

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

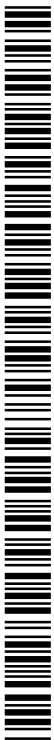


(43) 国際公開日  
2009年9月11日(11.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/110162 A1

- (51) 国際特許分類:  
B29C 59/02 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)  
G11B 5/84 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)  
G11B 7/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/000062
- (22) 国際出願日: 2009年1月9日(09.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-052612 2008年3月3日(03.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について):  
ダイセル化学工業株式会社(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三宅弘人 (MIYAKE, Hiroto) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 伊吉就三 (IYOSHI, Shuso) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2009/110162 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF NANOSTRUCTURES

(54) 発明の名称: 微細構造物の製造方法

(57) Abstract: A process for production of nanostructures by subjecting a photocurable resin composition for nanoimprinting to nanoimprinting, which comprises the step (1) of forming a coating out of a photocurable resin composition for nanoimprinting which contains a curable compound component comprising a cationically polymerizable compound and/or a radical-polymerizable compound on a substrate and imprinting a pattern on the coating by pressing with a nanostamper at a pressure of 5 to 100M-Pa and the step (2) of curing the resulting coating to form a nanostructure.

(57) 要約: (1) カチオン重合性化合物及び/又はラジカル重合性化合物を含む硬化性化合物を含有するナノインプリント用光硬化性樹脂組成物からなる被膜が、支持体上に形成され、かつナノスタンプを用いた5~100MPaの圧力のプレスによりパターンを転写される工程、及び(2) パターンが転写された被膜を硬化させて微細構造物を得る工程を含む、ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物にナノインプリント加工を施して微細構造物を得る微細構造物の製造方法を提供する。

## 明 細 書

### 微細構造物の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、マイクロリソグラフィの分野で、ナノインプリント加工により微細なパターンを高い精度で形成するのに適した微細パターンの形成方法を用いて微細構造物を製造する方法、及びこの方法で製造される微細構造物に関する。

#### 背景技術

[0002]  $1\ \mu\text{m}$ 未満の範囲に到るまでの解像度が必要な電子部品の小型化は、実質上、フォトリソグラフィ技法により達成されてきた。より小さな構造の場合には、ArF及びその液浸技術の進展で達成されつつあるが、 $32\ \text{nm}$ 辺りからは、用いる樹脂のサイズに近づいてきており、ラインエッジラフネス等の問題が顕在化してきている。他方では、解像度、壁面傾斜および縦横比（高さ対解像度比）に対するますます高い要求により、マスク、マスクアライナおよびステッパなどの、フォトリソグラフィ構造化用に必要な装置を使用する場合、コストの急増が生じている。特に最新のステッパは、その数10億円という価格のために、マイクロチップ製造におけるかなりのコスト要因となっている。更に、電子線およびX線などの短波の放射線を使用し、精細化を図る検討も行われているが、生産性の観点から多くの問題点を残している。

[0003] これらに代わる手法として、ナノインプリント法が期待されている。ナノインプリント法としては、熱可塑性樹脂を加熱・軟化させた後、モールドを押し付け、パターンを作成する熱ナノインプリント法と、光硬化性化合物を基材に塗布後、モールドを押し当て、露光により組成物を硬化させてパターンを作成するUV-ナノインプリント法とが主に知られている。何れも優れた手法ではあるが、UV-ナノインプリント法は、光により硬化させる為、熱ナノインプリント法での加熱冷却過程が無い為、より高いスループット

が望める事が期待されている。また、透明なモールドを使用するため、より高い位置精度を簡便に得られることもその大きな特徴である。更に、UV-ナノインプリント法による組成物は主に液状モノマーの組み合わせから出来ており、熱ナノインプリント法に比べ、非常に低い転写圧力でパターン作成が出来る事も大きな特徴の一つである。

[0004] 特許文献1には、基板の全表面に付着させたレジストの、剛性のスタンプ上に存在するレリーフによる熱可塑性変形に基づくナノインプリント法が記述されている。この方法では、熱スタンプ用レジストとして、熱可塑性樹脂（ポリメタクリル酸メチル、PMMA）が使用されるが、全ウエハ表面にわたる約100nmの厚さの通常の変動幅のために、剛性スタンプを用いて6、8および12インチウエハを1工程で構造化することは不可能である。したがって複雑な「ステップアンドリピート」法を使用しなければならないことになるが、これはすでに構造化された隣接する領域を再加熱するため不適當である。

[0005] 特許文献2、特許文献3および特許文献4では、スタンプをUV硬化性レジスト（自己組織化単膜、たとえばアルキルシロキサン）で濡らし、次いで平滑な基板上にプレスする。従来のスタンププロセスと同様に、スタンプを基板表面から上昇させると、構造化されたレジスト材料が残る。使用したレジスト材料は基板に対して十分な濡れを示すが、剥離方法には適しておらず、また十分なエッチング耐性を有していない。また、構造物の寸法は1μmの領域にあるため、大きさの1オーダーを超えて大き過ぎる。

[0006] 特許文献5には、ドライフィルムを用いたパターン形成方法が記載されている。転写圧力2.5MPaで優れたパターン形状が簡便に得られているが、全体の膜厚が10μm以上と大きく、転写後の残膜も大きいため、フォトリソグラフィ代替としては不適當である。

[0007] これらの方法はすべて、本発明の目的を実現するには不適當である。

[0008] 特許文献1：米国特許第5,772,905号明細書

特許文献2：米国特許第5,900,160号明細書

特許文献3：米国特許第5, 925, 259号明細書

特許文献4：米国特許第5, 817, 242号明細書

特許文献5：特開2007-73696号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、欠陥の少ない、優れたパターン形状を得ることができ、また、リソグラフィー用途に使用する場合、特に重要となる残膜厚の小さいパターン形成を安定的に達成できる、微細構造物の製造方法を提供することにある。
- [0010] 本発明の他の目的は、前記微細構造物の製造方法で製造される微細構造物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、鋭意検討の結果、転写レジスト（ナノインプリントレジスト）として特定の転写条件を用いる事により、薄膜に対しても、機械的な転写スタンピング方法により、パターン変形、パターン抜け等の欠陥が少なく、残膜厚の小さい優れた微細パターンが安定的に形成できることを見出し、本発明を完成した。
- [0012] すなわち、本発明の微細構造物の製造方法は、（1）カチオン重合性化合物及び／又はラジカル重合性化合物を含む硬化性化合物を含有するナノインプリント用光硬化性樹脂組成物からなる被膜が支持体上に形成され、かつナノスタンプを用いた5～100MPaの圧力のプレスによりパターンが被膜に転写される工程、及び（2）パターンが転写された被膜を硬化させて微細構造物を得る工程を含む、該樹脂組成物にナノインプリント加工を施して微細構造物を得る微細構造物の製造方法である。
- [0013] また、本発明は、上記製造方法で得られる微細構造物を含む。微細構造物には、例えば、半導体材料、フラットスクリーン、光学部材（回折型集光フィルム、偏光フィルムなど）、ホログラム、導波路、メディア用構造体、精密機械部品、およびセンサなどが含まれる。

[0014] 本明細書中、「ナノインプリント」とは、支持体上に設けた被膜にナノスタンパをプレスしてパターンを転写する通常のナノインプリント（狭義のナノインプリント）のほか、ナノスタンパとして微細パターンが形成された金型を用い、当該金型上に樹脂組成物を流し込み、その上に支持体を重ね、最上面からプレスする方法を用いた金型による微細パターン転写技術（広義のナノインプリント）をも含む意味に用いる。

### 発明の効果

[0015] 本発明の微細構造物の製造方法によれば、半導体材料、フラットスクリーン、ホログラム、メディア用構造体、精密機械部品およびセンサ等の微細構造化用レジストとして、カチオン硬化システム及び/又はラジカル硬化性システムを使用し、転写圧力を5MPaから100MPaの範囲で実施する事により、欠陥の少ない、優れたパターン形状を得ることができる。

[0016] また、本発明の微細構造物の製造方法をリソグラフィー用途に使用する場合、特に重要となる残膜厚の小さいパターン形成を安定的に得ることができる。本発明の微細構造物の製造方法によれば、高解像度と共に優れた縦横比が得られるフォトリソグラフィ法により、実質上、ラインエッジラフネスに優れ、より経済的な電子部品等の微細構造化法である微細構造物の製造方法が提供される。

[0017] 本発明の微細構造物の製造方法によれば、パターン精度に優れ、光硬化性樹脂組成物の塗膜の硬化終了後、ナノスタンパ（金型を含む）から塗膜／支持体フィルム積層物を剥離した後の、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが、例えば1から10箇所以下であり、特に、1箇所以下の微細構造物を得ることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の、樹脂組成物にナノインプリント加工を施すことによる微細構造物の製造方法は、

(1) カチオン重合性化合物及び/又はラジカル重合性化合物を含む硬化性化合物を含有するナノインプリント用光硬化性樹脂組成物からなる被膜が支

持体上に形成され、かつナノスタンプを用いた5～100MPaの圧力のプレスによりパターンが被膜に転写される工程、及び

(2) パターンが転写された被膜を硬化させて微細構造物を得る工程を含む。

[0019] [工程(1)]

硬化性化合物としては、光カチオン硬化タイプ、光ラジカル硬化タイプ、又はこれらの併用タイプを用いることができる。また、硬化膨張性を有するカチオン重合性化合物と感放射性カチオン重合開始剤である化合物、又は不飽和基と酸基とを有する化合物を用いることができる。

[0020] [カチオン重合性化合物]

カチオン硬化性システムに使用できるカチオン硬化性モノマー（カチオン重合性化合物）としては、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物、カーボネート化合物、ジチオカーボネート化合物等が挙げられる。

[0021] 光カチオン重合性を示す官能基は、多く知られているが、特に実用性の高い物として、エポキシ基、ビニル基、オキセタニル基等が広く用いられている。

[0022] エポキシ基を有する化合物（エポキシ化合物）としては、脂環式エポキシ樹脂（例えば、ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド2000、2021、3000、EHPE3150CE；三井石油化学（株）製のエポミックV G-3101；油化シェルエポキシ（株）製のE-1031S；三菱ガス化学（株）製のTETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達（株）製のEPB-13、EPB-27等がある）等が挙げられる。また、エポキシ基と（メタ）アクリル基を有するハイブリッド化合物を使用することができる。例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは、単独でも混合しても使用することができる。

[0023] ビニル基含有化合物（ビニルエーテル化合物等）としては、ビニル基を有

する化合物であれば特に限定されない。市販品としては、丸善石油化学社製の2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)、ジエチレングリコールモノビニルエーテル(DEGV)、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ISP社製 RAPI-CUREシリーズ、V-PYROL(商標)(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)、V-CAPTM(N-Vinyl-2-Caprolactam)等々が挙げられる。また、 $\alpha$ 及び/又は $\beta$ 位にアルキル、アリル等の置換基を有するビニル化合物も使用することができる。また、エポキシ基及び/又はオキセタン基等環状エーテル基を含むビニルエーテル化合物を使用することができる。例えば、オキシノルボルネンジビニルエーテル、3、3-ジメタノールオキセタンジビニルエーテルが挙げられる。また、ビニル基と(メタ)アクリル基を有するハイブリッド化合物を使用することができる。市販品としては日本触媒社製の(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA, VEEM)等が挙げられる。これらは、単独でも混合しても使用することができる。

[0024] オキセタニル基含有化合物(オキセタン化合物)としては、オキセタニル基を有する化合物であれば特に限定されない。市販品としては、東亜合成社製の3-エチルー3-(フェノキシメチル)オキセタン(POX)、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル(DOX)、3-エチルー3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン(EHOX)、3-エチルー3-[[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル]オキセタン(TESOX)、オキセタニルシルセスキオキサン(OX-SQ)、フェノールノボラックオキセタン(PNOX-1009)等が挙げられる。また、オキセタニル基と(メタ)アクリル基を有するハイブリッド化合物(1-エチルー3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート)を使用することができる。これらのオキセタン系化合物は単独で用いても、混合して用いてもよい。

[0025] カーボネート化合物、ジチオカーボネート化合物としては、分子内にカーボネート基、又はジチオカーボネート基を有する化合物であれば特に限定されない。

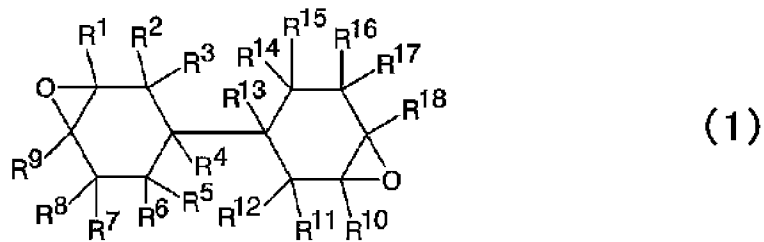
[0026] [硬化膨張性を有するカチオン重合性化合物]

なお、本発明における光硬化性樹脂組成物は、硬化膨張性化合物を一成分とする事により、硬化収縮をコントロールでき、優れたパターン形状を作製する事が可能となる。前記硬化膨張性を有するカチオン重合性化合物には、例えば、環状エーテル化合物及びカーボネート系化合物等が含まれる。

[0027] 具体的には、代表的な環状エーテル化合物として下記化合物 1、カーボネート系化合物として下記化合物 2 が挙げられる。

[0028] 化合物 1 は、下記一般式 (1)

[化1]

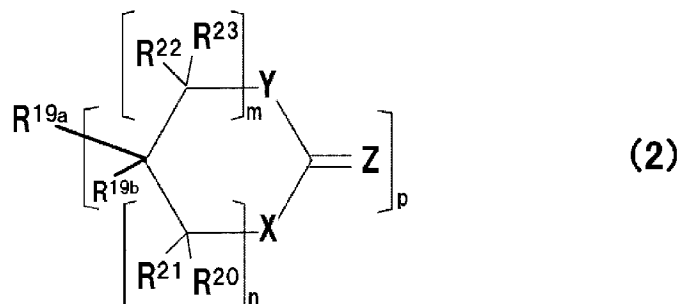


(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよいアルキル基、又は置換基を有してよいアルコキシ基を示す)

で表されるビスクロ環を有するエポキシ化合物である。

[0029] 化合物 2 は、下記一般式 (2)

[化2]



(式中、 $R^{19a}$ は、同一又は異なって、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の一価又は多価の炭化水素基、一価若しくは多価のアルキルエステル、又は一価若しくは多価のアルキルエーテルを示し、 $R^{19b}$ は、水素原子、アルキル基を示し、 $R^{20}$



～R<sup>23</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す。pは1～6の整数を示し、m及びnは0～3の整数を示し、X、Y、Zは酸素原子又は硫黄原子を示す。但し、pが1のとき、R<sup>19a</sup>は、水素原子又は炭素数1～10の一価のアルキル基、一価のアルキルエステル、又は一価のアルキルエーテルを示し、pが2以上のとき、R<sup>19a</sup>は単結合、p価の炭化水素基、p価のアルキル基又はp価のアルコキシ基を示す)で表されるカーボネート系化合物である。

[0030] また、上記の化合物は、前記光カチオン重合性を有する官能基を有する構造であることが好ましい。このように、反応性を有し膨張性を有する化合物を系内に共存させることにより、硬化収縮をコントロールでき、体積収縮の起こらない、理想的なナノインプリント用光硬化性組成物が得られる。

[0031] [ラジカル重合性化合物]

ラジカル硬化システム(ラジカル重合システム)に使用できるラジカル硬化性モノマー(ラジカル重合性化合物)としては、(メタ)アクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物、アクリル系シラン化合物、多官能モノマーなどが挙げられる。

[0032] (メタ)アクリル酸エステル系化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メ

タ) アクリレート類などが挙げられる。

[0033] スチレン系化合物としては、スチレン、メチルスチレン等が挙げられる。

[0034] アクリル系シラン化合物としては、例えば、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、アクリロキシエトキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシエトキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシジエトキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシジエトキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0035] 多官能モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノー、ジー、トリー又はそれ以上のポリエステルなどがあり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0036] [不飽和基と酸基とを有する化合物]

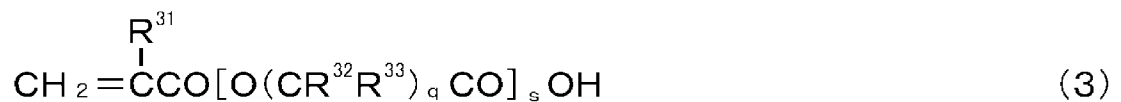
本発明におけるラジカル重合性化合物として、ラジカル重合性の不飽和基を含有し且つ少なくとも1個以上酸基を有する化合物を用いることができる。具体的には、（メタ）アクリル酸；ビニルフェノール；不飽和基とカルボン酸の間に鎖延長された変成不飽和モノカルボン酸、例えば、 $\beta$ -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサ

ヒドロフタル酸、ラクトン変成等エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変成不飽和モノカルボン酸；または、マレイン酸等のカルボン酸基を分子中に2個以上含む物などが挙げられる。これらは単独で用いても混合して用いても良い。中でも、特に好ましくは、不飽和基とカルボン酸の間にラクトンで鎖延長された変成不飽和モノカルボン酸が挙げられる。

[0037] 具体的な例としては、下記式（3）及び（4）に示した化合物3及び化合物4が挙げられる。

[0038] 化合物3は、下記一般式（3）

[化3]

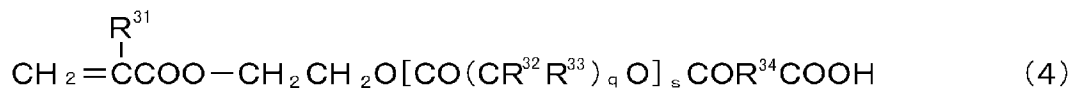


（式中、R<sup>31</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は、各々水素原子、メチル基またはエチル基を表す。qは4～8の整数、sは1～10の整数を表す。）

で表される、（メタ）アクリル酸をラクトン変成した化合物である。

[0039] 化合物4は、下記一般式（4）

[化4]



（式中、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は、上記と同じ。R<sup>34</sup>は炭素数1～10の2価の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数3～6の2価の脂環式飽和又は不飽和炭化水素基、p-キシレン、フェニレン基等を表す。q、sは上記と同じ。）

で表される末端水酸基を酸無水物により酸変性させたラクトン変成物である。具体的には、ダイセルサイテック社製のβ-CEA、東亜合成社製のアロニックスM5300、ダイセル化学工業社製のプラクセルFAシリーズ等がこれにあたる

## [0040] [光硬化性樹脂組成物の好ましい態様]

(i) 本発明の微細構造物の製造方法で用いるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物は、好ましくは、カチオン重合性化合物として、硬化膨張性を有するカチオン重合性化合物（例えば、式（１），（２）で表される化合物）を少なくとも含む。該化合物の含有量は、カチオン重合性化合物の総量 100 重量部に対して、例えば、1～80 重量部、好ましくは 5～70 重量部、さらに好ましくは 10～60 重量部、特に好ましくは 25～50 重量部である。これにより、硬化収縮を抑制することができ、優れたパターン形状を得ることができる。

[0041] (ii) 本発明の微細構造物の製造方法で用いるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物は、好ましくは、カチオン重合性化合物として、エポキシ化合物と、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物とを含む。エポキシ化合物（前者）と、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物（後者）の含有量は、前者／後者（重量比）が、例えば 20／80～99／1、好ましくは 30／70～95／5、さらに好ましくは 40／60～90／10 である。これにより、反応速度を大幅に向上でき、微弱露光で硬化ができ、高いスループットで優れたパターン形状を得ることができる。

[0042] (iii) 本発明の微細構造物の製造方法で用いるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物は、好ましくは、ラジカル重合性化合物として、不飽和基と酸基とを有する化合物を含む。この化合物の含有量は、ラジカル重合性化合物の総量 100 重量部に対して、例えば 1～50 重量部、好ましくは 2～40 重量部、さらに好ましくは 2～15 重量部である。酸基導入により、基材との密着性向上をさせることができ基材上に優れたパターン形状を得ることができる。また、硬化性樹脂によるナノモールド汚染時にアルカリにより洗浄が可能となる。

[0043] (vi) 本発明の微細構造物の製造方法で用いるナノインプリント用光硬化

性樹脂組成物は、好ましくは、カチオン重合性化合物とラジカル重合性化合物をともに含む。カチオン重合性化合物（前者）とラジカル重合性化合物（後者）の含有量は、前者／後者（重量比）が、例えば1／99～99／1、好ましくは10／90～95／5、さらに好ましくは30／70～90／10である。これにより、硬化収縮を抑制することができ、優れたパターン形状を得ることができる。

[0044] 上記の光硬化性樹脂組成物の被膜に、ナノスタンプを、例えば5～100 MPa、好ましくは10～100 MPa、特に好ましくは10 MPaより高く100 MPa以下の圧力でプレスしてパターンを転写することにより、優れたパターン形状とパターン精度を有する微細構造物を得ることができ、マイクロリソグラフィに好適に使用できる。上記の樹脂組成物の被膜に、ナノスタンプを5 MPaよりも低い圧力でプレスしてパターンを転写した場合には、十分なパターン精度が得られない。

[0045] [バインダー樹脂]

本発明における光硬化性樹脂組成物に使用できるバインダー樹脂としては、ポリメタアクリル酸エステルまたはその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル、またはその加水分解物、ポリビニルアルコール、またはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、またはその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン、またはその誘導体、スチレンと無水マレイン酸との共重合体、またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。

[0046] また、バインダー樹脂として、オリゴマータイプの硬化性樹脂を使用する

ことも可能である。例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエンステレンブロック共重合体等不飽和基含有エポキシ化樹脂等を挙げることができる。その市販品としては、ダイセル化学工業（株）製のエポリードPB、ESBS等がある。

[0047] また、バインダー樹脂として、共重合型エポキシ樹脂（例えば、グリシジルメタクリレートとステレンの共重合体、グリシジルメタクリレートとステレンとメチルメタクリレートの共重合体である日本油脂（株）製CP-50M、CP-50S、或いはグリシジルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミド等の共重合体等がある）も好適に使用できる。

[0048] その他、バインダー樹脂として、特殊な構造を有するカチオン硬化性樹脂（例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、1-エチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート）を1種類以上含む重合体、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートとステレンの共重合体、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートとブチルアクリレートとの共重合体、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートとステレンとメチルメタクリレートの共重合体であるダイセル化学工業（株）製セルトップ、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートと1-エチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレートの共重合体等を挙げることができる。

[0049] また、バインダー樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂（例えば、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノールおよびアルキルフェノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類とエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応して得られるもの等を使用することも可能である。その市販品としては、日本化薬（株）製EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S：ダウ・ケミカル社製、DEN-431、DEN-439：大日本インキ化学工業（株）製

、 N-73、 V H-4150等が挙げられる。

[0050] また、バインダー樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂（例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びテトラブロムビスフェノールA等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるものや、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等を使用することも可能である。その市販品としては、油化シェル（株）製、エピコート1004、エピコート1002；ダウケミカル社製DER-330、DER-337等が挙げられる。

[0051] また、バインダー樹脂として、トリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタン等のエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等を使用することも可能である。その市販品としては、日本化薬（株）製EPPN-501、EPPN-502等が挙げられる。また、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、ビフェニルジグリシジルエーテル等も使用することができる。これらのエポキシ樹脂は単独で用いても、混合して用いてもよい。

[0052] バインダー樹脂は、硬化性化合物の総量100重量部に対して、例えば0～100重量部（1～100重量部程度）、好ましくは3～80重量部、さらに好ましくは5～40重量部用いることができる。

[0053] [感放射線性カチオン重合開始剤]

本発明における光硬化性樹脂組成物は、さらに、感放射線性カチオン重合開始剤を含んでもよい。感放射線性カチオン重合開始剤としては、公知の活性エネルギー線を照射して酸を発生するものであれば特に制限なく利用できるが、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩あるいはピリジニウム塩等を挙げることができる。

[0054] スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）-フェニル）スルフィド-ビス（

ヘキサフルオロホスフェート)、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル)スルフィド-ビス(ヘキサフルオロアンチモネート)、4-ジ(ポートルイル)スルホニオ-4'-tert-ブチルフェニルカルボニル-ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、7-ジ(ポートルイル)スルホニオ-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロホスフェート、7-ジ(ポートルイル)スルホニオ-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート等や、特開平6-184170号公報、特開平7-61964号公報、特開平8-165290号公報、米国特許第4231951号、米国特許第4256828号等に記載の芳香族スルホニウム塩等を挙げるができる。

[0055] ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等や、特開平6-184170号公報、米国特許第4256828号等に記載の芳香族ヨードニウム塩等を挙げるができる。

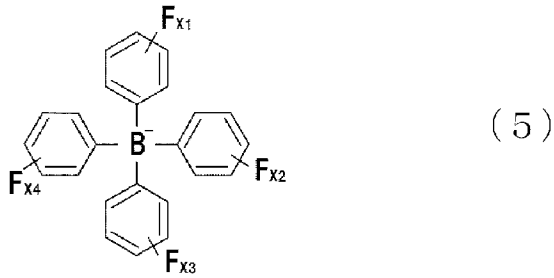
[0056] また、ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフルオロホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等や、特開平6-157624号公報等に記載の芳香族ホスホニウム塩等を挙げるができる。

[0057] ピリジニウム塩としては、例えば、特許第2519480号公報、特開平5-222112号公報等に記載のピリジニウム塩等を挙げるができる。

[0058] また、感放射線性カチオン重合開始剤の陰イオンは、 $SbF_6^-$ 、または下記式(5)



[化5]



(式中のそれぞれのX1～X4は0から5の整数を表し、全ての合計が1以上である。)

で表されるボレート類(化合物5)であると、反応性が高くなり好ましい。前記ボレート類のより好ましい例としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

[0059] スルホニウム塩およびヨードニウム塩は、市場より容易に入手することもできる。市場より容易に入手することができる感放射線性カチオン重合開始剤としては、例えば、ユニオンカーバイド社製のUVI-6990およびUVI-6974、旭電化工業(株)製のアデカオプトマーSP-170およびアデカオプトマーSP-172等のスルホニウム塩や、ローディア社製のPI 2074等のヨードニウム塩を挙げることができる。

[0060] これら感放射線性カチオン重合開始剤の添加量は、特に制限されないが、前記カチオン硬化性ポリマー100重量部に対し0.1～15重量部が好ましく、より好ましくは1～12重量部である。

[0061] [感放射線性ラジカル重合開始剤]

本発明における光硬化性樹脂組成物は、さらに、感放射線性ラジカル重合開始剤を含んでもよい。感放射線性ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン・ベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフ

オリノープロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー（4ーモルフォリノフェニル）ーブタンー1ーオンなどのアセトフェノン類；2ーメチルアントラキノン、2ーエチルアントラキノン、2ーターシャリーブチルアントラキノン、1ークロロアントラキノン、2ーアミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2，4ージメチルチオキサントン、2，4ージエチルチオキサントン、2ークロロチオキサントン、2，4ーイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；キサントン類；1，7ービス（9ーアクリジニル）へプタンなどの公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0062] また、これらの光重合開始剤は、N，Nージメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，Nージメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチルー4ージメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの三級アミン類のような公知慣用の光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。

[0063] たとえば市販されている開始剤の例としては、C i b a社から入手可能な I r g a c u r e（登録商標）184（1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）、I r g a c u r e（登録商標）500（1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン）、および I r g a c u r e（登録商標）タイプのその他の光開始剤；D a r o c u r（登録商標）1173、1116、1398、1174および1020（M e r c k社から入手可能）等が挙げられる。また、上記光開始剤と併用して熱開始剤も使用する事ができる。適した熱開始剤は、とりわけジアシルペルオキシド類、ペルオキシジカーボネート類、アルキルペルエステル類、ジアルキルペルオキシド類、ペルケタール類、ケトンペルオキシド類およびアルキルヒドロペルオキシドの形態の有機過酸化物である。こうした熱開始剤の具体例は、ジベンゾイルペルオキシド、過安息香酸 tーブチルおよびアゾビスイソブチロニトリ

ルである。

[0064] [増感剤, 増感色素]

本発明における光硬化性樹脂組成物は、増感剤を含んでいても良い。使用できる増感剤としては、アントラセン、フェノチアゼン、ペリレン、チオキサントン、ベンゾフェノンチオキサントン等が挙げられる。更に、増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントン系色素、キサントン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。

[0065] 特に好ましいのは、アントラセン系の増感剤であり、カチオン硬化触媒（感放射性カチオン重合開始剤）と併用する事により、感度が飛躍的に向上すると共に、ラジカル重合開始機能も有しており、本発明のカチオン硬化システムとラジカル硬化システムを併用するハイブリッドタイプでは、触媒種をシンプルにできる。具体的なアントラセンの化合物としては、ジプトキシアントラセン、ジプロポキシアントラキノン（川崎化成社製 Anthracure（商標） UVS-1331、1221）等が有効である。

[0066] 増感剤は、硬化性モノマー100重量部に対して、例えば0.01~20重量部、好ましくは0.01~10重量部の割合で使用される。

[0067] [ナノスケール粒子]

本発明における光硬化性樹脂組成物には、必要に応じてナノスケール粒子を添加する事ができる。たとえば、下記式（6）



（式中、基Uは同一、または異なり、加水分解性基またはヒドロキシル基である）で表される化合物（化合物6）、および/または、下記式（7）



（式中、 $R^{41}$ は非加水分解性基であり、 $R^{42}$ は官能基を有する基であり、Uは上記の意味を有し、aおよびbは値0、1、2または3を有し、合計（a+b）は値1、2または3を有する）

で表される化合物（化合物7）などの重合性シラン、および／またはそれらから誘導された縮合物を添加することができる。

- [0068] ナノスケール粒子としては、他に、酸化物類、硫化物類、セレン化物類、テルル化物類、ハロゲン化物類、炭化物類、ヒ化物類、アンチモン化物類、窒化物類、リン化物類、炭酸塩類、カルボン酸塩類、リン酸塩類、硫酸塩類、ケイ酸塩類、チタン酸塩類、ジルコン酸塩類、アルミン酸塩類、スズ酸塩類、鉛酸塩類およびこれらの混合酸化物からなる群から選択されるナノスケール粒子が挙げられる。
- [0069] 必要に応じて添加するナノインプリント用組成物中のナノスケール粒子の体積分率（含有量）は、光硬化性樹脂組成物全体に対して、例えば0～50体積%、好ましくは0～30体積%、特に好ましくは0～20体積%である。
- [0070] ナノスケール粒子は、通常1～200nm程度、好ましくは2～50nm程度、特に好ましくは2～20nm程度の粒径を有する。
- [0071] たとえば国際公開第96/31572号から知られているものなどとしてのナノスケール無機粒子は、たとえばCaO、ZnO、CdO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物類；CdSおよびZnSなどの硫化物類；GaSe、CdSeまたはZnSeなどのセレン化物類；ZnTeまたはCdTeなどのテルル化物類；NaCl、KCl、BaCl<sub>2</sub>、AgCl、AgBr、AgI、CuCl、CuBr、CdI<sub>2</sub>またはPbI<sub>2</sub>などのハロゲン化物類；CeC<sub>2</sub>などの炭化物類；AlAs、GaAsまたはGeAsなどのヒ素化物類；InSbなどのアンチモン化物類；BN、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>またはTi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの窒化物類；GaP、InP、Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>またはCd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>などのリン化物類；Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>およびBaCO<sub>3</sub>などの炭酸塩類；カルボン酸塩類、たとえばCH<sub>3</sub>COONaおよびPb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>などの酢酸塩類；リン酸塩類；硫酸塩類；ケイ酸塩類；チタン酸塩類；ジルコン酸塩類；アルミン酸塩類；スズ酸塩類；鉛酸塩類、およびその組成が好ましくは低熱膨

張係数を有する通常のガラスの組成、たとえば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ の二成分、三成分または四成分の組合せに一致する、対応する混合酸化物類である。

[0072] これらのナノスケール粒子類は、従来の方法、たとえば国際公開第96/31572号に記載された文献による火炎加水分解、火炎熱分解およびプラズマ法で作製することができる。安定化されたコロイド状無機粒子のナノ分散ゾル類、たとえばBAYER社製のシリカゾル、Goldschmidt社製の $\text{SnO}_2$ ゾル類、MERCK社製の $\text{TiO}_2$ ゾル類、Nissan Chemicals社製の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ゾルまたはDEGUSSA社製のAerosil分散物類などが特に好ましい。

[0073] 好ましいナノインプリント用光硬化性樹脂組成物はさらに、下記式(8)



(式中、 $\text{R}^{43}$ は部分的にフッ素化またはペルフルオロ化された $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ -アルキルであり、 $\text{U}^1$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ -アルコキシ、メチル、エチル基または塩素である)

で表されるフルオロシラン(化合物8)を含む。

[0074] 部分的にフッ素化されたアルキルとは、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子により置き換えられたアルキル基を意味する。

好ましい基 $\text{R}^{43}$ は、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2$ および $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CH}_2)_3$ である。

[0075] 式(8)のフルオロシランの例で、市販されているものは、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシラン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ 、 $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ および $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ である。

[0076] 式(8)のフルオロシランは、ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物の

合計重量に対して例えば0～3重量%、好ましくは0.05～3重量%、さらに好ましくは0.1～2.5重量%、特に好ましくは0.2～2重量%の量で存在し得る。特に転写インプリントスタンプとしてガラススタンプまたはシリカガラススタンプが使用された場合は、フルオロシランが存在することが好ましい。

[0077] [支持体]

工程(1)において、樹脂組成物を塗布する支持体としては、たとえばガラス、シリカガラス、フィルム、プラスチックまたはシリコンウエハ等を用いることができる。これらの支持体は、表面に接着促進被膜が形成されていてもよい。前記接着促進被膜は、支持体に対して樹脂組成物の十分なぬれを確保する有機重合体で形成することができる。このような接着促進被膜を形成する有機重合体としては、例えばノボラック類、スチレン類、(ポリ)ヒドロキシスチレン類および/または(メタ)アクリレート類を含有する芳香族化合物含有重合体または共重合体等が挙げられる。接着促進被膜は、上記有機重合体を含む溶液をスピコーティングなどの公知の方法で支持体上に塗布することにより形成できる。

[0078] [溶媒(溶剤)]

ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物はそれ自体で、あるいは有機溶媒の溶液として付着させることができる。本発明において組成物に用いる有機溶媒は、組成物を希釈することによりペースト化し、容易に塗布工程を可能とし、次いで乾燥させて造膜し、接触露光を可能とするために用いられる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート

、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0079] 工程（1）において、ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物からなる被膜は、樹脂組成物を支持体上に、たとえばスピコーティング、スリットコーティング、スプレーコーティング、またはローラーコーティングなどの公知の方法で塗布することにより形成できる。被膜（塗布時の樹脂組成物）の粘度は、好ましくは $1\text{ mPa s} \sim 10\text{ Pa s}$ 、さらに好ましくは $5\text{ mPa s} \sim 5\text{ Pa s}$ 、特に好ましくは $5\text{ mPa s} \sim 1000\text{ mPa s}$ 程度である。上記方法（狭義のナノインプリント）で形成されるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物の被膜（転写前の被膜）の厚みは、例えば $50 \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $100 \sim 500\text{ nm}$ 程度である。

[0080] また、工程（1）において、ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物からなる被膜は、上記以外の方法として、金型上に樹脂組成物を流し込み、その上に支持体を重ね、最上面からプレスする方法で形成することも可能である。このような方法は、特に回折型集光フィルムの製造に用いられる場合がある。上記方法（広義のナノインプリント）で形成されるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物の被膜（転写前の被膜）の厚みは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ mm}$ 、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ 程度である。

[0081] [ナノスタンプ]

工程（1）に用いるナノスタンプは、表面に凹凸からなる転写パターンが形成されたナノインプリント用転写スタンプであって、透明テフロン（登録商標）樹脂、シリコーンゴム、シクロオレフィンポリマー樹脂類、ガラス、石英、シリカガラス、Ni—P等を素材とすることができる。なかでも、シリコーンゴムスタンプによれば、前記式（8）のフルオロシランを添加しな

い樹脂組成物を用いた場合にも、パターン転写後の樹脂離れが良好である点で有利である。また、本発明におけるナノスタンプとして、微細パターンが形成された金型を用いることも可能である。

[0082] 工程(1)におけるパターンの転写は、被膜上に置いたナノスタンプを、例えば5~100MPa、好ましくは10~100MPa、さらに好ましくは10MPaより高く100MPa以下の圧力下で、例えば0.1~300秒、好ましくは0.2~100秒、特に好ましくは0.5~30秒程度の持続時間、プレスする。パターン転写後の被膜(硬化前)の厚みは、例えば50~1000nm、好ましくは100~500nm程度である。また、回折型集光フィルムの製造に用いられる場合のパターン転写後の被膜(硬化前)の厚みは、例えば0.1 $\mu$ m~10mm、好ましくは1 $\mu$ m~1mm程度である。

[0083] 狭義のナノインプリントでの転写では、圧力が5MPaより小さいと、転写スタンプの有する微細パターンが十分に光硬化性樹脂組成物の塗膜に転写されず、構造化されていない残留層が多くなる。また、基板との密着性も十分に得られない。狭義のナノインプリントでの転写では、転写後の硬化物の層厚みが例えば50~1000nmで、数百nmの層厚みでの解像度、壁面傾斜および縦横比(高さ対解像度比)という高い要求に答えるため、5MPa以上の転写圧力が必要である。具体的には、転写圧力が5MPaより小さいと、パターンエッジの矩形が崩れやすくなり、基板上的パターン変形及び抜けが多くなる。圧力が100MPaより大きいと、転写スタンプを塗膜から剥離するのが困難となり、剥離の際にパターンが崩れやすくなる。

[0084] 広義のナノインプリントでの転写では、圧力が5MPaより小さいと、転写スタンプの有する微細パターンが十分に光硬化性樹脂組成物の塗膜に転写されず、基板との密着性も十分に得られない。転写圧力が5MPaより小さいと、回折型集光フィルムの山形状の頂角が44度未満となり、転写が不十分となる。また、基板上的パターン変形及び抜けが多くなる。圧力が100MPaより大きいと、転写スタンプを塗膜から剥離するのが困難となり、



剥離の際にパターンが崩れやすくなる。

[0085] 工程（１）において、硬化処理は、ナノスタンプが被膜上に静置させた状態で行っても良く、ナノスタンプを除去した後に行っても良い。好ましくは、工程（１）として、被膜にナノスタンプを、例えば5～100MPa、好ましくは10～100MPa、さらに好ましくは10MPaより高く100MPa以下の圧力下で、例えば0.1～300秒、好ましくは0.2～100秒、特に好ましくは0.5～30秒間プレスしてパターンを転写すると同時に、加熱又はUV照射を施して被膜を硬化させて微細構造物を得る工程が設けられる。

[0086] [工程（２）]

工程（２）の硬化処理は、加熱、UV照射等により行うことができる。UV照射を行う場合には、必要に応じて熱を併用することも可能である。たとえば、約80～150℃に約1～10分間の加熱後、約0.1秒～2分間のUV照射を行い、被膜材料を硬化させることができる。被膜を硬化させた後、ナノスタンプ（転写インプリントスタンプ）を取り除いて、インプリントされた微細構造物を得ることができる。

[0087] 硬化処理後の硬化被膜の厚みは、狭義のナノインプリントで形成された被膜では、例えば50～1000nm、好ましくは100～500nm程度であり、広義のナノインプリントで形成された被膜では、例えば0.1μm～10mm、好ましくは1μm～1mm程度である。

[0088] この微細構造物を走査電子顕微鏡を用いて調査すると、標的基板上にインプリントされた微細構造だけでなく、30nm未満の厚さを有する、被膜の構造化されていない残留層も残っていることが示される。次のマイクロエレクトロニクス中への使用では、急峻な壁面傾斜および高い縦横比（アスペクト比）を達成するために、残留層を取り除く必要が有る。

[0089] [工程（３）]

したがって、本発明の微細構造物の製造方法は、好ましくは、（３）硬化皮膜にエッチングを施す工程を含むことができる。上記微細構成物は、酸素

プラズマ又は $\text{CHF}_3/\text{O}_2$ ガス混合物によりエッチングすることができる。

- [0090] 上記工程(1)(2)により支持体が構造化される半導体材料について、例えば、エッチングした領域中の半導体材料をドーピングする工程及び／又はその半導体材料をエッチングする工程を含む製造方法は、微細構造化された半導体材料を製造する有効な手段となる。
- [0091] エッチングの後、レジストコーティングを、たとえば水酸化テトラメチルアンモニウムなどの従来の溶媒により除去することができる。
- [0092] カチオン硬化性モノマーは、(i)硬化収縮が小さい、(ii)酸素障害が無いという長所を有する反面、(i)反応速度が遅い、(ii)アルカリ等の影響が大きい等の短所がある。これに対し、ラジカル硬化性モノマーは、(i)貯蔵安定性が高く、(ii)重合速度が速い、(iii)水分等の影響が少ない、(iv)厚膜硬化が可能、(v)モノマーの種類が豊富である等の長所があるが、(i)硬化収縮が大きい、(ii)酸素障害がある、(iii)モノマー臭気・皮膚刺激性が大きい等の短所を有する。
- [0093] 本発明で使用される光硬化性樹脂化合物は、好ましくは、硬化膨張性を有するカチオン重合性化合物を含む。この化合物を多く含む光硬化性樹脂化合物では、特に、硬化収縮をコントロールでき、全く体積収縮の起こらない、理想的なナノインプリント用光硬化性樹脂組成物が得られるが、基板との密着性を向上させることが望まれる。本発明において、転写圧力が5 MPa以上100 MPa以下の範囲でパターン転写する微細構造物の製造方法を用いることにより、十分な基板との密着性が得られる。
- [0094] 本発明では、カチオン硬化性モノマー樹脂組成物からなる被膜を支持体上に形成し、転写圧力が5 MPa以上100 MPa以下の範囲でパターン転写する微細構造物の製造方法を用いることにより、パターン形状、パターン精度に優れた微細構造物が得られる。
- [0095] また、本発明において、ラジカル硬化性モノマー樹脂組成物からなる被膜を支持体上に形成し、転写圧力が5 MPa以上100 MPa以下の範囲でパターン転写する微細構造物の製造方法を用いることにより、パターン形状、

パターン精度に優れ、かつ、ラジカル硬化系の欠点である硬化収縮を抑制した、硬化収縮性も良好な微細構造物が得られる。

[0096] また、本発明において、カチオン硬化性モノマーとラジカル硬化性モノマーとを含む組成物からなる被膜を支持体上に形成し、転写圧力が5 MPa以上100 MPa以下の範囲でパターン転写する微細構造物の製造方法を用いることにより、パターン形状、パターン精度に優れ、かつ、ラジカル硬化系の欠点である硬化収縮を抑制した、硬化収縮性も良好な微細構造物が得られる。

[0097] カチオン硬化性モノマーとラジカル硬化性モノマーとを含むカチオン・ラジカル硬化併用系組成物は、硬化速度及び硬化収縮のバランスがとれた硬化系であり、本発明において、転写圧力が5 MPa以上100 MPa以下の範囲でパターン転写する微細構造物の製造方法を用いることにより、パターン形状、パターン精度に優れ、かつ、ラジカル硬化系の欠点である硬化収縮を抑制した、硬化収縮性も良好な微細構造物が得られる。

[0098] 本発明の微細構造物の製造方法によれば、転写圧力が5 MPa以上100 MPa以下の範囲でパターン転写することにより、膜を全面的に均一にすることができ、また、広い面積に及ぶ均一なパターン形成体を得ることができる。さらに、本発明の微細構造物の製造方法によれば、10  $\mu\text{m}$ よりも小さい膜厚、例えば0.01~1  $\mu\text{m}$ の厚さで、パターン変形やパターン抜けのほとんどない、パターン精度に優れた微細構造物が得られる。また、UV硬化後のナノスタンプの剥離によっても、パターン形状が崩れず、パターン変形やパターン抜けのほとんどない、パターン精度に優れた微細構造物が得られる。

[0099] また、本発明の微細構造物の製造方法によれば、5 MPa以上100 MPa以下の範囲の転写圧力でパターン転写することにより、10  $\mu\text{m}$ を超えるような厚膜、例えば50  $\mu\text{m}$ を超えるような厚膜を必要とする用途であるフラットスクリーン、ホログラム、導波路、精密機械部品およびセンサの微細構造化用レジストを得ることができる。

## 実施例

[0100] 以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。ただし本発明はこの実施例により限定されるものではない。

[0101] 合成例 1

ナノスケール粒子分散液 (E-1)

236. 1 g (1 モル) のアクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (GPTS) を、26 g (1.5 モル) の水と共に24時間還流した。形成されたメタノールを回転蒸発器により70°Cで取り除き、GPTS縮合物を得た。

345 g の酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ 、平均粒径20 nm、濃度約5重量%メチルエチルケトン分散液 北村化学産業社製) を攪拌しながら、上記GPTS縮合物に加え、ナノスケール粒子分散液 (E-1) を得た。

[0102] 実施例 1 ~ 16、比較例 1 ~ 3

1) 塗膜調製法

<Si 基材>

Si 基材として、ヘキサメチルジシラザンで前処理した25×25 mm角のシリコンウエハを用いた。

<ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物>

ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物は、表1に示す、カチオン硬化性モノマー (A)、ラジカル硬化性モノマー (B)、開始剤 (C)、増感剤 (D)、ナノスケール粒子 (E)、バインダー樹脂 (造膜助剤: F)、及び溶剤 (G) を使用して、公知の方法により、スピコートで調製した。表1中の各成分の具体的な化合物を以下に示す。

カチオン硬化性モノマー

A-1: 3,4-シクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキサンカルボキシレート/ダイセル化学工業社製 GEL2021P

A-2: 1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン n=1 /東亜合成社製OXT-121

A-3 : トリエチレングリコールジビニルエーテル/丸善石油化学社製

A-4 : 3, 3-ビス(ビニロキシメチル)オキセタン/ダイセル化学工業社  
開発品

A-5 : ビシクロヘキシルジエポキシサイド/ダイセル化学工業社製 CEL8000  
ラジカル硬化性モノマー

B-1 : アクリル酸ラクトン付加物/東亜合成社製 M5300

B-2 : トリメチロールプロパントリアクリレート/ダイセルサイテック社製

B-3 : テトラエチレングリコールジアクリレート/共栄社製

開始剤

G-1 : 4-メチルフェニル[4-(1-メチルエチル)フェニルヨウドニウムテトラ  
キス(ペンタフルオロフェニル)ボレート/ローデア製 PI2074

G-2 : 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン/チバジャパン社製  
Irgacure651

増感剤

D-1 : ジブトキシアントラセン/川崎化成 DBA

ナノスケール粒子

E-1 : 合成例1にて調整したナノ粒子分散液

造膜助剤(バインダー樹脂)

F-1 : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(ダイセル化学  
工業社製A400)と1-エチル-3-オキセタニルメチルメタクリレート(東  
亜合成社製)の共重合体

F-2 : 側鎖にラジカル重合性ビニル基を有するポリアクリル酸エステル/ダ  
イセル化学工業社製 サイクロマーP(ACA300)

溶剤

G-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/ダイセル化学  
工業社製 MMPGAC

[0103] <塗膜調製>

上記のシリコンウエハに、スピコーティング(3000回転、30秒)

により、上記のナノインプリント用組成物の塗膜を、それぞれ形成した。溶剤を使用したものについては、溶媒を除去するために、約95℃で5分間乾燥させた。乾燥後のdry塗膜の層厚は約500nmであった。

[0104] 2) 微細構造の標的基板上への転写およびインプリンティング

微細構造の標的基板上への転写およびインプリンティングは、インプリンティング装置（明昌機工社製NM-0403モデル）を用いて行った。このインプリンティング装置は、コンピュータで制御された試験器であり、装荷、緩和速度、加熱温度等をプログラムすることにより、規定された圧力を特定の時間維持することが可能である。また、付帯する高圧水銀燈により、UV放射線により光化学的に硬化が開始される。

[0105] <微細構造パターンの作製>

具体的には、ステージの上に上記方法で調整したナノインプリント用組成物をスピコートしたシリコンウエハを載せ、ついで微細パターンを有する石英製のモールドを載せた後、30秒かけて所定の圧力まで転写圧を高め、転写圧を維持したまま石英モールド側からUV照射を行い、組成物を硬化させた。実施例1～16、比較例1～3で用いた転写圧（プレス圧）を表1に示す。

[0106] その他の条件として、実施例1～16、比較例1～3で用いたプレス温度、プレス時間、及びUV露光量を表1に示す。実施例1～16、比較例1～3では、200nmのライン&スペースのパターンを転写した。インプリント後、ナノスタンプを剥離し、シリコンウエハ上にパターンが形成されたナノ構造物を得た。このパターンの残存膜を、酸素を用いてプラズマエッチングした後、 $\text{CHF}_3/\text{O}_2$ （25：10（体積比））でドライエッチングして、シリコンウエハ上に微細構造パターンを作製した。

[0107] <微細加工の評価>

実施例1～16、比較例1～3の微細構造パターンの形状と精度について、以下に示す方法で評価を行った。その結果を表1に示した。

[0108] （微細構造パターンの形状）

ドライエッチング後のシリコンウエハ上の微細構造パターンの形状を、走査顕微鏡を用いて観察し、パターンエッジの矩形の形状を下記の基準により評価した。

○：パターンエッジの矩形を保っていた。

△：パターンエッジの矩形がやや崩れていた。

×：パターンエッジの矩形が崩れていた。

[0109] (微細構造パターンの精度)

インプリント後、ナノスタンプを剥離して、シリコンウエハ上に形成されたパターンのうち1  $\mu\text{m}$ 角のパターンを、以下の基準で評価した。

◎：シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下であった。

○：シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが1から10箇所以下であった。

×：シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが10箇所より多かった。

[0110]

[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
硬化性樹脂組成物																				
カチオン硬化性モノマー	60	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	20		20	20	20	20	20	20	10	10				20	20	20	20	20	20	10
			20																	
										40										
ラジカル硬化性モノマー	40	40	40	40	40	40	40	40	20	20	40			40	40	40	40	40	20	20
									10	5		10	10							10
										5		30	30							
									20	20		60	60							20
開始剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1	1
									3	3		3	3							3
増感剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ナノ粒子																				
				20	20	20	20	20			10							20	20	
遮光剤																				
										20										20
溶剤	50	50	50	100	100	100	100	100	50	100		50	100	50	50	50	100	100	100	100
プレス圧	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	30.0	50.0	10.0	1.0	3.0	1.0	1.0
プレス温度	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
プレス時間	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
UV露光量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価結果																				
(1)パターン形状	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
(2)パターン精度	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×

なお、表 1 において、硬化性樹脂組成物の各成分量は、重量部で示す。



- [0111] 実施例 1～8, 11, 14～16では、カチオン硬化性組成物からなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、転写圧力が5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 及び100.0 MPaにてパターン転写して、パターンを形成、硬化し、微細構造物を得た。これらのカチオン硬化性組成物は、いずれも、硬化膨張性化合物（A-5：ビスクロヘキシルジエポキシサイド）を40重量部含むが、得られた微細構造物のパターン形状は、いずれもパターンエッジは矩形を保っていた。パターンの精度は、転写圧力10.0～100.0 MPaで形成した構造物では、シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下と優れており、転写圧力5.0 MPaで形成した構造物でも、シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが1から10箇所以下と良好であった。
- [0112] これに対し、比較例 1, 2では、上記と同様に、硬化膨張性化合物（A-5：ビスクロヘキシルジエポキシサイド）を40重量部含むカチオン硬化性モノマーからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用い、転写圧力1.0, 及び3.0 MPaにてパターン転写して、パターンを形成、硬化し、微細構造物を得たところ、得られたパターンの矩形はやや崩れており、シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが10箇所より多く、パターン形状、パターン精度ともに、劣っていた。
- [0113] 実施例 9～10では、カチオン硬化性モノマーとラジカル硬化性モノマーとからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、転写圧力10.0 MPaにてパターン転写して、パターンを形成、硬化し、微細構造物を得た。得られた微細構造物のパターン形状は、いずれもパターンエッジは矩形を保っており、パターンの精度も、シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下と優れていた。
- [0114] これに対し、比較例 3では、カチオン硬化性モノマーとラジカル硬化性モノマーからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、転写圧力1.0 MPaにてパターン転写して、パターンを形成、硬化し、微細構造物を得たが、得られたパターンの矩形はやや崩れており、シリコンウエハ上の

パターン変形及びパターン抜けが10箇所より多く、パターン形状、パターン精度ともに、劣っていた。

[0115] 実施例12～13では、ラジカル硬化性モノマーからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、転写圧力10.0及び20.0MPaにてパターン転写して、パターンを形成、硬化し、微細構造物を得た。得られた微細構造物のパターン形状は、いずれもパターンエッジは矩形を保っており、パターンの精度も、シリコンウエハ上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下と優れていた。

[0116] 実施例17～30および比較例4～6

#### <回折型集光フィルムの製造>

表2に記載されている種類及び量のカチオン硬化性モノマー(A)、ラジカル硬化性モノマー(B)、開始剤(C)、増感剤(D)、ナノスケール粒子(E)、バインダー樹脂(造膜助剤:F)、及び溶剤(G)を混合して、ナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を調製した。表2中、各成分は表1に記載のものと、以下を除き、同様である。

ラジカル硬化性モノマー

B-4:メタクリル酸メチル

造膜助剤

F-11:3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(ダイセル化学工業社製A400)と1-エチル-3-オキセタニルメチルメタクリレート(東亜合成社製)の共重合体

F-12:エポキシ化ポリブタジエン/ダイセル化学工業社製 EPL PB3600

F-13:側鎖にラジカル重合性ビニル基を有するポリアクリル酸エステル/ダイセル化学工業社製 サイクロマーP(ACA300)

[0117] ナノスタンプとして、回折型集光フィルム金型(材質Ni-P;山形形状のピッチ幅5 $\mu$ m、高さ5.7 $\mu$ m、頂角45度、格子パターンサイズ縦2cm、横1cm;東芝機械(株)製小型金型)を用いた。この回折型集光フィルム金型の上に上記の樹脂組成物の塗膜を形成した。ここで、溶剤を含む

樹脂組成物を用いたものについては、被膜形成後に、溶媒を除去するため、約95℃で5分間加熱する乾燥処理（プレバイク）を施した。こうして形成された塗膜上に、支持体フィルム（材質PET；東洋紡（株）製；商品名「A4300」、膜厚75μm）を重ね、更にその上から所定の圧力をかけ、ローラーを用いて平坦化した。

[0118] 上記で得られた金型／塗膜／支持体フィルム積層物に露光を行い、樹脂組成物を硬化させた。露光は、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機（株）製、型式USH-3502MA、照度16mW/cm<sup>2</sup>）を用い、積算露光量1J/cm<sup>2</sup>で行った。硬化終了後、金型から塗膜／支持体フィルム積層物を剥がし、回折型集光フィルムを作成した。実施例17～30および比較例4～6での回折型集光フィルム作成に用いたプレス圧、プレス温度、UV露光量を表2に示す。

[0119] 上記のようにして得られた実施例17～30および比較例4～6の回折型集光フィルムについて、後述の方法で、転写性（パターン形状）、パターン精度、及び屈折率を評価した。結果を表2に示す。

[0120] <評価方法>

（パターン形状）

パターン形状の転写性は、金属顕微鏡にて各回折型集光フィルムの山形形状の頂角を確認することで評価した。評価基準は以下のとおりである。

○・・・良好（頂角45度）

△・・・転写不十分（頂角40～44度）

×・・・転写不可

[0121] （パターン精度）

硬化終了後、金型から塗膜／支持体フィルム積層物を剥離し、支持体フィルム上に形成されたパターンのうち1μm角のパターンを以下の基準で評価した。

◎：支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下であった。

○：支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが1から10箇所以下であった。

×：支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが10箇所より多かった。

[0122] (屈折率)

実施例17～30および比較例4～6の光硬化性樹脂組成物について、UV硬化物を作成し、アッペの屈折率計を用いて各硬化物の屈折率を測定した。

[0123]

[表2]

表 2

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
<b>硬化性樹脂組成物</b>																			
カチオン硬化性モノマー	A-1	60	40	60	40	40	40	20	20	20		20	20	20		40	40	20	
	A-2		20	20	20							20				20	20	20	
	A-3					20													
	A-4						20	40	40	40	40			20	20				
	A-5	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		20	20	20	40	40	20	
ラジカル硬化性モノマー	B-1										10								
	B-2										30	10	10	10				10	
	B-3										60	30	30	30	20			30	
	B-4														20				
開始剤	C-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	
	C-2										3	3	3	3				3	
増感剤 ナノ粒子	D-1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
	E-1								10	10									
造膜助剤	F-11		20	20	20				10							20	20		
	F-12									10									
	F-13										20							20	
溶剤	G-1		20	20	20					20					20	20	20	20	
プレス圧	MPa	5.0	5.0	20.0	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.0	3.0	1.0	
プレス温度	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
UV露光量	J/cm <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
<b>評価結果</b>																			
(1)パターン形状		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	
(2)パターン精度		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	
(3)屈折率		1.54	1.53	1.53	1.53	1.54	1.54	1.54	1.6	1.6	1.51	1.53	1.52	1.52	1.56	1.53	1.53	1.53	

なお、表2において、硬化性樹脂組成物の各成分量は、重量部で示す。

- [0124] 表2から、実施例17～30のUV硬化物は、高い屈折率を示し、回折型集光フィルムとして有効である。
- [0125] 実施例17～25では、種々のカチオン硬化性組成物からなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、5.0, 10.0, 20.0, 及び100.0 MPaの圧力にて回折型集光フィルムを作成した。
- [0126] 得られた回折型集光フィルムの山形状の頂角は45度で、良好であった。パターン精度は、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下と優れており、転写圧力5.0 MPaで形成した構造物でも、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが1から10箇所以下と良好であった。
- [0127] これに対し、比較例4, 5では、カチオン硬化性モノマーからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、1.0, 及び3.0 MPaにての圧力にて回折型集光フィルムを作成したが、得られたフィルムの頂角は40～44度で転写不十分であり、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けは10箇所より多く、パターン形状、パターン精度ともに、劣っていた。
- [0128] 実施例27～29では、カチオン硬化性モノマーとラジカル硬化性モノマーとからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、10.0 MPaの圧力にて回折型集光フィルムを作成した。得られたフィルムの山形状の頂角は45度で、良好であり、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下と優れたパターンの精度が得られた。
- [0129] これに対し、比較例6では、カチオン硬化性モノマーとラジカル硬化性モノマーからなるナノインプリント用光硬化性樹脂組成物を用いて、1.0 MPaの圧力にて回折型集光フィルムを作成したが、得られたフィルムの頂角は40～44度で転写不十分であり、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが10箇所より多く、パターン形状、パターン精度ともに、劣っていた。
- [0130] 実施例26, 30では、ラジカル硬化性モノマーからなるナノインプリン

ト用光硬化性樹脂組成物を用いて、10.0 MPaの圧力にて回折型集光フィルムを作成した。得られたフィルムの山形形状の頂角は45度で、良好であり、支持体フィルム上のパターン変形及びパターン抜けが1箇所以下と優れたパターン精度が得られた。

### 産業上の利用可能性

[0131] 本発明の微細パターンの形成方法によれば、ラインエッジラフネスに優れ、より経済的な電子部品、光学部品等の微細構造物を高い精度で製造できるため、半導体材料、フラットスクリーン、ホログラム、回折型集光フィルム、導波路、メディア用構造体、精密機械部品又はセンサなどの精密機械部品等の分野で極めて有用である。

### 請求の範囲

- [1] (1) カチオン重合性化合物及び／又はラジカル重合性化合物を含む硬化性化合物を含有するナノインプリント用光硬化性樹脂組成物からなる被膜が支持体上に形成され、かつナノスタンプを用いた5～100MPaの圧力のプレスによりパターンが被膜に転写される工程、及び
- (2) パターンが転写された被膜を硬化させて微細構造物を得る工程を含む、該光硬化性樹脂組成物にナノインプリント加工を施して微細構造物を得る微細構造物の製造方法。
- [2] 請求項1記載の製造方法で得られる微細構造物。
- [3] 半導体材料、フラットスクリーン、光学部材、ホログラム、導波路、メディア用構造体、精密機械部品、およびセンサである、請求項2記載の微細構造物。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/000062

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B29C59/02*(2006.01)i, *G11B5/84*(2006.01)i, *G11B7/26*(2006.01)i, *H01L21/027*  
 (2006.01)i, *B29L9/00*(2006.01)n

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*B29C59/02*, *G11B5/84*, *G11B7/26*, *H01L21/027*, *B29L9/00*

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-108351 A (Toshiba Corp.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claim 4; Par. Nos. [0002], [0010] to [0026], [0038]; Figs. 3 to 7 & US 2005/0284320 A1	1-3
A	JP 2007-069462 A (TDK Corp.), 22 March, 2007 (22.03.07), Par. No. [0018] & US 2007/0059443 A1 & CN 1928994 A	1-3
A	WO 2006/112062 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims; page 17, lines 24 to 25 & CN 101151132 A	1-3

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

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

Date of the actual completion of the international search 22 January, 2009 (22.01.09)	Date of mailing of the international search report 03 February, 2009 (03.02.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C59/02(2006.01)i, G11B5/84(2006.01)i, G11B7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, B29L9/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C59/02, G11B5/84, G11B7/26, H01L21/027, B29L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-108351 A (株式会社東芝) 2005.04.21, 【請求項4】、段落【0002】、【0010】 - 【0026】、【0038】、【図3】 - 【図7】 & US 2005/0284320 A1	1-3
A	JP 2007-069462 A (TDK株式会社) 2007.03.22, 段落【0018】 & US 2007/0059443 A1 & CN 1928994 A	1-3
A	WO 2006/112062 A1 (日本ゼオン株式会社) 2006.10.26, 請求の範囲、第17頁第24行-25行 & CN 101151132 A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.01.2009

国際調査報告の発送日

03.02.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大村 博一

4F

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430