(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/196381 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063693

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-119772 2013 年 6 月 6 日(06.06.2013) JP
特願 2014-009455 2014 年 1 月 22 日(22.01.2014) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山口　純司 (YAMAGUCHI Junji); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 谷本　尚志 (TANIMOTO Hisashi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 伊部　武史 (IBE Takeshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 矢田　真 (YADA Makoto); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 矢木　直人 (YAGI Naoto); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目１０１番地 ワテラスタワー　ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION FOR IMPRINTING

(54) 発明の名称 : インプリント用硬化性組成物

(57) **Abstract**: Provided is a curable composition for imprinting, which contains polymerizable compounds and is characterized in that: (a) the polymerizable compounds have a polymerizable group concentration of 4.3-7.5 mmol/g; (b) a polymerizable compound (X) that has an Ohnishi parameter of 3.5 or less and a ring parameter of 0.35 or more is contained in an amount within the range of 40-95% by mass relative to all the polymerizable compounds; (c) a polymerizable compound (C) that has three or more polymerizable groups is additionally contained in an amount within the range of 5-20% by mass relative to all the polymerizable compounds; and (d) the viscosity of the composition without a solvent at 25°C is within the range of 3-8,000 mPa·s.

(57) 要約: 重合性化合物を含有するインプリント用硬化性組成物であって、（ａ）上記重合性化合物の重合性基濃度が４．３～７．５ｍｍｏｌ／ｇであって、（ｂ）大西パラメーターが３．５以下、リングパラメーターが０．３５以上である重合性化合物Ｘを全重合性化合物に対して４０～９５質量%の範囲で含有し、（ｃ）更に、重合性基を３つ以上有する重合性化合物Ｃを全重合性化合物に対して５～２０質量%の範囲で含有し （ｄ）組成物の２５℃における粘度が溶剤を含まない状態で３～８０００ｍＰａ・ｓの範囲であることを特徴とする、硬化性組成物を提供する。

WO 2014/196381 A1

明　細　書

発明の名称 ： インプリント用硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明はインプリント用硬化性組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] ナノインプリント（ＮＩＬ）法は、光ディスク作製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モールドを、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。そのうち光ナノインプリント法は、透明モールドや透明基材を通して光を照射し、光硬化性組成物を光硬化させて転写する技術であり、室温でのインプリントが可能になることから、寸法安定性の向上及びスループットの向上が期待されている。モールドを一度作製すれば、十～数百ｎｍレベルのナノ構造体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、様々な分野への応用が期待されている。

[0003] 光ナノインプリント用レジストの要求特性として、エッチング耐性、離型性、モールドへの充填性、基板への塗布性などが挙げられる。ＬＥＤ用途においては、ＬＥＤ基板上にモスアイ構造を形成するためのマスクとして使用されるため、パターン形成性とドライエッチング耐性が要求される。ハードディスクドライブ（ＨＤＤ）分野においては、十～数十ｎｍの周期パターンがメディア全体に刻まれたパターンドメディアの作製への応用が期待されており、パターン形成性とドライエッチング耐性に加えて充填性（低粘度化）が要求されている。また半導体分野においては十～数十ｎｍのデバイスパターン形成法としてＥＵＶ（極端紫外線露光）と共にナノインプリント法が挙げられている。本用途においてもパターン形成性とドライエッチング耐性に加えて充填性（低粘度化）、無溶剤化が要求されている。

[0004] インプリント用の重合性化合物としてフルオレン骨格を有する化合物が知られている。例えば特許文献１ではビスアリールフルオレン骨格を有する化合物と分子内に少なくとも１個の重合性基を有する化合物と光重合開始剤からなるインプリント材料が報告されている。しかし、分子内に少なくとも１個の重合性基を有する化合物についてネオペンチルグリコールジアクリレートを取り上げているが、該化合物はドライエッチング耐性に劣ることから好ましくない。また、ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物が５０～９５質量部含有するため、組成物が高粘度となりパターン形成に劣る。さらに、この文献ではドライエッチング耐性については言及していない。

[0005] 他にも、特許文献２ではフルオレン骨格を有する２官能（メタ）アクリレートを含む光硬化性組成物が報告されている。しかし、この文献においてフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレートは硬化性、耐傷性、剛性、透明性を付与するために用いられており、ドライエッチング耐性については言及していない。

[0006] 特許文献３では分子内に５個以上の重合性基を有する化合物と分子内に２個の重合性基を有する化合物と光ラジカル発生剤からなる高硬度膜を形成するインプリント材料が報告されている。しかしながら、いずれもドライエッチング耐性に劣る化合物を用いている。また、この文献ではドライエッチング耐性について言及していない。

[0007] 特許文献４では１次皮膚刺激性（ＰＩＩ値）が４．０以下の重合性化合物からなり、２５℃における粘度が３～１８ｍＰａ・ｓの範囲である光ナノインプリントリソグラフィ用光硬化性組成物が報告されているが、いずれもドライエッチング耐性に劣る化合物を用いている。また、この文献でのエッチング耐性はウェットエッチングでありドライエッチングではない。

[0008] 特許文献５では環状構造を含む（メタ）アクリレートモノマー及び／またはそのオリゴマーと光重合開始剤を含む組成物からなる光硬化型ナノインプリント用レジスト材が報告されているが、いずれもドライエッチング耐性に劣る化合物を用いている。

[0009] 特許文献６では芳香族基を有する（メタ）アクリレートと光重合開始剤を含有するインプリント用硬化性組成物が報告されているが、従来の（メタ）アクリレートと比較してドライエッチング耐性に優れるものの、まだ十分とは言えない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：ＷＯ２０１０／１４６９８３公報

特許文献2：特開２０１０－３１２４０公報

特許文献3：ＷＯ２０１１／２４６７３公報

特許文献4：特許第５１１７００２号公報

特許文献5：特許第４９２９７２２号公報

特許文献6：特開２０１０－１８６９７９公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述の通り、パターン形成性に優れる組成物およびドライエッチング耐性の高い組成物が検討されてきた。しかしながら、パターン形成性とドライエッチング耐性の両方に優れる組成物は得られていなかった。本発明が解決しようとする課題は、パターン形成性とドライエッチング耐性の両方に優れるインプリント用光硬化性組成物を提供することにある。

[0012] また、上記インプリント用光硬化性組成物から成る硬化物、該硬化物をマスクとして基材をエッチングすることで形成されるパターンを有する基材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、大西パラメーター、リングパラメーターが特定の範囲にある重合性化合物から成る光硬化性組成物が、上記課題を解決することを見出した。

[0014] すなわち本発明は

重合性化合物を含有するインプリント用硬化性組成物であって、

（ａ）上記重合性化合物の重合性基濃度が４．３～７．５ｍｍｏｌ／ｇであって、

（ｂ）大西パラメーターが３．５以下、リングパラメーターが０．３５以上である重合性化合物Ｘを全重合性化合物に対して４０～９５質量％の範囲で含有し、

（ｃ）更に、重合性基を３つ以上有する重合性化合物Ｃを全重合性化合物に対して５～２０質量％の範囲で含有し

（ｄ）組成物の２５℃における粘度が溶剤を含まない状態で３～８０００ｍＰａ・ｓの範囲であることを特徴とする、インプリント用硬化性組成物を提供する。

（但し、ここでいう大西パラメーターとは、重合性化合物中の全原子数をＮ、全炭素数をN_C、全酸素数N_Oとしたとき、Ｎ／（N_C－N_O）で表され、リングパラメーターとは、重合性化合物中における環状構造中の炭素原子の合計原子量をM_{CYCLO}、化合物の分子量Ｍとしたとき、M_{CYCLO}／Ｍで表される。）

[0015] また本発明は、上記インプリント用硬化性組成物の硬化物、及び、該硬化物をマスクとして基材をエッチングする工程とを有することを特徴とする、基材へのパターン形成方法、および該パターン形成方法によって得られるパターンが形成された基材を提供することで、上記課題を解決する。

発明の効果

[0016] 本発明の光硬化性組成物を用いることにより、良好なパターン形成が可能となる。また、ドライエッチング耐性に優れることから、基材を高精度に加工することが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 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及び上限値として含むことを表す。

[0018] 本明細書中において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリ

レートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表し、（メタ）アクリロイルはアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

また、本明細書中でいうインプリントは、１ｎｍ～１ｍｍのサイズのパターン転写を言い、好ましくは５ｎｍ～２００μｍのサイズのパターン転写を言い、より好ましくは、１０ｎｍ～１００μｍのサイズのパターン転写を言う。

[0019] 本発明のインプリント用硬化性組成物は

重合性化合物を含有する硬化性組成物であって、

（ａ）上記重合性化合物の重合性基濃度が４．３～７．５ｍｍｏｌ／ｇであって、

（ｂ）大西パラメーターが３．５以下、リングパラメーターが０．３５以上である重合性化合物Ｘを全重合性化合物に対して４０～９５質量％の範囲で含有し、

（ｃ）更に、重合性基を３つ以上有する重合性化合物Ｃを全重合性化合物に対して２～２０質量％の範囲で含有し

（ｄ）組成物の２５℃における粘度が溶剤を含まない状態で３～８０００ｍＰａ・ｓの範囲であることを特徴とする。

[0020] 本発明における重合性化合物とは、重合性基を有する化合物であり、重合性基とは（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種類の有機基のことを指す。

[0021] 本発明における重合性基濃度とは、下記式（Ａ）で求められる重合性化合物１ｇあたりの重合性基の濃度（ｆ）（ｍｍｏｌ／ｇ）である。

（ｆ）＝（$a_0 \times c_0 / M_0$）＋（$a_1 \times c_1 / M_1$）＋・・・（$a_n \times c_n / M_n$）・・・（Ａ）

（式中、a_0、a_1、・・・a_nは硬化性組成物を構成する重合性化合物各成分（以下各成分と略記）の重量％、c_0、c_1、・・・c_nは各成分の重合性基の数、M_0、M_1、・・・M_nは各成分の分子量を表す。）

式中、（ｆ）は４．３～７．５ｍｍｏｌ／ｇであり、好ましくは４．３～

７．０ｍｍｏｌ／ｇである。（ｆ）が４．３未満では硬化性が悪くなり、７．５を超えると硬化収縮が大きくなり、基材との密着性が悪化するため好ましくない。

[0022] 大西パラメーターとは、重合性化合物中の全原子数をＮ、全炭素数をN_C、全酸素数N_Oとしたとき、Ｎ／（N_C－N_O）で表され、リングパラメーターとは、重合性化合物中における環状構造中の炭素原子の合計原子量をM_{CYCLO}、化合物の分子量Ｍとしたとき、M_{CYCLO}／Ｍで表されるドライエッチング耐性の指標となるパラメーターである。一般的に大西パラメーターが小さいほど、リングパラメーターが大きいほどドライエッチング耐性が良好であることが知られている。

大西パラメーターが好ましくは３．５以下、さらに好ましくは３．０以下、特に好ましくは２．６以下であるとドライエッチング耐性が良好となり好ましい。また、リングパラメーターは好ましくは０．３５以上、さらに好ましくは０．４０以上、特に好ましくは０．４５以上であるとドライエッチング耐性が良好となり好ましい。本発明のインプリント組成物においては、大西パラメーターが３．５以下、リングパラメーターが０．３５以上である重合性化合物Ｘを、全重合性化合物に対して４０～９５質量％の範囲で含有することで、パターン形成性とドライエッチング耐性が両立可能となる。

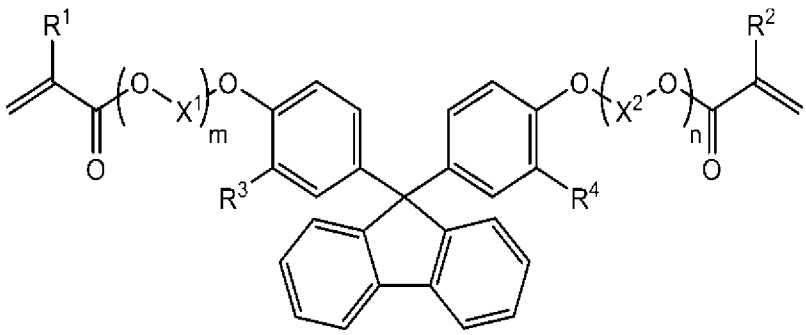
[0023] また、本発明のインプリント用硬化性組成物は、重合性基を３つ以上有する重合性化合物Ｃを含有する。該重合性化合物Ｃを含有することでパターン形成性、硬化性が良好となる。含有量は全重合性化合物に対して２～２０質量％であり、２質量％から１５質量％であることがさらに好ましい。２０質量を超える場合は、硬化収縮が大きくなり、パターン形成性が悪化する。また、２質量％未満の場合は、硬化物の凝集力が小さく、モールド離型時に凝集破壊が起こりやすくなる。

[0024] 本発明のインプリント用硬化性組成物は、２５℃における粘度が溶剤を含まない状態で３～８０００ｍＰａ・ｓの範囲であり、３～２０００ｍＰａ・ｓの範囲であることが好ましく、３～５００ｍＰａ・ｓの範囲であることが

特に好ましい。該範囲にあることで優れた塗布性が得られ、粘度調整時に使用する溶剤量を低減できる。

[0025] 本発明のインプリント用硬化性組成物は特定の範囲の重合性基濃度、大西パラメーター、リングパラメーターを満足するものであれば特に限定されるものではないが、大西パラメーターが３．５以下、リングパラメーターが０．３５以上である重合性化合物Ｘとして、芳香環と重合性基を有する重合性化合物Ａと、下記式（１）または（２）または（３）で表される重合性化合物Ｂを含有することが好ましい。

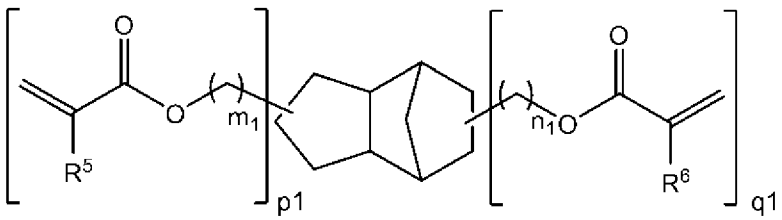
[0026] [化1]



・・・（１）

[0027] （式中、R^1、R^2、R^3およびR^4はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、X^1およびX^2はそれぞれ独立して炭素数２以上の炭化水素基を表し、ｍおよびｎはそれぞれ独立して０ないし１から５の整数を表す。）

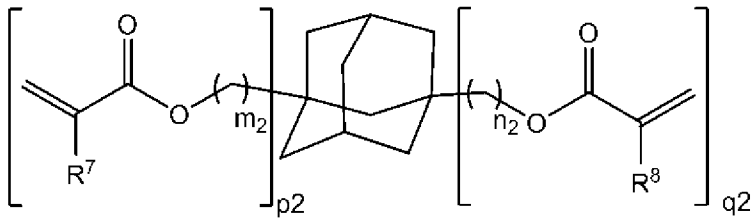
[0028] [化2]



・・・（２）

[0029] （式中、R^5およびR^6はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、m_1およびn_1はともに０ないし１を表し、p_1およびq_1は$p_1+q_1=1$又は２を満たす整数を表す。）

[0030] [化3]



・・・（３）

[0031] （式中、R^7およびR^8はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、m_2およびn_2はともに０ないし１を表し、p_2およびq_2は$p_2+q_2=1$又は２を満たす整数を表す。）

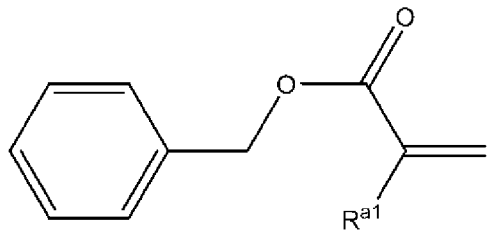
[0032] 重合性化合物Ａは単独または２種類以上を併用して使用することができる。

また、重合性化合物Ｂも単独または２種類以上を併用して使用することができる。

[0033] 芳香環と重合性基を有する重合性化合物Ａと、式（１）または／および（２）で表される重合性化合物Ｂとを含有することで、インプリント用硬化性組成物のパターン形成性とドライエッチング耐性が良好となるため好ましい。

[0034] 芳香環と重合性基を有する重合性化合物Ａとしては下記式（４）～（８）で表される化合物が好ましい。

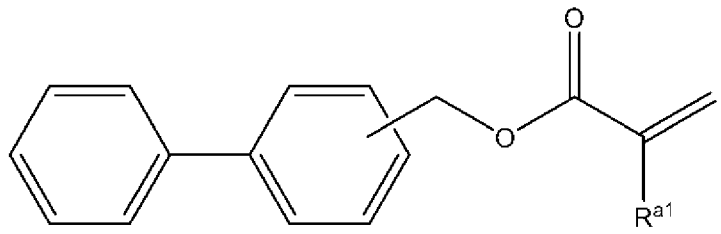
[0035] [化4]



・・・(4)

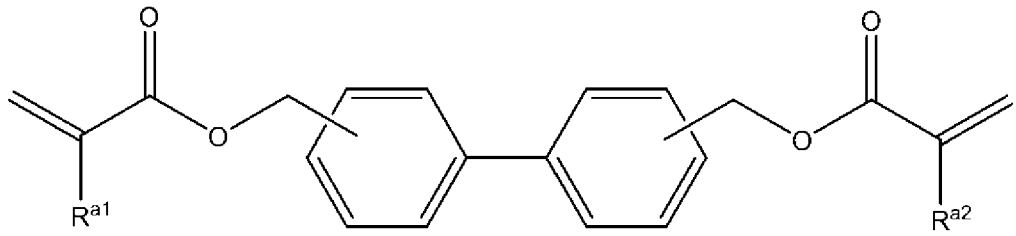
[0036]

[化5]



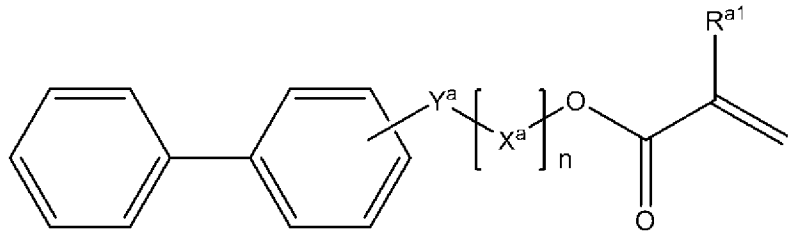
・・・（５）

[0037] [化6]



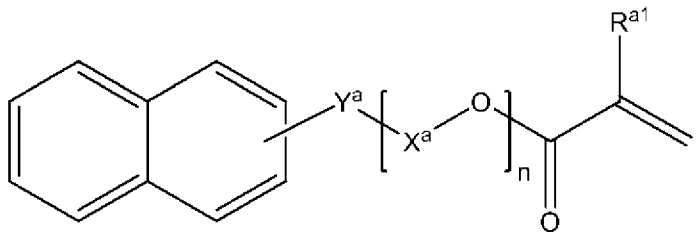
・・・（６）

[0038] [化7]



・・・（７）

[0039] [化8]



・・・（８）

[0040] （式（４）～（８）において、R^{a1}及びR^{a2}はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、X^aは炭素数２以上の炭化水素基を表し、Y^aは酸素原子または硫黄原子を表し、ｎは０ないし１～５の整数を表す。）

[0041] 式（４）～（８）で表される化合物はフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基を有することでドライエッチング耐性に優れると共に低粘度であるため、高粘度のＢ成分と併用することで硬化性組成物の低粘度化が可能となる。特に式（５）～（８）で表されるビフェニル基、ナフチル基を有する化合物は、式（４）で表されるフェニル基を有する化合物よりもドライエッチング耐性に優れる。

式（４）～（８）で表される化合物は２５℃における粘度が２００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。また、式（４）～（８）で表される化合物は単独または２種類以上を併用して使用することができる。

[0042] 式（１）で表されるビスアリールフルオレン骨格を有する化合物は、市販品として入手可能であり、オグソール（登録商標）ＥＡ－０２００、同ＥＡ－Ｆ５００３、同ＥＡ－Ｆ５５０３、同ＥＡ－Ｆ５５１０（以上、大阪ガスケミカル株式会社）、ＮＫエステル　Ａ－ＢＰＥＦ（新中村化学工業株式会社）等が挙げられる。

[0043] 式（２）で表されるトリシクロデカン骨格を有する化合物は、市販品として入手可能であり、ＮＫエステル（登録商標）Ａ－ＤＣＰ（新中村化学工業株式会社）、ミラマーＭ－２６０（美源商事株式会社）、ファンクリルＦＡ－５１３ＡＳ、同ＦＡ－５１３Ｍ（以上、日立化成株式会社）等が挙げられる。

式（３）で表されるアダマンタン骨格を有する化合物は、市販品として入手可能であり、アダマンテート（登録商標）ＤＭＯＤＡ（出光興産株式会社）、アダマンテートＤＡ（出光興産株式会社）等が挙げられる。

[0044] 該重合性化合物Ａの含有量は、Ａ及び重合性化合物Ｂの合計を１００質量部としたとき、Ａ／Ｂ＝９５／５～５５／４５の重量比であることが好ましい。Ａがこの割合よりであると、組成物の粘度が十分低いためパターン形成性に優れる。

[0045] 本発明のインプリント用硬化性組成物は、上記重合性化合物Ｘのほかに、分子内に３個以上の重合性基を有する重合性化合物Ｃを含有する。重合性化

合物Ｃとしては、具体的には、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

[0046] 上記重合性化合物Ｃは、市販品として入手可能であり、ＫＡＹＡＲＡＤ（登録商標）ＤＰＨＡ、同ＤＰＣＡ－２０、同ＤＰＣＡ－３０、同ＤＰＣＡ－６０（以上、日本化薬株式会社製）、アロニックス（登録商標）Ｍ－４０３、同Ｍ－４００、同Ｍ－３０６、同Ｍ－３０３、同Ｍ－４０８、同Ｍ－３０９、同Ｍ－３１０、同Ｍ－３５０、同Ｍ－３１５、同Ｍ－４６０（以上、東亞合成株式会社製）、ＮＫエステル（登録商標）Ａ－ＤＰＨ、Ａ－ＴＭＭＴ、ＡＤ－ＴＭＰ、Ａ－ＴＭＰＴ、Ａ－ＧＬＹ－９Ｅ、Ａ－９３００（以上、新中村化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0047] 中でもジペンタエリスリトールヘキサ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。含有量は全重合性化合物に対して２～２０質量％であり、２質量％から１５質量％であることがさらに好ましい。２０質量％以上の場合は、硬化収縮が大きくなり、基材密着性、パターン形成性が悪化する。また、２質量％未満の場合は、硬化物の凝集力が小さく、モールド離型時に凝集破壊が起こりやすくなる。

[0048] 本発明のインプリント用硬化性組成物は、光重合開始剤を含有してもよい。例えば、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、１－［４－（２－ヒド

ロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル］－フェニル｝－２－メチル－プロパン、１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド等が挙げられるが、光硬化時に使用する光源に吸収をもつものであれば、特に限定されるものではない。

[0049] 上記化合物は、市販品として入手可能であり、ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）６５１、同１８４、同２９５９、同９０７、同３６９、同８１９、同１２７、同ＯＸＥ０１、ＤＡＲＯＣＵＲ（登録商標）１１７３、同ＭＢＦ、同ＴＰＯ（以上、ＢＡＳＦジャパン株式会社製）、ＥＳＡＣＵＲＥ（登録商標）ＫＩＰ１５０、同ＴＺＴ、同ＫＴＯ４６、同１００１Ｍ、同ＫＢ１、同ＫＳ３００、同ＫＬ２００、同ＴＰＯ、同ＩＴＸ、同ＥＤＢ（以上、日本シイベルヘグナー株式会社製）などが挙げられる。

[0050] 上記、光重合開始剤は、単独または２種類以上を併用して使用することができる。

[0051] 本発明のインプリント用硬化性組成物における光重合開始剤の含有量は全重合性化合物に対して０．５～２０質量％であることが好ましく、１質量％から１０質量％であることがさらに好ましい。０．５質量％以上であれば、硬化性が高まり、パターン形成性に優れる。

[0052] 本発明のインプリント用硬化性組成物は溶剤を含有してもよい。

溶剤を含有することで、硬化性組成物の粘度を調整することができる。溶剤としては、例えば、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、シクロ

ヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族系または脂環族系の炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、ｎ－ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、エチ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アセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドを単独または２種類以上を併用して使用することができる。

[0053] 溶剤を使用する場合の溶剤含有量は、必要に応じて硬化性組成物中の溶剤以外の成分の含有量が０．１～１００質量％の範囲で調整できる。

[0054] 本発明のインプリント用硬化性組成物は必要に応じて上記重合性化合物Ｘ、Ｃ以外の重合性基を有する化合物を含有してもよい。例えば、ネオペンチルグリコールジ（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、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールＦジ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノールＥＯ変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールＥＯ変性（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、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、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、３－エチル－３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、１－アダマンチル（メタ）アクリレート、γ－ブチロン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0055] 上記化合物は、市販品として入手可能であり、アロニックス（登録商標）Ｍ－２０８、同Ｍ－２１１Ｂ、同Ｍ－２２０、同Ｍ－２２５、同Ｍ－２４０、同Ｍ－１０１Ａ、同Ｍ－１１３（以上、東亞合成株式会社製）、ＮＫエステル（登録商標）Ａ－２００、Ａ－ＢＰＥ－４、Ａ－ＨＤ－Ｎ、Ａ－ＮＯＤ－Ｎ、ＡＰＧ－１００、ＡＰＧ－２００、ＡＭＰ－２０ＧＹ（以上、新中村化学工業株式会社製）、ビスコート＃１９５、同２３０、同２６０、同３１０ＨＰ、同３３５ＨＰ、同７００、同１５５、同１６０、同１９２、同１５０、同１９０、ＩＢＸＡ、ＯＸＥ－１０、１－ＡＤＡ、ＧＢＬＡ、ＬＡ（以上、大阪有機化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0056] 本発明のインプリント用硬化性組成物は必要に応じて光増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、密着補助剤、無機フィラー、有機フィラー、顔料等を含有してもよい。

[0057] 上記界面活性剤としては、公知のフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、アクリル重合系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤の含有量は全重合性化合物に対して０．００１～１０質量％であり、好ましくは０．０１～８質量％であり、さらに好ましくは０．１～５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。界面活性剤が前記範囲にあると、塗布の均一性に優れ、モールド転写性も良好となる。

[0058] 本発明のインプリント用硬化性組成物を用いたパターン形成方法について説明する。本発明のインプリント用硬化性組成物を基材上に塗布しパターン形成層を形成する工程と、前記パターン形成層に光を照射する工程を経てパターンを形成することができる。

[0059] 本発明のインプリント用硬化性組成物を基材上に塗布する方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコー

ト法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法等が挙げられる。

[0060] 本発明のインプリント用硬化性組成物を塗布する基材としては、種々の用途によって選択可能であり、例えば、石英、サファイア、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜（ＣＶＤ、ＰＶＤ、スパッタ）、磁性膜、反射膜、Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｒ，Ｆｅ，ステンレス等の金属基板、紙、ＳＯＧ（Ｓｐｉｎ Ｏｎ Ｇｌａｓｓ）、ＳＯＣ（Ｓｐｉｎ Ｏｎ Ｃａｒｂｏｎ）、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、ＩＴＯや金属等の導電性基材、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等が挙げられる。

また、基材の形状も特に制限はなく、平板、シート状、あるいは３次元形状全面にまたは一部に曲率を有するもの等目的に応じた任意の形状であってよい。また、基材の硬度、厚み等にも制限はない。

[0061] モールドを用いたパターン形成の場合、前記方法にて作製した膜に、予めパターンが形成されたモールドを押し付け、接触した状態で硬化させることにより、パターンが形成された硬化膜が得られる。本発明のインプリント用硬化性組成物は、特に１００ｎｍ以下のパターン形成にも好適に使用することが可能である。

[0062] インプリント用モールドの材質としては、光を透過する材質として、石英、紫外線透過ガラス、サファイア、ダイヤモンド、ポリジメチルシロキサン等のシリコン材料、フッ素樹脂、その他光を透過する樹脂材等が挙げられる。また、使用する基材が光を透過する材質であれば、インプリント用モールドは光を透過しない材質でもよい。光を透過しない材質としては、金属、ＳｉＣ、マイカ等が挙げられる。

インプリント用モールドは平面状、ベルト状、ロール状、ロールベルト状等の任意の形状のものを選択できる。

[0063] インプリント用モールドは、硬化性組成物とモールド表面のとの離型性を

向上させるため離型処理を行ったものを用いても良い。離型処理としては、シリコン系やフッ素系のシランカップリング剤による処理等が挙げられる。

[0064] 硬化性組成物の硬化の方法は、モールドが光を透過する材質の場合はモールド側から光を照射する方法、基材が光を透過する材質の場合は基材側から光を照射する方法が挙げられる。光照射に用いる光としては、光重合開始剤が反応する光であればよく、中でも光重合開始剤が容易に反応し、より低温で硬化させることができる面から、４５０ｎｍ以下の波長の光（紫外線、Ｘ線、γ線等の活性エネルギー線）が好ましい。

[0065] また、形成するパターンの追従性に不具合があれば、光照射時に十分な流動性が得られる温度まで加熱させてもよい。加熱する場合の温度は、０～３００℃が好ましく、０～２００℃がより好ましく、０～１５０℃がさらに好ましく、２５～８０℃が特に好ましい。前記温度範囲において、硬化性組成物から形成されるパターン形状が精度よく保持される。

[0066] 硬化後、モールドを離型することにより、モールドの凹凸パターンを転写した凸凹パターンが形成された硬化膜が得られる。基材の反り等の変形を抑えたり、凹凸パターンの精度を高めるため、剥離工程としては、硬化膜の温度が常温（２５℃）付近まで低下した後に実施する方法が好ましい。

[0067] 上記方法によりパターンが形成された硬化膜を有する積層体をドライエッチングすることで、パターンを基材に良好に形成することが可能であり、ドライエッチングによりパターンが形成されたパターン形成物が得られる。

本発明のインプリント用硬化性組成物からなる硬化膜は、ドライエッチング耐性に優れるため、ドライエッチングの際にもパターン等の崩れがなく、微細なエッチングパターンを供することができる。

[0068] ドライエッチングに使用するガスとしては、公知のものを用いればよく、例えば、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などの酸素原子含有ガス、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガス、塩素、塩化ホウ素などの塩素系ガス、フッ素ガス、水素ガス、アンモニアガス等を使用することができ、これらのガスは単独でも、適宜混合して用いてもかまわない。

これら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できる。

実施例

[0069] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0070] 合成例１　化合物Ａ－１の合成

＜クロロ中間体の合成＞

撹拌機、冷却管、温度計、塩素ガス導入装置を備えた５Ｌ４口フラスコに、ジフェニル７０９ｇ、パラホルムアルデヒド２７６ｇ、酢酸１３８１ｇ、濃塩酸９５８ｇを仕込み、８０℃まで昇温した。仕込み溶液が８０℃であることを確認後、木下式ガラスボールフィルターを使って塩化水素ガスを２０ｇ／ｈｒの速度で仕込み溶液に導入した。仕込み溶液への塩化水素ガスの溶解が飽和であることを確認後、リン酸１０６１ｇを１時間かけて滴下し、更に、３０時間反応を行った。反応終了後、直ちに反応溶液から下層を取り除き、有機層にトルエン２．３ｋｇを添加し、有機層を４００ｇの１２．５％水酸化ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄した。有機層を留去後、クロロ中間体を白色固体として９００ｇ得た。

＜アクリロイル化＞

上記中間体９０８ｇを反応溶媒であるジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）１６０３ｇに溶解し炭酸カリウム３７２ｇおよびメトキノンを全量に対して３００ｐｐｍになるように添加した。中間体溶液を４０℃に昇温後、アクリル酸３２３ｇを１．５時間かけて中間体溶液に滴下した。滴下終了後、２時間かけて８０℃まで昇温し、８０℃にて３時間加熱撹拌した。得られた溶液に水３．４ｋｇおよびトルエン１．８ｋｇを添加し抽出を行った後、有機層を中性になるまで洗浄した。有機層を濃縮して化合物Ａ－１を９９５ｇ得た。化合物Ａ－１は２５℃において液状であった。

[0071] 上記で得られた化合物Ａ－１を次の条件でガスクロマトグラフィー分析を行った。

装置：Ａｇｉｌｅｎｔ社製「６８５０Ｓｅｒｉｅｓ」

カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ　ＤＢ－１

キャリアガス：Ｈｅ、流速１ｍＬ／ｍｉｎ

注入温度：３００℃

検出温度：３００℃

プログラム：５０～３２５℃（昇温速度２５℃／ｍｉｎ）

[0072] ガスクロマトグラムにて組成比を求めたところ、単官能アクリレート（式（５）にてR^{a1}＝Ｈ、オルト体／パラ体／メタ体＝２０／７９／１）が７１．０％、２官能アクリレート（式（６）にてR^{a1}＝R^{a2}＝Ｈ）が２０．２％、その他が８．８％であった。

[0073] ＜実施例１～１８、比較例１～１０＞

後述する表１～３に示す配合表に基づいて硬化性組成物を得た。

[0074] ＜組成物粘度の測定方法＞

粘度の測定は、２５±０．２℃にてＥ型粘度計（東機産業（株）社製「ＴＶ－２０形」コーンプレートタイプを使用して測定した。

[0075] ＜光インプリント方法＞

光インプリントは、ＳＣＩＶＡＸ社製ナノインプリント装置Ｘ３００を用いた。実施例１～１５及び比較例１～１０に示す組成物をスピンコーターを用いてサファイア基材上に膜厚１５０ｎｍに塗布し、表面に幅２００ｎｍ、ピッチ４００ｎｍ、高さ２００ｎｍのラインアンドスペース構造を有する石英ガラス製の平板状のモールドを押し付けて、ピーク波長３６５±５ｎｍのＬＥＤ光源により、この状態でモールド側から１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の光量で光照射して硬化させ、その後モールドとサファイア基材を剥離し、ラインアンドスペース状のパターンを有する硬化物であるレジスト膜を得た。

[0076] また、実施例１６～１８に示す組成物をインクジェットディスペンサーＰＱ５１２／１５（富士フイルム株式会社社製）を用いて、サファイア基材上に１５ｐＬの液滴を液滴間隔３４０μｍとなるよう三方配列に形成した。次いで表面に幅２００ｎｍ、ピッチ４００ｎｍ、高さ２００ｎｍのラインアンド

スペース構造を有する石英ガラス製の平板状のモールドを押し付けて、ピーク波長３６５±５ｎｍのＬＥＤ光源により、この状態でモールド側から１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の光量で光照射して硬化させ、その後モールドとサファイア基材を剥離し、ラインアンドスペース状のパターンを有する硬化物であるレジスト膜を得た。

[0077] ＜インプリント適性評価方法及び評価基準＞

（パターン形成の評価）

得られたレジスト膜のパターンを、走査顕微鏡（日本電子（株）製：ＪＳＭ－７５００Ｆ）にて１０万倍の倍率で観察し、以下のように評価した。

（形状）

◎：ライン形状の高さが１９０ｎｍ以上

○：ライン形状の高さが１８０ｎｍ以上１９０ｎｍ未満

×：ライン形状の高さが１８０ｎｍ未満

（離型性）

◎：パターンの欠損または倒れが無いこと

○：パターンの一部のみが基板とレジストの界面で剥離している

×：パターンの大部分または全面で、基板とレジスト界面での剥離または欠損または倒れている。

[0078] ＜ドライエッチング耐性評価方法＞

（レジスト膜の作製）

実施例１～１８及び比較例１～１０に示す組成物をシリコンウエハ基材上にスピンコートで膜厚１μｍになるよう塗布し、ピーク波長３６５±５ｎｍのＬＥＤ光源により樹脂組成物側から１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の光量で光照射して硬化させ、レジスト膜を得た。

同様に実施例１～１３及び比較例１～１０に示す組成物をサファイア基材上に塗布しピーク波長３６５ｎｍ±５のＬＥＤ光源により樹脂組成物側から１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の光量で光照射して硬化させ、硬化膜であるレジスト膜を得た。

[0079]（ドライエッチング方法）

得られたレジスト膜に対し株式会社ユーテック社製デスクトップシリーズＰｌａｓｍａ　Ｅｔｃｈｉｎｇを用いてCF_4／O_2の混合系ガスをそれぞれ４０ｓｃｃｍ及び１０ｓｃｃｍの流量で供給し、０．８Ｐａの真空下で１分間プラズマドライエッチングを行った後、レジスト膜の残存膜厚を測定し、１分間当たりのエッチング速度を算出した。

同じく得られたレジスト膜に対し、ＳＡＭＣＯ株式会社製ＲＩＥ－１０１ｉＰＨを用いてBCl_3／Cl_2／Ａｒの混合系をそれぞれ２０ｓｃｃｍ、１５ｓｃｃｍ及び２０ｓｃｃｍの流量で供給し、０．７Ｐａの真空下で１分間プラズマエッチングを行った後、残存膜厚を測定し、１分間当たりのエッチング速度を算出した。

（評価方法基準）

得られたエッチング速度を比較例５の値が１となるように規格化した。規格値が小さい程、ドライエッチング耐性に優れていることを示しており、以下のように評価した。

◎：規格化したエッチング速度が０．８未満

○：規格化したエッチング速度が０．８以上１未満

×：規格化したエッチング速度が１以上

[0080]

[表1]

表1

成分		重合性基濃度 mmol/g	大西P	リングP	実施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合性化合物 A	A-1 PBA	4.23	2.16	0.52	65				55		90		30
	A-2 OPPEA	3.73	2.57	0.54		60	50			60			
	A-3 HRE-02	3.87	2.46	0.465				80				60	
	A-4 BZA	6.17	2.75	0.44									
重合性化合物 B	FDA	3.66	2.45	0.55	25	30		10		30	5		10
	TCDDA	6.57	3.29	0.39			40		40			30	
	ADMODA	6.57	3.29	0.39									
光重合開始剤	IRGACURE 184				4	4	4	4	4	4	4	4	4
	DAROCUR TPO				1	1	1	1	1	1	1	1	1
	IRGACURE 907												
	IRGACURE OXE 01												
重合性化合物 C	DPHA	10.08	5.11	0	10	10	10	10	6	10	5	20	10
	EO-TMPTA	10.12	4.56	0									
界面活性剤	UV-3500				5				5				
	F-554					0.1				0.1			
	R-08												
溶剤	PGMAc									105.1			
A、B、C以外の重合性化合物	NPGDA	9.42	4.43	0									50
	TPGDA	6.66	5.00	0									
	BPADA	4.52	3.63	0.33									
合計					110	105	105	105	111	210	105	115	105
粘度(溶剤を含まない)					300	1100	200	150	60	1100	50	150	60
全重合性化合物のアクリロイル基濃度					4.7	4.3	5.5	4.5	5.5	4.3	4.5	5.7	7.4
大西P<3.5、リングP>0.35以上の重合性化合物の割合(質量%)					90	90	90	90	94	90	95	82	40
A成分とB成分の比率A/(A+B) %					72.2	66.7	55.6	88.9	57.9	66.7	94.7	66.7	75.0
C成分の割合(質量%)					9.5	10.0	10.0	10.0	5.7	10.0	5.0	18.2	10.0
インプリント適性	形状(高さ)				◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	離型(型残り)				◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
ドライエッチング耐性(E/R)	BCl3/Cl2/Ar： サファイア				◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○
	CF4/O2： Si				◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○

[0081] [表2]

表2

成分		重合性基濃度 mmol/g	大西P	リングP	実施例 10	11	12	13	14	15	16	17	18
重合性化合物 A	A-1 PBA	4.23	2.16	0.52	35		30	50		40	50	25	15
	A-2 OPPEA	3.73	2.57	0.54		35			50				
	A-3 HRE-02	3.87	2.46	0.465									
	A-4 BZA	6.17	2.75	0.44	30	30	25				35	30	45
重合性化合物 B	FDA	3.66	2.45	0.55		25	33	20		5	10		
	TCDDA	6.57	3.29	0.39	25			15				35	35
	ADMODA	6.57	3.29	0.39					40				
光重合開始剤	IRGACURE 184				4	4	4	4	4	4	1	1	1
	DAROCUR TPO				1	1	1	1	1	1	2	2	2
	IRGACURE 907												
	IRGACURE OXE 01												
重合性化合物 C	DPHA	10.08	5.11	0	10	10	2	15	10	5			
	EO-TMPTA	10.12	4.56	0							5	10	5
界面活性剤	UV-3500												
	F-554												
	R-08												
溶剤	PGMAc												
A、B、C以外の重合性化合物	NPGDA	9.42	4.43	0			10						
	TPGDA	6.66	5.00	0									
	BPADA	4.52	3.63	0.33						45			
合計					105	105	105	105	105	100	103	103	103
粘度(溶剤を含まない)					40	250	200	350	180	7600	17	13	9
全重合性化合物のアクリロイル基濃度					6.0	5.1	5.2	5.3	5.5	4.6	5.1	6.2	6.2
大西P<3.5、リングP>0.35以上の重合性化合物の割合(質量%)					90	90	88	85	90	47	95	90	95
A成分とB成分の比率A/(A+B) %					72.2	72.2	62.5	58.8	55.6	88.9	89.5	61.1	63.2
C成分の割合(質量%)					10.0	10.0	2.0	15.0	10.0	5.3	5.0	10.0	5.0
インプリント適性	形状(高さ)				◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	離型(型残り)				◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
ドライエッチング耐性(E/R)	BCl3/Cl2/Ar： サファイア				◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	CF4/O2： Si				◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎

[0082]

[表3]

表3

成分		重合性基濃度 mmol/g	大西P	リングP	比較例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
重合性化合物A	A-1 PBA	4.23	2.16	0.52							20			
	A-2 OPPEA	3.73	2.57	0.54								60	40	55
	A-3 HRI-02	3.87	2.46	0.465										
	A-4 BZA	6.17	2.75	0.44					70	10				
重合性化合物B	FDA	3.66	2.45	0.55	80	80					10	40		40
	TCDDA	6.57	3.29	0.39									25	
	ADMODA	6.57	3.29	0.39										
光重合開始剤	IRGACURE 184										4	4	4	4
	DAROCUR TPO										1	1	1	1
	IRGACURE 907								5	5				
	IRGACURE OXE 01				4.96	4.96	5	5						
重合性化合物C	DPHA	10.08	5.11	0			30	30			10		35	5
	EO-TMPTA	10.12	4.56	0						10				
界面活性剤	UV-3500							5						
	F-554													
	R-08								0.1					
溶剤	PGMAc					104.8								
A、B、C以外の重合性化合物	NPGDA	9.42	4.43	0	20	20	70	70	30		60			
	TPGDA	6.66	5.00	0						80				
	BPADA	4.52	3.63	0.33										
合計					104.96	209.8	105	110	105.1	105	105	105	105	105
粘度(溶剤を含まない)					10000	10000	60	60	5	10	50	1500	450	1700
全重合性化合物のアクリロイル基濃度					4.8	4.8	9.6	9.6	7.1	7.0	7.9	3.7	6.7	4.0
大西P<3.5、リングP>0.35以上の重合性化合物の割合(質量%)					80	80	0	0	70	10	30	100	65	95
A成分とB成分の比率A/(A+B) %					0.0	0.0			100.0	100.0	66.7	60.0	61.5	57.9
C成分の割合(質量%)					0.0	0.0	30.0	28.6	0.0	10.0	10.0	0.0	35.0	5.0
インプリント適性	形状(高さ)				×	×	◎	◎	×	◎	◎	×	◎	◎
	離型(型残り)				◎	◎	×	×	×	◎	×	×	×	×
ドライエッチング耐性(E/R)	BCl3/Cl2/Ar： サファイア				○	○	×	×	◎	×	×	◎	○	○
	CF4/O2： Si				○	○	×	×	◎	×	×	◎	○	○

[0083] ＜重合性化合物Ａ＞

Ａ－１：合成例１記載の化合物

Ａ－２：ｏ－フェニルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（アロニックスＭ－１０６、東亞合成株式会社製）

Ａ－３：２－（ナフタレン－２－イルチオ）エチルアクリレート（エレクトロマーＨＲＩ－０２、ＤＡＥＬＩＭ社製）

Ａ－４：ベンジルアクリレート（ビスコート＃１６０、大阪有機化学工業株式会社製）

＜重合性化合物Ｂ＞

ＦＤＡ：９，９－ビス［４－（２－アクリロイルオキシエトキシ）フェニル］フルオレン（オグソールＥＡ－０２００、大阪ガスケミカル株式会社製）

ＴＣＤＤＡ：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ミラマーＭ－２６０、美源商事株式会社製）

ＡＤＭＯＤＡ：アダマンタンジメタノールジアクリレート（アダマンテートＤＭＯＤＡ、出光興産株式会社製）

＜光重合開始剤＞

ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４：１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）

ＩＲＧＡＣＵＲＥ　９０７：２－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（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）

ＤＡＲＯＣＵＲ　ＴＰＯ：２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）

ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０１：１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）

＜重合性化合物Ｃ：分子内に３個以上の重合性基を有する化合物＞

ＤＰＨＡ：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物（ＬＵＭＩＣＵＲＥ　ＤＰＣ－６２０Ｃ、東亞合成株式会社製）

ＥＯ－ＴＭＰＴＡ：エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（ＳＲ－４５４、サートマー社製）

[0084] ＜その他の重合性化合物＞

ＮＰＧＤＡ：ネオペンチルグリコールジアクリレート（ライトアクリレートＮＰ－Ａ、共栄社化学株式会社製）

ＴＰＧＤＡ：トリプロピレングリコールジアクリレート（アロニックスＭ－２２０、東亞合成株式会社製）

＜溶剤＞

ＰＧＭＡｃ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

＜界面活性剤＞

ＵＶ－３５００：シリコン系界面活性剤（ビックケミー・ジャパン株式会

社製）

Ｆ－５５４：フッ素系界面活性剤（ＤＩＣ株式会社製）

Ｒ－０８：フッ素系界面活性剤（ＤＩＣ株式会社製）

[0085] ＜比較例１、比較例２＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。ドライエッチング耐性には優れるものの、組成物の粘度が高いためモールドへの充填性が悪く、パターン形成性に劣るものであった。

[0086] ＜比較例３、比較例４＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。組成物の粘度は低いためモールドへの充填性に問題はないが、組成物の重合性基の濃度が好ましい範囲よりも高いため、基板との密着性に劣りパターンの剥がれが確認された。また、重合性化合物Ａ及びＢを含有しないためドライエッチング耐性に劣るものであった。

[0087] ＜比較例５＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。重合性化合物Ｃを含有しないため、硬化物の凝集力が低く、離型時にパターンの欠損、倒れが確認された。

[0088] ＜比較例６＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。パターン形成性には優れるものの、重合性化合物Ａ及びＢの割合が少ないため、実施例と比較してドライエッチング耐性に劣るものであった。

[0089] ＜比較例７＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。組成物の重合性基の濃度が好ましい範囲よりも高いため、基板との密着性に劣りパターンの剥がれが確認された。また、重合性化合物Ａ及びＢの割合が少ないため、実施例と比較してドライエッチング耐性に劣るものであった。

[0090] ＜比較例８＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。組成物

の重合性基の濃度が好ましい範囲よりも低く、重合性化合物Ｃを含有しないため、硬化物の凝集力が低く、離型時にパターンの欠損、倒れが確認された。

[0091] ＜比較例９＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。組成物の粘度は低いためモールドへの充填性に問題はないが、重合性基を３つ以上有する重合性化合物の濃度が高いため、基板との密着性に劣りパターンの剥がれが確認された。

[0092] ＜比較例１０＞

インプリント適性およびドライエッチング耐性について評価した。組成物の粘度は低いためモールドへの充填性に問題はないが、組成物の重合性基の濃度が低いため、離型時にパターンの欠損、倒れが確認された。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明のインプリント用硬化性組成物は、種々のインプリント技術に用いることができるが、特に、ナノサイズの微細パターンの形成のための硬化性組成物として好ましく用いることができる。具体的には、半導体集積回路、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作製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、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ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 重合性化合物を含有するインプリント用硬化性組成物であって、

（ａ）上記重合性化合物の重合性基濃度が４．３～７．５ｍｍｏｌ／ｇであって、

（ｂ）大西パラメーターが３．５以下、リングパラメーターが０．３５以上である重合性化合物Ｘを全重合性化合物に対して４０～９５質量％の範囲で含有し、

（ｃ）更に、重合性基を３つ以上有する重合性化合物Ｃを全重合性化合物に対して２～２０質量％の範囲で含有し

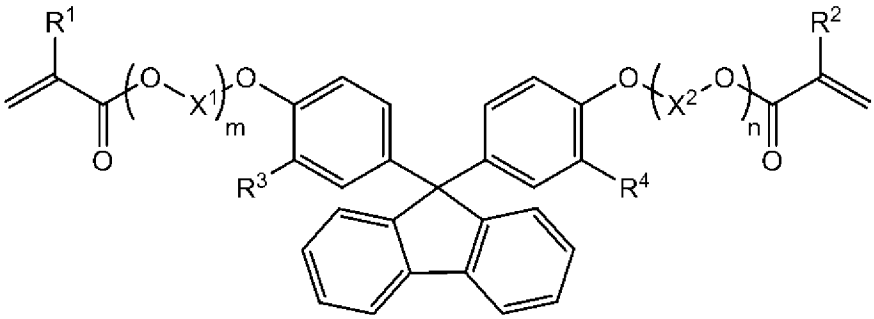
（ｄ）組成物の２５℃における粘度が溶剤を含まない状態で３～８０００ｍＰａ・ｓの範囲であるあることを特徴とする、インプリント用硬化性組成物。

（但し、ここでいう大西パラメーターとは、重合性化合物中の全原子数をＮ、全炭素数をN_C、全酸素数N_Oとしたとき、Ｎ／（N_C－N_O）で表され、リングパラメーターとは、重合性化合物中における環状構造中の炭素原子の合計原子量をM_{CYCLO}、化合物の分子量Ｍとしたとき、M_{CYCLO}／Ｍで表される。）

[請求項2] 上記重合性化合物Ｘとして、芳香環と重合性基を有する重合性化合物Ａと、下記式（１）または（２）または（３）で表される重合性化合物Ｂを含有し、

該重合性化合物Ａと重合性化合物Ｂの合計を１００質量部としたとき、Ａ／Ｂ＝９５／５～５５／４５の重量比である、請求項１に記載のインプリント用硬化性組成物。

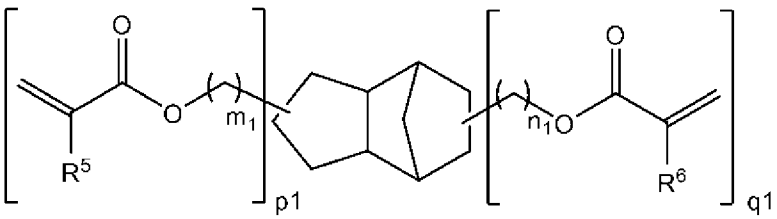
[化1]



・・・（１）

（式中、R^1、R^2、R^3およびR^4はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、X^1およびX^2はそれぞれ独立して炭素数２以上の炭化水素基を表し、ｍおよびｎはそれぞれ独立して０ないし１から５の整数を表す。）

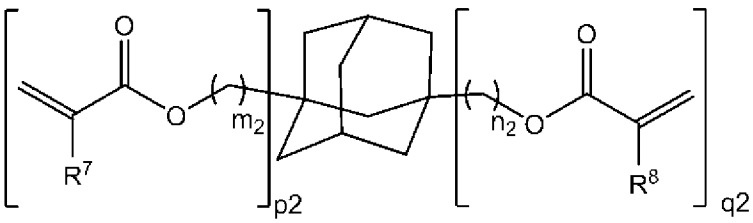
[化2]



・・・（２）

（式中、R^5およびR^6はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、m_1およびn_1はともに０ないし１を表し、p_1およびq_1は$p_1+q_1=1$又は２を満たす整数を表す。）

[化3]



・・・（３）

（式中、R^7およびR^8はそれぞれ独立してＨまたはCH_3を表し、m_2およびn_2はともに０ないし１を表し、p_2およびq_2は$p_2+q_2=1$又

は２を満たす整数を表す。）

[請求項3] 前記重合性化合物Ａが、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基のうち少なくとも一つを有するものである、請求項２に記載のインプリント用硬化性組成物。

[請求項4] ドライエッチング用である、請求項１～３に記載のインプリント用硬化性組成物。

[請求項5] 請求項１～４に記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項6] インプリントによってパターンが形成されたものである、請求項５に記載の硬化物。

[請求項7] 請求項６に記載のパターンが形成された硬化物を基材上に形成する工程と、

パターンが形成された硬化物をマスクとして基材をエッチングする工程とを有することを特徴とする、基材へのパターン形成方法。

[請求項8] エッチング工程が、ドライエッチングである、請求項７に記載の基材へのパターン形成方法。

[請求項9] 請求項７または８のパターン形成方法で得られる、パターンが形成された基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/027(2006.01)i, *B29C59/02*(2006.01)i, *C08F220/20*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L21/027, B29C59/02, C08F220/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-77748 A (Fujifilm Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text; all drawings & WO 2013/047905 A1 & TW 201329629 A	1-9
A	JP 2012-15324 A (Fujifilm Corp.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text; all drawings & US 2013/0120485 A1 & WO 2012/002301 A1 & TW 201208889 A & KR 10-2013-0123303 A	1-9
A	JP 2011-222732 A (Fujifilm Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), entire text; all drawings & US 2013/0032971 A1 & WO 2011/125335 A1 & TW 201205642 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)	26 August, 2014 (26.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/125335 A1 (Fujifilm Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text; all drawings & JP 2011-222732 A & US 2013/0032971 A1 & TW 201205642 A	1-9
A	JP 2001-226432 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６３６９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C08F220/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/027, B29C59/02, C08F220/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2013-77748 A (富士フイルム株式会社) 2013.04.25, 全文全図 & WO 2013/047905 A1 & TW 201329629 A	１－９
Ａ	JP 2012-15324 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.19, 全文全図 & US 2013/0120485 A1 & WO 2012/002301 A1 & TW 201208889 A & KR 10-2013-0123303 A	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．０８．２０１４	２６．０８．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｍ　８６０５
新井　重雄
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-222732 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.04, 全文全図 & US 2013/0032971 A1 & WO 2011/125335 A1 & TW 201205642 A	１－９
A	WO 2011/125335 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.10.13, 全文全図 & JP 2011-222732 A & US 2013/0032971 A1 & TW 201205642 A	１－９
A	JP 2001-226432 A (信越化学工業株式会社) 2001.08.21, 全文全図 (ファミリーなし)	１－９