

(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2007-186570

(P2007-186570A)

(43) 公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 220/10 (2006.01)	CO8F 220/10	2H025
GO3F 7/027 (2006.01)	GO3F 7/027 5O2	4J100
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 5O2D	5F046
	HO1L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2006-4755 (P2006-4755)
 (22) 出願日 平成18年1月12日 (2006.1.12)

(71) 出願人 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (74) 代理人 110000350
 ポレール特許業務法人
 (72) 発明者 荻野 雅彦
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
 (72) 発明者 鍛冶 誠
 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
 (72) 発明者 頼 華子
 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

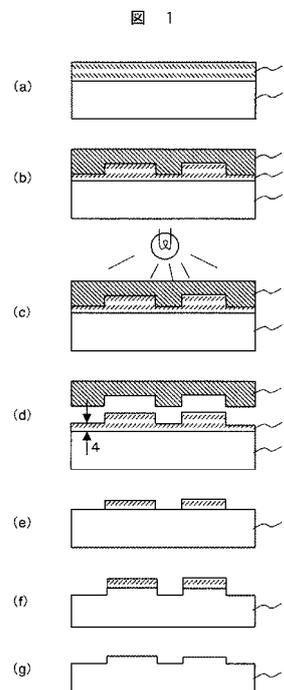
(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物及びパターン形成法

(57) 【要約】

【課題】 光ナノプリントに適用可能な低粘度でドライエッチング耐性にすぐれた光硬化性樹脂を提供する。

【解決手段】 (メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリレートモノマーまたはオリゴマー組成物は環状構造を含み、前記環状構造中の炭素の原子量Mcrと、組成物中全炭素の原子量MTOTの関係がMcr/MTOT>0.1であるか、または、前記環状構造中の全原子数Nと、前記樹脂組成物中の全炭素の原子数Ncと、全酸素原子数Noの関係がN/(Nc-No)<4であり、組成物の動粘度が10mPa・s以下である光硬化性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物であって、

(1) 前記環状構造中の炭素原子の合計原子量 M_{cr} と、前記組成物中の全炭素の合計原子量 M_{TOT} の関係が $M_{cr} / M_{TOT} > 0.1$ 、

(2) 前記環状構造中の炭素の全原子数 N と、組成物中の全炭素の原子数 N_c と、全酸素原子数 N_o の関係が $N / (N_c - N_o) < 4$ 、

前記環状構造中の炭素原子、組成物中の全炭素原子及び酸素原子が少なくとも上記(1)及び(2)のいずれかの関係を満足することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物における前記環状構造中の炭素の合計原子量 M_{cr} と、前記組成物中の全炭素の合計原子量 M_{TOT} の関係が $M_{cr} / M_{TOT} > 0.1$ であり、前記組成物の動粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物における前記環状構造中の炭素の全原子数 N と、組成物中の全炭素の原子数 N_c と、全酸素原子数 N_o の関係が $N / (N_c - N_o) < 4$ であり、組成物の動粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記樹脂組成物の動粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記樹脂組成物は無溶剤型であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記(メタ)アクリレートモノマーは、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンタニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びシクロペンテニル(メタ)アクリレートのいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 7】

ベンジル(メタ)アクリレートは前記樹脂組成物の 30 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記(メタ)アクリレートモノマーとして 2 官能の(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記 2 官能の(メタ)アクリレートモノマーは前記樹脂組成物の 70 重量%以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の光硬化性樹脂組成物。

40

【請求項 10】

環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物における前記環状構造中の炭素原子及び組成物中の全炭素原子が少なくとも以下のいずれかの関係を満足する光硬化性樹脂組成物の樹脂膜を基板面に形成し、

(1) 前記環状構造中の炭素原子の合計原子量 M_{cr} と、前記組成物中の全炭素の合計原子量 M_{TOT} の関係が $M_{cr} / M_{TOT} > 0.1$

(2) 前記環状構造中の炭素の合計原子数 N と、組成物中の全炭素の原子数 N_c と、全酸素原子数 N_o の関係が $N / (N_c - N_o) < 4$

50

微細なパターンが形成されたモールドのパターン形成面を前記樹脂膜の表面に加圧接触し、光照射により前記樹脂膜を硬化させ、微細なパターンを形成することを特徴とするパターン形成法。

【請求項 1 1】

環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物における前記環状構造中の炭素原子及び組成物中の全炭素原子が前記環状構造中の炭素原子の合計原子量 M_{cr} と、前記組成物中の全炭素の合計原子量 M_{TOT} の関係が $M_{cr} / M_{TOT} > 0.1$ である光硬化性樹脂組成物の樹脂膜を基板面に形成し、微細なパターンが形成されたモールドのパターン形成面を前記樹脂組成物の樹脂膜に加圧接触し、光照射により前記樹脂膜を硬化させて、微細なパターンを前記樹脂膜に転写することを特徴とするパターン形成法。

10

【請求項 1 2】

光重合開始剤および環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーを含む光硬化性樹脂組成物の前記環状構造中の全原子数 N と、前記光硬化性樹脂組成物中の炭素の全原子数 N_c と、前記組成物中の全酸素原子数 N_o の関係が $N / (N_c - N_o) < 4$ である光硬化性樹脂組成物の樹脂膜を基板面に形成し、微細なパターンが形成されたモールドのパターン形成面を樹脂膜に加圧接触し、光照射により前記樹脂膜を硬化させて、微細なパターンを前記樹脂膜に転写することを特徴とするパターン形成法。

【請求項 1 3】

前記(メタ)アクリレートモノマーは、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンタニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びシクロペンテニル(メタ)アクリレートのいずれかであることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のパターン形成法。

20

【請求項 1 4】

ベンジル(メタ)アクリレートは前記樹脂組成物の 3 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のパターン形成法。

【請求項 1 5】

前記(メタ)アクリレートモノマーとして 2 官能の(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のパターン形成法。

30

【請求項 1 6】

前記 2 官能の(メタ)アクリレートモノマーは前記樹脂組成物の 7 0 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のパターン形成法。

【請求項 1 7】

前記樹脂組成物は無溶剤型であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 1 8】

前記樹脂組成物の動粘度は $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載の光硬化性樹脂。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、微細パターン形成のための光硬化性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成法に関連する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、半導体集積回路は微細化、集積化が進んでおり、その微細加工を実現するためのパターン転写技術としてフォトリソグラフィ装置の高精度化が進められてきた。しかし、加工方法が光露光の光源の波長に近づき、リソグラフィ技術も限界に近づいてきた。そのため、さらなる微細化、高精度化を進めるために、リソグラフィ技術に代わり、荷

50

電粒子線装置の一種である電子線描画装置が用いられるようになった。

【0003】

電子線を用いたパターン形成は、i線、エキシマレーザー等の光源を用いたパターン形成における一括露光方法とは異なり、マスクパターンを描画していく方法をとる。そのため、描画するパターンが多ければ多いほど露光（描画）時間がかかり、パターン形成に時間がかかることが欠点とされている。そのため、メモリ容量が256メガ、1ギガ、4ギガと、集積度が飛躍的に高まるにつれ、パターンが高密度化しその分パターン形成時間も飛躍的に長くなることになり、スループットが著しく劣ることが懸念される。そこで、電子ビーム描画装置の高速化のために、各種形状のマスクを組み合わせ、それらに一括して電子ビームを照射して複雑な形状の電子ビームを形成する一括図形照射法の開発が進められている。この結果、パターンの微細化が進められる一方で、電子線描画装置の大型化、複雑化が必須となり、装置コストが高くなるという欠点があった。

10

【0004】

これに対し、微細なパターン形成を低コストで行うための技術が下記特許文献1及び2、非特許文献1などにおいて開示されている。これは、基板上に形成したいパターンと同じパターンの凹凸を有するモールド（金型）を、被転写基板表面に形成された樹脂膜層に対して型押しすることで所定のパターンを転写するものである。特に特許文献2記載や非特許文献1のナノインプリント技術によれば、シリコンウエハを金型として使い、25ナノメートル以下の微細構造を転写により形成可能であるとしている。

20

【0005】

【特許文献1】米国特許5、259、926号公報

【特許文献2】米国特許5、772、905号公報

【特許文献3】特開平5-98112号公報

【特許文献4】特開平5-100423号公報

【特許文献5】特開2002-156763号公報

【特許文献6】特開平10-153864号公報

【非特許文献1】S. Y. Chou et al. Appl. Phys. Lett. vol. 67, p. 3314 (1995)

【非特許文献2】Yuichi Kurashima, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 42, p. 3871 ナノインプリント技術には転写される材料により2種類に大別される。一方は、転写される材料を加熱させ、モールドにより塑性変形させた後、冷却してパターンを形成する熱ナノインプリント技術である。もう一方は、基板上に室温で液状の光硬化性樹脂を塗布した後、光透過性のモールドを樹脂に押し当て、光を照射させることで基板の樹脂を硬化させパターンを形成する光ナノインプリント技術である。特に光ナノインプリント技術は室温にてパターン形成できるため熱による基板、モールド間の線膨張係数差による歪が発生しにくく、高精度のパターン形成が可能であり、半導体等のリソグラフィ技術の代替技術として注目を浴びている。光ナノプリント技術に用いられる光硬化性樹脂について、非特許文献2にPAK-01（東洋合成製）が紹介されている。

30

【0006】

光硬化性樹脂において、アクリレートモノマーを出発物質とする光重合開始剤入りエッチングレジスト用組成物に関しては特許文献3、4に開示されている。また、エッチング耐性に優れたエッチング用レジスト組成物としては特許文献5、6に開示されている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、光ナノプリント技術を用い基板を高精度に加工するための、低粘度で、ベース層薄膜化可能で、ドライエッチング耐性に優れた光硬化型ナノプリント樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明は、環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物における前記環状構造中の炭素原子及び組成物中の全炭素原子が少なくとも以下のいずれかの関係を満足する光硬化性樹脂組成物を提供する。

(1) 前記環状構造中の炭素原子の合計原子量 $M_{c r}$ と、前記組成物中の全炭素の合計原子量 $M_{T O T}$ の関係が $M_{c r} / M_{T O T} > 0.1$ である。

(2) 前記環状構造中の炭素の全原子数 N と、組成物中の全炭素の原子数 N_c と、全酸素原子数 N_o の関係が $N / (N_c - N_o) < 4$ である。

【0009】

また、本発明は、上記光硬化性樹脂組成物の樹脂膜に、モールドに形成された微細パターンを転写するパターン形成法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の光硬化性樹脂組成物を用いることにより、光ナノプリント技術を用い基板を高精度に加工するための、低粘度で、薄膜化可能で、ドライエッチング耐性に優れた光硬化型ナノプリント樹脂を提供することができる。その結果、光ナノプリント技術を用い基板を高精度に加工することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の実施形態の説明に先立って、本発明に関するいくつかの事項を説明する。まず、光ナノインプリント技術を基板の微細加工に用いる場合のプロセスは以下のとおりである。また、そのフローを図1示す。

a) 基板1上に光硬化性樹脂組成物膜2を塗布する。

b) 表面に微細なパターンが形成されたモールド3を光硬化性樹脂組成物膜表面に押し付ける。

c) モールド上部より紫外線を照射させ光硬化性樹脂組成物を硬化させる。

d) モールド3を光硬化性樹脂組成物膜2より剥離させる。

e) ベース層4を除去する。

f) 光硬化性樹脂膜をマスクにして基板1をエッチング等により加工する。

g) 光硬化樹脂膜2を除去する。

【0012】

以上のプロセスにより光ナノプリント技術を用い基板表面に微細なパターンを形成することができる。

【0013】

特許文献3、4に記載の光硬化性樹脂はフォトリソグラフィ法によりパターンニングする。フォトリソグラフィ法では、光を照射した部分と、照射していない部分のコントラスト差を利用して、現像時の溶解度を生じさせパターンニングするものである。特許文献3、4中にもブラウン管のシャドーマスク形成に使用される光硬化性樹脂について開示されている。ここでは両面に光硬化性樹脂を塗布、ネガフィルムをマスクとして露光現像することでエッチングマスクを形成する。更にウエットハーフエッチングの後、一方のレジストを除去、再度裏止め用樹脂材料として光硬化性の樹脂を塗布し100 - 200 μm 幅のエッチング溝に樹脂を流し込み光硬化させている。ここで開示されている光硬化性樹脂組成物の粘度は100 - 200 μm の溝への充填性を考慮し2000 ~ 4000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものが開示されている。しかし、光ナノプリント技術においては室温で液体状態の光硬化性樹脂を基板上に塗布した後、液状の光硬化性樹脂にモールドを押し当ててモールドのナノスケールの凹凸パターンに樹脂を流動させ、光照射により光硬化性樹脂を固化させパターンを形成する。

【0014】

また、上記光ナノプリント法のプロセスからわかるように高精度の形状をパターンニング

10

20

30

40

50

する場合、モールドの凸部と基板との間に形成されるベース層を薄膜化することが非常に重要である。このベース層を除去する際に最終的に残さなければならないパターンも同時に加工されるため、この部分の膜厚が厚い場合、パターン部分への不必要な加工がなされパターン精度の劣化につながる。

【0015】

2枚の平板に挟まれた樹脂の加圧後の膜厚 h に関しStephanの式として、下記の関係式1が知られている。

$$h = H / \left(\left(t / \right) + 1 \right), \quad = 3 \mu S / \left(2 P H^2 \right) \dots \dots \text{関係式 1}$$

ここで、 H ：初期膜厚、 t ：加圧時間、 μ ：樹脂粘度、 S ：加圧面積、 P ：加圧力である。

10

【0016】

この式からも明らかなようにベース層（加圧後の凸部と基板との間に形成される樹脂膜厚）を薄くするためには初期膜厚 H をできるだけ小さくすること、または、樹脂粘度 μ を小さくすることが有効であることが明白である。

【0017】

非特許文献2に記載されている光硬化性樹脂PAK 01は、石英基板上に当該樹脂を塗布後、Siのモールドを押し付け石英基板側より光を照射しSiモールドのパターンを石英基板上に転写している。非特許文献2は、上記光ナノプリントプロセスの(d)工程までの内容であるため基板の加工については検討されていない。このPAK-01を用い本発明者らが基板加工を目的に検討を行った。動粘度が72 mPa・sで、スピコート法により塗膜を形成した後、深さが0.1 μ mのモールドを押し付け、光照射を行った結果、ベース層厚さが約2 μ mとなりパターン高さが0.1 μ mのため、ベース層除去時にパターンも消失してしまい、基板加工のためのレジストマスクを形成できなかった。

20

【0018】

このように初期膜厚が厚く、粘度が高いためにベース層を薄膜化できなかった。その結果、基板加工のための光ナノプリント用レジスト材として用いることができなかった。当然のことながら特許文献3、4に記載されている高粘度の光硬化性樹脂を用いてもナノプリントによるパターンングが出来ないことは明白である。

【0019】

また、基板加工における有効な方法としてドライエッチング法による基板加工が挙げられ、光ナノプリント技術を用い基板を加工する場合、光硬化性樹脂はドライエッチング時のレジストマスクとして用いられるため、エッチング耐性が必要となる。特許文献5、6には脂環式炭化水素骨格を持つポリマーを配合することによりエッチング耐性を向上させる技術が開示されている。

30

【0020】

しかしながら、これらレジスト材はすべて当該ポリマーを有機溶剤により溶解させた後、基板上に塗布、ベーク工程をへて固体のレジスト膜を形成する。この後、露光、現像工程を経てレジストマスクを形成する。しかし、光ナノプリント技術においては前述の様に、室温で液体状態の光硬化性樹脂組成物を基板上に塗布した後、液状の光硬化性樹脂にモールドを押し当ててモールドの凹凸部分に樹脂を流動させ、光照射により光硬化性樹脂を固化させパターンを形成する。そのため、基板上に形成される樹脂膜は液状でなくてはプロセスが成り立たない。従って、特許文献5、6に開示された従来技術の光硬化性樹脂を光ナノプリント用樹脂として適用することは困難である。

40

【0021】

本発明に用いられるモールドは、転写されるべき微細なパターンを有するものであり、スタンプに該パターンを形成する方法は特に制限されない。例えば、フォトリソグラフィや電子線描画法等、所望する加工精度に応じて、選択される。金型の材料としては、シリコンウエハ、各種金属材料、ガラス、石英、セラミック、プラスチック等、強度と要求される精度の加工性を有するものであれば良い。具体的には、Si、SiC、SiN、多結晶Si、Ni、Cr、Cu、及びこれらを1種以上含むものが好ましく例示される。特

50

に、石英は透明性が高く光硬化の際、樹脂に光が効率的に照射されるため好ましい。不透明な材料を使用する場合は、金型と反対側の面より光を照射し樹脂を硬化させる。

【0022】

また、これら金型表面には樹脂との接着を防止するための離型処理が施されていることがより好ましい。表面処理の方法としてはシリコン系の離型剤の他、フッ素系化合物が表面上に数nm厚で形成されていることが好ましい。

【0023】

本発明において、基板となる材料は特に限定されないが、所定の強度を有するものであれば良い。具体的には、シリコン、各種金属材料、ガラス、セラミック、プラスチック、等が好ましく金型が不透明な場合は透明な基板を用いることができる。

10

【0024】

本発明の(メタ)アクリレート組成物としてはフェノキシグリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ピフェニル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール(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、イソステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシビスフェノールA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、シクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化2メチル1,3プロパンジオールジ(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ヒドロキシ3アクリロキシプロピルメタクリレート、プロポキシ化エトキシビスフェノールA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、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、リ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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチルブールプロパントリ(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アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、などがあげられるがこれらに限定されない。

20

30

【0025】

分子鎖末端にアクリレート基かメタクリレート基が形成されているものであれば基本的に本発明に用いることができる。これら(メタ)アクリレート材のなかでも特に分子鎖中に環状構造を有するものがドライエッチング耐性に優れるので好ましい。

40

【0026】

特にベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンタニル(メタ)アクリレート、シクロペンテニル(メタ)アクリレート、アダマンチェル(メタ)アクリレート等が好ましい。また、エトキシビスフェノールAジ(メタ)アクリレートも好ましく、更には構造中のエトキシ基のユニット数が4から17であるものが低粘度であり特に好ましい。これら(メタ)アクリレート材は単独で適用することも複数の(メタ)アクリレートを組合せて適用することも可能である。また、上記モノマー以外にもこれらモノマーが複数重合した(メタ)アクリレートオリゴマーを適用することも可能である。

【0027】

50

本発明に用いられる光硬化性樹脂には、反応性希釈剤が含まれていても良い。反応性希釈剤としては以下のものを適用することができる。N - ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどが挙げられる。これらは単独または組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にN - ビニルピロリドンは粘度も低く反応性希釈剤として好ましい。

【0028】

本発明に用いられる光重合開始剤としては、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、ベンゾフェノン、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 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モリフォリノプロパン - 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、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキサイド、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、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、ビス(5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウムなどが挙げられる。これら光重合開始剤は単独で適用することも可能であるが、2種以上を組み合わせ使用することもできる。このほか公知の光重合促進剤および増感剤等と組み合わせ適用することもできる。本発明の光重合開始剤の配合比は重量%で0.1 ~ 5.0%であることが好ましい。

10

20

【0029】

このほか本発明の光硬化性樹脂組成物には界面活性剤が含まれていることが好ましい。フッ素系界面活性剤としては、パーフロロアルキル含有オリゴマーおよび溶媒で溶解したパーフロロアルキル含有オリゴマー溶液を用いることができる。また、パーフロロアルキル鎖に炭化水素鎖が結合したものでも良い。このほか、パーフロロアルキル鎖にエトキシ鎖やメトキシ鎖が結合した構造でも良い。さらにこれらパーフロロアルキル鎖にシロキサンが結合した構造のものでもよい。このほか、市販のフッ素系界面活性剤を用いることもできる。添加量としては全体の0.01wt%から1wt%にて適用することが可能である。

30

【0030】

本発明においては、上記(メタ)アクリレート化合物はモノマー又はオリゴマーとして用い、組成物全体として、常温で液状である必要がある。特に無溶剤型組成物とすることにより、パターン形成時の収縮や変形を防止することができ、極めて精度の高いパターンを形成することができる。従って、モノマーは勿論、オリゴマーも常温で液体であることが好ましい。

【0031】

尚、本発明の光硬化性樹脂組成物は上記(メタ)アクリレート、反応性希釈剤及び光重合開始剤を主成分として構成される。しかし、必要に応じて少量の有機溶剤、シランカップリング剤等の密着性付与剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール等の重合禁止剤など添加剤を加えても良い。但し、前述のとおり、組成物無溶剤型であることが好ましい。反応性希釈剤は溶剤としての機能があるが、硬化時に組成物と一体化するので、本発明では反応性希釈剤を添加する場合も、無溶剤型と称する。

40

【0032】

本発明の組成物の(メタ)アクリレート中に含まれる環状構造とはベンゼン環、シクロ環などのように構造式中に環状の原子配列が含まれている有機化合物の構造であり、炭素環式化合物のほかに、複素環式化合物も含まれる。また、2つまたはそれ以上の環がそれぞれ2個以上の原子を共有した形で一体となっている多環式化合物やスピロ化合物も含まれる。

50

【0033】

以下に本発明の実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に使用される「部」および「%」は特に示さない限りすべて重量基準である。

【0034】

(実施例1)

(膜厚の測定)

試料を4inchシリコンウエハ上に1g滴下した後、500rpm/10s予備回転の後、7000rpm/90sの本回転を行った。その後酸素阻害等により硬化不良を防ぐため不活性雰囲気中で365nm波長の紫外線を5J/cm²照射して樹脂膜を形成した。硬化した膜の一部をカッター等で除去し段差計(テンコール社製)を用い基板と硬化膜表面の段差を測定しその結果を膜厚とした。

10

【0035】

(動粘度の測定)

E型粘度計(東京計器製)を用い、サンプルカップ内に評価試料を1.2cc注入した。次にサンプルカップを本体に取付け、ロータを回転させ粘度を測定した。粘度の測定はすべて23で行った。

【0036】

(エッチレートの評価)

膜厚測定と同じ方法で樹脂膜を作製した後、一部をポリイミド粘着テープによりマスキングしたサンプルを作製した。次に、本サンプルをドライエッチャ(新港精機製)の処理室に導入した後、CF₄ガスを流量10ml/min、圧力0.4Pa、出力250Wの条件で60s処理後、マスキングテープを剥がし、処理面と非処理面の段差を測定することでエッチレートの評価を行った。

20

【0037】

(パターン形成性の評価)

SiO₂膜が形成された基板の上に、樹脂を500rpm/10s予備回転の後、7000rpm/90sの本回転で塗布後、金型ピッチ200nm、Line幅80nm、深さ200nmの金型を用いインプリントの後、ベース層を除去後、SiO₂膜をエッチングした時のパターン形状を評価した。

30

【0038】

(調合法); その手順は以下のとおりである。

- 1) 反応開始剤を秤量
- 2) (メタ)アクリレート材に光反応開始剤を投入し攪拌、溶解
- 3) フッ素系界面活性剤を秤量
- 4) 混合物中に投入
- 4) ミックスロータにて1h攪拌
- 5) 超音波水槽にて5min攪拌
- 6) 0.2μmのメンブランフィルタにてろ過

(メタ)アクリレート材としてBPE-500(新中村化学製)10部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして1G(新中村化学製)60部、ベンジル(メタ)アクリレートとしてライトエステルBZ(共栄社化学製)を30部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907(チバスベシャルティケミカルズ製)5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08(大日本インキ化学製)を0.1部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。粘度10mPa·s以下でエッチングレートも2nm/s以下であるため、良好なパターン形成ができた。

40

【0039】

結果を表1に示す。表1において、Ohnishi Pは、オオニシパラメータであり、N/(Nc-No)で表される。Ring Pはリングパラメータであり、Mcr/MTOTで表される。表1におけるは、形成されたパターンが性状であることを意味し、

50

は一部パターンに異常がある（組成物の粘度が高すぎて、モールドをプレスしてもパターンが切れない部分が生じるなど）、xはパターンが形成できないことを意味する。また、エッチングレートの単位は、nm/secである。

【0040】

（実施例2）

（メタ）アクリレート材としてBPE-500（新中村化学製）10部、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートとして1G（新中村化学製）30部、ベンジル（メタ）アクリレートとしてライトエステルBZ（共栄社化学製）を60部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバスペシャルティケミカルズ製）5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08（大日本インキ化学製）を0.1部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。粘度10mPa・s以下でエッチングレートも2nm/s以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表1に示す。

10

【0041】

（実施例3）

（メタ）アクリレート材としてBPE-500（新中村化学製）10部、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートとして1G（新中村化学製）30部、（メタ）アクリレートとしてビスコート155（大阪有機化学製）を60部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバスペシャルティケミカルズ製）5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08（大日本インキ化学製）を0.1部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。粘度10mPa・s以下でエッチングレートも2nm/s以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表1に示す。

20

【0042】

（実施例4）

（メタ）アクリレート材としてBPE-500（新中村化学製）10部、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートとして1G（新中村化学製）40部、シクロペンタニル（メタ）アクリレートとしてFA513A（日立化成製）を50部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバスペシャルティケミカルズ製）5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08（大日本インキ化学製）を0.1部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。粘度10mPa・s以下でエッチングレートも2nm/s以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表1に示す。

30

【0043】

（実施例5）

（メタ）アクリレート材としてBPE-500（新中村化学製）10部、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートとして1G（新中村化学製）30部、シクロペンタニル（メタ）アクリレートとしてFA513A（日立化成製）を60部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバスペシャルティケミカルズ製）5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08（大日本インキ化学製）を0.1部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。粘度10mPa・s以下でエッチングレートも2nm/s以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表1に示す。

40

【0044】

（実施例6）

（メタ）アクリレート材としてBPE-500（新中村化学製）10部、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートとして1G（新中村化学製）30部、シクロペンタニル（メタ）アクリレートとしてFA511A（日立化成製）を60部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバスペシャルティケミカルズ）5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08（大日本インキ化学）を0.1部配合した光硬化性樹脂組成物を

50

作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。粘度 10 mPa・s 以下でエッチングレートも 2 nm/s 以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表 1 に示す。

【0045】

(実施例 7)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして 1G (新中村化学製) 60 部、アダマンチル(メタ)アクリレートとしてアダマンチルメタクリレート(内部合成品)を 30 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレート

10

【0046】

(実施例 8)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして 1G (新中村化学製) 50 部、アダマンチル(メタ)アクリレートとしてアダマンチルメタクリレート(内部合成品)を 40 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレート

20

【0047】

(実施例 9)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして 1G (新中村化学製) 60 部、アダマンチル(メタ)アクリレートとしてアダマンチルアクリレート(内部合成品)を 30 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレート

30

【0048】

(実施例 10)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして A-NPG (新中村化学製) 30 部、ベンジル(メタ)アクリレートとしてビスコート 160 (大阪有機化学製) を 60 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレート

40

【0049】

(実施例 11)

エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして A-NPG (新中村化学製) 30 部、ベンジル(メタ)アクリレートとしてビスコート 160 (大阪有機化学製) を 70 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレート

50

た。動粘度 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下でエッチングレートも 2 nm/s 以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表 1 に示す。

【0050】

(実施例 12)

エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして A-NPG (新中村化学製) 20 部、ベンジル(メタ)アクリレートとしてビスコート 160 (大阪有機化学製) を 80 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。動粘度 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下でエッチングレートも 2 nm/s 以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表 1 に示す。

10

【0051】

(実施例 13)

ベンジル(メタ)アクリレートとしてビスコート 160 (大阪有機化学製) を 100 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂組成物を作製した。この樹脂の粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。動粘度 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下でエッチングレートも 2 nm/s 以下であるため、良好なパターン形成ができた。結果を表 1 に示す。

20

【0052】

(比較例 1)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして 1G (新中村化学製) 90 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の動粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。エッチングレートも 2 nm/s 以上であるため、エッチング中にレジストがオーバエッチングされ良好なパターン転写が出来なかった。結果を表 1 に示す。

【0053】

(比較例 2)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして 1G (新中村化学製) 80 部、アダマンチエル(メタ)アクリレートとしてアダマンチエルメタクリレート(内部合成品)を 10 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の動粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。エッチングレートも 2 nm/s 以上であるため、エッチング中にレジストがオーバエッチングされ良好なパターン転写が出来なかった。結果を表 1 に示す。

30

【0054】

(比較例 3)

(メタ)アクリレート材として BPE-500 (新中村化学製) 10 部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして 1G (新中村化学製) 30 部、アダマンチエル(メタ)アクリレートとしてアダマンチエルメタクリレート(内部合成品)を 60 部、光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバスペシャルティケミカルズ製) 5 部、フッ素系界面活性剤としてメガファック R-08 (大日本インキ化学製) を 0.1 部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の動粘度、膜厚、エッチングレートを評価した。動粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるため、ベース膜厚を薄膜化出来ず、良好なパターン転写が出来なかった。結果を表 1 に示す。

40

【0055】

(比較例 4)

50

(メタ)アクリレート材としてBPE-500(新中村化学製)10部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして1G(新中村化学製)80部、アダマンチエル(メタ)アクリレートとしてアダマンチエルアクリレート(内部合成品)を10部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907(チバスベシヤリティケミカルズ製)5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08(大日本インキ化学製)を0.1部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の動粘度、膜厚、エッチングレートの評価した。エッチングレートが2nm/s以上であるため、良好なパターン形成ができなかった。結果を表1に示す。

【0056】

(比較例5)

(メタ)アクリレート材としてBPE-500(新中村化学製)10部、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートとして1G(新中村化学製)30部、アダマンチエル(メタ)アクリレートとしてアダマンチエルアクリレート(内部合成品)を60部、光重合開始剤としてイルガキュアI-907(チバスベシヤリティケミカルズ製)5部、フッ素系界面活性剤としてメガファックR-08(大日本インキ化学製)を0.1部配合した光硬化性樹脂を作製した。この樹脂の動粘度、膜厚、エッチングレートの評価した。粘度が10mPa·s以上であるため、ベース層薄膜化できず、良好なパターン形成ができなかった。結果を表1に示す。

10

【0057】

以上の結果より本発明の光硬化性樹脂は低粘度で、薄膜化可能であると同時に、微細構造形成が可能である。また、耐ドライエッチング性に優れ本発明の光硬化性樹脂を基板加工のレジスト材として用いることで基板を高精度に加工できる。

20

【0058】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
BPE-500	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10				10	10	10	10	10
1G	60	30	30	40	30	30	60	50	60					90	80	30	80	30
A-NPG										30	30	20						
ライトエステル BZ	30	60																
ヒスコート 160										60	70	80	100					
ヒスコート 155			60															
FA513A				50	60													
FA511A						60												
アダマンチエルクワリレート							30	40						10	60			
アダマンチエルクワリレート									30								10	60
イルガキュア I-907	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
カリアック R-08	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ohnishi P	4.1	3.5	3.9	3.8	3.6	3.5	4.1	4.0	4.1	3.4	3.3	3.1	2.8	4.7	4.5	3.6	4.5	3.6
ring P	0.14	0.26	0.28	0.31	0.37	0.37	0.18	0.24	0.19	0.28	0.31	0.35	0.44	0.02	0.07	0.35	0.08	0.37
粘度 (mPa·S)	5.6	5.6	5.6	10	11.6	16.4	9	9.8	10	3.8	3.6	3.5	3.2	5.7	8.7	14.8	6.3	18.4
エッチングレート	2	1.6	1.8	1.8	1.8	1.6	1.9	1.7	1.9	1.7	1.7	1.6	1.5	2.6	2.1	1.7	2.2	1.6
膜厚	128	130	128	200	225	290	195	200	200	70	68	65	60	129	190	280	130	310
ハターン形成性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	△	×

光ナノプリント技術により基板に微細パターンを形成する場合、モールド凸部と基板との間のベース層を薄膜化する必要がある。しかし、従来技術では個体または高粘度のために初期膜厚が厚く、ベース層を薄膜化できなかった。その結果、基板加工のための光ナノプリント用レジスト材として用いることができなかった。本発明の光硬化性樹脂材料を用いることにより、光ナノプリント技術を用い基板を高精度に加工するための、非常に低粘度で、薄膜化可能で、ドライエッチング耐性に優れた光硬化型ナノプリント樹脂を提供することができる。その結果、光ナノプリント技術を用い基板を高精度に加工することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】光ナノプリント法プロセス説明図。

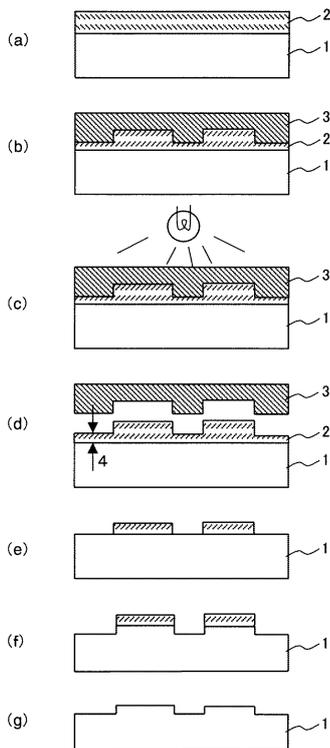
【符号の説明】

【0061】

1 ... 基板、 2 ... 光硬化性樹脂、 3 ... モールド、 4 ... ベース層。

【図1】

図 1



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC06 AD01 BC13 BC32 BC42 BC83 BJ06
4J100 AL05P AL08P AL62P AL63P AL66P AL67P AL91P BA02P BA03P BA04P
BA05P BA06P BA08P BA09P BA11P BA43P BC02P BC03P BC04P BC08P
BC09P BC44P BC45P BC75P CA01 CA04 CA05 FA03 FA18 JA38
5F046 AA28