

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6903146号

(P6903146)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月24日 (2021.6.24)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 D
B 2 9 C 59/02 (2006.01)	B 2 9 C 59/02 Z
C O 8 F 299/02 (2006.01)	C O 8 F 299/02
C O 8 F 20/20 (2006.01)	C O 8 F 20/20

請求項の数 14 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2019-545096 (P2019-545096)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成30年9月25日 (2018.9.25)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/035293		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02019/065567	(74) 代理人	110000109
(87) 国際公開日	平成31年4月4日 (2019.4.4)		特許業務法人特許事務所サイクス
審査請求日	令和2年3月17日 (2020.3.17)	(72) 発明者	後藤 雄一郎
(31) 優先権主張番号	特願2017-186091 (P2017-186091)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成29年9月27日 (2017.9.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	審査官	植木 隆和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インプリント用硬化性組成物、硬化物パターンの製造方法、回路基板の製造方法および硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 A～C を満たすインプリント用硬化性組成物；

A：重合性基当量が 150 以上の多官能重合性化合物を含み、前記多官能重合性化合物の重量平均分子量が 1,000 以上である；

B：光重合開始剤を含む；

C：照射光源の極大波長における吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の 1/2 以上である紫外線吸収剤を不揮発性成分中に 0.5～8 質量%含むこと、および、重合禁止剤を不揮発性成分中に 0.1～5 質量%含むことの少なくとも一方を満たす。

【請求項 2】

下記 A～C を満たすインプリント用硬化性組成物；

A：重合性基当量が 150 以上の多官能重合性化合物を含む；

B：光重合開始剤を含む；

C：照射光源の極大波長における吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の 1/2 以上である紫外線吸収剤を不揮発性成分中に 0.5～8 質量%含むこと、および、重合禁止剤を不揮発性成分中に 0.1～5 質量%含むことの少なくとも一方を満たし、前記紫外線吸収剤の前記光重合開始剤に対する吸光係数の比率が 1/2 以上 3/2 以下である。

【請求項 3】

下記 A～C を満たし、シリコン基板上に膜厚 80 nm でインプリント用硬化性組成物を塗布し、酸素濃度 3% の雰囲気にて波長 365 nm の光を露光量 10 mJ/cm² となる

10

20

ように照射した際の重合性基の反応率が50%以下であるインプリント用硬化性組成物；

A：重合性基当量が150以上の多官能重合性化合物を含む；

B：光重合開始剤を含む；

C：照射光源の極大波長における吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の1/2以上である紫外線吸収剤を不揮発性成分中に0.5～8質量%含むこと、および、重合禁止剤を不揮発性成分中に0.1～5質量%含むことの少なくとも一方を満たす。

【請求項4】

さらに、溶剤を含む請求項1～3のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項5】

前記紫外線吸収剤がベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤のいずれかを含む請求項1～4のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項6】

さらに、離型剤を含む請求項1～5のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項7】

前記多官能重合性化合物の含有量が全重合性化合物中において50質量%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項8】

前記光重合開始剤の含有量が不揮発性成分中0.5～5質量%である請求項1～7のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項9】

ステップ・アンド・リピート方式に用いられる、請求項1～8のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物を用いて硬化物パターンを製造する方法であって、インプリント法がステップ・アンド・リピート方式で実施される、硬化物パターンの製造方法。

【請求項11】

前記インプリント用硬化性組成物が密着層上に適用される請求項10に記載の硬化物パターンの製造方法。

【請求項12】

前記インプリント用硬化性組成物がスピンコート法により基板上に適用される請求項10または11に記載の硬化物パターンの製造方法。

【請求項13】

請求項10～12のいずれか1項に記載の硬化物パターンの製造方法を含む、回路基板の製造方法。

【請求項14】

請求項1～9のいずれか1項に記載のインプリント用硬化性組成物から形成される硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インプリント用硬化性組成物、硬化物パターンの製造方法、回路基板の製造方法および硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

インプリント法は、光透過性モールドや光透過性基板を通して光照射して硬化性組成物を光硬化させた後、モールドを剥離することで微細パターンを光硬化物に転写するもので

10

20

30

40

50

ある。この方法は、室温でのインプリントが可能になるため、半導体集積回路の作製などの超微細パターンの精密加工分野に応用できる。最近では、この両者の長所を組み合わせたナノキャストリング法や3次元積層構造を作製するリバーサルインプリント法などの新しい展開も報告されている。

インプリント用硬化性組成物としては、例えば、特許文献1～4に示されるものなどが知られている。

一方、インプリントの方式の1つとして、Step and Flash Imprint Lithographyシステム（ステップ・アンド・フラッシュ・インプリント・リソグラフィ：S－F I Lシステム）やステップ・アンド・リピート方式と呼ばれる方式が知られている（特許文献5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-083970号公報

【特許文献2】国際公開WO2015/137438号パンフレット

【特許文献3】特開2015-071741号公報

【特許文献4】特開2013-095833号公報

【特許文献5】特表2005-533393号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記ステップ・アンド・リピート方式では、詳細を後述するとおり、露光時に発生する隣接部への漏れ光（フレア光）により、その周辺領域において、インプリント用硬化性組成物の硬化反応が進行してしまう場合がある。この場合、硬化した隣接部のインプリントが適切に進行せず、パターンの欠陥が生じてしまうことがあった。硬化制御のためには、インプリントの際の露光量を低下させることが挙げられるが、そうすると露光部のインプリント用硬化性組成物が十分に硬化せず、転写パターンに倒れなどの欠陥が発生する場合がある。

本発明は、上記課題を解決することを目的とするものであって、光漏れによる過反応の抑制が可能なインプリント用硬化性組成物、硬化物パターンの製造方法、回路基板の製造方法および硬化物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、多官能重合性化合物と、光重合開始剤と、紫外線吸収剤および／または重合禁止剤を特定量で配合することで上記課題を解決していることを見出した。具体的には、下記手段<1>により、好ましくは<2>～<15>により、上記課題は解決された。

【0006】

<1> 下記A～Cを満たすインプリント用硬化性組成物；

A：重合性基当量が150以上の多官能重合性化合物を含む；

B：光重合開始剤を含む；

C：照射光源の極大波長における吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の1/2以上である紫外線吸収剤を不揮発性成分中に0.5～8質量%含むこと、および、重合禁止剤を不揮発性成分中に0.1～5質量%含むことの少なくとも一方を満たす。

<2> さらに、溶剤を含む<1>に記載のインプリント用硬化性組成物。

<3> 上記多官能重合性化合物の重量平均分子量が1,000以上である<1>または<2>に記載のインプリント用硬化性組成物。

<4> 上記紫外線吸収剤がベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤のいずれかを含む<1>～<3>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

<5> 上記紫外線吸収剤の上記光重合開始剤に対する吸光係数の比率が1/2以上3/

10

20

30

40

50

2以下である<1>～<4>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

<6> さらに、離型剤を含む<1>～<5>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

<7> 上記多官能重合性化合物の含有量が全重合性化合物中において50質量%以上である<1>～<6>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

<8> 上記光重合開始剤の含有量が不揮発性成分中0.5～5質量%である<1>～<7>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

<9> シリコン基板上に膜厚80nmで上記インプリント用硬化性組成物を塗布し、酸素濃度3%の雰囲気にて波長365nmの光を露光量10mJ/cm²となるように照射した際の重合性基の反応率が50%以下である<1>～<8>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

10

<10> ステップ・アンド・リピート方式に用いられる、<1>～<9>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物。

<11> <1>～<9>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物を用いて硬化物パターンを製造する方法であって、インプリント法がステップ・アンド・リピート方式で実施される、硬化物パターンの製造方法。

<12> 上記インプリント用硬化性組成物が密着層上に適用される<11>に記載の硬化物パターンの製造方法。

<13> 上記インプリント用硬化性組成物がスピンコート法により基板上に適用される<11>または<12>に記載の硬化物パターンの製造方法。

20

<14> <11>～<13>のいずれか1つに記載の硬化物パターンの製造方法を含む、回路基板の製造方法。

<15> <1>～<10>のいずれか1つに記載のインプリント用硬化性組成物から形成される硬化物。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、光漏れによる過反応の抑制が可能なインプリント用硬化性組成物、硬化物、硬化物パターンの製造方法を提供することができる。特に、ステップ・アンド・リピート方式のナノインプリントプロセスに好適に用いることができるインプリント用硬化性組成物、硬化物、硬化物パターンの製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】ステップ・アンド・リピート方式のナノインプリントプロセスの一例を模式的に断面図で示す工程説明図である。

【図2】ナノインプリントプロセスにおいて露光時の漏れ光による隣接部の硬化が改善された例（実施例）を示す拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

40

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートを表し、「(メタ)アクリル」は、アクリルおよびメタクリルを表し、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルを表す。「(メタ)アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシおよびメタクリロイルオキシを表す。

本明細書において、「インプリント」は、好ましくは、1nm～10mmのサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、およそ10nm～100μmのサイズ(ナノインプリント)のパターン転写をいう。

本明細書における基(原子団)の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置

50

換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「光」には、紫外、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光や、電磁波だけでなく、放射線も含まれる。放射線には、例えばマイクロ波、電子線、極端紫外線（EUV）、X線が含まれる。また248nmエキシマレーザー、193nmエキシマレーザー、172nmエキシマレーザーなどのレーザー光も用いることができる。これらの光は、光学フィルターを通したモノクロ光（単一波長光）を用いてもよいし、複数の波長の異なる光（複合光）でもよい。

本発明における各種測定・実験温度は特に断らない限り23℃とする。

本発明における沸点測定時の気圧は、特に述べない限り、1013.25hPa（1気圧）とする。

本明細書において「工程」とは、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC測定）に従い、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000またはTSKgel Super HZ2000（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、THF（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、検出は特に述べない限り、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

【0010】

本発明のインプリント用硬化性組成物は、下記A～Cを満たすことを特徴とする。

A：重合性基当量が150以上の多官能重合性化合物を含む。

B：光重合開始剤を含む。

C：照射光源の極大波長における吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の1/2以上である紫外線吸収剤を不揮発性成分中に0.5～8質量%含むこと、および、重合禁止剤を不揮発性成分中に0.1～5質量%含むことの少なくとも一方を満たす。

不揮発性成分とは、インプリント用硬化性組成物に含まれる溶剤（23℃で液体であって沸点が250℃以下の化合物）を除いた成分をいう。

このような構成とすることにより、光漏れによる過反応の抑制が可能なインプリント用硬化性組成物を提供可能になる。

これにより、過反応の抑制性が改善された理由は下記のように推定される。この理由について、ステップ・アンド・リピート方式のナノインプリントプロセスを例にとり、図面を参照しながら以下に説明する。

【0011】

まず、ステップ・アンド・リピート方式の一例について説明する。

図1は、ステップ・アンド・リピート方式のナノインプリントプロセスの一例を模式的に断面図で示す工程説明図である。本実施形態では、モールド3を順次基板の面方向にずらして、インプリント（押接・離型による型付け）をしていく。図示した実施形態では、基板1の上にインプリント用硬化性組成物を塗布して配設した層（インプリント用硬化性組成物層）2が形成されている（図1（a））。所定の位置にモールド3を固定し、その位置で押接4aする。次いで、モールド3をインプリント用硬化性組成物層から引き離して離型4bする。すると、モールドの凸部3xに対応した形状でインプリント用硬化性組成物層に型付けされたパターン（凹部）5aが形成される（図1（b））。なお、図示していないが、本実施形態ではモールドの押圧4aの後に露光を行う。モールドは石英などの透光性の材料を用いており、モールドを介して型付けされたインプリント用硬化性組成物に光を照射する。インプリント用硬化性組成物は光硬化性にされており、露光により硬化する。次いで、モールド3を基板に対して面方向に元の場所3aから所定量だけずらし

、上記と同様に押接 4 a・露光・離型 4 bを行い、インプリント用硬化性組成物層に凹部 5 bを形成する（図 1（c））。さらに、モールドを移動（3 bから 3）し、同様に行う。この操作を繰り返して、所望のパターンを基板上に広く形成したインプリント層 2 aを形成することができる。

【0012】

図 2 は、ナノインプリントプロセスにおいて露光時の漏れ光による隣接部の硬化を模式的に示す断面図である。図 1 に対して拡大して示した断面図である。上述のように本実施形態のナノインプリントプロセスにおいては、モールド 3 の押接の後、モールドを介してインプリント用硬化性組成物層の露光を行う。図 2 で説明すると、光源 7 から光 6 を照射する。この光 6 がモールド 3 を透過しモールド直下のインプリント用硬化性組成物に到達し、その型付けされた部分を硬化する（型付け硬化部 2 f）。このとき、モールドの隣接部 2 nにおけるインプリント用硬化性組成物 2 の硬化を防ぐために、シャッター 9 が設置される。しかしながら、光 6 は通常拡散性を有するため完全に遮断することは難しく、隣接部 2 nのインプリント用硬化性組成物においても硬化が進んでしまう。これに関する対応として露光量を低下させることが挙げられるが、そうすると露光部のインプリント用硬化性組成物が十分に硬化せず、やはり十分なパターンニングができないこととなる。

【0013】

本発明の好ましい実施形態によれば、インプリント用硬化性組成物の成分組成において、漏れ光による隣接部の過度な反応の進行を抑制する配合がとられているため、隣接部 2 nが硬化しにくくなる。

【0014】

すなわち、本発明では、重合性基当量が大きい重合性化合物を用い、かつ、紫外線吸収剤および重合禁止剤の少なくとも一方を配合することにより、露光部の周辺部の硬化を効果的に抑制でき、かつ、露光部については、十分に硬化する反応率が高い組成物とすることができる。

なお、上記図 1 および図 2 の例では、好ましい形態により本発明の作用を説明したが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。例えば、従来のナノインプリントプロセスにおいても、モールド加工の後に隣接部に所望の加工を施すことがある。そのような場合に、本発明の好ましい実施形態に隣接部の広範かつ過度な硬化を防ぐことができ、良好なインプリント層の加工処理に資するものである。

【0015】

＜多官能重合性化合物＞

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は、重合性基当量が 150 以上の多官能重合性化合物を含む。このような化合物を用いることにより、硬化を進行しにくくすることができる。重合性基当量は、160 以上であることが好ましく、190 以上であることがより好ましく、240 以上であることがさらに好ましい。また、2,500 以下であることが好ましく、1,800 以下であることがより好ましく、1,000 以下であることがさらに好ましい。重合性基当量は下記の数式 1 で算出される。

（重合性基当量）＝（重合性化合物の平均分子量）／

（多官能重合性化合物中の重合性基数）・・・数式 1

重合性基当量が低すぎるとインプリント用硬化性組成物中の重合性基密度が非常に高くなるため反応確率が上昇し、低露光量照射時の反応を抑制することが困難となる。また高すぎると硬化物パターンの架橋密度が著しく低下し、転写パターンの解像性が悪化する。

【0016】

多官能重合性化合物中の重合性基の数は、例えば、一分子中、2～20 個とすることができ、2～15 個が好ましく、2～12 個がより好ましく、2～7 個であってもよく、さらには、2 または 3 個であってもよい。

【0017】

上記多官能重合性化合物の種類は、本発明の趣旨を逸脱しない限り特に定めるものではない。

上記多官能重合性化合物の分子量は、300以上が好ましく、400以上がより好ましく、500以上がさらに好ましく、1000以上が一層好ましい。分子量の上限は特に定めるものではないが、例えば10,000以下が好ましく、5,000以下がより好ましく、3,000以下がさらに好ましい。分子量を上記下限値以上とすることで、揮発性をより効果的に抑制でき、また塗布膜を維持するための良好な粘性も確保できるため、塗布膜の安定性が向上し好ましい。分子量を上記上限値以下とすることで、パターン充填に必要な粘度を確保しやすくなり好ましい。

多官能重合性化合物の分子量は、適宜適切な測定方法により測定すればよいが、分子量が1000未満のものはマスマススペクトロメトリーにより同定し、1000以上のものはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量を採用するものとする。GPCの測定条件は上記のとおりであるが、キャリアに溶解しない化合物の場合は適宜溶解するキャリアを選定することとする。詳細な測定手順等はJIS K 7252-1～5:2016（サイズ排除クロマトグラフィー：SEC）に準拠する。

【0018】

多官能重合性化合物の23℃における粘度は、120 mPa・s以上であることが好ましく、150 mPa・s以上であることがより好ましい。上記粘度の上限値は、2000 mPa・s以下であることが好ましく、1500 mPa・s以下であることがより好ましく、1200 mPa・s以下であることがさらに好ましい。

【0019】

上記多官能重合性化合物が有する重合性基の種類は特に定めるものではないが、エチレン性不飽和基、エポキシ基等が例示され、エチレン性不飽和基が好ましい。エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基等を有する基が例示され、（メタ）アクリロイル基を有する基がより好ましく、アクリロイル基を有する基がさらに好ましい。（メタ）アクリロイル基を有する基は、（メタ）アクリロイルオキシ基であることが好ましい。上記の例示の重合性基の例を本明細書では重合性基Eと称する。

【0020】

インプリント用硬化性組成物は、エッチングレジストをとして用いる場合等を考慮すると、上記多官能重合性化合物が環構造（特に芳香族環構造）やケイ素原子（Si）を含むことが好ましい。

環構造としては、芳香族環、芳香族複素環、脂環が挙げられる。

芳香族環としては、炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10がさらに好ましい。芳香族環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環、フルオレン環、ベンゾシクロオクテン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、インデン環、インダン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、テトラヒドロナフタレン環（以下、この芳香族環の例を芳香族環aCyと呼ぶ）などが挙げられる。なかでも、ベンゼン環またはナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。芳香族環は複数が連結した構造を取っていてもよく、例えば、ビフェニル環、ビスフェニル環が挙げられる。

芳香族複素環としては、炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～5がさらに好ましい。その具体例としては、チオフエン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、イソインドール環、インドール環、インダゾール環、プリン環、キノリジン環、イソキノリン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環など（以上の例示を環hCyと称する）が挙げられる。

脂環としては炭素数3以上が好ましく、4以上がより好ましく、6以上がさらに好ましい。また、炭素数22以下が好ましく、18以下がより好ましく、6以下がさらに好ま

10

20

30

40

50

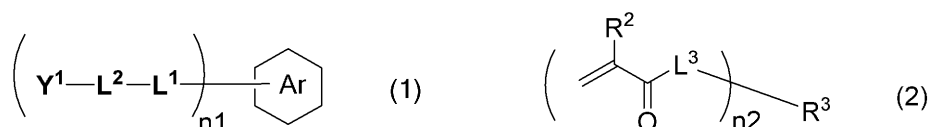
く、5以下が一層好ましい。その具体例としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンテン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ジシクロペンタジエン環、スピロデカン環、スピロノナン環、テトラヒドロジシクロペンタジエン環、オクタヒドロナフタレン環、デカヒドロナフタレン環、ヘキサヒドロインダン環、ボルナン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、アダマンタン環など（以上の例示を環 f C y と称する）が挙げられる。環 a C y、h C y、f C y を総称して環 C z と呼ぶ。

【0021】

多官能重合性化合物は下記式（1）または（2）で表される化合物であることが好ましい。

10

【化1】



【0022】

式（1）中、Ar は芳香族環（炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい）もしくは芳香族環が複数連結した構造、芳香族複素環（炭素数 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～5 がさらに好ましい）、芳香族環と芳香族複素環が連結した構造、もしくは芳香族複素環が複数連結した構造、または、脂環（炭素数 3 以上が好ましく、4 以上がより好ましく、6 以上がさらに好ましい。また、炭素数 22 以下が好ましく、18 以下がより好ましく、6 以下がさらに好ましく、5 以下が一層好ましい。）、脂環と芳香族環とが連結した構造、脂環と芳香族複素環とが連結した構造、もしくは脂環が複数連結した構造である。各環の連結においては後記連結基 L が介在していてもよい。芳香族環として具体的には、上記芳香族環 a C y の例が挙げられる。芳香族複素環の例としては上記 h C y の例が挙げられる。脂環の例としては上記 f C y の例が挙げられる。Ar は、本発明の効果を奏する範囲で下記の置換基 T を有していてもよい。置換基 T は連結基 L を介してまたは介さずに互いに結合して環を形成していてもよい。また、Ar または置換基 T が連結基 L¹、L² と連結基 L を介してまたは介さずに結合して環を形成していてもよい。連結基 L¹、L² は後記連結基 L の例が挙げられる。なかでも、L¹ および L² はそれぞれ独立にアルキレン基（炭素数 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 がさらに好ましい）、アルケニレン基、ヘテロ連結基 h L（—O—、—S—、—SO₂—、—CO—、—NR^N—から選ばれる連結基）、またはそれらの組合せが好ましい。なかでも、L¹ がヘテロ連結基 h L であり（好ましくは—O—）、L² が（ポリ）アルキレンオキシ基（アルキレン基の炭素数は 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 がさらに好ましい；繰り返し数は 1～20 が好ましく、1～16 がより好ましく、1～12 がさらに好ましい）であることが好ましい。アルキレンオキシ基中のアルキレン基は置換基 T を有していてもよく、例えば、ヒドロキシル基を有するものも好ましい態様として挙げられる。Y¹ は重合性基であり、上記重合性基 E の例が挙げられ、なかでも（メタ）アクリロイル基が好ましい。n₁ は 2～6 の整数を表し、2～4 の整数が好ましく、2、3 がより好ましい。なお、本明細書において（ポリ）アルキレンオキシ基とはアルキレンオキシ基とポリアルキレンオキシ基の総称である。

20

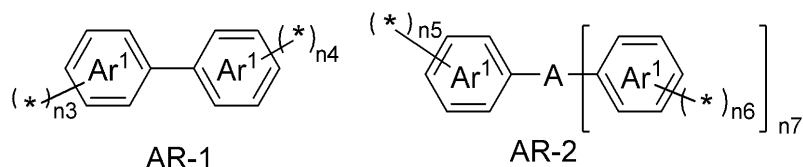
30

40

【0023】

芳香族環、芳香族複素環、および／または脂環が複数連結した構造としては、下記式 A R-1 または A R-2 が挙げられる。

【化 2】



式中、 Ar^1 は芳香族環、芳香族複素環、または脂環であり、その好ましい例としては、芳香族環 aCy 、芳香族複素環 hCy 、脂環 fCy が挙げられる。 A は $1 + n_7$ 個の連結基である。 n_7 は $1 \sim 5$ の整数であり、 $1 \sim 4$ の整数であることが好ましく、 $1 \sim 3$ の整数であることがより好ましく、 1 または 2 であることがさらに好ましい。2 個の連結基としては連結基 L の例が挙げられ、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、ハロゲン原子（特にフッ素原子）で置換されてもよい $-C(CH_3)_2-$ 、および 9 位で置換したフルオレン基を有するアルキレン基（好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基）であることが好ましい。3 個以上の連結基としては、アルカン構造の基（炭素数 $1 \sim 12$ が好ましく、 $1 \sim 6$ がより好ましく、 $1 \sim 3$ がさらに好ましい）、アルケン構造の基（炭素数 $3 \sim 12$ が好ましく、 $3 \sim 6$ がより好ましい）、アルキン構造の基（炭素数 $3 \sim 12$ が好ましく、 $3 \sim 6$ がより好ましく）が挙げられる。 Ar^1 で表される芳香族環や A で表される連結基は置換基 T を有していてもよい。置換基 T は複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基 L を介してまたは介さずに式中の環 Ar^1 と結合して環を形成していてもよい。また、置換基 T は、連結基 A や上記連結基 L^1 、 L^2 と連結基 L を介してまたは介さずに結合して環を形成していてもよい。 $*$ は L^1 との結合位置を表す。 $n_3 \sim n_6$ はそれぞれ独立に $1 \sim 3$ の整数であり、 1 または 2 が好ましく、 1 がより好ましい。ただし、 $n_5 + n_6 \times n_7$ が n_1 の最大値である 6 を超えることはない。

【0024】

式 (2) 中、 R^2 は水素原子またはメチル基である。 L^3 は連結基 L であり、なかでもヘテロ連結基 hL （特に酸素原子）が好ましい。 n_2 は $2 \sim 6$ の整数であり、 $2 \sim 4$ の整数が好ましく、 2 または 3 がより好ましい。 R^3 は n_2 個の基であり、直鎖もしくは分岐のアルカン構造の基（炭素数 $1 \sim 30$ が好ましく、 $2 \sim 20$ がより好ましく、 $2 \sim 15$ がさらに好ましい）、直鎖もしくは分岐のアルケン構造の基（炭素数 $2 \sim 30$ が好ましく、 $2 \sim 20$ がより好ましく、 $2 \sim 15$ がさらに好ましい）、直鎖もしくは分岐のアルキン構造の基（炭素数 $2 \sim 30$ が好ましく、 $2 \sim 20$ がより好ましく、 $2 \sim 15$ がさらに好ましい）が好ましい。 R^3 は、ヘテロ連結基 hL （例えば酸素原子）を、末端にもしくは中間に有していてもよい。ヘテロ連結基 hL の数は、炭素原子 $1 \sim 6$ 個に対し 1 個の割合であることが好ましい。 R^3 は置換基 T を有していてもよい。置換基 T は複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基 L を介してまたは介さずに式中の R^3 と結合して環を形成していてもよい。

【0025】

連結基 L は、直鎖もしくは分岐のアルキレン基（炭素数 $1 \sim 24$ が好ましく、 $1 \sim 12$ がより好ましく、 $1 \sim 6$ がさらに好ましい）、直鎖もしくは分岐のアルケニレン基（炭素数 $2 \sim 12$ が好ましく、 $2 \sim 6$ がより好ましく、 $2 \sim 3$ がさらに好ましい）、直鎖もしくは分岐のアルキニレン基（炭素数 $2 \sim 12$ が好ましく、 $2 \sim 6$ がより好ましく、 $2 \sim 3$ がさらに好ましい）、アリーレン基（炭素数 $6 \sim 22$ が好ましく、 $6 \sim 18$ がより好ましく、 $6 \sim 10$ がさらに好ましい）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^N-$ 、およびそれらの組み合わせに係る連結基が挙げられる。 R^N は水素原子またはアルキル基（炭素数 $1 \sim 12$ が好ましく、 $1 \sim 6$ がより好ましく、 $1 \sim 3$ がさらに好ましく、メチル基が一層好ましい）を表す。アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は下記置換基 T を有していてもよい。例えば、アルキレン基がフッ素原子を有するフッ化アルキレン基になっていてもよい。連結基 L に含まれる原子数は $1 \sim 24$ が好ましく、 $1 \sim 12$ がより好ましく、 $1 \sim 6$ がさらに好ましい。

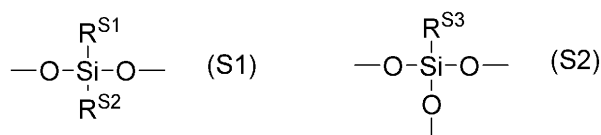
【0026】

置換基Tとしては、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましい）、シクロアルキル基（炭素数3～24が好ましく、3～12がより好ましく、3～6がさらに好ましい）、アラルキル基（炭素数7～21が好ましく、7～15がより好ましく、7～11がさらに好ましい）、アルケニル基（炭素数2～24が好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましい）、シクロアルケニル基（炭素数3～24が好ましく、3～12がより好ましく、3～6がさらに好ましい）、ヒドロキシル基、アミノ基（炭素数0～24が好ましく、0～12がより好ましく、0～6がさらに好ましい）、チオール基、カルボキシル基、アリアル基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10がさらに好ましい）、アシル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3がさらに好ましい）、アシルオキシ基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3がさらに好ましい）、アリーロイル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11がさらに好ましい）、アリーロイルオキシ基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11がさらに好ましい）、カルバモイル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい）、スルファモイル基（炭素数0～12が好ましく、0～6がより好ましく、0～3がさらに好ましい）、スルホ基、アルキルスルホニル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい）、アリールスルホニル基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10がさらに好ましい）、ヘテロ環基（炭素数1～12が好ましく、1～8がより好ましく、2～5がさらに好ましい、5員環または6員環を含むことが好ましい）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、オキソ基（=O）、イミノ基（=NR^N）、アルキリデン基（=C(R^N)₂）などが挙げられる。R^Nは、上記と同義である。各置換基に含まれるアルキル部位およびアルケニル部位は直鎖でも分岐でもよく、鎖状でも環状でもよい。上記置換基Tが置換基を取りうる基である場合にはさらに置換基Tを有してもよい。例えば、アルキル基はハロゲン化アルキル基となってもよいし、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、アミノアルキル基やカルボキシアルキル基になってもよい。置換基がカルボキシル基やアミノ基などの塩を形成しうる基の場合、その基が塩を形成していてもよい。

【0027】

多官能重合性化合物は下記式（S1）で表されるシロキサン構造および式（S2）で表されるシロキサン構造の少なくとも1種を有するシリコン化合物であることが好ましい。

【化3】

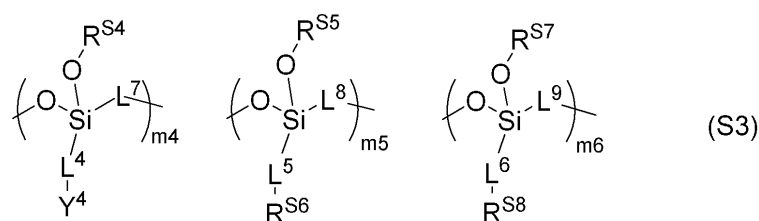


R^{S1}～R^{S3}は水素原子または1価の置換基であり、置換基であることが好ましい。置換基としては、置換基Tの例が挙げられ、なかでも環状または鎖状（直鎖もしくは分岐）のアルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい）または重合性基を含む基が好ましい。ただし、上記シリコン化合物は重合性基を2つ以上有しており、なかでも上記重合性基Eを2つ以上有していることが好ましい。分子内に含まれる重合性基の数は、本発明の重合性基当量の要件を満たせば特に限定されないが、2～20が好ましく、2～15がより好ましく、2～12がさらに好ましい。

【0028】

上記シリコン化合物は下記式（S3）の化合物であることが好ましい。

【化 4】



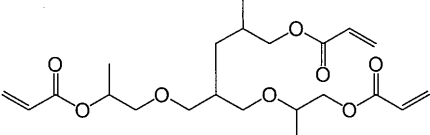
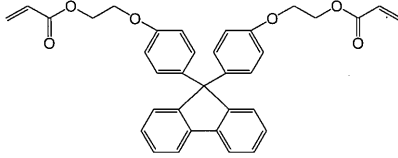
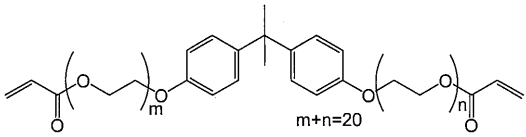
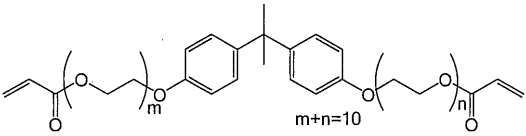
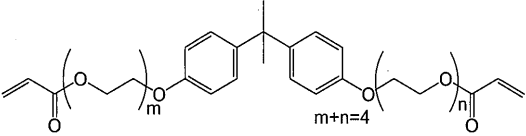
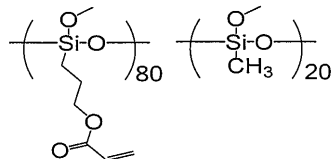
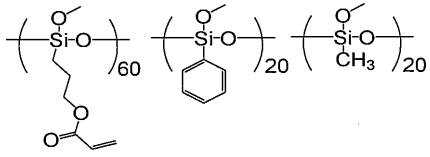
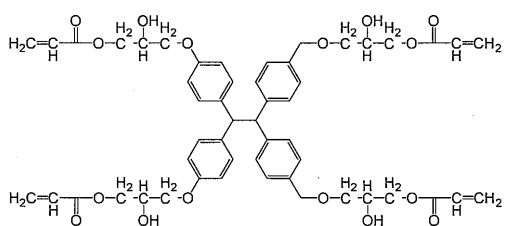
【0029】

$\text{R}^{\text{S}4}$ 、 $\text{R}^{\text{S}5}$ 、 $\text{R}^{\text{S}7}$ は水素原子またはアルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい）を表す。 L^4 は、連結基を表し、連結基Lの例が好ましく、アルキレン基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい）がより好ましい。 Y^4 は重合性基であり、重合性基Eの例が好ましく、中でも（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましい。 $\text{L}^5 \sim \text{L}^9$ はそれぞれ独立に、酸素原子または単結合である。 $\text{R}^{\text{S}6}$ は環構造を有する基であり、芳香族環aCy、芳香族複素環hCy、脂環fCyの例が好ましく、芳香族環aCyの例がより好ましい。 $\text{R}^{\text{S}8}$ は直鎖もしくは分岐のアルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい）、直鎖もしくは分岐のアルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3がさらに好ましい）、直鎖もしくは分岐のアルキニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3がさらに好ましい）であり、中でもアルキル基が好ましい。 $m4$ 、 $m5$ 、 $m6$ は合計が100部となる質量比率である。 $m4$ は20～95質量部が好ましく、30～90質量部がより好ましい。 $m5$ は0～40質量部が好ましく、0～30質量部がより好ましい。 $m6$ は5～50質量部が好ましく、10～40質量部がより好ましい。 L^4 、 $\text{R}^{\text{S}4} \sim \text{R}^{\text{S}8}$ は置換基Tを有していてもよい。置換基Tは複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基Lを介してまたは介さずに式中の L^4 、 $\text{R}^{\text{S}4} \sim \text{R}^{\text{S}8}$ と結合して環を形成していてもよい。

【0030】

多官能重合性化合物の具体例としては、後述する実施例で用いている化合物や下記の化合物が挙げられるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

【表 1】

化合物	分子量	重合性 基数	重合性 基当量	商品名
	480	3	160	ダイセルオルネクス社 Ebecryl OTA480
UV硬化型シリコンアクリルポリマー	8450	25	338	大成ファインケミカル株 式会社 8SS
	544	2	272	大阪ガスケミカル株式会 社 OGSOL EA-0200
	1216	2	608	新中村化学 NKエステル A-BPE-20
	776	2	388	新中村化学 NKエステル A-BPE-10
	512	2	256	NK エステル A-BPE-4
	1190	6	198	
	2300	12	192	
	938	4	235	

シリコン化合物に付した（ ）の右下の数値は合計を100部としたときのモル比を表す。

分子量は、高分子の場合は、重量平均分子量とする。

10

20

30

40

50

【0031】

多官能重合性化合物としては、特開2014-170949号公報の段落0025～0035、特開2013-189537号公報の段落0019～0028に記載の化合物が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。これらの例示化合物のうち上述のAの条件を満たすものを適宜、本発明のインプリント用硬化性組成物に適用することができる。

【0032】

インプリント用硬化性組成物中の上記多官能重合性化合物の含有量は、全重合性化合物中において、50質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。上記下限値以上含有することで、イン
10 プリント用硬化性組成物の塗布膜に十分な膜安定性を付与することが可能となり好ましい。また、インプリント用硬化性組成物が適度な重合性基密度を有することとなり、より効果的に、パターン解像性を維持しつつ、低露光量時の反応性を抑制することが可能となる。上限値は特に限定されないが、100質量%であってもよい。

多官能重合性化合物はインプリント用硬化性組成物の不揮発性成分中、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが一層好ましい。上限としては、99.99質量%以下が实际的である。

多官能重合性化合物は1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となることが好ましい。
20

【0033】

<光重合開始剤>

光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤が好ましく、ラジカル重合開始剤がより好ましい。

光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジ
30 ド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開2016-027357号公報の段落0165～0182の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

アシルホスフィン化合物としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルルージフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるIRGACURE-819やIRGACURE-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0034】

重合開始剤の波長313nmにおける吸光係数は、10, 000mL/g・cm以上であることが好ましく、12, 000mL/g・cm以上であることがより好ましく、15, 000mL/g・cm以上であることがさらに好ましい。重合開始剤の波長313nm
40 における吸光係数は、特に定めるものではないが、例えば、50, 000mL/g・cm以下であることが好ましい。

重合開始剤の波長365nmにおける吸光係数は、100mL/g・cm以上であることが好ましく、1, 000mL/g・cm以上であることがより好ましく、2, 000mL/g・cm以上であることがさらに好ましい。重合開始剤の波長365nmにおける吸光係数は、特に定めるものではないが、例えば、30, 000mL/g・cm以下であることが好ましい。

2種以上の重合開始剤を含む場合は、配合した重合開始剤の全質量に対して上記範囲を満たす重合開始剤が50質量%以上を占めることが好ましい。

【0035】

10

20

30

40

50

光重合開始剤の含有量は、インプリント用硬化性組成物の不揮発性成分において、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、4質量%以下であることにさらに好ましい。また、0.2質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましい。含有量が多すぎると低照射量での露光時も過剰な量の反応性物質が発生してしまい、反応性を制御することが困難となることがある。また、少なすぎると重合性化合物を反応させるための十分な反応性物質を発生させることが困難となり、解像性の悪化を招くことがある。光重合開始剤は1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

【0036】

10

<紫外線吸収剤・重合禁止剤>

本発明のインプリント用硬化性組成物は、所定の紫外線吸収剤および重合禁止剤の少なくとも1種を含む。紫外線吸収剤を配合することにより、光を照射していない周辺部位による、光の吸収を効果的に抑制できる。重合禁止剤を0.1質量部以上配合することにより、重合性化合物の硬化を進行しにくくすることができる。

【0037】

<<紫外線吸収剤>>

本発明で用いる紫外線吸収剤は、光重合開始剤の感光波長領域に存在する照射光（インプリント用硬化性組成物に照射される光）の極大波長での吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の1/2以上である。ただし、光重合開始剤の感光波長領域に極大波長が3つ以上存在する場合には、相対強度が上位2つ目の極大波長にて上記条件が満たされればよい。例えば、紫外線硬化時に使用される一般的な光源である高圧水銀灯の場合、300nm～400nm（一般的な光重合開始剤の感光波長領域）に存在する4つの極大波長（305nm、313nm、340nm、365nm）のうち、相対強度の高い365nm、313nmで上記条件を満たせばよい。

20

【0038】

紫外線吸収剤の波長313nmにおける吸光係数は、5,000mL/g・cm以上であることが好ましく、6,500mL/g・cm以上であることがより好ましく、8,000mL/g・cm以上であることがさらに好ましい。紫外線吸収剤の波長313nmにおける吸光係数は、また、50,000mL/g・cm以下であることが好ましく、40,000mL/g・cm以下であることがより好ましい。

30

紫外線吸収剤の波長365nmにおける吸光係数は、1,000mL/g・cm以上であることが好ましく、5,000mL/g・cm以上であることがより好ましい。紫外線吸収剤の波長365nmにおける吸光係数は、また、60,000mL/g・cm以下であることが好ましい。

2種以上の紫外線吸収剤を含む場合は、配合した紫外線吸収剤の全質量に対して上記範囲を満たす紫外線吸収剤が50質量%以上を占めることが好ましい。

【0039】

紫外線吸収剤は露光の際に発生する漏れ光（フレア光）を吸収することで光重合開始剤に反応光が届くことを抑制し、インプリント用硬化性組成物の低露光量での反応性を抑制する役割を担う。

40

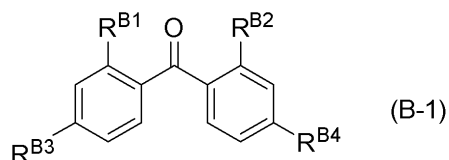
紫外線吸収剤の種類としては、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、シアンアクリレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系が挙げられる。このうち、重合性化合物との相溶性、吸収波長の観点から特にベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアンアクリレート系が好ましい。

紫外線吸収剤は、炭素数4以上（好ましくは6～24、より好ましくは6～14）の炭化水素鎖を有することがより好ましい。炭化水素鎖としては、アルキル鎖、アルキレン鎖、フルオロアルキル鎖が好ましい。本発明では、特に、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤において炭化水素鎖を有するものが好ましい。

【0040】

50

【化 5】



R^{B1} および R^{B2} はそれぞれ独立に水素原子またはヒドロキシル基であることが好ましい。 R^{B3} および R^{B4} はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、またはアルコキシ基（炭素数 1～24 が好ましく、1～16 がより好ましく、1～10 がさらに好ましい）、アリールオキシ基（炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい）、アラルキルオキシ基（炭素数 7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～11 がさらに好ましい）、脂環構造の基（炭素数 3～24 が好ましく、3～12 がより好ましく、3～6 がさらに好ましい）であることが好ましい。式中のベンゼン環および R^{B3} 、 R^{B4} は置換基 T を有していてもよい。置換基 T は複数あるとき互いに結合して、あるいは連結基 L を介してまたは介さずに式中のベンゼン環および R^{B3} 、 R^{B4} と結合して環を形成していてもよい。 R^{B3} 、 R^{B4} は少なくともいずれか一方が、炭素数 4 以上の炭化水素鎖を有する基であることが好ましい。

【0041】

紫外線吸収剤の吸収ピーク波長は一般的な光重合開始剤の感光波長域内に有することが好ましく、例えば 250～440 nm であることが好ましく、280～400 nm であることがより好ましい。

紫外線吸収剤の含有量は、インプリント用硬化性組成物の不揮発性成分において 0.5～8 質量%であり、0.7～7 質量%であることが好ましく、1.0～5 質量%であることがより好ましい。含有量が少なすぎると光重合開始剤の反応性を抑制することが困難となることがある。また、逆に多すぎると転写パターンの倒れを招くなどインプリント用硬化性組成物としての性能に悪影響を及ぼすことがある。紫外線吸収剤は 1 種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

紫外線吸収剤は、インプリント用硬化性組成物で膜形成した際に表面偏析性を有することが好ましい。表面に偏析することで漏れ光の膜中への透過を効果的に抑制することが可能となる。そのため、紫外線吸収剤は疎水性置換基 H p を有することが好ましい。具体的には [2-hydroxy-4-(octyloxy)phenyl](phenyl)methanone などが挙げられる。

紫外線吸収剤の具体例としては、アデカスタブ LA-24, LA-36, LA-46, LA-F70（商品名：株式会社 ADEKA 製）、Sumisorb 130, Sumisorb 200, Sumisorb 300, Sumisorb 400（商品名：住化ケムテックス株式会社製）、Uvinul 3030, 3035, 3039, 3049, 3050（商品名：BASF 社製）などが挙げられる。

【0042】

本発明において適用される紫外線吸収剤は、照射光源の極大波長における吸光係数が光重合開始剤の吸光係数の $1/2$ 以上である。上記吸光係数の比率は、 $1/2$ 以上であることが好ましく、 $4/5$ 以上であることがより好ましい。上限としては、8 以下であることが好ましく、5 以下であることがより好ましく、 $3/2$ 以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、硬化時の反応性を低下させることなく、低照射量時の反応性を効果的に抑制することができる。照射光源の極大波長は特に限定されないが、ナノインプリントプロセスの通常の露光光源を考慮すると、波長 250～500 nm であることが典型的であり、280～450 nm であることがより典型的であり、300～400 nm であることがさらに典型的である。このような範囲とすることにより、一般的な光重合開始剤を効果的に機能させることができる。

なお、化合物の吸光係数は後記実施例に記載の方法で測定した値をいうものとする。

【0043】

<<重合禁止剤>>

重合禁止剤は光重合開始剤から発生するラジカル等の反応性物質をクエンチする（失活させる）機能を有し、インプリント用硬化性組成物の低露光量での反応性を抑制する役割を担う。重合禁止剤の含有量は0.1～5質量%であり、0.5～3質量%であることが好ましい。この含有量が少なすぎると光重合開始剤の反応性を抑制することが困難となることがある。また、逆に多すぎると転写パターンの倒れを招くなどインプリント用硬化性組成物としての性能に悪影響を及ぼすことがある。

紫外線吸収剤と重合禁止剤との配合比率は適宜調節すればよいが、紫外線吸収剤100質量部に対して、重合禁止剤が5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましい。上限値としては、1000質量部以下であることが好ましく、800質量部以下であることがより好ましく、500質量部以下であることがさらに好ましい。このような構成とすることにより、低露光量での反応の抑制がより効果的に発揮される。

10

光重合開始剤と重合禁止剤の配合比率は特に限定されないが、より効果的に本発明の効果を奏する観点から、光重合開始剤100質量部に対して、重合禁止剤10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましい。上限としては、100質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましい。このような構成とすることにより、低露光量での反応の抑制がより効果的に発揮される。

20

重合禁止剤は1種を用いても複数のものを用いてもよい。複数のものを用いる場合はその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

重合禁止剤の具体例としては、Q-1300、Q-1301、TBHQ（商品名：和光純薬工業株式会社製）、キノパワーシリーズ（商品名：川崎化成工業株式会社製）、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド、フリーラジカル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド、フリーラジカル、p-ベンゾキノンなどが挙げられる。

【0044】

インプリント用硬化性組成物は、紫外線吸収剤と重合禁止剤の合計量が、不揮発性成分の合計量の1～8質量%であることが好ましく、2～5質量%であることがより好ましい。

30

【0045】

<溶剤>

上記インプリント用硬化性組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤とは、23℃において液体であって沸点が250℃以下の化合物をいう。溶剤を含む場合、その含有量は例えば1.0～99.5質量%が好ましく、10.0～99.0質量%がより好ましく、30.0～98.0質量%がさらに好ましい。溶剤は、1種のみ含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

上記溶剤のうち、最も含有量の多い成分の沸点が200℃以下であることが好ましく、160℃以下であることがより好ましい。溶剤の沸点を上記の温度以下とすることにより、バイクの実施によりインプリント用硬化性組成物中の溶剤を除去することが可能となる。溶剤の沸点の下限値は特に限定されないが、60℃以上が实际的であり、80℃以上、さらには100℃以上であってもよい。

40

上記溶剤は、有機溶剤が好ましい。溶剤は、好ましくは、エステル基、カルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基およびエーテル基のいずれか1つ以上を有する溶剤である。

溶剤の具体例としては、アルコキシアルコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、

50

およびアルキレンカーボネートが選択される。

アルコキシアルコールとしては、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール（例えば、1-メトキシ-2-プロパノール）、エトキシプロパノール（例えば、1-エトキシ-2-プロパノール）、プロポキシプロパノール（例えば、1-プロポキシ-2-プロパノール）、メトキシブタノール（例えば、1-メトキシ-2-ブタノール、1-メトキシ-3-ブタノール）、エトキシブタノール（例えば、1-エトキシ-2-ブタノール、1-エトキシ-3-ブタノール）、メチルペンタノール（例えば、4-メチル-2-ペンタノール）などが挙げられる。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、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プロピオネート、および、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることが特に好ましい。

10

また、プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルまたはプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、または乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、または酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP）、または、3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP）が好ましい。

20

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトンまたはメチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロンまたはシクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

30

上記成分の他、炭素数が7以上（7~14が好ましく、7~12がより好ましく、7~10がさらに好ましい）、かつ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミルを用いることが特に好ましい。

また、引火点（以下、f pともいう）が30℃以上であるものを用いることも好ましい。このような成分（M2）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（f p：47℃）、乳酸エチル（f p：53℃）、3-エトキシプロピオン酸エチル（f p：49℃）、メチルアミルケトン（f p：42℃）、シクロヘキサノン（f p：44℃）、酢酸ペンチル（f p：45℃）、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル（f p：45℃）、 γ -ブチロラクトン（f p：101℃）またはプロピレンカーボネート（f p：132℃）が好ましい。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチルまたはシクロヘキサノンがさらに好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテルまたは乳酸エチルが特に好ましい。なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社またはシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

40

より好ましい溶剤としては、水、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エトキシエチルプロピオネート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、

50

γ-ブチロラクトン、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、乳酸エチルおよび4-メチル-2-ペンタノールからなる群から選択される少なくとも1種であり、PGMEAおよびPGMEからなる群から選択される少なくとも1種がさらに好ましい。

【0046】

<離型剤>

本発明に用いる離型剤は、その種類は本発明の趣旨を逸脱しない限り特に定めるものではないが、好ましくは、モールドとの界面に偏析し、モールドとの離型を促進する機能を有する添加剤を意味する。具体的には、界面活性剤および、末端に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するか、または、ヒドロキシル基がエーテル化されたポリアルキレングリ

10

コール構造を有し、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しない非重合性化合物（以下、「離型性を有する非重合性化合物」ということがある）が挙げられる。ここでの実質的とは、例えば、シリコン原子の含有量が1質量%以下のことをいう。

【0047】

<<界面活性剤>>

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

20

ノニオン性界面活性剤とは、少なくとも一つの疎水部と少なくとも一つのノニオン性親水部を有する化合物である。疎水部と親水部は、それぞれ、分子の末端にあっても、内部にあってもよい。疎水部は、炭化水素基、含フッ素基、含Si基から選択される疎水基で構成され、疎水部の炭素数は、1~25が好ましく、2~15がより好ましく、4~10がさらに好ましく、5~8が一層好ましい。ノニオン性親水部は、アルコール性ヒドロキシル基、フェノール性ヒドロキシル基、エーテル基（好ましくはポリオキシアルキレン基、環状エーテル基）、アミド基、イミド基、ウレイド基、ウレタン基、シアノ基、スルホンアミド基、ラクトン基、ラクタム基、シクロカーボネート基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基を有することが好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、炭化水素系、フッ素系、Si系、またはフッ素およびSi系のいずれかのノニオン性界面活性剤であ

30

ってもよいが、フッ素系またはSi系がより好ましく、フッ素系がさらに好ましい。ここで、「フッ素およびSi系界面活性剤」とは、フッ素系界面活性剤およびSi系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

フッ素系ノニオン性界面活性剤の市販品としては、3M社製フロラードFC-4430、FC-4431、旭硝子（株）製サーフロンS-241、S-242、S-243、三菱マテリアル電子化成（株）製エフトップEF-PN31M-03、EF-PN31M-04、EF-PN31M-05、EF-PN31M-06、MF-100、OMNOVA Solutions社製Polyfox PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520、（株）ネオス製フタージェント250、251、222F、212M DFX-18、ダイキン工業（株）製ユニダインDS-401、DS-403、DS-406、DS-451、DSN-403N、DIC（株）製メガファックF-430、F-444、F-477、F-553、F-556、F-557、F-559、F-562、F-565、F-567、F-569、R-40、DuPont社製Capstone FS-3100、Zonyl FSO-100が挙げられる。

40

本発明のインプリント用硬化性組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、溶剤を除く全組成物中、0.1~10質量%が好ましく、0.2~5質量%がより好ましく、0.5~5質量%がさらに好ましい。インプリント用硬化性組成物は、界面活性剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0048】

50

<<離型性を有する非重合性化合物>>

インプリント用硬化性組成物は、末端に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するか、または、ヒドロキシル基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有し、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しない非重合性化合物（本明細書において、「離型性を有する非重合性化合物」ということがある）を含んでいてもよい。ここで、非重合性化合物とは、重合性基を持たない化合物をいう。また、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しないとは、例えば、フッ素原子およびシリコン原子の合計含有率が1質量%以下であることを表し、フッ素原子およびシリコン原子を全く有していないことが好ましい。フッ素原子およびシリコン原子を有さないことにより、重合性化合物との相溶性が向上し、特に溶剤を実質的に含有しないインプリント用硬化性組成物において、塗布均一性、インプリント時のパターン形成性、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが良好となる。

10

離型性を有する非重合性化合物が有するポリアルキレン構造としては、炭素数1～6のアルキレン基を含むポリアルキレングリコール構造が好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、ポリブチレングリコール構造、またはこれらの混合構造がより好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、またはこれらの混合構造がさらに好ましく、ポリプロピレングリコール構造が一層好ましい。

さらに、非重合性化合物は、末端の置換基を除き実質的にポリアルキレングリコール構造のみで構成されていてもよい。ここで実質的にとは、ポリアルキレングリコール構造以外の構成要素が全体の5質量%以下であることをいい、好ましくは1質量%以下であることをいう。特に、離型性を有する非重合性化合物として、実質的にポリプロピレングリコール構造のみからなる化合物を含むことが特に好ましい。

20

ポリアルキレングリコール構造としてはアルキレングリコール構成単位を3～100個有していることが好ましく、4～50個有していることがより好ましく、5～30個有していることがさらに好ましく、6～20個有していることが一層好ましい。

離型性を有する非重合性化合物は、末端に少なくとも1つヒドロキシル基を有するかまたはヒドロキシル基がエーテル化されていることが好ましい。末端に少なくとも1つヒドロキシル基を有するかまたはヒドロキシル基がエーテル化されていれば、残りの末端はヒドロキシル基であってもよく、末端ヒドロキシル基の水素原子が置換されているものであってもよい。末端ヒドロキシル基の水素原子が置換されていてもよい基としてはアルキル基（すなわちポリアルキレングリコールアルキルエーテル）、アシル基（すなわちポリアルキレングリコールエステル）が好ましい。連結基を介して複数（好ましくは2または3本）のポリアルキレングリコール鎖を有している化合物も好ましく用いることができる。

30

離型性を有する非重合性化合物の好ましい具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（例えば、和光純薬工業株式会社製）、これらのモノまたはジメチルエーテル、モノまたはジブチルエーテル、モノまたはジオクチルエーテル、モノまたはジセチルエーテル、モノステアリン酸エステル、モノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、これらのトリメチルエーテルである。

40

離型性を有する非重合性化合物の重量平均分子量としては150～6000が好ましく、200～3000がより好ましく、250～2000がさらに好ましく、300～1200が一層好ましい。

また、本発明で用いることができる離型性を有する非重合性化合物として、アセチレングリオール構造を有する離型性を有する非重合性化合物も例示できる。このような離型性を有する非重合性化合物の市販品としては、オルフィンE1010（日信化学工業株式会社製）等が例示される。

離型性を有する非重合性化合物を含む場合、含有量は、合計で0.1～20質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましく、2～5質量%がさらに好ましい。離型性を有する非重合性化合物は1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上

50

含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0049】

<その他の成分>

本発明のインプリント用硬化性組成物にはその他の成分を用いることもできる。単官能重合性化合物、増感剤、酸化防止剤などを含んでもよい。含有量は特に限定されないが、不揮発性成分中、0～20質量%程度を配合してもよい。単官能重合性化合物としては、例えば、特開2014-170949号公報の段落0022～0024、特開2013-189537号公報の段落0029～0034の記載を参照することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

本発明のインプリント用硬化性組成物の好ましい一実施形態として、実質的に、重合性化合物と、光重合開始剤と、紫外線吸収剤および重合禁止剤の少なくとも1種と、溶剤と、離型剤（界面活性剤を含む）のみから構成される組成物が例示される。「実質的に～のみから構成される」とは、インプリント用硬化性組成物を構成する成分の95質量%以上が、上記成分から構成されることをいい、99質量%以上が上記成分から構成されることが好ましい。

10

【0050】

本発明のインプリント用硬化性組成物は、使用前に濾過をしてもよい。濾過は、例えば、超高分子量ポリエチレン（Ultra high molecular weight Polyethylene：UPE）製フィルターや、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製フィルターを用いることができる。また、フィルターの孔径は、0.0005μm～5.0μmが好ましい。濾過の詳細は、特開2014-170949号公報の段落0070の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

20

【0051】

本発明のインプリント用硬化性組成物の収納容器としては従来公知の収納容器を用いることができる。また、収納容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

【0052】

<反応率>

30

本発明のインプリント用硬化性組成物は、シリコン基板上に膜厚80nmで上記インプリント用硬化性組成物を塗布し、酸素濃度3%の雰囲気にて波長365nmの光を露光量10mJ/cm²となるように照射した際の重合性基の反応率が50%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。本発明の好ましい実施形態によれば、このような条件での低露光照射時の反応性が抑えられたため、隣接部の過度な反応の進行を好適に抑制することができる。

【0053】

<硬化物およびそのパターンの製造方法>

本発明のパターン形成方法は、基板、下層膜または密着層等の上に本発明のインプリント用硬化性組成物を適用する工程を含む。インプリント用硬化性組成物は、スピンコート法により基板上に適用されることが好ましい。

40

下層膜や密着層としては、例えば、特開2014-24322号公報の段落0017～0068、特開2013-93552号公報の段落0016～0044に記載されたもの、特開2014-093385号公報に記載の密着膜、特開2013-202982号公報に記載の密着層を用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

本発明のインプリント用硬化性組成物は、これを用いて硬化物パターンを製造するに際し、インプリント法がステップ・アンド・リピート方式で実施されることが好ましい。ステップ・アンド・リピート方式は図1で説明したモールド加工方式である。

【0054】

インプリント用硬化性組成物を用いた光ナノインプリントリソグラフィは、モールド材

50

および／または基板の少なくとも一方に、光透過性の材料を選択する。一実施形態においては、基板の上にインプリント用硬化性組成物を塗布してパターン形成層を形成し、この表面に光透過性のモールドを押接し、モールドの裏面から光を照射し、上記パターン形成層を硬化させる。また、別の実施形態においては、光透過性基板上にインプリント用硬化性組成物を塗布し、モールドを押し当て、基板の裏面から光を照射し、インプリント用硬化性組成物を硬化させることもできる。

上記光照射は、モールドを密着させた状態で行ってもよいし、モールド剥離後に行ってもよいが、モールドを密着させた状態で行うのが好ましい。

モールドは、転写されるべきパターンを有するモールドが使われることが好ましい。上記モールド上のパターンは、例えば、フォトリソグラフィや電子線描画法等によって、所望する加工精度に応じてパターンが形成できるが、モールドパターン形成方法は特に制限されない。また、パターン形成方法によって形成したパターンをモールドとして用いることもできる。

光透過性モールド材は、特に限定されないが、所定の強度、耐久性を有するものであればよい。具体的には、ガラス、石英、PMMA、ポリカーボネート樹脂などの光透過性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサンなどの柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が例示される。

光透過性の基板を用いた場合に使われる非光透過型モールド材としては、特に限定されないが、所定の強度を有するものであればよい。具体的には、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基板、SiC、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの基板などが例示され、特に制約されない。

インプリント用硬化性組成物を用いてインプリントを行う場合、通常、モールド圧力を10気圧以下で行うのが好ましい。モールド圧力を10気圧以下とすることにより、モールドや基板が変形しにくくパターン精度が向上する傾向にある。また、加圧が低いため装置を縮小できる傾向にある点からも好ましい。モールド圧力は、モールド凸部のインプリント用硬化性組成物の残膜が少なくなる範囲で、モールド転写の均一性が確保できる範囲を選択することが好ましい。

【0055】

インプリント用硬化性組成物層に光を照射する工程における光照射の照射量は、硬化に必要な照射量よりも十分大きければよい。硬化に必要な照射量は、インプリント用硬化性組成物の不飽和結合の消費量などを調べて適宜決定される。ただし、本発明においては、モールド隣接部の過度の硬化を防ぐために低露光量とすることが好ましい。

光照射の際の基板温度は、通常、室温で行われるが、反応性を高めるために加熱をしながら光照射してもよい。光照射の前段階として、真空状態にしておく、気泡混入防止、酸素混入による反応性低下の抑制、モールドとインプリント用硬化性組成物との密着性向上に効果があるため、真空状態で光照射してもよい。また、光照射時における好ましい真空度は、 10^{-1} Paから常圧の範囲である。

【0056】

露光に際しては、露光強度を $1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが望ましい。中でも本発明の好ましい実施形態においてステップ・アンド・リピート方式のナノインプリントプロセスに適用することを考慮すると、スループット(露光時間の短縮)の観点から $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $200\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

露光時間は1.0秒以下であることが好ましく、0.5秒以下であることがより好ましく、0.2秒以下であることがさらに好ましい。下限値としては0.01秒以上であることが实际的である。

光照射によりパターン形成層(インプリント用硬化性組成物からなる層)を硬化させた後、必要に応じて硬化させたパターンに熱を加えてさらに硬化させる工程を含んでもよい。光照射後に本発明の組成物を加熱硬化させる際の温度としては、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$

10

20

30

40

50

が好ましく、200～250℃がより好ましい。また、加熱時間としては、5～60分間
が好ましく、15～45分間がさらに好ましい。

本発明のパターン形成方法においては、ウエハ上でインプリントするエリアを分割し複
数回押印および露光を繰り返すステップアンドリピート方式を採用することが好ましい。
隣接ショット間の距離は10～100μm程度である。

本発明の一実施形態として、本発明のパターン製造方法を含む回路基板の製造方法が例
示される。

【0057】

また、本発明の一実施形態として、インプリント用硬化性組成物から形成される硬化物
を挙げることができる。本発明のインプリント用硬化性組成物は、光硬化した硬化物とし
て用いられることが好ましい。より具体的には、光インプリント法によってパターンを形
成して用いられる。

10

【0058】

本発明のパターン製造方法で得られた硬化物パターンは、様々な用途に用いることが
できる。例えば、液晶ディスプレイ（LCD）などに用いられる、オーバーコート層や絶縁
膜などの永久膜や、半導体集積回路、記録材料、あるいはフラットパネルディスプレイな
どのエッチングレジストとして適用することも可能である。本発明の好ましい実施形態に
係る硬化物パターンは、エッチング耐性にも優れ、フッ化炭素等を用いるドライエッチン
グのエッチングレジストとしても好ましく用いることができる。

20

【実施例】

【0059】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使
用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更す
ることができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0060】

実施例1～27、比較例1～8

<インプリント用硬化性組成物の調製>

下表3～5に示した化合物を混合した後、孔径0.05μmのUltra high molecular w
eight Polyethylene(UPE)フィルタと孔径0.001μmのUPEフィルタにて二段ろ
過を実施し、インプリント用硬化性組成物を調製した。

30

【0061】

<膜厚安定性の評価>

シリコンウエハ上に、特開2014-24322号公報の実施例6に示す下層膜形成用
組成物をスピコートし、220℃のホットプレートを用いて1分間加熱し、厚さ5nm
の密着層を形成した。次いで、密着層の表面に、表3～5に示す各成分からなるインプリ
ント用硬化性組成物をスピコートし、80℃のホットプレートを用いて1分間加熱し、
密着層上にインプリント用硬化性組成物層（膜）を形成した。膜形成直後の膜厚（FT1）
をエリブソメータにより測定した。さらに、24時間放置した後、再度膜厚（FT2）
を測定し、その膜厚差ΔFT（=|FT1-FT2|）を算出した。

A：ΔFT≤5.0nm

40

B：5.0nm<ΔFT≤10nm

C：10nm<ΔFT≤20nm

D：ΔFT>20nm

【0062】

<膜厚均一性の評価>

シリコンウエハ上に、特開2014-24322号公報の実施例6に示す密着層形成用
組成物をスピコートし、220℃のホットプレートを用いて1分間加熱し、厚さ5nm
の密着層を形成した。次いで、密着層の表面に、表3～5に示す各成分からなるインプリ
ント用硬化性組成物をスピコートし、80℃のホットプレートを用いて1分間加熱し、
密着層上に膜厚80nmのインプリント用硬化性組成物層を形成した。面内の10点の膜

50

厚を測定し、膜厚均一性 3σ をエリプソメータにより測定した。

A : $3\sigma \leq 0.5 \text{ nm}$

B : $0.5 \text{ nm} < 3\sigma \leq 1.0 \text{ nm}$

C : $1.0 \text{ nm} < 3\sigma \leq 3.0 \text{ nm}$

D : $3\sigma > 3.0 \text{ nm}$

【0063】

<離型力の評価>

シリコンウエハ上に、特開 2014-24322 号公報の実施例 6 に示す密着層形成用組成物をスピコートし、 220°C のホットプレートを用いて 1 分間加熱し、厚さ 5 nm の密着層を形成した。さらに、密着層上にインプリント用硬化性組成物をスピコートし、 80°C のホットプレートを用いて 1 分間加熱することで膜厚 80 nm のパターン形成層を得た。次に、パターン形成層に、石英モールド（線幅 20 nm 、深さ 50 nm のラインパターン）を He 雰囲気下（置換率 90% 以上）で押接し、インプリント用硬化性組成物をモールドに充填した。押印後 10 秒が経過した時点で、モールド側から高圧水銀ランプを用い、照射光源の極大波長： 365 nm 、露光照度： $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、露光時間： 15 秒（露光量 $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）の条件で露光した後、モールドを剥離することでパターン形成層にパターンを転写させた。剥離時に必要な離型力をロードセルを用いて測定した。

A : 離型力 $\leq 15 \text{ N}$

B : $15 \text{ N} < \text{離型力} \leq 20 \text{ N}$

C : $20 \text{ N} < \text{離型力} \leq 25 \text{ N}$

D : 離型力 $> 25 \text{ N}$

【0064】

<解像性の評価>

シリコンウエハ上に、特開 2014-24322 号公報の実施例 6 に示す密着層形成用組成物をスピコートし、 220°C のホットプレートを用いて 1 分間加熱し、厚さ 5 nm の密着層を形成した。さらに、密着層上にインプリント用硬化性組成物をスピコートし、 80°C のホットプレートを用いて 1 分間加熱することで膜厚 80 nm のパターン形成層を得た。次に、パターン形成層に、石英モールド（線幅 28 nm 、深さ 60 nm のラインパターン）を He 雰囲気下（置換率 90% 以上）で押接し、インプリント用硬化性組成物をモールドに充填した。押印後 10 秒が経過した時点で、モールド側から高圧水銀ランプを用い、照射光源の極大波長： 365 nm 、露光照度： $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、露光時間： 15 秒（露光量 $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）の条件で露光した後、モールドを剥離することでパターン形成層にパターンを転写させた。転写したパターンのパターン倒れ有無を走査型電子顕微鏡（SEM）観察にて確認した。

A : パターン倒れもパターンエッジ荒れも確認されなかった

B : パターン倒れはなかったがパターンエッジ荒れが確認された

C : パターン転写領域内の一部で倒れが確認された

D : パターン転写領域の全域にわたり倒れが確認された

【0065】

<低露光量照射時の硬化性評価>

シリコンウエハ上に、特開 2014-24322 号公報の実施例 6 に示す密着層形成用組成物をスピコートし、 220°C のホットプレートを用いて 1 分間加熱し、厚さ 5 nm の密着層を形成した。さらに、密着層上にインプリント用硬化性組成物をスピコートし、 80°C のホットプレートを用いて 1 分間加熱することで膜厚 80 nm のパターン形成層を得た。得られたパターン形成層を He 雰囲気下（置換率 97% ）にて高圧水銀灯（照射光源の極大波長： 365 nm 、露光照度： $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を用いて、 1 秒間露光した。

次に、露光したパターン形成層に、石英モールド（CD 20 nm 、深さ 40 nm のホールパターン）を He 雰囲気下（置換率 90% 以上）で押接し、インプリント用硬化性組成物をモールドに充填した。押印後 10 秒が経過した時点で、モールド側から高圧水銀ランプ

を用い、照射光源の極大波長：365 nm、露光強度：10 mW/cm²、露光時間：15 秒（露光量 150 mJ/cm²）の条件で露光した後、モールドを剥離することでパターン形成層にパターンを転写させた。形成したパターンの高さ h を断面 SEM にて測定した。この高さが十分にあるということは、インプリント用硬化性組成物において、低露光量照射時の反応が抑制されていることを示す。

A：h ≥ 38 nm

B：32 nm ≤ h < 38 nm

C：25 nm ≤ h < 32 nm

D：h < 25 nm

E：パターン形成不可（硬化不足）

10

【0066】

＜低露光量照射時の反応率（過反応の抑制性）評価＞

シリコンウエハ上に、特開 2014-24322 号公報の実施例 6 に示す密着層形成用組成物をスピコートし、220℃のホットプレートを用いて1分間加熱し、厚さ5 nm の密着層を形成した。さらに、密着層上にインプリント用硬化性組成物をスピコートし、80℃のホットプレートを用いて1分間加熱することで膜厚80 nm のパターン形成層を得た。得られたパターン形成層をHe雰囲気下（置換率97%、酸素濃度3%）にて高圧水銀灯（照射光源の極大波長：365 nm、露光強度：10 mW/cm²）を用いて、1 秒間露光した。

露光後のインプリント用硬化性組成物の反応率（φ）はFT-IRにより測定した。反応率はビニル基CHの面外変角振動バンド（820-800 cm⁻¹）の露光前後の変化からアクリレート由来のビニル基消費率（反応率）を算出した。この反応率が低いということは漏れ光（低露光量の照射）による硬化が進行しにくいことを意味する。

20

A：φ ≤ 20%

B：20% < φ ≤ 50%

C：50% < φ ≤ 60%

D：φ > 60%

【0067】

＜吸光係数の測定＞

重合開始剤と紫外線吸収剤の吸光係数[ε]（単位：mL/g・cm）は分光光度計を用いて測定した。各素材をメタノールにて0.001質量/体積%に希釈しサンプル液とした。調液したサンプル液を石英セル（光路長1 cm）に充填し分光光度計にて吸光度および吸収係数を測定した。測定波長域は200～500 nmで、測定間隔は1 nm、掃引速度は400 nm/minとした。測定手順等に関する詳細はJISK0115：2004に準拠した。1水準につき2つの試料を作製し、それぞれ3回測定した。合計6回の算術平均値を評価値として採用した。結果は表7に示した。

30

【0068】

＜粘度＞

重合性化合物の粘度の測定は、東機産業（株）製のRE-80L型回転粘度計を用い、23℃で行った。測定時の回転速度は、粘度に応じて以下の表2の通りとした。結果は表6に示した。

40

【0069】

【表 2】

粘度	適正回転数
0.001 ~ 6.076 mPa・s	100rpm
6.077 ~ 12.15 mPa・s	50rpm
12.16 ~ 30.38 mPa・s	20rpm
30.39 ~ 60.76 mPa・s	10rpm
60.77 ~ 121.5 mPa・s	5rpm
121.6 ~ 303.8 mPa・s	2rpm
303.9 ~ 607.6 mPa・s	1rpm
607.7 ~ 1215 mPa・s	0.5rpm
1216 ~ 2025 mPa・s	0.3rpm

【 0 0 7 0 】

【表 3】

	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
重合性化合物	A-1	90								92		
	A-2		90									
	A-3			90							90	
	A-4			40	50							90
	A-5				40							
	A-6					20						
	A-7						20					
光重合開始剤	B-1	3	3	3		3	3	3	3	3		
	B-2				3						3	
	B-3											3
	B-4											
紫外線吸収剤	C-1	4	4	4	3	4	4				3	3
	C-2											
	C-3											
	C-4											
	C-5											
重合禁止剤	F-1			1	1			2				
	F-2								2		1	
	F-3									2		1
	E-1	3	3	3		3	3	3	3	3		
離型剤	E-2				3						3	
	E-3											3
	A~C, E, Fの合計濃度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶剤種	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-1	D-1
不揮発成分濃度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
膜厚安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜厚均一性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
離型力	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
解像性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
低露光量照射時の硬化性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
低露光量照射時の反応率	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

10

20

30

40

【表 4】

重合性化合物	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
	A-1	88.5		91		90	90	92.6	87	44		
A-2												
A-3	90		88		91							
A-4												
A-5											96	
A-6										46		93.5
A-7												
光重合開始剤	B-1	2	4	3	3			0.4	6	3	2	1
	B-2					3						
	B-3			3			2					
	B-4	2					1					
紫外線吸収剤	C-1	2	0.5									
	C-2			6				4	4	4	1	
	C-3			3								
	C-4				3	4						
	C-5						4					
重合禁止剤	F-1	1	4									0.5
	F-2											
	F-3											
	E-1	3	3			3	3	3	3	3	1	5
離型剤	E-2			3	3							
	E-3											
	A~C, E, Fの合計濃度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶剤種	D-1	D-1	D-1	D-4	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-4
不揮発成分濃度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
膜厚安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
膜厚均一性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
離型力	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B	A
解像性	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A
低露光量照射時の硬化性	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B
低露光量照射時の反応率	A	A	A	B	B	B	B	A	B	B	B	B

10

20

30

40

【表 5】

重合性化合物	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例25	実施例26	実施例27
	94	94	93.6	85	93.91	88			50	50	50
A-1											
A-2											
A-3											
A-4									40	40	40
A-5											
A-6							90				
A-7								90			
光重合開始剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B-1											
B-2					3	3					
B-3											
B-4											
紫外線吸収剤			0.4	9			4	4	3	3	3
C-1											
C-2											
C-3											
C-4											
C-5											
重合禁止剤					0.09	6			3	0.1	5
F-1											
F-2											
F-3											
離型剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
E-1											
E-2											
E-3											
A~C, E, Fの合計濃度	100	100	100	100	100	100	100	100	102	99.1	104
溶剤種	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
不揮発成分濃度	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
膜厚安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜厚均一性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
離型力	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
解像性	A	A	A	D	A	D	A	A	A	A	B
低露光量照射時の硬化性	D	D	C	E	D	E	D	D	A	B	A
低露光量照射時の反応率	D	D	D	A	D	A	D	D	A	B	A

上記表 3～5 から分かるとおり、本発明のインプリント用硬化性組成物によれば、低露光量の照射においても十分な硬化性が得られ、逆に漏れ光のような、低露光量の照射に対しては反応率が低く抑えられた（実施例 1～27）。このことから、モールド部の露光において低露光量でも十分な硬化性が得られ、漏れ光による隣接部の広範かつ過度な硬化を抑制することができる。また、膜厚の安定性、均一性、低離型力、高解像性というナノインプリントプロセスにおいて要求されることのある諸物性において良好な性能を示すことも分かった。一方、本発明における条件 A～C を満たさない比較例の組成物では、露光照射部の硬化性が不十分であり（比較例 1～8）、ごく低露光量の照射における反応率も十分には抑えられない結果となった（比較例 1～3、5、7、8）。

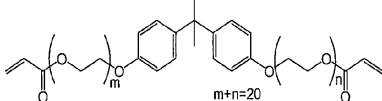
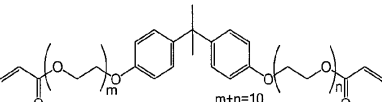
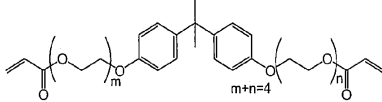
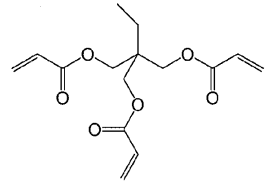
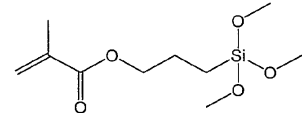
【0072】

表 3～5 で用いられた化合物の詳細は下記のとおりである。

【0073】

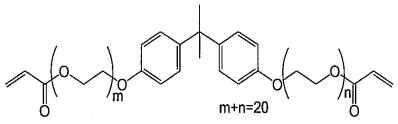
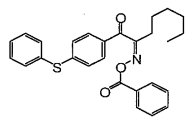
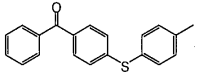
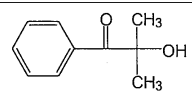
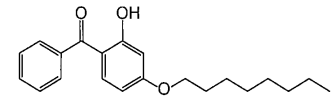
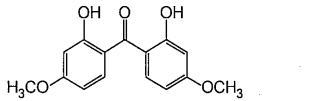
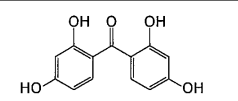
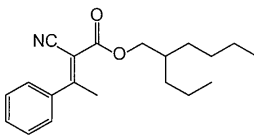
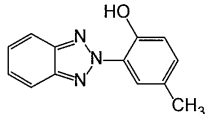
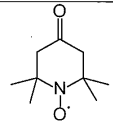
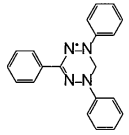
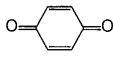
重合性化合物

【表 6】

No.	化合物	分子量	重合性基数	重合性基当量	23℃での粘度 (mPa·s)	備考
A-1	 $m+n=20$	1216	2	608	800	NK エステル A-BPE-20
A-2	シリコン樹脂 X-40-9225(信越化学工業株式会社製)と 2-ヒドロキシエチルアクリレートより合成した 含シリコンアクリレート樹脂	2500	5	500	250	
A-3	シリコン樹脂 X-40-9225(信越化学工業株式会社製)と 2-ヒドロキシエチルアクリレートより合成した 含シリコンアクリレート樹脂	2500	10	250	400	
A-4	 $m+n=10$	776	2	388	600	NK エステル A-BPE-10
A-5	 $m+n=4$	512	2	256	1000	NK エステル A-BPE-4
A-6		296	3	99	110	
A-7		248	1	248	3	

【0074】

【表 7】

	化合物	吸光係数@313nm (ml/g・cm)	吸光係数@365nm (ml/g・cm)	備考
B-1		15100	2310	光重合開始剤
B-2		29900	6970	
B-3		44100	10100	光重合開始剤
B-4		565	73.9	光重合開始剤
C-1		22100	12700	ベンゾフェノン系 紫外線吸収剤 sumisorb130
C-2		38300	51300	ベンゾフェノン系 紫外線吸収剤 Uvinul3049
C-3		38000	51200	ベンゾフェノン系 紫外線吸収剤 Uvinul3050
C-4		41900	51000	シアノアクリレート系 紫外線吸収剤 Uvinul3039
C-5		32200	5100	ベンゾトリアゾール系 紫外線吸収剤 sumisorb200
F-1				重合禁止剤
F-2				重合禁止剤
F-3		-		重合禁止剤

【 0 0 7 5 】

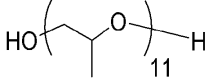
10

20

30

40

【表 8】

No.	化合物	沸点	備考
E-1	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_l \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_6)_m \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_6)_n \text{OCH}_3$ $m+n+l = 7-11$	—	離型剤
E-2		—	離型剤
E-3	フッ素系界面活性剤 (Capstone FS-3100)	—	離型剤
D-1	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	146℃	溶剤
D-2	1-メトキシ-2-プロパノール	120℃	溶剤
D-3	シクロヘキサノン	156℃	溶剤
D-4	酢酸ブチル	126℃	溶剤

E-1 は $m+n+l$ の平均値が 9 の異性体の混合物である。
 沸点は 1 気圧 (1 a t m = 1 0 1 3 . 2 5 h P a) での測定値である。

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

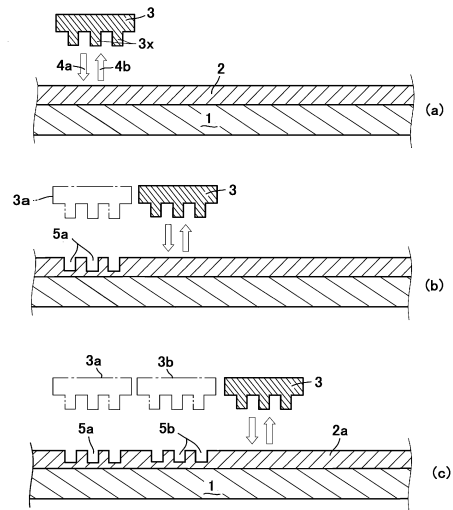
- 1 基板
- 2 インプリント用硬化性組成物層
 - 2 a パターニングされたインプリント用硬化性組成物 (インプリント層)
 - 2 n インプリント用硬化性組成物のモールド隣接部
 - 2 f インプリント用硬化性組成物のモールド下部 (型付け硬化部)
 - 2 h 隣接硬化部
- 3 モールド (テンプレート)
 - 3 a、3 b モールドの元の位置
 - 3 x モールド凸部
- 4 a 押接方向
- 4 b 離型方向
- 5 a、5 b パターン (凹部)
- 7 光源
- 6 照射光
 - 6 a 照射光 (低露光量)
- 9 シャッター

10

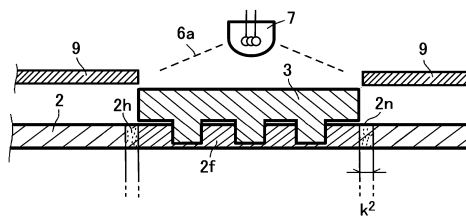
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2016-076660 (JP, A)
特開2013-163354 (JP, A)
特開2016-066656 (JP, A)
特開2010-016149 (JP, A)
特開2010-083970 (JP, A)
特開2011-159881 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/027
G03F 7/20
B29C 59/02