

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6855448号  
(P6855448)

(45) 発行日 令和3年4月7日 (2021. 4. 7)

(24) 登録日 令和3年3月19日 (2021. 3. 19)

|                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| (51) Int. Cl.                    | F I                   |
| <b>H O 1 L 21/027 (2006. 01)</b> | H O 1 L 21/30 5 O 2 D |
| <b>B 2 9 C 59/02 (2006. 01)</b>  | B 2 9 C 59/02 Z       |

請求項の数 23 (全 39 頁)

|                    |                              |           |                     |
|--------------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2018-509341 (P2018-509341) | (73) 特許権者 | 000001007           |
| (86) (22) 出願日      | 平成29年3月29日 (2017. 3. 29)     |           | キヤノン株式会社            |
| (86) 国際出願番号        | PCT/JP2017/012904            |           | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号   |
| (87) 国際公開番号        | W02017/170697                | (74) 代理人  | 100094112           |
| (87) 国際公開日         | 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)     |           | 弁理士 岡部 譲            |
| 審査請求日              | 令和2年3月26日 (2020. 3. 26)      | (74) 代理人  | 100101498           |
| (31) 優先権主張番号       | 62/315, 738                  |           | 弁理士 越智 隆夫           |
| (32) 優先日           | 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)     | (74) 代理人  | 100106183           |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 |                              |           | 弁理士 吉澤 弘司           |
|                    | 米国 (US)                      | (74) 代理人  | 100128668           |
| (31) 優先権主張番号       | 15/453, 540                  |           | 弁理士 齋藤 正巳           |
| (32) 優先日           | 平成29年3月8日 (2017. 3. 8)       | (72) 発明者  | 飯村 晶子               |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 |                              |           | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ |
|                    | 米国 (US)                      |           | ヤノン株式会社内            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法、インプリントモールドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の表面に、少なくとも重合性化合物である成分 (a 1) を含む硬化性組成物 (A 1) からなる層を積層する第一積層工程 (1)、

前記硬化性組成物 (A 1) からなる層の上に、少なくとも重合性化合物である成分 (a 2) 及び光重合開始剤である成分 (b 2) を含む硬化性組成物 (A 2) の液滴を離散的に滴下して積層する第二積層工程 (2)、

パターンを有するモールドと前記基板の間に前記硬化性組成物 (A 1) 及び前記硬化性組成物 (A 2) が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチする型接触工程 (3)、

前記混合層を前記モールド側から光を照射することにより硬化させる光照射工程 (4)

10

、  
前記モールドを硬化後の前記混合層から引き離す離型工程 (5)、  
を該順に有するパターン形成方法であって、

前記硬化性組成物 (A 1) 中の前記重合性化合物である成分 (a 1) と前記硬化性組成物 (A 2) とのハンセン距離  $R_a ((a 1) - (A 2))$  が 6 以下である、  
ことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

前記硬化性組成物 (A 1) の前記重合性化合物である成分 (a 1) と前記硬化性組成物 (A 2) とのハンセン距離  $R_a ((a 1) - (A 2))$  が 3 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

20

## 【請求項 3】

基板の表面に、少なくとも重合性化合物である成分 (a 1) を含む硬化性組成物 (A 1) からなる層を積層する第一積層工程 (1)、

前記硬化性組成物 (A 1) からなる層上に、少なくとも重合性化合物である成分 (a 2) 及び光重合開始剤である成分 (b 2) を含む硬化性組成物 (A 2) の液滴を離散的に滴下して積層する第二積層工程 (2)、

パターンを有するモールドと前記基板の間に前記硬化性組成物 (A 1) 及び前記硬化性組成物 (A 2) が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチする型接触工程 (3)、

前記混合層を前記モールド側から光を照射することにより硬化させる光照射工程 (4)

、  
前記モールドを硬化後の前記混合層から引き離す離型工程 (5)、  
を該順に有するパターン形成方法であって、

前記硬化性組成物 (A 2) 中の前記光重合開始剤である成分 (b 2) と前記硬化性組成物 (A 1) 中の重合性化合物である成分 (a 1) のハンセン距離  $R_a((a 1) - (b 2))$  が、該光重合開始剤である成分 (b 2) と前記硬化性組成物 (A 2) 中の前記重合性化合物である成分 (a 2) とのハンセン距離  $R_a((a 2) - (b 2))$  よりも小さいことを特徴とするパターン形成方法。

## 【請求項 4】

前記硬化性組成物 (A 1) における光重合開始剤である成分 (b 1) の配合割合が、溶剤を除く硬化性組成物 (A 1) の成分の合計重量に対して 0.1 重量%未満であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 5】

溶剤を除く前記硬化性組成物 (A 1) の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除く前記硬化性組成物 (A 2) の成分の組成物の表面張力より高いことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 6】

溶剤を除く前記硬化性組成物 (A 1) の成分の組成物の粘度が  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であり、かつ、溶剤を除く前記硬化性組成物 (A 2) の成分の組成物の粘度が  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 7】

前記モールドの表面の材質が石英であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 8】

前記型接触工程が、凝縮性ガスを含む雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 9】

前記第二積層工程が、前記凝縮性ガスと非凝縮性ガスとの混合ガスの雰囲気下で行われることを特徴とする請求項 8 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 10】

前記非凝縮性ガスが、ヘリウムであることを特徴とする請求項 9 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 11】

前記凝縮性ガスが、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであることを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を有することを特徴とする加工基板の製造方法。

## 【請求項 13】

請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を有することを特徴とする

10

20

30

40

50

光学部品の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載のパターン形成方法を有することを特徴とする石英モールドレプリカの製造方法。

【請求項 1 5】

前記パターンが、前記硬化性組成物の光硬化物によるナノサイズの凹凸パターンである、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 6】

硬化性組成物（A 2）からなるインプリントレジストと、  
基板上に前処理コーティングとなる液膜を形成し、前記液膜に対し前記インプリントレ  
ジストの液滴を付与することで該液滴の成分の基板面方向の広がりを促進する硬化性組成  
物（A 1）からなるインプリント前処理コーティング材料と、  
を有するセットであって、

前記インプリント前処理コーティング材料中の重合性化合物である成分（a 1）と、付与される前記液滴の前記インプリントレジストである前記硬化性組成物（A 2）とのハンセン距離  $R a \left( (a 1) - (A 2) \right)$  が 6 以下である、ことを特徴とするセット。

【請求項 1 7】

前記インプリント前処理コーティング材料の表面張力が付与される前記液滴の表面張力よりも高い請求項 1 6 に記載のセット。

【請求項 1 8】

溶剤を除く前記インプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除く前記インプリントレジストの成分の組成物の表面張力より高いことを特徴とする請求項 1 7 に記載のセット。

【請求項 1 9】

基板上に硬化性組成物（A 2）からなるインプリントレジストを配置してインプリント  
を行うための前処理方法であって、硬化性組成物（A 1）からなるインプリント前処理コ  
ーティング材料を前記基板上にコーティングすることを特徴とする基板の前処理方法であって、

前記インプリント前処理コーティング材料中の重合性化合物である成分（a 1）と、前  
記インプリントレジスト中の前記硬化性組成物（A 2）とのハンセン距離  $R a \left( (a 1) - (A 2) \right)$  が 6 以下である、ことを特徴とする前処理方法。

【請求項 2 0】

基板上にパターンを形成するためのパターン形成方法であって、硬化性組成物（A 1）  
からなるインプリント前処理コーティング材料がコーティングされた前記基板上に硬化性  
組成物（A 2）からなるインプリントレジストを不連続に滴下する工程を有することを特  
徴とするパターン形成方法であって、

前記インプリント前処理コーティング材料中の重合性化合物である成分（a 1）と、前  
記インプリントレジスト中の前記硬化性組成物（A 2）とのハンセン距離  $R a \left( (a 1) - (A 2) \right)$  が 6 以下である、ことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2 1】

基板上にパターンを形成するためのパターン形成方法であって、  
基板上に配置された前処理コーティングの液膜上に、硬化性組成物（A 2）を離散的に  
付与することで、該硬化性組成物（A 2）が前記前処理コーティングの前記液膜上に広が  
った状態を得る工程と、

広がった状態の前記硬化性組成物（A 2）と前記前処理コーティングとの混合物を型と  
接触させる工程と、

前記混合物を重合させ、前記基板上に前記混合物が硬化した層を得る工程と、を有し、  
前記前処理コーティングは、少なくとも重合性化合物である成分（a 1）を含み、

前記硬化性組成物（A 2）は、少なくとも重合性化合物である成分（a 2）及び光重合  
開始剤である成分（b 2）を含み、

10

20

30

40

50

前記前処理コーティング中の前記重合性化合物である成分（a 1）と前記硬化性組成物（A 2）とのハンセン距離  $R_a((a 1) - (A 2))$  が 6 以下である、  
ことを特徴とする、パターン形成方法。

【請求項 2 2】

半導体素子の製造方法であって、該製造方法が、  
基板上に前処理コーティングの液膜を配置する工程と、  
前記基板上に配置された前記前処理コーティングの前記液膜上に、硬化性組成物（A 2）を離散的に付与することで、該硬化性組成物（A 2）が前記前処理コーティングの前記液膜上に広がった状態を得る工程と、

広がった状態の前記硬化性組成物（A 2）と前記前処理コーティングとの混合物を型と接触させる工程と、

前記混合物を重合させ、前記基板上に前記混合物が硬化した層を得る工程と、  
前記混合物が硬化した層から前記型を離型する工程と、および  
前記混合物が硬化した前記層を介して前記基板をエッチングする工程と、を有し、  
前記前処理コーティングは、少なくとも重合性化合物である成分（a 1）を含み、  
前記硬化性組成物（A 2）は、少なくとも重合性化合物である成分（a 2）及び光重合開始剤である成分（b 2）を含み、

前記前処理コーティング中の前記重合性化合物である成分（a 1）と前記硬化性組成物（A 2）とのハンセン距離  $R_a((a 1) - (A 2))$  が 6 以下である、  
ことを特徴とする、半導体素子の製造方法。

【請求項 2 3】

前記基板上に前記前処理コーティングの前記液膜を配置する工程が、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピコート法、およびスリットスキャン法のいずれか 1 つを使用し、

前記エッチングする工程が、ドライエッチング装置を用いて前記基板をエッチングすることを特徴とする、請求項 2 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法、インプリントモールドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスや MEMS 等においては、微細化の要求が高まっており、微細加工技術として、光ナノインプリント技術が注目されている。

【0003】

光ナノインプリント技術では、表面に微細な凹凸パターンが形成されたモールド（型）を光硬化性組成物（レジスト）が塗布された基板（ウエハ）に押しつけた状態で光硬化性組成物を硬化させる。これにより、モールドの凹凸パターンを光硬化性組成物の硬化膜に転写し、パターンを基板上に形成する。光ナノインプリント技術によれば、基板上に数ナノメートルオーダーの微細な構造体を形成することができる。

【0004】

特許文献 1 に記載の光ナノインプリント技術を、図 1 を用いて説明する。まず、基板 101 上のパターン形成領域にインクジェット法を用いて、液状のレジスト 102 を離散的に滴下する（配置工程（1）、図 1（a）～（c））。滴下されたレジスト 102 の液滴は液滴の広がる方向を示す矢印 104 で示すように基板 101 上に広がるが、この現象をプレスブレードと呼ぶ（図 1（c））。次に、このレジスト 102 を、パターンが形成された、後述する照射光 106 に対して透明なモールド（型）105 を用いて成形する（型接触工程（2）、図 1（d）及び 1（da））。型接触工程においては、レジスト 102

の液滴が液滴の広がる方向を示す矢印104で示すように基板101とモールド105の間隙の全域へ広がる(図1(d))。この現象をスプレッドと呼ぶ。また、型接触工程においては、レジスト102はモールド105上の凹部の内部へも液滴の広がる方向を示す矢印104で示すように毛細管現象により充填される(図1(da))。この充填現象をフィルと呼ぶ。スプレッドとフィルが完了するまでの時間を充填時間と呼ぶ。レジスト102の充填が完了した後、照射光106を照射してレジスト102を硬化させ(光照射工程(3)、図1(e))、その後、基板101を型から引き離す(離型工程(4)、図1(f)及び1(fa))。これらの工程を実施することにより、所定のパターン形状を有する光硬化膜107(図1(f))が基板101上に形成される。

【0005】

10

また、特許文献2には、2種類の硬化性組成物を積層させ、モールド側にモールド離型性に優れた硬化性組成物を配置することで、モールド離型性を改善したインプリント方法が記載される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許4791357号公報

【特許文献2】特許5763796号公報

【非特許文献】

【0007】

20

【非特許文献1】S. Reddy, R. T. Bonnecaze/Microelectronic Engineering, 82(2005)60-70

【非特許文献2】N. Imaishi/Int. J. Microgravity Sci. No. 31 Supplement 2014 (S5-S12)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に記載の光ナノインプリント技術においては、型接触開始からスプレッドとフィルが完了するまでの時間(充填時間)が長く、スループットが低い、という課題があった。

30

【0009】

そこで本発明者らは、充填時間が短い、つまり高スループットな光ナノインプリント技術(Short Spread Time Nanoimprint Lithography、以下、SST-NIL)を考案した。SST-NILは、図2の模式断面図に示すように、

基板201上に、液状の硬化性組成物(A1)202を積層する第一積層工程(1)、前記硬化性組成物(A1)202の層上に、硬化性組成物(A2)203の液滴を離散的に積層する第二積層工程(2)、

パターンを有するモールド205と基板201の間に硬化性組成物(A1)202と硬化性組成物(A2)203が部分的に混合してなる層をサンドイッチする型接触工程(3)

40

、前記2種の硬化性組成物が部分的に混合してなる混合層206を形成し、モールド205側から照射光207を照射することにより硬化させる光照射工程(4)、

モールド205を硬化後の硬化性組成物からなる層(パターン形状を有する硬化膜208)から引き離す離型工程(5)、を有する。

【0010】

SST-NILにおいて、第二積層工程(2)から離型工程(5)までの一連の工程単位を「ショット」と称し、モールド205が硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203と接触する領域、つまり、基板201上でパターンが形成される領域を

50

「ショット領域」と称する。

#### 【0011】

SST-NILにおいては、離散的に滴下された硬化性組成物(A2)203の液滴が、硬化性組成物(A1)202の液膜上において液滴の広がる方向を示す矢印204で示すように速やかに拡大するため、充填時間が短く、高スループットである。SST-NILの詳しいメカニズムは後述する。

#### 【0012】

本発明が解決しようとするSST-NILの課題は、2種類の液状の硬化性組成物の混合が不十分となることによって、面内に硬化性組成物の組成分布が生じることである。例えば硬化特性の異なる2種類の硬化性組成物(A1)202および硬化性組成物(A2)203が混合せず、分離した場合について図3を用いて説明する。図3は、図2における光照射工程(4)及び離型工程(5)を再掲し、さらにエッチング工程(6)を付加したものである。

10

光照射工程(4)では、まず前記2種類の硬化性組成物が分離してなる混合層306を基板301上に形成し、照射光307をモールド305側から照射することで硬化膜308を形成する。この硬化膜308を離型工程(5)で離型する際に生じる不具合を説明する。例えば硬化性組成物(A1)302と硬化性組成物(A2)303が分離して混合が不十分であると、硬化性組成物(A1)302と硬化性組成物(A2)303の2種類の機械強度をもつ領域が生じることで機械強度の分布が生じ、倒れ欠陥やプラグ欠陥が多い領域が生じる。また、例えば硬化性組成物(A1)302が光重合開始剤を含まない場合、硬化性組成物(A2)303中の光重合開始剤が硬化性組成物(A1)302へ拡散して硬化性組成物(A1)302を硬化させることになる。硬化性組成物(A1)302と硬化性組成物(A2)303の混合が不十分であると、硬化性組成物(A1)302の濃度が高い領域において、光重合開始剤の濃度が低い領域が生じ、硬化不良やパターン欠陥が生じる。また、この硬化膜308をエッチング工程(6)でエッチングした場合、硬化が不十分な硬化性組成物(A1)302が先にエッチングで除去され、エッチング速度に分布ができてしまうという問題が生じる。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明は、良好に混合する2種類の液状の硬化性組成物を用いることで面内分布を抑制したSST-NIL技術を提供することを目的とする。

30

#### 【0014】

本発明に係るパターン形成方法は、基板の表面に、少なくとも重合性化合物である成分(a1)を含む硬化性組成物(A1)からなる層を積層する第一積層工程(1)、

前記硬化性組成物(A1)からなる層の上に、少なくとも重合性化合物である成分(a2)及び光重合開始剤である成分(b2)を含む硬化性組成物(A2)の液滴を離散的に滴下して積層する第二積層工程(2)、

パターンを有するモールドと前記基板の間に前記硬化性組成物(A1)及び前記硬化性組成物(A2)が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチする型接触工程(3)、

前記混合層を前記モールド側から光を照射することにより硬化させる光照射工程(4)

40

、  
前記モールドを硬化後の前記混合層から引き離す離型工程(5)、  
を該順に有するパターン形成方法であって、

前記硬化性組成物(A1)中の前記重合性化合物である成分(a1)と前記硬化性組成物(A2)のハンセン距離 $R_a((a1)-(A2))$ が6以下である、  
ことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明によれば、良好に混合する2種類の液状の硬化性組成物を用いることで面内組成分布を抑制したSST-NIL技術を提供することができる。

50

## 【0016】

本発明の他の特徴は、添付された図面を参照して各種実施の形態を例示する以下の説明により明らかにされる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】光ナノインプリント技術の先行例を示す模式断面図である。

【図2】SST-NIL技術を示す模式断面図である。

【図3】発明が解決しようとする課題を説明する模式断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

10

以下、本発明の実施形態について適宜図面を参照しながら詳細に説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下に説明する実施形態に対して適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれる。なお、硬化性組成物(A1)に含まれる成分(a)を成分(a1)と表記し、硬化性組成物(A2)に含まれる成分(a)を成分(a2)と表記する。成分(b)から成分(d)についても同様である。

## 【0019】

## 〔硬化性組成物〕

本実施形態に係る硬化性組成物(A1)及び(A2)は、少なくとも重合性化合物である成分(a)を有する組成物である。本実施形態に係る硬化性組成物はさらに、光重合開始剤である成分(b)、非重合性化合物である成分(c)、溶剤である成分(d)を含有してもよい。

20

## 【0020】

また、本明細書において硬化膜とは、基板上で硬化性組成物を重合させて硬化させた膜を意味する。なお、硬化膜の形状は特に限定されず、表面にパターン形状を有していてもよい。

以下、各成分について、詳細に説明する。

## 【0021】

## ＜成分(a)：重合性化合物＞

成分(a)は重合性化合物である。ここで、本明細書において重合性化合物とは、光重合開始剤である成分(b)から発生した重合因子(ラジカル等)と反応し、連鎖反応(重合反応)によって高分子化合物からなる膜を形成する化合物である。

30

## 【0022】

このような重合性化合物としては、例えば、ラジカル重合性化合物が挙げられる。重合性化合物である成分(a)は、一種類の重合性化合物のみから構成されていてもよく、複数種類の重合性化合物で構成されていてもよい。

## 【0023】

ラジカル重合性化合物としては、アクリロイル基またはメタクリロイル基を1つ以上有する化合物、すなわち、(メタ)アクリル化合物であることが好ましい。したがって、本実施形態に係る硬化性組成物は、成分(a)として(メタ)アクリル化合物を含むことが好ましく、成分(a)の主成分が(メタ)アクリル化合物であることがより好ましく、成分(a)の全てが(メタ)アクリル化合物であることが最も好ましい。なお、ここで記載する成分(a)の主成分が(メタ)アクリル化合物であるとは、成分(a)の90重量%以上が(メタ)アクリル化合物であることを示す。

40

## 【0024】

ラジカル重合性化合物が、アクリロイル基またはメタクリロイル基を1つ以上有する複数種類の化合物で構成される場合には、単官能(メタ)アクリルモノマーと多官能(メタ)アクリルモノマーを含むことが好ましい。これは、単官能(メタ)アクリルモノマーと多官能(メタ)アクリルモノマーを組み合わせることで、機械的強度が強い硬化膜が得られるからである。

50

## 【0025】

アクリロイル基またはメタクリロイル基を1つ有する単官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、3-（2-フェニルフェニル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、EO変性p-クミルフェノールの（メタ）アクリレート、2-ブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2, 4-ジブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、EO変性フェノキシ（メタ）アクリレート、PO変性フェノキシ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、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、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、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、ベンジル（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、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（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、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0026】

上記単官能（メタ）アクリル化合物の市販品としては、アロニックス（登録商標）M101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、TO-1317、M120、M150、M156（以上、東亜合成製）、MEDOL10、MIBDOL10、CHDOL10、MMDOL30、MEDOL30、MIBDOL30、CHDOL30、LA、IBXA、2-MTA、HPA、ビスコート#150、#155、#158、#190、#192、#193、#220、#2000、#2100、#2150（以上、大阪有機化学工業製）、ライトアクリレートBO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、エポキシエステルM-600A（以上、共栄社化学製）、KAYARAD（登録商標）TC110S、R-564、R-128H（以上、日本化

10

20

30

40

50

薬製)、NKエステルAMP-10G、AMP-20G(以上、新中村化学工業製)、FA-511A、512A、513A(以上、日立化成製)、PHE、CEA、PHE-2、PHE-4、BR-31、BR-31M、BR-32(以上、第一工業製薬製)、VP(BASF製)、ACMO、DMAA、DMA PAA(以上、興人製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、アクリロイル基またはメタクリロイル基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリル化合物としては、例えば、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、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、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、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(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、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、ポリエチレングリコールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、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、1,3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)イソシアヌレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、EO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン、PO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン、EO、PO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0027】

上記多官能(メタ)アクリル化合物の市販品としては、ユピマー(登録商標)UV SA1002、SA2007(以上、三菱化学製)、ビスコート#195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、#700、GPT、3PA(以上、大阪有機化学工業製)、ライトアクリレート4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学製)、KAYARAD(登録商標)PET-30、TMPTA、R-604、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬製)、アロニックス(登録商標)M208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400(以上、東亜合成製)、リポキシ(登録商標)VR-77、VR-60、VR-90(以上、昭和高分子製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0028】

なお、上述した化合物群において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリレートを意味する。(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基またはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリロイル基を意味する。EOは、エチレンオキシドを示し、EO変性化合物Aとは、化合物Aの(メタ)アクリル酸残基とアルコール残基がエチレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。また、POは、プロピレンオキシドを示し、PO変性化合物Bとは、化合物Bの(メタ)アクリル酸残基とアルコール残基がプロピレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。

#### 【0029】

重合性化合物である成分(a1)の硬化性組成物(A1)における配合割合は、成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)の合計重量、すなわち溶剤である成分(d1)を除

10

20

30

40

50

く硬化性組成物（A 1）の成分の合計重量に対して、50重量%以上100重量%以下であるとよい。また、好ましくは、80重量%以上100重量%以下であり、さらに好ましくは90重量%より大きく100重量%以下である。

重合性化合物である成分（a 1）の硬化性組成物（A 1）における配合割合を、成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）の合計重量に対して50重量%以上とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

#### 【0030】

重合性化合物である成分（a 2）の硬化性組成物（A 2）における配合割合は、成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）の合計重量、すなわち溶剤である成分（d 2）を除く硬化性組成物（A 2）の成分の合計重量に対して、50重量%以上99.9重量%以下であるとよい。また、好ましくは、80重量%以上99重量%以下であり、さらに好ましくは90重量%より大きく98重量%以下である。

重合性化合物である成分（a 2）の硬化性組成物（A 2）における配合割合を、成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）の合計重量に対して50重量%以上とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

#### 【0031】

また、後述するように、硬化性組成物（A 1）は、成分（d 1）を含有することが好ましく、成分（a 1）は溶剤である成分（d 1）を含む硬化性組成物（A 1）の成分の合計重量に対して、0.01重量%以上10重量%以下であるとよい。

#### 【0032】

＜成分（b）：光重合開始剤＞

成分（b）は、光重合開始剤である。

本明細書において光重合開始剤は、所定の波長の光を感知して上記重合因子（ラジカル）を発生させる化合物である。具体的には、光重合開始剤は、光（赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の荷電粒子線等、放射線）によりラジカルを発生する重合開始剤（ラジカル発生剤）である。

#### 【0033】

成分（b）は、一種類の光重合開始剤で構成されていてもよく、複数種類の光重合開始剤で構成されていてもよい。

#### 【0034】

ラジカル発生剤としては、例えば、2-（o-クロロフェニル）-4,5-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-または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等の置換基を有してもよい2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；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（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、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；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-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-オン等のα-アミノ芳香族ケトン誘導体；2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、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、9,10-フェナンタラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル誘導体；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス（9

10

20

30

40

50

、9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；N-フェニルグリシン等のN-フェニルグリシン誘導体；アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、アセトフェノベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体；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、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フォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド誘導体；1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオフェニル)]-2-(O-ベンゾイルオキシム)、およびエタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル誘導体；キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

上記ラジカル発生剤の市販品として、Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI-1700、-1750、-1850、CG24-61、Darocur 1116、1173、Lucirin (登録商標) TPO、LR8893、LR8970 (以上、BASF製)、ユベクリルP36 (UCB製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0035】

これらの中でも、成分(b)は、アシルフォスフィンオキシド系重合開始剤であることが好ましい。なお、上記の例のうち、アシルフォスフィンオキシド系重合開始剤は、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、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フォスフィンオキシドなどのアシルフォスフィンオキシド化合物である。

#### 【0036】

本発明において、硬化性組成物(A1)は実質的に光反応性を有さないことが好ましい。このために、光重合開始剤である成分(b1)の硬化性組成物(A1)における配合割合は、成分(a1)、成分(b1)、後述する成分(c1)の合計重量、すなわち溶剤である成分(d1)を除く硬化性組成物(A1)の成分の合計重量に対して、0.1重量%未満であることが好ましい。また、さらに好ましくは、0.01重量%以下である。

30

#### 【0037】

硬化性組成物(A1)における成分(b1)の配合割合を成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)の合計重量に対して0.1重量%未満とすることにより、硬化性組成物(A1)は実質的に光反応性を有さず、当該ショット領域外へ漏れ出た照射光により、当該ショット領域外に積層されている硬化性組成物(A1)が光硬化する、という問題を防止することができる。

40

#### 【0038】

光重合開始剤である成分(b2)の硬化性組成物(A2)における配合割合は、成分(a2)、成分(b2)、後述する成分(c2)の合計重量、すなわち溶剤である成分(d2)を除く硬化性組成物(A2)の成分の合計重量、に対して、0.1重量%以上50重量%以下であるとよい。また、好ましくは、0.1重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは1重量%以上10重量%以下である。

#### 【0039】

硬化性組成物(A2)における成分(b2)の配合割合を成分(a2)、成分(b2)、成分(c2)の合計重量に対して0.1重量%以上とすることにより、組成物の硬化速度が速くなり、反応効率を良くすることができる。また、成分(b2)の配合割合を成分

50

(a 2)、成分(b 2)、成分(c 2)の合計に対して50重量%以下とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

#### 【0040】

＜成分(c)：非重合性化合物＞

本実施形態に係る硬化性組成物(A 1)及び(A 2)は、前述した、成分(a)、成分(b)の他に、種々の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに非重合性化合物である成分(c)を含有することができる。このような成分(c)としては、(メタ)アクリロイル基などの重合性官能基を有さず、かつ、所定の波長の光を感知して上記重合因子(ラジカル)を発生させる能力を有さない化合物が挙げられる。例えば、増感剤、水素供与体、内添型離型剤、界面活性剤、酸化防止剤、ポリマー成分、その他添加剤等が挙げられる。成分(c)として前記化合物を複数種類含有してもよい。

10

#### 【0041】

増感剤は、重合反応促進や反応転化率の向上を目的として、適宜添加される化合物である。増感剤として、例えば、増感色素等が挙げられる。

増感色素は、特定の波長の光を吸収することにより励起され、光重合開始剤である成分(b)と相互作用する化合物である。なお、ここで記載する相互作用とは、励起状態の増感色素から光重合開始剤である成分(b)へのエネルギー移動や電子移動等である。

#### 【0042】

増感色素の具体例としては、アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、クマリン誘導体、フェノチアジン誘導体、カンファキノン誘導体、アクリジン系色素、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントテン系色素、キサントテン系色素、オキシノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

増感剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0043】

水素供与体は、光重合開始剤である成分(b)から発生した開始ラジカルや、重合成長末端のラジカルと反応し、より反応性が高いラジカルを発生する化合物である。光重合開始剤である成分(b)が光ラジカル発生剤である場合に添加することが好ましい。

30

#### 【0044】

このような水素供与体の具体例としては、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、アリルチオ尿素、トリエチルアミン、トリエチレントトラミン、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエタノールアミン、N-フェニルグリシンなどのアミン化合物、2-メルカプト-N-フェニルベンゾイミダゾール、メルカプトプロピオン酸エステル等のメルカプト化合物、s-ベンジルイソチウロニウム-p-トルエンスルフィネート等の硫黄化合物、トリ-n-ブチルホスフィンがアミン化合物等のリン化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

#### 【0045】

水素供与体は、一種類を単独で用いてもよいし二種類以上を混合して用いてもよい。また、水素供与体は、増感剤としての機能を有してもよい。

#### 【0046】

モールドとレジストとの間の界面結合力の低減、すなわち後述する離型工程における離型力の低減を目的として、硬化性組成物に内添型離型剤を添加することができる。本明細書において内添型とは、硬化性組成物の配置工程の前に予め硬化性組成物に添加されていることを意味する。

#### 【0047】

内添型離型剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及び炭化水素系

50

界面活性剤等の界面活性剤等を使用できる。なお、本発明において内添型離型剤は、重合性を有さないものとする。

【0048】

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基を有するアルコールのポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）付加物、パーフルオロポリエーテルのポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）付加物等が含まれる。なお、フッ素系界面活性剤は、分子構造の一部（例えば、末端基）に、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基、チオール基等を有してもよい。

【0049】

フッ素系界面活性剤としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、メガファック（登録商標）F-444、TF-2066、TF-2067、TF-2068（以上、DIC製）、フロラード FC-430、FC-431（以上、住友スリーエム製）、サーフロン（登録商標）S-382（AGC製）、EFTOP EF-122A、122B、122C、EF-121、EF-126、EF-127、MF-100（以上、トーケムプロダクツ製）、PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520（以上、OMNOVA Solutions製）、ユニダイン（登録商標）DS-401、DS-403、DS-451（以上、ダイキン工業製）、フタージェント（登録商標）250、251、222F、208G（以上、ネオス製）等が挙げられる。

【0050】

また、内添型離型剤は、炭化水素系界面活性剤でもよい。

炭化水素系界面活性剤としては、炭素数1～50のアルキルアルコールに炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加した、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物等が含まれる。

アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物としては、メチルアルコールエチレンオキサイド付加物、デシルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、セチルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。なお、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物の末端基は、単純にアルキルアルコールにポリアルキレンオキサイドを付加して製造できるヒドロキシル基に限定されない。このヒドロキシル基が他の置換基、例えば、カルボキシル基、アミノ基、ピリジル基、チオール基、シラノール基等の極性官能基やアルキル基、アルコキシ基等の疎水性官能基に置換されていてもよい。

【0051】

アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物は、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、青木油脂工業製のポリオキシエチレンメチルエーテル（メチルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON MP-400、MP-550、MP-1000）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンジシルエーテル（デシルアルコールエチレンオキサイド付加物）（FINESURF D-1303、D-1305、D-1307、D-1310）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンラウリルエーテル（ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON EL-1505）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンセチルエーテル（セチルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON CH-305、CH-310）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンステアリルエーテル（ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON SR-705、SR-707、SR-715、SR-720、SR-730、SR-750）、青木油脂工業製のランダム重合型ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル（BLAUNON SA-50/50 1000R、SA-30/70 2000R）、BASF製のポリオキシエチレンメチルエーテル（Pluriol（登録商標）A760E）、花王製のポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲンシリーズ）等が挙げられる。

## 【0052】

これらの炭化水素系界面活性剤の中でも内添型離型剤としては、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物であることが好ましく、長鎖アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物であることがより好ましい。

## 【0053】

内添型離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

## 【0054】

非重合性化合物である成分(c)の硬化性組成物における配合割合は、成分(a)、成分(b)、後述する成分(c)の合計重量、すなわち溶剤を除く硬化性組成物の成分の合計重量、に対して、0重量%以上50重量%以下であるとよい。また、好ましくは、0.1重量%以上50重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上20重量%以下である。

10

## 【0055】

成分(c)の配合割合を成分(a)、成分(b)、成分(c)の合計重量に対して50重量%以下とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

## 【0056】

<成分(d):溶剤>

本実施形態に係る硬化性組成物は、溶剤である成分(d)を含有していてもよい。成分(d)としては、成分(a)、成分(b)、成分(c)が溶解する溶剤であれば、特に限定はされない。好ましい溶剤としては常圧における沸点が80℃以上200℃以下の溶剤である。さらに好ましくは、エステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれかを少なくとも1つ有する溶剤である。具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、乳酸エチルから選ばれる単独、あるいはこれらの混合溶剤である。

20

## 【0057】

本実施形態に係る硬化性組成物(A1)は、成分(d1)を含有することが好ましい。後述するように、基板上への硬化性組成物(A1)の塗布方法としてスピコート法が好ましいためである。

30

## 【0058】

<硬化性組成物のハンセン溶解度パラメータ>

2つの硬化性組成物の混合の度合いは、後述のハンセン溶解度パラメータを用いたハンセン距離Raで表すことができる。ハンセン距離Raが小さい程、混合しやすいことを表す。本発明における、硬化性組成物(A1)中の重合性化合物である成分(a1)と硬化性組成物(A2)のハンセン距離Ra((a1)-(A2))は6以下であることが好ましい。さらに好ましくは3以下であることが好ましい。ハンセン距離Ra((a1)-(A2))が6以下、好ましくは3以下の場合、速やかな混合と硬化物の均一性が得られる。一方、ハンセン距離Ra((a1)-(A2))が6より大きい場合、硬化性組成物(A1)と硬化性組成物(A2)の混合がしにくくなり、速やかな混合が阻害され硬化物の均質性が損なわれる。

40

また、ここで記載する硬化性組成物(A1)中の重合性化合物である成分(a1)と硬化性組成物(A2)とのハンセン距離Ra((a1)-(A2))は、式(1)で定義される。

$$Ra = (4(\delta d(a1) - \delta d(A2))^2 + (\delta p(a1) - \delta p(A2))^2 + (\delta h(a1) - \delta h(A2))^2)^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

## 【0059】

ここで、式(1)において、硬化性組成物(A1)中の重合性化合物である成分(a1)

50

）のハンセン溶解度パラメータの、分散項、極性項、水素結合項を、各々、 $\delta d(a1)$ 、 $\delta p(a1)$ 、 $\delta h(a1)$  [単位 (MPa)<sup>1/2</sup>] とし、硬化性組成物 (A2) のハンセン溶解度パラメータの、分散項、極性項、水素結合項を、各々、 $\delta d(A2)$ 、 $\delta p(A2)$ 、 $\delta h(A2)$  [単位 (MPa)<sup>1/2</sup>] とした。

#### 【0060】

なお、ハンセン溶解度パラメータは、化学構造からハンセン溶解度パラメータを計算するソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) 4th Edition. 4.0.05 などにより計算することができる。また、複数種類の化合物からなる組成物のハンセン溶解度パラメータは、個々の化合物のハンセン溶解度パラメータの体積比率で計算する。

10

#### 【0061】

また、硬化性組成物 (A1) 及び硬化性組成物 (A2) の部分的な混合の結果、硬化性組成物 (A2) の光重合開始剤である成分 (b2) が硬化性組成物 (A1) にも移行する。硬化性組成物 (A1) が単独で光反応性を有さない場合には、硬化性組成物 (A2) の光重合開始剤である成分 (b2) の移行によって、硬化性組成物 (A1) が初めて光反応性を獲得する。従って、硬化性組成物 (A2) 中の光重合開始剤である成分 (b2) が、硬化性組成物 (A2) 中の重合性化合物である成分 (a2) よりも硬化性組成物 (A1) 中の重合性化合物である成分 (a1) に溶けやすい性質を有することで、速やかな混合と硬化物の均一性が得られる。

#### 【0062】

20

また、ここで記載する硬化性組成物 (A2) の重合性化合物である成分 (a2) と光重合開始剤である成分 (b2) のハンセン距離  $Ra((a2) - (b2))$  は式 (2) に、硬化性組成物 (A1) の重合性化合物である成分 (a1) と硬化性組成物 (A2) の光重合開始剤である成分 (b2) のハンセン距離  $Ra((a1) - (b2))$  は、式 (3) で定義される。

$$Ra((a2) - (b2)) = (4(\delta d(a2) - \delta d(b2))^2 + (\delta p(a2) - \delta p(b2))^2 + (\delta h(a2) - \delta h(b2))^2)^{1/2} \quad \text{式 (2)}$$

$$Ra((a1) - (b2)) = (4(\delta d(a1) - \delta d(b2))^2 + (\delta p(a1) - \delta p(b2))^2 + (\delta h(a1) - \delta h(b2))^2)^{1/2} \quad \text{式 (3)}$$

30

#### 【0063】

そして、式 (2) と式 (3) が以下の式 (4) の関係を満たすとき、硬化性組成物 (A2) 中の光重合開始剤である成分 (b2) が、硬化性組成物 (A2) 中の重合性化合物である成分 (a2) よりも硬化性組成物 (A1) 中の重合性化合物である成分 (a1) に溶けやすくなる。

$$\text{式 (3)} \quad Ra((a1) - (b2)) < \text{式 (2)} \quad Ra((a2) - (b2)) \quad \text{式 (4)}$$

40

#### 【0064】

ここで、式 (2)、式 (3) において、硬化性組成物 (A1) 中の重合性化合物である成分 (a1) の分散項、極性項、水素結合項を各々、 $\delta d(a1)$ 、 $\delta p(a1)$ 、 $\delta h(a1)$  [(MPa)<sup>1/2</sup>] とし、硬化性組成物 (A2) 中の重合性化合物である成分 (a2) の分散項、極性項、水素結合項を各々、 $\delta d(a2)$ 、 $\delta p(a2)$ 、 $\delta h(a2)$  [(MPa)<sup>1/2</sup>] とした。また、硬化性組成物 (A2) 中の光重合開始剤である成分 (b2) の分散項、極性項、水素結合項を各々、 $\delta d(b2)$ 、 $\delta p(b2)$ 、 $\delta h(b2)$  [(MPa)<sup>1/2</sup>] とした。

#### 【0065】

50

＜硬化性組成物の配合時の温度＞

本実施形態の硬化性組成物（A1）及び（A2）を調製する際には、各成分を所定の温度条件下で混合・溶解させる。具体的には、0℃以上100℃以下の範囲で行う。

【0066】

＜硬化性組成物の粘度＞

本実施形態に係る硬化性組成物（A1）及び（A2）は液体であることが好ましい。なぜならば、後述する型接触工程において、硬化性組成物（A1）及び／または（A2）のスプレッド及びフィルが速やかに完了する、つまり充填時間が短いからである。

【0067】

本実施形態に係る溶剤である成分（d1）を除く硬化性組成物（A1）の成分の組成物の25℃での粘度は、1mPa・s以上1000mPa・s以下であることが好ましい。また、より好ましくは、1mPa・s以上500mPa・s以下であり、さらに好ましくは、1mPa・s以上100mPa・s以下である。

10

【0068】

本実施形態に係る溶剤である成分（d2）を除く硬化性組成物（A2）の成分の組成物の25℃での粘度は、1mPa・s以上100mPa・s以下であることが好ましい。また、より好ましくは、1mPa・s以上50mPa・s以下であり、さらに好ましくは、1mPa・s以上12mPa・s以下である。

【0069】

硬化性組成物（A1）及び（A2）の粘度を100mPa・s以下とすることにより、硬化性組成物（A1）及び（A2）をモールドに接触する際に、スプレッド及びフィルが速やかに完了する（非特許文献1）。つまり、本実施形態に係る硬化性組成物を用いることで、光ナノインプリント法を高いスループットで実施することができる。また、充填不良によるパターン欠陥が生じにくい。

20

【0070】

また、粘度を1mPa・s以上とすることにより、硬化性組成物（A1）及び（A2）を基板上に塗布する際に塗りムラが生じにくくなる。さらに、硬化性組成物（A1）及び（A2）をモールドに接触する際に、モールドの端部から硬化性組成物（A1）及び（A2）が流出しにくくなる。

【0071】

30

＜硬化性組成物の表面張力＞

本実施形態に係る硬化性組成物（A1）及び（A2）の表面張力は、溶剤である成分（d）を除く硬化性組成物（A1）または（A2）の成分の組成物について23℃での表面張力が、5mN/m以上70mN/m以下であることが好ましい。また、より好ましくは、7mN/m以上50mN/m以下であり、さらに好ましくは、10mN/m以上40mN/m以下である。ここで、表面張力が高いほど、例えば5mN/m以上であると、毛細管力が強く働くため、硬化性組成物（A1）及び／または（A2）をモールドに接触させた際に、充填（スプレッド及びフィル）が短時間で完了する（非特許文献1）。

【0072】

また、表面張力を70mN/m以下とすることにより、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜が表面平滑性を有する硬化膜となる。

40

【0073】

本実施形態においては、溶剤である成分（d1）を除く硬化性組成物（A1）の成分の組成物の表面張力が、溶剤である成分（d2）を除く硬化性組成物（A2）の成分の組成物の表面張力より高いことが好ましい。型接触工程前に、後述するマランゴニ効果により硬化性組成物（A2）のプレスプレッドが加速され（液滴が広範囲に広がり）、後述する型接触工程中のスプレッドに要する時間が短縮され、結果として充填時間が短縮されるためである。

【0074】

マランゴニ効果とは液体の表面張力の局所的な差に起因した自由表面移動の現象である

50

(非特許文献2)。表面張力の差を駆動力として、表面張力の低い液体が、より広い表面を覆うような拡散が生じる。つまり、基板全面に表面張力の高い硬化性組成物(A1)を塗布しておき、表面張力の低い硬化性組成物(A2)を滴下すれば、硬化性組成物(A2)のプレスプレッドが加速されるのである。

#### 【0075】

＜硬化性組成物の接触角＞

本実施形態に係る硬化性組成物(A1)及び(A2)の接触角は、溶剤である成分(d)を除く硬化性組成物(A1)または(A2)の成分の組成物について、基板表面及びモールド表面の双方に対して0°以上90°以下であることが好ましい。接触角が90°より大きいと、モールドパターンの内部や基板－モールドの間隙において毛細管力が負の方向(モールドと硬化性組成物間の接触界面を収縮させる方向)に働き、充填しない。0°以上30°以下であることが特に好ましい。接触角が低いほど毛細管力が強く働くため、充填速度が速い(非特許文献1)。

10

#### 【0076】

本実施形態に係る硬化性組成物(A1)及び(A2)の粘度、表面張力、及び接触角は、溶剤である成分(d)を添加することで変化し得るが、溶剤である成分(d)は硬化性組成物の硬化を妨げる。従って、本実施形態では、溶剤である成分(d)を除く硬化性組成物(A1)の成分の組成物の粘度、表面張力、及び接触角を所定の値にすることが好ましい。

#### 【0077】

＜硬化性組成物に混入している不純物＞

本実施形態に係る硬化性組成物(A1)及び(A2)は、できる限り不純物を含まないことが好ましい。ここで記載する不純物とは、前述した成分(a)、成分(b)、成分(c)及び成分(d)以外のものを意味する。

20

#### 【0078】

したがって、本実施形態に係る硬化性組成物は、精製工程を経て得られたものであることが好ましい。このような精製工程としては、フィルタを用いた濾過等が好ましい。

#### 【0079】

フィルタを用いた濾過を行う際には、具体的には、前述した成分(a)、成分(b)及び必要に応じて添加する添加成分を混合した後、例えば、孔径0.001μm以上5.0μm以下のフィルタで濾過することが好ましい。フィルタを用いた濾過を行う際には、多段階で行ったり、多数回繰り返したりすることがさらに好ましい。また、濾過した液を再度濾過してもよい。孔径の異なるフィルタを複数用いて濾過してもよい。濾過に使用するフィルタとしては、ポリエチレン樹脂製、ポリプロピレン樹脂製、フッ素樹脂製、ナイロン樹脂製等のフィルタを使用することができるが、特に限定されるものではない。

30

#### 【0080】

このような精製工程を経ることで、硬化性組成物に混入したパーティクル等の不純物を取り除くことができる。これにより、パーティクル等の不純物によって、硬化性組成物を硬化した後に得られる硬化膜に不用意に凹凸が生じてパターンの欠陥が発生することを防止することができる。

40

#### 【0081】

なお、本実施形態に係る硬化性組成物を、半導体集積回路を製造するために使用する場合、製品の動作を阻害しないようにするため、硬化性組成物中に金属原子を含有する不純物(金属不純物)が混入することを極力避けることが好ましい。このような場合、硬化性組成物に含まれる金属不純物の濃度としては、10ppm以下が好ましく、100ppb以下にすることがさらに好ましい。

#### 【0082】

[パターン形成方法]

次に、本実施形態に係るパターン形成方法について、図2の模式断面図を用いて説明する。

50

## 【0083】

本実施形態に係るパターン形成方法は、光ナノインプリント方法の一形態である。本実施形態のパターン形成方法は、

基板201上に、前述の本実施形態の硬化性組成物(A1)202を積層する第一積層工程(1)、

前記硬化性組成物(A1)202の層上に、硬化性組成物(A2)203を積層する第二積層工程(2)、

パターンを有するモールド205と基板201の間に硬化性組成物(A1)202と硬化性組成物(A2)203が部分的に混合してなる混合層206をサンドイッチする型接触工程(3)、

前記2種の硬化性組成物が部分的に混合してなる混合層206をモールド205側から照射光207を照射することにより一度に硬化させる光照射工程(4)、

モールド205を硬化後の硬化性組成物からなる硬化膜208から引き離す離型工程(5)、

を有する。

## 【0084】

本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法によって得られる硬化膜は、1nm以上10mm以下のサイズのパターンを有する膜であることが好ましい。また、10nm以上100μm以下のサイズのパターンを有する膜であることがより好ましい。なお、一般に、光を利用してナノサイズ(1nm以上100nm以下)のパターン(凹凸構造)を有する膜を作製するパターン形成技術は、光ナノインプリント法と呼ばれている。本実施形態に係るパターン形成方法は、光ナノインプリント法を利用している。

以下、各工程について説明する。

## 【0085】

<第一積層工程(1)>

本工程(第一積層工程)では、図2(a)及び2(b)に示す通り、前述した本実施形態に係る硬化性組成物(A1)202を基板201上に積層(塗布)して塗布膜を形成する。

## 【0086】

硬化性組成物(A1)202を配置する対象である基板201は、被加工基板であり、通常、シリコンウエハが用いられる。基板201上には、被加工層が形成されていてもよい。基板201及び被加工層の間にさらに他の層が形成されていてもよい。また、基板201として石英基板を用いれば、石英インプリントモールドのレプリカ(モールドレプリカ)を作製することができる。

## 【0087】

ただし本発明において、基板201はシリコンウエハや石英基板に限定されるものではない。基板201は、アルミニウム、チタン-タングステン合金、アルミニウム-ケイ素合金、アルミニウム-銅-ケイ素合金、酸化ケイ素、窒化ケイ素等の半導体デバイス用基板として知られているものの中からも任意に選択することができる。

## 【0088】

なお、使用される基板201(被加工基板)あるいは被加工層の表面は、シランカップリング処理、シラザン処理、有機薄膜の成膜、等の表面処理によって硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203との密着性を向上されていてもよい。

## 【0089】

本実施形態において、硬化性組成物(A1)202を基板201あるいは被加工層上に配置する方法としては、例えば、インクジェット法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート法、スリットスキャン法等を用いることができる。本発明においては、スピンコート法が特に好ましい。

## 【0090】

スピコート法を用いて硬化性組成物（A1）202を基板201あるいは被加工層上に配置する場合、必要に応じてベーク工程を実施し、溶剤である成分（d1）を揮発させても良い。

#### 【0091】

なお、硬化性組成物（A1）202の膜の平均膜厚は、使用する用途によっても異なるが、例えば、0.1nm以上10,000nm以下であり、好ましくは1nm以上20nm以下であり、特に好ましくは1nm以上10nm以下である。

#### 【0092】

##### <第二積層工程（2）>

本工程（第二積層工程）では、図2（c）及び2（d）に示す通り、硬化性組成物（A2）203の液滴を、前記硬化性組成物（A1）202の層上に離散的に滴下して配置することが好ましい。配置方法としてはインクジェット法が特に好ましい。硬化性組成物（A2）203の液滴は、モールド205上に凹部が密に存在する領域に対向する基板201上には密に、凹部が疎に存在する領域に対向する基板201上には疎に配置される。このことにより、後述する残膜108（図1（fa）参照）を、モールド205上のパターンの疎密によらずに均一な厚さに制御することができる。また、前記硬化性組成物（A2）203を配置する雰囲気としては、凝縮性ガスを含む雰囲気（以下、「凝縮性ガス雰囲気」と称する。）下で行ってもよい。凝縮性ガス雰囲気下で配置することで、凝縮性ガスが前記硬化性組成物（A2）203の液滴に溶解して液滴の粘度が低下し、液滴がより広がる。凝縮性ガスの別の側面については、次の型接触工程において説明する。

#### 【0093】

本発明においては、本工程（第二積層工程）で配置された硬化性組成物（A2）203の液滴は、前述のように、表面張力の差を駆動力とするマランゴニ効果により速やかに広がる（プレスプレッド）（図2（c）及び2（d））。本発明の発明者らはプレスプレッドの過程において、硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203が部分的に混合すること、また硬化性組成物（A1）202中の重合性化合物である成分（a1）と硬化性組成物（A2）203の混合の度合いが硬化物の均質性に影響を及ぼすことを見出した。そしてその混合の度合いが硬化物の均質性、例えば機械強度、光硬化性、エッチング耐性の均一性に影響を及ぼす。

#### 【0094】

前述のように、本発明においては、硬化性組成物（A1）202の重合性化合物である成分（a1）と硬化性組成物（A2）203のハンセン距離 $R_a((a1)-(A2))$ が6以下であり、また、硬化性組成物（A2）203中の光重合開始剤である成分（b2）と硬化性組成物（A1）202中の重合性化合物である成分（a1）のハンセン距離 $R_a((a1)-(b2))$ が、硬化性組成物（A2）203中の光重合開始剤である成分（b2）と硬化性組成物（A2）203中の重合性化合物である成分（a2）のハンセン距離 $R_a((a2)-(b2))$ よりも小さいことから、硬化性組成物（A1）202と硬化性組成物（A2）203の混合が速やかかつ均一に進行し、硬化物の均質性、例えば機械強度、光硬化性、エッチング耐性の均一性が得られる。

#### 【0095】

##### <型接触工程（3）>

次に、図2（e）に示すように、前工程（第一及び第二積層工程）で形成された硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203が部分的に混合してなる液体の層にパターン形状を転写するための原型パターンを有するモールド205を接触させる。これにより、モールド205が表面に有する微細パターンの凹部に硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203が部分的に混合してなる液体が充填（フィル）されて、モールド205の微細パターンに充填（フィル）された液膜となる。

#### 【0096】

モールド205としては、次の工程（光照射工程）を考慮して光透過性の材料で構成されたモールド205を用いるとよい。モールド205を構成する材料の材質としては、具

10

20

30

40

50

体的には、ガラス、石英、PMMA、ポリカーボネート樹脂等の光透過性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサン等の柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が好ましい。ただし、モールド205を構成する材料の材質として光透過性樹脂を使用する場合は、硬化性組成物に含まれる成分に溶解しない樹脂を選択する必要がある。熱膨張係数が小さくパターン歪みが小さいことから、モールド205を構成する材料の材質は、石英であることが特に好ましい。

#### 【0097】

モールド205が表面に有する微細パターンは、4nm以上200nm以下のパターン高さを有することが好ましい。

#### 【0098】

パターン高さが低いほど、離型工程においてモールド205をレジストの光硬化膜から引き剥がす力、すなわち離型力が低く、また、離型に伴ってレジストパターンがひきちぎられてマスク側に残存する離型欠陥数が少ない。モールド205を引き剥がす際の衝撃によるレジストパターンの弾性変形で隣接レジストパターン同士が接触し、レジストパターンが癒着あるいは破損する場合があるが、パターン幅に対してパターン高さが2倍程度以下（アスペクト比2以下）であると、それらの不具合を回避できる可能性が高い。一方、パターン高さが低過ぎると、基板201（被加工基板）の加工精度が低い。

#### 【0099】

モールド205には、硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203とモールド205の表面との剥離性を向上させるために、硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203とモールド205との型接触工程である本工程の前に表面処理を行っていてもよい。表面処理の方法としては、モールド205の表面に離型剤を塗布して離型剤層を形成する方法が挙げられる。ここで、モールド205の表面に塗布する離型剤としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、炭化水素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。例えば、ダイキン工業（株）製のオブツール（登録商標）DSX等の市販の塗布型離型剤も好適に用いることができる。なお、離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用して用いてもよい。これらの中でも、フッ素系及び炭化水素系の離型剤が特に好ましい。

#### 【0100】

本工程（型接触工程）において、図2（e）に示すように、モールド205と硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203とを接触させる際に、硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203に加える圧力は特に限定はされない。該圧力は0MPa以上100MPa以下とするとよい。また、該圧力は0MPa以上50MPa以下であることが好ましく、0MPa以上30MPa以下であることがより好ましく、0MPa以上20MPa以下であることがさらに好ましい。

#### 【0101】

本発明では、前工程（第二積層工程）において硬化性組成物（A2）203の液滴のプレスブレードが進行しているため、本工程における硬化性組成物（A2）203のスプレッドは速やかに完了する。硬化性組成物（A2）203の液滴間境界領域においては、スプレッドが最後に完了し、かつ硬化性組成物（A1）202の濃度が高いが、前述のように硬化性組成物（A1）202の接触角が低いため、この領域においてもフィルが速やかに完了する。

以上のように、本工程において硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203のスプレッド及びフィルが速やかに完了するため、モールド205と硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203を接触させる時間を短く設定できる。つまり短時間で多くのパターン形成工程を完了でき、高い生産性を得られることが、本発明の効果の一つである。接触させる時間は、特に限定はされないが、例えば0.1秒以上600秒以下とすると良い。また、該時間は0.1秒以上3秒以下であることが好ましく、0.1秒以上1秒以下であることが特に好ましい。0.1秒より短いと、スプレッド及び

10

20

30

40

50

フィルが不十分となり、未充填欠陥と呼ばれる欠陥が多発する傾向がある。

#### 【0102】

本工程は、大気雰囲気下、減圧雰囲気下、不活性ガス雰囲気下のいずれの条件下でも行うことができるが、酸素や水分による硬化反応への影響を防ぐことができるため、減圧雰囲気や不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。不活性ガス雰囲気下で本工程を行う場合に使用することができる不活性ガスの具体例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、各種フロンガス等、あるいはこれらの混合ガスが挙げられる。大気雰囲気下を含めて特定のガスの雰囲気下で本工程を行う場合、好ましい圧力は、0.0001気圧以上10気圧以下である。

#### 【0103】

型接触工程は、凝縮性ガス雰囲気下で行ってもよい。本明細書において凝縮性ガスとは、モールド205上に形成された微細パターンの凹部、及びモールド205と基板201との間隙に、硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203と一緒に雰囲気中のガスが充填されたとき、充填時に発生する毛細管圧力で凝縮して液化するガスのことを指す。なお凝縮性ガスは、型接触工程で硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203とモールド205とが接触する前は雰囲気中に気体として存在する(図1(d)及び1(da)参照)。

#### 【0104】

凝縮性ガス雰囲気下で型接触工程を行うと、微細パターンの凹部に充填されたガスが硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203により発生する毛細管圧力により液化することで気泡が消滅するため、充填性が優れる。凝縮性ガスは、硬化性組成物(A1)202及び／または硬化性組成物(A2)203に溶解してもよい。

#### 【0105】

凝縮性ガスの沸点は、型接触工程の雰囲気温度以下であれば限定はされないが、-10℃～23℃が好ましく、さらに好ましくは10℃～23℃である。この範囲であれば、充填性がさらに優れる。

#### 【0106】

凝縮性ガスの型接触工程の雰囲気温度での蒸気圧は、型接触工程で押印するときのモールド205と硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203とを接触させる際に、硬化性組成物(A1)202及び硬化性組成物(A2)203に加える圧力以下であれば制限がないが、0.1～0.4MPaが好ましい。この範囲であれば、充填性がさらに優れる。雰囲気温度での蒸気圧が0.4MPaより大きいと、気泡の消滅の効果を十分に得ることができない傾向がある。一方、雰囲気温度での蒸気圧が0.1MPaよりも小さいと、減圧が必要となり、装置が複雑になる傾向がある。

型接触工程の雰囲気温度は、特に制限がないが、20℃～25℃が好ましい。

凝縮性ガスとして、具体的には、トリクロロフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン(CFC)、フルオロカーボン(FC)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン( $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、HFC-245fa、PFP)等のハイドロフルオロカーボン(HFC)、ペンタフルオロエチルメチルエーテル( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、HFE-245mc)等のハイドロフルオロエーテル(HFE)等のフロン類が挙げられる。

#### 【0107】

これらのうち、型接触工程の雰囲気温度が20℃～25℃での充填性が優れるという観点から、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(23℃での蒸気圧0.14MPa、沸点15℃)、トリクロロフルオロメタン(23℃での蒸気圧0.1056MPa、沸点24℃)、及びペンタフルオロエチルメチルエーテルが好ましい。さらに、安全性が優れるという観点から、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンが特に好ましい。

凝縮性ガスは、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。またこれら凝縮性ガスは、空気、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の非凝縮性ガスと混合して用いてもよい。凝縮性ガスと混合する非凝縮性ガスとしては、充填性の観点

10

20

30

40

50

から、ヘリウムが好ましい。ヘリウムはモールド 205 を透過することができる。そのため、型接触工程でモールド 205 上に形成された微細パターンの凹部に硬化性組成物 (A1) 202 及び／または硬化性組成物 (A2) 203 と一緒に雰囲気中のガス (凝縮性ガス及びヘリウム) が充填されたとき、凝縮性ガスが液化するとともにヘリウムはモールド 205 を透過する。

#### 【0108】

##### <光照射工程 (4)>

次に、図 2 (f) 及び 2 (g) に示すように、硬化性組成物 (A1) 202 及び硬化性組成物 (A2) 203 が部分的に混合してなる混合層 206 に対し、モールド 205 を介して照射光 207 を照射する。より詳細には、モールド 205 の微細パターンに充填された硬化性組成物 (A1) 202 及び／または硬化性組成物 (A2) 203 に、モールド 205 を介して照射光 207 を照射する。これにより、モールド 205 の微細パターンに充填された硬化性組成物 (A1) 202 及び／または硬化性組成物 (A2) 203 は、照射光 207 によって硬化してパターン形状を有する硬化膜 208 となる。

10

#### 【0109】

ここで、モールド 205 の微細パターンに充填された硬化性組成物 (A1) 202 及び／または硬化性組成物 (A2) 203 に照射する照射光 207 は、硬化性組成物 (A1) 202 及び硬化性組成物 (A2) 203 の感度波長に応じて選択される。具体的には、150 nm 以上 400 nm 以下の波長の紫外光や、X 線、電子線等を適宜選択して使用することが好ましい。

20

#### 【0110】

これらの中でも、照射光 207 は、紫外光が特に好ましい。これは、硬化助剤 (光重合開始剤) として市販されているものは、紫外光に感度を有する化合物が多いからである。ここで紫外光を発する光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、Deep-UV ランプ、炭素アーク灯、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザ、F<sub>2</sub> エキシマレーザ等が挙げられるが、超高圧水銀灯が特に好ましい。また使用する光源の数は 1 つでもよいしまたは複数であってもよい。また、光照射を行う際には、モールド 205 の微細パターンに充填された硬化性組成物 (A1) 202 及び／または硬化性組成物 (A2) 203 の全面に行ってもよく、一部領域にのみ行ってもよい。

30

#### 【0111】

また、光照射は、基板 201 上の全領域に断続的に複数回行ってもよいし、全領域に連続照射してもよい。さらに、第一の照射過程で一部領域 A を照射し、第二の照射過程で領域 A とは異なる領域 B を照射してもよい。

#### 【0112】

光照射工程 (4) においては、前述のように漏れ光、つまり当該ショット領域外への光の拡散が、モールド 205 及び装置のコストの制約上不可避である。

#### 【0113】

本発明において、硬化性組成物 (A1) 202 は実質的に光反応性を有さないことが好ましい。硬化性組成物 (A1) 202 は、成分 (b) の配合割合を成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) の合計に対して 0.1 重量%未満とすることにより、硬化性組成物 (A1) 202 は実質的に光反応性を有さず、当該ショット領域外へ漏れ出た照射光 207 により、当該ショット領域外に積層されている硬化性組成物 (A1) 202 が光硬化する、という問題を防止することができる。

40

#### 【0114】

##### <離型工程 (5)>

次に、パターン形状を有する硬化膜 208 とモールド 205 と引き離す。本工程 (離型工程) では、図 2 (h) に示すように、パターン形状を有する硬化膜 208 とモールド 205 とを引き離し、工程 (4) (光照射工程) において、モールド 205 上に形成された微細パターンの反転パターンとなるパターン形状を有する硬化膜 208 が自立した状態で

50

得られる。なお、パターン形状を有する硬化膜 208 の凹凸パターンの凹部にも硬化膜が残存するが、この膜のことを残膜 108（図 1（f a）参照）と呼ぶこととする。

#### 【0115】

なお、型接触工程を凝縮性ガス雰囲気下で行った場合、離型工程で硬化膜 208 とモールド 205 とを引き離す際に、硬化膜 208 とモールド 205 とが接触する界面の圧力が低下することに伴って凝縮性ガスが気化する。これにより、硬化膜 208 とモールド 205 とを引き離すために必要な力である離型力を低減させる効果を奏する傾向がある。

#### 【0116】

パターン形状を有する硬化膜 208 とモールド 205 とを引き離す方法としては、引き離す際にパターン形状を有する硬化膜 208 の一部が物理的に破損しなければ特に限定されず、各種条件等も特に限定されない。例えば、基板 201（被加工基板）を固定してモールド 205 を基板 201 から遠ざかるように移動させて剥離してもよい。もしくは、モールド 205 を固定して基板 201 をモールド 205 から遠ざかるように移動させて剥離してもよい。あるいは、これらの両方を正反対の方向へ引っ張って剥離してもよい。

#### 【0117】

以上の工程（1）～工程（5）を有する一連の工程（製造プロセス）によって、所望の凹凸パターン形状（モールド 205 の凹凸形状に因むパターン形状）を、所望の位置に有する硬化膜 208 を得ることができる。

#### 【0118】

本実施形態のパターン形状を有する膜の製造方法では、工程（1）で基板 201 の表面の大部分に硬化性組成物（A1）202を一括して積層し、工程（2）～工程（5）からなる繰り返し単位（ショット）を、同一基板上で繰り返して複数回行うことができる。また、工程（1）～工程（5）を同一基板上で繰り返して複数回行ってよい。工程（1）～工程（5）あるいは工程（2）～工程（5）からなる繰り返し単位（ショット）を複数回繰り返すことで、基板 201（被加工基板）の所望の位置に複数の所望の凹凸パターン形状（モールド 205 の凹凸形状に因むパターン形状）を有する硬化膜 208 を得ることができる。

#### 【0119】

工程（1）～工程（5）を経て得られた、パターン形状を有する硬化膜 208 をマスクとして、基板 201（被加工基板）あるいは基板 201（被加工基板）上の被加工層をエッチングなどの加工手段を用いてパターン状に加工し、加工基板を得ることができる。また、パターン形状を有する硬化膜 208 上にさらに被加工層を成膜した後に、エッチングなどの加工手段を用いてパターン転写を行っても良い。このようにして、パターン形状を有する硬化膜 208 のパターン形状に基づく回路構造を基板 201 上に形成することができる。これにより、半導体素子等で利用される回路基板を製造することができる。また、この回路基板と回路基板の回路制御機構などを接続することにより、ディスプレイ、カメラ、医療装置などの電子機器を形成することもできる。ここでいう半導体素子とは、例えば、LSI、システム LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM、NANDフラッシュ等が挙げられる。

#### 【0120】

工程（1）～工程（5）を経て得られた、パターン形状を有する硬化膜 208 を回折格子や偏光板などの光学部材（光学部材の一部材として用いる場合を含む）として利用し、光学部品を得ることもできる。このような場合、少なくとも、基板 201 と、この基板 201 上のパターン形状を有する硬化膜 208 と、を有する光学部品とすることができる。

#### 【0121】

また、基板 201 として石英基板を用いて、工程（1）～工程（5）を経てパターン形状を有する硬化膜 208 を作製し、エッチングなどの加工手段を用いてパターン転写を行って石英インプリントモールドの石英モールドレプリカを作製することもできる。

#### 【0122】

[インプリント前処理コーティング材料（硬化性組成物（A1））、及びインプリントレ

10

20

30

40

50

ジスト（硬化性組成物（A2））のセット]

上述した本発明の別の態様は、基板上に前処理コーティングとなる液膜を形成し、液膜に対し液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりを促進するインプリント前処理コーティング材料を提供するものである。

【0123】

すなわち、本発明は、基板上に前処理コーティングとなる液膜を形成し、前記液膜に対し硬化性組成物（A2）からなる液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりを促進する硬化性組成物（A1）からなるインプリント前処理コーティング材料であって、

前記インプリント前処理コーティング材料中の重合性化合物である成分（a1）と、前記付与される液滴の前記硬化性組成物（A2）とのハンセン距離  $R_a((a1)-(A2))$  が6以下である、ことを特徴とするインプリント前処理コーティング材料、を包含する。

10

【0124】

インプリント前処理コーティングの表面張力が付与される液滴の表面張力よりも高いことが好ましい。特に、溶剤を除くインプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除くインプリントレジストの成分の組成物の表面張力より高いことが好ましい。これにより、液膜に対し液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりが促進され、好適なインプリントを実現することができる。

【0125】

特に、インプリントレジストと、インプリント前処理コーティング材料とを組み合わせたセットとして提供されることが好ましい。すなわち、溶剤を除く前記インプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除く前記インプリントレジストの成分の組成物の表面張力より高い、という関係で組み合わせたセットとして提供することで、好適なインプリントを実現する。さらに、溶剤を除くインプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力と、溶剤を除くインプリントレジストの成分の組成物の表面張力の差が、1 mN/m以上25 mN/m以下である組み合わせのセットであるとより好ましい。

20

【0126】

また、本発明の別の側面は、インプリント前処理コーティング材料を基板上にコーティングすることで、インプリントを行うための好適な基板の前処理方法をも提供するものである。

30

【0127】

加えて本発明は、基板上にパターンを形成するためのパターン形成方法をも包含するものである。インプリント前処理コーティング材料がコーティングされた基板上にレジストを不連続に滴下する工程を有することで、レジスト成分の基板面方向の広がりが促進され、インプリントに要する時間を短縮することができる。

【実施例】

【0128】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下に説明する実施例に限定されるものではない。尚、以下に使用される「部」及び「%」は特に示さない限りすべて重量基準である。

40

【0129】

（実施例1）

（1）硬化性組成物（A1-1）の調製

下記に示される成分（a1）、成分（b1）、成分（c1）、成分（d1）を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例1の硬化性組成物（A1-1）を調製した。

（1-1）成分（a1）：合計100重量部

m-キシリレンジアクリレート（NARD製、略称mXDA）：100重量部

（1-2）成分（b1）：合計0重量部

50

成分 (b 1) は添加しなかった。

(1-3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分 (c 1) は添加しなかった。

(1-4) 成分 (d 1) : 合計 3 3 0 0 0 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、略称 P G M E A) : 3 3 0 0 0 重量部

#### 【0 1 3 0】

(2) 硬化性組成物 (A 1-1) の表面張力の測定

自動表面張力計 D Y-3 0 0 (協和界面化学製) を用い、白金プレートを用いたプレート法により、25℃における溶剤である成分 (d 1) を除く硬化性組成物 (A 1-1) の成分の組成物の表面張力を測定したところ、39.3 mN/m であった。なお、測定は、測定回数 5 回、白金プレートのプリウェット浸漬距離 0.35 mm の条件で行った。1 回目の測定値を除いて、2 回目から 5 回目の測定値の平均値を表面張力とした。

10

#### 【0 1 3 1】

(3) 硬化性組成物 (A 2-1) の調製

下記に示される成分 (a 2)、成分 (b 2)、成分 (c 2)、成分 (d 2) を配合し、これを 0.2 μm の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 1 の硬化性組成物 (A 2-1) を調製した。

(3-1) 成分 (a 2) : 合計 9 4 重量部

イソボルニルアクリレート (共栄社化学製、商品名 : I B-X A)、比重 0.993 : 9 重量部

20

ベンジルアクリレート (大阪有機化学工業製、商品名 : V # 1 6 0)、比重 1.06 : 3 8 重量部

ネオペンチルグリコールジアクリレート (共栄社化学製、商品名 : N P-A)、比重 0.998 : 4 7 重量部

(3-2) 成分 (b 2) : 合計 3 重量部

I r g a c u r e 3 6 9 (B A S F 製、略称 I. 3 6 9) : 3 重量部

(3-3) 成分 (c 2) : 合計 0 重量部

成分 (c 2) は添加しなかった。

(3-4) 成分 (d 2) : 合計 0 重量部

成分 (d 2) は添加しなかった。

30

#### 【0 1 3 2】

(4) 硬化性組成物 (A 2-1) の表面張力の測定

硬化性組成物 (A 1-1) と同様の方法で硬化性組成物 (A 2-1) の表面張力を測定したところ、33.4 mN/m であった。

#### 【0 1 3 3】

(5) 溶解度パラメータの算出

硬化性組成物 (A 1-1) 中の成分 (a 1)、硬化性組成物 (A 2-1)、並びに硬化性組成物 (A 2-1) 中の成分 (a 2) 及び成分 (b 2) のハンセン溶解度パラメータを計算ソフト H S P i P を用いて算出した。成分 (a 2) のハンセン溶解度パラメータは各アクリレートの比重と混合した重量部から体積比率を算出して求めた。算出結果は表 3 から表 5 に示す。

40

これらの値を用いて、式 (1) の  $R a ((a 1) - (A 2-1))$  を算出したところ、2.2 であり、成分 (a 1) と硬化性組成物 (A 2-1) は十分な混合が得られると予想された。

次いで、式 (2) - 式 (3)、即ち  $R a ((a 2) - (b 2)) - R a ((a 1) - (b 2))$  を算出したところ、1.6 であった。これは式 (4) の関係を満たした。成分 (b 2) は成分 (a 1) に溶けやすい性質を有し、速やかな混合が予測された。

#### 【0 1 3 4】

(6) 光ナノインプリントプロセス

50

スピncerコーターを用いて硬化性組成物（A 1－1）をシリコン基板上に塗布することで、5～10 nm程度の厚さの硬化性組成物（A 1－1）の膜を得ることができる。

硬化性組成物（A 1－1）の膜の上に、インクジェット法を用いて硬化性組成物（A 2－1）の1 pLの液滴を離散的に配置することができる。液滴量は、例えば、硬化膜の平均膜厚が50 nm程度になる量とする。このとき、下層に配置されている硬化性組成物（A 1－1）の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物（A 2－1）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A 2－1）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

第二積層工程及び型接触工程において、硬化性組成物（A 1－1）と硬化性組成物（A 2－1）が混合し、硬化性組成物（A 2－1）から光重合開始剤成分（b 2）が硬化性組成物（A 1－1）に移行することで硬化性組成物（A 1－1）も光重合性を獲得する。そして光照射工程において硬化性組成物（A 1－1）と硬化性組成物（A 2－1）の混合物は良好に硬化する。

#### 【0135】

##### （7）エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングすれば、面内分布の均一性を確認することができる。

#### 【0136】

##### （実施例2）

##### （1）～（2）硬化性組成物（A 1－2）について

実施例1と同様の組成物を硬化性組成物（A 1－2）として用いた。

#### 【0137】

##### （3）硬化性組成物（A 2－2）の調製

下記に示される成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）、成分（d 2）を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例2の硬化性組成物（A 2－2）を調製した。

（3－1）成分（a 2）：合計94重量部

実施例1と同様とした。

（3－2）成分（b 2）：合計3重量部

I r g a c u r e T P O－L（B A S F製、略称I T P O－L）：3重量部

（3－3）成分（c 2）：合計0重量部

実施例1と同様とした。

（3－4）成分（d 2）：合計0重量部

実施例1と同様とした。

#### 【0138】

##### （4）硬化性組成物（A 2－2）の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物（A 2－2）の表面張力を測定したところ、33.4 mN/mであった。

#### 【0139】

##### （5）溶解度パラメータの算出

実施例1と同様に硬化性組成物（A 1－2）中の成分（a 1）、硬化性組成物（A 2－2）、並びに硬化性組成物（A 2－2）中の成分（a 2）及び成分（b 2）のハンセン溶解度パラメータを計算ソフトH S P i Pを用いて算出した。算出結果は表3から表5に示す。

これらの値を用いて、式（1）の $R a((a 1)-(A 2-2))$ を算出したところ、2.2であり、成分（a 1）と硬化性組成物（A 2－2）は十分な混合が得られると予想された。

次いで、式（2）－式（3）、即ち $R a((a 2)-(b 2))-R a((a 1)-(b 2))$ を算出したところ、1.8であり、式（4）の関係を満たした。成分（b 2）は成分（a 1）に溶けやすい性質を有し、速やかな混合が予測された。

10

20

30

40

50

## 【0140】

## (6) 光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A1-2)の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A2-2)の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A2-2)の液滴の拡大(プレスプレッド)は速やかである。

実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物(A1-2)と硬化性組成物(A2-2)の混合物は良好に硬化する。

## 【0141】

## (7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングすれば、面内分布の均一性を確認することができる。

10

## 【0142】

## (実施例3)

## (1) 硬化性組成物(A1-3)について

成分(a1)を以下の材料を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化組成物A1-3を得た。

成分(a1): 合計100重量部

トリメチロールプロパントリアクリレート(アルドリッチ製、略称TMPTA): 100重量部

## 【0143】

20

## (2) 硬化性組成物(A1-3)の表面張力の測定

実施例1と同様、溶剤である成分(d1)を除く硬化性組成物(A1-3)の成分の組成物の表面張力を測定したところ、36.4 mN/mであった。

## 【0144】

## (3) 硬化性組成物(A2-3)の調製

下記に示される成分(a2)、成分(b2)、成分(c2)、成分(d2)を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例3の硬化性組成物(A2-3)を調製した。

(3-1) 成分(a2): 合計94重量部

実施例1と同様とした。

30

(3-2) 成分(b2): 合計3重量部

Irgacure 1173 (BASF製、略称I. 1173): 3重量部

(3-3) 成分(c2): 合計0重量部

実施例1と同様とした。

(3-4) 成分(d2): 合計0重量部

実施例1と同様とした。

## 【0145】

## (4) 硬化性組成物(A2-3)の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物(A2-3)の表面張力を測定したところ、33.4 mN/mであった。

40

## 【0146】

## (5) 溶解度パラメータの算出

実施例1と同様に硬化性組成物(A1-3)中の成分(a1)、硬化性組成物(A2-3)、並びに硬化性組成物(A2-3)中の成分(a2)及び成分(b2)のハンセン溶解度パラメータを計算ソフトHSPiPを用いて算出した。算出結果は表3から表5に示す。

これらの値を用いて、式(1)の $Ra((a1)-(A2-3))$ を算出したところ、1.1であり、成分(a1)と硬化性組成物(A2-3)は十分な混合が得られると予想された。

次いで、式(2)～式(3)、即ち $Ra((a2)-(b2))-Ra((a1)-($

50

b 2)) を算出したところ、0.2であり、式(4)の関係を満たした。成分(b 2)は成分(a 1)に溶けやすい性質を有し、速やかな混合が予測された。

#### 【0147】

##### (6) 光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A 1-3)の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A 2-3)の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A 2-3)の液滴の拡大(プレスプレッド)は速やかである。

実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物(A 1-3)と硬化性組成物(A 2-3)の混合物は良好に硬化する。

#### 【0148】

##### (7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングすれば、面内分布の均一性を確認することができる。

#### 【0149】

##### (実施例4)

##### (1) 硬化性組成物(A 1-4)について

成分(a 1)を以下の材料を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化組成物A 1-4を得た。

成分(a 1)：合計100重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(共栄社製、略称DCP-A)：100重量部

#### 【0150】

##### (2) 硬化性組成物(A 1-4)の表面張力の測定

実施例1と同様に、溶剤である成分(d 1)を除く硬化性組成物(A 1-4)の成分の組成物の表面張力を測定したところ、38.6 mN/mであった。

#### 【0151】

##### (3) 硬化性組成物(A 2-4)の調製

下記に示される成分(a 2)、成分(b 2)、成分(c 2)、成分(d 2)を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例4の硬化性組成物(A 2-4)を調製した。

(3-1) 成分(a 2)：合計94重量部

実施例1と同様とした。

(3-2) 成分(b 2)：合計3重量部

1, 7-ビス(9, 9'-ヘプタメチレンジアクリジン)(株式会社ADEKA製、略称N.1717)：3重量部

(3-3) 成分(c 2)：合計0重量部

実施例1と同様とした。

(3-4) 成分(d 2)：合計0重量部

実施例1と同様とした。

#### 【0152】

##### (4) 硬化性組成物(A 2-4)の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物(A 2-4)の表面張力を測定したところ、33.4 mN/mであった。

#### 【0153】

##### (5) 溶解度パラメータの算出

実施例1と同様に硬化性組成物(A 1-4)中の成分(a 1)、硬化性組成物(A 2-4)、硬化性組成物(A 2-4)中の成分(a 2)及び成分(b 2)のハンセン溶解度パラメータを計算ソフトHSPiPを用いて算出した。算出結果は表3から表5に示す。

これらの値を用いて、式(1)のRa((a 1)-(A 2-4))を算出したところ、1.4であり、成分(a 1)と硬化性組成物(A 2-4)は十分な混合が得られると予想

10

20

30

40

50

された。

次いで、式(2)－式(3)、即ち  $Ra((a2)-(b2))-Ra((a1)-(b2))$  を算出したところ、1.0であり、式(4)の関係を満たした。成分(b2)は成分(a1)に溶けやすい性質を有し、速やかな混合が予測された。

#### 【0154】

##### (6) 光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A1-4)の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A2-4)の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A2-4)の液滴の拡大(プレスプレッド)は速やかである。

実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物(A1-4)と硬化性組成物(A2-4)の混合物は良好に硬化する。

#### 【0155】

##### (7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングすれば、面内分布の均一性を確認することができる。

#### 【0156】

##### (実施例5)

##### (1) 硬化性組成物(A1-5)について

成分(a1)を以下の材料を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化組成物A1-5を得た。

成分(a1)：合計100重量部

ペンタエリスリトールトリアクリレート(第一工業製薬製、略称PET-3)：100重量部

#### 【0157】

##### (2) 硬化性組成物(A1-5)の表面張力の測定

実施例1と同様に、溶剤である成分(d1)を除く硬化性組成物(A1-5)の成分の組成物の表面張力を測定したところ、39.6mN/mであった。

#### 【0158】

##### (3) 硬化性組成物(A2-5)の調製

下記に示される成分(a2)、成分(b2)、成分(c2)、成分(d2)を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例5の硬化性組成物(A2-5)を調製した。

(3-1) 成分(a2)：合計94重量部

実施例1と同様とした。

(3-2) 成分(b2)：合計3重量部

Irgacure1173(BASF製、略称I.1173)：3重量部

(3-3) 成分(c2)：合計0重量部

実施例1と同様とした。

(3-4) 成分(d2)：合計0重量部

実施例1と同様とした。

#### 【0159】

##### (4) 硬化性組成物(A2-5)の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物(A2-5)の表面張力を測定したところ、33.4mN/mであった。

#### 【0160】

##### (5) 溶解度パラメータの算出

実施例1と同様に硬化性組成物(A1-5)中の成分(a1)、硬化性組成物(A2-5)、並びに硬化性組成物(A2-5)中の成分(a2)及び成分(b2)のハンセン溶解度パラメータを計算ソフトHSPiPを用いて算出した。算出結果は表3から表5に示す。

これらの値を用いて、式(1)の $Ra((a1) - (A2 - 5))$ を算出したところ、5.2であり、成分(a1)と硬化性組成物(A2-5)は十分な混合が得られると予想された。

次いで、式(2)－式(3)、即ち $Ra((a2) - (b2)) - Ra((a1) - (b2))$ を算出したところ、1.7であり、式(4)の関係を満たした。成分(b2)は成分(a1)に溶けやすい性質を有し、速やかな混合が予測された。

#### 【0161】

##### (6) 光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A1-5)の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A2-5)の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A2-5)の液滴の拡大(プレスプレッド)は速やかである。

10

実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物(A1-5)と硬化性組成物(A2-5)の混合物は良好に硬化する。

#### 【0162】

##### (7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングすれば、面内分布の均一性を確認することができる。

#### 【0163】

##### (比較例0)

(1)～(2) 硬化性組成物(A1-0')について

20

比較例0において、硬化性組成物(A1)は使用しなかった。

#### 【0164】

(3)～(4) 硬化性組成物(A2-0')

実施例1と同様の組成物を硬化性組成物(A2-0')として用いた。

#### 【0165】

##### (6) 光ナノインプリントプロセス

硬化性組成物(A2-0')を固体表面である基板表面に直接滴下するとマランゴニ効果は発現しない。つまり、プレスプレッドの促進効果が得られず、硬化性組成物(A2-0')の液滴の拡大は、本発明の実施例と比較して遅い。

30

#### 【0166】

##### (7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングすれば、面内分布の均一性を確認することができる。

#### 【0167】

##### (比較例1)

(1) 硬化性組成物(A1-1')の調製

下記に示される成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)、成分(d1)を配合し、これを0.2 μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例1の硬化性組成物(A1-1')を調製した。

(1-1) 成分(a1)：合計100重量部

40

アクリル酸(アルドリッチ製、)：100重量部

(1-2) 成分(b1)：合計0重量部

成分(b1)は添加しなかった。

(1-3) 成分(c1)：合計0重量部

成分(c1)は添加しなかった。

(1-4) 成分(d1)：合計33000重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(東京化成工業製、略称PGMEA)：33000重量部

#### 【0168】

(2) 硬化性組成物(A1-1')の表面張力の測定

50

実施例 1 と同様に、溶剤である成分 (d 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1') の成分の組成物の表面張力を測定したところ、69.9 mN/m であった。

【0169】

(3) 硬化性組成物 (A 2 - 1') の調製  
成分 (b 2) として以下の材料を用いた以外は、実施例 1 と同様に硬化組成物 (A 2 - 1') を得た。

(3-2) 成分 (b 2) : 合計 3 重量部

2, 2'-ビス(オ-メトキシフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビ(1 H-イミダゾール) (東京化成工業製、略称 H A B I - M e) : 3 重量部

【0170】

(4) 硬化性組成物 (A 2 - 1') の表面張力の測定

実施例 1 と同様に硬化性組成物 (A 2 - 1') の表面張力を測定したところ、33.4 mN/m であった。

【0171】

(5) 溶解度パラメータの算出

実施例 1 と同様に硬化性組成物 (A 1 - 1') 中の成分 (a 1)、硬化性組成物 (A 2 - 1')、並びに硬化性組成物 (A 2 - 1') 中の成分 (a 2) 及び成分 (b 2) のハンセン溶解度パラメータを計算ソフト H S P i P を用いて算出した。算出結果は表 3 から表 5 に示す。

これらの値を用いて、式 (1) の  $R a ((a 1) - (A 2 - 1'))$  を算出したところ、11.2 であり、成分 (a 1) と硬化性組成物 (A 2 - 1') は十分な混合が得られないと予想された。

次いで、式 (2) - 式 (3)、即ち  $R a ((a 2) - (b 2)) - R a ((a 1) - (b 2))$  を算出したところ、-10.2 であった。これは式 (4) の関係を満たさないことを示す。成分 (b 2) は成分 (a 1) に溶けにくい性質を有し、速やかな混合は得られないことが予測された。

【0172】

(6) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 1') の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 1') の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 1') の液滴の拡大 (プレスブレード) は速やかである。

しかし、成分 (b 2) が成分 (a 1) に速やかに混合しないことから、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 1') の濃度の高い領域は良好に硬化しない。

【0173】

(7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングしたところ、良好に硬化していない (A 1 - 1') の硬化膜が選択的にエッチングされ、硬化性組成物面内分布が生じ、良好なパターンを転写することができない。

【0174】

(比較例 2)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 2') の調製

下記に示される成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、成分 (d 1) を配合し、これを 0.2  $\mu$ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例 2 の硬化性組成物 (A 1 - 2') を調製した。

(1-1) 成分 (a 1) : 合計 100 重量部

アクリル酸 (ダウ・ケミカル製、) : 100 重量部

(1-2) 成分 (b 1) : 合計 0 重量部

成分 (b 1) は添加しなかった。

(1-3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分(c 1)は添加しなかった。

(1-4)成分(d 1):合計33000重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(東京化成工業製、略称PGMEA):33000重量部

【0175】

(2)硬化性組成物(A 1-2')の表面張力の測定

実施例1と同様に、溶剤である成分(d 1)を除く硬化性組成物(A 1-2')の成分の組成物の表面張力を測定したところ、69.9mN/mであった。

【0176】

(3)硬化性組成物(A 2-2')の調製

成分(b 2)として以下の材料を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化組成物(A 2-2')を得た。

(3-2)成分(b 2):合計3重量部

Irgacure OXE02(BASF製、略称I.OXE02):3重量部

【0177】

(4)硬化性組成物(A 2-2')の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物(A 2-2')の表面張力を測定したところ、33.4mN/mであった。

【0178】

(5)溶解度パラメータの算出

実施例1と同様に硬化性組成物(A 1-2')中の成分(a 1)、硬化性組成物(A 2-2')、並びに硬化性組成物(A 2-2')中の成分(a 2)及び成分(b 2)のハンセン溶解度パラメータを計算ソフトHSPiPを用いて算出した。算出結果は表3から表5に示す。

これらの値を用いて、式(1)の $Ra((a 1)-(A 2-2'))$ を算出したところ、11.0であり、成分(a 1)と硬化性組成物(A 2-2')は十分な混合が得られないと予想された。

次いで、式(2)-式(3)、即ち $Ra((a 2)-(b 2))-Ra((a 1)-(b 2))$ を算出したところ、-6.8であった。これは式(4)の関係を満たさないことを示す。成分(b 2)は成分(a 1)に溶けにくい性質を有し、速やかな混合は得られないことが予測された。

【0179】

(6)光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A 1-2')の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A 2-2')の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A 2-2')の液滴の拡大(プレスブレード)は速やかである。

しかし、成分(b 2)が成分(a 1)に速やかに混合しないことから、光照射工程において硬化性組成物(A 1-2')の濃度が高い領域は良好に硬化しない。

【0180】

(7)エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングしたところ、良好に硬化していない(A 1-2')の硬化膜が選択的にエッチングされ、硬化性組成物面内分布が生じ、良好なパターンを転写することができない。

【0181】

(比較例3)

(1)硬化性組成物(A 1-3')の調製

下記に示される成分(a 1)、成分(b 1)、成分(c 1)、成分(d 1)を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例3の硬化性組成物(A 1-3')を調製した。

10

20

30

40

50

(1-1) 成分(a1) : 合計100重量部  
アクリル酸(ダウ・ケミカル製) : 100重量部

(1-2) 成分(b1) : 合計0重量部  
成分(b1)は添加しなかった。

(1-3) 成分(c1) : 合計0重量部  
成分(c1)は添加しなかった。

(1-4) 成分(d1) : 合計33000重量部  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(東京化成工業製、略称PGMEA) : 33000重量部

#### 【0182】

10

(2) 硬化性組成物(A1-3')の表面張力の測定

実施例1と同様に、溶剤である成分(d1)を除く硬化性組成物(A1-3')の成分の組成物の表面張力を測定したところ、69.6mN/mであった。

#### 【0183】

(3) 硬化性組成物(A2-3')の調製

成分(b2)として以下の材料を用いた以外は、実施例1と同様に硬化組成物(A2-3')を得た。

(3-2) 成分(b2) : 合計3重量部

Irgacure OXE01 (BASF製、略称I. OXE01) : 3重量部

#### 【0184】

20

(4) 硬化性組成物(A2-3')の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物(A2-3')の表面張力を測定したところ、33.4mN/mであった。

#### 【0185】

(5) 溶解度パラメータの算出

実施例1と同様に硬化性組成物(A1-3')中の成分(a1)、硬化性組成物(A2-3')、並びに硬化性組成物(A2-3')中の成分(a2)及び成分(b2)のハンセン溶解度パラメータを計算ソフトHSPiPを用いて算出した。算出結果は表3から表5に示す。

これらの値を用いて、式(1)の $Ra((a1)-(A2-3'))$ を算出したところ、11.0であり、成分(a1)と硬化性組成物(A2-3')は十分な混合が得られないと予想された。

30

次いで、式(2)-式(3)、即ち $Ra((a2)-(b2))-Ra((a1)-(b2))$ を算出したところ、-7.8であった。これは式(4)の関係を満たさないことを示す。成分(b2)は成分(a1)に溶けにくい性質を有し、速やかな混合は得られないことが予測された。

#### 【0186】

(6) 光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A1-3')の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A2-3')の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A2-3')の液滴の拡大(プレスプレッド)は速やかである。

40

しかし、成分(b2)が成分(a1)に速やかに混合しないことから、光照射工程において硬化性組成物(A1-3')の濃度が高い領域は良好に硬化しない。

#### 【0187】

(7) エッチングプロセス

ドライエッチング装置を用いて硬化膜をドライエッチングしたところ、良好に硬化していない(A1-3')の硬化膜が選択的にエッチングされ、硬化性組成物面内分布が生じ、良好なパターンを転写することができない。

#### 【0188】

50

(実施例及び比較例のまとめ)

実施例 1 ～ 5 及び比較例 0 ～ 3 の組成を表 1 及び表 2 に、ハンセン溶解度パラメータを表 3 ～ 5 に、実施例及び比較例の結果を表 6 にまとめて示す。

【0189】

【表 1】

硬化性組成物 (A 1) の組成表 (重量部)

|       | 成分（a 1）          | 成分（b 1） | 成分（c 1） | 成分（d 1）                      |
|-------|------------------|---------|---------|------------------------------|
| 実施例 1 | m X D A（1 0 0）   | なし      | なし      | P G M E A<br>（ 3 3 0 0<br>0） |
| 実施例 2 |                  |         |         |                              |
| 実施例 3 |                  |         |         |                              |
| 実施例 4 |                  |         |         |                              |
| 実施例 5 |                  |         |         |                              |
| 比較例 0 | （硬化性組成物（A 1）不使用） |         |         |                              |
| 比較例 1 | アクリル酸（1 0 0）     | なし      | なし      | P G M E A<br>（ 3 3 0 0<br>0） |
| 比較例 2 |                  |         |         |                              |
| 比較例 3 |                  |         |         |                              |

10

20

【0190】

【表 2】

硬化性組成物 (A 2) の組成表 (重量部)

|       | 成分 (a 2)                                        | 成分 (b 2)             | 成分 (c 2) | 成分 (d 2) |
|-------|-------------------------------------------------|----------------------|----------|----------|
| 実施例 1 | I B - X A (9)<br>V # 1 6 0 (38)<br>N P - A (47) | I . 3 6 9 (3)        | なし       | なし       |
| 実施例 2 |                                                 | I T P O - L<br>(3)   |          |          |
| 実施例 3 |                                                 | I . 1 1 7 3 .<br>(3) |          |          |
| 実施例 4 |                                                 | N . 1 7 1 7<br>(3)   |          |          |
| 実施例 5 |                                                 | I . 1 1 7 3<br>(3)   |          |          |
| 比較例 0 |                                                 | I . 3 6 9 (3)        |          |          |
| 比較例 1 |                                                 | H A B I - M<br>e (3) |          |          |
| 比較例 2 |                                                 | I . O X E 0 2<br>(3) |          |          |
| 比較例 3 |                                                 | I . O X E 0 1<br>(3) |          |          |

30

40

【0191】

【表 3】

硬化性組成物（A 1）中の成分（a 1）のハンセン溶解度パラメータ

|       | 成分（a 1）    |            |            |
|-------|------------|------------|------------|
|       | $\delta d$ | $\delta p$ | $\delta h$ |
| 実施例 1 | 18.1       | 4.7        | 5.9        |
| 実施例 2 |            |            |            |
| 実施例 3 | 16.7       | 4.3        | 6.2        |
| 実施例 4 | 17.3       | 3.3        | 4.1        |
| 実施例 5 | 17.0       | 6.5        | 10.0       |
| 比較例 1 | 16.2       | 7.8        | 15.5       |
| 比較例 2 |            |            |            |
| 比較例 3 |            |            |            |

10

【0192】

【表 4】

硬化性組成物（A 2）中の成分（a 2）のハンセン溶解度パラメータ

|                               | 成分（a 2）    |            |            |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
|                               | $\delta d$ | $\delta p$ | $\delta h$ |
| 実施例 1<br>～5、比較<br>例 0～3<br>共通 | 17.0       | 4.1        | 5.3        |

20

【0193】

【表 5】

硬化性組成物（A 2）中の成分（b 2）、硬化性組成物（A 2）のハンセン溶解度パラメータ

|       | 成分（b 2）    |            |            | 硬化性組成物（A 2） |            |            |
|-------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
|       | $\delta d$ | $\delta p$ | $\delta h$ | $\delta d$  | $\delta p$ | $\delta h$ |
| 実施例 1 | 18.9       | 7.4        | 4.3        | 17.1        | 4.2        | 5.3        |
| 実施例 2 | 19.4       | 7.5        | 4.2        | 17.1        | 4.2        | 5.3        |
| 実施例 3 | 18.4       | 7.5        | 8.1        | 17.0        | 4.2        | 5.4        |
| 実施例 4 | 20.0       | 4.3        | 1.3        | 17.1        | 4.1        | 5.2        |
| 実施例 5 | 18.4       | 7.5        | 8.1        | 17.0        | 4.2        | 5.4        |
| 比較例 1 | 19.6       | 1.3        | 0          | 17.1        | 4.0        | 5.1        |
| 比較例 2 | 19.6       | 9.1        | 2.8        | 17.1        | 4.3        | 5.2        |
| 比較例 3 | 18.7       | 8.9        | 1.7        | 17.1        | 4.2        | 5.2        |

30

40

【0194】

【表 6】

実施例及び比較例の結果

|       | 組成物<br>(A 1)          | 組成物<br>(A 2)         | 式(1)    | 式(2) -<br>式(3) | プレスプレッド | 面内分布の<br>影響 |
|-------|-----------------------|----------------------|---------|----------------|---------|-------------|
|       | 表面張力<br>(m N /<br>m)  | 表面張力<br>(m N /<br>m) |         |                |         |             |
| 実施例 1 | 3 9 . 3               | 3 3 . 4              | 2 . 2   | 1 . 6          | 速い      | なし          |
| 実施例 2 |                       | 3 3 . 4              | 2 . 2   | 1 . 8          | 速い      | なし          |
| 実施例 3 | 3 6 . 4               | 3 3 . 4              | 1 . 1   | 0 . 2          | 速い      | なし          |
| 実施例 4 | 3 8 . 6               | 3 3 . 4              | 1 . 4   | 1 . 0          | 速い      | なし          |
| 実施例 5 | 3 9 . 6               | 3 3 . 4              | 5 . 2   | 1 . 7          | 速い      | なし          |
| 比較例 0 | 組 成 物<br>(A 1)<br>不使用 | 3 3 . 4              | 8 . 9   |                | 基準      | なし          |
| 比較例 1 | 6 9 . 9               | 3 3 . 4              | 1 1 . 2 | - 1 0 . 2      | 速い      | あり          |
| 比較例 2 |                       | 3 3 . 4              | 1 1 . 0 | - 6 . 8        | 速い      | あり          |
| 比較例 3 |                       | 3 3 . 4              | 1 1 . 0 | - 7 . 8        | 速い      | あり          |

10

20

## 【0195】

表 6 において、プレスプレッドの評価は比較例 0 を基準とした相対評価とした。つまり、比較例 0 より速い速度であれば「速い」とし、比較例 0 と同程度あるいは比較例 0 より遅い速度であれば「遅い」とした。実施例 1～5 及び比較例 1～3 のプレスプレッドは、比較例 0、つまり硬化性組成物 (A 1) を使用しない場合よりも、マランゴニ効果のため速い。

実施例 1～5、比較例 0 では組成物 A 1 と組成物 A 2 の混合不良から生じるドライエッチング耐性など、各種特性の面内分布の影響はない。比較例 1～3 では混合不良から生じるドライエッチング耐性などの影響があり、各種特性の面内分布の影響が生じるという問題が生じる。

30

以上のように、実施例 1～5 において、高速なプレスプレッドを各種特性の面内分布の影響なしに得られることが示された。

以上、本実施形態の方法を用いることで、良好に混合する 2 種類の液状の硬化性組成物を用いることで面内分布を抑制した S S T - N I L 技術を提供することができる。

## 【0196】

この出願は 2016 年 3 月 31 日に提出された米国特許出願番号 62 / 315,738 及び 2017 年 3 月 8 日に提出された米国特許出願番号 15 / 453,540 からの優先権を主張するものであり、それらの内容を引用してこの出願の一部とするものである。

## 【符号の説明】

## 【0197】

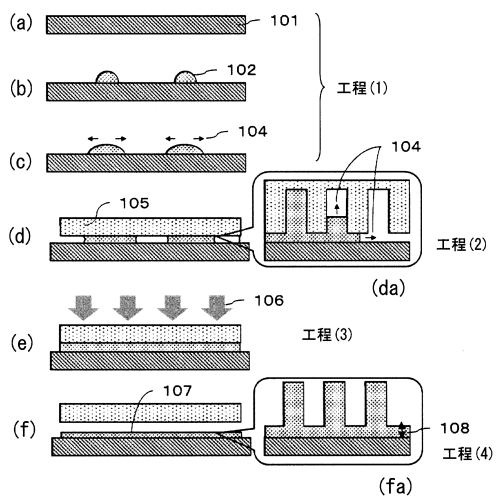
40

- 101 基板
- 102 レジスト
- 104 液滴の広がる方向を示す矢印
- 105 モールド
- 106 照射光
- 107 光硬化膜
- 108 残膜
- 201 基板 (被加工基板)
- 202 硬化性組成物 (A 1)
- 203 硬化性組成物 (A 2)

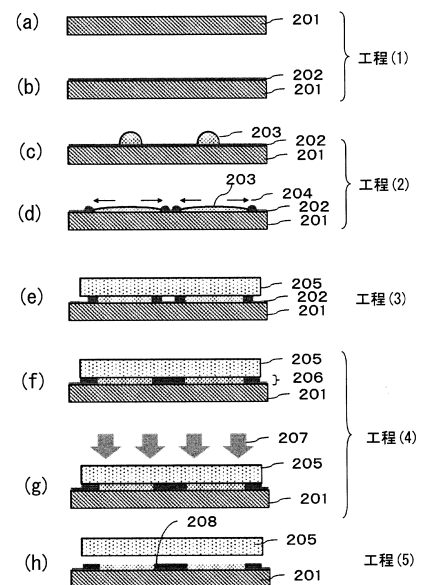
50

- 204 液滴の広がる方向を示す矢印  
 205 モールド  
 206 混合層  
 207 照射光  
 208 硬化膜  
 301 基板  
 302 硬化性組成物 (A1)  
 303 硬化性組成物 (A2)  
 305 モールド  
 306 混合層  
 307 照射光  
 308 硬化膜

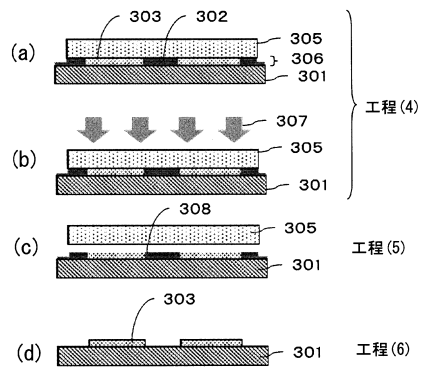
【図1】



【図2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 俊樹  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 長谷 潮

(56)参考文献 特開2014-189616 (JP, A)  
特開2011-159924 (JP, A)  
特開2009-208409 (JP, A)  
特開2013-254783 (JP, A)  
特開2015-006787 (JP, A)  
特開2014-076556 (JP, A)  
特表2009-503139 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/027  
B29C 59/02