

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-274405
(P2009-274405A)

(43) 公開日 平成21年11月26日(2009.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 59/02 (2006.01)	B29C 59/02 Z	2H097
C08F 20/18 (2006.01)	C08F 20/18	4F209
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502D	4J100
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 501	5F046
B29K 25/00 (2006.01)	B29K 25:00	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-130402 (P2008-130402)
(22) 出願日 平成20年5月19日 (2008.5.19)

(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72) 発明者 児玉 邦彦
静岡県富士宮市大中里200番地 富士フ
イルム株式会社内
Fターム(参考) 2H097 AA20
4F209 AA43 AA48 AB10 AC05 AF01
AG05 PA02 PB01 PN03 PN04
PN06 PN09 PQ11

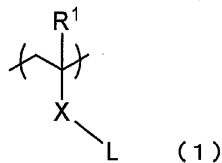
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノインプリント用組成物、パターン形成方法、エッチングレジストおよび永久膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 基材密着性、モールド剥離性およびエッチング耐性に優れるナノインプリント用組成物を提供する。

【解決手段】 多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂を含有することを特徴とするナノインプリント用組成物。(a) が下記一般式で表されることを特徴とする。



[式中、R1は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、Xは単結合または有機連結基を表し、Lは置換基を有していてもよい多環芳香族基を表す。]

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

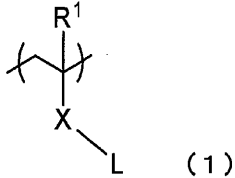
【請求項 1】

多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂を含有することを特徴とするナノインプリント用組成物。

【請求項 2】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) が、下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のナノインプリント用組成物。

【化 1】



10

[式中、R¹は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、Xは単結合または有機連結基を表し、Lは置換基を有していてもよい多環芳香族基を表す。]

【請求項 3】

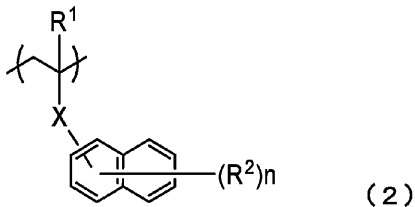
前記多環芳香族基がナフタレン構造を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノインプリント用組成物。

20

【請求項 4】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) が、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

【化 2】



30

[式中、R¹は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、Xは単結合または有機連結基を表し、R²は有機置換基を表し、nは0 ~ 6の整数を表す。]

【請求項 5】

前記樹脂が前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) 以外の繰り返し単位をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

【請求項 6】

さらに溶剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

40

【請求項 7】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂が、溶剤を除く組成物の成分中 80 質量% 以上含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

【請求項 8】

前記溶剤として、エステル基、エーテル基、カルボニル基および水酸基からなる群から選ばれる官能基を少なくとも 1 つ有する溶剤を含有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のナノインプリント用組成物。

【請求項 9】

50

前記溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ガンマブチロラクトンおよびこれら2種以上の組み合わせからなる群から選ばれることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

【請求項10】

さらに界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

【請求項11】

前記界面活性剤として、フッ素および/またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項10に記載のナノインプリント用組成物。

10

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物を用いて形成されたことを特徴とするエッチングレジストまたは永久膜。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物を基材上に塗布してパターン形成層を形成する工程と、

前記パターン形成層を加熱する工程と、

前記パターン形成層にモールドを押圧する工程と、

前記モールドを押圧した前記パターン形成層を冷却する工程と、

前記モールドを剥離する工程と、

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項14】

請求項13に記載のパターン形成方法により形成されたことを特徴とするエッチングレジストまたは永久膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノインプリント用組成物およびそれを用いたパターン形成方法、エッチングレジストおよび永久膜に関する。より詳しくは、半導体集積回路、フラットスクリーン、マイクロ電気機械システム(MEMS)、センサ素子、光ディスク、高密度メモリーディスク等の磁気記録媒体、回折格子やレリーフホログラム等の光学部品、ナノデバイス、光学デバイス、フラットパネルディスプレイ製作のための光学フィルムや偏光素子、液晶ディスプレイの薄膜トランジスタ、有機トランジスタ、カラーフィルタ、オーバーコート層、柱材、液晶配向用のリブ材、マイクロレンズアレイ、免疫分析チップ、DNA分離チップ、マイクロリアクター、ナノバイオデバイス、光導波路、光学フィルター、フォトニック液晶等の作製に用いられる微細パターン形成のためのインプリント用組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ナノインプリント法は、光ディスク製作ではよく知られているエンボス技術を発展させ、凹凸のパターンを形成した金型原器(一般的にモールド、スタンプ、テンプレートと呼ばれる)を、レジストにプレスして力学的に変形させて微細パターンを精密に転写する技術である。モールドを一度作製すれば、ナノ構造等の微細構造が簡単に繰り返して成型できるため経済的であるとともに、有害な廃棄・排出物が少ないナノ加工技術であるため、近年、さまざまな分野への応用が期待されている。

40

【0003】

ナノインプリント法には、被加工材料として熱可塑性樹脂を用いる熱ナノインプリント法(例えば、非特許文献1参照)と、光硬化性組成物を用いる光ナノインプリント法(例えば、非特許文献2参照)の2通りの技術が提案されている。熱ナノインプリント法の場合、ガラス転移温度以上に加熱した高分子樹脂にモールドをプレスし、冷却後にモールド

50

を離型することで微細構造を基板上の樹脂に転写するものである。この方法は多様な樹脂材料やガラス材料にも応用可能であるため、様々な方面への応用が期待されている。例えば、特許文献1および2には、熱可塑性樹脂を用いて、ナノパターンを安価に形成するナノインプリントの方法が開示されている。

【0004】

一方、透明モールドや透明基材を通して光を照射し、光ナノインプリント用硬化性組成物を光硬化させる光ナノインプリント方では、モールドのプレス時に転写される材料を加熱する必要がなく室温でのインプリントが可能になる。

【0005】

このようなナノインプリント法においては、以下のような応用技術が提案されている。

第一の技術としては、成型した形状（パターン）そのものが機能を持ち、様々なナノテクノロジーの要素部品、あるいは構造部材として応用できる場合である。例としては、各種のマイクロ・ナノ光学要素や高密度の記録媒体、光学フィルム、フラットパネルディスプレイにおける構造部材などが挙げられる。第二の技術は、マイクロ構造とナノ構造との同時一体成型や、簡単な層間位置合わせにより積層構造を構築し、これを μ -TAS (Micro - Total Analysis System) やバイオチップの作製に応用しようとするものである。第三の技術としては、形成されたパターンをマスクとし、エッチング等の方法により基板を加工する用途に利用されるものである。かかる技術では高精度な位置合わせと高集積化とにより、従来のリソグラフィ技術に代わって高密度半導体集積回路の作製や、液晶ディスプレイのトランジスタへの作製、パターンドメディアと呼ばれる次世代ハードディスクの磁性体加工等に利用できる。前記の技術を始め、これらの応用に関するナノインプリント法の実用化への取り組みが近年活発化している。

【0006】

ナノインプリント法のより具体的な応用例として、まず、高密度半導体集積回路作製への応用例を説明する。近年、半導体集積回路は微細化、集積化が進んでおり、その微細加工を実現するためのパターン転写技術としてフォトリソグラフィ装置の高精度化が進められてきた。しかし、さらなる微細化要求に対して、微細パターン解像性、装置コスト、スループットの3つを同時に満たすのが困難となってきた。これに対し、微細なパターン形成を低コストで行うための技術として光ナノインプリント法が提案された。例えば、下記特許文献1および3にはシリコンウエハをスタンプとして使い、25nm以下の微細構造を転写により形成するナノインプリント技術が開示されている。しかし、さらに近年では、本用途においては数十nmレベルのパターン形成性と基板加工時にマスク（エッチングレジスト）として機能するための高いエッチング耐性とが要求されるようになってきている。

【0007】

次に、ナノインプリント法の次世代ハードディスクドライブ（HDD）作製への応用例を説明する。HDDは、ヘッドの高性能化とメディアの高性能化とを両輪とし、大容量化と小型化との歴史を歩んできた。HDDは、メディア高性能化という観点においては、面記録密度を高めることで大容量化を達成してきている。しかしながら記録密度を高める際には、磁気ヘッド側面からの、いわゆる磁界広がり問題となる。磁界広がりはヘッドを小さくしてもある値以下には小さくならないため、結果としてサイドライトと呼ばれる現象が発生してしまう。サイドライトが発生すると、記録時に隣接トラックへの書き込み生じ、既に記録したデータを消してしまう。また、磁界広がりによって、再生時には隣接トラックからの余分な信号を読みこんでしまうなどの現象が発生する。このような問題に対し、トラック間を非磁性材料で充填し、物理的、磁氣的に分離することで解決するディスクリートトラックメディアやビットパターンドメディアといった技術が提案されている。近年では、これらのディスクリートトラックメディアやビットパターンドメディア作製において磁性体あるいは非磁性体パターンを形成する方法としてナノインプリント法を応用することが提案されてきている。近年では、本用途においても数十nmレベルのパターン形成性が要求されており、基板加工時にマスク（エッチングレジスト）として機能するた

10

20

30

40

50

めの高いエッチング耐性が要求されてきている。

【0008】

次に、液晶ディスプレイ(LCD)やプラズマディスプレイ(PDP)などのフラットディスプレイへのナノインプリント法の応用例について説明する。LCD基板やPDP基板の大型化や高精細化の動向に伴い、薄膜トランジスタ(TFT)や電極板の製造時に使用する従来のフォトリソグラフィ法に代わる安価なリソグラフィとしてナノインプリント法が、近年注目されている。そのため、従来のフォトリソグラフィ法で用いられるエッチングフォトレジストに代わる構造部材用のレジストの開発が必要になってきている。また、LCDなどの構造部材として、下記特許文献4および5に記載される透明保護膜材料や、あるいは下記特許文献5に記載されるスペーサなどに対するナノインプリント法の応用も検討され始めている。このような構造部材用のレジストは、前記エッチングフォトレジストとは異なり、最終的にディスプレイ内に残るため、“永久レジスト”、あるいは“永久膜”と称されることがある。また、液晶ディスプレイにおけるセルギャップを規定するスペーサも永久膜の一種であり、従来のフォトリソグラフィにおいては、樹脂、光重合性モノマーおよび開始剤からなる光硬化性組成物が一般的に広く用いられてきた(例えば、特許文献6参照)。スペーサは、一般には、カラーフィルタ基板上に、カラーフィルタ形成後、もしくは、前記カラーフィルタ用保護膜形成後、光硬化性組成物を塗布し、フォトリソグラフィにより10 μ m~20 μ m程度の大きさのパターンを形成し、さらにポストベイクにより加熱硬化して形成される。

10

【0009】

さらに、マイクロ電気機械システム(MEMS)、センサ素子、回折格子やレリーフホログラム等の光学部品、ナノデバイス、光学デバイス、フラットパネルディスプレイ製作のための光学フィルムや偏光素子、液晶ディスプレイの薄膜トランジスタ、有機トランジスタ、カラーフィルタ、オーバーコート層、柱材、液晶配向用のリブ材、マイクロレンズアレイ、免疫分析チップ、DNA分離チップ、マイクロリアクター、ナノバイオデバイス、光導波路、光学フィルター、フォトニック液晶などの永久膜形成用途においてもナノインプリント法は有用である。

20

【0010】

これら永久膜用途においては、形成されたパターンが最終的に製品に残るため、耐熱性、耐光性、耐溶剤性、耐擦傷性、外部圧力に対する高い機械的特性、硬度など主に膜の耐久性や強度に関する性能が要求される。

30

【0011】

このように従来フォトリソグラフィ法で形成されていたパターンのほとんどがナノインプリントで形成可能であり、安価に微細パターンが形成できる技術として注目されている。これらの用途においては良好なパターンが形成されることが前提であるが、パターン形成においてナノインプリント法に関しては、モールドとナノインプリント用組成物との剥離性(モールド剥離性)が重要である。マスクと感光性組成物とが接触しないフォトリソグラフィ法に対し、ナノインプリント法においてはモールドとナノインプリント用組成物とが接触する。モールド剥離時にモールドに組成物の残渣が付着すると以降のインプリント時にパターン欠陥となってしまう問題がある。すなわち、ナノインプリント用組成物には基板や支持体等の基材への良好な密着性とモールドからの容易な剥離性という、相反する性能の両立が要求される。従来のナノインプリント用組成物の基材密着性と、モールド剥離性改良との両立という課題に対し、モールドの表面処理、具体的には、フロロアルキル鎖含有シランカップリング剤をモールド表面に結合させる方法や、モールドのフッ素プラズマ処理、フッ素含有樹脂モールドを用いる方法などにより付着問題を解決するなどの試みがこれまでになされてきた。しかしながら、前述してきたようにナノインプリント用組成物からの基材密着性とモールド剥離性改良との両立はこれらの技術である程度解決されてきたものの基材密着性とモールド剥離性を両立するナノインプリント用組成物を提供するには至っていなかった。近年、ナノインプリント法の実用化および工業化に際してパターンの量産化が求められるため、さらにモールドの数万回のインプリント耐久性をも両

40

50

立することが求められてくることとなった。その際、モールド自体の表面処理技術では数万回のインプリント処理後によりモールド離型性が低下してしまうという課題が新たに発生したため、ナノインプリント用組成物自体も高いモールド剥離性を有することが、生産性を高める観点から再度求められることとなった。

このような経緯から、近年では、ナノインプリント用組成物自体の基材密着性とモールド剥離性の両立、およびエッチング耐性の向上という3要素を全て満たすことが求められることとなっている。特に、エッチング耐性の中でも工業上の有用性の観点から基板加工に用いられるドライエッチング耐性の向上が求められている。

【0012】

特許文献1にはポリメチルメタクリレートを用いた熱ナノインプリント組成物が開示されている。この組成物は比較的良好なパターンが得られ、ある程度のモールド剥離性を有する一方で、基材密着性は十分でなく、基材密着性とモールド剥離性という観点からは十分ではなかった。さらに、ドライエッチング耐性が大量生産に求められるレベルからは不十分であり、エッチングの際にパターンの劣化が大きいといった問題があった。

10

【0013】

特許文献7には、モールドとの剥離性をよくするために、フッ素含有硬化性材料を用いたパターン形成方法が開示されている。しかしながらフッ素系材料をナノインプリント用組成物として用いた際には基材密着性が低下し、さらにエッチング耐性が低いためエッチングの際にパターンの劣化が大きいといった問題があった。

20

【0014】

また、特許文献8には、ドライエッチング耐性を付与する為に、環状構造を含む(メタ)アクリレートモノマーを用いるナノインプリント用の光硬化性樹脂組成物の利用が開示されているが、この組成物は高いドライエッチング耐性に加え、基材密着性とモールド剥離性を両立するという観点からは十分ではなかった。

【0015】

【特許文献1】米国特許第5,772,905号公報

【特許文献2】米国特許第5,956,216号公報

【特許文献3】米国特許第5,259,926号公報

【特許文献4】特開2005-197699号公報

【特許文献5】特開2005-301289号公報

30

【特許文献6】特開2004-240241号公報

【特許文献7】特開2006-114882号公報

【特許文献8】特開2007-186570号公報

【非特許文献1】S.Chou et al.:Appl.Phys.Lett.Vol.67,3114(1995)

【非特許文献2】M.Colbun et al.:Proc.SPIE,Vol.3676,379(1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

上述のようにナノインプリント法を工業的に利用する上では、ナノインプリント用組成物のパターン形成性、特に基材密着性とモールド剥離性との両立が極めて重要である。さらに、ナノインプリント用組成物には、用途に応じた膜特性が要求され、パターン耐久性、その中でもエッチング耐性、さらにその中でもドライエッチング耐性が要求される。しかし、従来の技術では、ナノインプリント用組成物のナノメートルパターンに対応可能なパターン形成性と、基板加工用途に求められる高い膜特性とを同時に達成することは困難であった。

40

【0017】

本発明の第1の目的は、基材密着性、モールド剥離性およびエッチング耐性に優れるナノインプリント用組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、本発明のナノインプリント用組成物を用いたパターン形成方法を提供し、そのパターン形成方法によって形成されるエッチングレジストおよび永久膜を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

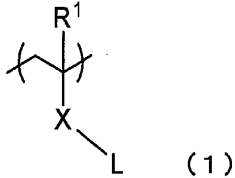
【0018】

本発明は、以下の通りである。

[1] 多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂を含有することを特徴とするナノインプリント用組成物。

[2] 前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする[1]に記載のナノインプリント用組成物。

【化1】



10

[式中、R¹は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、Xは単結合または有機連結基を表し、Lは置換基を有していてもよい多環芳香族基を表す。

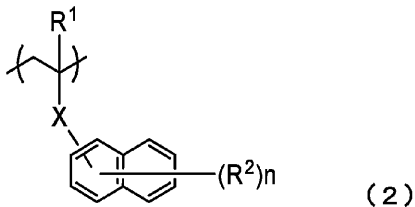
]

[3] 前記多環芳香族基がナフタレン構造を有することを特徴とする[1]または[2]に記載のナノインプリント用組成物。

[4] 前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位であることを特徴とする[1]~[3]のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

20

【化2】



[式中、R¹は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、Xは単結合または有機連結基を表し、R²は有機置換基を表し、nは0~6の整数を表す。

]

[5] 前記樹脂が前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)以外の繰り返し単位をさらに含むことを特徴とする[1]~[4]のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

[6] さらに溶剤を含有することを特徴とする[1]~[5]のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

[7] 前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂が、溶剤を除く組成物の成分中80質量%以上含有されていることを特徴とする[1]~[6]のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

40

[8] 前記溶剤として、エステル基、エーテル基、カルボニル基および水酸基からなる官能基群から選ばれる官能基を少なくとも1つ含有することを特徴とする[7]に記載のナノインプリント用組成物。

[9] 前記溶剤として、少なくともプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびガンマブチロラクトンからなる群から選ばれる溶剤を含有することを特徴とする[7]または[8]に記載のナノインプリント用組成物。

[10] さらに界面活性剤を含むことを特徴とする[1]~[9]のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物。

50

[1 1] 前記界面活性剤として、フッ素および/またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする [1 0] に記載のナノインプリント用組成物。

[1 2] [1] ~ [1 1] のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物を用いて形成されたことを特徴とするエッチングレジストまたは永久膜。

[1 3] [1] ~ [1 1] のいずれか一項に記載のナノインプリント用組成物を基材上に塗布してパターン形成層を形成する工程と、

前記パターン形成層を加熱する工程と、

前記パターン形成層にモールドを押圧する工程と、

前記モールドを押圧した前記パターン形成層を冷却する工程と、

前記モールドを剥離する工程と、

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

[1 4] [1 3] に記載のパターン形成方法により形成されたことを特徴とするエッチングレジストまたは永久膜。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、基材密着性、モールド剥離性、エッチング耐性に優れたパターンを形成可能なナノインプリント用組成物を提供することができる。また、本発明のナノインプリント用組成物を用いた本発明のパターン形成方法によれば、基材密着性、モールド剥離性およびエッチング耐性に優れたパターンを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

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、本願明細書において「～」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。

【 0 0 2 1 】

なお、本明細書中において、“(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。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が 1, 0 0 0 以下の化合物をいう。本明細書中において、“官能基”は重合反応に関与する基をいう。

なお、本発明でいう“ナノインプリント”とは、およそ数 nm から数 μ m のサイズのパターン転写をいう。

【 0 0 2 2 】

なお、本明細書における基(原子団)の表記において、置換および無置換の区別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。

【 0 0 2 3 】

[多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a)]

本発明のナノインプリント用組成物に含有される樹脂は、多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を有する。以下において、多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) について説明する。

本発明における多環芳香族構造とは、少なくとも 2 以上の環構造が縮合している縮合多環式の芳香族構造ことをいう。したがって、前記多環芳香族構造には、ビスフェノール等の 2 以上の単独の芳香環が単結合や有機連結基で連結されている環集合構造は含まれない。また、本発明において「多環芳香族」とは、ナフタレン等の縮合している環が全て芳香環であるもののみではなく、芳香環と非芳香環とが縮合した、例えば、ベンゼンとシクロヘキサンとが融合した 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン構造等なども含む。

【 0 0 2 4 】

本発明における前記多環芳香族構造は、2 ~ 4 の縮合環構造であることが好ましく、2

10

20

30

40

50

～ 3 の縮合環構造であることがより好ましく、2つの縮合環構造であることが特に好ましい。

ナノインプリント用組成物中に、前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂が含まれていない場合、すなわち、ナノインプリント用組成物中の樹脂中の全ての繰り返し単位が1以下の縮合していない環芳香族構造を有する樹脂であると、ドライエッチング時においてパターンの劣化が大きい。すなわち、ドライエッチング耐性が低く、十分なパターン耐久性が得られない。また、パターン形成性、特にモールド剥離性などの性能を十分に高いレベルで同時に発揮することができない。本発明のナノインプリント用硬化性組成物は、ドライエッチング耐性が高く、さらにナノメートルオーダーのパターンを形成する際であってもパターンからのモールド剥離性が良好である。特に、メチルメタクリレート樹脂を単独で用いてモールド剥離性とエッチング耐性をある程度のレベルで両立させた場合 (米国特許 5 , 7 7 2 , 9 0 5) と比較して、樹脂中に前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を加えることでモールド剥離性とエッチング耐性を高いレベルで両立したまま、さらに基材密着性を改良して3者を同時に高いレベルで達成することが可能となる。

10

【 0 0 2 5 】

前記多環芳香族構造としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレンなどの炭化水素系多環芳香族構造のほか、インドール、カルバゾール、キノリン、ベンソイソキノリンなどのヘテロ多環芳香族構造などが挙げられる。また、窒素原子以外のヘテロ原子を有する多環芳香族構造でもよい。本発明に用いられる多環芳香族構造としては、炭化水素系多環芳香族構造が好ましく、ナフタレン構造またはアントラセン構造がより好ましく、基材密着性、モールド剥離性を特に向上させる観点からナフタレン構造が特に好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

前記多環芳香族構造は置換基を有していてもよい。本発明の多環芳香族構造が有する置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、アルコシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、が挙げられる。好ましくは、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、またはシアノ基であり、ドライエッチング耐性、基板密着性を向上させる観点からシアノ基、水酸基が最も好ましい。

30

【 0 0 2 7 】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) は、ビニル多環芳香族繰り返し単位および/または多環芳香族置換 (メタ) アクリル繰り返し単位であることが好ましい。また、前記ビニル芳香族繰り返し単位や前記芳香族置換 (メタ) アクリル繰り返し単位は、主鎖部分と多環芳香族部分が直接結合している構造でも、(有機) 連結基を介して結合している構造でもよい。

前記ビニル多環芳香族繰り返し単位としては、例えば、ビニルナフタレン繰り返し単位、ビニルアントラセン繰り返し単位、ビニルピレン繰り返し単位が挙げられる。この中でも、本発明に用いられるビニル芳香族繰り返し単位としては、ビニルナフタレン繰り返し単位が好ましい。

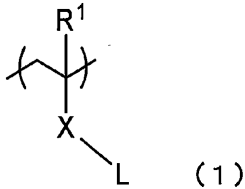
前記多環芳香族置換 (メタ) アクリル繰り返し単位としては、多環芳香族置換 (メタ) アクリル酸エステル繰り返し単位または多環芳香族置換 (メタ) アクリルアミド繰り返し単位が好ましい。この中でも、本発明に用いられる多環芳香族置換 (メタ) アクリル繰り返し単位としては、ナフタレン置換の (メタ) アクリル酸エステル繰り返し単位がより好ましく、ナフタレン置換のアクリル酸エステル繰り返し単位がより好ましい。また、ドライエッチング耐性を向上させる観点から、多環芳香族置換 (メタ) アクリル繰り返し単位は、アクリル酸エステル繰り返し単位であることが比べて好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) は、下記一般式 (1) で表されることがより好ましい。

【化3】



[式中、 R^1 は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、 X は単結合または有機連結基を表し、 L は置換基を有していてもよい多環芳香族基を表す。]

10

【0029】

前記一般式(1)中、 R^1 は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

X は単結合または有機連結基を表す。前記有機連結基としては、 $-COO-Y-$ 、 $-CON(R^3)-Y-$ 、またはこれらが組み合わさったものが好ましい。ここで、 Y は単結合または炭素数1~4のアルキレン基を表し、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。本発明において X は単結合または $-COO-Y-$ であることが好ましく、 $-COO-Y-$ であることが最も好ましい。

【0030】

L は置換基を有していてもよい多環芳香族基を表し、多環芳香族構造およびその置換基の好ましい範囲は、前記多環芳香族構造の説明と同じである。

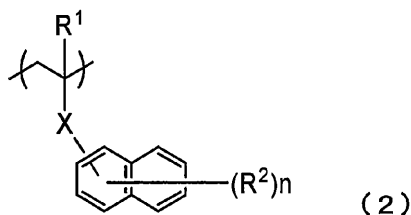
20

【0031】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)は、下記一般式(2)で表される繰り返し単位であることが特に好ましい。

【0032】

【化4】



30

[式中、 R^1 は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、 X は単結合または有機連結基を表し、 R^2 は有機置換基を表し、 n は0~6の整数を表す。]

【0033】

前記一般式(2)中、 R^1 は一般式(1)の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。

X は一般式(1)の X と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^2 は有機置換基を表し、好ましくは炭素数1~8のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基またはシアノ基であり、特に好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、またはシアノ基であり、シアノ基、水酸基が最も好ましい。

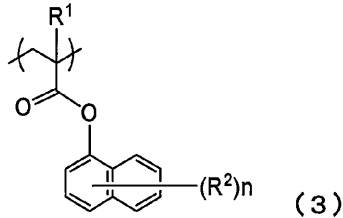
40

n は0~6の整数であり、0~4であることが好ましく、0~3であることがより好ましい。 n が2以上の時、複数存在する R^2 は同一でも異なっていても良い。

【0034】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)は、下記一般式(3)または(4)で表される繰り返し単位であることがより特に好ましい。

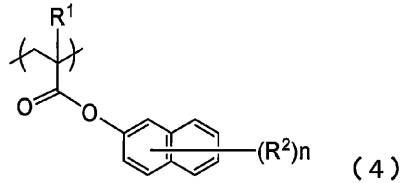
【化5】



[式中、 R^1 は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、 R^2 は有機置換基を表し、 n は0～6の整数を表す。]

10

【化6】



[式中、 R^1 は水素原子、置換していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、 R^2 は有機置換基を表し、 n は0～6の整数を表す。]

20

【0035】

前記一般式(3)および(4)中、 R^1 は一般式(1)および(2)の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。

前記一般式(3)および(4)中、 R^2 は一般式(2)の R^2 と同義であり、好ましい範囲も同じである。

前記一般式(3)および(4)中、 n は一般式(2)の n と同義であり、好ましい範囲も同じである。

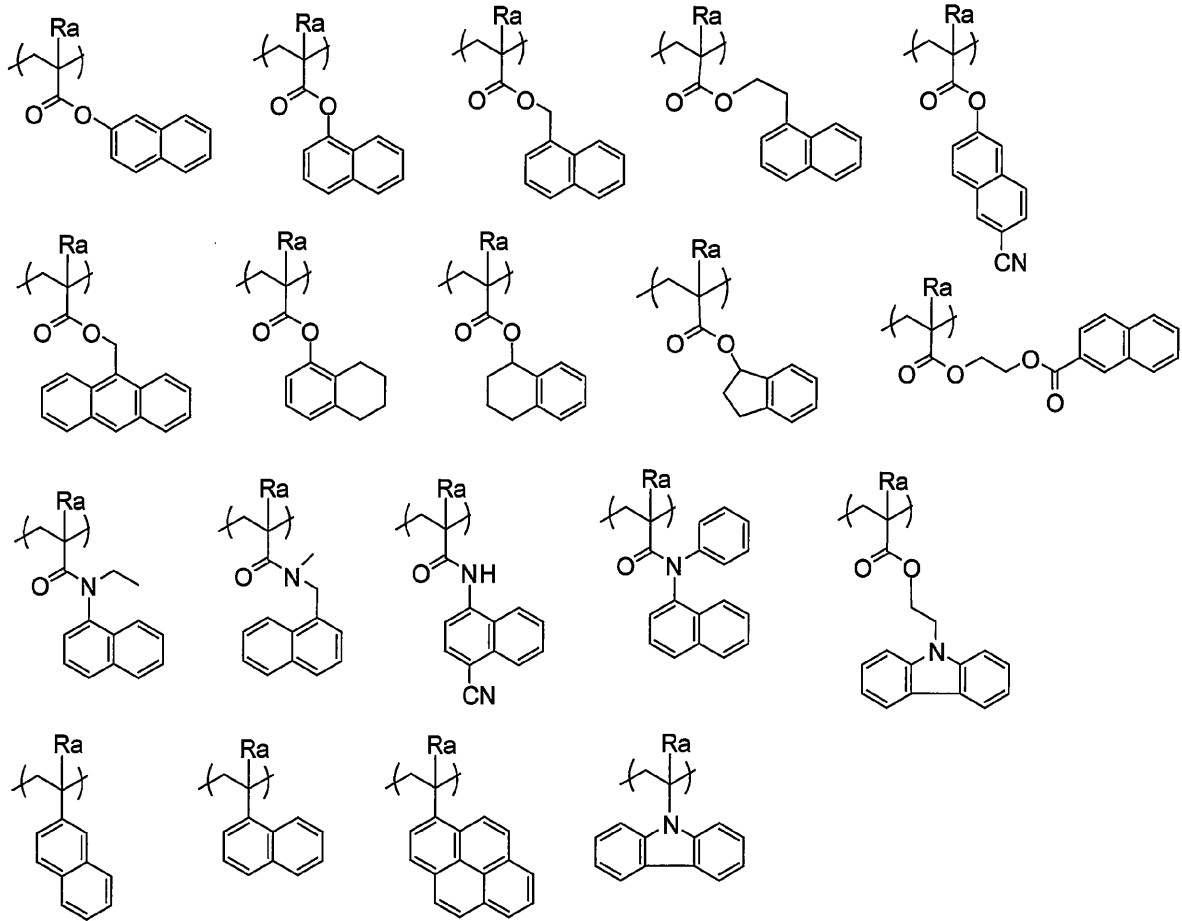
【0036】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)の好ましい例を以下に示す。なお、下記の例において、 R_a は水素原子またはメチル基を表す。

【0037】

30

【化 7】



10

20

【0038】

[多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂]

以下において、多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂について説明する。

30

本発明のナノインプリント用組成物は、前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂を含有する。また、前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂は、前記繰り返し単位(a)を少なくとも1種類含んでいればよく、2種以上を含む共重合体であってもよい。前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂が共重合体である場合は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合であってもよい。

【0039】

多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂の分子量はポリスチレン換算における重量平均分子量で3000~100000が好ましく、より好ましくは5000~70000、さらに好ましくは5000~50000である。分子量を適切な範囲とすることで、モールド剥離性や基材密着性などのパターン形成性と、塗布溶剤溶解性とが良好となり、さらに経時における異物の発生が抑制できる。

40

【0040】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂のガラス転移点(Tg)は40~200が好ましく、より好ましくは60~170、さらに好ましくは80~150である。

【0041】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂は、多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)の以外の他の繰り返し単位を含んでいてもよい。他の繰り返し単位としては多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)と共重合可能であればいずれのもの

50

でも用いることができるが、好ましくはスチレン繰り返し単位、(メタ)アクリル繰り返し単位である。

前記スチレン繰り返し単位としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレンなどが挙げられる。

前記(メタ)アクリル繰り返し単位としては(メタ)アクリル酸エステル誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体から得られる繰り返し単位が好ましく、ドライエッチング耐性を向上させる観点から芳香環または環状炭化水素基を有する(メタ)アクリル繰り返し単位がより好ましい。前記芳香環または環状炭化水素基を有する(メタ)アクリル繰り返し単位として好ましくは、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの芳香環を有する(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンチル(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、テトラシクロドデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどの環状炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。

10

【0042】

前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂中における繰り返し単位(a)の含有量は、全繰り返し単位中10~100mol%であり、好ましくは30~100mol%であり、より好ましくは50~100mol%である。

【0043】

[多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂の製造方法]

多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1~10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述の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、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。

20

【0044】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)や、光重合性である場合には光照射によりラジカルを発生するラジカル開始剤を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましいアゾ系開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶液のまま用いるか、所望の溶剤に置換して用いるか、または溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは50~100である。

30

40

【0045】

[多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂を含有するナノインプリント用組成物]

以下において、本発明の多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂を含有するナノインプリント用組成物(以下、本発明の組成物と言う)について説明する。

【0046】

本発明のナノインプリント用組成物は熱ナノインプリント用組成物であっても光ナノインプリント用組成物であっても構わないが、熱ナノインプリント用組成物であることが好ましい。

50

【 0 0 4 7 】

(樹脂成分)

本発明の組成物は、前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂を含有する。

本発明の組成物は、前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂以外の他の樹脂成分を含有していてもよい。本発明の組成物に添加されてもよい他の樹脂成分としては、ポリスチレン系樹脂、ポリ (メタ) アクリレート樹脂、ポリシクロオレフィン系樹脂などが挙げられ、パターン形成性の観点からポリスチレン系樹脂、ポリ (メタ) アクリレート樹脂が好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明の組成物における多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂成分の含有量は、熱ナノインプリント組成物の場合は、溶剤を除く成分中 8 0 質量 % 以上が好ましく、より好ましくは 9 0 質量 % 以上、より好ましくは 9 5 質量 % 以上である。また、光ナノインプリント組成物の場合はパターン形成性の観点から、溶剤を除く成分中 0 . 1 ~ 2 0 質量 % が好ましく、より好ましくは 1 ~ 1 5 質量 % 、より好ましくは 1 ~ 1 0 質量 % である。

【 0 0 4 9 】

(溶剤)

本発明のナノインプリント用組成物は、種々の必要に応じて、溶剤を用いることが好ましい。特に本発明の組成物を熱ナノインプリント用組成物として用いる場合、前記多環芳香族構造を有する繰り返し単位 (a) を含む樹脂を溶剤に溶解させて用いることが好ましい。前記溶剤としては、常圧における沸点が 8 0 ~ 2 0 0 の溶剤を用いることが好ましい。前記溶剤の種類としては、本発明の組成物を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができるが、好ましくはエステル構造、カルボニル構造 (ケトン構造) 、水酸基またはエーテル構造のいずれか 1 つ以上を有する溶剤である。具体的な好ましい溶剤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、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよび乳酸エチルからなる群から選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する溶剤が塗布均一性の観点で最も好ましい。

【 0 0 5 0 】

(その他の成分)

本発明のナノインプリント用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、界面活性剤、酸化防止剤、その他の成分を含んでもよい。本発明のナノインプリント用組成物が光ナノインプリント用組成物であるばあいには、光重合開始剤を含有することが好ましく、光重合開始剤としては公知の光重合開始剤を用いることができる。本発明のナノインプリント用組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素・シリコーン系界面活性剤および酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

- 界面活性剤 -

本発明のナノインプリント組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる界面活性剤の含有量は、全組成物中、例えば、0 . 0 0 1 ~ 5 質量 % であり、好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 4 質量 % であり、さらに好ましくは、0 . 0 0 5 ~ 3 質量 % である。2 種類以上の界面活性剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となるようにすることが好ましい。界面活性剤が組成物中 0 . 0 0 1 ~ 5 質量 % の範囲にあると、塗布の均一性の効果が良好であり、界面活性剤の過多によるモールド転写特性の悪化を招きにくい。

【 0 0 5 2 】

前記界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤およびフッ素・シリコーン系界面活性剤の少なくとも 1 種を含むことが好ましく、フッ素系界面活性剤

10

20

30

40

50

とシリコン系界面活性剤との両方または、フッ素・シリコン系界面活性剤を含むことがより好ましく、フッ素・シリコン系界面活性剤を含むことが最も好ましい。なお、前記フッ素系界面活性剤および前記シリコン系界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましい。

【0053】

ここで、前記“フッ素・シリコン系界面活性剤”とは、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

【0054】

このような界面活性剤を用いることによって、半導体素子製造用のシリコンウエハや、液晶素子製造用のガラス角基板、クロム膜、モリブデン膜、モリブデン合金膜、タンタル膜、タンタル合金膜、窒化珪素膜、アモルファスシリコン膜、酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）膜や酸化錫膜などの、各種の膜が形成される基板上に本発明のナノインプリント組成物を塗布したときに起こるストリーションや、鱗状の模様（レジスト膜の乾燥むら）などの塗布不良の問題を解決するが可能となる。また、モールド凹部のキャピティ内への本発明の組成物の流動性の向上、モールドとレジストとの間の剥離性の向上、レジストと基板間との密着性の向上、組成物の粘度を下げる等が可能になる。特に、本発明のナノインプリント組成物は、前記界面活性剤を添加することにより、塗布均一性を大幅に改良でき、スピンコーターやスリットスキャンコーターを用いた塗布において、基板サイズに依らず良好な塗布適性が得られる。

【0055】

本発明で用いることのできる、非イオン性の前記フッ素系界面活性剤の例としては、商品名フロラード FC-430、FC-431（住友スリーエム（株）製）、商品名サーフロン S-382（旭硝子（株）製）、商品名EFTOP EF-122A、122B、122C、EF-121、EF-126、EF-127、MF-100（（株）ジェムコ製）、商品名PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520（いずれもMNOVA Solutions, Inc.）、商品名フタージェントFT250、FT251、DFX18（いずれも（株）ネオス製）、商品名ユニダインDS-401、DS-403、DS-451（いずれもダイキン工業（株）製）、商品名メガファック171、172、173、178K、178A、F780F（いずれも大日本インキ化学工業（株）製）が挙げられる。

【0056】

また、非イオン性の前記シリコン系界面活性剤の例としては、商品名SI-10シリーズ（竹本油脂（株）製）、商品名メガファックペイントッド31（大日本インキ化学工業（株）製）、商品名KP-341（信越化学工業（株）製）、が挙げられる。

【0057】

また、前記フッ素・シリコン系界面活性剤の例としては、商品名X-70-090、X-70-091、X-70-092、X-70-093、（いずれも、信越化学工業（株）製）、商品名メガファックR-08、XRB-4（いずれも、大日本インキ化学工業（株）製）が挙げられる。

【0058】

[パターン形成方法]

次に、本発明のナノインプリント用組成物を用いたパターン（特に、微細凹凸パターン）の形成方法について説明する。本発明のパターン形成方法では、熱ナノインプリント法においては、本発明のナノインプリント用組成物を基板または支持体（基材）上に塗布してパターン形成層を形成する工程と、前記パターン形成層を加熱する工程と、前記パターン形成層にモールドを押圧する工程と、前記モールドを押圧した前記パターン形成層を冷却する工程と、前記モールドを剥離する工程を経て、微細な凹凸パターンを形成することができる。

また、光ナノインプリント法においては、本発明のナノインプリント用組成物を基材上に塗布してパターン形成層を形成する工程と、前記パターン形成層表面にモールドを圧接

する工程と、前記パターン形成層に光を照射する工程と、モールドを剥離する工程を経て、微細な凹凸パターンを形成することができる。

【0059】

以下において、本発明のナノインプリント用組成物を用いたパターン形成方法（パターン転写方法）について具体的に述べる。

本発明のパターン形成方法においては、まず、本発明の組成物を基材上に塗布してパターン形成層を形成する。

【0060】

本発明のナノインプリント用組成物を基材上に塗布する際の塗布方法としては、一般によく知られた塗布方法、例えば、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、スピンコート方法、スリットスキャン法、インクジェット法などを挙げることができる。また、本発明の組成物からなるパターン形成層の膜厚は、使用する用途によって異なるが、 $0.05\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度である。また、本発明の組成物を、多重塗布により塗布してもよい。さらに、基材と本発明の組成物からなるパターン形成層との間には、例えば平坦化層等の他の有機層などを形成してもよい。これにより、パターン形成層と基板とが直接接しないことから、基板に対するごみの付着や基板の損傷等を防止することができる。なお、本発明の組成物によって形成されるパターンは、基材上に有機層を設けた場合であっても、有機層との密着性に優れる。

10

【0061】

本発明のナノインプリント用組成物を塗布するための基材（基板または支持体）は、種々の用途によって選択可能であり、例えば、石英、ガラス、光学フィルム、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、紙、SOG（Spin On Glass）、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等のポリマー基板、TFTアレイ基板、PDPの電極板、ガラスや透明プラスチック基板、ITOや金属などの導電性基材、絶縁性基材、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半導体作製基板など特に制約されない。また、基材の形状も特に限定されるものではなく、板状でもよいし、ロール状でもよい。また、前記基材としては、モールドとの組み合わせ等に応じて、光透過性、または、非光透過性のものを選択することができる。

20

30

【0062】

次いで、本発明のパターン形成方法においては、パターン形成層にパターンを転写するために、パターン形成層表面にモールドを押圧する。また、熱ナノインプリント法においてはパターン形成層を加熱する工程を行う。この際、前記パターン形成層を加熱する工程と前記モールドを押圧する工程はどちらの工程が先であってもよく、同時に行ってもよいが、生産性の観点から同時に行うことが好ましい。加熱モールドを押圧することによりパターン形成層を加熱してもよい。加熱温度は用いる樹脂のTg以上の温度であり、好ましくはTgよりも $20 \sim 100$ 高い温度である。

【0063】

（モールド）

本発明のパターン形成方法で用いることのできるモールドについて説明する。

本発明で用いることのできるモールドは、転写されるべきパターンを有するモールドが使われる。前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、本発明では、モールド上のパターン形成方法は特に制限されない。

40

【0064】

本発明のパターン形成方法は、本発明の多環芳香族構造を有する繰り返し単位（a）を有するナノインプリント用組成物を用いるため、モールド離型性に優れるパターン形成方法である。特にモールド表面の離型処理によらずモールド離型性が優れるため、モールド耐久性が高く、高い生産性を長期に渡って維持できる点という特徴を有する。

50

【0065】

(モールド材)

本発明で用いることのできるモールド材について説明する。本発明の組成物を用いた光ナノインプリント法においては、モールド材および/または基材の少なくとも一方に、光透過性の材料を選択する。本発明に適用される光インプリントリソグラフィでは、基材の上に本発明のナノ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、前記パターン形成層を硬化させる。また、光透過性基材上に光ナノ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、基材の裏面から光を照射し、光ナノ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。

10

【0066】

光ナノインプリント法において用いられ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、P M M A、ポリカーボネート樹脂などの光透明性樹脂、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。

本発明において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。また、モールドの形状も特に制約されるものではなく、板状モールド、ロール状モールドのどちらでもよい。ロール状モールドは、特に転写の連続生産性が必要な場合に適用される。

20

【0067】

本発明のパターン形成方法で用いられるモールドは、本発明のナノインプリント用組成物とモールド表面との剥離性をさらに向上させ、パターン生産性をより高めるために離型処理を行ったものを用いてもよい。このようなモールドの離型処理としては、例えば、シリコン系やフッ素系などのシランカップリング剤による処理を挙げることができる。また、例えば、ダイキン工業(株)製のオプツールD S Xや、住友スリーエム(株)製のNovac EGC - 1720等の市販の離型剤も前記モールドの離型処理に好適に用いることができる。このように、離型処理を施したモールドを用い、さらに本発明のモールド離型性の高いナノインプリント用組成物を用いることで、より高いモールドのインプリント耐久性を得ることが可能となる。

30

【0068】

本発明の組成物を用いてナノインプリントリソグラフィを行う場合、本発明のパターン形成方法では、通常、モールド圧力を0.5~30MPaで行うのが好ましい。モールド圧力を30MPa以下に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り、さらに、加圧が低いため装置を縮小できる傾向にあり、好ましい。モールド圧力が0.5~30MPaである場合は、モールド凸部のナノインプリント用組成物の残膜が少なくなり、モールド転写の均一性が確保できるため好ましい。また、光インプリント法の場合モールド圧力を0.1~1MPaで行うのが好ましい。この場合もモールド圧力の範囲であれば熱ナノインプリント時と同様の傾向が得られ、好ましい。

40

【0069】

本発明のパターン形成方法中、前記パターン形成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、光ナノインプリント用硬化性組成物の不飽和結合の消費量や硬化膜のタッキネスを調べて適宜決定される。

また、本発明に適用される光インプリントリソグラフィにおいては、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、モールドと光ナノ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

50

るため、真空状態で光照射してもよい。また、本発明のパターン形成方法中、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。

【0070】

本発明のナノインプリント用硬化性組成物を硬化させるために用いられる光は特に限定されず、例えば、高エネルギー電離放射線、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光または放射線が挙げられる。高エネルギー電離放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、ハンデグラフ型加速器、リニャーアクセレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射される線、X線、線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。放射線には、例えばマイクロ波、EUVが含まれる。また、LED、半導体レーザー光、あるいは248 nmのKrFエキシマレーザー光や193 nm ArFエキシマレーザー光などの半導体の微細加工で用いられているレーザー光も本発明に好適に用いることができる。これらの光は、モノクロ光を用いてもよいし、複数の波長の異なる光(ミックス光)でもよい。

10

【0071】

露光に際しては、露光照度を $1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ mW}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが望ましい。 $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上とすることにより、露光時間を短縮することができるため生産性が向上し、 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下とすることにより、副反応が生じることによる永久膜の特性の劣化を抑止できる傾向にあり好ましい。露光量は $5\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが望ましい。 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満では、露光マージンが狭くなり、光硬化が不十分となりモールドへの未反応物の付着などの問題が発生しやすくなる。一方、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を超えると組成物の分解による永久膜の劣化の恐れが生じる。

20

【0072】

さらに、露光に際しては、酸素によるラジカル重合の障害を防ぐため、チッソやアルゴンなどの不活性ガスを流して、酸素濃度を $100\text{ mg}/\text{L}$ 未満に制御してもよい。

【0073】

本発明のパターン形成方法においては、光照射によりパターン形成層を硬化させた後、必要におう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熱としては、 $150 \sim 280$ が好ましく、 $200 \sim 250$ がより好ましい。また、熱を付与する時間としては、 $5 \sim 60$ 分間好ましく、 $15 \sim 45$ 分間好ましい。

30

【0074】

また、本発明のパターン形成方法によって形成されたパターンは、エッチングレジストまたは永久膜として用いることができ、特にエッチングレジストとして有用である。本発明のナノインプリント用組成物をエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基材として例えば SiO_2 等の薄膜が形成されたシリコンウエハ等を用い、基材上に本発明のパターン形成方法によってナノオーダーの微細なパターンを形成する。その後、ウェットエッチングの場合にはフッ化水素等、ドライエッチングの場合には CF_4 等のエッチングガスを用いてエッチングすることにより、基材上に所望のパターンを形成することができる。本発明のナノインプリント用組成物は、特にドライエッチングに対するエッチング耐性が良好である。

40

【0075】

上述のように本発明のパターン形成方法によって形成されたパターンは、液晶ディスプレイ(LCD)などに用いられる永久膜(構造部材用のレジスト)やエッチングレジストとして使用することができる。また、前記永久膜は、製造後にガロン瓶やコート瓶などの容器にボトリングし、輸送、保管されるが、この場合に、劣化を防ぐ目的で、容器内を不活性なチッソ、またはアルゴンなどで置換しておいてもよい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、より永久膜の変質を防ぐため、 -20 から 0 の範囲に温度制御

50

してもよい。勿論、反応が進行しないレベルで遮光することが好ましい。

【実施例】

【0076】

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。

【0077】

[合成例1] 樹脂A-1：ポリ(1-ナフチルメチルメタクリレート)の合成

メチルエチルケトン3.4gを窒素気流下80℃に加熱した。これに1-ナフチルメチルメタクリレート8.9g、アゾビスイソブチロニトリル0.066gをメチルエチルケトン31gに溶解させた溶液を2時間かけて滴下した。さらに80℃で3時間反応させた後、これをメタノール500mlに注ぎ、析出した粉体をろ取し、メタノールで洗浄した。得られた粉体を40℃で24時間乾燥し、ポリ(1-ナフチルメチルメタクリレート)を得た。標準ポリスチレン換算における重量平均分子量は30000であり、分散度は1.9であった。樹脂A-1の繰り返し単位の構造を下記に示す。

10

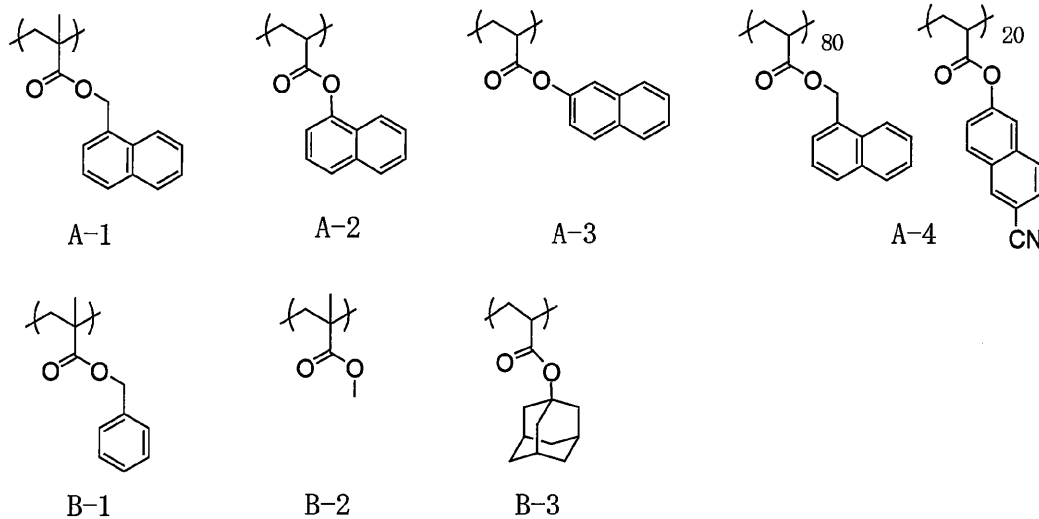
【0078】

下記の繰り返し単位構造からなる他の樹脂A-2～A-4およびB-1～B-3についても、合成例1と同様の手法を用いることで合成した。なお、樹脂A-4は下記の2種の単位構造からなる共重合体であり、共重合比を下記に示した。

20

【0079】

【化8】



30

【0080】

[実施例1]

(熱ナノインプリント用組成物の調製)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート38gに前記樹脂A-1 2gを溶解させ、さらにフッ素系界面活性剤F780F(大日本インキ化学工業)0.01gを混合して実施例1の熱ナノインプリント用組成物を調製した。

40

【0081】

[実施例2]

樹脂A-1の代わりに前記樹脂A-2を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例2の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

【0082】

[実施例3]

樹脂A-1の代わりに前記樹脂A-3を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例3の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

50

【 0 0 8 3 】

[実施例 4]

樹脂 A - 1 の代わりに前記樹脂 A - 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

[実施例 5]

実施例 1 において界面活性剤を加えなかった他は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

【 0 0 8 4 】

[比較例 1]

樹脂 A - 1 の代わりに前記樹脂 B - 1 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

【 0 0 8 5 】

[比較例 2]

樹脂 A - 1 の代わりに前記樹脂 B - 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

[比較例 3]

樹脂 A - 1 の代わりに前記樹脂 B - 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の熱ナノインプリント用組成物を調整した。

【 0 0 8 6 】

[試験例 1]

< ドライエッチング耐性 >

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 で得られたナノインプリント用組成物を用いてエッチング耐性を下記の方法により、評価した。

Si ウェハ上に前記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 のナノインプリント用組成物をそれぞれスピン塗布し、ホットプレート上で 100 、90 秒加熱し、膜厚 100 nm の膜を得た。得られた膜に対し、日立ハイテクノロジー社製ドライエッチャー (U - 6 2 1) を用いて $Ar / C_4F_6 / O_2 = 100 : 4 : 2$ のガスで 2 分間プラズマドライエッチングを行った後の残膜量を測定し、1 秒間当りのエッチングレートを算出した。得られたエッチングレートを比較例 1 の値が 1 となるように規格化し、下記表 1 に結果を記載した。値が小さいほどドライエッチング耐性が良好であることを示す。

【 0 0 8 7 】

< 基板密着性試験 >

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 (クロスカット法) を参考とし、前記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 のナノインプリント用組成物の基板密着性を評価した。Si ウェハ上に前記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 のナノインプリント用組成物をそれぞれスピン塗布し、ホットプレート上で 100 、90 秒加熱し、膜厚 100 nm の膜を得た。この膜に、1 mm x 1 mm の直角の格子切り込みパターンを 10 x 10 マス作成した。格子パターンにテープを貼り付け、60 度の角度でテープを引き剥がした。目視にてパターンの剥離が見られたマス目の数を計測し、以下のように評価した。その結果を下記表 1 に示す。パターンの剥離が見られたマス目の数の数が少ないほど基板密着性が良好である。

A : 剥離が見られたマス目の数が 0 ~ 5 未満

B : 剥離が見られたマス目の数が 5 以上 ~ 20 未満

C : 剥離が見られたマス目の数が 20 以上 ~ 50 未満

D : 剥離が見られたマス目の数が 50 以上

【 0 0 8 8 】

< モールド剥離性の評価 >

本発明のパターン形成方法により前記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 のナノインプリント用組成物を用いてパターンを形成した。

Si ウェハ上に前記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 のナノインプリント用組成物をそれぞれスピン塗布し、ホットプレート上で 100 、90 秒加熱し、膜厚 100 nm の膜

10

20

30

40

50

を得た。これに100nmのライン/スペースパターンを有し、溝深さが100nmであり、パターン表面がフッ素系処理されたニッケル製モールドをのせ、150℃に加熱しながら加圧力10MPaにてモールドを圧接した。冷却後、モールドを離し、パターンを得た。パターン形成に使用したモールドに組成物成分が付着しているか否かを走査型電子顕微鏡もしくは光学顕微鏡にて観察し、モールド剥離性を以下のように評価した。その結果を下記表1に示す。

A：モールドに組成物の付着がまったく認められなかった。

B：モールドにわずかな組成物の付着が認められた。

C：モールドの組成物の付着が明らかに認められた。

【0089】

10

【表1】

	ドライエッチング耐性	基板密着性	モールド剥離性
実施例1	0.83	A	A
実施例2	0.78	A	A
実施例3	0.78	A	A
実施例4	0.81	A	A
実施例5	0.83	A	A
比較例1	1.0	C	A
比較例2	2.0	B	A
比較例3	1.1	C	A

20

【0090】

表1より、多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂を含有する本発明のナノインプリント用組成物を用いた実施例1～5は、芳香環を1つのみ有する繰り返し単位からなる樹脂を含有する比較例1の組成物、ポリメタクリル酸メチル樹脂を含有する比較例2の組成物および芳香族以外の多環構造を有する繰り返し単位を含む樹脂を含有する比較例3の組成物に比べ、ドライエッチング耐性および基板密着性が向上していることが判明した。また、高いモールド剥離性も同時に達成できていたことが判明した。

さらに、実施例1と実施例5を比較すると、フッ素系界面活性剤の添加の有無に関わらずモールド剥離性は向上していたことが判明した。すなわち、本発明の組成物の良好なモールド剥離性は、単にフッ素系界面活性剤を加えたために得られたわけではなく、多環芳香族構造を有する繰り返し単位(a)を含む樹脂を含むために得られたことが判明した。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 9 K 35/00 (2006.01) B 2 9 K 35:00

Fターム(参考) 4J100 AB00P AL03Q AL08P AL08Q AM21P AQ26P BA10P BA40P BC09Q BC43P
BC48P BC49P BC65P CA04 DA01 DA04 JA38
5F046 AA28