 - ヒドロキシブチレン基、3 - ヒドロキシブチレン基、4 - ヒドロキシブチレン基、1 - ヒドロキシイソブチレン基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキレン基、又は式(8)において、 R^{19} 及び R^{20} がエチレン基であり、かつnが1~2の基又は R^{19} 及び 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。

10

【0118】

式(7)で示される分子内にフルオレン構造を有するジ(メタ)アクリレートとして、例えば、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)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 - (メタ)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 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシイソプロピルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシヒドロキシイソプロピルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシヒドロキシブチルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシエチレングリコキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピレングリコキシ)フェニル]フルオレン等が挙げられる。

20

【0119】

次に、光重合開始剤(C)について説明する。

【0120】

(光重合開始剤(C))

本発明において、光重合開始剤(C)は特に制限されるものではなく、重合性単量体(B)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。

30

【0121】

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、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、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) - ブタノン - 1, 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シド、2, 6 - ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6 - ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2 - メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、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シド、ビス - (2, 6 - ジクロ

40

50

ロベンゾイル) - 4 - プロピルフェニルホスフィンオキシド、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シド、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シド、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シド、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シド、ビス - (2, 4, 6 - トリメチルペンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、ビス - (2, 5, 6 - トリメチルペンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド誘導体; 1, 2 - オクタジオン, 1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (0 - ベンゾイルオキシム)]、エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (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 - フェナンスレンキノン、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ソソ、2 - クロロチオキサソソ、メチルチオキサソソ等のチオキサソソ誘導体; 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 - (1 H - 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

20

【0122】

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。

【0123】

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エステル、p - ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、N, N - ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、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、N, N - ジメチル - 3, 5 - キシリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、N, N - ジメチル - - ナフチルアミン、N, N - ジメチル - - 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, 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 - ジメチルステアリルアミン、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、2, 2' - (n - ブチルイミノ) ジエタノール等が挙げられる。

30

40

【0124】

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シド誘導体、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。

【0125】

本発明において、上記光重合開始剤の使用量は、前記重合性単量体(B) 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。

【0126】

(光硬化性ナノインプリント用組成物におけるその他の添加成分)

本発明の光硬化性ナノ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

50

の他の成分を配合することができる。

【0127】

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物の使用に当たり、前記光硬化性ナノ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、光硬化性ナノ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、本発明の光硬化性ナノ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、本発明の光硬化性ナノ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、酢酸エチルエステル、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、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルラクテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、ブチルアセテート、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、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、水、その他のアルコール類を挙げることができる。なお、水、アルコールは、新たに配合することもできるし、加水分解混合物(A)を製造した際に使用した水、副生したアルコールであってもよい。また、加水分解混合物(A)を製造する際に希釈溶媒として使用した溶媒が、上記溶媒に含まれてもよい。

10

【0128】

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、溶媒および光硬化性ナノ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。

20

【0129】

使用される安定化剤としては、ゾルゲル成分の安定化剤として一般的に知られているものであれば、何ら制限なく使用でき、例えば、メトキシ酢酸などの-ヒドロキシカルボン酸アルキルエーテル；グリコール酸、乳酸、シュウ酸、マンデル酸、2-ヒドロキシイソ酪酸などの-ヒドロキシカルボン酸；ジエタノールアミンなどのエタノールアミン類；ジアセチル、2,5-ヘキサンジオン、アセチルアセトン、メチルプロピルジケトン、ジメドンなどのジケトン類が挙げられる。安定化剤を使用する場合、使用量は特に制限されないが、ゾルゲル成分量に応じて、使用量を調整することが好ましい。

30

【0130】

本発明の光硬化性ナノ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。

【0131】

界面活性剤を配合する場合には、重合性単量体(B)100質量部に対して、0.0001~1質量部、好ましくは、0.001~0.1質量部の割合で配合することができる。

40

【0132】

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、光硬化性ナノ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。

【0133】

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コール硫酸エステルの金属塩類、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

50

ルエーテル硫酸エステル類の金属塩類、スルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸ジエステル類、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類およびトリメチルドデシルアンモニウムプロミド等の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。

10

【0134】

重合禁止剤を配合する場合には、重合性単量体(B)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。

【0135】

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、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノン、ブチルヒドロキシトルエン等を挙げることができる。

20

【0136】

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ことができる。

【0137】

反応性希釈剤の添加量は特に制限されず、金型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、重合性単量体(B)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、光硬化性ナノ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。

30

【0138】

また、他の添加成分として、金型(パターン形成面)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、重合性単量体(B)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。

【0139】

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、加水分解混合物(A)、重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および必要に応じて配合するその他の添加成分を混合することによって調製される。これら成分の添加順序は特に制限されるものではない。

40

【0140】

次に、この光硬化性ナノ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。

【0141】

(光硬化性インプリント用組成物を用いたパターンの形成法)

本発明の光硬化性ナノ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。

【0142】

先ず、上記方法に従って調製した光硬化性ナノインプリント用組成物を、基材上に公知

50

の方法に従って塗布することにより、塗膜を形成する。

【0143】

該基材としては、特にその形態、材質は制限されるものではなく、基板、シート、フィルム状のものが使用できる。具体的には、シリコンウエハ、石英、ガラス、サファイア、各種金属材料、アルミナ・窒化アルミニウム・炭化珪素・窒化珪素等のセラミックス、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、シクロオレフィン樹脂フィルムのような公知の基板、シート、フィルムを使用することができる。なお、これら基材は、本発明の光硬化性ナノ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。

10

【0144】

これら基材上に、スピンコート法、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、ロール to ロール法のような公知の方法により、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を塗布し、乾燥することによって、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、目的とする用途に応じて適宜決定すればよいが、通常0.1~5 μm であり、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、0.01~0.1 μm の厚みの塗膜の形成にも好適に適用できる。

【0145】

乾燥温度は、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、40~150の範囲から選択できる。

20

【0146】

薄く塗布するためは、本発明の光硬化性ナノ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。

【0147】

次に、所望のパターンが形成されている金型のパターン形成面を、前記塗膜と接触させる。この際、金型は、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。本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、金型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、0.01MPa~1MPa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を転写は可能である。

30

【0148】

その後、金型のパターン形成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500nm以下で、光の照射時間は、0.1~300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。

【0149】

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。

40

【0150】

光硬化後、硬化した塗膜から金型を分離することにより、基板上に硬化した塗膜（硬化膜）によりパターンが形成された積層体を得られる。

【0151】

（基板へのパターン形成：硬化膜によりパターンを形成した積層体のエッチング）

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、形成される硬化膜が優れたエッチング耐性を示す。そのため、該硬化膜より形成されるパターンは、酸素ガス、フッ素系ガス、塩素系ガス等によるエッチング耐性が非常に良好となり、酸素ガス、フッ素系ガス、塩素系ガス等によるエッチングによってナノスケールの凹凸構造を有する基材を製造する際のマスクとして好適に用いることができる。特に、本発明の光硬化性ナノインプリント用組

50

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、フッ素系ガス等を混合して使用することもできる。

【0152】

上記したようにして得た、金型にてパターンを転写した硬化膜を表面に有する基板（硬化膜によりパターンを形成した積層体）に、硬化膜のパターンに基づくパターンを形成する方法としては、先ず、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、基板表面を出す。さらに、残膜を除去した部分の基板のドライエッチングを行う。硬化膜の肉厚部分により覆われた基板は硬化膜の肉厚部分がマスクとなり全てはドライエッチングされない。最後に残った硬化膜の肉厚部分を除去することにより、基板表面をドライエッチング加工した基板を得ることができる。硬化膜の肉厚部分の除去方法としては、ドライエッチングや、ウエットエッチングによって除去することができ、なかでもサファイア基板へのパターン形成の場合、フッ素系ガスによるドライエッチングが好適に用いられる。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た後、残膜を除去した部分の基板表面に金属を蒸着することもできる。

10

【0153】

サファイア基板表面を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。

20

【0154】

（硬化膜によりパターンを形成した積層体の使用（レプリカ金型として使用））

上記方法によりエッチングすることにより基板にパターンを形成できるが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、優れた性能を有するため、その他の用途にも使用できる。例えば、該光硬化性ナノインプリント用組成物よりなる硬化膜は、無機成分の分散状態がよいため、優れた硬度を有する。そのため、基板上に硬化膜よりなるパターンが形成された積層体は、ナノインプリント用のレプリカ金型として使用することもできる。

【0155】

このナノインプリント用レプリカ金型として使用する場合には、上記積層体の表面に、フッ素を含有するシランカップリング剤を反応させることが好ましい。該シランカップリング剤を反応させることにより、積層体表面と他物質との離型性を向上させることができる。該硬化膜には、アルコキシ基が残存していると考えられ、化学的に該シランカップリング剤と結合できるものと考えられる。そのため、該シランカップリング剤を反応させて得られる積層体は、より一層、離型性の優れたものとなる。

30

【0156】

該シランカップリング剤は、離型性を向上できるフッ素原子を含有するシランカップリング剤であれば、公知のものを使用できる。具体的には、トリハロゲン化有機シラン分子やトリアルコキシ有機シラン分子のアルキル鎖の水素の一部ないし全部をフッ素に置換したものが挙げられる。

40

【0157】

該シランカップリング剤と該積層体との反応は、特に制限されるものではないが、加湿条件下で行うことが好ましい。具体的には、相対湿度40～100%の条件下で反応させることが好ましい。上記湿度下でシランカップリング剤と積層体とを接触させることにより、両者を反応させることができる。反応させる際の温度は、特に制限されるものではないが、40～80℃であることが好ましい。また、接触させる方法は、液状のシランカップリング剤においては、パターンが形成された面を液に浸漬させたり、ディップコート、スピコート、スプレートート等、公知の方法にて表面に塗布すればよい。反応させる際の時間は、温度と相対湿度により適宜選択することができる。

【0158】

50

このような方法により該シランカップリング剤と反応させた積層体は、ハイドロフルオロエーテル等のフッ素系溶剤やアルコール等により洗浄した後、乾燥すればよい。得られた積層体は、離型性能の優れたものとなり、ナノインプリント用レプリカ金型として使用できる。

【実施例】

【0159】

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。

【0160】

(1) 硬化膜の基板密着性の評価

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を1-メトキシ-2-プロパノールにて希釈して、サファイア基板(片鏡面、厚さ430 μ m、表面粗さRa 0.1nm、面方位C面)上に、3000rpm、30秒間でスピコートし、110 $^{\circ}$ において2分間乾燥した後、UV照射して、厚み約1 μ mの光硬化性ナノインプリント用組成物による硬化膜を作製し、ニチバン(株)製15mm幅セロハンテープ405を用い(長さ5cm)、指圧にて3往復密着させたのち剥離して、

硬化膜が全く剥がれなかったもの : 5
剥離面積が10%未満のもの : 4
剥離面積が10%以上50%未満のもの : 3
剥離面積が50%以上100%未満のもの : 2
剥離面積が100%(全面剥離)のもの : 1

として評価した。

【0161】

(2) 金型との離型性評価

シリコンウエハ(P型、片鏡面、酸化膜なし)上に光硬化性ナノインプリント用組成物をスピコートし、110 $^{\circ}$ において1分間乾燥して、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜がコーティングされたシリコンウエハを得た。金型として縦20mm・横20mmの平面形状の石英板を用い、ナノインプリント装置(三明電子産業(株)製、ImpFlex Essential)において、上記で得られたシリコンウエハに、圧力0.25MPaをかけLED365nm光源から光を10秒間照射して光インプリントを行った。硬化膜から石英板を引き剥がす際の応力(離型力)を測定し、金型との離型性を評価した。

【0162】

(3) 転写性の評価

(光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布)

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を、1-メトキシ-2-プロパノールにて60重量%となるよう希釈した。希釈した光硬化性ナノインプリント用組成物を、シリコンウエハ(P型、片鏡面、酸化膜なし)上に、3000rpm、30秒間でスピコートし、110 $^{\circ}$ において2分間乾燥して、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜が約1 μ mの厚みでコーティングしたシリコンウエハを得た。

【0163】

(パターンの形成：積層体の製造)

200nmライン/スペースの石英モールドを用い、ナノインプリント装置(三明電子産業(株)製、ImpFlex-Essential)において、上記のようにして得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜を有するシリコンウエハに、圧力0.5MPaをかけLED365nm光源から光を10秒間照射して、光ナノインプリントを行った。なお、用いた石英モールドは、あらかじめフッ素系表面処理(ダイキン工業(株)製、オプツールHD-1100TH)で離型処理を施した。

【0164】

走査型電子顕微鏡(SEM)観察により、光硬化性ナノインプリント用組成物を用いてサファイア基板上に形成したパターンの形状転写性を評価した。転写性の評価は、計10

10

20

30

40

50

0本の幅200nmラインが全て転写できているものを「○」とし、一部にパターン形状の不良が見られるものを「△」とし、全てのパターンが転写できていないものを「×」として評価した。

【0165】

(4) エッチング耐性の評価

(サファイア基板のエッチング)

サファイア基板(片鏡面、厚さ430 μ m、表面粗さRa 0.1nm、面方位C面)を反応性イオンエッチング装置を用いて、以下の条件にて塩素ガスによるドライエッチングを行い、一定時間でのエッチング量(サファイア基板の減少厚み)を段差測定器で測定した。

10

<塩素ガスによるドライエッチング条件>

塩素ガス流量：20sccm

アンテナパワー：400W

バイアスパワー：80W

基板冷却温度：5

(硬化膜のエッチング)

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を1-メトキシ-2-プロパノールにて希釈して、シリコンウエハ(P型、片鏡面、酸化膜なし)上に、3000rpm、30秒間でスピコートし、110 $^{\circ}$ Cにおいて2分間乾燥した後、UV照射して、厚み約1 μ mの光硬化性ナノインプリント用組成物の硬化膜でコーティングしたシリコンウエハを得た。得られた硬化膜でコーティングしたシリコンウエハを、サファイア基板の塩素ガスによるドライエッチングと同じ条件にてドライエッチングを行い、一定時間での硬化膜の減少した塗膜厚みを段差測定器で測定した。

20

【0166】

(サファイア選択比の算出)

サファイア基板のみでのサファイア基板の一定時間でのエッチング量(サファイア基板の減少厚み)と光硬化性ナノインプリント用組成物の硬化膜の一定時間での硬化膜の減少した塗膜厚みとの比(サファイア基板の一定時間でのエッチング量(サファイア基板の減少厚み)/光硬化性ナノインプリント用組成物の硬化膜の一定時間での硬化膜の減少した塗膜厚み)を算出し、これを光硬化性ナノインプリント用組成物の硬化膜のサファイア選択比とした。サファイア選択比の値が高いほど、光硬化性ナノインプリント用組成物による硬化膜はサファイア基板と比較して、塩素ガスによるエッチングを受け難く、サファイア基板を用いた場合における塩素エッチング耐性が良いことになる。

30

【0167】

実施例1

(加水分解混合物(A)の製造)

フッ素化有機シラン化合物として(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分5%となるようエタノールで希釈した溶液0.28g、エタノール6.9g、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート(信越化学工業(株)製KBM-5103)7.5g、金属アルコキシドとしてタングステン(V)エトキシド(Alfa Aesar製)0.8gとを混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール2.2g/水0.8g/2N-HCl 0.07gの2N-HCl/エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール0.5g/水0.5gのエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下1時間攪拌し、フッ素化有機シラン化合物の加水分解物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物と金属アルコキシドの加水分解物を含む加水分解混合物(A)を得た。

40

【0168】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)として、ヒドロキシエチル化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)5.

50

0 g、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(新中村化学工業(株)製、NKエステル A-BPEF) 5.0 g を使用した。

【0169】

光重合開始剤(C)として、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(BASFジャパン(株)製、IRGACURE(登録商標)379 EG) 0.2 g を使用した。

【0170】

重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.015 g、ブチルヒドロキシトルエン 0.002 g を使用した。

【0171】

上記(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)と光重合開始剤(C)と重合禁止剤とを均一に混合し、その混合物を2.0 g 分取した。該混合物2.0 g に、前記加水分解混合物(A) 8.6 g を添加し、室温で15分間攪拌することにより光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

【0172】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表2、3に示した。

【0173】

実施例2

(加水分解混合物(A)の製造)

フッ素化有機シラン化合物として(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分1%となるようエタノールで希釈した溶液0.14 g、エタノール6.5 g、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート(信越化学工業(株)製KBM-5103) 1.5 g を混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール2.0 g / 水0.2 g / 2N-HCl 0.03 g の2N-HCl / エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、金属アルコキシドとしてタングステン(V)エトキシド(Alfa Aesar製) 0.8 g、有機珪素化合物としてジフェニルジメトキシシラン(東京化成工業(株)製) 5.8 g を混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール2.0 g / 水0.4 g / 2N-HCl 0.09 g の2N-HCl / エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール0.5 g / 水0.2 g のエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下1時間攪拌し、フッ素化有機シラン化合物の加水分解物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物と金属アルコキシドの加水分解物と有機珪素化合物の加水分解物を含む加水分解混合物(A)を得た。

【0174】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例1で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0 g)に前記加水分解混合物(A) 9.8 g を添加後、室温で15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

【0175】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表2、3に示した。

【0176】

実施例3

(加水分解混合物(A)の製造)

実施例 2 と同様の操作を行い、加水分解混合物 (A) を得た。

【0177】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

(メタ)アクリル基を有する重合性単量体 (B) 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) 2.5 g、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 A-BPE-10) 7.5 g、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) 5.0 g、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) 5.0 g、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) 5.0 g を使用した。

10

【0178】

光重合開始剤 (C) として、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 (BASF ジャパン (株) 製、IRGACURE (登録商標) 379 EG) 1.0 g を使用した。

【0179】

重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.0375 g、ブチルヒドロキソトルエン 0.005 g を使用した。

【0180】

上記 (B) と (C) と重合禁止剤とを均一に混合し、その混合物を 2.0 g 分取した。該混合物 2.0 g に、得られた加水分解物 (A) 9.8 g を添加し、室温で 15 分間攪拌することにより光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を 0.2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

20

【0181】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【0182】

実施例 4

(加水分解混合物 (A) の製造)

フッ素化有機シラン化合物として (トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)-トリメトキシシランを固形分 1% となるようエタノールで希釈した溶液 0.30 g、エタノール 8.4 g、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート (信越化学工業 (株) 製 KBM-5103) 1.5 g、金属アルコキシドとしてタンゲステン (V) エトキシド (Alfa Aesar 製) 1.6 g、有機珪素化合物としてジフェニルジメトキシシラン (東京化成工業 (株) 製) 5.4 g を混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール 2.6 g / 水 0.6 g / 2N-HCl 0.10 g の 2N-HCl / エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール 0.6 g / 水 0.3 g のエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下 1 時間攪拌し、フッ素化有機シラン化合物の加水分解物と (メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物と金属アルコキシドの加水分解物と有機珪素化合物の加水分解物を含む加水分解混合物 (A) を得た。

30

40

【0183】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例 1 で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物 (2.0 g) に前記加水分解混合物 (A) 10.6 g を添加後、室温で 15 分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を 0.2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

【0184】

50

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【0185】

実施例 5

(加水分解混合物(A)の製造)

実施例 2 と同様の操作を行い、加水分解混合物(A)を得た。

【0186】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)として、ヒドロキシエチル化 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) 5 . 0 g、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(新中村化学工業(株)製、NKエステル A - BPEF) 5 . 0 g を使用した。

10

【0187】

光重合開始剤(C)として、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチル - ベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン(BASFジャパン(株)製、IRGACURE(登録商標)379 EG) 0 . 0 5 g を使用した。

【0188】

重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0 . 0 1 5 g、ブチルヒドロキシトルエン 0 . 0 0 2 g を使用した。

【0189】

上記(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)と光重合開始剤(C)と重合禁止剤とを均一に混合し、その混合物を 2 . 0 g 分取した。該混合物 2 . 0 g に、前記加水分解混合物(A) 9 . 8 g を添加し、室温で 1 5 分間攪拌することにより光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を 0 . 2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

20

【0190】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【0191】

実施例 6

(加水分解混合物(A)の製造)

実施例 2 において、水の添加量を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 2 と同様の操作を行い、加水分解混合物(A)を得た。

【0192】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例 1 で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2 . 0 g)に前記加水分解混合物(A) 1 0 . 7 g を添加後、室温で 1 5 分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を 0 . 2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

40

【0193】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【0194】

実施例 7

(加水分解混合物(A)の製造)

フッ素化有機シラン化合物として(3, 3, 3, - トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分 1 % となるようエタノールで希釈した溶液 0 . 1 7 g、エタノール 6 . 5

50

g、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート(信越化学工業(株)製KBM-5103)1.8gを混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール2.0g/水0.2g/2N-HCl0.03gの2N-HCl/エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、金属アルコキシドとしてタングステン(V)エトキシド(Alfa Aesar製)0.26g、有機珪素化合物としてジフェニルジメトキシシラン(東京化成工業(株)製)5.8gを混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール2.0g/水0.4g/2N-HCl0.09gの2N-HCl/エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール0.5g/水0.2gのエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下1時間攪拌し、フッ素化有機シラン化合物の加水分解物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物と金属アルコキシドの加水分解物と有機珪素化合物の加水分解物を含む加水分解混合物(A)を得た。

10

【0195】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例1で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0g)に前記加水分解混合物(A)9.5gを添加後、室温で15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2μm穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

20

【0196】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表2、3に示した。

【0197】

実施例8

(加水分解混合物(A)の製造)

実施例1と同様の操作を行い、加水分解混合物(A)を得た。

【0198】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例1で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0g)に前記加水分解混合物(A)11.4gを添加後、室温で15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2μm穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

30

【0199】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表2、3に示した。

【0200】

実施例9

(加水分解混合物(A)の製造)

実施例2と同様の操作を行い、加水分解混合物(A)を得た。

40

【0201】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例1で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0g)に前記加水分解混合物(A)13.1gを添加後、室温で15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2μm穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

50

【0202】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表2、3に示した。

実施例10

(加水分解混合物(A)の製造)

実施例2と同様の操作を行い、加水分解混合物(A)を得た。

【0203】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)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)5.0g、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A-BPE-10)10.0g、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)5.0g、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)5.0gを使用した。

10

【0204】

光重合開始剤(C)として、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(BASFジャパン(株)製、IRGACURE(登録商標)379EG)1.0gを使用した。

【0205】

重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.0375g、ブチルヒドロキシトルエン0.005gを使用した。

20

【0206】

上記(B)と(C)と重合禁止剤とを均一に混合し、その混合物を2.0g分取した。該混合物2.0gに、得られた加水分解物(A)9.8gを添加し、室温で15分間攪拌することにより光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2μm穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

【0207】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表2、3に示した。

30

【0208】

比較例1

(加水分解混合物の製造)

エタノール6.9g、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート(信越化学工業(株)製KBM-5103)7.5g、金属アルコキシドとしてタングステン(V)エトキシド(Alfa Aesar製)0.8gとを混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール2.2g/水0.8g/2N-HCl0.07gの2N-HCl/エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール0.5g/水0.5gのエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下1時間攪拌し、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物と金属アルコキシドの加水分解物を含む加水分解混合物を得た。

40

【0209】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例1で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0g)に前記加水分解混合物8.6gを添加後、室温で15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を0.2μm穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表1に示した。

【0210】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転

50

写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【0211】

比較例 2

(加水分解混合物の製造)

フッ素化有機シラン化合物として(3, 3, 3, -トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分 5% となるようエタノールで希釈した溶液 0.28 g、エタノール 6.9 g、(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート(信越化学工業(株)製 KBM-5103) 7.5 g とを混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール 2.2 g / 水 0.8 g / 2N-HCl 0.07 g の 2N-HCl / エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール 0.5 g / 水 0.5 g のエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下 1 時間攪拌し、フッ素化有機シラン化合物の加水分解物と(メタ)アクリル基を有する有機珪素化合物の加水分解物を含む加水分解混合物を得た。

10

【0212】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例 1 で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0 g)に前記加水分解混合物 5.6 g を添加後、室温で 15 分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を 0.2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

20

【0213】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【0214】

比較例 3

(加水分解混合物の製造)

フッ素化有機シラン化合物として(3, 3, 3, -トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分 1% となるようエタノールで希釈した溶液 0.14 g、エタノール 6.5 g を混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール 2.0 g / 水 0.2 g / 2N-HCl 0.03 g の 2N-HCl / エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、金属アルコキシドとしてタングステン(V)エトキシド(Alfa Aesar 製) 0.8 g、有機珪素化合物としてジフェニルジメトキシシラン(東京化成工業(株)製) 5.8 g を混合し、この混合物を攪拌混合しながら、エタノール 2.0 g / 水 0.4 g / 2N-HCl 0.05 g の 2N-HCl / エタノール混合水溶液を室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール 0.5 g / 水 0.2 g のエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下 1 時間攪拌し、フッ素化有機シラン化合物の加水分解物と金属アルコキシドの加水分解物と有機珪素化合物の加水分解物を含む加水分解混合物を得た。

30

【0215】

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例 1 で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)、および重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物(2.0 g)に前記加水分解混合物 8.0 g を添加後、室温で 15 分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を 0.2 μm 穴径のシリンジフィルターにてろ過した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

40

【0216】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。比較例 3 の光硬化性ナノインプリント用組成物は光硬化性が不十分で、パターン形成が出来なかった。また、光硬化性が不十分のため、サファイア選択比は算出しなかった。

【0217】

50

比較例 4

(光硬化性ナノインプリント用組成物の製造)

実施例 1 で使用したのと同じ種類、同量の重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C)、および重合禁止剤とを混合し、室温で 15 分間攪拌して、加水分解混合物を含有しない光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合を表 1 に示した。

【 0 2 1 8 】

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を用い、硬化膜の基板密着性、離型性、転写性、サファイア選択比を評価した。その結果を表 2、3 に示した。

【 0 2 1 9 】

実施例 1 1

(表面加工サファイア基板の製造)

実施例 2 で得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を、1 - メトキシ - 2 - プロパノールにて 10 重量 % となるよう希釈した。希釈した光硬化性ナノインプリント用組成物を、サファイア基板 (片鏡面、厚さ 430 μm、表面粗さ Ra 0.1 nm、面方位 C 面) 上に、3000 rpm、30 秒間でスピコートし、110 °C において 2 分間乾燥して、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜が約 100 nm の厚みでコーティングしたサファイア基板を得た。

【 0 2 2 0 】

直径 230 nm、深さ 200 nm のホールパターンの樹脂性モールドを用い、ミカドテクノス (株) 製 真空加圧 UV 硬化装置 (VS005 - 200C - UV) を用い、上記のようにして得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜を有するサファイア基板に、圧力 1 MPa をかけメタルハライドランプにて光を 60 秒間照射して、光ナノインプリントを行った。樹脂モールドを剥離し、サファイア基板の上にピラーパターンが転写したサンプルを得た。

【 0 2 2 1 】

反応性イオンエッチング装置を用いて、上記サンプルを塩素ガスによるドライエッチング条件にて、転写パターンをマスクとして、サファイア基板のドライエッチングによるサファイア基板の表面加工を行った。得られたサンプルを SEM 観察したところ、サファイア基板表面がエッチングされ、表面加工できていることを確認した。

実施例 1 2

(ナノインプリント用レプリカ金型)

実施例 2 で得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を、易接着表面処理した厚み 188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に 0.5 ml 滴下し、120 °C において 3 分間乾燥して揮発成分を蒸発させた。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を有するポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ミカドテクノス (株) 製 真空加圧 UV 硬化装置 (VS005 - 200C - UV) において、最小パターン 80 nm の石英モールド (NTT - AT ナノファブ리케이션 (株) 製、80 L RESO) を用い、圧力 1 MPa をかけメタルハライドランプにて光を 30 秒間照射して、光ナノインプリントを行い、硬化膜よりなるパターンが形成されたポリエチレンテレフタレートフィルム (積層体) を得た。用いた石英モールドは、あらかじめフッ素系表面処理 (ダイキン工業 (株) 製、オプツール HD - 1100 TH) で離型処理を施した。硬化膜よりなるパターンが形成されたポリエチレンテレフタレートフィルム (積層体) をナノインプリント用レプリカ金型とするため、パターンを中心にして 20 mm x 20 mm の大きさにカットした。次いで、離型処理を施すための前処理として、加湿条件下でパターン表面の加水分解処理を行った。該加水分解処理は、上記のカットしたポリエチレンテレフタレートフィルム (積層体) をオープンに入れ、このオープン中に水の入った容器を存在させて、オープンの蓋をして 70 °C で 2 時間加熱を行うことにより実施した。その後、処理した積層体のパターン面をフッ素系表面処理剤 (ダイキン工業 (株) 製、オプツール HD - 1100 TH) と接触させて離型処理を施し、レプリカ金型を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 2 】

フッ素処理した転写パターン面に、実施例 1 で製造した (B) と (C) と重合禁止剤からなる混合物を滴下し、石英板で挟んだ後、ナノインプリント装置 (エンジニアリング・システム (株) 製 E U N - 4 2 0 0) において、圧力 0 . 3 M P a をかけ L E D 3 7 5 n m 光源で石英板側から、光を 6 0 秒間照射し、光インプリントを行った。石英板を剥離後、得られたパターン面の S E M 観察を行い、使用したモールドと同じパターンに転写できていることを確認した。

【 0 2 2 3 】

【表 1】

	加水分解混合物 (A)						(メ)アクリル基を有する重合性単量体 (B) 質量部	光重合開始剤 (C) 質量部*
	フッ素化有機シラン化合物 質量部*	(メ)アクリル基を有する有機珪素化合物 質量部*	金属アルキリト* 質量部*	有機珪素化合物 質量部*	2N-HCl 質量部*	使用した水の量 珪比**		
実施例 1	0.31	165	17.6	—	1.5	0.7	100	2
実施例 2	0.03	36.5	19.4	141	2.9	0.7	100	2
実施例 3	0.03	36.5	19.4	141	2.9	0.7	100	2
実施例 4	0.07	37.1	39.6	134	2.5	0.7	100	2
実施例 5	0.03	36.5	19.4	141	2.9	0.7	100	0.5
実施例 6	0.03	36.5	19.5	141	2.2	2.0	100	2
実施例 7	0.04	42.9	6.2	138	2.9	0.7	100	2
実施例 8	0.41	219	23.3	—	2.0	0.7	100	2
実施例 9	0.05	48.7	26.0	188	3.9	0.7	100	2
実施例 10	0.03	36.5	19.4	141	2.9	0.7	100	2
比較例 1	—	167	17.9	—	1.6	0.7	100	2
比較例 2	0.21	112	—	—	1.7	0.7	100	2
比較例 3	0.03	—	17.1	124	2.6	0.7	100	2
比較例 4	—	—	—	—	—	—	100	2

* (メ)アクリル基を有する重合性単量体 100 質量部に対する各成分の配合量 (質量部)

** 全アルキリトの珪数に対する水の使用珪数 (倍珪)
2N-HCl 由来の水も含む

【 0 2 2 4 】

10

20

30

40

【表 2】

	密着性評価	離型性評価 (N)	転写性評価
実施例 1	5	< 1	○
実施例 2	5	< 1	○
実施例 3	5	< 1	○
実施例 4	5	< 1	○
実施例 5	5	< 1	○
実施例 6	5	< 1	△
実施例 7	5	< 1	○
実施例 8	5	< 1	○
実施例 9	5	< 1	○
実施例 10	5	< 1	○
比較例 1	5	6	○
比較例 2	5	< 1	○
比較例 3	1	< 1	×
比較例 4	2	10	×

10

20

【 0 2 2 5 】

【表 3】

	サファイア選択比
実施例 1	1. 8
実施例 2	2. 4
実施例 3	2. 2
実施例 4	1. 9
実施例 5	2. 5
実施例 6	2. 2
実施例 7	1. 9
実施例 8	2. 2
実施例 9	2. 6
実施例 10	2. 0
比較例 1	1. 8
比較例 2	0. 4
比較例 3	—
比較例 4	0. 7

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 F 230/08 (2006.01) C 0 8 F 230/08

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 5 3 5 4 3 (W O , A 1)
特表 2 0 0 5 - 5 2 7 1 1 0 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 0 8 3 1 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 6 1 9 4 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 9 4 8 9 4 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 7 4 1 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 4 0 8 4 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 2 7 0 0 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 4 8 8 9 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 0 6 7 9 3 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 2 4 1 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 9 - 2 0 6 1 9 6 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 0 6 8 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 0 2 0 2 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 9 3 8 7 9 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 L 2 1 / 0 2 7
G 0 3 F 7 / 2 0
B 2 9 C 5 3 / 0 0 - 5 3 / 8 4 ; 5 7 / 0 0 - 5 9 / 1 8 ;
C 0 8 G 7 5 / 0 0 - 7 5 / 3 2 ; 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2 ;
7 9 / 0 0 - 7 9 / 1 4