



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105189448 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201480026291.X

(22)申请日 2014.05.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105189448 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
2013-099551 2013.05.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/002399 2014.05.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/181533 EN 2014.11.13

(73)专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 伊藤俊树 本间猛 米泽诗织
佐藤仁至 川崎阳司

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.
G07C 217/08(2006.01)
G08F 2/50(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)

(56)对比文件
STN.CAS.《STN REGISTRY DATABASE》.2013,
审查员 张艳青

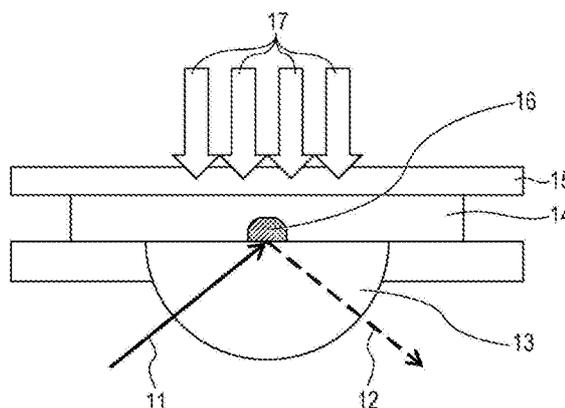
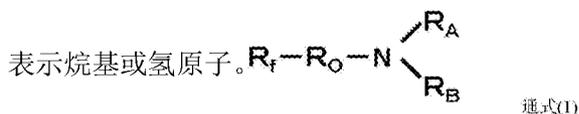
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

化合物,光固化性组合物,和通过使用所述光固化性组合物的图案化膜、光学组件、电路板、电子组件的制造方法,和固化物

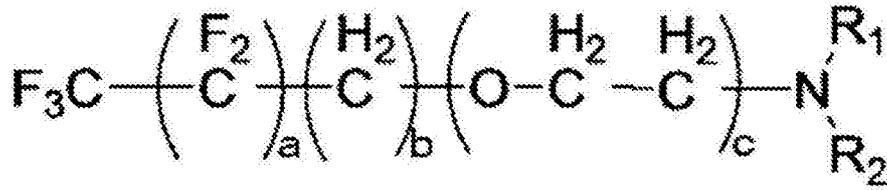
(57)摘要

提供了一种化合物,其增大光固化性组合物的光固化速度并且降低固化物与模具的脱模力。一种化合物由通式(1)表示:其中R_f表示至少一部分由氟取代的烷基,R₀表示氧化烯基或氧化烯基的重复结构,N表示氮原子,R_A表示烷基,和R_B



1. 一种化合物,其特征在于,其由以下通式(5)表示:

[化学式5]



通式(5)

其中a表示在1至25的范围内的整数,b表示在0至25的范围内的整数,c表示在1至25的范围内的整数,R₁和R₂各自表示烷基。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中通式(5)中的a、b和c各自独立地表示在1至10的范围内的整数。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其中通式(5)中的b表示在1至5的范围内的整数。

4. 根据权利要求1所述的化合物,其中通式(5)中的R₁和R₂各自表示具有1至5个碳原子的直链状烷基。

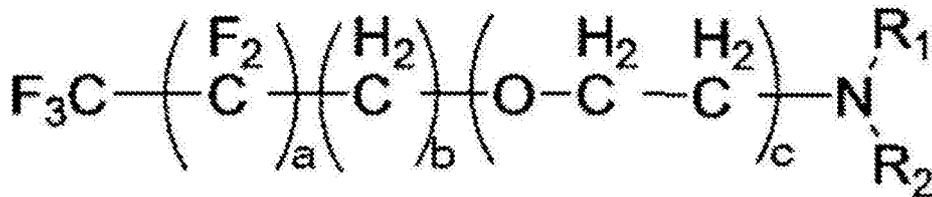
5. 一种光固化性组合物,其特征在于,其包括:

聚合性化合物;

光聚合引发剂;和

由以下通式(5)表示的供氢体:

[化学式5]



通式(5)

其中a表示在1至25的范围内的整数,b表示在0至25的范围内的整数,c表示在1至25的范围内的整数,R₁和R₂各自表示烷基。

6. 一种图案化膜的制造方法,其特征在于,所述方法包括:

在基板上配置根据权利要求5所述的光固化性组合物的配置步骤;

使所述光固化性组合物与具有用于转印图案形状的原始图案的模具接触的模具接触步骤;

用光照射所述光固化性组合物从而形成固化膜的照射步骤;和

将所述固化膜与所述模具脱离的脱模步骤。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述模具的所述原始图案的表面具有羟基。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述模具的所述原始图案的表面由石英构成。

9. 根据权利要求6所述的方法,其中所述模具接触步骤在由含有冷凝性气体的气体组成的气氛中进行。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含有冷凝性气体的气体是含有氦气和所述冷

凝性气体的气体混合物。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述冷凝性气体是1,1,1,3,3-五氟丙烷。

12. 一种光学组件的制造方法,其特征在于,所述方法包括:

通过根据权利要求6至11任一项所述的方法在基板上获得图案化膜的步骤。

13. 一种光学组件的制造方法,其特征在于,所述方法包括:

通过根据权利要求6至11任一项所述的方法来获得图案化膜的步骤;和

通过使用所述获得的图案化膜的图案形状作为掩模将基板蚀刻或离子注入的步骤。

14. 一种电路板的制造方法,其特征在于,所述方法包括:

通过根据权利要求6至11任一项所述的方法来获得图案化膜的步骤;

通过使用所述获得的图案化膜的图案形状作为掩模将基板蚀刻或离子注入的步骤;和

在所述基板上形成电子部件的步骤。

15. 一种电子组件的形成方法,其特征在于,所述方法包括:

通过根据权利要求14所述的方法来获得电路板的步骤;和

将所述电路板与用于控制所述电路板的控制机构连接的步骤。

16. 一种固化物,其特征在于,其通过使根据权利要求5所述的光固化性组合物固化来获得。

化合物,光固化性组合物,和通过使用所述光固化性组合物的图案化膜、光学组件、电路板、电子组件的制造方法,和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物,光固化性组合物,和通过使用所述光固化性组合物的图案化膜、光学组件、固化物、电路板和电子组件的制造方法。

背景技术

[0002] 光(纳米)压印法是用于在例如加工基板等基板上生产图案化抗蚀膜的技术之一。

[0003] 包括长的照射步骤的光(纳米)压印法具有低的生产性的缺点。如果模具与固化的抗蚀剂分离所需要的力(脱模力)大,则例如图案的缺陷和由基板从台架的剥离导致的对齐精度降低等各种问题会发生。

[0004] 为了克服这些缺点,日本专利特开No.2010-114209公开了一种光(纳米)压印法,其中将供氢体添加至光固化性组合物中,从而改善光固化速度。

[0005] 日本专利特开No.2007-084625公开了一种技术:将氟系表面活性剂添加至光固化性组合物,从而降低脱模力。然而,需要光固化速度的进一步改善以改善生产性,并且需要可以进一步降低与模具的脱模力的技术。

[0006] [引用列表]

[0007] [专利文献]

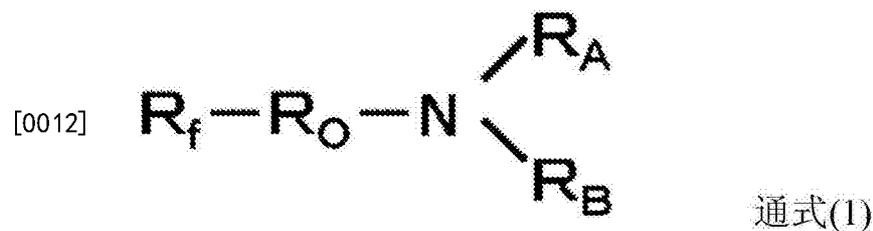
[0008] [专利文献1] 日本专利特开No.2010-114209

[0009] [专利文献2] 日本专利特开No.2007-084625

发明内容

[0010] 本发明提供一种由通式(1)表示的化合物。

[0011] [化学式1]



[0013] 在通式(1)中, R_f 表示至少一部分由氟取代的烷基, R_o 表示氧化烯基或氧化烯基的重复结构, N 表示氮原子, R_A 表示烷基,和 R_B 表示烷基或氢原子。

[0014] 本发明可以提供具有高的感光度、能够形成可以使用较小的力与模具脱离的固化物的光固化性组合物,实现此类性质的化合物,和通过使用所述光固化性组合物的膜、光学组件、电路板和电子组件的制造方法。

附图说明

[0015] [图1A] 图1A是示出根据一个实施方案的膜的制造方法的实例的示例性截面图。

- [0016] [图1B] 图1B包括示出根据一个实施方案的膜的制造方法的实例的示例性截面图。
 [0017] [图1C] 图1C包括示出根据一个实施方案的膜的制造方法的实例的示例性截面图。
 [0018] [图1D] 图1D是示出根据一个实施方案的膜的制造方法的实例的示例性截面图。
 [0019] [图1E] 图1E是示出根据一个实施方案的膜的制造方法的实例的示例性截面图。
 [0020] [图1F] 图1F是示出根据一个实施方案的膜的制造方法的实例的示例性截面图。
 [0021] [图2] 图2是示出装配有照射机构的衰减全反射红外光谱仪的示意图。

具体实施方式

[0022] 现在将参考附图来详细地描述本发明的实施方案。这些实施方案不限制本发明的范围。在本发明的主旨范围内,基于本领域技术人员的常识,使下述实施方案进行改造、修改、改善等,并且此类改造等在本发明的范围内。

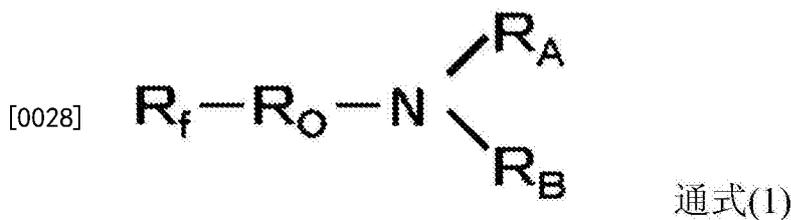
[0023] 根据一个实施方案的光固化性组合物包含组分(A)、组分(B)和组分(C):

[0024] (A) 聚合性化合物

[0025] (B) 光聚合引发剂

[0026] (C) 由以下通式(1)表示的供氢体。

[0027] [化学式2]



[0029] 在通式(1)中, R_f 表示至少一部分由氟取代的烷基, R_o 表示氧化烯基或氧化烯基的重复结构,N表示氮原子, R_A 表示烷基,和 R_B 表示烷基或氢原子。

[0030] 这些组分的详细说明如下。

[0031] [组分(A):聚合性化合物]

[0032] 组分(A)是聚合性化合物。在本实施方案和本发明中,聚合性化合物是与由光聚合引发剂(下述组分(B))产生的聚合因子(例如自由基)反应并且形成由链反应(聚合反应)产生的高分子化合物的膜的化合物。

[0033] 聚合性化合物的实例包括自由基聚合性化合物。用作组分(A)的聚合性化合物可以由一种聚合性化合物或两种以上的聚合性化合物组成。

[0034] 自由基聚合性化合物可以是具有一个以上的丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物。

[0035] 具有一个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单官能(甲基)丙烯酰基化合物的实例包括,但不限于,苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基-2-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-苯氧基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯基苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-苯基苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-(2-苯基苯基)-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、E0改性的对枯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、2-溴苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2,4-二溴苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2,4,6-三溴苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、E0改性的苯氧基(甲基)丙烯酸酯、P0改性的苯氧基(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯壬基苯基醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、1-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-

乙基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸冰片基酯、三环癸烷基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烷基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、4-丁基环己基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸苜酯、四氢化糠基(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。

[0036] 单官能(甲基)丙烯酰基化合物的商购产品的实例包括,但不限于,ARONIX M101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、T0-1317、M120、M150和M156(Toagosei Co.,Ltd.的产品);MEDOL 10,MIBDOL 10,CHDOL 10,MMDOL 30,MEDOL 30,MIBDOL 30,CHDOL 30,LA,IBXA,2-MTA,HPA,和Viscoat#150、#155、#158、#190、#192、#193、#220、#2000、#2100、和#2150(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.的产品);LIGHT ACRYLATE BO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、PO-A、P-200A、NP-4EA和NP-8EA,以及EPOXY ESTER M-600A(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.的产品);KAYARAD TC110S、R-564和R-128H(NIPPON KAYAKU Co.Ltd.的产品);NK ESTER AMP-10G和AMP-20G(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.的产品);FA-511A、512A和513A(Hitachi Chemical Co.,Ltd.的产品);PHE、CEA、PHE-2、PHE-4、BR-31、BR-31M和BR-32(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.的产品);VP(BASF的产品);和ACMO、DMAA和DMAPAA(KOHJIN Holdings Co.,Ltd.的产品)。

[0037] 具有两个以上的丙烯酰基或甲基丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酰基化合物的实例包括,但不限于,三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO,PO改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基)异氰脲酸酯、双(羟基甲基)三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、EO改性的2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷、PO改性的2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷和EO,PO改性的2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷。

[0038] 多官能(甲基)丙烯酰基化合物的商购产品的实例包括:YUPIMER UV SA1002和

SA2007 (Mitsubishi Chemical Corporation的产品);Viscoat#195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、#700、GPT和3PA (Osaka Organic Chemical Industry Ltd.的产品);LIGHT ACRYLATE 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、PE-3A、PE-4A和DPE-6A (Kyoisha Chemical Co.,Ltd.的产品);KAYARAD PET-30、TMPTA、R-604、DPHA, DPCA-20、-30、-60、-120, HX-620, D-310, 和D-330 (NIPPON KAYAKU Co.Ltd.的产品);ARONIX M208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325和M400 (Toagosei Co.,Ltd.的产品);和Ripoxy VR-77、VR-60和VR-90 (Showa Highpolymer Co.,Ltd.的产品)。

[0039] 在上述化合物组中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和等同的具有醇残基的甲基丙烯酸酯。“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和等同的具有醇残基的甲基丙烯酰基。E0表示氧化乙烯。E0改性的化合物A是指其中化合物A的(甲基)丙烯酸残基经由氧化乙烯基的嵌段结构结合至化合物A的醇残基的化合物。PO表示氧化丙烯。PO改性的化合物B是指其中化合物B的(甲基)丙烯酸残基经由氧化丙烯基的嵌段结构结合至化合物B的醇残基的化合物。

[0040] [组分(B):光聚合引发剂]

[0041] 组分(B)是光聚合引发剂。

[0042] 在本实施方案和本发明中,光聚合引发剂是在感觉特定波长的光时产生聚合因子(自由基)的化合物。特别是,光聚合引发剂当用光(例如红外线、可见光线、紫外线、远紫外线、X射线等射线,和例如电子束等带电粒子束)照射时产生自由基(自由基产生剂)。更具体地,例如,光聚合引发剂是当用波长在190至700nm的范围内的光照射时产生自由基的光聚合引发剂。

[0043] 用作组分(B)的光聚合引发剂可以由一种光聚合引发剂或两种以上的光聚合引发剂组成。

[0044] 自由基产生剂的实例包括:例如2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体和2-(邻或对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等取代的或未取代的2,4,5-三芳基咪唑二聚体;例如二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米氏酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮和4,4'-二氨基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物;例如2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫羟基)苯基]-2-吗啉基-丙-1-酮等芳香族酮衍生物;例如2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌和2,3-二甲基蒽醌等醌类;例如苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚和苯偶姻苯基醚等苯偶姻醚衍生物;例如苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻和丙基苯偶姻等苯偶姻衍生物;例如苄基二甲基缩酮等苄基衍生物;例如9-苯基吡啶和1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物;例如N-苯基甘氨酸等N-苯基甘氨酸衍生物;例如乙酰苯、3-甲基乙酰苯、乙酰苯苄基缩酮、1-羟基环己基苯基酮和2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯等乙酰苯衍生物;例如噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮和2-氯噻吨酮等噻吨酮衍生物;以及咕吨酮、茚酮、苯甲醛、茚、蒽醌、三苯基胺、呋唑、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。

[0045] 自由基产生剂的商购产品的实例包括,但不限于,Irgacure 184、369、651、500、

819、907、784和2959,CGI-1700、-1750和-1850,CG24-61,Darocur 1116和1173,Lucirin TPO、LR8893和LR8970 (BASF的产品);和EBECRYL P36 (UCB的产品)。

[0046] 在光固化性组合物中用作组分(B)的光聚合引发剂相对于用作组分(A)的聚合性化合物的总重量的共混比是0.01重量%以上且10重量%以下,并且优选0.1重量%以上且7重量%以下。

[0047] 当光聚合引发剂相对于聚合性化合物的总重量的共混比是0.01重量%以上时,实现令人满意的固化速度。在共混比为10重量%以下时,由光固化性组合物获得的固化物可以展示出良好的机械性能。

[0048] [组分(C):供氢体]

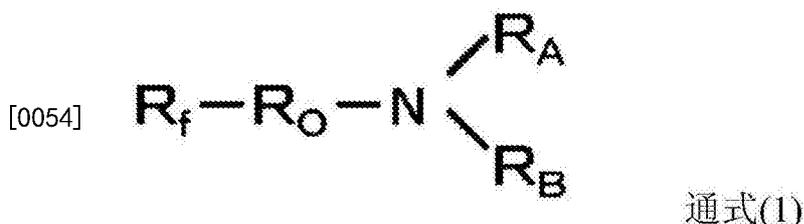
[0049] 组分(C)是供氢体。

[0050] 在本实施方案和本发明中,供氢体是与由用作组分(B)的光聚合引发剂产生的引发自由基或聚合生长末端处的自由基反应从而产生具有较高的反应性的自由基并且加速组分(A)的聚合的化合物。

[0051] 作为供氢体的组分(C)的功能可以通过以下来确认:比较当使用组分(C)时和当不使用时之间的光固化性组合物的聚合速度,并且确认含有组分(C)的光固化性组合物展示出较高的聚合速度。

[0052] 用作组分(C)的供氢体是由以下通式(1)表示的化合物。

[0053] [化学式3]

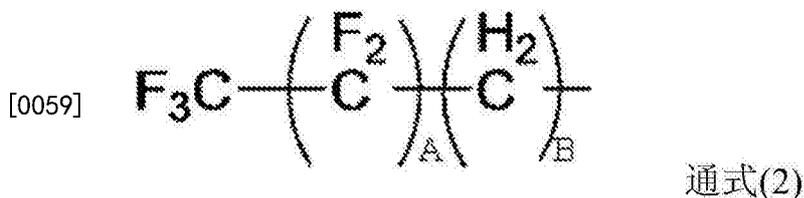


[0055] 在通式(1)中, R_f 表示至少一部分由氟取代的烷基, R_o 表示氧化烯基或氧化烯基的重复结构, N 表示氮原子, R_A 表示烷基,和 R_B 表示烷基或氢原子。

[0056] 通式(1)中的 R_f 表示至少一部分由氟取代的烷基。 R_f 可以是全部氢原子由氟取代的烷基或一些氢原子由氟取代的烷基。

[0057] 一些氢原子由氟取代的烷基的实例是由以下通式(2)表示的基团。

[0058] [化学式4]



[0060] 在通式(2)中,A表示1以上且25以下的整数和B表示1以上且25以下的整数。

[0061] 对于通式(1)中表示氧化烯基或氧化烯基的重复结构的 R_o ,氧化烯基的实例包括氧乙烯基和氧丙烯基,并且氧化烯基的重复结构的实例包括氧乙烯基的重复结构和氧丙烯基的重复结构。氧乙烯基或氧乙基的重复结构的具体实例包括由以下通式(3)表示的二价基团,并且氧丙烯基或氧丙基的重复结构的具体实例包括由以下通式(4)表示的二价基团:

[0062] $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-$ 通式(3)

[0063] (其中a表示1以上且100以下的整数)

[0064] $-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_b-$ 通式(4)

[0065] (其中b表示1以上且100以下的整数)

[0066] 由通式(1)表示的供氢体具有用作供氢基团的仲氨基或叔氨基,因此促进作为聚合性化合物的组分(A)的聚合。供氢体也大概地用作表面活性剂,这是因为其具有用作疏油性部位的 R_f 基(至少一部分由氟取代的烷基)和用作亲油性部位的 R_o 基(氧化烯基或氧化烯基的重复结构)。由于此,组分(C)行为如一般的表面活性剂,并且在通过使用下述实施方案的光聚合性组合物的图案化膜的制造方法中的配置步骤(1)或模具接触步骤(2)中,在模具与光固化性组合物之间的界面处偏析并且在模具与光固化性组合物之间形成非常薄的脱模层。该脱模层是非聚合性的,并且层中的分子没有彼此共价键合。因此,在脱模层与光固化性组合物层之间的界面处或脱模层内部发生剥离,并且由光固化性组合物的聚合形成的固化膜可以容易地与模具脱离。

[0067] 由于由通式(1)表示的供氢体具有仲氨基或叔氨基,所以通常用作模具的材料石英的羟基和仲氨基或叔氨基形成离子键。这推测是在通过使用下述实施方案的光聚合性组合物的图案化膜的制造方法中的脱模步骤(4)中,在脱模层的片状界面处,固化物可以以相对低的脱模力与模具脱离的原因。

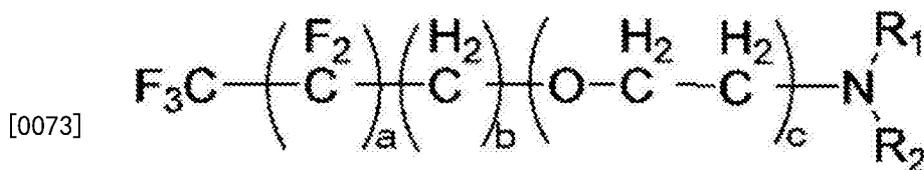
[0068] 通式(1)中由 R_A 表示的烷基可以是直链状或环状,但优选直链状并且更优选具有1至5个碳原子的直链状烷基。

[0069] 通式(1)中的 R_B 可以表示氢原子或烷基,但优选表示与在 R_A 中相同可以是直链状或环状的烷基。 R_B 优选表示直链状烷基并且更优选具有1至5个碳原子的直链状烷基。 R_A 和 R_B 中的具有1至5个碳原子的直链状烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基和戊基。

[0070] R_B 优选表示烷基,这是因为当由通式(1)表示的供氢体具有叔氨基时,作为聚合性化合物的组分(A)的聚合的促进效果较高。

[0071] 由通式(1)表示的供氢体的具体实例包括由以下通式(5)表示的化合物。

[0072] [化学式5]



通式(5)

[0074] 在通式(5)中,a表示在1至25的范围内的整数,b表示在0至25的范围内的整数,c表示在1至25的范围内的整数, R_1 表示烷基,和 R_2 表示烷基或氢。

[0075] 在通式(5)中,a表示在1至25的范围内的整数并且优选在1至10的范围内的整数。同时,b表示在0至25的范围内的整数,优选在1至25的范围内的整数,并且更优选在1至5的范围内的整数。在通式(5)中,c表示在1至25的范围内的整数,并且优选在1至10的范围内的整数。当a、b和c各自独立地表示在1至10的范围内的整数时,由通式(5)表示的化合物可以容易地合成。当b表示在1至5的范围内的整数时,这是优选的。

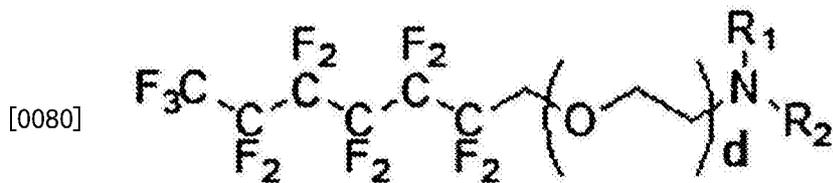
[0076] 在通式(5)中, R_2 优选表示烷基(换言之,由通式(5)表示的化合物优选为叔氨基)

并且更优选具有1至5个碳原子的直链状烷基。这是因为,如上讨论,当R₁和R₂各自表示烷基,特别是,具有1至5个碳原子的直链状烷基时,组分(A)的聚合的促进效果提高。

[0077] 例如,R₁和R₂可以各自表示直链状烷基或环状烷基。具有1至5个碳原子的直链状烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基和戊基。

[0078] 由通式(5)表示的化合物的具体实例包括由以下通式(6)表示的化合物和由以下通式(7)表示的化合物。

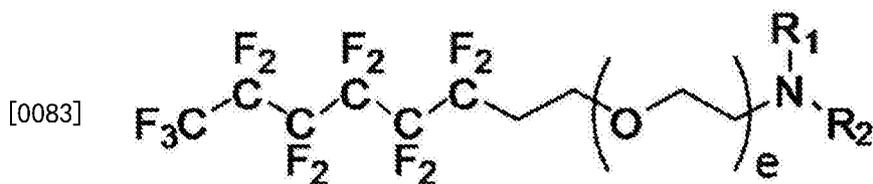
[0079] [化学式6]



通式(6)

[0081] 在通式(6)中,d表示在1至10的范围内的整数,和R₁和R₂各自表示烷基。

[0082] [化学式7]

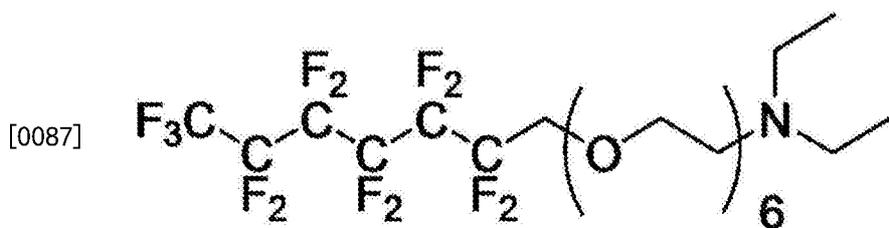


通式(7)

[0084] 在通式(7)中,e表示在1至10的范围内的整数,和R₁和R₂各自表示烷基。

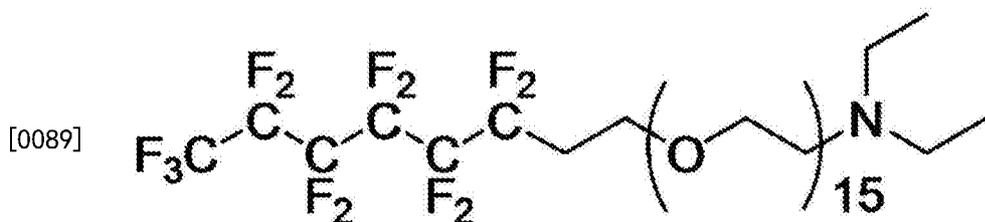
[0085] 由通式(6)表示的化合物的具体实例是由以下式(A)表示的化合物,和由通式(7)表示的化合物的具体实例是由以下式(B)表示的化合物。

[0086] [化学式8]



式(A)

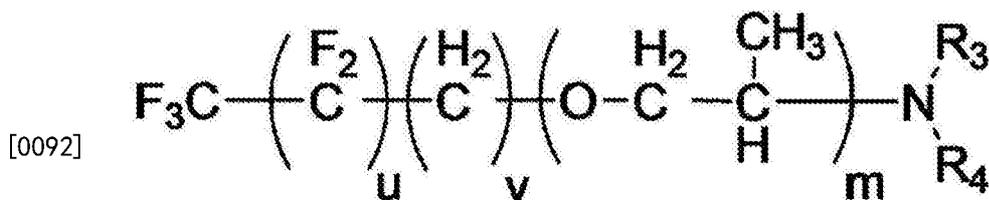
[0088] [化学式9]



式(B)

[0090] 由通式(1)表示的供氢体可以是由以下通式(8)表示的化合物。

[0091] [化学式10]



通式(8)

[0093] 在通式(8)中,u表示在1至25的范围内的整数,v表示在0至25的范围内的整数,m表示在1至25的范围内的整数,R₃表示烷基,和R₄表示烷基或氢。

[0094] 在通式(8)中,u、v和m优选各自独立地表示在1至10的范围内的整数并且更优选在1至5的范围内的整数。

[0095] 这是因为当u、v和m各自独立地表示在1至10的范围内的整数时并且特别是当v表示在1至5的范围内的整数时,变得较易于合成由通式(8)表示的化合物。

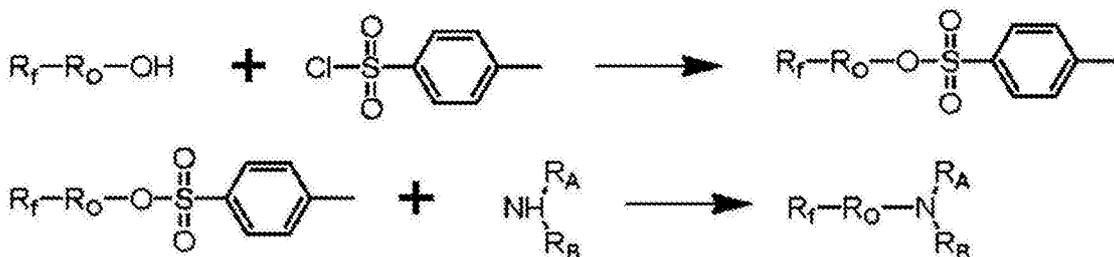
[0096] 在通式(8)中,R₃和R₄优选各自表示烷基,并且更优选具有1至5个碳原子的烷基。

[0097] 例如,R₃和R₄可以各自表示直链状烷基或环状烷基。具有1至5个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基和戊基。

[0098] 例如,由通式(1)表示的化合物可以通过以下合成方案来合成。也可以以相同的方式来合成由通式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)和(10),和式(A)和(B)表示的化合物。

[0099] [化学式11]

[0100]



[0101] 由通式(1)表示的化合物(C)可以由两种以上的由通式(1)表示的供氢体来组成。由以下通式(9)表示的化合物自然是由通式(1)表示的化合物之一:

[0102] $\text{Rf}_1-\text{Rc}-\text{X}$ 通式(9)

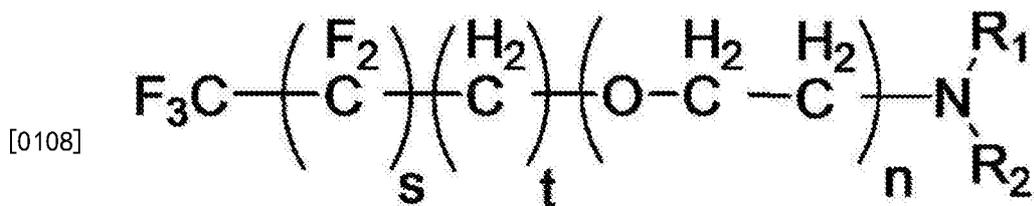
[0103] 其中Rf₁表示仅由氟和碳原子组成的基团或仅由氟、碳和氢原子组成的基团,Rc表示由选自聚氧乙烯基、聚氧丙烯基和亚烷基的至少一种组成的基团,和X表示氨基。

[0104] 通式(9)中的聚氧化烯基的具体实例包括聚氧乙烯基和聚氧丙烯基。聚氧乙烯基的具体实例包括由以上通式(3)表示的二价基团,和聚氧丙烯基的具体实例包括由以上通式(4)表示的二价基团。

[0105] 在通式(9)中,X可以是伯氨基、仲氨基或叔氨基,但优选仲氨基或叔氨基。这是因为与伯氨基相比,仲氨基和叔氨基具有较高的聚合促进效果。

[0106] 由通式(9)表示的供氢体的实例包括由以下通式(10)表示的化合物。

[0107] [化学式12]



通式(10)

[0109] 在通式(10)中,s表示在1至25的范围内的整数,t和n各自独立地表示在0至25的范围内的整数,其中t和n中的至少之一表示1以上的整数,R₁表示烷基,和R₂表示烷基或氢。

[0110] 在根据本实施方案的光固化性组合中,用作组分(C)的供氢体相对于用作组分(A)的聚合性化合物的总重量的共混比可以是0.001重量%以上且10重量%以下。供氢体相对于用作组分(A)的聚合性化合物的总重量的共混比优选0.002重量%以上且5重量%以下,并且更优选0.005重量%以上且3重量%以下。如果共混比小于0.001重量%,则不会展示出充分的聚合促进效果。在共混比超过10重量%时,固化之后获得的光固化物的机械强度会不充分。

[0111] [其它添加剂]

[0112] 本实施方案的光固化性组合除了上述组分(A)、组分(B)和组分(C)以外,根据目的可以含有添加剂,只要不损害本发明的效果即可。添加剂的实例包括脱模剂、表面活性剂、敏化剂、抗氧化剂、溶剂和聚合物组分。

[0113] 敏化剂通过能量或电子的交换促进光自由基聚合的引发反应并且是用于促进聚合反应并且改善反应转换率而添加的化合物。敏化剂的实例是敏化染料。

[0114] 敏化染料是通过特定波长的光的吸收来激发并且与用作组分(B)的聚合引发剂相互作用的化合物。该相互作用是指例如,从激发态的敏化染料至用作组分(B)的光聚合引发剂的能量的迁移或电子的迁移。

[0115] 敏化染料的具体实例包括,但不限于,葱衍生物、葱醌衍生物、茈衍生物、茈衍生物、呋唑衍生物、二苯甲酮衍生物、噻吨酮衍生物、咕吨酮衍生物、香豆素衍生物、吩噻嗪衍生物、樟脑醌衍生物、吡啶系染料、硫代吡喃鎓(thiopyrylium)盐系染料、部花青(merocyanine)染料、喹啉系染料、苯乙烯基喹啉系染料、酮基香豆素(ketocoumarin)系染料、噻吨系染料、咕吨系染料、氧杂菁(oxonol)系染料、花青系染料、罗丹明系染料和吡喃鎓盐系染料。

[0116] 这些敏化剂可以单独使用或作为混合物组合使用。

[0117] 本实施方案的光固化性组合可以包含除了组分(C)以外的例如日本专利特开No. 2010-114209中记载的供氢体等已知的供氢体作为添加剂。

[0118] 此类供氢体的具体实例包括,但不限于,例如N-丁基胺、二正丁基胺、三正丁基膦、烯丙基硫脲、s-苄基异硫脲鎓-对甲苯亚磺酸盐、三乙基胺、二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、三亚乙基四胺、4,4'-双(二烷基氨基)二苯甲酮、N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、戊基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、三乙醇胺和N-苄基甘氨酸等胺化合物;和例如2-巯基-N-苄基苯并咪唑和巯基丙酸酯等巯基化合物。

[0119] 在其中本实施方案的光固化性组合包含除了组分(C)以外的供氢体作为添加剂的情况下,该供氢体可以是一种供氢体或两种以上的供氢体。

[0120] 在其中本实施方案的光固化性组合物包含敏化剂和/或除了组分(C)以外的供氢体作为添加剂的情况下,相对于用作组分(A)的聚合性化合物的总重量,其含量优选0%以上且20重量%以下,更优选0.1重量%以上且5.0重量%以下,并且最优选0.2重量%以上且2.0重量%以下。在敏化剂含量为0.1重量%以上时,可以更有效地展示出聚合促进效果。在敏化剂含量为5.0重量%以下时,可以充分提高构成光固化物的高分子化合物的分子量并且可以抑制溶解不良和贮存稳定性的劣化。

[0121] 组分(A)、组分(B)和组分(C)的比可以通过以下求得:将通过使本实施方案的光固化性组合物固化获得的光固化物经由红外线光谱法、紫外可见光光谱法、热分解气相色谱质谱法等来分析。结果,可以求得在光固化性组合物中组分(A)、组分(B)和组分(C)的比。

[0122] [共混光固化性组合物时的温度]

[0123] 在制备本实施方案的光固化性组合物时,将至少组分(A)、组分(B)和组分(C)在特定的温度条件下混合溶解。更具体地,混合溶解在范围为0度(摄氏度)至100度(摄氏度)的温度下进行。

[0124] [光固化性组合物的粘度]

[0125] 除了溶剂以外的组分的混合物在23度(摄氏度)下的粘度方面,本实施方案的光固化性组合物的粘度优选1cP以上且100cP以下,更优选5cP以上且50cP以下,并且最优选6cP以上且20cP以下。

[0126] 当光固化性组合物的粘度是100cP以下时,模具上的微细图案的凹部可以在使光固化性组合物与模具接触的过程中以相对短的时间用组合物填充,因此由填充不良导致的图案缺陷减少。当粘度是1cP以上时,光固化性组合物可以更均匀地施涂,或者,在使光固化性组合物与模具接触的过程中,可以抑制光固化性组合物从模具的边缘流出。

[0127] [光固化性组合物的表面张力]

[0128] 在除了溶剂以外的组分的混合物在23度(摄氏度)下的表面张力方面,本实施方案的光固化性组合物的表面张力优选5mN/m以上且70mN/m以下,更优选7mN/m以上且35mN/m以下,并且最优选10mN/m以上且32mN/m以下。在表面张力低于5mN/m时,在使光固化性组合物与模具接触的过程中,会耗费长时间来用组合物填充模具上的微细图案的凹部。在表面张力高于70mN/m时,表面平滑性和平坦性会劣化。

[0129] [光固化性组合物中的杂质]

[0130] 在本实施方案的光固化性组合物中的杂质含量可以尽可能低。此处,“杂质”是指除了上述组分(A)、组分(B)、组分(C)和添加剂以外的那些组分。

[0131] 光固化性组合物可以由此通过精制步骤来获得。精制步骤的实例是使用过滤器的过滤。

[0132] 在使用过滤器进行过滤时,例如,将组分(A)、组分(B)、组分(C)和根据需要使用的添加剂混合,然后将所得混合物经由孔径为0.001微米以上且5.0微米以下的过滤器来过滤。过滤可以以多阶段进行或重复很多次。可以再次过滤滤液。用于过滤的过滤器可以是例如聚乙烯树脂过滤器、聚丙烯树脂过滤器、氟树脂过滤器或尼龙树脂过滤器,但不限于这些。

[0133] 进行此类精制步骤除去在光固化性组合物中的例如颗粒等杂质。结果,变得可以防止在由于由在通过使光固化性组合物固化获得的光固化物中的例如颗粒等杂质导致的

不期望的凹凸产生的图案中的缺陷。

[0134] 在其中本实施方案的光固化性组合物用于制造半导体集成电路的情况下,为了抑制产品的操作,尽可能避免含有金属原子的杂质(金属杂质)带入光固化性组合物中。在此情况下,光固化性组合物中的金属杂质浓度优选10ppm以下并且更优选100ppb以下。

[0135] 下一步,描述根据实施方案的图案化膜的制造方法。

[0136] 图1A至1F是示出根据本实施方案的图案化膜的制造方法的实例的示例性截面图。

[0137] 根据本实施方案的图案化膜的制造方法包括:

[0138] (1) 在基板上配置上述实施方案的光固化性组合物的配置步骤;

[0139] (2) 使光固化性组合物与模具接触的模具接触步骤;

[0140] (3) 将光固化性组合物用光照射的照射步骤;和

[0141] (4) 将在步骤(3)中获得的固化物与模具脱离的脱模步骤。

[0142] 根据本实施方案的图案化膜的制造方法利用光压印技术。

[0143] 通过根据本实施方案的图案化膜的制造方法获得的膜优选具有尺寸为1nm至10mm的图案,并且更优选具有尺寸为10nm至100微米的图案。此处应该注意的是,通过使用光来形成具有纳米尺寸(1nm以上且100nm以下)图案(凹凸)的膜的图案形成技术称为光(纳米)压印法。根据本实施方案的图案化膜的制造方法利用光(纳米)压印法。

[0144] 现在将一个接一个地描述上述步骤。

[0145] [配置步骤(1)]

[0146] 在本步骤(配置步骤)中,如图1A所示,将与根据上述实施方案的光固化性组合物相同的光固化性组合物1配置(施涂)在基板2上从而形成涂膜。

[0147] 其上配置有光固化性组合物1的基板2是被加工基板并且通常是硅片。

[0148] 基板2不限于硅片,并且可以任意地选自用于半导体器件用基板,例如由铝、钛-钨合金、铝-硅合金、铝-铜-硅合金、氧化硅和氮化硅构成的那些。已经进行表面处理(例如,硅烷偶联处理、硅氮烷处理或有机薄膜沉积等)从而改善对光固化性组合物的密合性的基板可以用作基板2(被加工基板)。

[0149] 在基板2上配置本实施方案的光固化性组合物的方法的实例包括喷墨法、浸涂法、气刀涂布法、帘式涂布法、线棒涂布法、凹版涂布法、挤出涂布法、旋涂法和狭缝扫描法。图案转印-接收层(涂膜)的厚度根据使用的目的而不同,但为例如0.01微米以上且100.0微米以下。

[0150] [使光固化性组合物与模具接触的模具接触步骤(2)]

[0151] 下一步,如图1B所示,使用于转印图案形状的具有原始图案的模具3与在先前步骤(配置步骤)中的由光固化性组合物1形成的涂膜接触。作为进行使光固化性组合物1与模具3(图1B,部分(b-1))接触的本步骤的结果,将在模具3表面上的微细图案的凹部使用由光固化性组合物1组成的涂膜(或涂膜的一部分)填充。因此,形成填充模具的微细图案的涂膜4(图1B,部分(b-2))。

[0152] 由于下一个步骤(照射步骤),使得模具3由光透过性材料构成。构成模具3的材料的实例包括:玻璃,石英,例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚碳酸酯树脂等光透明性树脂,透明金属气相沉积膜,例如聚二甲基硅氧烷等柔软膜,光固化膜,和金属膜。在其中光透明性树脂用作构成模具3的材料的情况下,优选选择不溶解在包含于光固化性组合物1中的溶

剂中的树脂。与光固化性组合物接触的模具3的表面优选是亲水的,这是因为变得更易于在该表面与包含于用作组分(C)的供氢体中的Rf基、仲胺基和叔胺基之间形成极性键。更优选地,该表面由石英构成。

[0153] 为了改善光固化性组合物1与模具3的表面之间的脱离性能,在使光固化性组合物与模具接触的步骤之前,可以将模具3表面处理。表面处理方法的实例是其中将脱模剂施涂至模具的表面从而形成脱模剂层的方法。施涂至模具表面的脱模剂的实例包括硅系脱模剂、氟系脱模剂、聚乙烯系脱模剂、聚丙烯系脱模剂、石蜡系脱模剂、褐煤系脱模剂和巴西棕榈系脱模剂。例如,如由Daikin Industries Ltd.生产的OPTOOL DSX等商购的涂布型脱模剂适于使用。这些脱模剂可以单独使用或组合使用。其中,氟系脱模剂是特别优选的。

[0154] 在本步骤(模具接触步骤)中,如图1B的部分(b-1)所示,对在使光固化性组合物1与模具3接触时施加至光固化性组合物1的压力没有特别限制,但通常在0.1MPa至100MPa的范围内,优选在0.1MPa至50MPa的范围内,更优选在0.1MPa至30MPa的范围内,并且最优选在0.1MPa至20MPa的范围内。

[0155] 在本步骤中,对光固化性组合物1与模具3接触的时间没有特别限制,但通常在0.1秒至600秒的范围内,优选在0.1秒至300秒的范围内,更优选在0.1秒至180秒的范围内,并且最优选在0.1秒至120秒的范围内。

[0156] 本步骤可以在空气气氛、减压气氛或非活性气体气氛中进行。减压气氛和非活性气体气氛是特别优选的,这是因为可以避免氧和水分对光固化反应的负面影响。可以用于在非活性气体气氛中进行本步骤的非活性气体的实例包括氮气、二氧化碳、氦气、氩气、各种氟烃(fluorocarbon)气体,或这些气体的任意的混合物。在其中本步骤在由包含空气的特定气体组成的气氛中进行的情况下,压力可以在0.0001atm至10atm的范围内。

[0157] 模具接触步骤可以在由含有冷凝性气体的气体组成的气氛(下文中,可以称为“冷凝性气体气氛”)中进行。在本发明和说明书中,冷凝性气体是指以下气体:在模具接触步骤中在光固化性组合物1(形状转印接收层)接触模具3(图1B,部分(b-1))之前作为气氛中的气体存在,但在由于在光固化性组合物1(形状转印接收层)接触模具3,并且气氛中的气体填充模具3上的微细图案的凹部和模具和与涂膜(或涂膜的一部分)一起的基板之间的间隙时施加的压力而产生的毛细管压力下变得冷凝液化。

[0158] 当模具接触步骤在由含有冷凝性气体的气体组成的气氛中进行时,填充微细图案的凹部的气体液化,气泡消失,因此光固化性组合物可以高度填充微细图案。冷凝性气体可以溶解在光固化性组合物中。

[0159] 冷凝性气体的沸点可以是不高于模具接触步骤的气氛温度的任何温度,但优选在-10度(摄氏度)至23度(摄氏度)的范围内,并且更优选在10度(摄氏度)至23度(摄氏度)的范围内。在该范围内,由冷凝性气体引起的填充性的增大效果进一步提高。

[0160] 在模具接触步骤的气氛温度下可冷凝的蒸汽压可以是不超过在模具接触步骤期间施加的模具压力的任何压力,并且优选在0.1至0.4MPa的范围内。在该范围内,填充性进一步提高。在气氛温度下的蒸汽压大于0.4MPa时,气泡的消除效果不总会实现。如果在气氛温度下的蒸汽压小于0.1MPa,则减压是必要的并且体系趋于复杂。模具接触步骤的气氛温度可以是任意的,但优选在20度(摄氏度)至25度(摄氏度)的范围内。

[0161] 冷凝性气体的实例包括氟烃类,例如,如三氯氟甲烷等氯氟烃(CFC),氟烃

(fluorocarbon) (FC), 氢氯氟烃 (hydrochlorofluorocarbon) (HCFC), 例如1,1,1,3,3-五氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、HFC-245fa或PFP) 等氢氟烃 (hydrofluorocarbon) (HFC), 和例如五氟乙基甲基醚 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 或HFE-245mc) 等氢氟醚 (hydrofluoroether) (HFE)。

[0162] 这些冷凝性气体中,从在模具接触步骤中在20度(摄氏度)以上且25度(摄氏度)以下时的高填充性的观点,1,1,1,3,3-五氟丙烷(23度(摄氏度)下的蒸汽压:0.14MPa,沸点:15度(摄氏度))、三氯氟甲烷(23度(摄氏度)下的蒸汽压:0.1056MPa,沸点:24度(摄氏度))和五氟乙基甲基醚是优选的。也从安全性的观点,1,1,1,3,3-五氟丙烷是特别优选的。

[0163] 冷凝性气体可以单独使用或作为混合物组合使用。含有冷凝性气体的气体可以由冷凝性气体单独组成或是含有冷凝性气体和非冷凝性气体的气体混合物。

[0164] 非冷凝性气体的实例包括空气、氮气、二氧化碳、氦气和氩气。从填充性的观点,与冷凝性气体混合的非冷凝性气体可以是氦气。与冷凝性气体混合的非冷凝性气体优选氦气,这是因为当气氛(冷凝性气体和氦气)中的气体与涂膜(涂膜的一部分)一起填充模具接触步骤中的模具3上的微细图案的凹部时,在氦气经过模具的同时,冷凝性气体液化,从而提高填充性。

[0165] [用光照射光固化性组合物的照射步骤(3)]

[0166] 下一步,如图1C所示,将光固化性组合物与模具接触的部分,特别是,填充模具3的微细图案的涂膜4隔着模具3用光照射(见部分(c-1))。结果,填充模具的微细图案并且隔着模具3用光照射的涂膜4变成固化膜6(图1C,部分(c-2))。

[0167] 根据光固化性组合物1的感光波长来选择照射构成填充模具3的微细图案的涂膜4的光固化性组合物1的光。特别是,可以使用波长在约150nm至约400nm的范围内的紫外线、X射线或电子束等。

[0168] 其中,照射光固化性组合物1的光(照射光5)优选紫外线。这是因为很多商购可得的固化助剂(光聚合引发剂)是对紫外线有感光度的。紫外光的光源的实例包括高压汞灯、超高压汞灯、低压汞灯、深-UV灯、碳弧灯、化学灯、金属卤化物灯、氙灯、KrF准分子激光器、ArF准分子激光器和F₂准分子激光器。其中,超高压汞灯是特别优选的。要使用的光源数可以是一种以上。对填充模具的微细图案的涂膜4的全部或一部分,可以进行照射。

[0169] 照射可以对全部区域间歇地进行两次以上或连续地进行。可选择地,可以在第一照射过程中照射区域A,然后可以在第二照射过程中照射与区域A不同的区域B。

[0170] 在本步骤中,还可以评价光固化性组合物在用光照射下的聚合反应速度。

[0171] 通过照射的光固化性组合物的聚合反应速度可以例如,使用图2中示出的装配有照射机构的衰减全反射红外光谱仪来测量。

[0172] 参考图2,将光固化性组合物14插入衰减全反射红外光谱仪的金刚石ATR晶体13与石英玻璃15之间。使光固化性组合物14在隔着石英玻璃15用光照射时固化。将红外线11施加至金刚石ATR晶体13,并且将在金刚石ATR晶体13上的几微米范围内存在的衰减波16使用检测器12来检测。每秒获得光固化性组合物14的几个至几十个衰减全反射红外光谱。

[0173] 结果,可以实时获得在固化过程中的固化的光固化性组合物或光固化性组合物的红外光谱。光固化性组合物的聚合反应速度可以通过追踪在获得的红外光谱中归因于组分(A)的聚合性官能团的峰强度的变化来评价。

[0174] [将固化物与模具脱离的脱模步骤(4)]

[0175] 下一步,将固化膜6与模具3脱离从而在基板2上形成具有特定图案形状的固化膜7。

[0176] 在本步骤(脱模步骤)中,如图1D所示,将固化膜6与模具3脱离。在步骤(3)(照射步骤)中在模具3上形成的微细图案的反向图案构成图案化固化膜7的图案。

[0177] 固化膜6与模具3脱离的方法可以是在脱离期间没有物理地破坏固化膜6的一部分的任何方法。对其条件也没有限制。例如,基板2(被加工基板)可以固定并且可以移动模具3而离开基板2从而进行脱离。可选择地,模具3可以固定并且可以移动基板2而离开模具3从而进行脱离。模具3和基板2二者可以沿相反的方向移动从而进行脱离。

[0178] 当模具接触步骤在冷凝性气体气氛中进行时,在固化膜与模具脱离的过程中,随着在固化膜与模具之间的界面处的压力降低,已经液化的冷凝性气体变为气体。结果,脱模力的降低效果趋于提高。

[0179] 具有期望的凹/凸图案形状(源自模具3上的凹凸的图案形状)的固化膜可以通过包括上述步骤(1)至(4)的生产过程来获得。固化膜可以用作例如,菲涅耳透镜或衍射晶格等光学组件(该膜也可以用作光学组件的一部分)。在此类情况下,光学组件可以包括至少基板2和在基板2上的图案化固化膜7。

[0180] [除去固化膜的一部分的残膜除去步骤(5)]

[0181] 虽然在脱模步骤(4)中获得的固化膜具有特定的图案形状,但膜的一部分有时残留在除了要形成图案形状以外的区域中(下文中,此类膜的一部分也称为“残膜”)。在此类情况下,如图1E所示,将在要除去区域中的固化膜(残膜)从获得的图案化固化膜除去,从而获得具有期望的凹/凸图案形状(源自模具3的凹凸的图案形状)的固化图案8。

[0182] 残膜的除去方法的实例是将形成固化膜7的凹部的膜(残膜)通过蚀刻而除去,从而露出在固化膜7的图案的凹部处的基板2的表面。

[0183] 对用于除去在固化膜7的凹部处的膜的蚀刻方法没有特别限制,并且可以采用例如,干式蚀刻法等已知方法。可以使用本领域已知的干式蚀刻设备。用于干式蚀刻的气源根据作为要蚀刻的膜的固化膜的元素组成来适当地选择。气源的实例包括例如 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、 CBrF_3 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 和 Cl_2 等卤素气体,例如 O_2 、 CO 和 CO_2 等含氧气体,例如 He 、 N_2 和 Ar 等非活性气体,以及 H_2 和 NH_3 。这些气体可以作为混合物组合使用。

[0184] 具有期望的凹/凸图案形状(源自模具3上的凹凸的图案形状)的固化图案8可以通过包括上述步骤(1)至(5)的生产过程来获得。也可以获得具有固化图案的制品。在其中固化图案8用于加工基板2的情况下,进行以下基板加工步骤(步骤(6))。

[0185] 固化图案8可以用作例如衍射晶格或偏光板等光学部件(光学部件的一部分),从而获得光学组件。在此类情况下,光学组件可以至少包括基板2和基板2上的固化图案8。

[0186] [基板加工步骤(6)]

[0187] 通过根据本实施方案的图案化膜的制造方法获得的具有凹/凸图案形状的固化图案8可以用作包括在电子组件中的层间绝缘膜用膜,所述电子组件为例如如LSI、系统LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM或D-RDRAM等半导体器件。固化图案8也可以在制造半导体器件的过程中用作抗蚀膜。

[0188] 在其中固化图案8用作抗蚀膜的情况下,将其表面通过蚀刻步骤(5)露出的基板的仅一部分(图1E中的区域9)蚀刻或离子注入,并且电子部件形成在基板上。结果,可以获得

由基板2和基于固化图案8的图案形状的电路结构10(图1F)构成的并且可以用于半导体器件等的电路板。固化图案8用作掩模。用于控制电路板的控制机构可以设置在电路板上,从而形成例如显示器、照相机或医疗仪器等电子组件。相似地,固化图案8可以用作抗蚀膜,并且光学组件可以通过进行蚀刻或离子注入来获得。

[0189] 注意的是,在制备电路板或电子组件时,固化图案8可以最后从加工的基板中除去。然而,包括固化图案8作为组件的一部分的结构也是优选的。

[0190] [实施例]

[0191] 现在将通过实施例更详细地描述本发明,所述实施例不限制本发明的技术范围。

[0192] [实施例1]

[0193] (1) 光固化性组合物(a-1)的制备

[0194] 首先,将下述组分(A)、组分(B)、组分(C)和表面活性剂组分共混,从而制备光固化性组合物。

[0195] (1-1) 组分(A):总计100重量份

[0196] <A-1>丙烯酸异冰片基酯(商品名:IB-XA,由Kyoisha Chemical Co.,Ltd.生产):61.6重量份

[0197] <A-2>(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基丙烯酸酯(商品名:MEDOL-10,由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.生产):10重量份

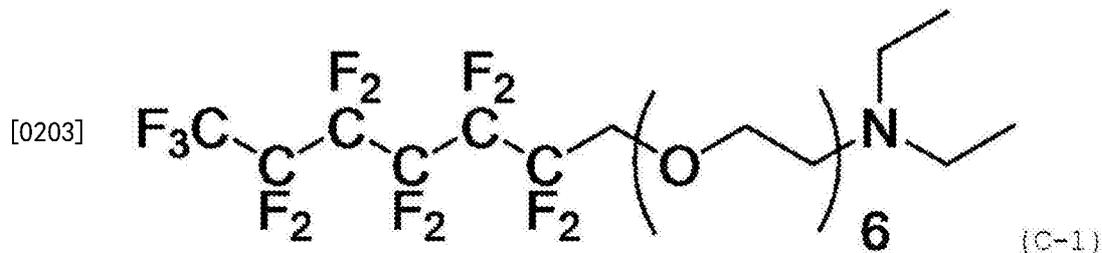
[0198] <A-3>己二醇二丙烯酸酯(商品名:Viscoat#230,由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.生产):22.4重量份

[0199] (1-2) 组分(B):总计3重量份

[0200] <B-1>Irgacure 651(由BASF生产):3重量份

[0201] (1-3) 组分(C):由以下式(C-1)表示的供氢体NIT-34:0.5重量份

[0202] [化学式13]



[0204] (1-4) 表面活性剂组分:十五乙二醇单-1H,1H,2H,2H-全氟辛基醚(F(CF₂)₆CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₁₅OH,由DIC Corporation生产):1.1重量份

[0205] [(2) 通过衰减全反射红外光谱仪的光聚合速度的评价]

[0206] 取样约10微升的光固化性组合物(a-1)并且滴加至衰减全反射红外光谱仪上的金刚石ATR晶体上,从而形成涂膜。然后,将厚度为1mm的石英玻璃配置在光固化性组合物(a-1)的涂膜上。

[0207] 将来自装配有超高压汞灯的UV光源的光隔着下述干扰滤波器和石英玻璃施加至涂膜10秒。用于照射的干扰滤波器是VPF-25C-10-15-31300(由Sigma Koki Co.,Ltd.生产)。用于照射的UV光是波长为313加或减5nm的单一波长的紫外光并且照度是1mW/cm²。在照射步骤中,包含于光固化性组合物的组分(A)中的丙烯酰基数的降低速度(组分(A)的聚

合反应速度)通过以下方法来评价。

[0208] 在开始照射涂膜的同时,开始衰减全反射红外光谱的测量,并且在持续照射的同时以每秒2.7次来获得数据。归因于组分(A)中的丙烯酰基的在 810cm^{-1} 处的峰的面积强度变为在照射开始之后即刻观察到的初始值的一半所需要的最小曝光量(半衰减曝光量)是 $9.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。与下述比较例1的光固化性组合物(b-1)和比较例2的光固化性组合物(b-2)相比,该值较小。换言之,因为光固化性组合物(a-1)与光固化性组合物(b-1)和(b-2)相比在短曝光时间内令人满意地固化,使用光固化性组合物(a-1)的光纳米压印法可以被认为是高度生产性的。

[0209] [(3)脱模力的测量]

[0210] 通过下述方法来测量脱模力。

[0211] [(3-1)配置步骤]

[0212] 在具有作为密合层的厚度为3nm的密合促进层的300mm的硅片上,通过喷墨法来滴加总计1440滴(每滴11pL)的光固化性组合物(a-1)。在长度为26mm和宽度为33mm的区域中,以基本上彼此相等的间隔滴加液滴。

[0213] [(3-2)模具接触步骤和照射步骤]

[0214] 以光固化性树脂组合物(a-1)在硅片上形成28nm的线和间隔(L/S)图像,并且使不进行表面处理的石英模具(长度为26mm和宽度为33mm)与光固化性组合物(a-1)接触。

[0215] 在使石英模具与光固化性组合物(a-1)接触之后30秒,将UV光通过使用装配有200W的汞氙灯的UV光源(EXECURE 3000,由HOYA CANDEO OPTRONICS CORPORATION生产)隔着石英模具施加至光固化性组合物。在施加UV光时,将选择性地透过波长为313加或减5nm的光的干扰滤波器(VPF-50C-10-25-31300,由Sigma Koki Co.,Ltd.生产)插在UV光源与石英模具之间。石英模具正下方的UV光的照度对于波长为313nm的光是 $38.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 。将UV光在这些条件下施加0.75秒。

[0216] [(3-3)脱模步骤]

[0217] 下一步,将石英模具以 $0.5\text{mm}/\text{s}$ 拉起从而将光固化膜与模具脱离。将固化膜与模具脱离所需要的力通过使用小型拉伸/压缩负荷元件(LUR-A-200NSA1,由Kyowa Electronic Instruments Co.,Ltd.生产)来测量。在实际测量中,脱模力测量在相同条件下进行三次,并且由测量数据计算平均值。结果,平均脱模力是59.0N。与由下述比较例1的光固化性组合物(b-1)制备的光固化物相比,该值较低。

[0218] [比较例1]

[0219] 除了不添加组分(C)(供氢体)以外,如实施例1来制备光固化性组合物(b-1)。

[0220] 如实施例1来测量光固化性组合物(b-1)的光聚合速度。半衰减曝光量是 $13.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0221] 如实施例1来测量由光固化性组合物(b-1)获得的光固化物的平均脱模力。平均脱模力是63.4N。

[0222] [比较例2]

[0223] 除了添加0.5重量份已知的供氢体N-苯基甘氨酸来代替组分(C)(供氢体)以外,如实施例1来制备光固化性组合物(b-2)。

[0224] 如实施例1来评价光固化性组合物(b-2)的光聚合速度。半衰减曝光量是 $11.7\text{mJ}/$

cm²。

[0225] 虽然参考示例性实施方案已经描述了本发明,但要理解的是,本发明不限于公开的示例性实施方案。权利要求的范围符合最宽泛的解释从而涵盖全部此类改进和等同的结构和功能。

[0226] 本申请要求2013年5月9日提交的日本专利申请No.2013-099551的权益,通过参考将其整体并入本文中。

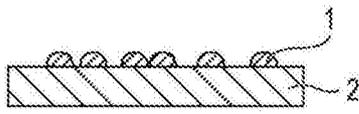


图1A

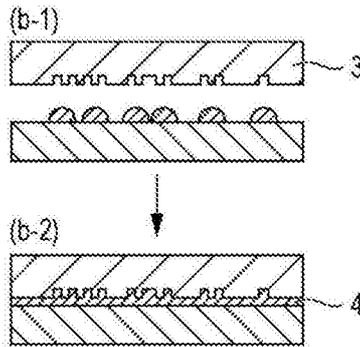


图1B

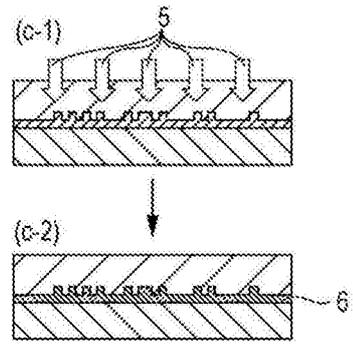


图1C

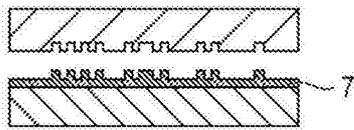


图1D

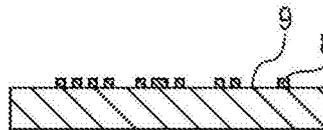


图1E

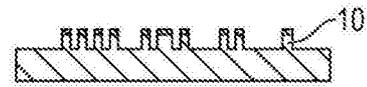


图1F

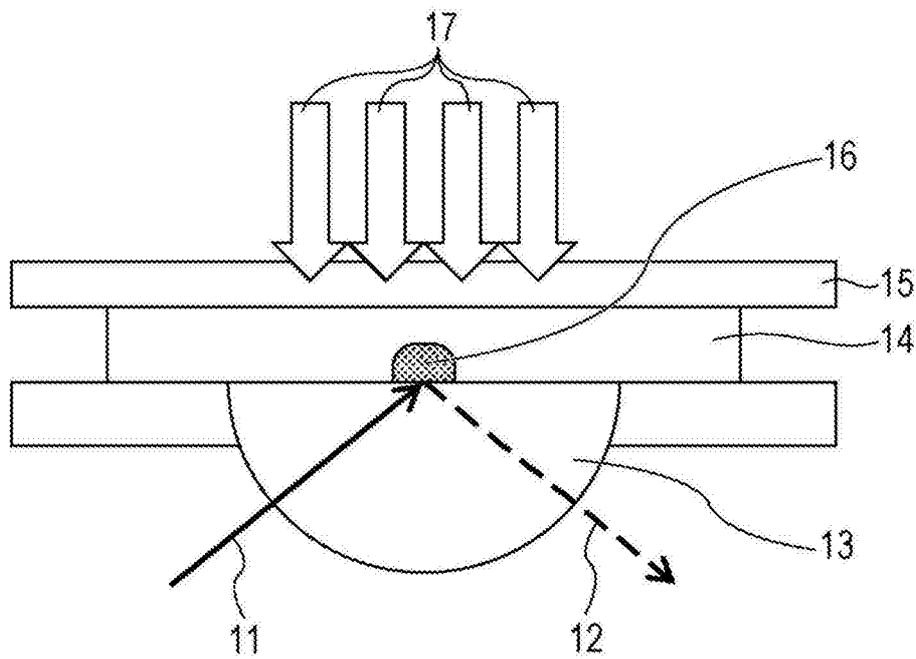


图2