



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437767 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103110222

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/11 (2006.01)** **H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2013/03/26 日本 2013-063380

(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：北川浩隆 KITAGAWA, HIROTAKA (JP)；榎本雄一郎 ENOMOTO, YUICHIRO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 64 頁

(54)名稱

壓印用之形成下層膜的組成物及圖案形成方法

UNDERLAY FILM COMPOSITION FOR IMPRINTS AND METHOD OF FORMING PATTERN AND PATTERN FORMATION METHOD USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種壓印用之形成下層膜的組成物，其可形成表面平坦性及接著性優異之下層膜。該壓印用之形成下層膜的組成物之特徵為含有：(A)具有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)之重量平均分子量 1000 以上的樹脂，及(B)溶劑。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437767 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103110222

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/11 (2006.01)**

**H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2013/03/26 日本

2013-063380

(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：北川浩隆 KITAGAWA, HIROTAKA (JP)；榎本雄一郎 ENOMOTO, YUICHIRO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 64 頁

(54)名稱

壓印用之形成下層膜的組成物及圖案形成方法

UNDERLAY FILM COMPOSITION FOR IMPRINTS AND METHOD OF FORMING PATTERN AND PATTERN FORMATION METHOD USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種壓印用之形成下層膜的組成物，其可形成表面平坦性及接著性優異之下層膜。該壓印用之形成下層膜的組成物之特徵為含有：(A)具有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)之重量平均分子量 1000 以上的樹脂，及(B)溶劑。

## 發明摘要

※ 申請案號：107110222

※ 申請日：107.08.19

※IPC 分類：

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

壓印用之形成下層膜的組成物及圖案形成方法

UNDERLAY FILM COMPOSITION FOR IMPRINTS AND

METHOD OF FORMING PATTERN AND PATTERN FORMATION

METHOD USING THE SAME

### 【中文】

本發明提供一種壓印用之形成下層膜的組成物，其可形成表面平坦性及接著性優異之下層膜。

該壓印用之形成下層膜的組成物之特徵為含有：(A)具有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)之重量平均分子量 1000 以上的樹脂，及(B)溶劑。

### 【英文】

無。

**【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。

# 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)

壓印用之形成下層膜的組成物及圖案形成方法

UNDERLAY FILM COMPOSITION FOR IMPRINTS AND

METHOD OF FORMING PATTERN AND PATTERN FORMATION

METHOD USING THE SAME

## 【技術領域】

【0001】 本案發明係關於用於提高壓印用硬化性組成物與基板之接著性的壓印用之形成下層膜的組成物(以下亦僅稱「形成下層膜的組成物」)。再者，關於將該形成下層膜的組成物予以硬化而成之硬化膜及使用形成下層膜的組成物之圖案形成方法。另外，關於使用該形成下層膜的組成物的半導體裝置之製造方法及半導體裝置。

【0002】 更詳細地，關於一種形成下層膜的組成物，其使用於利用光照射的圖案形成中，用於半導體積體電路、平面螢幕、微電機械系統(MEMS)、感測元件、光碟、高密度儲存碟等之磁性記錄媒體、繞射光柵或浮雕全像等之光學零件、奈米裝置、光學裝置、平板顯示器製作用的的光學薄膜或偏光元件、液晶顯示器之薄膜電晶體、有機電晶體、彩色濾光片、罩面層、柱材、液晶配向用之肋材、微透鏡陣列、免疫分析晶片、DNA分離晶片、微反應器、奈米生物裝置、光波導路、光學濾片、光子液晶、壓印用模具等之製作中。

**【 先前技術 】**

**【 0003 】** 壓印法係發展光碟製作中為人所熟知的壓花技術，將形成有凹凸圖案的模具原型(一般稱為模具、壓模、模板)加壓於抗蝕劑，使力學地變形而精密地轉印微細圖案之技術。一旦製作模具，可將奈米結構等之微細結構簡單地重複成型，故為經濟的，同時由於為有害的廢棄、排出物少之奈米加工技術，故近年來被期待對各式各樣的領域之應用。

**【 0004 】** 作為壓印法，有提案使用熱塑性樹脂作為被加工材料之熱壓印法(例如參照 S. Chou et al.: Appl. Phys. Lett. Vol. 67, 3114(1995))與使用硬化性組成物之壓印法(例如參照 M. Colbun et al.: Proc. SPIE, Vol. 3676, 379 (1999))。熱壓印法係將模具加壓於經加熱至玻璃轉移溫度以上的高分子樹脂後，冷卻至玻璃轉移溫度以下後，將模具脫模，而將微細結構轉印至基板上的樹脂者。此方法係極簡便，於多樣的樹脂材料或玻璃材料亦可應用。

**【 0005 】** 另一方面，壓印法係在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，而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鑄造法或製作 3 次元積層結構的逆壓印法等之新展開。

【0006】於如此的壓印法中，有提案如以下之應用。

第一應用為利用經成型的形狀(圖案)本身所具有的機能，作為奈米科技之要素零件或結構構件。作為例子，可舉出各種的微米、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。

第二應用為藉由微米結構與奈米結構之同時一體成型，或簡單的層間位置對準而構築積層構造，將此利用於 $\mu$ -TAS(Micro-Total Analysis System)或生物晶片之製作。

第三應用為將所形成的圖案當作遮罩，利用於藉由蝕刻等之方法加工基板的用途中。於如此的技術中，藉由高精準度的位置對準與高積體化，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、或液晶顯示器的電晶體之製作、稱為圖案化媒體的下一代硬碟之磁性體加工等。與此等之應用有關的壓印法之往實用化的努力係近年來活躍化。

【0007】於此，隨著壓印法之活躍化，基板與壓印用硬化性組成物之間的接著性係被視為問題。即，壓印法係在基板的表面上塗布壓印用硬化性組成物，於使其表面接觸模具的狀態下進行光照射，而使壓印用硬化性組成物硬化後，剝離模具，於剝離此模具之步驟中，有硬化物自基板剝落而附著於模具之情況。茲認為其原因為基板與硬化物之接著性係比模具與硬化物之接著性還低。為了解決如此的問題，檢討使基板與硬化物之接著

性升高的壓印用之形成下層膜的組成物(特表 2009-503139 號公報)。

### 【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0010】此處，於特表 2009-503139 號公報中，使用酚醛清漆系樹脂與低分子的羥甲基系硬化劑，而使接著性升高。然而，本案發明者檢討特表 2009-503139 號公報，結果得知在製膜成爲超薄膜狀時，下層膜的表面平坦性差。下層膜的表面平坦性若差，則接著性降低，可能成爲剝離故障之原因。

本案發明之課題爲解決該問題點，目的在於提供一種壓印用之形成下層膜的組成物，其係爲了形成與壓印層的接著性高，表面平坦性優異，且自模具剝離壓印層時的剝離故障不易發生之下層膜。

[解決問題的手段]

【0011】本案發明者進一步檢討特表 2009-503139 號公報，結果得知下層膜的表面平坦性之惡化係因爲使用低分子的羥甲基系硬化劑，硬化收縮大是原因。即，硬化收縮若大，則在下層膜之表面發生龜裂，表面平坦性惡化。因此，於本案發明中，發現藉由利用硬化所致的體積收縮少之環狀醚基的開環反應，可改善於製膜成爲超薄膜狀時之表面平坦性，終於完成本案發明。

具體地，藉由以下之手段 < 1 >，較佳爲藉由 < 2 > ~ < 15 >，而解決上述問題。

## 【0012】

< 1 > 一種壓印用之形成下層膜的組成物，其含有：  
(A)具有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)之重量平均分子量 1000 以上的樹脂，及

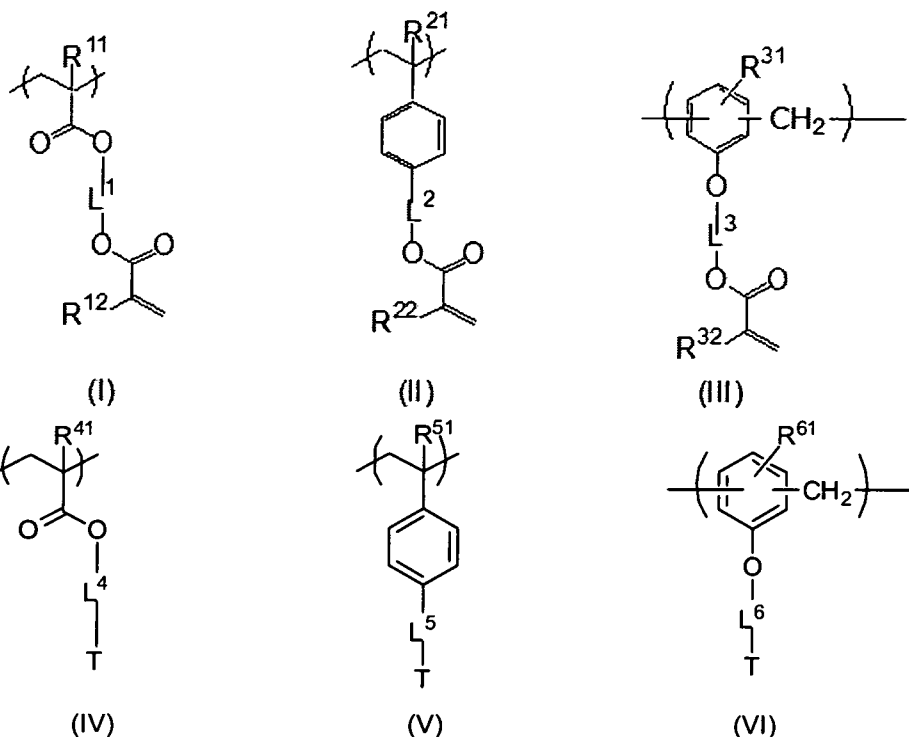
(B)溶劑。

< 2 > 如 < 1 > 記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述(A)樹脂係具有具乙烯性不飽和基(P)的重複單元、與具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元之共聚物

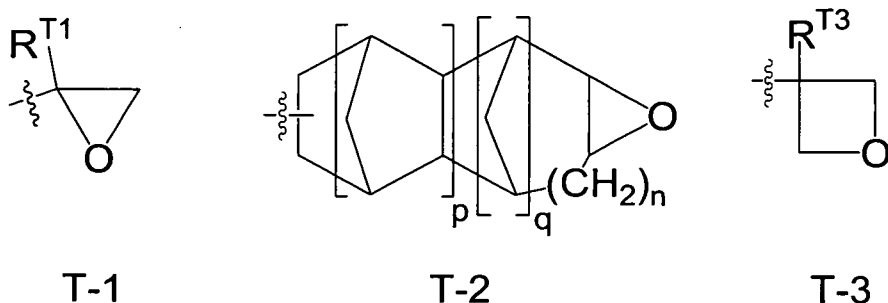
< 3 > 如 < 1 > 記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述(A)樹脂係具有全部重複單元的 10~97 莫耳 %之具乙烯性不飽和基(P)的重複單元、全部重複單元的 3~90 莫耳 %之具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元之共聚物。

< 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述乙烯性不飽和基(P)係(甲基)丙烯醯氧基。

< 5 > 如 < 1 > ~ < 4 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述(A)樹脂係具有下述通式(I)~(III)之任一者所表示的重複單元之至少一種與下述通式(IV)~(VI)之任一者所表示的重複單元之至少一種，



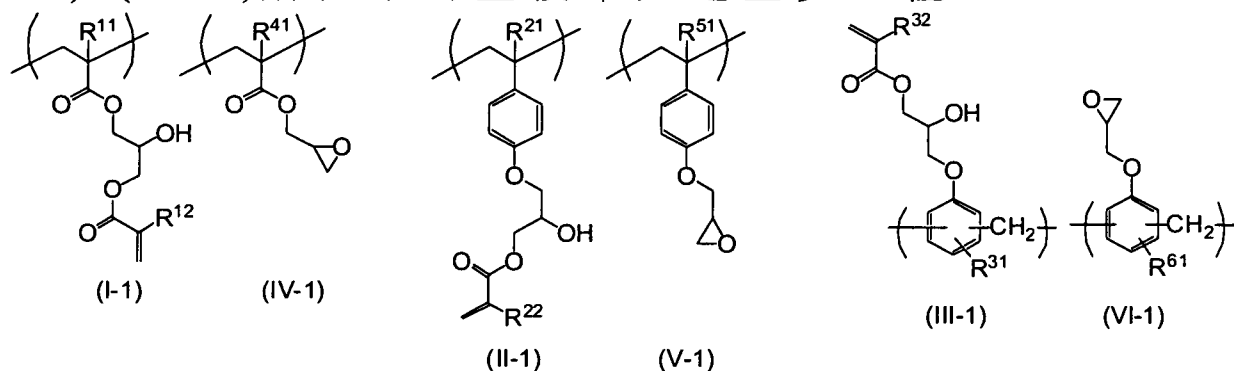
(通式(I)~(VI)中， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及 $\text{R}^{61}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基； $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ 、 $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^5$ 及 $\text{L}^6$ 係各自獨立地係單鍵或碳數1~10的伸烷基，伸烷基鏈中亦可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵之至少一者，伸烷基的氫原子可被羥基取代； $\text{T}$ 表示通式(T-1)、(T-2)及通式(T-3)所示之環狀醚基的任一者)；



(通式(T-1)~(T-3)中， $\text{R}^{\text{T}1}$ 及 $\text{R}^{\text{T}3}$ 係各自獨立地表示氫原子或碳數1~5的烷基；p表示0或1，q表示0或1，n表示0~2之整數；波浪線部分係與 $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^5$ 或 $\text{L}^6$ 的鍵結位置)。

< 6 > 如 < 5 > 記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述環狀醚基(T)係通式(T-1)所示的基。

< 7 > 如 < 1 > ~ < 6 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述(A)樹脂係具有下述通式(I-1)~(IV-1)所表示的重複單元之至少一種；



(通式(I-1)~(VI-1)中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{51}$ 、 $R^{61}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基)。

< 8 > 如 < 1 > ~ < 7 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述(A)樹脂係(甲基)丙烯酸樹脂。

< 9 > 如 < 1 > ~ < 8 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述壓印用之形成下層膜的組成物中之(A)樹脂的摻含量為 1.0 質量%以下。

< 10 > 如 < 1 > ~ < 9 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述壓印用之形成下層膜的組成物含有(C)酸或酸產生劑。

< 11 > 如 < 1 > ~ < 10 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物，其中前述壓印用之形成下層膜的組成物含有 0.05~1.0 質量%的(A)樹脂、98.0~99.95 質量%的(B)溶劑、0.0005~0.1 質量%的(C)酸或酸產生劑。

< 12 > 一種積層體，其具有：基材、與在該基材之表面上將如 < 1 > ~ < 11 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物予以硬化而成之下層膜。

< 13 > 一種微細圖案形成方法，其包含：於基材上，塗布如 < 1 > ~ < 11 > 中任一項記載之壓印用之形成下層膜的組成物之步驟；使所塗布的壓印用之形成下層膜的組成物硬化而形成下層膜之步驟；於下層膜上塗布壓印用光硬化性組成物之步驟；壓接具有微細圖案的模具之步驟；於壓接模具之狀態下光照射，使壓印用光硬化性組成物硬化之步驟；與，剝離模具之步驟。

< 14 > 如 < 13 > 記載之微細圖案之形成方法，其中前述使壓印用之形成下層膜的組成物硬化而形成下層膜之步驟係藉由在 120~160℃ 熱硬化而進行。

< 15 > 一種半導體裝置之製造方法，其包含如 < 13 > 或 < 14 > 記載之微細圖案形成方法。

[發明的效果]

【0013】 依照本案發明，可提供一種壓印用之形成下層膜的組成物，其係爲了形成與壓印層的接著性高，表面平坦性優異，且自模具剝離壓印層時的剝離故障不易發生之下層膜。

【圖式簡單說明】

【0014】

第 1 圖係顯示將壓印用硬化性組成物使用於藉由蝕刻的基板加工時之製程的一例。

**【實施方式】**

[實施發明的形態]

【0015】 以下，詳細說明本案發明之內容。再者，本案說明書中所謂的「~」，是以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義而使用。

【0016】 再者，於本說明書中，「(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，於本說明書中，「單體」與「單聚物」係同義。本案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 1,000 之化合物。於本說明書中，「官能基」係指參與聚合反應之基。

又，本案發明中所言之「壓印」，較佳為 1nm~10mm 之尺寸的圖案轉印，更佳為約 10nm~100 $\mu$ m 之尺寸(奈米壓印)的圖案轉印。

尚且，於本說明書的基(原子團)之標記中，沒有記載取代及無取代之標記係亦包含不具取代基者連同具有取代基者。例如，所謂的「烷基」，不僅是不具有取代基的烷基(無取代烷基)，亦包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

【0017】 本案發明的壓印用之形成下層膜的組成物之特徵為含有：(A)具有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)之重量平均分子量 1000 以上的樹脂；及，(B)溶劑。

藉由樹脂(A)含有乙烯性不飽和基(P)，可使與壓印層的接著性提升，藉由含有選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)，可更有效地抑制熱硬化時的收縮，抑制下層膜表面的龜裂等而提高表面平坦性。而且，藉由與壓印層的接著性及下層膜表面的平坦性提升，而不易發生剝離故障。再者，藉由使用樹脂(A)，由於可不使用低分子的交聯劑而使下層膜硬化，故可回避因熱硬化時的交聯劑之昇華所造成的缺陷發生。

再者，發現若使用上述樹脂(A)，則低溫下的硬化性亦優異。即，例如即使在 120~160℃之低溫下使形成下層膜的組成物硬化，也可得到良好的下層膜。

此處，所謂選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)，係可指具有環氧乙烷結構(3員環結構的環狀醚)或環氧丙烷結構(4員環結構的環狀醚)之基，環氧乙烷結構或環氧丙烷結構亦可與其它環鍵結而形成縮合環。

樹脂(A)較佳為(甲基)丙烯酸樹脂，藉由使用(甲基)丙烯酸樹脂，有蝕刻殘渣去除性更優異之傾向。

以下，詳細說明本案發明之構成。

**【0018】** 樹脂(A)係在同一的重複單元或各自的重複單元中含有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)，較佳為在各自的重複單元中含有。

即，本案發明所使用的樹脂(A)較佳為具有具乙烯性不飽和基(P)的重複單元、與具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元之共聚物。當樹脂(A)為

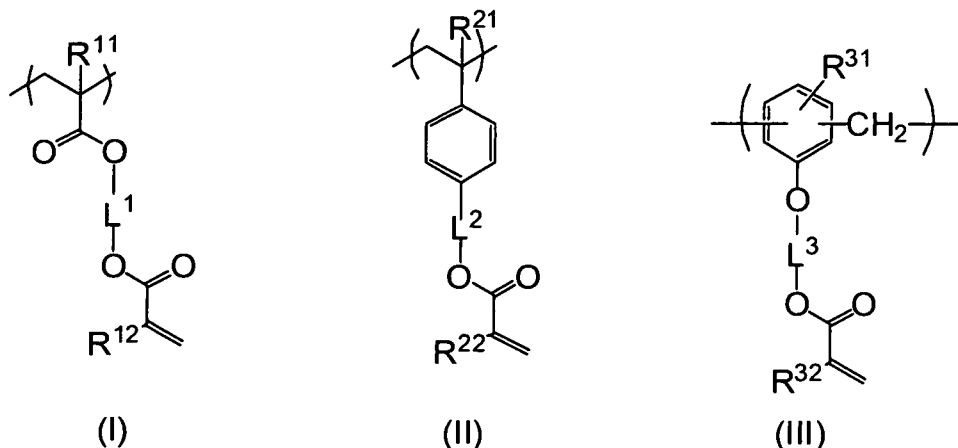
共聚物時，具乙烯性不飽和基(P)的重複單元之比例較佳為全部重複單元之 5~99 莫耳%，更佳為 10~97 莫耳%，尤佳為 30~95 莫耳%，特佳為 50~90 莫耳%。具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元之比例較佳為全部重複單元之 1~95 莫耳%，更佳為 3~90 莫耳%，尤佳為 5~70 莫耳%，特佳為 10~50 莫耳%。藉由使環狀醚基(T)之比例成為 5 莫耳%以上，於即使低溫下硬化也可形成更良好的下層膜之觀點係意義高。本案發明所使用之樹脂(A)亦可含有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)以外之重複單元(以下亦稱為「其它重複單元」)。當含有該其它重複單元時，其比例較佳為 1~30 莫耳%，更佳為 5~25 莫耳%。

樹脂(A)係可含有乙烯性不飽和基(P)、自環氧乙烷基及環氧丙烷基中選出的環狀醚基(T)以及其它重複單元各自每 1 種類，也可含有 2 種類以上。當含有 2 種類以上時，上述重複單元之比例係較佳為其合計量為上述比例。

【0019】作為乙烯性不飽和基(P)，較佳為(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯基胺基、馬來醯亞胺基、烯丙基及乙烯基，更佳為(甲基)丙烯醯氧基。

【0020】具乙烯性不飽和基(P)的重複單元較佳為選自下述通式(I)~(III)所表示的重複單元。

【0021】

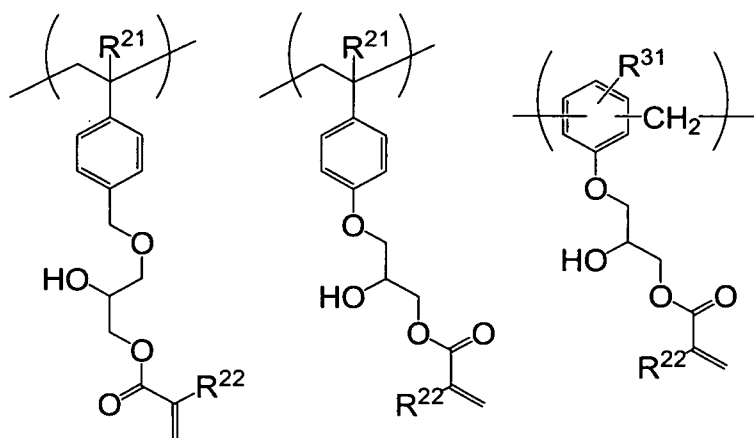
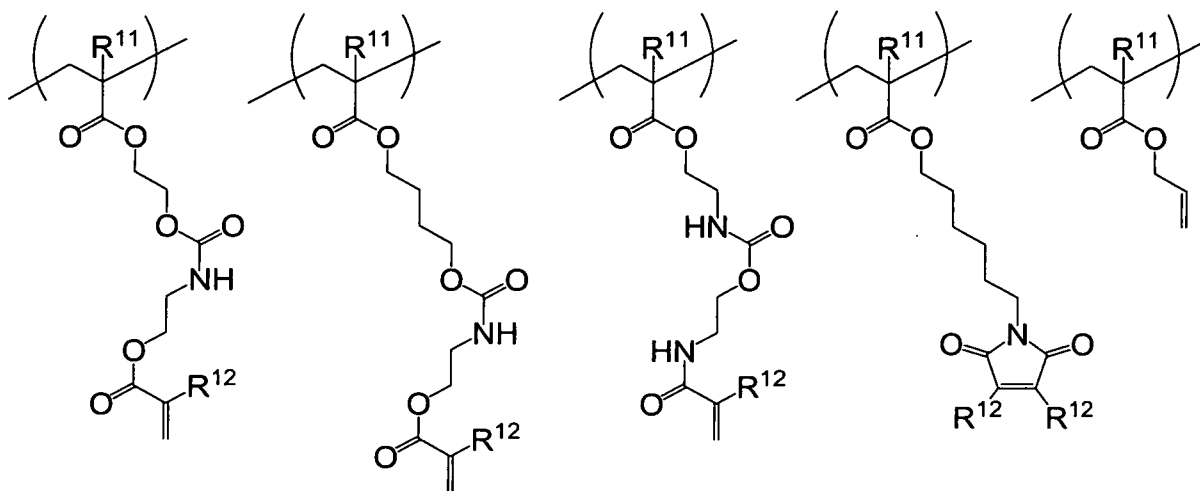
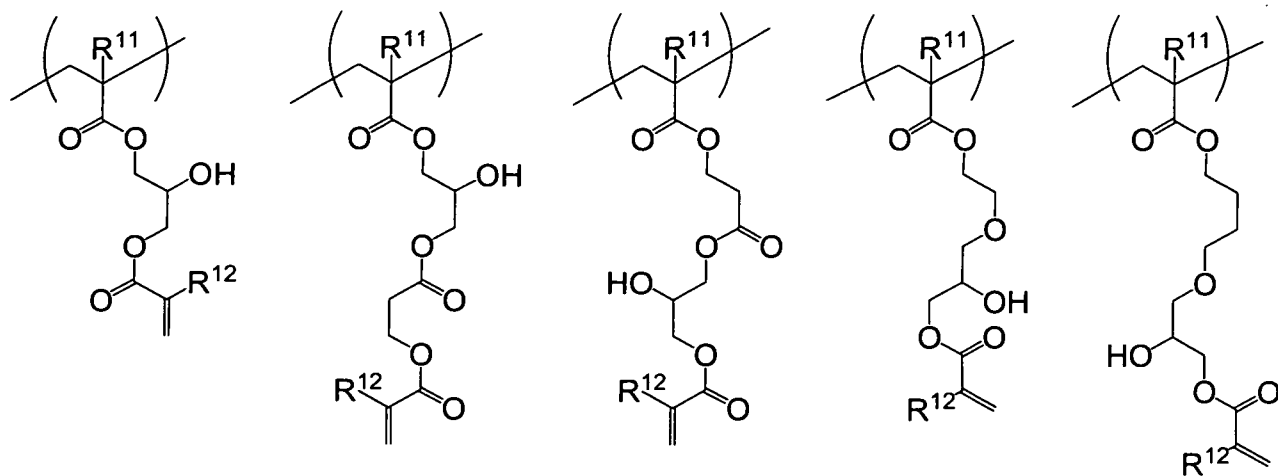


(通式(I)~(III)中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基； $L^1$ 、 $L^2$ 及 $L^3$ 係各自獨立地為單鍵或碳數1~10的伸烷基，伸烷基鏈中亦可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵之至少一者，伸烷基的氫原子可被羥基取代)；

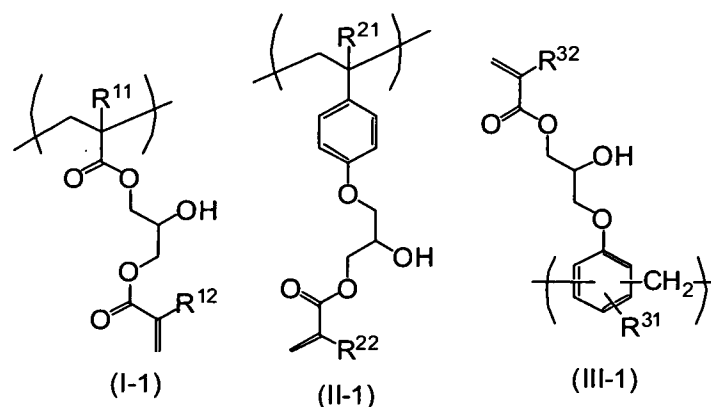
【0022】 $R^{11}$ 及 $R^{31}$ 更佳為甲基， $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及 $R^{32}$ 更佳為氫原子。

【0023】 $L^1$ 、 $L^2$ 及 $L^3$ 較佳為包含1個以上的 $-\text{CH}_2-$ 之基或包含1個以上的 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 及 $-\text{C}(=\text{O})-$ 之至少1者的組合之基。構成 $L^1$ 、 $L^2$ 及 $L^3$ 之連結鏈的原子數(例如，於通式(II)中，指將鄰接於 $L^2$ 的苯環與氧原子之間連接之鏈的原子數，更具體地於後述的(II-1)之化合物中為4)較佳為1~20，更佳為2~10。

【0024】作為具乙烯性不飽和基(P)的重複單元之具體例，可舉出以下之結構。本案發明當然不受此等所限定。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基。

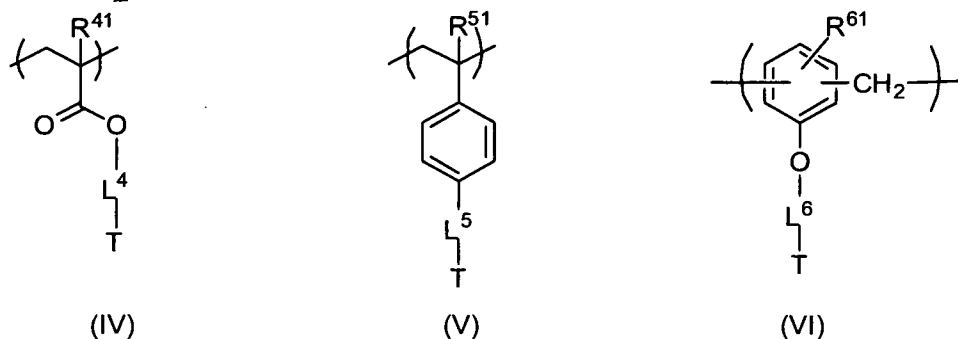


【0025】 於上述之中，較佳為下述化合物。

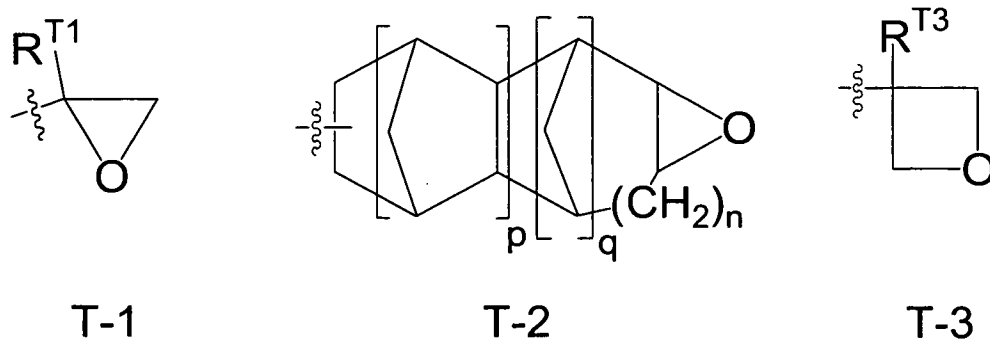


【0026】 具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元，較佳為選自下述通式(IV)~(VI)所表示的重複單元。

【0027】



(通式(IV)~(VI)中， $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{51}$ 及 $\text{R}^{61}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基； $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^5$ 及 $\text{L}^6$ 係各自獨立地為單鍵或碳數1~10的伸烷基，伸烷基鏈中亦可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵之至少一者，伸烷基的氫原子可被羥基取代。T表示通式(T-1)、(T-2)及通式(T-3)所示的環狀醚基之任一者)；



(通式(T-1)~(T-3)中， $R^{T1}$ 及 $R^{T3}$ 係各自獨立地表示氫原子或碳數1~5的烷基；p表示0或1，q表示0或1，n表示0~2之整數；波浪線部分係與 $L^4$ 、 $L^5$ 或 $L^6$ 的鍵結位置)。

【0028】 $R^{41}$ 及 $R^{61}$ 更佳為甲基， $R^{51}$ 更佳為氫原子。

【0029】 $L^4$ 、 $L^5$ 及 $L^6$ 較佳為單鍵、包含1個以上的 $-CH_2-$ 之基、或包含1個以上的 $-CH_2-$ 與 $-CH(OH)-$ 、 $-O-$ 及 $-C(=O)-$ 之至少1者的組合之基，更佳為單鍵或包含1個以上的 $-CH_2-$ 之基，尤佳為包含1~3個的 $-CH_2-$ 之基。

構成 $L^4$ 、 $L^5$ 及 $L^6$ 之連結鏈的原子數較佳為1~5，更佳為1~3，尤佳為1或2。

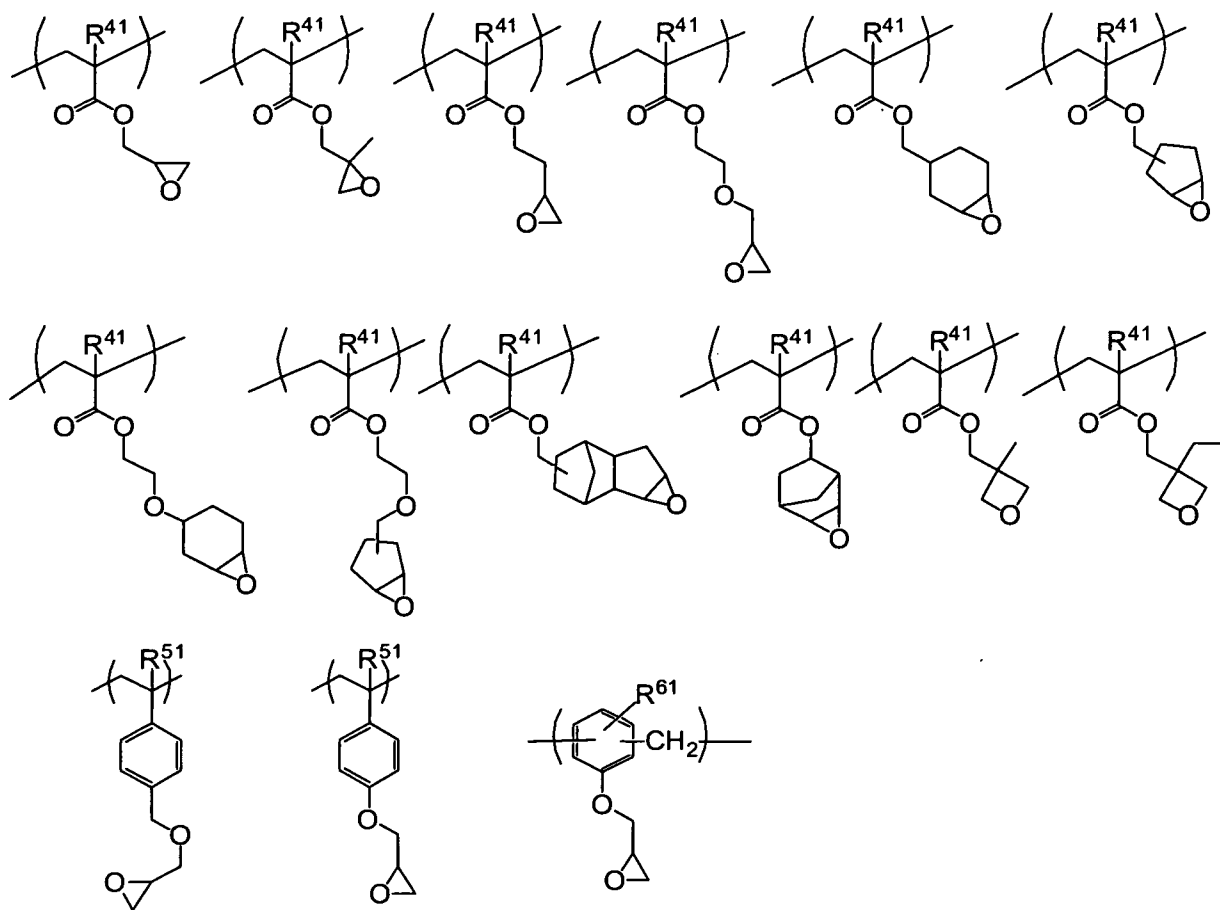
【0030】 $R^{T1}$ 及 $R^{T3}$ 係各自獨立地較佳為氫原子、甲基、乙基、丙基，更佳為氫原子、甲基、乙基。

p及q各自較佳為0。

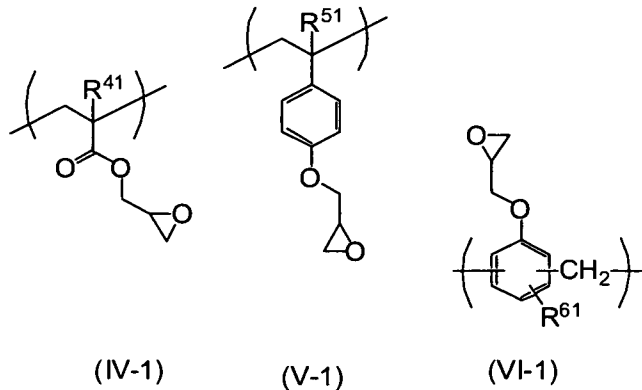
n較佳為0。

通式(T-1)~(T-3)所示之環狀醚基(T)較佳為通式(T-1)及通式(T-2)，更佳為通式(T-1)。

【0031】作為具環狀醚基(T)的重複單元，可舉出以下之結構。本案發明當然不受此等所限定。 $R^{41}$ 、 $R^{51}$ 及 $R^{61}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基。

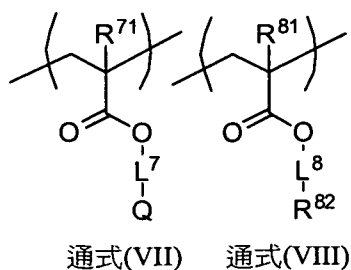


【0032】於上述之中，較佳為下述化合物。



【0033】樹脂(A)可具有的其它重複單元較佳為下述通式(VII)及/或通式(VIII)所表示的重複單元。

【0034】



(通式(VII)及(VIII)中， $R^{71}$ 及 $R^{81}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基， $L^7$ 及 $L^8$ 係各自表示單鍵或2價連結基， $Q$ 表示非離子性親水性基， $R^{82}$ 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)。

【0035】 $R^{71}$ 及 $R^{81}$ 係各自表示氫原子或甲基，更佳為甲基。

【0036】 $L^7$ 及 $L^8$ 係各自表示單鍵或2價連結基。作為2價連結基，較佳為單鍵或碳數1~10的伸烷基，伸烷基鏈中亦可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵之至少一者，伸烷基的氫原子可被羥基取代。

構成 $L^7$ 及 $L^8$ 之連結鏈的原子數較佳為1~10。

【0037】 $Q$ 表示非離子性親水性基。作為非離子性親水性基( $Q$ )，可舉出醇性羥基、酚性羥基、醚基(較佳為聚氧化烯基)、醯胺基、醯亞胺基、脲基、胺基甲酸酯基、氰基。於此等之中，更佳為醇性羥基、聚氧化烯基、脲基、胺基甲酸酯基，特佳為醇性羥基、胺基甲酸酯基。

【0038】 $R^{82}$ 表示碳數1~12的脂肪族基、碳數3~12的脂環族基、碳數6~12的芳香族基。

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、三級丁基、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。

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。

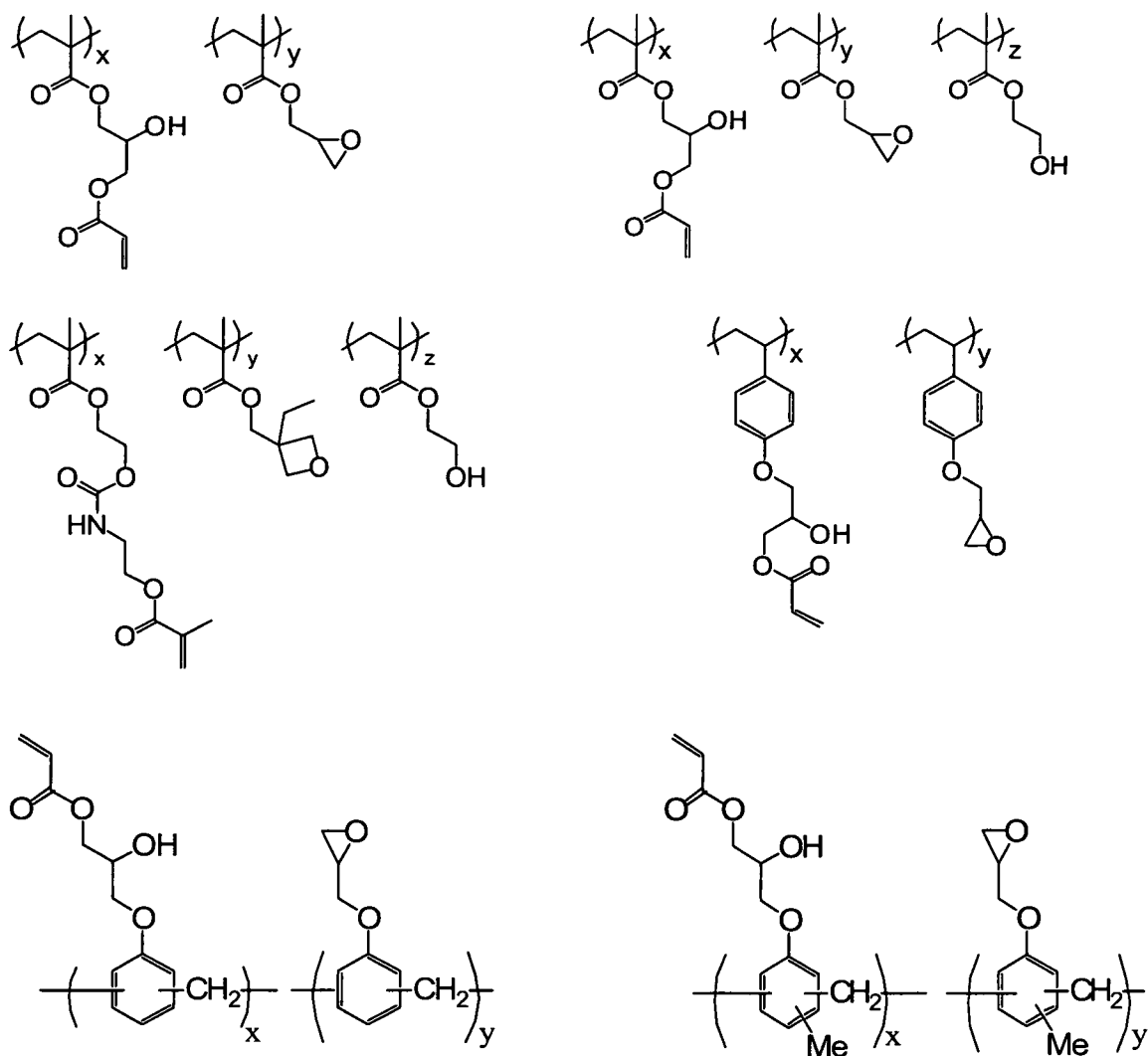
作為碳數 6~12 的芳香族基，例如可舉出苯基、萘基、聯苯基等。其中，較佳為苯基、萘基。

脂肪族基、脂環族基及芳香族基亦可具有取代基，但較佳為不具有取代基者。

**【0039】** 於本案發明中，較佳為含有通式(I)所表示的重複單元與通式(IV)所表示的重複單元之樹脂、含有通式(II)所表示的重複單元與通式(V)所表示的重複單元之樹脂及含有通式(III)所表示的重複單元與通式(VI)所表示的重複單元之樹脂，更佳為含有通式(I-1)所表示的重複單元與通式(IV-1)所表示的重複單元之樹脂、含有通式(II-1)所表示的重複單元與通式(V-1)所表示的重複單元之樹脂及含有通式(III-1)所表示的重複單元與通式(VI-1)所表示的重複單元之樹脂。

**【0040】** 以下，顯示本案發明所用的樹脂(A)之具體例。再者，於下述具體例中，x 表示 5~99 莫耳%，y 表示 1~95 莫耳%，z 表示 0~30 莫耳%。

**【0041】**



【0042】 樹脂(A)之重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上，較佳為 3,000 以上，更佳為 5,000 以上。重量平均分子量(Mw)之上限較佳為 100,000 以下，更佳為 50,000 以下，尤佳為 30,000 以下。藉由使分子量成為 1,000 以上，可賦予製膜性。

【0043】 於溶劑以外的全部成分中，樹脂(A)之含量較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，尤佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。

【0044】 本案發明之形成下層膜的組成物係含有溶劑(B)。較佳的溶劑係常壓下的沸點為 80~200°C 之溶

劑。溶劑之種類只要是能溶解形成下層膜的組成物之溶劑，則可使用任何者，但較佳為具有酯基、羰基、羥基、醚基之任 1 個以上的溶劑。具體地，作為較佳的溶劑，可舉出丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙酸乙氧基乙酯、環己酮、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、醋酸丁酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯。於此等之中，更佳為 PGEMA、丙酸乙氧基乙酯、2-庚酮，特佳為 PGMEA。可混合 2 種類以上的溶劑而使用，具有羥基的溶劑與不具有羥基的溶劑之混合溶劑亦合適。

本案發明之形成下層膜的組成物中之前述溶劑的含量，係按照組成物的黏度或目的之下層膜的膜厚而最適宜地調整。於塗布適合性之觀點中，較佳為對於組成物添加 70 質量%以上之溶劑，更佳為 90 質量%以上，尤佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。即，本案發明之形成下層膜的組成物中之(A)樹脂的摻合量較佳為 1.0 質量%以下。

**【0045】** 本案發明之形成下層膜的組成物較佳為含有酸或酸產生劑(例如熱酸產生劑或光酸產生劑)(C)。

作為本案發明之形成下層膜的組成物中可使用之酸，可舉出對甲苯磺酸、10-樟腦磺酸、全氟丁烷磺酸等。

作為本案發明之形成下層膜的組成物中可使用之熱酸產生劑，可舉出異丙基對甲苯磺酸酯、環己基對甲苯磺酸酯、芳香族鎂鹽化合物之三新化學工業製 Sunaid SI 系列等。

作為本案發明之形成下層膜的組成物中可使用之光酸產生劑，較佳為銻鹽化合物、碘鎘鹽化合物、胍磺酸酯化合物等，可舉出 Rohdea 製 PI2074、BASF 公司製 IRGACURE 250、BASF 公司製 IRGACURE PAG103、108、121、203 等。

【0046】於本案發明之形成下層膜的組成物中，摻合酸或酸產生劑(例如，熱酸產生劑或光酸產生劑)(C)時，其摻合量係相對於形成下層膜的組成物，較佳為 0.0005~0.1 質量%。

特別地，本案發明之形成下層膜的組成物較佳為含有 0.05~1.0 質量%的(A)樹脂、98.0~99.95 質量%的(B)溶劑、0.0005~0.1 質量%的(C)酸或酸產生劑，更佳為含有 0.05~0.5 質量%的(A)樹脂、99.5~99.95 質量%的(B)溶劑、0.0005~0.01 質量%的(C)酸或酸產生劑，特佳為含有 0.05~0.3 質量%的(A)樹脂、99.7~99.95 質量%的(B)溶劑、0.0005~0.005 質量%的(C)酸或酸產生劑。

【0047】本案發明之形成下層膜的組成物亦可含有交聯劑、聚合抑制劑、界面活性劑作為其它成分。此等成分之摻合量，相對於形成下層膜的組成物之溶劑以外的全部成分，較佳為 50 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，尤佳為 10 質量%以下，特佳為實質上不含有。此處所謂的實質上不含有，例如指僅有樹脂(A)之合成時的反應劑、觸媒、聚合抑制劑等之添加劑、來自反應副生成成分的雜質等，對於形成下層膜的組成物不積極地添加者。具體地，可為 5 質量%以下，更且 1 質量%以下。

## 交聯劑

【0048】作為交聯劑，較佳為環氧化合物、環氧丙烷化合物、羥甲基化合物、羥甲基醚化合物、乙烯基醚化合物等之陽離子聚合性化合物。

作為環氧化合物，可舉出共榮社化學(股)製 Epolight、Nagase ChemteX(股)製 denacol EX、日本化藥(股)製 EOCN、EPPN、NC、BREN、GAN、GOT、AK、RE 等系列、Japan Epoxy Resin(股)製 EPIKOTE、DIC(股)製 Epiclon、日產化學工業(股)製 Tepic 等之系列。於此等之中，亦可組合 2 種類以上而使用。

【0049】作為環氧丙烷化合物，可舉出宇部興產(股)製 Eternacoll OXBP、OXTP、OXIPA、東亞合成(股)製 ARONE OXETANE OXT-121、OXT-221。

作為乙烯基醚化合物，可舉出 Allied Signal 公司製 VEctomer 系列。

【0050】作為羥甲基化合物、羥甲基醚化合物，可舉出尿素樹脂、甘脲樹脂、三聚氰胺樹脂、胍胺樹脂、酚樹脂，具體地可舉出三和化學公司製 Nikalac MX-270、MX-280、MX-290、MW-390、BX-4000、CYTEC 工業公司製 Cymel 301、303ULF、350、1123 等。

## 聚合抑制劑

【0051】於保存安定性之觀點，較佳為在本案發明之形成下層膜的組成物中含有聚合抑制劑。作為本案發明中可使用之聚合抑制劑，可舉出氫醌、對甲氧基苯酚、二-三級丁基對甲酚、焦棊酚、三級丁基兒茶酚、苯醌、

4,4'-硫代雙(3-甲基-6-三級丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)、N-亞硝基苯基羥胺亞銻鹽、啡噻吡、啡啶、4-甲氧基萘酚、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、硝基苯、二甲基苯胺等。於此等之中，啡噻吡、4-甲氧基萘酚、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(oxyl free radical)係在無氧下亦展現效果之點為較佳。

#### 界面活性劑

【0052】於本案發明的壓印用之形成下層膜的組成物中亦可含有界面活性劑。前述界面活性劑較佳為非離子性界面活性劑，較佳為氟系、Si系、或氟/Si系。此處，所謂的「氟/Si系」，就是指兼具氟系及Si系這兩方之要件者。藉由使用如此的界面活性劑，可改善塗布均勻性，於使用旋轉塗布機或狹縫掃描塗布機之塗布中，得到良好的塗膜。

【0053】本案發明可使用的非離子性界面活性劑，可舉出商品名 Fluorad(住友 3M)、Megafac(DIC)、Surflon(AGC Seimichemical)、Unidyne(DAIKIN 工業)、Ftergent(NEOS)、Eftop(三菱材料電子化成)、Polyflo(共榮社化學)、KP(信越化學工業)、Troy Sol(TROY 化學)、PolyFox (OMNOVA)、Capstone(DuPont)等之各系列。

【0054】本案發明之形成下層膜的組成物係可混合上述的各成分而調製。又，於混合前述各成分後，例

如較佳爲用孔徑  $0.003\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$  的過濾器來過濾。過濾係可以多階段進行，也可以重複數次。過濾所使用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，但沒有特別的限定。

< 壓印用硬化性組成物 >

【0055】 與本案發明之形成下層膜的組成物所一起使用的壓印用硬化性組成物，通常含有聚合性化合物及聚合起始劑。

聚合性化合物

【0056】 本案發明所用之壓印用硬化性組成物中使用的聚合性化合物，較佳爲聚合性單聚物，其種類只要不脫離本案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之基的聚合性不飽和單體；環氧化合物、環氧丙烷化合物；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較佳爲具有能與本案發明之形成下層膜的組成物所具有的聚合性基聚合之聚合性基。於此等之中，較佳爲(甲基)丙烯酸酯。作爲此等之具體例，可舉出特開 2011-231308 號公報之段落編號 0020~0098 中記載者，此等之內容係併入本案說明書中。

【0057】 作爲聚合性化合物，較佳爲含有具脂環烴基及/或芳香族基的聚合性化合物，更佳爲包含具脂環烴基及/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，於本案發明之壓印用硬化性組

成物所含有的全部聚合性成分之中，具脂環烴基及/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%。聚合性化合物之分子量較佳為小於 1000。

【0058】作為更佳樣態的聚合性化合物之含有芳香族基的(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%。

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

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

(2)含有芳香族基(較佳為苯基、萘基，更佳為苯基)，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之至少一者(更佳為氟原子)及(甲基)丙烯酸醯氧基之聚合性化合物。

【0059】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，係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。由於設定在上述範圍，噴墨吐出時的安定性提升，於壓印轉印中可減少缺陷。

## 聚合起始劑

【0060】於本案發明所用的壓印用硬化性組成物中，含有光聚合起始劑。本案發明中使用的光聚合起始劑，只要是藉由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，則可使用任一種。作為光聚合起始劑，較佳為自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑，更佳為自由基聚合起始劑。又，於本案發明中，光聚合起始劑亦可併用複數種。

【0061】作為本案發明所使用的自由基光聚合起始劑，例如可使用市售之起始劑。作為此等之例，例如較佳可採用特開 2008-105414 號公報之段落編號 0091 所記載者。其中，從硬化感度、吸收特性之觀點而言，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。作為市售品，可舉例表示 Irgacure 907(BASF 公司製)。

【0062】再者，於本案發明中，「光」不僅包含紫外、近紫外、遠紫外、可見、紅外等之區域的波長之光或電磁波，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)，也可使用複數的波長相異之光(複合光)。

【0063】本案發明中使用的光聚合起始劑之含量，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%。使用

2 種類以上的光聚合起始劑時，其合計量係成爲前述範圍。

光聚合起始劑之含量若爲 0.01 質量%以上，則有感度(速硬化性)、解析性、線邊緣粗糙性、塗膜強度提升的傾向而較佳。另一方面，光聚合起始劑之含量若爲 15 質量%以下，則有透光性、著色性、操作性等提升之傾向而較佳。

#### 界面活性劑

【0064】於本案發明所使用的壓印用硬化性組成物中，較佳爲含有界面活性劑。作爲本案發明中使用的界面活性劑，可舉出與作爲前述形成下層膜的組成物記載的界面活性劑同樣者。本案發明中使用的界面活性劑之含量係在全部組成物中，例如爲 0.001~5 質量%，較佳爲 0.002~4 質量%，更佳爲 0.005~3 質量%。使用二種類以上的界面活性劑時，其合計量係成爲前述範圍。界面活性劑在組成物中若爲 0.001~5 質量%之範圍。則塗布的均勻性之效果良好，不易招致因界面活性劑之過多所造成的模具轉印特性之惡化。

【0065】作爲前述界面活性劑，較佳爲非離子性界面活性劑，較佳爲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，更佳爲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，最佳爲含有氟/Si 系界面活性劑。尙且，作爲前述氟系界面活性劑及 Si 系界面活性劑，較佳爲非離子性的界面活性劑。

此處，所謂的「氟/Si系界面活性劑」，係指兼具氟系界面活性劑及Si系界面活性劑這兩方之要件者。

藉由使用如此的界面活性劑，於塗布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板、形成有鉻膜、鋁膜、鋁合金膜、鈹膜、鈹合金膜、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板時，可解決所發生的條紋或鱗狀的花紋(抗蝕膜的乾燥斑)等之塗布不良的問題。特別地，本案發明之形成下層膜的組成物，係可藉由添加前述界面活性劑，而大幅改良塗布均勻性，於使用旋轉塗布機或狹縫掃描塗布機的塗布中，不論基板尺寸為何，可得到良好的塗布適合性。

作為本案發明可使用界面活性劑之例，可參考特開2008-105414號公報之段落編號0097的記載，其內容併入本案說明書中。亦可利用市售品，例如可舉例表示PF-636(OMNOVA製)。

非聚合性化合物

【0066】本案發明所使用之壓印用硬化性組成物，亦可含有在末端具有至少1個羥基或具有羥基經醚化之聚烷二醇結構，實質上不含有氟原子及矽原子之非聚合性化合物。

非聚合性化合物之含量較佳為溶劑以外的全部組成物中之0.1~20質量%，更佳為0.2~10質量%，尤佳為0.5~5質量%，尤更佳為0.5~3質量%。

## 抗氧化劑

【0067】於本案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。本案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。

前述抗氧化劑係抑制因熱或光照射所造成的褪色及因臭氧、活性氧、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>(X為整數)等的各種氧化性氣體所造成的褪色者。特別地於本案發明中，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的膜厚減少之優點。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、受阻苯酚系抗氧化劑、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，特佳為受阻苯酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑。

【0068】作為前述抗氧化劑之市售品，可舉出商品名 Irganox 1010、1035、1076、1222(以上、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((股)ADEKA製)等。此等係可單獨使用，也可混合使用。

### 聚合抑制劑

【0069】於本案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，有可抑制經時的黏度變化、異物發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%，藉由適量摻合聚合抑制劑，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，也在壓印用硬化性組成物中進一步追加。

作為本案發明中可用的較佳聚合抑制劑，可參考特開 2012-094821 號公報之段落編號 0125 之記載，其內容併入本案說明書中。

### 溶劑

【0070】於本案發明所使用的壓印用硬化性組成物中，按照各種的需要，可使用溶劑。較佳的溶劑係常壓下的沸點為 80~200℃ 之溶劑。作為溶劑之種類，只要是可溶解組成物，則可使用任何者，但較佳為具有酯結構、酮結構、羥基、醚結構之任一個以上之溶劑。具體地，較佳的溶劑係選自丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯之單獨或混合溶劑，於塗布均勻性之觀點而言，最佳為含有丙二醇單甲基醚乙酸酯之溶劑。

本案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、塗布性、目

的之膜厚而最適宜地調整，但從塗布性改善之觀點而言，可以全部組成物中 99 質量%以下之範圍添加。藉由噴墨法將本案發明所使用的壓印用硬化性組成物塗布於基板上時，較佳為實質上不含有溶劑(例如 3 質量%以下)。另一方面，於藉由旋轉塗布等方法來形成膜厚 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

【0071】於本案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，在可達成本案發明目的之範圍內，亦可摻合比前述多官能的其它聚合性化合物還更大分子量的多官能寡聚物。作為具有光自由基聚合性的多官能寡聚物，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。相對於組成物之溶劑以外的成分，寡聚物成分之添加量較佳為 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%。

本案發明所使用的壓印用硬化性組成物，從耐乾蝕刻性、壓印適合性、硬化性等之改良的觀點而言，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之聚合物。從與聚合性化合物的相溶性之觀點而言，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。相對於組成物之溶劑以外的成分，聚合物成分之添加量較佳為 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。於本案發明所使用的壓印用硬化性組成物之溶劑以外的成分中，分子量 2000 以上之化合物的含量若為 30 質量%以下，則提高圖案形成性，故該成分愈少愈佳，較佳為除了界面活性劑或微量的添加劑以外，實質上不含樹脂成分。

【0072】於本案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、防老化劑、可塑劑、接著促進劑、熱聚合起始劑、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。

【0073】本案發明所使用的壓印用硬化性組成物係可將上述各成分混合而調整。硬化性組成物之混合・溶解通常係在 0°C~100°C 之範圍進行。又，於混合前述各成分後，例如，較佳為用孔徑 0.003 $\mu\text{m}$ ~5.0 $\mu\text{m}$  的過濾器來過濾。過濾係可以多階段進行，也可重複多數次。又，亦可將經過濾的液再過濾。過濾所使用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，並無特別的限定。

【0074】本案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 100mPa·s 以下，更佳為 1~70mPa·s，尤佳為 2~50mPa·s，最佳為 3~30mPa·s。

本案發明所使用的壓印用硬化性組成物係在製造後裝入加侖瓶或塗層瓶等之容器中，輸送、保管，但於此

情況下，以防止劣化為目的，亦可將容器內以惰性的氮氣或氬氣等來置換。又，於輸送、保管之際，可為常溫，但為了防止變質，亦可將溫度控制在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $0^{\circ}\text{C}$ 之範圍。當然，較佳為以不進行反應的水準進行遮光。

【0075】於用於液晶顯示器(LCD)等的永久膜(結構構件用之抗蝕劑)或電子材料之基板加工所用的抗蝕劑中，為了不阻礙製品之動作，宜極力避免抗蝕劑中的金屬或有機物的離子性雜質之混入。因此，本案發明的壓印用硬化性組成物中之金屬或有機物的離子性雜質之濃度為 $1\text{ppm}$ 以下，較佳為 $100\text{ppb}$ 以下，更佳為 $10\text{ppb}$ 以下。

#### < 製膜方法 >

【0076】本案發明之形成下層膜的組成物係塗布在基板上而形成下層膜。作為塗布在基板上之方法，例如可藉由浸漬塗布法、氣動刮刀塗布法、簾塗法、金屬棒材塗布法、凹版塗布法、擠塑塗布法、旋轉塗布法、狹縫掃描法或噴墨法等，在基板上塗布塗膜或液滴。從膜厚均勻性之觀點而言，較佳為塗布，更佳為旋轉塗布法。其後，將溶劑乾燥。較佳的乾燥溫度為 $70^{\circ}\text{C}$ ~ $130^{\circ}\text{C}$ 。較佳為藉由活性能量(較佳為熱及/或光)進一步進行硬化。較佳為在 $120^{\circ}\text{C}$ ~ $250^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行加熱硬化。亦可同時進行將溶劑乾燥之步驟與硬化之步驟。如此地，於本案發明中，較佳為在塗布形成下層膜的組成物後，藉由熱或光照射，使該形成下層膜的組成物的一部分硬化後，塗布壓印用組成物。若採用如此的手段，則在壓印

用硬化性組成物之光硬化時，形成下層膜的組成物亦完全硬化，接著性有進一步提升之傾向。

#### < 基板 >

【0077】用於塗布本案發明之形成下層膜的組成物之基板(基板或支持體)，係可藉由各種用途來選擇，例如石英、玻璃、光學薄膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe等之金屬基板、紙、SOC(Spin On Carbon)、SOG(Spin On Glass)、聚酯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚醯亞胺薄膜等之聚合物基板、TFT陣列基板、PDP之電極板、玻璃或透明塑膠基板、ITO或金屬等之導電性基板、絕緣性基板、矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等之製造半導體之基板等，並無特別的限制。於本案發明中，尤其在使用表面能小(例如 $40\sim 60\text{mJ/m}^2$ 左右)的基板時，亦可形成適當的下層膜。然而，用於蝕刻用途時，如後述，較佳為構成半導體之基板。

【0078】以本案發明之基板、下層膜及壓印用硬化性組成物所形成的圖案構成之積層體，係可使用作為抗蝕刻劑。作為此時的基板，可舉例表示SOC(Spin On Carbon)、SOG(Spin On Glass)、形成有 $\text{SiO}_2$ 或氮化矽等的薄膜之基板(矽晶圓)。

基板蝕刻亦可同時進行複數。又，包含由本案發明之基板、下層膜及壓印用硬化性組成物所形成的圖案之積層體，係於直接或在去除凹部的殘膜、下層膜之狀態下作為永久膜而利用作為裝置或結構體之際，即使環境變化或施加應力，也不易發生膜剝落，而為有用。

【0079】於本案發明中，尤其可較佳地採用在表面上具有極性基的基板。藉由使用在表面上具有極性基的基板，有進一步提升與形成下層膜的組成物的接著性之傾向。作為極性基，可舉例表示羥基、羧基、矽烷醇基等。特佳為矽基板及石英基板。

基板之形狀亦沒有特別的限定，可為板狀，亦可為輓狀。又，如後述，前述基板係可根據與模具之組合等而選擇透光性或非透光性者。

< 製程 >

【0080】本發明之微細圖案形成方法係包含：於基材上塗布上述壓印用之形成下層膜的組成物之步驟；使所塗布的壓印用之形成下層膜的組成物硬化而形成下層膜之步驟；於下層膜上塗布壓印用光硬化性組成物之步驟；壓接具有微細圖案的模具之步驟；於壓接模具之狀態下光照射，使壓印用光硬化性組成物硬化之步驟；與剝離模具之步驟。再者，於基板上塗布本案發明之形成下層膜的組成物後，較佳為包含藉由熱或光照射，使該本案發明之形成下層膜的組成物之一部分硬化後，塗布壓印用硬化性組成物。尤其在本案發明中，使壓印用之形成下層膜的組成物硬化而形成下層膜之步驟，亦可藉由在 120~160℃ 熱硬化而進行，可形成與壓印層的接著性高，表面平坦性優異，且自模具剝離壓印層時之剝離故障不易發生之下層膜。

【0081】本案發明之形成下層膜的組成物之厚度係在塗布時(例如，塗布膜厚)較佳為 1~10nm，更佳為 2~5nm。硬化後的膜厚較佳為 1~10nm，更佳為 2~5nm。

【0082】第1圖係顯示使用壓印用硬化性組成物，將基板蝕刻的製程之一例的概略圖，1表示基板，2表示下層膜，3表示壓印用硬化性組成物，4表示模具。於第1圖中，在基板1之表面上塗布形成下層膜的組成物2(2)，在表面上塗布壓印用硬化性組成物3(3)，在其表面上應用模具(4)。然後，照射光後，剝離模具(5)。而且，對於藉由壓印用硬化性組成物所形成的圖案，進行蝕刻(6)，剝離壓印用硬化性組成物3及形成下層膜的組成物2，形成具有所要求的圖案之基板(7)。此處，若基板1與壓印用硬化性組成物3的接著性差，則不反映正確的模具4之圖案，故接著性為重要。

【0083】具體地，本案發明之圖案形成方法係包含於基板上塗布本案發明之形成下層膜的組成物而形成下層膜之步驟及於下層膜表面上塗布壓印用硬化性組成物之步驟。較佳為包含在基板上塗布本案發明之形成下層膜的組成物後，進一步藉由熱或光照射，使該形成下層膜的組成物的一部分硬化，在其表面上塗布壓印用硬化性組成物。通常包含將壓印用硬化性組成物與下層膜夾於基板與具有微細圖案的模具之間之狀態進行光照射，使壓印用硬化性組成物硬化之步驟，及剝離模具之步驟。以下敘述此等之詳細。

【0084】作為將本案發明之形成下層膜的組成物及壓印用硬化性組成物各自塗布於基板上或下層膜上之方法，可採用一般熟知的塗布方法。

作為本案發明之塗布方法，例如可藉由浸漬塗布法、氣動刮刀塗布法、簾塗法、金屬棒材塗布法、凹版塗布法、擠塑塗布法、旋轉塗布方法、狹縫掃描法或噴墨法等，在基板上或下層膜上塗布塗膜或液滴。又，由本案發明所使用之包含壓印用硬化性組成物的圖案形成層之膜厚，係隨著使用用途而不同，但為  $0.03\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$  左右。另外，亦可藉由多重塗布來塗布壓印用硬化性組成物。於藉由噴墨法等在下層膜上設置液滴之方法中，液滴之量較佳為  $1\text{pl}\sim 20\text{pl}$  左右，較佳為留間隔而將液滴配置在下層膜上。

【0085】其次，於本案發明之圖案形成方法中，為了使圖案轉印至圖案形成層，將模具壓接於圖案形成層表面。藉此，可將預先形成於模具的推壓表面的微細圖案轉印至圖案形成層。

又，亦可在具有圖案的模具上塗布壓印用硬化性組成物，壓接下層膜。

說明本案發明可使用的模具材料。使用壓印用硬化性組成物的光奈米壓印微影法，係在模具材料及/或基板之至少一者，選擇透光性的材料。於本案發明所適用的壓印微影法中，在基板上塗布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該表面，自模具的背面照射光，使前述圖案形成層硬化。另外，亦可於透光性基板上塗布壓印用硬化性組成物，推壓模具，自基板的背面照射光，使壓印用硬化性組成物硬化。

前述光照射係可在附著有模具的狀態下進行，亦可在模具剝離後進行，但本案發明中較佳為在使模具密接的狀態下進行。

【0086】 本案發明中可使用的模具係使用具有應轉印的圖案之模具。前述模具上的圖案例如可藉由光微影法或電子線描繪法等，按照所欲的加工精度來形成圖案，但於本案發明中，模具圖案形成方法係無特別的限制。又，亦可將藉由本案發明之圖案形成方法所形成的圖案使用作為模具。

本案發明中使用的透光性模具材料係沒有特別的限定，只要具有指定的強度、耐久性者即可。具體地，可舉例表示玻璃、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。

【0087】 於本案發明中使用透光性的基板時，作為所使用的非透光型模具材料，並沒有特別的限定，只要是具有指定的強度者即可。具體地，可舉例表示陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe等之金屬基板、SiC、矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等之基板等，但無特別的限制。又，模具的形狀亦無特別的限制，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。

【0088】 本案發明之圖案形成方法所使用的模具，為了提升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

可合適地使用經由矽系或氟系等的矽烷偶合劑進行處理者，例如 DAKIN 工業(股)製的 Optool DSX 或住友 3M(股)製的 Novec EGC-1720 等之市售的脫模劑。

【0089】 使用壓印用硬化性組成物進行壓印微影法時，於本案發明之圖案形成方法中，一般較佳為以 10 大氣壓以下的模具壓力來進行。藉由使模具壓力設為 10 大氣壓以下，有模具或基板不易變形而圖案精密度提升之傾向。又，在有因加壓低而可縮小裝置的傾向之點亦較佳。模具壓力較佳為在模具凸部的壓印用硬化性組成物之殘膜少的範圍內，選擇可確保模具轉印的均勻性之區域。

【0090】 本案發明之圖案形成方法中，對前述圖案形成層照射光的步驟中之光照射的照射量，只要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附著力來適當決定。

又，於本案發明所適用的壓印微影法中，光照射時的基板溫度通常在室溫下進行，但為了提高反應性，亦可邊加熱邊進行光照射。作為光照射的前階段，由於若為真空狀態，則在防止氣泡混入、氧混入所造成的反應性降低之抑制、模具與壓印用硬化性組成物的接著性提升上具有效果，故可在真空狀態下進行光照射。另外，於本案發明之圖案形成方法中，光照射時的較佳真空度為  $10^{-1}$  Pa 至常壓之範圍。

【0091】使本案發明之壓印用硬化性組成物硬化用的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、紅外等之區域之波長的光或放射線。作為高能量電離放射線源，工業上最便利且經濟地使用藉由例如柯克勞夫(Cockroft)型加速器、凡得葛拉夫(Van de Graff)型加速器、直線加速器、貝他加速器、回旋加速器等之加速器所加速的電子線，但另外亦可使用由放射性同位元素或原子爐等所放射的  $\gamma$  線、X 線、 $\alpha$  線、中子線、質子線等之放射線。作為紫外線源，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 的 ArF 準分子雷射等之於半導體的微細加工所使用的雷射光亦可適用於本案發明。此等之光係可使用單色光，也可為複數的波長不同之光(混合光)。

【0092】曝光時，宜使曝光照度設為  $1\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^2$  之範圍。藉由設為  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  以上，由於可縮短曝光時間而生產性提升，藉由設為  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  以下，有可抑制因副反應的發生而造成永久膜的特性劣化之傾向，因此較佳。曝光量宜設為  $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  之範圍。小於  $5\text{mJ}/\text{cm}^2$  時，曝光裕度變窄，光硬化變不充分，容易發生未反應物對模具的附著等問題。另一方面，若超過  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，則發生因組成物的分解所造成永久膜劣化之虞。

再者，於曝光時，爲了防止因氧所造成的自由基聚合之阻礙，亦可流通氮氣或氬氣等的惰性氣體，將氧濃度控制在小於 100mg/L。

【0093】於本案發明之圖案形成方法中，在藉由光照射使圖案形成層(包含壓印用硬化性組成物之層)硬化後，視需要亦可包含對經硬化的圖案加熱而使其進一步硬化的步驟。於光照射後使本案發明的組成物加熱硬化之熱較佳爲 150°C ~280°C，更佳爲 200°C ~250°C。另外，賦予熱的時間較佳爲 5 ~60 分鐘，尤佳爲 15 分鐘~45 分鐘。

#### [實施例]

【0094】以下舉出實施例來更具體說明本發明。以下實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等只要不脫離本發明的宗旨，則可適宜變更。因此，本案發明的範圍係不受下示的具體例所限定。

再者，聚合物之名稱中的「-co-」之標記係指該聚合物的單聚物單元之排列爲無指定。

#### <樹脂 A-1 之合成>

【0095】使聚[(苯基環氧丙基醚)-co-甲醯](Mn=570, Sigma-Aldrich 製)(64.9g)溶解於 150g 丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGEMA)中。

於上述溶液中，加入丙烯酸 β-羧基乙酯(和光純藥工業製)(51.9g)、溴化四乙銨(TBAB, 和光純藥工業製)(2.1g)、4-羥基-四甲基哌啶-1-氧基(4-HO-TEMPO, 和光純藥工業製)(50mg)，在 90°C 使反應 10 小時。所得之

樹脂 A-1 爲  $M_w=1500$ 。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基(glycidyl)之莫耳比爲 90:10。

< 樹脂 A-2 之合成 >

【0096】使聚[(鄰甲苯酚基環氧丙基醚)-co-甲醛]( $M_n=1080$ ，Sigma-Aldrich 製)(70.5g)溶解於 PGEMA(150g)中。

於上述溶液中，加入丙烯酸(AA，和光純藥工業製)(23.1g)、TBAB(2.1g)、4-HO-TEMPO(50mg)，在 90℃使反應 10 小時。所得之樹脂 A-2 爲  $M_w=2800$ 。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比爲 80:20。

< 樹脂 A-3 之合成 >

【0097】混合聚(對羥基苯乙烯)( $M_w=3500$ ， $M_w/M_n=1.4$ ，日本曹達製 VP-2500)(48.1g)、三級丁氧基鉀(和光純藥工業製)(47.1g)、三級丁醇(和光純藥工業製)(1000g)。

邊將前述溶液保持在 40℃邊徐徐滴下環氧氯丙烷(和光純藥工業製)(38.9g)後，在 40℃使反應 24 小時。反應結束後，於濃縮後，添加 PGMEA(300g)，過濾分離所析出的鹽。

於濾液中加入 AA(23.1g)、TBAB(2.1g)、4-HO-TEMPO(50mg)，在 90℃使反應 10 小時。所得之樹脂 A-X 爲  $M_w=8000$ 、分散度( $M_w/M_n$ )=1.6。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比爲 80:20。

### < 樹脂 A-6 之合成 >

於燒瓶中加入 PGMEA(100g)，在氮氣環境下升溫至 90℃。於其溶液中費 2 小時滴下甲基丙烯酸環氧丙酯 (GMA，和光純藥工業製)(56.9g)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)(V-601，和光純藥工業製)(3.7g)、PGMEA(50g) 之混合液。滴下結束後，更藉由在 90℃ 攪拌 4 小時，而得到 GMA 聚合物之 PGMEA 溶液。

於上述 GMA 聚合物之溶液，加入 AA(23.1g)、TBAB(2.1g)、4-HO-TEMPO(50mg)，在 90℃ 使反應 10 小時。所得之樹脂 A-5 為  $M_w=14000$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=2.0。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比為 80 : 20。

### < 樹脂 A-4 之合成 >

【0098】除了於前述樹脂 A-6 之合成例中，將丙烯酸的添加量改變為 28.0g 以外，同樣地合成樹脂 A-4。所得之樹脂 A-4 為  $M_w=14900$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=2.1。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比為 97 : 3。

### < 樹脂 A-5 之合成 >

【0099】除了於前述樹脂 A-6 之合成例中，將丙烯酸的添加量改變為 26.0g 以外，同樣地合成樹脂 A-5。所得之樹脂 A-4 為  $M_w=14500$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=2.1。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比為 90 : 10。

< 樹脂 A-7 之合成 >

【0100】除了於前述樹脂 A-6 之合成例中，將丙烯酸之添加量改變為 14.4g 以外，同樣地合成樹脂 A-7。所得之樹脂 A-7 為  $M_w=12500$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=2.0。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比為 50：50。

< 樹脂 A-8 之合成 >

【0101】除了於前述樹脂 A-6 之合成例中，將 V-601 的添加量改變為 7.4g 以外，同樣地合成樹脂 A-8。所得之樹脂 A-8 為  $M_w=7200$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=1.8。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比為 80：20。

< 樹脂 A-9 之合成 >

【0102】除了於前述樹脂 A-6 之合成例中，將 V-601 的添加量改變為 2.3g 以外，同樣地合成樹脂 A-9。所得之樹脂 A-9 為  $M_w=31200$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=2.5。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基與環氧丙基之莫耳比為 80：20。

< 樹脂 A-10 之合成 >

【0103】於燒瓶中加入作為溶劑的 PGMEA(100g)，在氮氣環境下升溫至 90℃。於該溶液中，費 2 小時滴下 GMA(45.5g)、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 (HEMA，和光純藥工業製)(10.4g)、V-601(5.2g)、PGMEA(50g)之混合液。滴下結束後，更藉由在 90℃ 攪拌 4 小時，而得到 GMA/HEMA 共聚物。

於上述 GMA/HEMA 共聚物之溶液中加入 AA(17.3g)、TBAB(2.1g)、4-HO-TEMPO(50mg)，在 90°C 使反應 10 小時。所得之樹脂 A-9 為  $M_w=8900$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=1.9。又，由 H-NMR 之面積比所算出的丙烯醯氧基、環氧丙基、羥乙基之莫耳比為 60 : 20 : 20。

< 樹脂 A-11 之合成 >

【0104】於燒瓶中加入作為溶劑的 PGMEA(100g)，在氮氣環境下升溫至 90°C。於該溶液中，費 2 小時滴下甲基丙烯酸 3-乙基-3-環氧丙烷基甲酯 (OXE-30，大阪有機化學工業製)(29.5g)、HEMA(31.2g)、V-601(4.6g)、PGMEA(50g)之混合液。滴下結束後，更藉由在 90°C 攪拌 4 小時，而得到 OXE-30/HEMA 共聚物。

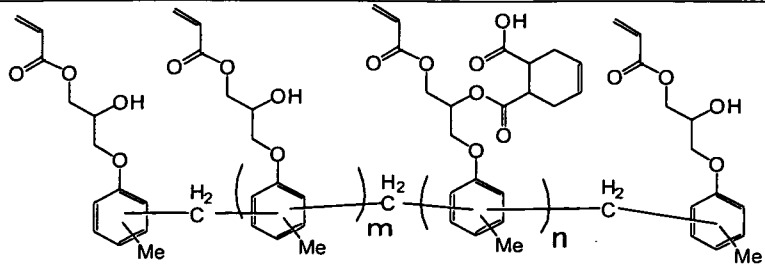
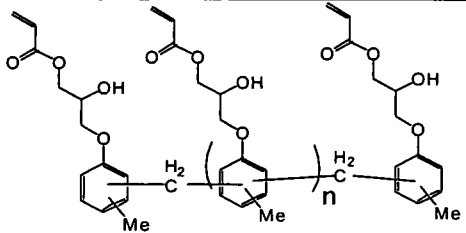
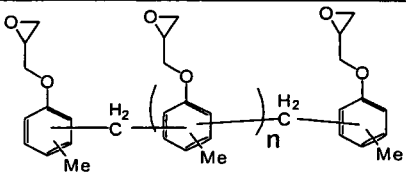
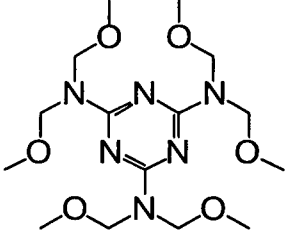
於上述 OXE-30/HEMA 共聚物之溶液中，加入 2-甲基丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯(MOI，昭和電工製)(31.0g)、二月桂酸二丁錫(0.04g)，藉由在 60°C 使反應 24 小時，而得到樹脂 A-10 之 PGMEA 溶液。所得之 A-10 為  $M_w=15500$ 、分散度 ( $M_w/M_n$ )=2.2。又，由 H-NMR 之面積比所算出的甲基丙烯酸酯基、環氧丙烷基、羥乙基之莫耳比為 50 : 40 : 10。

【0105】下述顯示本案發明所用的樹脂之結構。  
x、y、z 係表示各自的重複單元之莫耳比。

表 1

|  | 樹脂(A) | x:y:z   | 分子量   |
|--|-------|---|---|
| A-1                                    |       | 90:10   | 1500  |
| A-2                                    |       | 80:20   | 2800  |
| A-3                                    |       | 80:20   | 8000  |
| A-4<br>A-5<br>A-6<br>A-7<br>A-8<br>A-9 |       | 97:3<br>90:10<br>80:20<br>50:50<br>80:20<br>80:20 | 14900<br>14500<br>14000<br>12500<br>7200<br>31200 |
| A-10                                   |       | 60:20:20  | 8900  |
| A-11                                   |       | 50:40:10  | 15500   |

【0106】表 2

|     | 比較用樹脂、交聯劑   | 分子量  |
|-----|---|------|
| X-1 |  <p>平均 <math>m+n=11</math>，平均 <math>n/(m+n)=0.5</math></p> <p>新中村化學工業公司製 NK Oligo EA-7440</p> | 4000 |
| X-2 |  <p>平均 <math>n=11</math></p> <p>新中村化學工業公司製 NK Oligo EA-7420</p>                                | 3500 |
| X-3 |  <p>聚[(鄰甲苯酚基環氧丙基醚)-co-甲醛] (Sigma-Aldrich 製)</p>  | 1080 |
| Y-1 |  <p>六甲氧基甲基三聚氰胺(CYTEC 工業公司製, Cymel 303ULF)</p>  | 390  |

< 形成下層膜的組成物之調製 >

【0107】以表 3 及表 4 中所示的固體成分比(質量比)，且以總固體成分成爲 0.1 質量%之方式，使溶解於 PGMEA 中。使用  $0.1\mu\text{m}$  的 PTFE 過濾器來過濾此溶液，得到形成下層膜的組成物。

表 3

|         |      | 本案發明之形成下層膜的組成物 |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
|---------|------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
|         |      | V-1            | V-2 | V-3 | V-4 | V-5 | V-6 | V-7 | V-8 | V-9 | V-10 | V-11 | V-12 |
| 本案發明之樹脂 | A-1  | 99             |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
|         | A-2  |                | 99  |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
|         | A-3  |                |     | 99  |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
|         | A-4  |                |     |     | 99  |     |     |     |     |     |      |      |      |
|         | A-5  |                |     |     |     | 99  |     |     |     |     |      |      |      |
|         | A-6  |                |     |     |     |     | 99  |     |     |     |      |      | 99   |
|         | A-7  |                |     |     |     |     |     | 99  |     |     |      |      |      |
|         | A-8  |                |     |     |     |     |     |     | 99  |     |      |      |      |
|         | A-9  |                |     |     |     |     |     |     |     | 99  |      |      |      |
|         | A-10 |                |     |     |     |     |     |     |     |     | 99   |      |      |
|         | A-11 |                |     |     |     |     |     |     |     |     |      | 99   |      |
| 觸媒      | C-1  | 1              | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1    | 1    |      |
|         | C-2  |                |     |     |     |     |     |     |     |     |      | 1    |      |

## 【0108】

C-1：對甲苯磺酸，製造商：和光純藥工業

C-2：異丙基對甲苯磺酸酯，製造商：和光純藥工業

## 【0109】 表 4

|        |     | 比較用之形成下層膜的組成物 |    |    |    |    |
|--------|-----|---------------|----|----|----|----|
|        |     | R1            | R2 | R3 | R4 | R5 |
| 比較例之樹脂 | X-1 | 79            |    | 99 |    |    |
|        | X-2 |               | 79 |    | 99 |    |
|        | X-3 |               |    |    |    | 99 |
| 交聯劑    | Y-1 | 20            | 20 |    |    |    |
| 觸媒     | C-1 | 1             | 1  | 1  | 1  | 1  |

## &lt; 下層膜之形成 &gt;

【0110】 於矽晶圓上所製膜的 SOG(Spin On Glass) 膜(表面能  $55\text{mJ/m}^2$ )上，旋轉塗布形成下層膜的組成物，在  $100^\circ\text{C}$  的熱板上加熱 1 分鐘而將溶劑乾燥。再者，在  $180^\circ\text{C}$  或  $150^\circ\text{C}$  之熱板上加熱 5 分鐘而使形成下層膜的組成物硬化，在具有 SOG 膜的矽晶圓之表面上形成下層膜。硬化後的下層膜之膜厚為  $3\text{nm}$ 。

## &lt; 下層膜之表面平坦性的評價 &gt;

【0111】 對上述所得之下層膜，使用原子力顯微鏡 (AFM, Bruker AXS 製 Dimension Icon)，掃描 10 $\mu$ m 見方，測定算術平均表面粗糙度 (Ra)。結果顯示於下述表中。Ra 愈小表示表面平坦性愈良好。

A : Ra < 0.3 nm

B : 0.3 nm  $\leq$  Ra < 0.5 nm

C : 0.5 nm  $\leq$  Ra < 1.0 nm

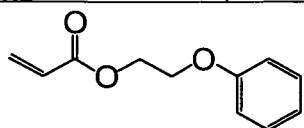
D : 1.0 nm  $\leq$  Ra

## &lt; 壓印用硬化性組成物之調製 &gt;

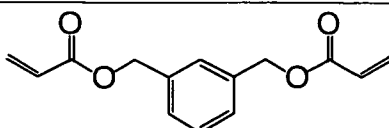
【0112】 混合下述表中所示的聚合性化合物、光聚合起始劑及添加劑，更且以相對於單體成爲 200ppm(0.02 質量%)之方式，添加作爲聚合抑制劑的 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(東京化成公司製)而調製。將其以 0.1 $\mu$ m 的 PTFE 製過濾網過濾，調製壓印用硬化性組成物。尚且，表係以質量比顯示。

【0113】 表 5

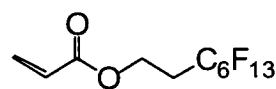
|        | 取得方法                              | 質量比 |
|--------|-----------------------------------|-----|
| M-1    | Biscoat # 192(大阪有機化學工業製)          | 48  |
| M-2    | 由 $\alpha, \alpha'$ -二氯間二甲苯與丙烯酸合成 | 48  |
| M-3    | R-1620(DAKIN 工業製)                 | 1   |
| 光聚合起始劑 | Irgacure 907(BASF 公司製)            | 2   |
| 界面活性劑  | PF-636(OMNOVA 公司製)                | 1   |



M-1



M-2



M-3

< 接著性評價 >

【0114】於石英晶圓上亦同樣地旋轉塗布上述形成下層膜的組成物，在 100℃ 的熱板上加熱 1 分鐘而將溶劑乾燥。再者，在 180℃ 的熱板上加熱 5 分鐘而使形成下層膜的組成物硬化，於石英晶圓表面上形成下層膜。硬化後的下層膜之膜厚為 3nm。

於前述具有 SOG 膜的矽晶圓上所形成的下層膜之表面上，使用富士軟片 Dimatix 製噴墨印表機 DMP-2831，以每噴嘴 1pl 之液滴量，吐出經溫度調整至 25℃ 的壓印用硬化性組成物，於前述下層膜上以液滴成爲約 100 $\mu$ m 間隔之正方排列的方式進行塗布。以石英晶圓的下層膜側與壓印用硬化性組成物層接觸之方式，將石英晶圓壓接於矽晶圓，自石英晶圓側使用高壓水銀燈，於 300mJ/cm<sup>2</sup> 之條件下曝光。曝光後，剝離石英晶圓，依照特開 2011-206977 號公報之段落編號 0102~0107 中記載的比較例中記載之方法，測定當時的脫模力。即，依照該公報之第 5 圖的剝離步驟 1~6 及 16~18 來進行。

此脫模力係相當於矽晶圓與壓印用硬化性組成之接著力 F(單位：N)，接著力 F 愈大表示接著性愈良好。

S：F  $\geq$  45

A：45 > F  $\geq$  40

B：40 > F  $\geq$  30

C：30 > F  $\geq$  20

D：20 > F

< 剝離故障之評價 >

【0115】於上述所得之下層膜表面上，使用富士軟片 DIMATIX 製噴墨印表機 DMP-2831，以每噴嘴 1pl 之液滴量，吐出經溫度調整至 25℃ 的壓印用硬化性組成物，於前述下層膜上以液滴成爲約 100 $\mu$ m 間隔之正方排列的方式進行塗布，成爲圖案形成層。其次，對圖案形成層，壓接石英模具(矩形線/間隙圖案(1/1)、線寬 60nm、溝深度 100nm、線邊緣粗糙度 3.5nm)，而將圖案形成層(壓印用硬化性組成物)填充於模具。再者，自模具側使用高壓水銀燈，於 300mJ/cm<sup>2</sup> 之條件下曝光後，剝離模具而使圖案轉印至圖案形成層。

【0116】對於轉印至上述圖案形成層的圖案，使用光學顯微鏡(OLYMPUS 製 STM6-LM)來觀察，評價圖案形成層之剝離故障。

A：於全部圖案面積中未見到剝離故障。

B：於全部圖案面積的小於 5%中有剝離故障。

C：於全部圖案面積的 5%以上且小於 50%中有剝離故障。

D：於全部圖案面積的 50%以上中有剝離故障。

表 7

|        | 形成下層膜的組成物 | 烘烤溫度 | 下層膜<br>表面粗糙度 | 接著力 | 剝離故障 |
|--------|-----------|------|--------------|-----|------|
| 實施例 1  | V-1       | 180℃ | C            | B   | B    |
| 實施例 2  | V-2       | 180℃ | B            | B   | B    |
| 實施例 3  | V-3       | 180℃ | B            | A   | A    |
| 實施例 4  | V-4       | 180℃ | A            | B   | B    |
| 實施例 5  | V-5       | 180℃ | A            | A   | A    |
| 實施例 6  | V-6       | 180℃ | A            | S   | A    |
| 實施例 7  | V-7       | 180℃ | A            | B   | B    |
| 實施例 8  | V-8       | 180℃ | B            | B   | B    |
| 實施例 9  | V-9       | 180℃ | B            | A   | B    |
| 實施例 10 | V-10      | 180℃ | A            | B   | A    |
| 實施例 11 | V-11      | 180℃ | A            | B   | B    |
| 實施例 12 | V-12      | 180℃ | A            | S   | A    |
| 實施例 13 | V-4       | 150℃ | A            | C   | C    |
| 實施例 14 | V-5       | 150℃ | A            | B   | B    |
| 實施例 15 | V-6       | 150℃ | A            | A   | A    |
| 實施例 16 | V-7       | 150℃ | A            | B   | B    |
| 比較例 1  | R-1       | 180℃ | D            | A   | B    |
| 比較例 2  | R-2       | 180℃ | D            | B   | C    |
| 比較例 3  | R-3       | 180℃ | C            | C   | C    |
| 比較例 4  | R-4       | 180℃ | B            | D   | D    |
| 比較例 5  | R-5       | 180℃ | C            | D   | D    |
| 比較例 6  | R-1       | 150℃ | B            | C   | C    |

【0117】 根據上述表，藉由使用本案發明之形成下層膜的組成物，可提供表面平坦性(下層膜表面粗糙度)優異，與壓印層的接著力高之下層膜。結果可改善壓印法中的剝離故障(實施例 1~18)。相對於其，於比較例之形成下層膜的組成物中，表面平坦性、與壓印層的接著性係差，引起剝離故障(比較例 1~6)。

再者，若使用本案發明之形成下層膜的組成物，則即使烘烤溫度稍低(實施例 13~16)，也可提供表面平坦性(下層膜表面粗糙度)優異，與壓印層的接著力高之下層膜。

【0118】 又，於各實施例中，即使將使硬化性組成物硬化的光源由高壓水銀燈變更爲 LED、金屬鹵化物燈、準分子燈，也得到與上述同樣之結果。

【0119】於各實施例中，即使將接著力測定時所使用的基板由塗布有旋轉塗布玻璃(SOG)的矽晶圓變更爲矽晶圓、石英晶圓，也確認與上述同樣之傾向。

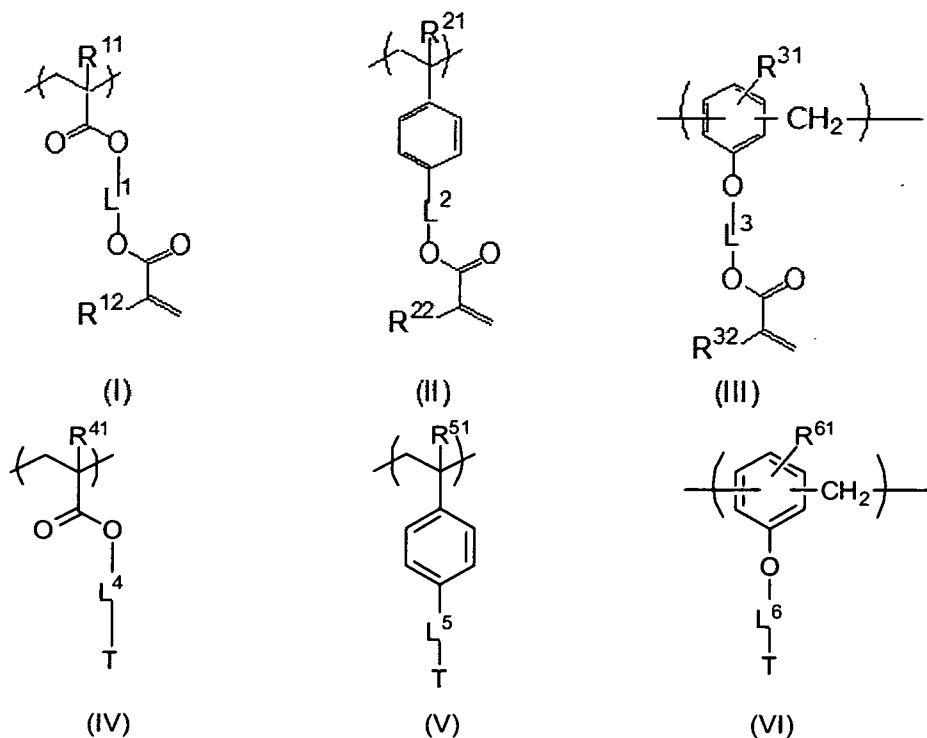
【符號說明】

【0120】

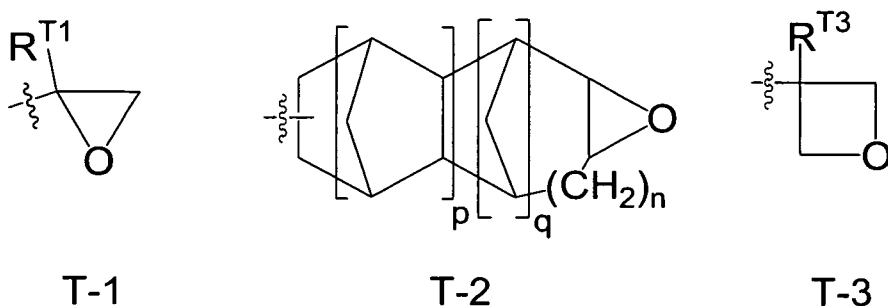
- 1 基板
- 2 下層膜
- 3 壓印用硬化性組成物
- 4 模具

## 申請專利範圍

1. 一種壓印用之形成下層膜的組成物，其含有：
  - (A)具有乙烯性不飽和基(P)與選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)之重量平均分子量 1000 以上的樹脂，及
  - (B)溶劑。
2. 如請求項 1 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂係具有具乙烯性不飽和基(P)的重複單元、與具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元之共聚物。
3. 如請求項 1 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂係具有全部重複單元的 10~97 莫耳%之具乙烯性不飽和基(P)的重複單元、全部重複單元的 3~90 莫耳%之具選自環氧乙烷基及環氧丙烷基之環狀醚基(T)的重複單元之共聚物。
4. 如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該乙烯性不飽和基(P)係(甲基)丙烯醯氧基。
5. 如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂具有下述通式(I)~(III)之任一者所表示的重複單元之至少一種、與下述通式(IV)~(VI)之任一者所表示的重複單元之至少一種，



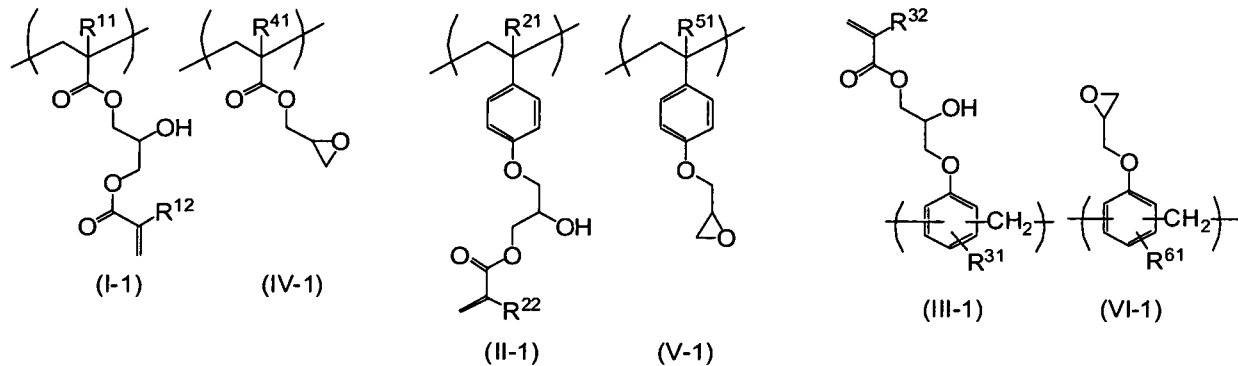
通式 (I)~(VI) 中， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{51}$  及  $\text{R}^{61}$  係各自獨立地表示氫原子或甲基； $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ 、 $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^5$  及  $\text{L}^6$  係各自獨立地為單鍵或碳數 1~10 的伸烷基，伸烷基鏈中亦可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵之至少一者，伸烷基的氫原子可被羥基取代； $\text{T}$  表示通式 (T-1)、(T-2) 及通式 (T-3) 所示之環狀醚基的任一者；



通式 (T-1)~(T-3) 中， $\text{R}^{\text{T}1}$  及  $\text{R}^{\text{T}3}$  係各自獨立地表示氫原子或碳數 1~5 的烷基； $p$  表示 0 或 1， $q$  表示 0 或 1， $n$  表示 0~2 之整數；波浪線部分係與  $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^5$  或  $\text{L}^6$  的鍵結位置。

6.如請求項 5 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該環狀醚基(T)係通式(T-1)所示的基。

7.如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂具有下述通式(I-1)~(IV-1)所表示的重複單元之至少一種，



通式(I-1)~(VI-1)中，R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>51</sup>、R<sup>61</sup>係各自獨立地表示氫原子或甲基。

8.如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂係(甲基)丙烯酸樹脂。

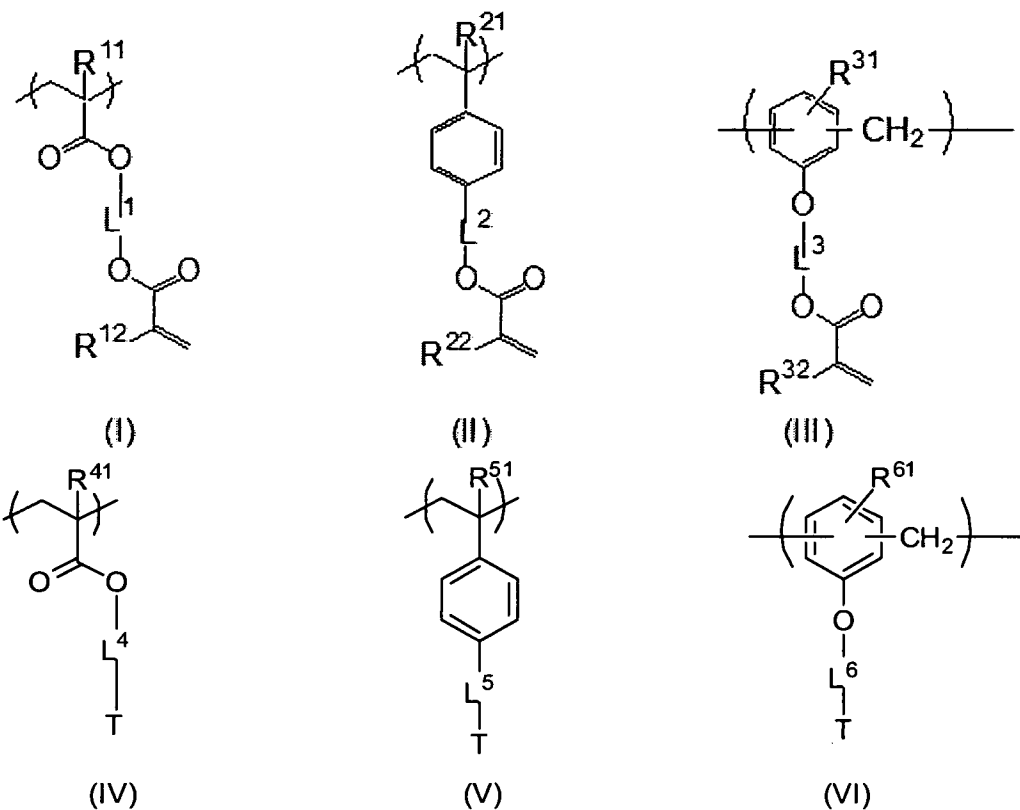
9.如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該壓印用之形成下層膜的組成物中(A)樹脂的摻含量為 1.0 質量%以下。

10.如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該壓印用之形成下層膜的組成物含有(C)酸或酸產生劑。

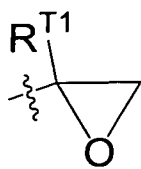
11.如請求項 1 或 2 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該壓印用之形成下層膜的組成物含有 0.05~1.0 質量%的(A)樹脂、98.0~99.95 質量%的(B)溶劑、0.0005~0.1 質量%的(C)酸或酸產生劑。

12.如請求項 3 或 4 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該乙烯性不飽和基(P)係(甲基)丙烯酸酯氧基。

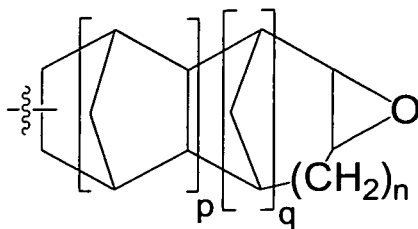
13.如請求項 3 或 4 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂具有下述通式(I)~(III)之任一者所表示的重複單元之至少一種、與下述通式(IV)~(VI)之任一者所表示的重複單元之至少一種，



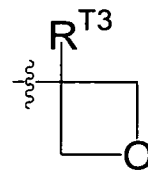
通式(I)~(VI)中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{51}$ 及 $R^{61}$ 係各自獨立地表示氫原子或甲基； $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ 及 $L^6$ 係各自獨立地為單鍵或碳數1~10的伸烷基，伸烷基鏈中亦可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵及胺基甲酸酯鍵之至少一者，伸烷基的氫原子可被羥基取代；T表示通式(T-1)、(T-2)及通式(T-3)所示之環狀醚基的任一者；



T-1



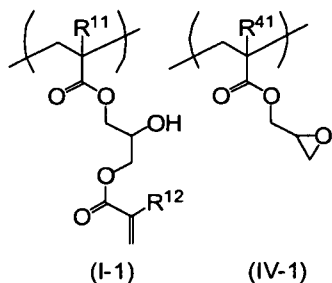
T-2



T-3

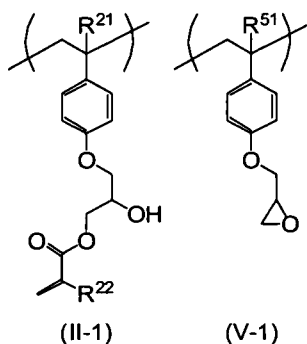
(通式(T-1)~(T-3)中， $R^{T1}$  及  $R^{T3}$  係各自獨立地表示氫原子或碳數 1~5 的烷基； $p$  表示 0 或 1， $q$  表示 0 或 1， $n$  表示 0~2 之整數；波浪線部分係與  $L^4$ 、 $L^5$  或  $L^6$  的鍵結位置。

14.如請求項 3 或 4 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂具有下述通式(I-1)~(IV-1)所表示的重複單元之至少一種，



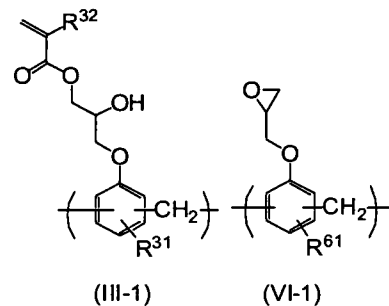
(I-1)

(IV-1)



(II-1)

(V-1)



(III-1)

(VI-1)

通式(I-1)~(VI-1)中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{51}$ 、 $R^{61}$  係各自獨立地表示氫原子或甲基。

15.如請求項 3 或 4 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該(A)樹脂係(甲基)丙烯酸樹脂。

16.如請求項 3 或 4 之壓印用之形成下層膜的組成物，其中該壓印用之形成下層膜的組成物中(A)樹脂的摻含量為 1.0 質量%以下。

17.一種積層體，其具有：基材、與在該基材之表面上將如請求項 1 至 16 中任一項之壓印用之形成下層膜的組成物予以硬化而成之下層膜。

18.一種微細圖案形成方法，其包含：

於基材上，塗布如請求項 1 至 16 中任一項之壓印用之形成下層膜的組成物之步驟；

使所塗布的壓印用之形成下層膜的組成物硬化而形成下層膜之步驟；

於下層膜上塗布壓印用光硬化性組成物之步驟；

壓接具有微細圖案的模具之步驟；

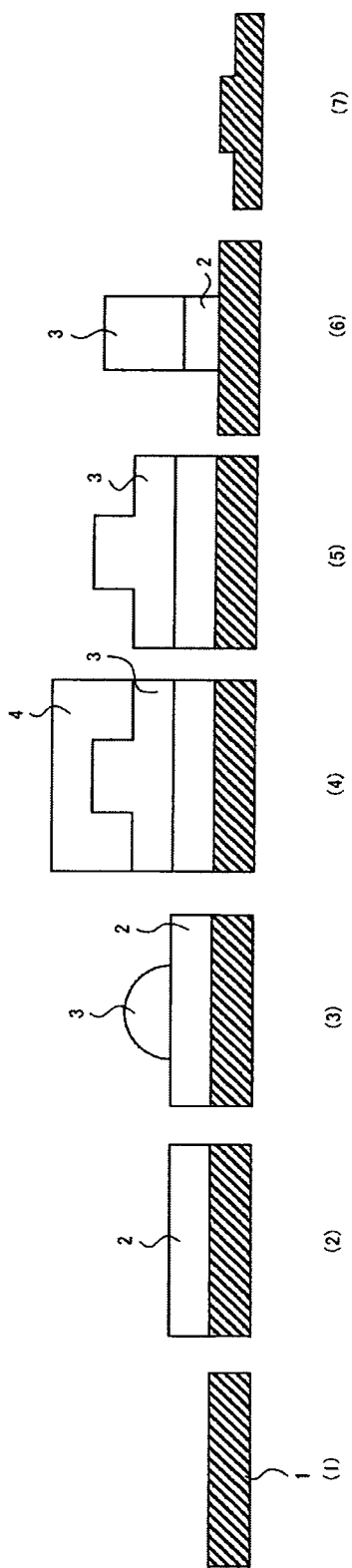
於壓接模具之狀態下光照射，使壓印用光硬化性組成物硬化之步驟；與

剝離模具之步驟。

19.如請求項 18 之微細圖案之形成方法，其中該使壓印用之形成下層膜的組成物硬化而形成下層膜之步驟係藉由在 120~160°C 熱硬化而進行。

20.一種半導體裝置之製造方法，其包含如請求項 18 或 19 之微細圖案形成方法。

圖式



第 1 圖