



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I585178 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：102139459

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 31 日

(51) Int. Cl. : C09J5/02 (2006.01)

B29C51/02 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

G03F7/00 (2006.01)

(30) 優先權：2012/11/02 日本

2012-242404

(71) 申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：服部昭子 HATTORI, AKIKO (JP)；大松禎 OOMATSU, TADASHI (JP)；北川浩

隆 KITAGAWA, HIROTAKA (JP)；榎本雄一郎 ENOMOTO, YUICHIRO (JP)

(74) 代理人：丁國隆

(56) 參考文獻：

CN 102298261A

JP 2012-086484A

JP 2012-156357A

WO 2012/042862A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 71 頁

(54) 名稱

壓印用密合膜之製造方法及圖案形成方法

METHOD FOR MANUFACTURING ADHESIVE MEMBRANE FOR IMPRINTS AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57) 摘要

得到蝕刻後之圖案形狀為良好的圖案。

本發明的壓印用密合膜之製造方法包含將壓印用密合組成物應用於基材上後，對壓印用密合組成物進行沖洗處理。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

壓印用密合膜之製造方法及圖案形成方法

METHOD FOR MANUFACTURING ADHESIVE MEMBRANE FOR
IMPRINTS AND METHOD FOR FORMING PATTERN

【技術領域】

【0001】本發明係關於用於提高壓印用硬化性組成物(以下亦僅稱「硬化性組成物」)與基板之黏著性的壓印用密合膜(以下亦僅稱「密合膜」)之製造方法。又，關於使用該密合膜之圖案形成方法。再者，關於使用該密合膜的半導體裝置之製造方法及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】壓印法係發展光碟製作中所熟知的壓花技術，將形成有凹凸圖案的模具原型(一般稱為模型、壓模、模板)壓於阻劑(resist)而使其力學地變形，精密地轉印微細圖案之技術。一旦製作模具，則因為奈米結構等的微細結構可簡單地重複成型而為經濟，同時由於是有害的廢棄·排出物少之奈米加工技術，故近年來被期待應用於各式各樣的領域。

【0003】壓印法係藉由通過透光性模具或透光性基板進行光照射，而使硬化性組成物進行光硬化後，剝離模具，而將微細圖案轉印至光硬化物者。此方法由於可在室溫下壓印，故可應用於半導體積體電路之製作等的超微細圖案之精密加工領域。最近，亦有報告組合此兩者

之長處的奈米澆鑄法或製作 3 次元積層結構的反轉壓印法等之新的發展。

【0004】於如此的壓印法中，有提案如以下之應用。

【0005】第一應用係已成型的形狀(圖案)本身具有機能，利用作為奈米科技的要素零件或結構構件者。作為例子，可舉出各種的微·奈米光學要素或高密度之記錄媒體、光學薄膜、平板顯示器中的結構構件等。

【0006】第二應用係藉由微結構與奈米結構的同時一體成型或簡單的層間定位來構築積層結構，利用此於 μ -TAS(Micro-Total Analysis System)或生物晶片之製作者。

【0007】第三應用係利用已形成的圖案作為遮罩，藉由蝕刻等之方法來加工基板之用途者。於如此的技術中，藉由高精度的定位與高積體化，代替以往的微影技術，可利用於高密度半導體積體電路之製作、或對液晶顯示器的電晶體之製作、稱為圖案化媒體(patterned media)的下一代硬碟之磁性體加工等。與此等應用相關的壓印法往實用化之進展係近年來活躍化。

【0008】於此，伴隨壓印法之活躍化，基板與壓印用硬化性組成物之間的黏著性係被視為問題。即，壓印法係在基板的表面上塗佈壓印用硬化性組成物，於其表面與模具接觸之狀態下進行光照射，而使壓印用硬化性組成物硬化後，剝離模具，但於剝離此模具之步驟中，會有硬化物自基板剝落而附著於模具之情況。茲認為此係因為基板與硬化物的黏著性比模具與硬化物的黏著性還

低。為了解決該問題，有檢討使用使基板與硬化物的黏著性提高之壓印用密合組成物的壓印用密合膜(日本特表 2009-503139 號公報、日本特表 2011-508680 號公報)。

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0009】然而，於日本特表 2009-503139 號公報及日本特表 2011-508680 號公報記載之技術中，可知因材料或膜厚的不同，在壓印用密合膜中會產生凝聚物。已知此凝聚物之存在會使壓印用密合膜的膜厚變得不均勻。壓印用密合膜若變得不均勻，則阻劑的膜厚變得不均勻，有損害最終所得之蝕刻後的圖案形狀之情況。

【0010】本發明之課題為解決上述以往的問題點，目的在於提供一種壓印用密合膜之製造方法，其可得到蝕刻後的圖案形狀為良好之圖案。

[解決問題的手段]

【0011】於如此的狀況下，本案發明者進行專心致力的檢討，結果發現藉由對壓印用密合組成物進行沖洗處理，而抑制凝聚物產生於壓印用密合膜中，可得到蝕刻後的圖案形狀為良好之圖案，終於完成本發明。

【0012】具體而言係藉由以下之解決手段 < 1 >，較佳為藉由 < 2 > ~ < 18 > 來解決上述問題。

【0013】< 1 > 一種壓印用密合膜之製造方法，其包含將壓印用密合組成物應用於基材上後，對前述壓印用密合組成物進行沖洗處理。

【0014】< 2 > 如 < 1 > 記載的壓印用密合膜之製造方法，其中於前述沖洗處理後，進行烘烤處理。

【0015】 < 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 記載的壓印用密合膜之製造方法，其中以旋塗進行前述沖洗處理。

【0016】 < 4 > 如 < 3 > 記載的壓印用密合膜之製造方法，其中前述沖洗處理係在將自前述沖洗處理的開始起至結束為止的時間當作 T 時，自前述沖洗處理的開始起至 $0.005T \sim 0.3T$ 後為止之間者係比前述沖洗處理的結束之前的 $0.6T \sim 0.95T$ 之間更減小使前述基材旋轉的轉速 (rpm)。

【0017】 < 5 > 如 < 1 > ~ < 4 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中使用沸點為 $50 \sim 180^\circ\text{C}$ 的溶劑進行前述沖洗處理。

【0018】 < 6 > 如 < 1 > ~ < 4 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中使用丙二醇單甲基醚乙酸酯來進行前述沖洗處理。

【0019】 < 7 > 如 < 1 > ~ < 6 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中將前述壓印用密合組成物應用於基材上後，在 1 小時以內開始前述沖洗處理。

【0020】 < 8 > 如 < 1 > ~ < 7 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中前述壓印用密合組成物含有聚合性化合物與溶劑。

【0021】 < 9 > 如 < 8 > 記載的壓印用密合膜之製造方法，其中前述壓印用密合組成物中所含有的聚合性化合物具有羥基或羧基。

【0022】 < 10 > 如 < 1 > ~ < 9 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中前述基材的形狀為方型形狀。

【0023】 < 11 > 如 < 1 > ~ < 10 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中前述基材的表面能小於 60 mJ/m^2 。

【0024】 < 12 > 如 < 1 > ~ < 11 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，其中以旋塗來進行前述壓印用密合組成物對基材之應用

【0025】 < 13 > 一種壓印用密合膜，其膜厚小於 1.3 nm 。

● 【0026】 < 14 > 如 < 13 > 記載的壓印用密合膜，其中前述壓印用密合膜係由如 < 1 > ~ < 12 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法所製造者。

【0027】 < 15 > 如 < 13 > 或 < 14 > 記載的壓印用密合膜，其中前述壓印用密合膜的表面粗糙度為 $Ra0.6 \text{ nm}$ 以下。

● 【0028】 < 16 > 一種圖案形成方法，其包含：藉由如 < 1 > ~ < 12 > 中任一項記載的壓印用密合膜之製造方法，在基材上形成壓印用密合膜之步驟；將壓印用硬化性組成物應用於前述壓印用密合膜的表面之步驟；於將前述壓印用硬化性組成物與前述壓印用密合膜夾於基材與具有微細圖案的模具之間的狀態下，進行光照射，而使壓印用硬化性組成物硬化之步驟；剝離模具之步驟。

【0029】 < 17 > 一種半導體裝置之製造方法，其包含如 < 16 > 記載的圖案形成方法。

【0030】 < 18 > 一種半導體裝置，其係藉由如 < 17 > 記載的半導體裝置之製造方法所製造。

[發明的效果]

【0031】依照本發明，可得到蝕刻後的圖案形狀為良好之圖案。

【圖式簡單說明】

【0032】

第 1 圖(1)~(7)係顯示使用壓印用硬化性組成物，蝕刻基材的製程之一例的示意圖。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0033】以下，詳細說明本發明之內容。以下記載的構成要件之說明係有以本發明的代表性實施態樣為基礎而進行者，但本發明不受如此的實施態樣所限定。本案說明書中所謂的「~」，係以含有將其前後所記載的數值作為下限值及上限值之意思來使用。

【0034】於本案說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯酸」表示丙烯酸及甲基丙烯酸，「(甲基)丙烯酸醯基」表示丙烯酸醯基及甲基丙烯酸醯基。又，於本案說明書中，「單體」係與「monomer」同義。本發明中的單體係與寡聚物及聚合物區別，指重量平均分子量小於 1000 之化合物。於本案說明書中，「官能基」指參與聚合反應之基。又，本發明所言之「壓印」，較佳指 1nm~10mm 之尺寸的圖案轉印，更佳指約 10nm~100 μ m 的尺寸(奈米壓印)之圖案轉印。

【0035】於本案說明書中的基(原子團)之記載中，沒有記述取代及無取代的記載，係包含不具有取代基者以及具有取代基者。例如所謂的「烷基」，不僅是不具有取代基的烷基(無取代烷基)，而且亦包含有具有取代基的烷基(取代烷基)。

[壓印用密合膜之製造方法]

【0036】本發明的壓印用密合膜之製造方法之特徵為包含：於將壓印用密合組成物(以下亦僅稱「密合組成物」)應用於基材上後，對壓印用密合組成物進行沖洗處理。

沖洗處理

【0037】本發明之沖洗處理，就是指為了去除密合組成物的剩餘部分而進行之處理。藉由該沖洗處理，由於可去除密合組成物的剩餘部分，故可使所得之密合膜的膜厚成為更均勻。因此，將壓印用硬化性組成物應用如此的密合膜之表面，使此壓印用硬化性組成物硬化時，不會對於阻劑形狀造成不良影響，可得到蝕刻後的圖案形狀為良好之圖案。

【0038】作為本發明之沖洗處理的方法，可舉出浸塗法、氣刀塗佈法、簾幕塗佈法、線桿塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、旋塗方法、狹縫掃描法等，從使密合膜之膜厚成為更均勻之觀點來看，較佳為旋塗法。

【0039】於本發明之沖洗處理中，較佳為使用可溶解密合組成物的沖洗用組成物，將此沖洗用組成物應用於密合組成物上。

【0040】作為沖洗用組成物，只要是可溶解密合組成物的組成物，則沒有特別的限定，但較佳為含有溶劑，更佳為實質地僅含有溶劑。於此，所謂實質地僅含有溶劑，就是指沖洗用組成物中的溶劑之量為 90 質量%以上，較佳為 95 質量%以上，更佳為 99 質量%以上。又，沖洗用組成物中的溶劑之量的上限係沒有特別的限定，但為 100 質量%。又，於沖洗用組成物中，亦可添加後述的界面活性劑。

【0041】作為沖洗處理所使用之溶劑，例如較佳為使用常壓下的沸點為 50~180℃ 之溶劑，更佳為使用常壓下的沸點為 80~160℃ 之溶劑。藉由使用如此沸點之溶劑，沖洗後的乾燥性變良好，可使膜厚成為均勻。從容易去除密合組成物之觀點來看，溶劑之種類較佳為具有酯結構、酮結構、羥基、醚結構的任 1 者以上者。

【0042】具體而言，較佳的溶劑係由丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯、MIBC(甲基異丁基卡必醇)、醋酸丁酯中選出的單獨或混合溶劑，特佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯。又，作為沖洗處理所使用之溶劑，較佳為使用與後述的密合組成物中使用的溶劑相同者。另外，溶劑係可單獨僅使用一種，也可併用二種以上。

【0043】作為將沖洗用組成物應用於密合組成物上之方法，可舉出用一般熟知的塗佈方法或滴下方法，將沖洗用組成物配置於密合組成物上之方法，較佳為將沖洗用組成物滴下至密合組成物上之方法。

【0044】於沖洗處理中，作為應用於密合組成物上的沖洗用組成物之量，並沒有特別的限定，但例如較佳為所應用的密合處理液量之 10~100%。藉由成為如此的構成，有更有效地發揮本發明的效果之傾向。

【0045】本發明之沖洗處理較佳為在自沖洗處理的開始起至結束為止之間，進行上述旋塗等之處理。此處，所謂沖洗處理的開始，就是將上述之沖洗用組成物應用於密合組成物上，開始旋塗等之處理時。又，所謂沖洗處理的結束，就是指使旋塗等的處理結束時。

【0046】本發明之沖洗處理係在以旋塗法進行之情況，將自沖洗處理的開始起至結束為止的時間當作 T 時，沖洗開始後不久者較佳為比沖洗處理即將結束之前更減小使基材旋轉之轉速 (rpm)。

【0047】例如，自沖洗處理的開始起 0.005T~0.3T 後，較佳為自沖洗處理的開始起至 0.02T~0.2T 後為止之間者，係比沖洗處理的結束之前的 0.6T~0.95T 之間，較佳比沖洗處理的結束之前的 0.8T~0.9T 之間更減少使基材旋轉的轉速 (rpm)。

【0048】自沖洗處理的開始起至 0.005T~0.3T 後為止之間(第 1 步驟)，為了使剩餘的密合組成物溶解於沖洗用組成物中，較佳為以低轉速(例如 50~150rpm)使基板旋轉。又，於 0.1T~0.9T 之間(第 2 步驟)，為了更有效率地去除含有剩餘的密合組成物之沖洗用組成物，較佳為使基材高速旋轉(例如 4000~6000rpm)。再者，於沖洗處理的結束之前的 0.6~0.95T 之間(第 3 步驟)，為了使基材表

面乾燥，較佳為比上述第 1 步驟更增大使基材旋轉的轉速(rpm)(例如 1000~2000rpm)。

【0049】例如，於本發明的沖洗處理中，自沖洗處理的開始起至 0.5~2 秒後為止之間(上述第 1 步驟之間)，以 50~150rpm 使基材旋轉，自上述第 1 步驟之後起至 3~8 秒後為止之間(上述第 2 步驟之間)，以 4000~6000rpm 使基材旋轉，自上述第 2 步驟之後起至 20~40 秒後為止之間(上述第 3 步驟之間)，以 1000~2000rpm 使基材旋轉。

【0050】進行本發明之沖洗處理時的溫度係沒有特別的限定，例如可在 10~40℃ 進行，即使在常溫也可充分達成本發明之效果。

【0051】又，於本發明之沖洗處理中，按照需要亦可變更沖洗用組成物，用同樣之方法進行第 2 次以後之沖洗處理。又，例如，亦可用塗佈後的乾燥性良好之氟系溶劑來進行沖洗處理的精整加工。作為如此的氟系溶劑，例如較佳為使用常壓下的沸點為 40~70℃ 之溶劑。例如，可使用氫氟醚(HFE)、氫氟碳(HFC)、氫氯氟碳(HCFC)、全氟碳(PFC)等，特佳為使用 HFC 或 HFE。具體而言，較佳為三井杜邦·氟化學股份有限公司之 Vertrel XF-UP、Vertrel Sprion、住友 3M 股份有限公司之 HFE-7100DL 等。

【0052】本發明之沖洗處理較佳為在將密合組成物應用基材上後 1 小時以內進行，更佳為在 40 分鐘以內進行，尤佳為在 30 分鐘以內進行，特佳為在 10 分鐘以內進行。如此地，藉由在將密合組成物應用於基材上後 1

小時以內進行沖洗處理，例如由於可在密合組成物中的溶劑揮發之前，去除密合組成物的剩餘部分，故可使所得之密合膜的膜厚變成更均勻。

密合組成物

【0053】本發明所用的密合組成物較佳為含有聚合性化合物(A)與溶劑(B)。

聚合性化合物(A)

【0054】作為本發明所用的聚合性化合物(A)，例如較佳為具有乙烯性不飽和基(P)與親水性基(Q)的(甲基)丙烯酸樹脂。

【0055】作為乙烯性不飽和基(P)，可舉出(甲基)丙烯酸醯氧基、(甲基)丙烯酸醯基胺基、馬來醯亞胺基、烯丙基、乙烯基。

【0056】作為親水性基(Q)，可舉出醇性羥基、羧基、酚性羥基、醚基(較佳為聚氧化烯基)、胺基、醯胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、氰基、磺醯胺基、內酯基、環碳酸酯基等。當親水性基為胺基甲酸酯基時，與胺基甲酸酯基鄰接的基較佳為氧原子例如作為-O-C(=O)-NH-存在於樹脂中。

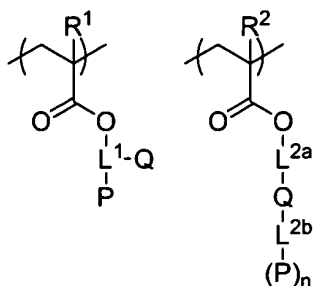
【0057】丙烯酸樹脂較佳為以20~100莫耳%之比例含有含乙烯性不飽和基(P)的重複單元。丙烯酸樹脂較佳為以20~100莫耳%之比例含有含親水性基(Q)的重複單元。

【0058】乙烯性不飽和基(P)與親水性基(Q)係可含於同一的重複單元中，也可含於各自的重複單元中。

【0059】再者，丙烯酸樹脂亦可含有不含乙烯性不飽和基(P)及親水性基(Q)這兩者的其它重複單元。丙烯酸樹脂中的其它重複單元之比例較佳為50莫耳%以下。

【0060】丙烯酸樹脂較佳為含有下述通式(I)所示的重複單元及/或通式(II)所示的重複單元。

通式(I) 通式(II)



(通式(I)及(II)中， R^1 及 R^2 各自表示氫原子、甲基或羥甲基， L^1 表示3價的連結基， L^{2a} 表示單鍵或2價的連結基， L^{2b} 表示單鍵、2價的連結基或3價的連結基， P 表示乙烯性不飽和基， Q 表示親水性基， n 為1或2)。

【0061】 R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子、甲基、羥甲基，較佳為氫原子、甲基，更佳為甲基。

【0062】 L^1 表示3價的連結基，為脂肪族基、脂環族基、芳香族基或組合有此等之3價的基，亦可含有酯鍵、醚鍵、硫鍵及氮原子。3價的連結基之碳數較佳為1~9。

【0063】 L^{2a} 表示單鍵或2價的連結基。2價的連結基係伸烷基、伸環烷基、伸芳基或組合有此等之2價的基，亦可含有酯鍵、醚鍵及硫鍵。2價的連結基之碳數較佳為1~8。

【0064】 L^{2b} 表示單鍵、2價的連結基或3價的連結基。作為 L^{2b} 所表示之2價的連結基，係與 L^{2a} 所表示之

2 價的連結基同義，較佳的範圍亦同樣。作為 L^{2b} 所表示之 3 價的連結基，係與 L^1 所表示之 3 價的連結基同義，較佳的範圍亦同樣。

【0065】P 表示乙烯性不飽和基，係與上述例示的乙烯性不飽和基同義，較佳的乙烯性不飽和基亦同樣。

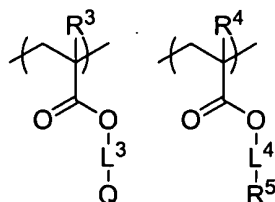
【0066】Q 表示親水性基，係與上述例示的親水性基同義，較佳的親水性基亦同樣。

【0067】n 為 1 或 2，較佳為 1。

【0068】再者， L^1 、 L^{2a} 及 L^{2b} 係不含有乙烯性不飽和基、親水性基。

【0069】丙烯酸樹脂亦可更具有下述通式 (III) 及 / 或通式 (IV) 所示的重複單元。

通式 (III) 通式 (IV)



(通式 (III) 及 (IV) 中， R^3 及 R^4 各自表示氫原子、甲基或羥甲基， L^3 及 L^4 各自表示單鍵或 2 價的連結基，Q 表示親水性基， R^5 表示碳數 1~12 的脂肪族基、碳數 3~12 的脂環族基、或碳數 6~12 的芳香族基)。

【0070】 R^3 及 R^4 各自表示氫原子、甲基、羥甲基，較佳為氫原子、甲基，更佳為甲基。

【0071】 L^3 及 L^4 各自表示單鍵或 2 價的連結基。作為 2 價的連結基，係與式 (I) 中的 L^{2a} 所表示之 2 價的連結基同義，較佳的範圍亦同樣。

【0072】Q 表示親水性基，係與上述例示的親水性基同義，較佳的親水性基亦同樣。

【0073】R⁵ 表示碳數 1~12 的脂肪族基、脂環族基、芳香族基。

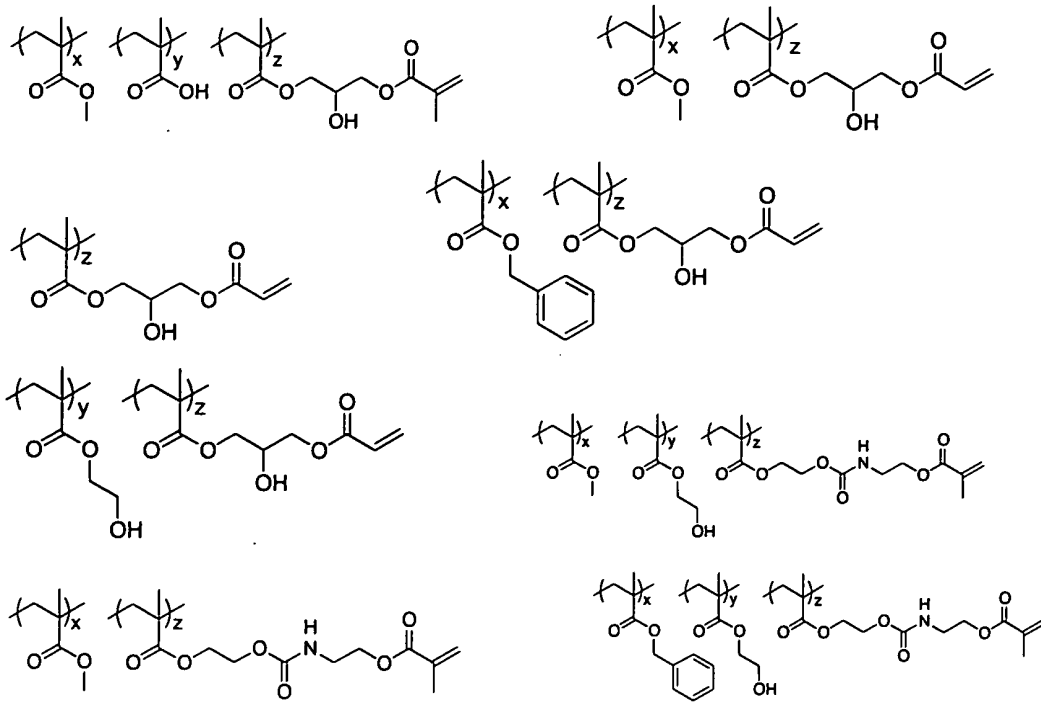
【0074】作為碳數 1~12 的脂肪族基，例如可舉出碳數 1~12 的烷基(例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、3,3,5-三甲基己基、異辛基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一基、十二基等。

【0075】作為碳數 3~12 的脂環族基，可舉出碳數 3~12 的環烷基(例如環戊基、環己基、降冰片基、異冰片基、金剛烷基、三環癸基)等。

【0076】作為碳數 6~12 的芳香族基，例如可舉出苯基、萘基、聯苯基等。其中，較佳為苯基、萘基。

【0077】脂肪族基、脂環族基及芳香族基亦可具有取代基。

【0078】以下，顯示本發明所用的丙烯酸樹脂之具體例。再者，於下述具體例中，x 表示 0~50mol%，y 表示 0~50mol%，z 表示 20~100mol%。

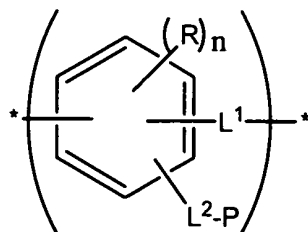


【0079】又，作為本發明所用之聚合性化合物(A)，亦可使用主鏈含有芳香環者。作為該聚合性化合物(A)，可例示主鏈由芳香環與伸烷基所構成，主鏈為苯環與亞甲基交替地鍵結之結構者。

【0080】另外，作為本發明所用之聚合性化合物(A)，較佳為在側鏈具有反應性基，更佳為在側鏈具有(甲基)丙烯醯基，尤佳為在側鏈具有丙烯醯基。

【0081】再者，作為本發明所用之聚合性化合物(A)，可使用以下述通式(A)所示的構成單元作為主成分之聚合物，更佳為下述通式(A)所示的構成單元佔 90 莫耳% 以上之聚合物。

通式(A)



(通式(A)中，R係烷基， L^1 及 L^2 各自係2價的連結基，P係聚合性基。n為0~3之整數)。

【0082】R較佳為碳數1~5的烷基，更佳為甲基。

【0083】 L^1 較佳為伸烷基，更佳為碳數1~3的伸烷基，尤佳為 $-\text{CH}_2-$ 。

【0084】 L^2 較佳為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CHR}$ (R為取代基)-及由此等的2個以上之組合所構成之2價的連結基。R較佳為OH基。

【0085】P較佳為(甲基)丙烯酸鹽基，更佳為丙烯酸鹽基。

【0086】n較佳為0~2之整數，更佳為0或1。

【0087】作為本發明所用之聚合性化合物(A)的具體例，可舉出環氧(甲基)丙烯酸酯聚合物。

【0088】另外，作為聚合性化合物(A)，例如可舉出日本特表2009-503139號公報之段落編號0040~0056中記載者，其內容併入本案說明書中。

【0089】於上述的聚合性化合物(A)之中，較佳為具有與基材的吸附性高之官能基者。作為與基材的吸附性高之官能基，較佳為羥基、羧基、胺基、矽烷偶合基等，特佳為羥基或羧基。

【0090】又，本發明所用之聚合性化合物(A)亦可含有環狀結構，例如芳香環結構，但較佳為實質上不含有環狀結構。所謂實質上不含有環狀結構，就是指聚合性化合物(A)中的環狀結構之比例為聚合性化合物(A)的全部成分之1質量%以下。藉由聚合性化合物(A)實質上不含有環狀結構，分子彼此的相互作用不過於變強，可充分展現沖洗處理之效果。

【0091】聚合性化合物(A)的分子量通常為 1000 以上，可為低分子化合物或聚合物，但較佳為聚合物。聚合性化合物(A)的分子量較佳為 3000 以上，更佳為 7500 以上。聚合性化合物(A)的分子量之上限較佳為 200000 以下，更佳為 100000 以下，尤佳為 50000 以下。藉由成為如此的分子量，可抑制聚合性化合物(A)之揮發。

【0092】本發明所用之密合組成物中的聚合性化合物(A)之含量，較佳為溶劑以外的密合組成物之全部成分中 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，尤佳為 70 質量%以上。

溶劑(B)

【0093】本發明之密合組成物較佳為含有溶劑。溶劑之種類只要是可溶解上述的聚合性化合物(A)之溶劑，則皆可使用，但較佳為具有酯結構、酮結構、羥基、醚結構中的任 1 者 1 個以上之溶劑。具體而言，較佳的溶劑係由丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯中選出的單獨或混合溶劑，特佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯。

【0094】較佳的溶劑係常壓下的沸點為 80~200℃ 之溶劑，更佳係常壓下的沸點為 50~180℃ 之溶劑。

【0095】密合組成物中的溶劑含量係按照溶劑以外的成分之黏度、塗佈性、目的之膜厚來最適宜地調整，但從塗佈性改善之觀點來看，可以全部組成物中 70 質量%以上之範圍添加，較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，尤佳為 99 質量%以上。又，密合組成物中的

溶劑含量之上限係沒有特別的限定，但為 100 質量%以下。

其它成分

【0096】本發明所用之密合組成物亦可含有交聯劑、觸媒、界面活性劑、熱聚合引發劑、聚合抑制劑的至少 1 種作為其它成分。

【0097】此等其它成分的摻含量，相對於溶劑以外的全部成分，較佳為 50 質量%以下。特別地，本發明所用之密合組成物較佳為實質上僅由聚合性化合物(A)與溶劑所構成。此處，所謂實質上僅聚合性化合物(A)與溶劑，就是指不以對本發明的效果造成影響之程度含有聚合性化合物(A)與溶劑以外之其它成分，例如指其它成分為全部成分之 2 質量%以下，其它成分更佳為全部成分之 1 質量%以下，尤佳為全部成分之 0 質量%。

密合組成物之調整方法

【0098】本發明之密合組成物係可混合上述之各成分而調整。又，於混合前述各成分後，例如較佳為用孔徑 $0.003\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 的過濾器來過濾。過濾係可以多階段進行，也可以數次重複。又，亦可將經過過濾之液予以再過濾。過濾所使用的過濾器之材質係沒有特別的限定，例如可使用聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、氟樹脂、尼龍樹脂等。

基材

【0099】塗佈本發明之密合組成物用之基材(基板或支持體)，係可按照各種的用途來選擇，並沒有特別的限

制。例如，作為基材，可舉出石英、玻璃、光學薄膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、金屬基材(例如 Ni、Cu、Cr、Fe)、紙、SOG(Spin On Glass)、聚合物基材(例如聚酯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚醯亞胺薄膜)、TFT 陣列基材、PDP 之電極板、玻璃或透明塑膠基材、導電性基材、絕緣性基材(例如 ITO 或金屬)、半導體製作基材(例如矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽)等。如本發明之基材，當使用於蝕刻用途時，較佳為半導體作成基材。

【0100】基材之形狀係沒有特別的限定，例如可為板狀或輓狀，也可為圓型形狀或方型形狀。又，作為基材，如後述地對應於與模具之組合等，可選擇具有透光性或非透光性者。

【0101】此處，方型形狀之基材，例如四角形狀的基板或含有四角形狀的台面(mesa)之基板，由於低表面能(例如表面能小於 60mJ/m^2)，而塗佈性差，密合組成物容易殘餘存在於基板的四角落，而密合膜的膜厚分布變大，有損害阻劑形狀之虞。因此，於方型形狀的基材中，以密合膜的厚度成為小於 1.3nm 之方式進行薄膜塗佈者係困難。又，於壓印時使基材與模具接觸之際，若四角形狀的基板之四角落的密合膜之膜厚變厚，則在基板之四角落，有容易發生接觸不良之虞。

【0102】於本發明之密合膜的製造方法中，藉由進行上述之沖洗處理，即便使用表面能小於 60mJ/m^2 之基材，例如方型形狀之基板時，也可抑制密合組成物殘餘

存在於基板的四角落，可使密合膜的膜厚分布不變大。因此，於本發明的密合膜之製造方法中，可不對阻劑形狀造成不良影響，以密合膜的厚度小於 1.3nm 之方式進行薄膜塗佈。

密合組成物之應用方法

【0103】作為將密合組成物應用於基材上之方法，較佳為將密合組成物塗佈於基材上之方法。例如，可藉由浸塗法、氣刀塗佈法、簾幕塗佈法、線桿塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、旋塗方法、狹縫掃描法或噴墨法等，在基材上塗膜密合組成物或配置液滴。於此等方法之中，從使密合膜的膜厚成為均勻之觀點來看，較佳為旋塗法。

【0104】密合組成物應用於基材上之量係沒有特別的限定，但例如較佳為使所得之密合膜的膜厚成為小於 1.3nm 之量。又，密合組成物應用於基材上之量的下限係沒有特別的限定，但例如較佳為使所得之密合膜的膜厚成為 0.1nm 以上之量。

【0105】密合組成物應用於基材上之次數係可為 1 次或 2 次以上。

烘烤處理

【0106】於本發明的密合膜之製造方法中，較佳為在沖洗處理後進行烘烤處理(乾燥處理)。烘烤處理係為了使沖洗處理後的密合組成物中所存在的溶劑乾燥而進行之處理。烘烤處理的較佳溫度為 70~130℃。又，於烘烤處理中，更佳為藉由活性能量(較佳為熱及/或光)來使沖

洗處理後的密合組成物硬化，特佳為以 150~300℃ 之溫度進行加熱硬化 30~90 秒。另外，亦可同時進行將密合組成物中所存在的溶劑乾燥之步驟與將密合組成物硬化之步驟。

[密合膜]

【0107】由本發明的密合膜之製造方法所得的密合膜之膜厚，雖然隨著所使用的用途而不同，但較佳為小於 1.3nm，更佳為 0.7nm 以下，尤佳為 0.6nm 以下，特佳為 0.5nm 以下。密合膜的膜厚之下限係沒有特別的限定，但例如較佳為 0.1nm 以上。

【0108】本發明的密合膜之表面粗糙度 Ra 較佳為 0.6nm 以下，更佳為 0.5nm 以下。藉由使密合膜的表面粗糙度成為如此的範圍，由於密合膜的膜厚變更均勻，如上述地對於阻劑形狀不造成不良影響，可得到蝕刻後的圖案形狀為良好之圖案。例如，藉由進行上述之本發明的沖洗處理，可使本發明的密合膜之表面粗糙度 Ra 成為 0.6nm 以下。密合膜的表面粗糙度 Ra 例如可使用 AFM(原子力顯微鏡)來測定。

製程

【0109】第 1 圖係顯示使用壓印用硬化性組成物，蝕刻基材的製程之一例的示意圖。於第 1 圖中，將密合組成物 2 應用於基材 1 之表面(2)，將壓印用硬化性組成物 3 應用於密合組成物 2 之表面(3)，將模具 4 應用於壓印用硬化性組成物 3 之表面(4)。然後，對壓印用硬化性組成物 3 照射光後，自壓印用硬化性組成物 3 之表面剝離

模具 4(5)。然後，沿著由壓印用硬化性組成物 3 所形成之圖案，進行蝕刻(6)，剝離壓印用硬化性組成物 3 及密合組成物 2，而形成具有所要求的圖案之基材(7)。此處，若基材 1 與壓印用硬化性組成物 3 之密合性差，則不反映正確的模具 4 之圖案，故基材 1 與壓印用硬化性組成物 3 之密合性係重要。

[圖案形成方法]

【0110】以下，具體地說明使用本發明的壓印用硬化性組成物之圖案形成方法(圖案轉印方法)。

【0111】本發明之圖案形成方法包含：藉由上述的密合膜之製造方法，在基材上形成密合膜之步驟；將壓印用硬化性組成物應用於密合膜的表面之步驟；於將壓印用硬化性組成物與密合膜夾於基材與具有微細圖案的模具之間的狀態下，進行光照射，而使壓印用硬化性組成物硬化之步驟；剝離模具之步驟。在基材上形成密合膜之步驟，由於如上述，而省略詳細的說明。

【0112】於將壓印用硬化性組成物應用於密合膜的表面之步驟中，將壓印用硬化性組成物應用於密合膜之表面，形成圖案形成層。

【0113】以下，首先說明壓印用硬化性組成物。

壓印用硬化性組成物

【0114】本發明之壓印用硬化性組成物通常含有聚合性化合物(C)及聚合引發劑(D)。

聚合性化合物(C)

【0115】作為用於本發明的壓印用硬化性組成物中所使用之聚合性化合物(C)，只要不脫離本發明之宗旨，則沒有特別的限定，例如可舉出具有 1~6 個含乙烯性不飽和鍵的基之聚合性不飽和單體；環氧化合物、氧雜環丁烷化合物；乙烯基醚化合物；苯乙烯衍生物；丙烯基醚或丁烯基醚等。壓印用硬化性組成物(C)較佳為具有與密合組成物所具有的聚合性基可聚合之聚合性基。

● 【0116】茲說明前述具有 1~6 個含乙烯性不飽和鍵的基之聚合性不飽和單體(1~6 官能的聚合性不飽和單體)。

【0117】首先，作為具有 1 個含乙烯性不飽和鍵的基之聚合性不飽和單體，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報段落 0026 等中記載者，其內容係併入本案說明書中。

● 【0118】於前述含有乙烯性不飽和鍵的單官能聚合性化合物之中，從光硬化性之觀點來看，本發明中較佳為使用單官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作為單官能(甲基)丙烯酸酯化合物，可例示在前述含有乙烯性不飽和鍵的單官能聚合性化合物所例示之中的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物類。

【0119】本發明中作為聚合性化合物，亦較佳為使用具有 2 個以上之含乙烯性不飽和鍵的基之多官能聚合性不飽和單體。

【0120】作為本發明所可較佳使用之具有 2 個含乙烯性不飽和鍵的基之 2 官能聚合性不飽和單體之例，例如

可舉出日本特開 2012-175017 號公報段落 0029 等中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0121】於此等之中，新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、o-,m-,p-苯二(甲基)丙烯酸酯、o-,m-,p-苯二甲基二(甲基)丙烯酸酯等之 2 官能(甲基)丙烯酸酯係特別適用於本發明。

【0122】作為具有 3 個以上之含乙烯性不飽和鍵的基之多官能聚合性不飽和單體之例，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報段落 0031 等中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0123】於此等之中，EO 改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、PO 改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO 改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO 改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等之 3 官能以上的官能(甲基)丙烯酸酯係特別適用於本發明。

【0124】於前述具有 2 個以上之乙烯性不飽和鍵的多官能聚合性不飽和單體之中，從光硬化性之觀點來看，本發明中較佳為使用多官能(甲基)丙烯酸酯。再者，此處所言之多官能(甲基)丙烯酸酯，就是將前述 2 官能(甲基)丙烯酸酯及前述 3 官能以上之官能(甲基)丙烯酸酯總

稱者。作為多官能(甲基)丙烯酸酯之具體例，可例示在前述具有 2 個乙烯性不飽和鍵的多官能聚合性不飽和單體所例示之中及在前述具有 3 個以上之乙烯性不飽和鍵的多官能聚合性不飽和單體所例示之中的各種多官能(甲基)丙烯酸酯。

【0125】作為前述具有環氧乙烷環的化合物(環氧化合物)，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報段落 0034 等中記載者，其內容係併入本案說明書中。此等的化合物係可單獨使用其一種，也可混合其二種以上而使用。

【0126】作為本發明中可較佳使用之前述具有環氧乙烷環的化合物(環氧化合物)，例如可舉出日本特開 2009-73078 號公報之段落編號 0053 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0127】於此等之中，雙酚 A 二環氧丙基醚、雙酚 F 二環氧丙基醚、氫化雙酚 A 二環氧丙基醚、氫化雙酚 F 二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚係特佳。

【0128】作為可適用當作含環氧丙基的化合物之市售品，例如可舉出日本特開 2009-73078 號公報之段落編號 0055 中記載者，其內容係併入本案說明書中。此等係可為單獨 1 種或以 2 種以上組合使用。

【0129】又，此等之具有環氧乙烷環的化合物，係不論其製法為何，例如可參照丸善 KK 出版，第四版實驗化學講座 20 有機合成 II，213~，平成 4 年；Ed. by Alfred Hasfner, *The chemistry of heterocyclic compounds-Small Ring Heterocycles part 3 Oxiranes*, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985；吉村，黏著，29 卷 12 號，32，1985；吉村，黏著，30 卷 5 號，42，1986；吉村，黏著，30 卷 7 號，42，1986；日本特開平 11-100378 號公報；日本發明專利第 2906245 號公報、日本發明專利第 2926262 號公報等之文獻來合成。

【0130】作為本發明所可使用之聚合性化合物(C)，亦較佳可使用乙烯基醚化合物。乙烯基醚化合物係可適宜選擇眾所周知者，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0039 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

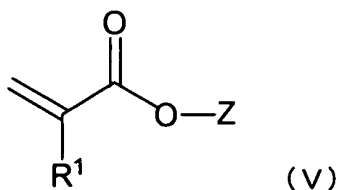
【0131】此等之乙烯基醚化合物，例如可藉由 Stephen. C. Lapin, *Polymers Paint Colour Journal*. 179(4237), 321(1988)中記載之方法，即藉由多元醇或多元酚與乙炔之反應，或多元醇或多元酚與鹵化烷基乙烯基醚之反應而合成，此等係可為單獨 1 種或組合 2 種以上而使用。

【0132】又，作為本發明所可使用之聚合性化合物(C)，亦可採用苯乙烯衍生物。作為苯乙烯衍生物，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0041 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0133】作為本發明所使用之聚合性化合物(C)，較佳為具有脂環烴結構或芳香族基之聚合性化合物。由於使用具有脂環烴結構或芳香族基的聚合性化合物，在作為基材加工用蝕刻阻劑使用時，線邊緣粗糙度變良好。特別地，多官能聚合性單體若具有脂環烴結構或芳香族基，則效果顯著。

【0134】作為脂環烴結構的聚合性化合物(C)，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0095 中記載的化合物，其內容係併入本案說明書中。又，亦較佳為三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等之具有脂環烴結構的多官能(甲基)丙烯酸酯。

【0135】作為本發明所使用之具有芳香族基的聚合性單體，較佳為下述通式(V)所示的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物或下述通式(VI)所示的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。



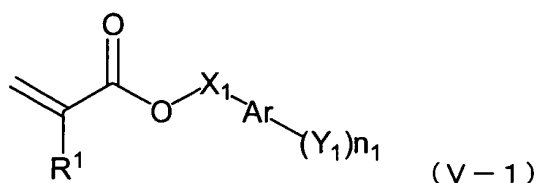
(通式(V)中，Z 表示含有芳香族基之基，R¹ 表示氫原子、烷基或鹵素原子)。

【0136】通式(V)所示的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物，例如可參酌日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0061~0062 的記載，其內容係併入本案說明書中。

【0137】通式(V)所示的聚合性單體在壓印用硬化性組成物中的添加量較佳為 10~100 質量%，更佳為 20~100 質量%，特佳為 30~80 質量%。

【0138】作為通式(V)所示的化合物之中在芳香環上不具有取代基的化合物之具體例，較佳為(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘酯、(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘基甲酯、(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘基乙酯、(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘氧基乙酯。

【0139】作為通式(V)所示的化合物，亦較佳為下述通式(V-1)所示之在芳香環上具有取代基的化合物。



(通式(V-1)中， R^1 表示氫原子、烷基或鹵素原子， X^1 係單鍵或烴基，該烴基亦可在其鏈中含有含雜原子的連結基。 Y^1 表示分子量 15 以上之取代基， n_1 表示 1~3 之整數。 Ar 表示芳香族連結基，較佳為伸苯基或伸萘基)。

【0140】 R^1 係與上述通式的 R^1 同義，較佳的範圍亦同義。

【0141】 X^1 係與上述 Z^1 同義，較佳的範圍亦同義。

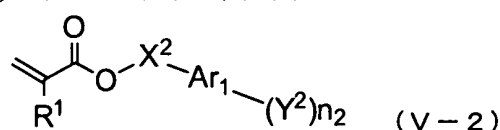
【0142】 Y^1 係分子量 15 以上之取代基，可舉出烷基、烷氧基、芳氧基、芳烷基、醯基、烷氧羰基、烷硫基、芳硫基、鹵素原子、氰基等。此等取代基亦可更具有取代基。

【0143】當 n_1 為 2 時， X^1 較佳為單鍵或碳數 1 之烴基。

【0144】於特佳的態樣中， n_1 為 1， X^1 係碳數 1~3 的伸烷基。

【0145】通式 (V-1) 所示的化合物更佳為下述通式 (V-2) 及通式 (V-3) 之任一者所示的化合物。

通式 (V-2) 所示的化合物



【0146】通式 (V-2) 中， R^1 表示氫原子、烷基或鹵素原子。 X^2 係單鍵或烴基，該烴基亦可在其鏈中含有含雜原子的連結基。 Ar_1 表示芳香族連結基，較佳為伸苯基或伸萘基。 Y^2 表示分子量 15 以上之不具有芳香族基的取代基， n_2 表示 1~3 之整數。

【0147】 R^1 係與上述通式的 R^1 同義，較佳的範圍亦同義。

【0148】當 X^2 為烴基時，較佳為碳數 1~3 的烴基，更佳為取代或無取代之碳數 1~3 的伸烷基，尤佳為無取代之碳數 1~3 的伸烷基，尤更佳為亞甲基、伸乙基。藉由採用如此的烴基，可成為具有更低黏度且低揮發性的壓印用硬化性組成物。

【0149】 Y^2 表示分子量 15 以上之不具有芳香族基的取代基， Y^2 的分子量之上限較佳為 150 以下。作為 Y^2 ，可舉出甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環己基等之碳數 1~6 的烷基、氟基、氯基、溴基等之鹵素原子、甲氧

基、乙氧基、環己氧基等之碳數 1~6 的烷氧基、氰基當作較佳例。

【0150】 n_2 較佳為 1~2 之整數。當 n_2 為 1 時，取代基 Y 較佳在對位。又，從黏度之觀點來看，當 n_2 為 2 時， X^2 較佳為單鍵或碳數 1 之烴基。

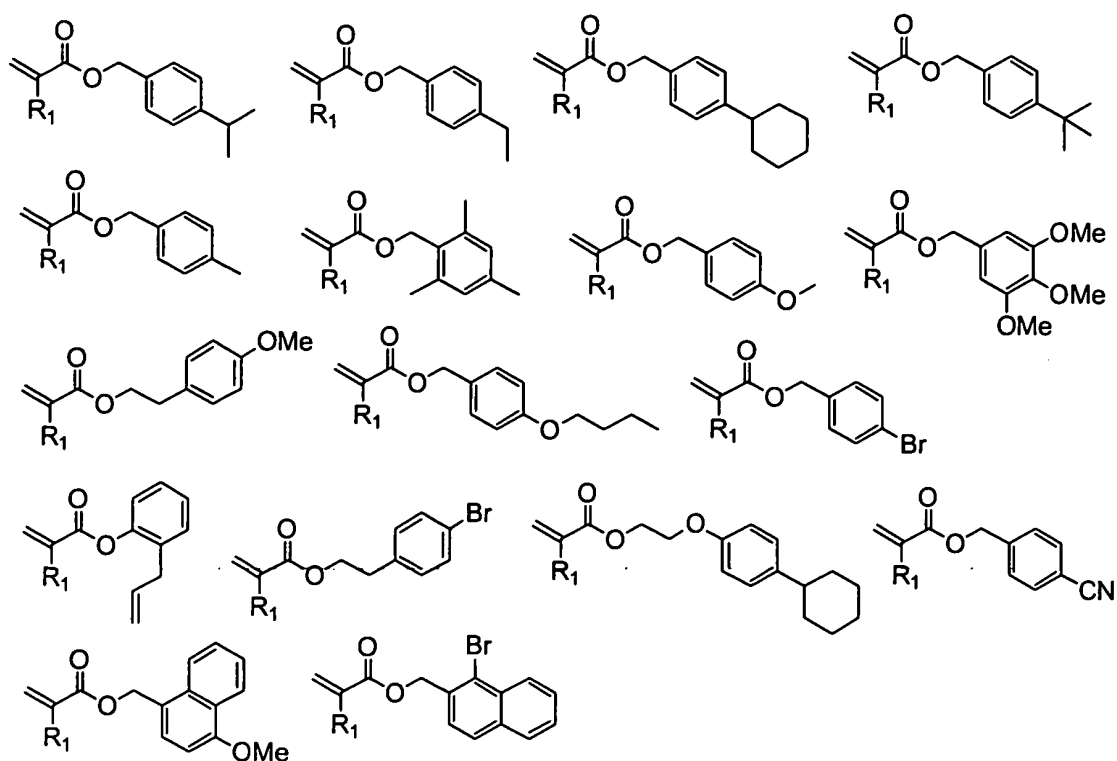
【0151】從兼顧低黏度與低揮發性之觀點來看，通式 (V-2) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯化合物之分子量較佳為 175~250，更佳為 185~245。

【0152】又，通式 (V-2) 所示的 (甲基) 丙烯酸酯化合物在 25°C 的黏度較佳為 50 mPa·s 以下，更佳為 20 mPa·s 以下。

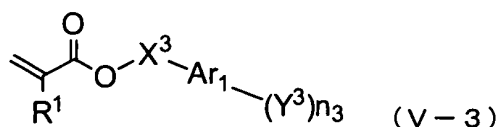
【0153】通式 (V-2) 所示的化合物亦較佳為使用作為反應稀釋劑。

【0154】通式 (V-2) 所示的化合物在壓印用硬化性組成物中的添加量，從組成物的黏度或硬化後的圖案精度之觀點來看，較佳為 10 質量%以上，更佳為 15 質量%以上，特佳為 20 質量%以上。另一方面，從硬化後的膠黏性或力學強度之觀點來看，添加量較佳為 95 質量%以下，更佳為 90 質量%以下，特佳為 85 質量%以下。

【0155】以下，例示通式 (V-2) 所示的化合物，惟本發明當然不受此等所限定。 R^1 表示氫原子、烷基或鹵素原子。



通式 (V-3) 所示的化合物



(通式 (V-3) 中, R^1 表示氫原子、烷基或鹵素原子, X^3 係單鍵或烴基, 該烴基亦可在其鏈中含有含雜原子的連結基。 Ar_1 表示芳香族連結基, 較佳為伸苯基或伸萘基。 Y^3 表示具有芳香族基的取代基, n_3 表示 1~3 之整數)。

【0156】 R^1 係與上述通式的 R^1 同義, 較佳的範圍亦同義。

【0157】 Y^3 表示具有芳香族基的取代基, 作為具有芳香族基的取代基, 較佳為芳香族基經由單鍵或連結基鍵結於芳香環之樣態。作為連結基, 可舉出伸烷基、具有雜原子的連結基 (較佳為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、) 或此等之組合作為較佳例, 更佳為伸烷基或 $-\text{O}-$ 及由此等之組合所構成的基。作為具有芳香族基的取代基, 較佳為具有苯

(通式(VI-1)中， X^6 係 (n_6+1) 價的連結基， R^1 各自係氫原子、烷基、鹵素原子。 R^2 及 R^3 各自為取代基， n_4 及 n_5 各自為 0~4 之整數。 n_6 為 1 或 2， X^4 及 X^5 各自為烴基，該烴基亦可在其鏈中含有含雜原子的連結基)。

【0162】 X^6 表示單鍵或 (n_6+1) 價的連結基，較佳為伸烷基、-O-、-S-、-C(=O)O-、及此等之中的複數所組合之連結基。伸烷基較佳為碳數 1~8 的伸烷基，更佳為碳數 1~3 的伸烷基。又，較佳為無取代的伸烷基。

【0163】 n_6 較佳為 1。當 n_6 為 2 時，複數存在之 R^1 、 X^5 、 R^2 各自可相同或相異。

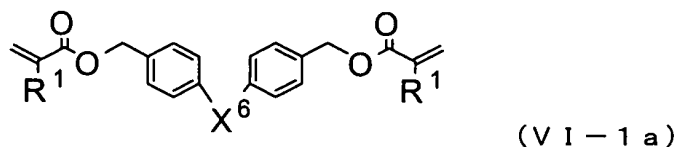
【0164】 X^4 及 X^5 各自較佳為不含有連結基的伸烷基，更佳為碳數 1~5 的伸烷基，尤佳為碳數 1~3 的伸烷基，最佳為亞甲基。

【0165】 R^1 係與上述通式的 R^1 同義，較佳的範圍亦同義。

【0166】 R^2 及 R^3 各自表示取代基，較佳為烷基、鹵素原子、烷氧基、醯基、醯氧基、烷氧羰基、氰基、硝基。作為烷基，較佳為碳數 1~8 的烷基。作為鹵素原子，可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氟原子。作為烷氧基，較佳為碳數 1~8 的烷氧基。作為醯基，較佳為碳數 1~8 的醯基。作為醯氧基，較佳為碳數 1~8 的醯氧基。作為烷氧羰基，較佳為碳數 1~8 的烷氧羰基。

【0167】 n_4 及 n_5 各自為 0~4 之整數，當 n_4 或 n_5 為 2 以上時，複數存在的 R^2 及 R^3 各自可相同或相異。

【0168】通式(VI-1)所示的化合物較佳為下述通式(VI-1a)所示的化合物。



(通式(VI-1a)中， X^6 係伸烷基、-O-、-S-、及此等中的複數所組合之連結基， R^1 各自係氫原子、烷基、鹵素原子)。

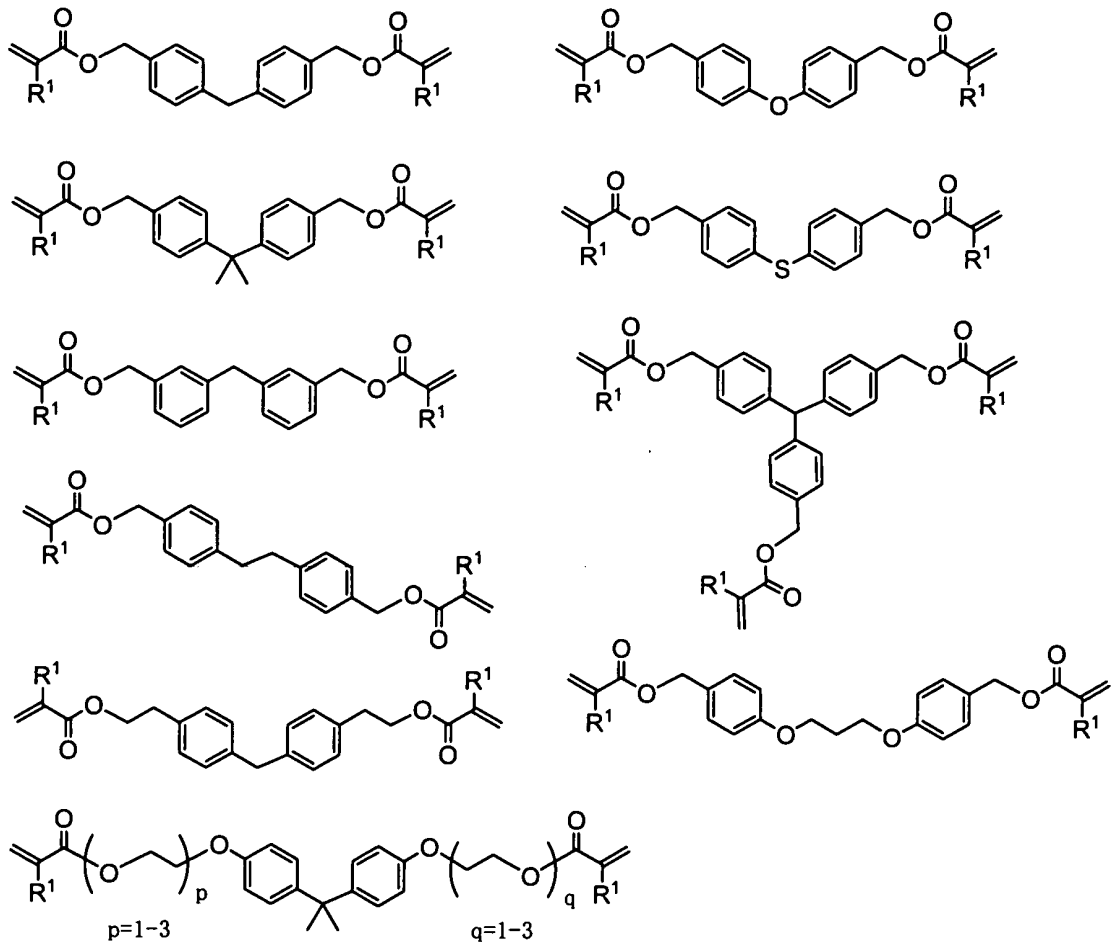
【0169】 R^1 係與上述通式的 R^1 同義，較佳的範圍亦同義。

【0170】當 X^6 為伸烷基時，較佳為碳數 1~8 的伸烷基，更佳為碳數 1~3 的伸烷基。又，較佳為無取代的伸烷基。

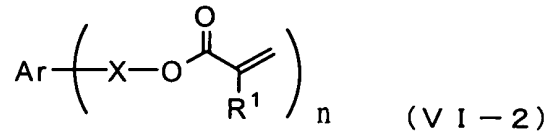
【0171】作為 X^6 ，較佳為 -CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-、-S-。

【0172】用於本發明之壓印用硬化性組成物中的通式(VI-1)所示的化合物之含量係沒有特別的限制，但從光硬化性組成物黏度之觀點來看，於全部聚合性單體中，較佳為 1~100 質量%，更佳為 5~70 質量%，特佳為 10~50 質量%。

【0173】以下，例示通式(V-1)所示的化合物，惟本發明當然不受此等所限定。下述式中的 R^1 各自係與通式(VI-1)中的 R^1 同義，較佳的範圍亦同義，特佳為氫原子。



通式(VI-2)所示的聚合性單體



(通式(VI-2)中，Ar 表示可具有取代基的伸芳基，X 表示單鍵或有機連結基，R¹ 表示氫原子或甲基，n 表示 2 或 3)。

【0174】通式(VI-2)所示的聚合性單體例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報的段落編號 0083~0092 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0175】以下，舉出本發明所用之壓印用硬化性組成物所使用之具有芳香族基的聚合性化合物之更佳具體例，惟本發明不受此等所限定。

【0176】作為前述具有芳香族基的聚合性化合物，更佳為無取代或在芳香環上具有取代基的(甲基)丙烯酸苄酯、無取代或在芳香環上具有取代基的(甲基)丙烯酸苯乙酯、無取代或在芳香環上具有取代基的(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、無取代或在芳香環上具有取代基的(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘酯、無取代或在芳香環上具有取代基的(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘基甲酯、無取代或在芳香環上具有取代基的(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘基乙酯、(甲基)丙烯酸 1-或 2-萘氧基乙酯、間苯二酚二(甲基)丙烯酸酯、間苯二甲基二(甲基)丙烯酸酯、萘二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯、無取代或在芳香環上具有取代基的丙烯酸苄酯、丙烯酸 1-或 2-萘基甲酯、間苯二甲基二丙烯酸酯。

【0177】又，以提高與模具的剝離性為目的，較佳為含有具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物。

【0178】本發明中之具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物，係具有至少 1 個氟原子、矽原子或氟原子與矽原子這兩者之基與至少 1 個聚合性官能基之化合物。作為聚合性官能基，較佳為甲基丙烯醯基、環氧基、乙烯基醚基。

【0179】前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物，係可為低分子化合物或聚合物。

【0180】當前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物為聚合物時，亦可具有：前述具有氟原子

與矽原子中的至少一者之重複單元，與作為共聚成分之在側鏈具有聚合性基之重複單元。又，前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之重複單元，係在其側鏈尤其在末端亦可具有聚合性基。此時，前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之重複單元的骨架，只要不違反本發明之宗旨，則沒有特別的限制，例如較佳為具有來自含乙烯性不飽和鍵的基之骨架，更佳為具有(甲基)丙烯酸酯骨架之態樣。又，具有矽原子的重複單元係如矽氧烷結構(例如二甲基矽氧烷結構)等，矽原子本身亦可形成重複單元。重量平均分子量較佳為 2000~100000，更佳為 3000~70000，特佳為 5000~40000。

【0181】於本發明之壓印用硬化性組成物中，具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物的含量係沒有特別的限制，但從硬化性提高之觀點或組成物的低黏度化之觀點來看，於全部聚合性化合物中，較佳為 0.1~20 質量%，更佳為 0.2~15 質量%，尤佳為 0.5~10 質量%，特佳為 0.5~5 質量%。

具有氟原子的聚合性化合物

【0182】作為具有氟原子的聚合性化合物所具有之具氟原子的基，較佳為由氟烷基及氟烷基醚基中選出的含氟基。

【0183】作為前述氟烷基，較佳係碳數為 2~20 的氟烷基，更佳係 4~8 的氟烷基。作為較佳的氟烷基，可舉出三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、六氟異丙基、九氟丁基、十二氟己基、十七氟辛基。

【0184】於本發明中，具有氟原子的聚合性化合物較佳為具有三氟甲基結構之具有氟原子的聚合性化合物。由於具有三氟甲基結構，即使以少的添加量(例如 10 質量%以下)也展現本發明之效果，故與其它成分的相溶性升高，乾蝕刻後的線邊緣粗糙度升高，而且重複圖案形成性升高。

【0185】作為前述氟烷基醚基，係與前述氟烷基之情況同樣，較佳為具有三氟甲基者，較佳為含有全氟乙烯氧基、全氟丙烯氧基者。較佳為 $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 等之具有三氟甲基的氟烷基醚單元及/或在氟烷基醚基之末端具有三氟甲基者。

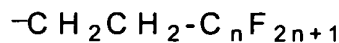
【0186】前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物所具有的全氟原子之數，係每 1 分子較佳為 6~60 個，更佳為 9~40 個，尤佳為 12~40 個，特佳為 12~20 個。

【0187】前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物，係具有下述所定義之氟含有率為 20~60% 的氟原子。當具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物為聚合性化合物時，氟含有率較佳為 20~60%，更佳為 35~60%。當具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物為具有聚合性基之聚合物時，氟含有率更佳為 20~50%，尤佳為 20~40%。由於使氟含有率成為適當範圍，而與其它成分的相溶性優異，可減低模具污垢且乾蝕刻後的線邊緣粗糙度升高，而且重複圖案形成性升高。本說明書中，前述氟含有率係以下式表示。

$$\text{氟含有率} = \frac{(\text{聚合性化合物中的氟原子之數}) \times (\text{氟原子之原子量})}{\text{聚合性化合物之分子量}} \times 100$$

【0188】作為前述具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物的具有氟原子之基的較佳例，可舉出具有下述通式(VII)所示的部分結構之化合物。藉由採用具有如此部分結構的化合物，即使進行重複圖案轉印，圖案形成性亦優異，而且組成物的經時安定性變良好。

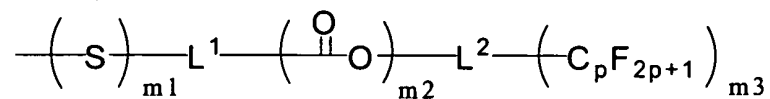
通式(VII)



(通式(VII)中，n表示1~8之整數，較佳為4~6之整數)。

【0189】作為前述(A2)具有氟原子與矽原子中的至少一者之聚合性化合物的較佳之其它一例，可舉出具有下述通式(VIII)所示的部分結構之化合物。當然，亦可具有通式(VII)所示的部分結構與通式(VIII)所示的部分結構這兩者。

通式(VIII)



(通式(VIII)中，L¹表示單鍵或碳數1~8的伸烷基，L²表示碳數1~8的伸烷基，m₁及m₂各自表示0或1，m₁及m₂的至少一者為1。m₃表示1~3之整數，p表示1~8之整數，當m₃為2以上時，各自的-C_pF_{2p+1}可相同或相異)。

【0190】前述 L^1 及 L^2 各自較佳為碳數 1~4 的伸烷基。又，前述伸烷基係在不脫離本發明之宗旨的範圍內，亦可具有取代基。前述 m_3 較佳為 1 或 2。前述 p 較佳為 4~6 之整數。

【0191】以下，舉出用於本發明之壓印用硬化性組成物所使用之前述具有氟原子的聚合性化合物之具體例，惟本發明不受此等所限定。

【0192】作為前述具有氟原子的聚合性化合物，例如可舉出日本特開 2012-072269 號公報之段落編號 0040~0042 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

具有矽原子的聚合性化合物

【0193】作為前述具有矽原子的聚合性化合物所具有之具矽原子的官能基，可舉出三烷基矽烷基、鏈狀矽氧烷結構、環狀矽氧烷結構、籠狀矽氧烷結構等，從與其它成分的相溶性、模具剝離性之觀點來看，較佳為三甲基矽烷基或具有二甲基矽氧烷結構之官能基。

【0194】作為具有矽原子的聚合性化合物，例如可舉出日本特開 2012-072269 號公報之段落編號 0044 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0195】作為聚合性化合物，較佳為含有具有脂環烴基及/或芳香族基的聚合性化合物，更佳為含有具有脂環烴基及/或芳香族基的聚合性化合物與含有矽原子及/或氟的聚合性化合物。再者，於本發明之壓印用硬化性組成物中所含有的全部聚合性成分之中，具有脂環烴基及/或芳香族基的聚合性化合物之合計較佳為全部聚合性化

合物之 30~100 質量%，更佳為 50~100 質量%，尤佳為 70~100 質量%。

【0196】作為更佳的樣態之聚合性化合物，含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯聚合性化合物較佳為全部聚合性成分之 50~100 質量%，更佳為 70~100 質量%，特佳為 90~100 質量%。

【0197】作為特佳的樣態，下述聚合性化合物(1)為全部聚合性化合物之 0~80 質量%(更佳為 20~70 質量%)，下述聚合性化合物(2)為全部聚合性化合物之 20~100 質量%(更佳為 50~100 質量%)，下述聚合性化合物(3)為全部聚合性化合物之 0~10 質量%(更佳為 0.1~6 質量%)的情況。

(1)具有 1 個芳香族基(較佳為苯基、萘基，更佳為萘基)與(甲基)丙烯酸酯基之聚合性化合物

(2)含有芳香族基(較佳為苯基、萘基，更佳為苯基)，且具有 2 個(甲基)丙烯酸酯基之聚合性化合物

(3)具有氟原子與矽原子中的至少一者與(甲基)丙烯酸酯基之聚合性化合物

【0198】再者，壓印用硬化性組成物中，在 25℃ 的黏度低於 5mPa·s 的聚合性化合物之含量，相對於全部聚合性化合物，較佳為 50 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，尤佳為 10 質量%以下。因設定在上述範圍，而噴墨吐出時的安定性升高，在壓印轉印中可減低缺陷。

聚合引發劑(D)

【0199】於本發明所使用之壓印用硬化性組成物中，含有光聚合引發劑。本發明中使用之光聚合引發劑，只要是因光照射而產生使上述聚合性化合物進行聚合的活性種之化合物，則皆可使用。作為光聚合引發劑，較佳為自由基聚合引發劑、陽離子聚合引發劑，更佳為自由基聚合引發劑。又，於本發明中，光聚合引發劑亦可併用複數種。

【0200】本發明中所用的光聚合引發劑之含量，係在溶劑以外的全部組成物中，例如為 0.01~15 質量%，較佳為 0.1~12 質量%，更佳為 0.2~7 質量%。當使用 2 種類以上的光聚合引發劑時，其合計量係成為前述範圍。

【0201】光聚合引發劑之含量若為 0.01 質量%以上，則感度(快速硬化性)、解像性、線邊緣粗糙度性、塗膜強度有升高之傾向而較佳。另一方面，光聚合引發劑之含量若為 15 質量%以下，則透光性、著色性、操作性等有升高之傾向而較佳。

【0202】作為本發明所使用的自由基光聚合引發劑，例如可使用市售的引發劑。作為此等之例，例如可較宜採用日本特開平 2008-105414 號公報之段落編號 0091 中記載者。其中，從硬化感度、吸收特性之觀點來看，較佳為苯乙酮系化合物、醯基磷氧化物系化合物、肟酯系化合物。

【0203】作為苯乙酮系化合物，較佳例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0101 中記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0204】作為二烷氧基苯乙酮系化合物，較佳例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0101 記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0205】作為胺基苯乙酮系化合物，較佳例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0101 記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0206】作為醯基磷氧化物系化合物，較佳例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0101 記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0207】作為脲酯系化合物，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0101 記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0208】作為本發明所使用之陽離子光聚合引發劑，例如可舉出日本特開 2012-175017 號公報之段落編號 0101 記載者，其內容係併入本案說明書中。

【0209】再者，亦較佳為併用 2 種類以上的光聚合引發劑而使用，當併用 2 種類以上時，更佳為併用 2 種以上的自由基聚合引發劑。具體而言，可例示 Darocure(註冊商標)1173 與 Irgacure(註冊商標)907、Darocure 1173 與 Lucirin(註冊商標)TPO、Darocure 1173 與 Irgacure(註冊商標)819、Darocure 1173 與 Irgacure(註冊商標)OXE01、Irgacure 907 與 Lucirin TPO、Irgacure 907 與 Irgacure 819 之組合。藉由成為如此之組合，可擴大曝光界限(exposure margin)。

【0210】併用光聚合引發劑時的較佳比率(質量比)宜為 9:1~1:9，更佳為 8:2~2:8，尤佳為 7:3~3:7。

【0211】再者，於本發明中的「光」中，包含紫外、近紫外、遠紫外、可見、紅外等之範圍的波長之光，或不僅電磁波，而且亦包含放射線。於前述放射線中，例如包含微波、電子線、EUV、X 射線。又，亦可使用 248nm 準分子雷射、193nm 準分子雷射、172nm 準分子雷射等之雷射光。此等之光係可使用已通過光學濾片的單色光(單一波長光)，也可為複數之波長不同的光(複合光)。曝光亦可為多重曝光，以提高膜強度、蝕刻耐性等為目的，在圖案形成後，也可進行全面曝光。

界面活性劑

【0212】於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，較佳為含有界面活性劑。本發明中使用的界面活性劑之含量係在全部組成物中例如為 0.001~5 質量%，較佳為 0.002~4 質量%，更佳為 0.005~3 質量%。使用二種類以上的界面活性劑時，其合計量係成為前述範圍。界面活性劑若在組成物中為 0.001~5 質量%之範圍，則塗佈的均勻性之效果良好，不易因界面活性劑的過多而造成模具轉印特性之惡化。

【0213】作為前述界面活性劑，較佳為非離子性界面活性劑，較佳為含有氟系界面活性劑、Si 系界面活性劑及氟·Si 系界面活性劑之至少一種，更佳為含有氟系界面活性劑與 Si 系界面活性劑這兩者或氟·Si 系界面活性劑，最佳為含有氟·Si 系界面活性劑。尚且，作為前述

氟系界面活性劑及 Si 系界面活性劑，較佳為非離子性的界面活性劑。

【0214】此處，所謂的「氟·Si 系界面活性劑」，就是指兼具氟系界面活性劑及 Si 系界面活性劑這兩者之要件者。

【0215】藉由使用如此的界面活性劑，可解決在半導體元件製造用的矽晶圓、或液晶元件製造用的玻璃方型基材、形成有鉻膜、鉬膜、鉬合金膜、鉭膜、鉭合金膜、氮化矽膜、非晶矽膜、摻雜有氧化錫的氧化銦(ITO)膜或氧化錫膜等之各種膜的基材上，塗佈本發明的壓印用硬化性組成物時所產生的條紋、或鱗狀的花紋(阻劑膜之乾燥不均)等之塗佈不良的問題。又，可提高本發明所用之壓印用硬化性組成物對模具凹部的模腔內之流動性，提高模具與阻劑之間的剝離性，提高阻劑與基材間之密合性，降低組成物的黏度等。特別地，本發明所使用之壓印用硬化性組成物，係藉由添加前述界面活性劑，而可大幅改善塗佈均勻性，於使用旋塗機或狹縫掃描塗佈機的塗佈中，不論基材尺寸為何，可得到良好的塗佈適合性。

【0216】可舉出以本發明所可使用之與上述的下層膜組成物有關的說明所例示之非離子性的氟系界面活性劑、非離子性的 Si 系界面活性劑、氟·Si 系界面活性劑之例當作較佳例。

具有聚烷二醇結構的化合物

【0217】本發明所使用之壓印用硬化性組成物，較佳為含有具有聚烷二醇結構的化合物。所謂之具有聚烷二醇結構的化合物，就是指在末端具有至少 1 個羥基，或具有羥基經醚化的聚烷二醇結構，實質上不含有氟原子及矽原子之非聚合性化合物。此處，所謂的非聚合性化合物，就是指不具有聚合性基的化合物。

【0218】作為具有聚烷二醇結構的化合物所具有的聚伸烷基結構，較佳為含有碳數 1~6 的伸烷基之聚烷二醇結構，更佳為聚乙二醇結構、聚丙二醇結構、聚丁二醇結構或此等之混合結構，尤佳為聚乙二醇結構、聚丙二醇結構或此等之混合結構，特佳為聚丙二醇結構。

【0219】再者，具有聚烷二醇結構的化合物，較佳為除了末端的取代基以外，僅實質地由聚烷二醇結構所構成。此處所謂的實質地，就是指聚烷二醇結構以外的構成要素為全體之 5 質量%以下，較佳為 1 質量%以下。於本發明中，作為具有聚烷二醇結構的化合物，特佳為含有僅實質地由聚丙二醇結構所構成之化合物。

【0220】作為聚烷二醇結構，較佳為具有 3~1000 個的烷二醇構成單元，更佳為具有 4~500 個，尤佳為具有 5~100 個，最佳為具有 5~50 個。

【0221】具有聚烷二醇結構的化合物成分之重量平均分子量(Mw)較佳為 150~10000，更佳為 200~5000，尤佳為 500~4000，尤更佳為 600~3000。

【0222】所謂具有聚烷二醇結構的化合物係實質上不含有氟原子及矽原子者，例如表示氟原子及矽原子的合計含有率為 1%以下，較佳為完全不具有氟原子及矽原子。藉由不具有氟原子及矽原子，與聚合性化合物的相容性升高，尤其在不含有溶劑的組成物中，塗佈均勻性、壓印時的圖案形成性、乾蝕刻後的線邊緣粗糙度變良好。

【0223】具有聚烷二醇結構的化合物較佳為在末端具有至少 1 個羥基，或羥基經醚化者。若為在末端具有至少 1 個羥基，或羥基經醚化者，則亦可使用剩餘的末端為羥基或末端羥基之氫原子被取代者。作為末端羥基的氫原子可被取代之基，較佳為烷基(即聚烷二醇烷基醚)、醯基(即聚烷二醇酯)。更佳為全部的末端是羥基之聚烷二醇。亦可較宜地使用經由連結基而具有複數(較佳為 2 條或 3 條)的聚烷二醇鏈之化合物，但較佳為聚烷二醇鏈無分支之直鏈結構者。特佳為二醇型的聚烷二醇。

【0224】具有聚烷二醇結構的化合物之較佳具體例，係聚乙二醇、聚丙二醇、此等之單或二甲基醚、單或二辛基醚、單或二壬基醚、單或二癸基醚、單硬脂酸酯、單油酸酯、單己二酸酯、單琥珀酸酯。

【0225】具有聚烷二醇結構的化合物之含量，較佳為溶劑以外的全部壓印用硬化性組成物中之 0.1~20 質量%，更佳為 0.2~10 質量%，尤佳為 0.5~5 質量%，最佳為 0.5~3 質量%。

抗氧化劑

【0226】再者，於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，較佳為含有眾所周知的抗氧化劑。本發明中使用的抗氧化劑之含量，係相對於聚合性化合物，例如為0.01~10質量%，較佳為0.2~5質量%。使用二種類以上的抗氧化劑時，其合計量係成為前述範圍。

【0227】前述抗氧化劑係可抑制因熱或光照射所造成的褪色及因臭氧、活性氧、 NO_x 、 SO_x (X為整數)等各種的氧化性氣體所造成的褪色。尤其於本發明中，藉由添加抗氧化劑，具有可防止硬化膜的著色或減低因分解所造成膜厚減少之優點。作為如此的抗氧化劑，可舉出醯肼類、受阻胺系抗氧化劑、含氮雜環巰基系化合物、硫醚系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、抗壞血酸類、硫酸鋅、硫氰酸鹽類、硫脲衍生物、糖類、亞硝酸鹽、亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、羥胺衍生物等。其中，於硬化膜之著色、膜厚減少之觀點中，特佳為受阻酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑。

【0228】作為前述抗氧化劑的市售品，可舉出商品名 Irganox 1010、1035、1076、1222(以上為 Ciba-Geigy(股)製)、商品名 Antigene P、3C、FR、Sumilizer S、Sumilizer GA80(住友化學工業(股)製)、商品名 Adekastab AO70、AO80、AO503(ADEKA(股)製)等。此等係可單獨使用或混合使用。

聚合抑制劑

【0229】再者，於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，較佳為含有聚合抑制劑。藉由含有聚合抑制劑，而有抑制經時的黏度變化、異物產生及圖案形成性劣化之傾向。相對於全部聚合性化合物，聚合抑制劑之含量為 0.001~1 質量%，較佳為 0.005~0.5 質量%、更佳為 0.008~0.05 質量%，由於以恰當量摻合聚合抑制劑，可一邊維持高的硬化感度，一邊抑制經時所致的黏度變化。

● 聚合抑制劑係可預先含於所使用的聚合性化合物中，也可進一步追加到壓印用硬化性組成物中。

溶劑

【0230】於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，因應各種的需要，可使用溶劑。較佳的溶劑係在常壓下的沸點為 80~200℃ 之溶劑。溶劑之種類只要是可溶解組成物之溶劑，則皆可使用，但較佳為具有酯結構、酮結構、羥基、醚結構之任 1 個以上之溶劑。具體而言，較佳的溶劑係由丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯中選出之單獨或混合溶劑，於塗佈均勻性之觀點中最佳為含有丙二醇單甲基醚乙酸酯的溶劑。

【0231】本發明所使用的壓印用硬化性組成物中之前述溶劑的含量，係按照溶劑以外的成分之黏度、塗佈性、目的之膜厚而最適宜地調整，但從塗佈性改善之觀點來看，可以全部組成物中 99 質量%以下之範圍添加。用噴墨法將本發明所用之壓印用硬化性組成物應用於基材上

時，較佳為實質上不含有溶劑(例如 3 質量%以下)。另一方面，用旋塗等之方法來形成膜厚 500nm 以下之圖案時，可以 20~99 質量%之範圍含有，較佳為 40~99 質量%，特佳為 70~98 質量%。

聚合物成分

【0232】於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，以進一步提高交聯密度為目的，亦可將比前述多官能的其它聚合性化合物更大分子量的多官能寡聚物，以達成本發明目的之範圍來摻合。

【0233】作為多官能寡聚物，可舉出聚酯丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯等之各種丙烯酸酯寡聚物。相對於組成物的溶劑以外之成分，寡聚物成分的添加量較佳為 0~30 質量%，更佳為 0~20 質量%，尤佳為 0~10 質量%，最佳為 0~5 質量%。

【0234】本發明所使用的壓印用硬化性組成物，從乾蝕刻耐性、壓印適合性、硬化性等之改良的觀點來看，亦可更含有聚合物成分。作為前述聚合物成分，較佳為在側鏈具有聚合性官能基的聚合物。從與聚合性化合物的相溶性之觀點來看，前述聚合物成分之重量平均分子量較佳為 2000~100000，更佳為 5000~50000。相對於組成物的溶劑以外之成分，聚合物成分的添加量較佳為 0~30 質量%，更佳為 0~20 質量%，尤佳為 0~10 質量%，最佳為 2 質量%以下。於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，在溶劑以外的成分中，分子量 2000 以上的化合物之含量若為 30 質量%以下則圖案形成性升高，故該

成分係少者為佳，除了界面活性劑或微量的添加劑，較佳為不含有樹脂成分。

【0235】於本發明所使用的壓印用硬化性組成物中，除了前述成分，視需要亦可添加脫模劑、矽烷偶合劑、紫外線吸收劑、光安定劑、抗老化劑、塑化劑、密合促進劑、熱聚合引發劑、著色劑、彈性體粒子、光酸增殖劑、光鹼產生劑、鹼性化合物、流動調整劑、消泡劑、分散劑等。

【0236】本發明所使用的壓印用硬化性組成物係可將上述各成分予以混合而調整。硬化性組成物之混合、溶解通常係在 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍中進行。又，於將前述各成分混合後，例如較佳為用孔徑 $0.003\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ 之過濾器來過濾。過濾係可以多階段進行，也可以多次重複進行。又，亦可將已過濾之液予以再過濾。用於過濾的過濾器之材質係可使用聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、氟樹脂、尼龍樹脂等，並沒有特別的限定。

【0237】本發明所使用的壓印用硬化性組成物係溶劑以外的全部成分之混合液的黏度較佳為 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，更佳為 $1 \sim 70\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，尤佳為 $2 \sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，最佳為 $3 \sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

【0238】本發明所使用的壓印用硬化性組成物係在製造後裝於加侖瓶或塗覆瓶等之容器中輸送、保管，但此時以防止劣化為目的，亦可用惰性的氮氣或氬氣等來置換容器內。又，於輸送、保管時，可為常溫，但為了防止變質，亦可溫度控制在 -20°C 至 0°C 之範圍。當然，較佳為以反應不進行的程度來進行遮光。

【0239】於液晶顯示器(LCD)等所使用的永久膜(結構構件用之阻劑)或電子材料的基材加工所使用的阻劑中，爲了不妨礙製品的運作，宜盡量避免金屬或有機物的離子性雜質混入阻劑中。因此，本發明之壓印用硬化性組成物中的金屬或有機物之離子性雜質的濃度較佳爲1ppm以下，更佳爲100ppb以下，尤佳爲10ppb以下。將壓印用硬化性組成物應用於密合膜的表面之方法

【0240】作爲將本發明之壓印用硬化性組成物應用於密合膜的表面之方法，可採用一般已知的應用方法。作爲本發明之應用方法，例如可藉由浸塗法、氣刀塗佈法、簾幕塗佈法、線桿塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、旋塗方法、狹縫掃描法或噴墨法等，將塗膜或液滴應用於密合膜上。

【0241】又，由本發明所使用之壓印用硬化性組成物所構成的圖案形成層之膜厚，雖然隨著所使用的用途而不同，但較佳爲0.03~30 μm 左右。又，可藉由多重塗佈來塗佈壓印用硬化性組成物。於藉由噴墨法等密合膜上設置液滴之方法中，液滴之量較佳爲1~20pl左右，較佳爲將液滴保持間隔地配置在密合膜上。

【0242】於將壓印用硬化性組成物硬化之步驟中，爲了在圖案形成層上轉印圖案，於將壓印用硬化性組成物與密合膜夾於基材與模具之間的狀態下進行光照射。藉此，可將模具之推壓表面上所預先形成的微細圖案轉印至圖案形成層。又，亦可於具有圖案的模具上塗佈壓印用硬化性組成物，壓接密合膜。

【0243】茲說明本發明可使用之模具材。使用壓印用硬化性組成物之光奈米壓印微影術，係在模具材及/或基材之至少一者中，選擇透光性之材料。於本發明所採用的光壓印微影術中，在基材之上塗佈壓印用硬化性組成物而形成圖案形成層，將透光性的模具壓接於此表面，自模具的背面來照射光，而使前述圖案形成層硬化。又，亦可於透光性基材上塗佈壓印用硬化性組成物，推壓模具，自基材之背面來照射光，而使壓印用硬化性組成物硬化。

【0244】光照射係可在附著有模具之狀態下進行，也可在模具剝離後進行，但於本發明中，較佳為在已密合模具之狀態下進行。

【0245】本發明所可使用的模具係使用具有應該轉印的圖案之模具。前述模具上的圖案例如可藉由微影術或電子線描繪法等，按照所欲的加工精度來形成圖案，但於本發明中，模具圖案形成方法係沒有特別的限制。

【0246】本發明中使用之透光性模具材係沒有特別的限定，只要具有規定的強度、耐久性者即可。具體而言，可例示玻璃、石英、PMMA、聚碳酸酯樹脂等之光透明性樹脂、透明金屬蒸鍍膜、聚二甲基矽氧烷等之柔軟膜、光硬化膜、金屬膜等。

【0247】作為本發明中使用透光性基材時所使用之非透光型模具材，並沒有特別的限定，只要具有規定的強度即可。具體而言，可例示陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、金屬基材(例如 Ni、Cu、Cr、Fe 等)、SiC、矽、

氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等之基材等，並沒有特別的限制。又，模具之形狀亦沒有特別的限制，可為板狀模具、輓狀模具之任一者。輓狀模具係特別適用於需要轉印的連續生產性之情況。

【0248】本發明之圖案形成方法所使用的模具，爲了提高壓印用硬化性組成物與模具表面之剝離性，亦可使用已進行脫模處理者。作為如此的模具，亦可較宜使用已進行矽系或氟系等的矽烷偶合劑所致的處理者，例如使用 DAIKIN 工業(股)製之 Optool DSX 或住友 3M(股)製之 Novec EGC-1720 等市售的脫模劑。

【0249】使用壓印用硬化性組成物來進行光壓印微影術時，於本發明的圖案形成方法中，一般較佳在模具壓力爲 10 大氣壓以下進行。藉由使模具壓力成爲 10 大氣壓以下，模具或基材不易變形，圖案精度有升高之傾向。又，由於加壓低，在可縮小裝置的傾向之點亦較佳。模具壓力較佳爲在模具凸部的壓印用硬化性組成物之殘膜變少的範圍中，選擇可確保模具轉印的均勻性之範圍。

【0250】對前述圖案形成層照射光時的光照射之照射量，只要是比硬化所需要的照射量還充分大即可。硬化所需要的照射量係調查壓印用硬化性組成物的不飽和鍵之消耗量或硬化膜之膠黏性而適宜決定。

【0251】又，於本發明所採用的光壓印微影術中，光照射時的基材溫度通常在室溫進行，但爲了提高反應性，亦可邊加熱邊光照射。作為光照射之前階段，若先成爲真空狀態，則在防止氣泡混入、抑制因氧混入所造

成的反應性降低、提高模具與壓印用硬化性組成物之密合性上具有效果，故可在真空狀態下進行光照射。另外，於本發明之圖案形成方法中、光照射時的較佳真空度係 10^{-1} Pa 至常壓之範圍。

【0252】爲了使本發明的壓印用硬化性組成物硬化而使用之光，係沒有特別的限定，例如可舉出高能量電離放射線、近紫外、遠紫外、可見、紅外等範圍的波長之光或放射線。作爲高能量電離放射線源，例如經由科克羅夫 (Cockcroft) 型加速器、凡得格拉夫 (van de Graaff) 型加速器、線性加速器、貝他加速器、迴旋加速器等加速器所加速的電子線係在工業上最便利且經濟地使用，另外亦可使用自放射性同位元素或原子爐等所放射的 γ 射線、X 射線、 α 射線、中子線、質子線等之放射線。作爲紫外線源，例如可舉出紫外線螢光燈、低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙燈、碳弧燈、太陽燈等。於放射線中，例如包含微波、EUV。又，LED、半導體雷射光、或 248nm 的 KrF 準分子雷射光或 193nm ArF 準分子雷射等之半導體的微細加工所使用之雷射光亦可適用於本發明。此等之光係可使用單色光，也可使用複數的波長不同之光(混合光)。

【0253】曝光時，宜使曝光照度成爲 $1\sim 50\text{mW/cm}^2$ 之範圍。藉由成爲 1mW/cm^2 以上，由於可縮短曝光時間而生產性提升，藉由成爲 50mW/cm^2 以下，由於有抑制因副反應產生所造成的永久膜特性之劣化的傾向而較佳。曝光量宜在 $5\sim 1000\text{mJ/cm}^2$ 之範圍。藉由使曝光量成爲

5mJ/cm² 以上，曝光界限不會變窄，光硬化係變充分，不易發生未反應物對模具的附著等之問題。又，藉由使曝光量成爲 1000mJ/cm² 以下，可抑制壓印用硬化性組成物之分解。

【0254】再者，曝光時爲了防止因氧所造成的自由基聚合之障礙，亦可流動氮或氬等的惰性氣體，將氧濃度控制在小於 100mg/L。

【0255】於本發明之圖案形成方法中，藉由光照射而使圖案形成層(由壓印用硬化性組成物所構成之層)硬化後，視需要亦可含有將已硬化的圖案加熱而使其進一步硬化之步驟。作爲在光照射後將本發明的組成物加熱硬化之熱，較佳爲 150~280℃，更佳爲 200~250℃。又，給予熱的時間較佳爲 5~60 分鐘，更佳爲 15~45 分鐘。

微細圖案

【0256】由本發明之圖案形成方法所形成之由基材、密合膜及壓印用硬化性組成物所構成的微細圖案，係可用作爲液晶顯示器(LCD)等中所用之永久膜(結構構件用之阻劑)或蝕刻阻劑。

【0257】又，使用本發明的硬化性組成物之圖案，其耐溶劑性亦良好。本發明中的硬化性組成物較佳爲對於多種的溶劑之耐性高，尤其爲在一般的基板製程時所使用之溶劑中，例如在 25℃ 的 N-甲基吡咯啉酮溶劑中浸漬 10 分鐘時不發生膜厚變動者。

【0258】由本發明之圖案形成方法所形成的圖案，亦適用作爲蝕刻阻劑。利用本發明之硬化性組成物作爲蝕

刻阻劑時，首先例如使用形成有 SiO_2 等之薄膜的矽晶圓等作為基材，於基材上藉由本發明的圖案形成方法來形成奈米等級的微細圖案。然後，於濕蝕刻之情況中使用氟化烴等，於乾蝕刻之情況中使用 CF_4 等的蝕刻氣體進行蝕刻，可在基材上形成所欲的圖案。本發明之硬化性組成物係對於使用氟化碳等的乾蝕刻之蝕刻耐性亦良好而較佳。

[半導體裝置之製造方法]

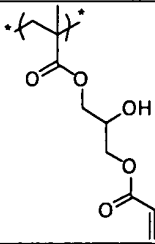
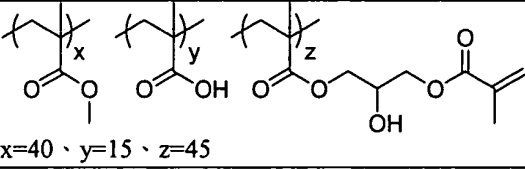
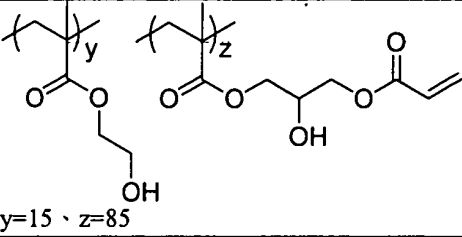
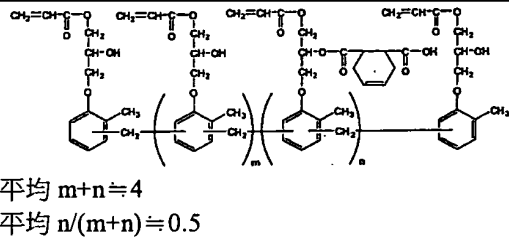
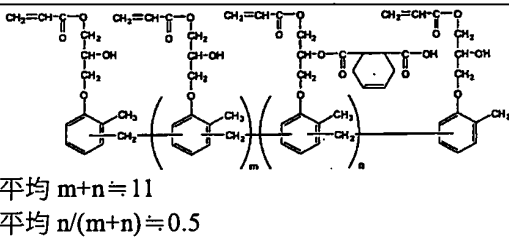
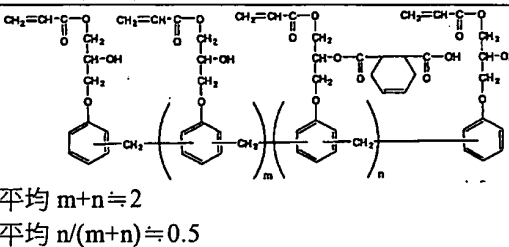
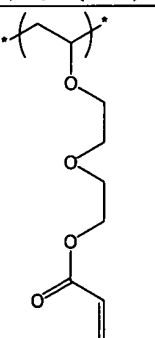
● 【0259】本發明的半導體裝置之製造方法之特徵為使用上述的微細圖案作為蝕刻遮罩。以上述的微細圖案作為蝕刻遮罩，對基材施予處理。例如，以微細圖案作為蝕刻遮罩，施予乾蝕刻，而選擇地去除基材的上層部分。藉由對基材重複如此的處理，可得到半導體裝置。半導體裝置例如為 LSI(largescale integrated circuit：大型積體電路)。

[實施例]

● 【0260】以下舉出實施例來更具體說明本發明。以下之實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等，只要不脫離本發明之宗旨，則可適宜地變更。因此，本發明之範圍係不受以下所示的具體例所限定。

【0261】於本案實施例中，以下述表中所示的摻合比例來摻合下述表中所示的化合物，使其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中，而作成 0.1 質量%之溶液。用 $0.1\mu\text{m}$ 的四氟乙烯過濾器來過濾此而得到下層膜組成物。

【0262】表 1

聚合性化合物(A)	分子量	取得方法
A1 	約 7500	合成品
A2  $x=40$ 、 $y=15$ 、 $z=45$	約 14000	合成品
A3  $y=15$ 、 $z=85$	約 18000	合成品
A4  平均 $m+n \approx 4$ 平均 $n/(m+n) \approx 0.5$	約 2000	新中村化學工業公司製 NK Oligo EA-7140/PGMAc
A5  平均 $m+n \approx 11$ 平均 $n/(m+n) \approx 0.5$	約 4500	新中村化學工業公司製 NK Oligo EA-7440/PGMAc
A6  平均 $m+n \approx 2$ 平均 $n/(m+n) \approx 0.5$	約 1400	新中村化學工業公司製 NK Oligo EA-6340/PGMAc
A7 	約 21000	日本觸媒公司製 PVEEA

合成例

< A2 之合成 >

● 【0263】於燒瓶中，加入 100g 作為溶劑的丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)，於氮氣環境下升溫至 90℃。於該溶液中，費 2 小時滴下 16.0g(0.16 莫耳)甲基丙烯酸甲酯(MMA)(和光純藥製)、20.7g(0.24 莫耳)甲基丙烯酸(MAA)(和光純藥製)、2.8g(12 毫莫耳)2,2'-偶氮(2-甲基丙酸甲酯)(V-601)(和光純藥製)、50g PGMEA 之混合液。滴下結束後，藉由更在 90℃ 攪拌 4 小時，而得到 MMA/MAA 共聚物。

● 【0264】於上述 MMA/MAA 共聚物之溶液中，添加 25.6g(0.12 莫耳)甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)(和光純藥製)、2.1g 溴化四乙銨(TEAB)(和光純藥製)、50mg 4-羥基-四甲基哌啶 1-氧基(4-HO-TEMPO)(和光純藥製)，在 90℃ 反應 8 小時，由 H-NMR 來確認 GMA 已反應消失，得到樹脂 U-1 之 PGMEA 溶液。所得之 U-1 由凝膠滲透層析術(GPC)所求得之重量平均分子量(Mw，聚苯乙烯換算)為 14000，分散度(Mw/Mn)=2.2。

< A1 之合成 >、< A3 之合成 >

● 【0265】依照上述 A2 的樹脂之合成例，合成 A1 及 A3 的樹脂。下述表中，HEMA 表示甲基丙烯酸苄酯(和光純藥製)。又，下述表中顯示本實施例所使用之樹脂的原料單體之莫耳比、重量平均分子量(Mw)。下述表中，GMA-AA 之記載表示 GMA 為主鏈之構成原料，在該主鏈鍵結有作為側鏈之來自 AA(Acrylic acid)的基。

【0266】表 2

	HEMA	GMA-AA	Mw
A-1	0	100	17000
A-3	15	85	18000

【0267】表 3

	交聯劑	分子量	取得方法
K1	甲基醚化三聚氰胺樹脂	約 390	CYTEC 工業公司製， Cymel 303ULF

【0268】表 4

	觸媒	分子量	取得方法
S1	對甲苯磺酸	約 170	CYTEC 工業公司製， Cycat 4040

【0269】表 5

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	K1	S1
下層膜	1	100								
	2		100							
	3			100						
	4				79				20	1
	5					79			20	1
	6						79		20	1
	7							100		

上述表中的單位為質量份。

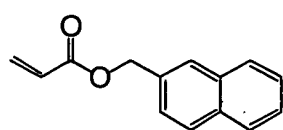
[壓印用硬化性組成物]

【0270】混合下述表中所示的聚合性單體、聚合引發劑及添加劑，以相對於聚合性單體而言成為 200ppm(0.02 質量%)之方式，更添加 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(東京化成公司製)作為聚合抑制劑而調整。用 0.1 μ m 的四氟乙烯製過濾器來過濾此，調製壓印用硬化性組成物。尚且，表係以質量比表示。

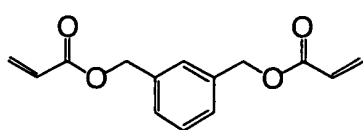
【0271】表 6

	NIL1	NIL2
R-1		50
R-2	100	49.5
R-3		0.5
P-1	3	3
X1	1	
X2	2	2

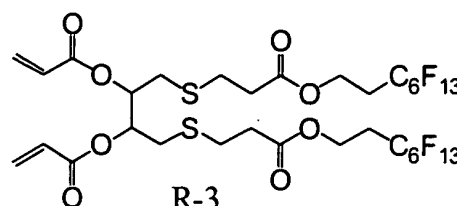
[聚合性單體]



R-1



R-2



R-3

表 7

R-1	自 2-溴甲基萘與丙烯酸，用常用方法來合成
R-2	自 α,α' -二氯-間二甲苯與丙烯酸，用常用方法來合成
R-3	用日本特開 2010-239121 號公報記載之方法來合成

[光聚合引發劑]

P-1：(2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基苄基)丁-1-酮 (BASF 公司製 Irgacure 379EG)

[添加劑]

X1：PF-636 (OMNOVA 公司製氟系界面活性劑)

X2：聚丙二醇 (和光純藥工業公司製)

[奈米壓印]

【0272】作為模具，使用具有線寬 60nm、溝深為 100nm 之矩形線/間隙圖案(1/1)的石英模具。

【0273】將所得之密合組成物以 4mL 旋塗於矽晶圓表面。沖洗處理係在將密合組成物塗佈於矽晶圓表面後，於 1 分鐘後進行。接著，對所塗佈之密合組成物，實施以旋塗法的沖洗處理。具體而言，旋塗法的沖洗處理係

首先在密合組成物上滴下 2mL 的溶劑(丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)或乳酸乙酯(EL))，以 100rpm 使矽晶圓旋轉 1 秒。隨後，以 5000rpm 使矽晶圓旋轉 5 秒。最後，以 1500rpm 使矽晶圓旋轉 30 秒。沖洗處理後，藉由在 220°C 歷時 60 秒，使用加熱板來乾燥密合組成物，而得到密合膜。上述處理係在 23°C (旋塗及沖洗處理時之室溫) 進行。

【0274】於所得之密合膜上，使用 FUJI FILM DIMATIX 公司製噴墨印表機 DMP-2831 作為噴墨裝置，以每噴嘴為 1pl 之液滴量，以使所得之圖案的殘膜之厚度成為 10nm 之方式來調整間隔，以成為約 100 μ m 間隔之正方排列之方式，控制吐出時機而吐出壓印用光硬化性組成物。此時，以所吐出的硬化組成物之溫度成為 25°C 之方式進行調整。於其上在氮氣流下載置模具，將硬化性組成物填充於模具內，自模具側使用水銀燈，在 300mJ/cm² 之條件曝光，於曝光後，拿開模具，而得到圖案。

[基板加工]

【0275】對形成有已轉印凹凸圖案的阻劑層之圖案形成體，將轉印有凹凸圖案的壓印阻劑層當作遮罩，自背面對於經冷卻至 10°C 的基板，藉由氬離子銑法(ULVAC 公司製 ICP 蝕刻裝置 NE-550)進行乾蝕刻，以在阻劑層所形成的凹凸圖案形狀為基礎，於基板上形成凹凸形狀。

【0276】然後，對形成有凹凸形狀的圖案形成體之表面，進行氧灰化處理，更進行 UV 處理而去除在基板加工後所殘留的阻劑層。

[膜厚評價]

【0277】將密合膜製膜後，藉由以橢圓偏振計(溝尻光學工業所製 DVA-36L)來測定奈米壓印前的基板，算出密合膜之膜厚。

[表面形狀評價]

【0278】將密合層製膜後，藉由以 AFM(原子力顯微鏡)來測定奈米壓印前的基板，算出密合膜之表面粗糙度 Ra。

[圖案形狀評價]

【0279】用能測長度的掃描型電子顯微鏡(SEM)(日本電子股份有限公司製)，頂視(TOPVIEW)觀察基板加工後的圖案，評價粗糙度。又，同時亦進行截面之 SEM 觀察，評價圖案高度。用上述方法，對於基板加工後的基板圖案形狀，藉由下述基準，以 4 等級進行官能評價。

A：凸部高度與目標高度之差小於 $\pm 5\%$ ，而且粗糙度係相對於模具而言為相同或比模具小

B：凸部高度與目標高度之差為 $\pm 5\sim 10\%$ 以下，或粗糙度比模具的粗糙度大且比 $+1\text{nm}$ 小

C：凸部高度與目標高度之差為超過 $\pm 10\%\sim 15\%$ ，或粗糙度比模具的粗糙度大 $1\sim 2\text{nm}$

D：凸部高度與目標高度之差超過 $\pm 15\%$ ，或粗糙度比模具的粗糙度大 2nm 以上

[密合力評價]

【0280】於矽晶圓表面及石英晶圓表面上，各自形成下述表中記載的下層膜。在設於矽晶圓上的下層膜之表面上，用與上述之[奈米壓印]相同的方法，將壓印用硬

化性組成物吐出至矽晶圓上，以下層膜側與壓印用硬化性組成物層接觸之方式自上方載置石英晶圓，自石英晶圓側使用高壓水銀燈，在 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件下曝光。曝光後，拿開石英晶圓，測定當時的脫模力。此脫模力係相當於矽晶圓與壓印用硬化性組成之密合力。

【0281】脫模力係根據日本特開 2011-206977 號公報之段落編號 0102~0107 的比較例中記載之方法來進行測定。具體而言，依照該公報之第 5 圖的剝離步驟 1~6 及 16~18，進行剝離力之測定。剝離力測定之結果係藉由下述基準來評價。

a：密合力為 30N 以上

b：密合力小於 30N

【0282】表 8

	密合組成物塗佈方法	沖洗處理(溶劑)	烘烤	密合膜	膜厚(nm)	Ra(nm)	圖案形狀	密合力
實施例 1	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	220°C 60sec	1	0.5	0.2	A	a
實施例 2	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	220°C 60sec	2	0.5	0.2	A	a
實施例 3	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	220°C 60sec	3	0.5	0.2	A	a
實施例 4	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	220°C 60sec	4	1.2	0.6	B	a
實施例 5	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	180°C 60sec	5	1.2	0.6	B	a
實施例 6	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	180°C 60sec	6	1.2	0.6	B	a
實施例 7	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	220°C 60sec	7	0.01	0.2	C	b
實施例 8	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA 之後 Vertrel)	220°C 60sec	1	0.5	0.1	A	a
實施例 9	旋塗	旋轉沖洗(EL)	220°C 60sec	1	0.5	0.3	A	a
實施例 10	旋塗	旋轉沖洗(丙酮)	220°C 60sec	1	0.5	0.6	B	a
實施例 11	旋塗	旋轉沖洗(PGMEA)	無	1	0.5	0.2	A	b
比較例 1	旋塗	無	220°C 60sec	1	1.5	0.7	D	a
比較例 2	旋塗	無	220°C 60sec	7	1.5	0.7	D	a

【0283】上述評價結果係皆為使用壓印用硬化性組成物 NIL1 時之評價結果，但在使用壓印用硬化性組成物 NIL2 時，亦見到同樣之傾向。

【0284】如由上述表可明知，藉由使用由本發明的密合膜之製造方法所得的密合膜，得到蝕刻後的圖案形狀為良好之圖案。又，藉由使用由本發明的密合膜之製造方法所得的密合膜，可知與基材的密合力優異。

【0285】另一方面，如比較例不使用本發明的密合膜時，蝕刻後的圖案形狀係不良好。

【符號說明】

【0286】

- 1 基材
- 2 密合膜
- 3 壓印用硬化性組成物
- 4 模具



發明摘要

※ 申請案號：102139459

※ 申請日：102. 10. 21

※IPC 分類：

C09J 5/02 (2006.01)

B29C 51/02 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

壓印用密合膜之製造方法及圖案形成方法

METHOD FOR MANUFACTURING ADHESIVE MEMBRANE FOR IMPRINTS AND METHOD FOR FORMING PATTERN

【中文】

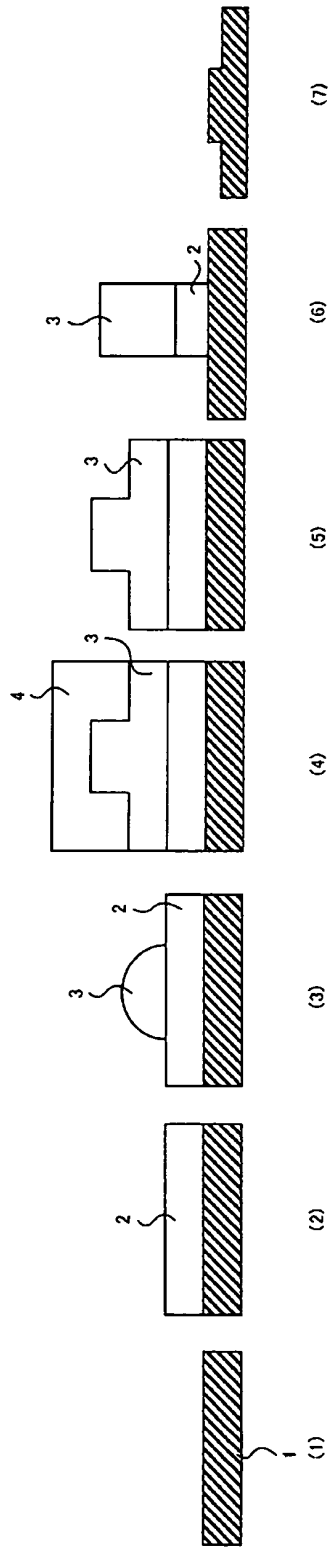
得到蝕刻後之圖案形狀為良好的圖案。

本發明的壓印用密合膜之製造方法包含將壓印用密合組成物應用於基材上後，對壓印用密合組成物進行沖洗處理。

【英文】

無。

圖式



第1圖

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種壓印用密合膜之製造方法，其包含將壓印用密合組成物應用於基材上後，對該壓印用密合組成物進行沖洗處理，其中該壓印用密合組成物包含聚合性化合物與溶劑，該聚合性化合物係具有乙烯性不飽和基(P)與親水性基(Q)的(甲基)丙烯酸樹脂，該(甲基)丙烯酸樹脂的重量平均分子量為1000以上200000以下。
2. 如請求項1之壓印用密合膜之製造方法，其中於該沖洗處理後，進行烘烤處理。
3. 如請求項1或2之壓印用密合膜之製造方法，其中以旋塗進行該沖洗處理。
4. 如請求項3之壓印用密合膜之製造方法，其中該沖洗處理係在將自該沖洗處理的開始起至結束為止的時間當作T時，自該沖洗處理的開始起至 $0.005T \sim 0.3T$ 後為止之間者係比該沖洗處理的結束之前的 $0.6T \sim 0.95T$ 之間更減小使該基材旋轉的轉速(rpm)。
5. 如請求項1或2之壓印用密合膜之製造方法，其中使用沸點為 $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的溶劑進行該沖洗處理。
6. 如請求項1或2之壓印用密合膜之製造方法，其中使用丙二醇單甲基醚乙酸酯來進行該沖洗處理。
7. 如請求項1或2之壓印用密合膜之製造方法，其中將該壓印用密合組成物應用於基材上後，在1小時以內開始該沖洗處理。
8. 如請求項1或2之壓印用密合膜之製造方法，其中該壓印用密合組成物中所含有的聚合性化合物具有羥基

或羧基。

- 9.如請求項 3 之壓印用密合膜之製造方法，其中使用沸點為 50~180°C 的溶劑來進行該沖洗處理。
- 10.如請求項 3 之壓印用密合膜之製造方法，其中使用丙二醇單甲基醚乙酸酯來進行該沖洗處理。
- 11.如請求項 3 之壓印用密合膜之製造方法，其中將該壓印用密合組成物應用於基材上後，在 1 小時以內開始該沖洗處理。
- 12.如請求項 1 或 2 之壓印用密合膜之製造方法，其中該基材的形狀為方型形狀。
- 13.如請求項 1 或 2 之壓印用密合膜之製造方法，其中該基材的表面能小於 60mJ/m²。
- 14.如請求項 1 或 2 之壓印用密合膜之製造方法，其中以旋塗來進行該壓印用密合組成物對基材之應用。
- 15.一種壓印用密合膜，其係藉由如請求項 1 至 14 中任一項之壓印用密合膜之製造方法所製造，其中膜厚小於 1.3nm。
- 16.如請求項 15 之壓印用密合膜，其中該壓印用密合膜的表面粗糙度 Ra 為 0.6nm 以下。
- 17.一種圖案形成方法，其包含：

藉由如請求項 1 至 14 中任一項之壓印用密合膜之製造方法，在基材上形成壓印用密合膜之步驟，

將壓印用硬化性組成物應用於該壓印用密合膜的表面之步驟，

於將該壓印用硬化性組成物與該壓印用密合膜夾

於基材與具有微細圖案的模具之間的狀態下，進行光照射，而使壓印用硬化性組成物硬化之步驟，

剝離模具之步驟。

18. 一種半導體裝置之製造方法，其包含如請求項 17 之圖案形成方法。

19. 一種半導體裝置，其係藉由如請求項 18 之半導體裝置之製造方法所製造。