



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0031274
 (43) 공개일자 2009년03월25일

(51) Int. Cl.

G03F 7/028 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0091922

(22) 출원일자 2008년09월19일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00244984 2007년09월21일 일본(JP)

(71) 출원인

후지필름 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

후지타 아키노리

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오오나카자토 200 후지필름 가부시키키가이샤 나이

다카야나기 다카시

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오오나카자토 200 후지필름 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 광 나노 임프린트용 경화성 조성물 및 그것을 사용한 액정 표시 장치용 부재

(57) 요약

[과제] 가열 경화 후의 패턴 정밀도, 탄성 회복률, 투과율 및 기관 면내 불균일 중 어느 것에 대해서도 우수한 조성물을 제공한다.

[해결 수단] 실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체, 광중합 개시제 및 계면 활성제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.

특허청구의 범위

청구항 1

실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체, 광중합 개시제 및 계면 활성제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물로서, 상기 실세스퀴옥산 화합물이 적어도 1 종의 반응성기를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.

청구항 2

적어도 1 종의 반응성기를 갖는 실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체 및 광중합 개시제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물로서, 그 조성물의 점도가 3 ~ 18mPa·s 의 범위인 나노 임프린트용 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

추가로 산화 방지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

추가로 산화 방지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

조성물 중의 실세스퀴옥산 화합물의 함유량이 1 ~ 40 질량% 인 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

조성물 중의 실세스퀴옥산 화합물의 함유량이 1 ~ 40 질량% 인 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.

청구항 8

제 7 항에 기재된 경화물을 사용한 액정 표시 장치용 부재.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물을 광조사 및 가열을 복수회 실시함으로써 경화시키는 것을 포함하는 경화물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물을 광조사 및 가열을 복수회 실시함으로써 경화시키는 것을 포함하는 액정 표시 장치용 부재의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 나노 임프린트용 경화성 조성물, 경화물 및 그 제조 방법, 그리고 그 경화물을 사용한 액정 표시 장치용 부재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 나노 임프린트법은 광 디스크 제작에서는 잘 알려져 있는 엠보스 기술을 발전시켜, 요철의 패턴을 형성한 금형 원기 (일반적으로 몰드, 스탬퍼, 템플릿이라 불린다) 를 레지스트에 프레스하여 역학적으로 변형시켜 미세 패턴을 정밀하게 전사하는 기술이다. 몰드를 한번 제작하면, 나노 구조 등의 미세 구조를 간단하게 반복하여 성형할 수 있기 때문에 경제적이고 함께, 유해한 폐기·배출물이 적은 나노 가공 기술이기 때문에, 최근에 다양한 분야로의 응용이 기대되고 있다.

<3> 나노 임프린트법에는 피가공 재료로서 열가소성 수지를 사용하는 경우 (비특히 문헌 1) 와 나노 임프린트용 경화성 조성물을 사용하는 경우 (비특히 문헌 2) 의 2 가지 방법이 제안되어 있다. 열식 나노 임프린트의 경우, 유리 전이 온도 이상으로 가열한 고분자 수지에 몰드를 프레스하고, 냉각 후에 몰드를 이형함으로써 미세 구조를 기판 상의 수지에 전사하는 것이다. 다양한 수지 재료나 유리 재료에도 응용 가능하기 때문에, 여러 가지 방면으로의 응용이 기대되고 있다. 예를 들어, 특허 문헌 1, 특허 문헌 2 에는 열가소성 수지를 사용하여, 나노 패턴을 염가로 형성하는 나노 임프린트의 방법이 개시되어 있다.

<4> 한편, 투명 몰드를 통하여 광을 조사하여, 나노 임프린트용 경화성 조성물을 광경화시키는 광 나노 임프린트 방식에서는, 실온에서의 임프린트가 가능해진다. 최근에는, 이 양자의 장점을 조합한 나노 캐스팅법이나 3 차원 적층 구조를 제작하는 리버설 임프린트 방법 등의 새로운 전개도 보고되어 있다. 이와 같은 나노 임프린트법에 있어서는, 이하와 같은 응용이 고려되고 있다. 첫째는, 성형한 형상 그 자체가 기능을 갖고, 여러가지 나노 테크놀로지의 요소 부품, 혹은 구조 부재로서 응용할 수 있는 경우로서, 각종 마이크로·나노 광학 요소나 고밀도의 기록 매체, 광학 필름, 플랫 패널 디스플레이에 있어서의 구조 부재 등을 들 수 있다. 둘째는, 마이크로 구조와 나노 구조의 동시 일체 성형이나, 간단한 층간 위치 맞춤에 의해 적층 구조를 구축하고, μ -TAS 나 바이오 칩의 제작에 응용하고자 하는 것이다. 셋째는, 고정밀의 위치 맞춤과 고집적화에 의해, 종래의 리소그래피 대신에 고밀도 반도체 집적 회로의 제작이나, 액정 디스플레이의 트랜지스터로의 작성 등에 적용하고자 하는 것이다. 최근, 이들 응용에 관한 나노 임프린트법의 실용화에 대한 노력이 활발화되고 있다.

<5> 나노 임프린트법의 적용예로서, 먼저 고밀도 반도체 집적 회로 작성에 대한 응용예를 설명한다. 최근, 반도체 집적 회로는 미세화, 집적화가 진행되고 있으며, 그 미세 가공을 실현하기 위한 패턴 전사 기술로서 포토리소그래피 장치의 고정밀화가 진행되어 왔다. 그러나, 가공 방법이 노광의 광원의 파장에 근접하여, 리소그래피 기술도 한계에 근접해 왔다. 그 때문에, 추가적인 미세화, 고정밀화를 진행시키기 위하여, 리소그래피 기술 대신에 하전 입자선 장치의 일종인 전자선 묘화 장치가 사용되게 되었다. 전자선을 사용한 패턴 형성은 i 선, 엑시머 레이저 등의 광원을 사용한 패턴 형성에 있어서의 일괄 노광 방법과는 달리, 마스크 패턴을 묘화해 가는 방법을 취하기 때문에, 묘화하는 패턴이 많으면 많을수록 노광 (묘화) 시간이 걸려, 패턴 형성에 시간이 걸리는 것이 결점으로 되어 있다. 그 때문에, 256 메가, 1 기가, 4 기가로 집적도가 비약적으로 높아짐에 따라, 그만큼 패턴 형성 시간도 비약적으로 길어지게 되어, 스루풋이 현저히 떨어지는 것이 우려된다. 그래서, 전자빔 묘화 장치의 고속화를 위하여, 각종 형상의 마스크를 조합하고 이들에 일괄하여 전자빔을 조사하여 복잡한 형상의 전자빔을 형성하는 일괄 도형 조사법의 개발이 진행되고 있다. 그러나, 패턴의 미세화가 진행되는 한편, 전자선 묘화 장치를 대형화하지 않을 수 없는 것 외에, 마스크 위치를 보다 고정밀도로 제어하는 기구가 필요하게 되는 등 장치 비용이 높아진다는 결점이 생겼다.

<6> 이것에 대하여, 미세한 패턴 형성을 저비용으로 실시하기 위한 기술로서 제안된 나노 임프린트 리소그래피가 제안되었다. 예를 들어, 특허 문헌 1, 특허 문헌 3 에는 실리콘 웨이퍼를 스탬퍼로서 사용하여, 25 나노미터 이하의 미세 구조를 전사에 의해 형성하는 나노 임프린트 기술이 개시되어 있다.

<7> 또한, 특허 문헌 4 에는, 반도체 마이크로 리소그래피 분야에 적용되는 나노 임프린트를 사용한 콤포지트 조성물이 개시되어 있다. 한편, 미세 몰드 제작 기술이나 몰드의 내구성, 몰드의 제작 비용, 몰드의 수지로부터의 박리성, 임프린트 균일성이나 얼라이먼트 정밀도, 검사 기술 등 반도체 집적 회로 제작에 나노 임프린트 리소그래피를 적용하기 위한 검토가 활발화되기 시작하였다.

<8> 다음으로, 액정 디스플레이 (LCD) 나 플라즈마 디스플레이 (PDP) 등의 플랫 디스플레이에 대한 나노 임프린트 리소그래피의 응용예에 대하여 설명한다.

<9> LCD 기판이나 PDP 기판 대형화나 고정세화의 동향에 수반하여, 박막 트랜지스터 (TFT) 나 전극판의 제조시에 사

용하는 종래의 포토리소그래피법을 대신하는 염가의 리소그래피로서 광 나노 임프린트 리소그래피가 최근 주목 받고 있다. 그 때문에, 종래의 포토리소그래피법에서 사용되는 에칭 포토레지스트를 대신하는 광경화성 레지스트의 개발이 필요하게 되었다.

- <10> 또한, LCD 등의 구조 부재로서, 특허 문헌 5, 특허 문헌 6 에 기재되는 투명 보호막 재료, 혹은 특허 문헌 6 에 기재되는 스페이서 등에 대한 광 나노 임프린트 리소그래피의 응용도 검토되기 시작하고 있다. 이와 같은 구조 부재용의 레지스트는 상기 에칭 레지스트와는 달리, 최종적으로 디스플레이 안에 남기 때문에 영구 레지스트 혹은 영구막이라고 불린다.
- <11> 종래의 포토리소그래피를 적용한 영구막에 대하여 설명한다. 영구막은 상기 에칭 레지스트와 달리, 그대로 플랫 디스플레이 패널 등에 남겨지는 요소이다. 구체적으로 TFT 기관 상에 사용되는 영구막에 대하여 설명한다. 액정 패널의 경우에는, 유리 기관 상에 박막 트랜지스터를 형성하고, 이 위에 박막 트랜지스터를 보호하기 위하여 투명한 보호막의 층 (영구막) 을 형성한다. 또한, 액정을 전압 구동하기 위하여 투명 전극인 ITO (인듐·주석 산화물) 를 스퍼터링에 의해 형성한다. 상기 보호막에는 박막 트랜지스터와 ITO 를 전기적으로 접속할 수 있도록 ITO 스퍼터링 전에 콘택트 홀을 포토리소그래피에 의해 형성하고, 또한 내열성을 확보하기 위하여 포스트베이킹에 의해 경화시킨다. 재료로서는 포지티브 레지스트 등이 자주 사용된다.
- <12> 다음으로, 컬러 필터용 투명 영구막에 대하여 설명한다. 일반적으로 액정 디스플레이에 있어서는, 유리 기관 상에 산화크롬이나 카본 블랙 함유 레지스트를 사용한 블랙 매트릭스를 형성하고, 계속해서 R, G, B 의 컬러 필터층을 전면에 형성한다. 이 컬러 필터 상에 광경화성 수지 등을 도포하고, 전극 인출부 등을 포토리소그래피에 의해 제거, 또한 포스트베이킹에 의한 가열 처리에 의해 보호막 (영구막) 을 형성한다. 컬러 필터용 영구막은 컬러 필터층간의 단차를 저감하고, 또한 투명 전극인 ITO 의 스퍼터링 막 제조시의 고온 처리 내성의 향상을 가능하게 하고 있다.
- <13> 종래, 컬러 필터용 투명 영구막으로서, 실록산 폴리머, 실리콘 폴리이미드, 에폭시 수지, 아크릴 수지 등의 광경화성 수지나 열경화성 수지를 사용하여 투명 영구막을 형성하고 있었다 (특허 문헌 7, 특허 문헌 8).
- <14> 박막 트랜지스터 상 혹은 컬러 필터 상에 형성되는 영구막의 형성에 있어서는, 도포막의 균일성, 기관 밀착성, 적어도 200℃ 를 초과하는 가열 처리 후의 높은 광투과성, 평탄화 특성, 내용제성, 내찰상성 등의 특성이 요구된다.
- <15> 또한, 액정 디스플레이에 있어서의 셀 갭을 규정하는 스페이서도 영구막의 일종으로서, 종래의 포토리소그래피에 있어서는 수지, 광중합성 모노머 및 개시제로 이루어지는 광경화성 조성물이 일반적으로 널리 사용되었다 (특허 문헌 9). 스페이서는, 일반적으로는 컬러 필터 기관 상에, 컬러 필터 형성 후 혹은 상기 컬러 필터용 보호막 형성 후, 광경화성 조성물을 도포하고, 포토리소그래피에 의해 10 μ m ~ 20 μ m 정도 크기의 패턴을 형성하고, 추가로 포스트베이킹에 의해 가열 경화시켜 형성된다.
- <16> 스페이서에는 외부 압력에 대한 높은 기계적 특성, 경도, 현상성, 패턴 정밀도, 밀착성 등의 성능이 요구된다.
- <17> 그러나, 지금까지 나노 임프린트법에서 사용하는 투명 보호막, 혹은 스페이서 형성을 위한 광경화성 조성물의 바람직한 조성물은 일질 개시되어 있지 않았다.
- <18> 또한 도막 균일성에 관해서는, 기관의 대형화로 기관의 중앙부와 주변부에 관한 도포 막두께 균일성이나 고해상도화에 의한 치수 균일성, 막두께, 형상 등 여러가지 부분에서 요구가 엄격해져 있다. 종래, 소형 유리 기관을 사용한 액정 표시 소자 제조 분야에 있어서는, 레지스트 도포 방법으로서 중앙 적하 후 스핀하는 방법이 사용되고 있었다 (비특허 문헌 3). 중앙 적하 후 스핀하는 도포법에서는 양호한 도포 균일성이 얻어지지만, 예를 들어 가로 세로 1m 클래스의 대형 기관인 경우에는, 회전시 (스핀시) 에 떨어져 폐기되는 레지스트양이 상당히 많아지고, 또한 고속 회전에 의한 기관의 균열이나, 택트 타임의 확보 문제가 생긴다. 또한, 중앙 적하 후 스핀하는 방법에 있어서의 도포 성능은 스핀시의 회전 속도와 레지스트의 도포량에 의존하기 때문에, 더욱 대형화되는 제 5 세대 기관에 적용하고자 하면, 필요한 가속도를 얻을 수 있는 범용 모터가 없고, 그러한 모터를 특별 주문하면 부품 비용이 증대된다는 문제가 있었다. 또한, 기관 사이즈나 장치 사이즈가 대형화되어도, 예를 들어 도포 균일성 $\pm 3\%$, 택트 타임 60 ~ 70초/장 등 도포 공정에 있어서의 요구 성능은 거의 변함이 없기 때문에, 중앙 적하 후 스핀하는 방법에 의해서는 도포 균일성 이외의 요구에 대응하는 것이 어려워졌다. 이러한 현상으로부터, 제 4 세대 기관 이후, 특히 제 5 세대 기관 이후의 대형 기관에 적용 가능한 새로운 레지스트 도포 방법으로서, 토출 노즐식에 의한 레지스트 도포법이 제안되었다. 토출 노즐식에 의한 레지스트 도포법은 토출 노즐과 기관을 상대적으로 이동시킴으로써 기관의 도포면 전체면에 포토레지스

트 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들어 복수의 노즐 구멍이 열 형상으로 배열된 토출구나 슬릿 형상의 토출구를 갖고, 포토레지스트 조성물을 띠 형상으로 토출할 수 있는 토출 노즐을 사용하는 방법 등이 제안되어 있다. 또한, 토출 노즐식으로 기관의 도포면 전체면에 포토레지스트 조성물을 도포한 후, 그 기관을 스핀시켜 막두께를 조정하는 방법도 제안되어 있다. 따라서, 종래의 포토리소그래피에 의한 레지스트를 나노 임프린트 조성물 대신에 이들 액정 표시 소자 제조 분야에 적용하기 위해서는 기관에 대한 도포 균일성이 중요해진다.

<19> 반도체 집적 회로 제작이나 액정 디스플레이 제작에서 사용되는 포지티브형 포토레지스트나 컬러 필터 제작용 안료 분산 포토레지스트 등에서는 불소계 및/또는 실리콘계 계면 활성제를 첨가하여, 도포성, 구체적으로는 기관 상 도포시에 일어나는 찰흔이나 비늘 형상의 모양 (레지스트막의 건조 불균일) 등의 도포 불량 문제를 해결하는 것은 공지되어 있다 (특허 문헌 10 ~ 12). 또한, 콤팩트 디스크, 광자기 디스크 등의 보호막의 마모성이나 도포성을 개량하기 위하여, 무용제계 광경화성 조성물에 불소계 계면 활성제나 실리콘계 계면 활성제를 첨가하는 것이 개시되어 있다 (특허 문헌 12 ~ 15). 동일하게, 특허 문헌 16 에는 잉크젯용 조성물의 잉크 토출 안정성을 개량하기 위하여, 노니온계의 불소계 계면 활성제를 첨가하는 것이 알려져 있다. 또한, 특허 문헌 17 에는 솔, 붓, 바 코터 등으로 후막 도포한 페인팅 조성물을 홀로그램 가공용 몰드로 엠보스 가공할 때에, 중합성 불포화 2 중 결합 함유 계면 활성제를 1% 이상, 바람직하게는 3% 이상 첨가하여 경화막의 수평윤성을 개량하는 예가 개시되어 있다. 이와 같이, 포지티브형 포토레지스트, 컬러 필터 제작용 안료 분산 포토레지스트나 광자기 디스크 등의 보호막에 계면 활성제를 첨가하여 도포성을 개량하는 기술은 공지된 기술이다. 또한, 상기 잉크젯이나 페인팅 조성물의 예에서 보여지는 바와 같이, 무용제계 광경화성 수지에 계면 활성제를 첨가하고, 각각의 용도에서의 특성 개량을 위하여 계면 활성제를 첨가하는 기술도 공지되어 있다. 특허 문헌 18 에는, 반도체 집적 회로 작성용으로, 광 나노 임프린트법을 사용하는 에칭 레지스트로서 불소계 계면 활성제를 함유하는 광경화성 수지를 사용하는 예가 개시되어 있다.

<20> 그러나, 영구막에 사용하는 안료, 염료, 유기 용제를 필수 성분으로 하지 않는 광경화성 나노 임프린트 레지스트 조성물의 기관 도포성을 향상시키기 위한 방법은 지금까지 알려져 있지 않았다.

<21> 또한, 광 나노 임프린트에서는 몰드 오목부의 캐비티 내로의 조성물의 유동성을 양호하게 할 필요가 있고, 또한 몰드의 박리성을 양호하게 하고, 몰드와 레지스트간의 박리성을 양호하게 하고, 레지스트와 기관간의 밀착성을 양호하게 할 필요가 있다. 이 유동성, 박리성, 밀착성을 양립화하는 것은 곤란하였다.

<22> 광 나노 임프린트에 관한 종래 기술에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 광 나노 임프린트 리소그래피는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리, 필름이나 다른 재료, 예를 들어 세라믹 재료, 금속 또는, 폴리머 등의 기관 상에 액상의 나노 임프린트용 경화성 조성물을 적하하고, 대략 수십 nm ~ 수 μm 의 막두께로 도포하고, 대략 수십 nm ~ 수십 μm 의 패턴 사이즈의 미세한 요철을 갖는 몰드를 눌러 가압하고, 가압한 상태에서 광조사하여 조성물을 경화시킨 후, 도막으로부터 몰드를 이형시켜, 전자된 패턴을 얻는 방법이 일반적이다. 그 때문에, 광 나노 임프린트 리소그래피의 경우, 광조사를 실시하는 형편상, 기관 또는 몰드의 적어도 일방이 투명할 필요가 있다. 통상적으로는 몰드측으로부터 광조사하는 경우가 일반적이고, 몰드 재료에는 석영, 사파이어 등의 UV 광을 투과하는 무기 재료나 광투과성 수지 등이 많이 사용된다.

<23> 광 나노 임프린트법은 열 나노 임프린트법에 대하여, (1) 가열/냉각 프로세스가 불필요하여, 높은 스루풋이 전망되고, (2) 액상 조성물을 사용하기 때문에 저가압에서의 임프린트가 가능하고, (3) 열팽창에 의한 치수 변화가 없고, (4) 몰드가 투명하여 얼라이먼트가 용이하고, (5) 경화 후, 완강한 삼차원 가교체가 얻어지는 등의 주된 우위점을 들 수 있다. 특히 얼라이먼트 정밀도가 요구되는 반도체 미세 가공 용도나 플랫 패널 디스플레이 분야의 미세 가공 용도에는 적합하다.

<24> 또한, 광 나노 임프린트법의 다른 특징으로서는, 통상적인 광 리소그래피와 비교하여 해상도가 광원 파장에 의존하지 않기 때문에, 나노미터 오더의 미세 가공시에도 스테퍼나 전자선 묘화 장치 등의 고가의 장치를 필요로 하지 않는 것이 특징이다. 한편, 광 나노 임프린트법은 등배 몰드를 필요로 하고, 몰드와 수지가 접촉하기 때문에, 몰드의 내구성이나 비용에 대하여 우려되고 있다.

<25> 이와 같이, 열식 및/또는 광 나노 임프린트법을 적용하여 마이크로 미터, 혹은 나노미터 사이즈의 패턴을 대면적에 임프린트하려면, 가압 압력의 균일성이나 원반 (몰드) 의 평탄성이 요구될 뿐만 아니라, 전술한 몰드 오목부의 캐비티 내로의 조성물의 유동성이나 눌러 유출되는 조성물의 거동도 제어할 필요가 있다.

<26> 광 나노 임프린트 리소그래피에서 사용되는 몰드는 여러가지 재료, 예를 들어 금속, 반도체, 세라믹, SOG (Spin On Glass), 또는 일정한 플라스틱 등으로 제조 가능하다. 예를 들어, 특허 문헌 19 에 기재된 원하는 미세

구조를 갖는 유연한 폴리디메틸실록산의 몰드가 제안되어 있다. 이 몰드의 한 표면에 3 차원의 구조체를 형성하기 위하여, 구조체의 사이즈 및 그 분해능에 대한 사양에 따라, 여러가지 리소그래피 방법이 사용 가능하다. 전자빔 및 X 선의 리소그래피는 통상 300nm 미만의 구조체 치수에 사용된다. 다이렉트 레이저 노광 및 UV 리소그래피는 보다 큰 구조체에 사용된다.

- <27> 광 나노 임프린트법에 관해서는, 몰드와 나노 임프린트용 경화성 조성물의 박리성이 중요하여, 몰드나 몰드의 표면 처리, 구체적으로는 수소화실세스퀴옥산이나 불소화에틸렌프로필렌 공중합체 몰드를 사용하여 부착 문제를 해결하는 시도 등이 지금까지 이루어져 왔다.
- <28> 여기서, 광 나노 임프린트 리소그래피에 사용되는 광경화성 수지에 대하여 설명한다. 나노 임프린트에 적용되는 광경화성 수지는 반응 기구의 차이로부터 라디칼 중합 타입과 이온 중합 타입 또는 그들의 하이브리드 타입으로 크게 구별된다. 어느 조성물도 임프린트 가능하지만, 재료의 선택 범위가 넓은 라디칼 중합형이 일반적으로 사용되고 있다 (비특히 문헌 4). 라디칼 중합형은 라디칼 중합 가능한 비닐기나 (메트)아크릴기를 갖는 단량체 (모노머) 또는 올리고머와 광중합 개시제를 함유하는 조성물이 일반적으로 사용된다. 광조사하면, 광중합 개시제에 의해 발생한 라디칼이 비닐기를 공격하고 연쇄 중합이 진행되어, 폴리머를 형성한다. 2 관능 이상의 다관능기 모노머 또는 올리고머를 성분으로서 사용하면 가교 구조체가 얻어진다. 비특히 문헌 5 에는, 저점도의 UV 경화 가능한 단량체를 사용함으로써, 저압, 실온에서 임프린트가 가능한 조성물이 개시되어 있다.
- <29> 광 나노 임프린트 리소그래피에 사용되는 재료의 특성에 대하여 상세하게 설명한다. 재료의 요구 특성은 적용하는 용도에 따라 상이하지만, 프로세스 특성에 대한 요망은 용도에 상관없이 공통점이 있다. 예를 들어, 비특히 문헌 6 에 나타나 있는 주된 요구 항목은 도포성, 기관 밀착성, 저점도 (< 5mPa·s), 박리성, 저경화 수축률, 속경화성 등이다. 특히, 저압 임프린트, 잔막률 저감이 필요한 용도에서는 저점도 재료의 요구가 강한 것이 알려져 있다. 한편, 용도별로 요구 특성을 들면, 예를 들어 광학 부재에 대해서는, 굴절률, 광의 투과성 등, 에칭 레지스트에 대해서는 에칭 내성이나 잔류 막두께 저감 등이 있다. 이들 요구 특성을 어떻게 제어하여, 제 특성의 밸런스를 취할지가 재료 디자인의 열쇠가 된다. 적어도 프로세스 재료와 영구막에서는 요구 특성이 크게 상이하기 때문에 재료는 프로세스나 용도에 따라 개발할 필요가 있다. 이와 같은 광 나노 임프린트 리소그래피 용도에 적용하는 재료로서, 비특히 문헌 6 에는 약 60mPa·s (25℃) 의 점도를 갖는 광경화성 재료가 개시되어 있어 공지이다. 마찬가지로, 비특히 문헌 7 에는 모노메타아크릴레이트를 주성분으로 하는 점도가 14.4mPa·s 인 박리성을 향상시킨 함불소 감광성 수지가 개시되어 있다.
- <30> 이와 같이 광 나노 임프린트에서 사용되는 조성물에 관하여, 점도에 관한 요망의 기재는 있지만, 각 용도에 적합시키기 위한 재료의 설계 지침에 대한 보고에는 지금까지 없었다.
- <31> 지금까지 광 나노 임프린트 리소그래피에 적용된 광경화성 수지의 예를 설명한다. 특히 문헌 20, 특히 문헌 21 에는, 릴리프형 홀로그램이나 회절 격자 제작을 위한 이소시아네이트기를 갖는 중합체를 함유하는 광경화성 수지를 사용하여 엠보스 가공하는 예가 개시되어 있다. 또한, 특히 문헌 23 에는, 폴리머, 광중합 개시제, 점도 조정제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물이 개시되어 있다.
- <32> 특히 문헌 24 에는, 몰드와의 박리성을 양호하게 하기 위하여, 불소 함유 경화성 재료를 사용한 패턴 형성 방법이 개시되어 있다.
- <33> 비특히 문헌 8 에는, (1) 관능성 아크릴 모노머, (2) 관능성 아크릴 모노머, (3) 관능성 아크릴 모노머와 광중합 개시제를 조합한 광경화성 라디칼 중합성 조성물이나 광경화성 에폭시 화합물과 광 산발생제를 함유하는 광 카티온 중합성 조성물 등을 나노 임프린트 리소그래피에 적용하여, 열적 안정성이나 몰드 박리성을 조사한 예가 개시되어 있다.
- <34> 비특히 문헌 9 에는, 광경화성 수지와 몰드의 박리성, 경화 후의 막 수축성, 산소 존재하에서의 광중합 저해에 의한 저감도화 등의 문제를 개량하기 위한 연구로서 (1) 관능 아크릴 모노머, (2) 관능 아크릴 모노머, 실리콘 함유 1 관능 아크릴 모노머 및 광중합 개시제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물이 개시되어 있다.
- <35> 비특히 문헌 10 에는, 1 관능 아크릴 모노머와 실리콘 함유 1 관능 모노머와 광중합 개시제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물을 실리콘 기관 상에 형성하고, 표면 처리된 몰드를 사용하여, 광 나노 임프린트 리소그래피에 의해 몰드 후의 결함이 저감되는 것이 개시되어 있다.
- <36> 비특히 문헌 11 에는, 실리콘 모노머와 3 관능 아크릴 모노머와 광중합 개시제를 함유하는 나노 임프린트용 경

화성 조성물을 실리콘 기판 상에 형성하고, SiO₂ 몰드에 의해 고해상성, 도포의 균일성이 우수한 조성물이 개시되어 있다.

- <37> 비특허 문헌 12 에는, 특정 비닐에테르 화합물과 광 산발생제를 조합한 카티온 중합성 조성물에 의해 50nm 패턴 사이즈를 형성한 예가 개시되어 있다. 점성이 낮고 경화 속도가 빠른 것이 특징이지만, 템플릿 박리성이 과제라고 서술되어 있다.
- <38> 그런데, 비특허 문헌 8 ~ 12 에 나타나는 바와 같이, 관능기가 상이한 아크릴 모노머, 아크릴계 폴리머, 비닐 에테르 화합물을 광 나노 임프린트 리소그래피에 적용한 광경화성 수지가 여러가지 개시되어 있으나, 조성물로서의 바람직한 종류, 최적인 모노머종, 모노머의 조합, 모노머 혹은 레지스트의 최적의 점도, 바람직한 레지스트의 용액 물성, 레지스트의 도포성 개량 등의 재료의 설계에 관한 지침이 전혀 개시되어 있지 않다. 그 때문에, 광 나노 임프린트 리소그래피 용도에 조성물을 널리 적용하기 위한 바람직한 조성물을 알지 못하여, 결코 만족할 수 있는 광 나노 임프린트 레지스트 조성물은 지금까지 제안되어 있지 않은 실정이다.
- <39> 조성물이 기재되어 있는 비특허 문헌 11, 12 의 조성물에 있어서는, 저점도의 것도 있지만, 모두 광경화시켜 패턴을 형성하고, 계속해서 가열 처리된 경우의 경화막의 투과율이 낮고 (착색된다), 또한 경도도 불충분하여, 영구막으로서 실용에 견딜 수 있는 것이 아니다.
- <40> 비특허 문헌 13, 14 에는, 광 기능 가교재 물질로 처리한 실리카 졸, (메트)아크릴 모노머, 광중합 개시제의 혼합물로 이루어지는 무기·유기 하이브리드 재료가 제안되고, 광 나노 임프린트 리소그래피에 대한 응용이 보고되어 있다. 비특허 문헌 13, 14 에는, 임프린트 재료의 200nm 라인의 패턴 형성예나, 몰드제로서 600nm 의 선폭까지 패터닝 가능한 것이 보고되어 있다. 그런데, 몰드와의 박리성이나 경화막의 경도가 충분하지 않은 등의 문제점이 있어 반드시 만족할 수 있는 것은 아니었다.
- <41> 또한, 비특허 문헌 13, 14 의 조성물에 있어서도, 저점도인 것도 있지만, 모두 광경화시켜 패턴을 형성하고, 계속해서 가열 처리된 경우의 경화막의 투과율이 낮고, 즉 착색되고, 또한 경도도 불충분하다. 특히, 영구막으로서 실용에 견딜 수 있는 조성물은 알려져 있지 않다.
- <42> 또한, 특허 문헌 24 에는, 표면 처리된 콜로이드실리카, 특정 (메트)아크릴 모노머, 레벨링제, 광중합 개시제를 함유하는 하드 코트용 조성물이 개시되고, 막경도와 저경화 수축성을 양립시킨 광 디스크에 대한 응용이 보고되어 있지만, 이들 조성물에서는, 몰드와의 박리성이나 기판 도포성이 불충분하여, 광 나노 임프린트 리소그래피에 대한 응용이 곤란하였다. 또한, 광경화 후에 가열 처리한 경우의 투과율이 낮고, 즉 착색되고, 영구막으로서 사용에 견딜 수 없다.
- <43> 영구막으로서의 주요 기술 과제는 패턴 정밀도, 밀착성, 200℃ 를 초과하는 가열 처리 후의 투명성, 높은 기계적 특성 (외부 압력에 대한 강도), 내찰상성, 평탄화 특성, 내용제성, 가열 처리시의 아웃 가스 저감 등 많은 과제가 있다. 나노 임프린트용 경화성 조성물을 영구막으로서 적용하는 경우에는, 종래의 아크릴 수지 등을 사용한 레지스트와 마찬가지로,
 - <44> (1) 도포막의 균일성
 - <45> (2) 가열 처리 후의 투명성
 - <46> (3) 내찰상성
 - <47> 의 부여가 중요하다.
- <48> 또한, 액정 표시 장치용 부재 중에 사용되는 영구막 중에는, 상기 (1) ~ (3) 의 성능 이외에 기계적 특성의 하나로서 (4) 고탄성 회복률의 부여가 중요하다.
- <49> 동시에, 나노 임프린트용 경화성 조성물로서는, 상기 (1) ~ (4) 의 점에 추가하여, 하기 (5), (6) 의 관점을 고려할 필요가 있어, 조성물 설계의 기술적 난이도가 한층 높아진다.
- <50> (5) 몰드의 오목부에 대한 레지스트의 유동성을 확보하고, 무용제 혹은 소량의 용제 사용하에서의 저점도화가 필요하게 되는 것
- <51> (6) 광경화 후, 몰드와 용이하게 박리시켜, 몰드에 대한 부착이 생기지 않는 것
- <52> 검토한 결과, 폴리실록산을 조성물 중에 함유시킴으로써, (4) 고탄성 회복률이 얻어지는 조성물을 설계할 수 있게 되었다.

- <53> 폴리실록산을 함유하는 경화성 조성물로서는 나노 임프린트 용도에서는 비특허 문헌 15, 및 특허 문헌 25 에서 보고되어 있다. 단, 이들 문헌에서 보고되어 있는 조성물은 양자 모두 점도가 높아, 대형 기판을 사용하여 나노 임프린트 방법으로 구조체를 형성시키는 경우, 몰드의 오목부에 대한 레지스트의 유동성 저하에 의한 패턴 정밀도의 저하 외에, 기관 내 (중앙과 단) 에서의 두께 불균일이 문제가 되고, 이 문제에 관해서는 상기 비특허 문헌 15, 특허 문헌 25 에서는 개시되어 있지 않다.
- <54> 또한, 폴리실록산을 함유하는 경화성 조성물로서, 특허 문헌 26 에 있어서 스탬퍼 방식에 의한 광학 물품 작성 용 조성물이 보고되어 있다. 스탬퍼 방식에서는 일반적으로 스탬퍼 압압(押壓)은 높아, 점도가 높은 조성물을 사용해도 구조체 형성이 가능하지만, 광 나노 임프린트 용도에서는 패턴 정밀도가 저하되는 문제와 기관 면 내에서의 두께 불균일의 문제가 있다.
- <55> 나노 임프린트용의 나노 임프린트용 경화성 조성물에 대해서는 여러 가지의 재료가 개시되어 있지만, 지금까지 잉크젯용 조성물이나 광자기 디스크용 보호막의 용도에서 알려져 있는 조성물, 혹은 에칭 레지스트로서 사용되는 나노 임프린트용 경화성 조성물에 대해서는, 영구막에 사용되는 나노 임프린트용 경화성 조성물과 재료에 공통 부분은 있지만, 고온의 가열 처리, 기계적 강도의 관점 등에서 크게 상이하여, 잉크젯, 광자기 디스크용 보호막, 에칭 레지스트 용도에서 적용하는 광경화성 수지를 그대로 영구막용의 레지스트로서 적용하면, 투명성, 기계적 강도, 내용제성 등에서 좀처럼 실용성에 견딜 수 있는 것이 얻어지지 않는다.
- <56> [특허 문헌 1] 미국 특허 제5,772,905호
- <57> [특허 문헌 2] 미국 특허 제5,956,216호
- <58> [특허 문헌 3] 미국 특허 제5,259,926호
- <59> [특허 문헌 4] 일본 공표특허공보 2005-527110호
- <60> [특허 문헌 5] 일본 공개특허공보 2005-197699호
- <61> [특허 문헌 6] 일본 공개특허공보 2005-301289호
- <62> [특허 문헌 7] 일본 공개특허공보 2000-39713호
- <63> [특허 문헌 8] 일본 공개특허공보 평6-43643호
- <64> [특허 문헌 9] 일본 공개특허공보 2004-240241호
- <65> [특허 문헌 10] 일본 공개특허공보 평7-230165호
- <66> [특허 문헌 11] 일본 공개특허공보 2000-181055호
- <67> [특허 문헌 12] 일본 공개특허공보 2004-94241호
- <68> [특허 문헌 13] 일본 공개특허공보 평4-149280호
- <69> [특허 문헌 14] 일본 공개특허공보 평7-62043호
- <70> [특허 문헌 15] 일본 공개특허공보 2001-93192호
- <71> [특허 문헌 16] 일본 공개특허공보 2005-8759호
- <72> [특허 문헌 17] 일본 공개특허공보 2003-165930호
- <73> [특허 문헌 18] 일본 공개특허공보 2007-84625호
- <74> [특허 문헌 19] 국제 공개 W099/22849호 팜플렛
- <75> [특허 문헌 20] 일본 공개특허공보 2004-59820호
- <76> [특허 문헌 21] 일본 공개특허공보 2004-59822호
- <77> [특허 문헌 22] 미국 공개공보 2004/110856호
- <78> [특허 문헌 23] 일본 공개특허공보 2006-114882호
- <79> [특허 문헌 24] 일본 공개특허공보 2000-143924호

- <80> [특허 문헌 25] 일본 공개특허공보 2007-72374호
- <81> [특허 문헌 26] 일본 공개특허공보 2005-92099호
- <82> [비특허 문헌 1] S. Chou et al.: Appl. Phys. Lett. Vol.67, 3114 (1995)
- <83> [비특허 문헌 2] M. Colbun et al.: Proc. SPIE, Vol.3676, 379 (1999)
- <84> [비특허 문헌 3] Electronic Journal 121-123 No.8 (2002)
- <85> [비특허 문헌 4] F. Xu et al.: SPIE Microlithography Conference, 5374, 232 (2004)
- <86> [비특허 문헌 5] D. J. Resnick et al.: J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.21, No.6, 2624 (2003)
- <87> [비특허 문헌 6] 최신 레지스트 재료 핸드북, P1, 103 ~ 104 (2005년, 정보 기구 출판)
- <88> [비특허 문헌 7] CMC 출판 : 나노 임프린트의 개발과 응용 P159 ~ 160 (2006)
- <89> [비특허 문헌 8] N. Sakai et al.: J. Photopolymer Sci. Technol. Vol.18, No.4, 531 (2005)
- <90> [비특허 문헌 9] M. Stewart et al.: MRS Buletin, Vol.30, No.12, 947 (2005)
- <91> [비특허 문헌 10] T. Beiley et al.: J. Vac. Sci. Technol. B18 (6), 3572 (2000)
- <92> [비특허 문헌 11] B. Vratzov et al.: J. Vac. Sci. Technol. B21 (6), 2760 (2003)
- <93> [비특허 문헌 12] E. K. Kim et al.: J. Vac. Sci. Technol, B22 (1), 131 (2004)
- <94> [비특허 문헌 13] Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., Vol.6151, No.Pt2, 61512F (2006)
- <95> [비특허 문헌 14] 과학과 공업, Vol.80, No.7, 322 (2006)
- <96> [비특허 문헌 15] Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 5751 (2005), p99

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <97> 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로서, 신규한 광경화성이 우수한 나노 임프린트용 경화성 조성물, 특히 플랫 패널 디스플레이 등의 투명 보호막, 스페이서 등의 영구막에 바람직한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 가열 경화 후의 패턴 정밀도, 탄성 회복률, 투과율, 기관 면내 불균일이 우수한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <98> 상기 과제하에, 본원 발명자들이 예의 검토를 실시한 결과, 하기 수단에 의해 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내었다.
- <99> (1) 실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체, 광중합 개시제 및 계면 활성제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물로서, 상기 실세스퀴옥산 화합물이 적어도 1 종의 반응성기를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 경화성 조성물.
- <100> (2) 적어도 1 종의 반응성기를 갖는 실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체 및 광중합 개시제를 함유하는 나노 임프린트용 경화성 조성물로서, 그 조성물의 점도가 3 ~ 18mPa·s 의 범위인 나노 임프린트용 경화성 조성물.
- <101> (3) 추가로 산화 방지제를 함유하는 것을 특징으로 하는, (1) 또는 (2) 에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물.
- <102> (4) 조성물 중의 실세스퀴옥산 화합물의 함유량이 1 ~ 40 질량% 인 것을 특징으로 하는, (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물.
- <103> (5) (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.
- <104> (6) (5) 에 기재된 경화물을 사용한 액정 표시 장치용 부재.
- <105> (7) (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물을 광조사 및 가열을 복수회 실시함으로

써 경화시키는 것을 포함하는 경화물의 제조 방법.

<106> (8) (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 나노 임프린트용 경화성 조성물을 광조사 및 가열을 복수회 실시함으로써 경화시키는 것을 포함하는 액정 표시 장치용 부재의 제조 방법.

효 과

<107> 본 발명에 의해 패턴 정밀도, 단성 회복률, 투과율 및 기관 면내 불균일이 우수한 경화물이 얻어졌다. 이들은 액정 표시 장치용 부재로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<108> 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본원 명세서에 있어서 「 ~ 」 는 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다.

<109> 이하에 있어서 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴을 나타내고, (메트)아크릴로일은 아크릴로일 및 메타크릴로일을 나타낸다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 단량체와 모노머는 동일하다. 본 발명에 있어서의 단량체는 올리고머, 폴리머와 구별하여, 질량 평균 분자량이 1,000 이하인 화합물을 말한다. 본 명세서 중에 있어서, 관능기는 중합에 관여하는 기를 말한다.

<110> 또한, 본 발명에서 말하는 나노 임프린트란, 대략 수 μm 에서 수십 nm 사이즈의 패턴 전사를 말하며, 나노 오더의 것에 한정되는 것은 아니다.

<111> 본 발명의 나노 임프린트용 경화성 조성물 (이하, 간단히 「본 발명의 조성물」 이라고 하는 경우가 있다) 은 광나노 임프린트 리소그래피에 널리 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 조성물은 이하와 같은 특징을 갖는 것으로 할 수 있다.

<112> (1) 실온에서의 용액 유동성이 우수하기 때문에, 몰드 오목부의 캐비티 내에 그 조성물이 흘러들어가기 쉽고, 대기가 들어가기 어렵기 때문에 버블 결함을 일으키지 않고, 몰드 볼록부, 오목부 중 어느 것에 있어서도 광경화 후에 잔사가 남기 어렵다.

<113> (2) 경화 후의 경화막은 기계적 성질이 우수하고, 도막과 기관의 밀착성이 우수하고, 도막과 몰드의 박리성이 우수하기 때문에, 몰드를 벗길 때에 패턴 붕괴나 도막 표면에 실끌림이 생겨 표면 거칠음을 일으키지 않기 때문에 양호한 패턴을 형성할 수 있다.

<114> (3) 도포 균일성이 우수하기 때문에, 대형 기관에 대한 도포·미세 가공 분야 등에 적합하다.

<115> (4) 광투과성, 잔막성, 내찰상성 등의 기계 특성, 내용제성이 높기 때문에, 각종 영구막으로서 바람직하게 사용할 수 있는, 등의 특징을 갖는 것으로 할 수 있다.

<116> 본 발명의 조성물은 지금까지 전개가 어려웠던 반도체 집적 회로나 액정 표시 장치용 부재 (특히, 액정 디스플레이의 박막 트랜지스터, 액정 컬러 필터의 보호막, 스페이서, 그 밖의 액정 표시 장치용 부재의 미세 가공 용도 등) 에 바람직하게 적용할 수 있고, 그 밖의 용도, 예를 들어 플라즈마 디스플레이 패널용 격벽체, 플랫폼 크린, 마이크로 전기 기계 시스템 (MEMS), 센서 소자, 광 디스크, 고밀도 메모리 디스크 등의 자기 기록 매체, 회절 격자나 릴리프 홀로그램 등의 광학 부품, 나노 디바이스, 광학 디바이스, 광학 필름이나 편광 소자, 유기 트랜지스터, 컬러 필터, 오버 코트층, 기둥재, 액정 배향용 리브재, 마이크로 렌즈 어레이, 번역 분석 칩, DNA 분리 칩, 마이크로 리액터, 나노 바이오 디바이스, 광 도파로, 광학 필터, 포토닉 액정 등의 제작에도 폭넓게 적용할 수 있게 된다.

<117> 본 발명은 실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체, 광중합 개시제 및 계면 활성제를 함유하는 조성물 또는 실세스퀴옥산 화합물, 중합성 단량체 및 광중합 개시제를 함유하고, 그 점도가 3 ~ 18mPa·s 인 조성물이다.

<118> (본 발명의 조성물의 점도)

<119> 본 발명의 조성물의 점도에 대하여 설명한다. 본 발명에 있어서의 점도는 특별히 말하지 않는 이상 25℃ 에 있어서의 점도를 말한다. 본 발명의 조성물은 25℃ 에 있어서의 점도가 통상 3 ~ 18mPa·s 이며, 바람직하게는 5 ~ 15mPa·s 이고, 보다 바람직하게는 7 ~ 12mPa·s 이다. 본 발명의 조성물의 점도를 3mPa·s 이상으로 함으로써, 기관 도포 적성의 문제나 막의 기계적 강도의 저하가 생기기 어려운 경향이 있다. 구체적인

으로는, 점도를 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이상으로 함으로써, 조성물의 도포시에 면상 불균일을 발생시키거나, 도포시에 기관으로부터 조성물이 흘러나오거나 하는 것을 억제할 수 있는 경향이 있어 바람직하다. 한편, 본 발명의 조성물의 점도를 $18\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하로 함으로써, 미세한 요철 패턴을 갖는 몰드를 조성물에 밀착시킨 경우에도, 몰드의 오목부의 캐비티 내로도 조성물이 흘러들어가고, 대기가 들어가기 어려워지기 때문에, 버블 결함을 일으키기 어려워져, 몰드 불룩부에 있어서 광경화 후에 잔사가 남기 어려워져 바람직하다.

<120> (실세스퀴옥산 화합물)

<121> 본 발명의 조성물은 실세스퀴옥산 화합물을 함유한다. 실세스퀴옥산 화합물이란, 폴리실록산 화합물의 일종으로서, 규소 원자가 3 개의 산소 원자와 결합하고 있는 T 단위를 함유하는 폴리실록산 화합물이다.

<122> 본 발명에서 사용하는 실세스퀴옥산 화합물로서는, 중량 평균 분자량은 바람직하게는 500 ~ 30000 이고, 보다 바람직하게는 700 ~ 10000 이다. 중량 평균 분자량을 500 이상으로 함으로써, 경화막의 기계 특성이 향상되는 경향이 있고, 30000 이하로 함으로써, 점도를 $18\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하로 억제하기 쉬워져, 패턴 정밀도가 향상되는 경향이 있다.

<123> 본 발명에서 사용하는 실세스퀴옥산 화합물은 점도 및 분자량을 조정하는 목적으로, T 단위 이외의 원료가 되는 모노클로로실란, 디클로로실란, 모노알콕시실란, 디알콕시실란을 원료로서 사용할 수 있다. T 단위의 원료가 되는 트리알콕시실란 혹은 트리할로실란의 함유량은 50 질량% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이다.

<124> 실세스퀴옥산 화합물은, 예를 들어 트리알콕시실란이나 트리할로실란을 가수분해·축합함으로써 용이하게 합성할 수 있다. 그 때, 바구니형 구조, 사다리형 구조, 랜덤 구조가 생성된다. 본 발명에 사용하는 실세스퀴옥산 화합물로서는 어느 구조의 것도 사용할 수 있지만, 바구니형 구조를 갖는 실세스퀴옥산 화합물이 바람직하다. 바구니형 구조의 것을 채용함으로써 저점도화할 수 있고, 경화막의 기계 특성이 향상된다는 이점이 있다.

<125> 본 발명에 사용하는 실세스퀴옥산 화합물은 반응성기를 갖는다. 반응성기를 가짐으로써, 조성물 중의 가교 구조와 결합하여, 경화막의 기계 특성을 향상시킬 수 있다. 반응성기로서는, 라디칼 중합 및 카티온 중합에 활성인 중합성기 외에, 할로젠 치환 알킬, 이소시아네이트기, 및 메르캅토기 등 열에 의해 반응하는 기를 들 수 있지만, 바람직하게는 라디칼 중합 및 카티온 중합에 활성인 중합성 관능기를 들 수 있다. 여기서, 실세스퀴옥산 화합물이 갖는 반응성기로서는, 예를 들어 (메트)아크릴로일기, 비닐기, 비닐에테르기, 옥세타닐기, 옥시란기를 들 수 있고, (메트)아크릴로일기, 비닐기 및 비닐에테르기가 바람직하고, (메트)아크릴로일기 및 비닐기가 보다 바람직하다.

<126> 또한, 이들 반응성기는 복수 이상의 조합으로 사용해도 된다. 본 발명에 사용하는 실세스퀴옥산 화합물의 점도, 분자량 및 본 발명의 경화막의 물성을 조정하는 목적으로, 반응성기를 갖지 않는 트리알콕시실란 및 트리할로실란을 조합하여 사용해도 된다.

<127> 본 발명에 사용하는 실세스퀴옥산 화합물의 T 단위의 합성 원료인 트리알콕시실란의 구체예를 든다. 반응성기를 갖는 트리알콕시실란으로서, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란을 들 수 있고, 특히 반응성기를 갖는 트리알콕시실란으로서, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-(에틸옥세타닐메틸옥시)프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란을 들 수 있다.

<128> 반응성기를 갖지 않는 트리알콕시실란으로서, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-데실트리메톡시실란을 들 수 있다. 또한, 트리할로실란의 구체예로서는, 알릴트리클로로실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리클로로실란, 3-글리시독시프로필트리클로로실란, 비닐트리클로로실란, 3-(에틸옥세타닐메틸옥시)프로필트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란 을 들 수 있다.

<129> 실세스퀴옥산 화합물의 합성 방법은, 예를 들어 일본 고무협회지 제 80 권 제 8 호 47 페이지 (2007년), 유기 규소 폴리머의 합성과 응용 CMC 출판 1989년, 유기 규소 폴리머의 최신 기술 CMC 출판 1996년에 기재된 방법을 이용할 수 있다.

<130> 또한, 시판 중인 폴리실록산으로서의 Hybrid Plastics 사의 상품명 POSS 에 기재된 여러 가지의 바구니형 실세스퀴옥산 유도체, 알드리치사 실세스퀴옥산 관련 시약 카탈로그에 기재된 상품명 POSS 의 실세스퀴옥산 유도체

등을 들 수 있다.

- <131> 본 발명에서는, 실세스퀴옥산 화합물을 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상 함유하고 있어도 된다. 또한, 본 발명의 조성물 중, 실세스퀴옥산 화합물은 1 ~ 40 질량%의 비율로 함유하고 있는 것이 바람직하고, 1 ~ 20 질량%의 비율로 함유하고 있는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 조성물 점도와 경화막의 기계 특성을 양립할 수 있다.
- <132> (중합성 단량체)
- <133> 본 발명에서 사용되는 중합성 단량체의 주된 기능으로서는, 조성물의 점도 조정이나, 경화막의 기계 특성을 목적으로 적절히 선택된다. 조성물의 점도 조정의 관점으로부터는, 실세스퀴옥산 화합물은 점도가 높기 때문에 저점도의 중합성 단량체의 사용이 필수가 된다. 패턴 정밀도를 향상시키기 위해서는 조성물의 점도가 통상 18mPa·s 이하인 것이 필요하고, 그 목적에서는 가능한 한 저점도의 중합성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 중합성 단량체의 점도는 분자량, 분자간 상호 작용 등과 관련이 있어, 저점도에는 저분자량, 저분자간 상호 작용이 필요하다.
- <134> 본 발명에서 사용하는 중합성 단량체 중 조성물의 점도 조정의 관점으로부터는, 10mPa·s 이하의 점도를 갖는 화합물이 바람직하고, 중량 평균 분자량은 500 이하의 것이 바람직하다.
- <135> 또한, 경화막의 기계 특성 부여의 관점으로부터는, 2 관능 이상의 다관능 단량체의 사용이 바람직하다. 그러한 다관능 단량체는 필연적으로 분자량이 커지기 때문에 점도가 높고, 조성물의 고점도화에 의해 패턴 정밀도가 저하되는 문제가 있다.
- <136> 그래서, 중합성 단량체는 점도 조정용의 저점도 모노머와 경화막의 기계 특성 부여를 위한 다관능 모노머 및 본 발명의 실세스퀴옥산 화합물의 조합에 의해 종합적으로 선택된다.
- <137> 본 발명의 조성물에서는, 중합성 단량체는 조성물의 50 ~ 99 질량%의 범위에서 함유하는 것이 바람직하고, 60 ~ 95 질량%의 범위에서 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- <138> 본 발명에 있어서의 중합성 단량체로서, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 1 개 갖는 중합성 불포화 단량체 (1 관능의 중합성 불포화 단량체)를 들 수 있다. 구체적으로는, 2-아크릴로일옥시에틸프탈레이트, 2-아크릴로일옥시시2-히드록시에틸프탈레이트, 2-아크릴로일옥시에틸헥사히드프로프탈레이트, 2-아크릴로일옥시프로필프탈레이트, 2-에틸-2-부틸프로판디올아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 아크릴산 다이머, 벤질(메트)아크릴레이트, 부탄디올모노(메트)아크릴레이트, 부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 (이하 「EO」라고 한다) 크레졸(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시화페닐(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 이소아밀(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 네오헨틸글리콜벤조에이트(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 파라쿠밀페녹시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에피클로로히드린 (이하 「ECH」라고 한다) 변성 페녹시아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, EO 변성 숙신산(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 트리브로모페닐(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리브로모페닐(메트)아크릴레이트, 트리도데실(메트)아크릴레이트, p-이소프로페닐페놀, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐카르바졸, 에틸옥세타닐메틸아크릴레이트가 예시된다.
- <139> 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 2 개 갖는 2 관능 중합성 불포화 단량체의 예로서는, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(메트)아크릴레이트, 디메틸올디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴 화이소시아누레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트

트, EO 변성 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 아릴옥시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, EO 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, PO 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, EO 변성 비스페놀 F 디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 헥사히드로프탈산디아크릴레이트, 히드록시피발산네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, EO 변성 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 (이하 「PO」라고 한다) 변성 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산에스테르네오펜틸글리콜, 스테아르산 변성 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 프탈산디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜-테트라메틸렌글리콜)디(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌글리콜-테트라메틸렌글리콜)디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(디)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 실리콘디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올(디)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리글리세롤디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디비닐에틸렌우레아, 디비닐프로필렌우레아, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트가 예시된다.

<140> 이들 중에서 특히, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 히드록시피발산네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트 등이 본 발명에 바람직하게 사용된다.

<141> 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 3 개 이상 갖는 다관능 중합성 불포화 단량체의 예로서는, ECH 변성 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 인산트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨히드록시펜타(메트)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨에폭시테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<142> 이들 중에서 특히, EO 변성 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨에폭시테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 등이 본 발명에 바람직하게 사용된다.

<143> 본 발명의 조성물에서는, 가교 밀도를 더욱 높이는 목적에서, 상기 다관능의 다른 중합성 단량체보다 더욱 분자량이 큰 다관능 올리고머나 폴리머를 본 발명의 목적을 달성하는 범위에서 배합할 수 있다. 광 라디칼 중합성을 갖는 다관능 올리고머로서는 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리우레탄아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트, 폴리에폭시아크릴레이트 등의 각종 아크릴레이트 올리고머를 들 수 있다.

<144> 본 발명에서 사용하는 중합성 단량체로서 옥시란 고리를 갖는 화합물도 채용할 수 있다. 옥시란 고리를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 다염기산의 폴리글리시딜에스테르류, 다가 알코올의 폴리글리시딜에테르류, 폴리옥시알킬렌글리콜의 폴리글리시딜에테르류, 방향족 폴리올의 폴리글리시딜에테르류, 방향족 폴리올의 폴리글리시딜에테르류의 수소 첨가 화합물류, 우레탄폴리에폭시 화합물 및 에폭시화폴리부타디엔류 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 그 1 종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 그 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<145> 바람직하게 사용할 수 있는 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 브롬화비스페놀 A 디글리시딜에테르, 브롬화비스페놀 F 디글리시딜에테르, 브롬화비스페놀 S 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린 등의 지방족 다가(多價) 알코올에 1 종 또는 2 종 이상의 알킬렌옥사이드를 부가함으로써 얻어지는 폴리에테르폴리올의 폴리글리시딜에테르류; 지방

족 긴사슬 이염기산의 디글리시딜에테르류; 지방족 고급 알코올의 모노글리시딜에테르류; 페놀, 크레졸, 부틸페놀 또는 이들에 알킬렌옥사이드를 추가하여 얻어지는 폴리에테르알코올의 모노글리시딜에테르류; 고급 지방산의 글리시딜에스테르류 등을 예시할 수 있다.

- <146> 이들 성분 중, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수첨 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르가 바람직하다.
- <147> 글리시딜기 함유 화합물로서 바람직하게 사용할 수 있는 시판품으로서, UVR-6216 (유니온 카바이드사 제조), 글리시돌, AOEX24, 사이크로마 A200, (이상, 다이셀 화학공업(주) 제조), 에피코트 828, 에피코트 812, 에피코트 1031, 에피코트 872, 에피코트 CT508 (이상, 유카 쉘(주) 제조), KRM-2400, KRM-2410, KRM-2408, KRM-2490, KRM-2720, KRM-2750 (이상, 아사히 전화공업(주) 제조) 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 단독으로, 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <148> 또한, 이들 옥시란 고리를 갖는 화합물은 그 제법은 불문하지만, 예를 들어 마루젠 KK 출판, 제 4 판 실험 화학 강좌 20 유기 합성 II, 213 ~, 평성 4 년, 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, 요시무라, 집착, 29 권 12 호, 32, 1985, 요시무라, 집착, 30 권 5 호, 42, 1986, 요시무라, 집착, 30 권 7 호, 42, 1986, 일본 공개특허공보 평11-100378호, 일본 특허 제2906245호, 일본 특허 제2926262 호 등의 문헌을 참고로 하여 합성할 수 있다.
- <149> 본 발명에서 사용하는 다른 중합성 단량체로서 비닐에테르 화합물을 병용해도 된다.
- <150> 비닐에테르 화합물은 적절히 선택하면 되고, 예를 들어 2-에틸헥실비닐에테르, 부탄디올-1,4-디비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 1,2-프로판디올디비닐에테르, 1,3-프로판디올디비닐에테르, 1,3-부탄디올디비닐에테르, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 테트라메틸렌글리콜디비닐에테르, 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 트리메틸올에탄트리비닐에테르, 헥산디올디비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜디비닐에테르, 펜타에리트리톨디비닐에테르, 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 소르비톨테트라비닐에테르, 소르비톨펜타비닐에테르, 에틸렌글리콜디에틸렌비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸렌비닐에테르, 에틸렌글리콜디프로필렌비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸렌비닐에테르, 트리메틸올프로판트리에틸렌비닐에테르, 트리메틸올프로판디에틸렌비닐에테르, 펜타에리트리톨디에틸렌비닐에테르, 펜타에리트리톨트리에틸렌비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라에틸렌비닐에테르, 1,1,1-트리스[4-(2-비닐옥시에톡시)페닐]에탄, 비스페놀 A 디비닐옥시에틸에테르 등을 들 수 있다.
- <151> 이들 비닐에테르 화합물은, 예를 들어 Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal. 179 (4237), 321 (1988) 에 기재되어 있는 방법, 즉 다가 알코올 혹은 다가 페놀과 아세틸렌의 반응, 또는 다가 알코올 혹은 다가 페놀과 할로겐화알킬비닐에테르의 반응에 의해 합성할 수 있고, 이들은 1 종 단독 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- <152> 또한, 본 발명에서 사용하는 중합성 단량체로서 스티렌 유도체도 채용할 수 있다. 스티렌 유도체로서는, 예를 들어 p-메톡시스티렌, p-메톡시-β-메틸스티렌, p-히드록시스티렌 등을 들 수 있다.
- <153> 그 외, 본 발명의 1 관능 중합체와 병용할 수 있는 스티렌 유도체로서는, 예를 들어 스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, β-메틸스티렌, p-메틸-β-메틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메톡시-β-메틸스티렌, p-히드록시스티렌 등을 들 수 있고, 비닐나프탈렌 유도체로서는, 예를 들어 1-비닐나프탈렌, α-메틸-1-비닐나프탈렌, β-메틸-1-비닐나프탈렌, 4-메틸-1-비닐나프탈렌, 4-메톡시-1-비닐나프탈렌 등을 들 수 있다.
- <154> 또한, 몰드와의 박리성이나 도포성을 향상시키는 목적으로, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 펜타플루오로에틸(메트)아크릴레이트, (퍼플루오로부틸)에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로부틸-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, (퍼플루오로헥실)에틸(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트 등의 불소 원자를 갖는 화합물도 병용할 수 있다.
- <155> 본 발명에서 사용하는 중합성 단량체로서 프로페닐에테르 및 부테닐에테르를 배합할 수 있다. 예를 들어 1-도데실-1-프로페닐에테르, 1-도데실-1-부테닐에테르, 1-부테녹시메틸-2-노르보르넨, 1-4-디(1-부테녹시)부탄,

1,10-디(1-부테녹시)데칸, 1,4-디(1-부테녹시메틸)시클로헥산, 디에틸렌글리콜디(1-부테닐)에테르, 1,2,3-트리(1-부테녹시)프로판, 프로페닐에테르프로필렌카보네이트 등이 바람직하게 적용할 수 있다.

<156> 다음으로, 본 발명에 있어서의 단량체 및 다른 중합성 단량체 (이하, 이들을 아울러 「중합성 불포화 단량체」라고 하는 경우가 있다) 의 바람직한 블렌드 형태에 대하여 설명한다. 본 발명의 조성물은 실세스퀴옥산 화합물, 다른 중합성 단량체를 함유하고 있다.

<157> 1 관능의 중합성 불포화 단량체는, 통상 반응성 희석제로서 사용되고, 본 발명의 조성물의 점도를 낮추는 데 유효하고, 통상 전체 중합성 불포화 단량체의 10 질량% 이상 첨가된다. 바람직하게는 20 ~ 80 질량%, 보다 바람직하게는 25 ~ 70 질량%, 특히 바람직하게는 30 ~ 60 질량% 의 범위에서 첨가된다.

<158> 상기 1 관능의 중합성 불포화 단량체는 반응성 희석제로서 보다 양호하기 때문에 전체 중합성 불포화 단량체의 10 질량% 이상 첨가되는 것이 바람직하다.

<159> 불포화 결합 함유기를 2 개 갖는 단량체 (2 관능 중합성 불포화 단량체) 는 전체 중합성 불포화 단량체의 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하, 특히 바람직하게는 70 질량% 이하의 범위에서 첨가된다. 1 관능 및 2 관능 중합성 불포화 단량체의 비율은 전체 중합성 불포화 단량체의 바람직하게는 1 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 3 ~ 95 질량%, 특히 바람직하게는 5 ~ 90 질량% 의 범위에서 첨가된다. 불포화 결합 함유기를 3 개 이상 갖는 다관능 중합성 불포화 단량체의 비율은 전체 중합성 불포화 단량체의 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 특히 바람직하게는 60 질량% 이하의 범위에서 첨가된다. 중합성 불포화 결합 함유기를 3 개 이상 갖는 중합성 불포화 단량체의 비율을 80 질량% 이하로 함으로써, 조성물의 점도를 낮출 수 있기 때문에 바람직하다.

<160> 본 발명의 조성물은 표면 장력이 18 ~ 30mN/m 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 20 ~ 28mN/m 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써 표면 평활성을 향상시킨다는 효과가 얻어진다.

<161> 또한, 본 발명의 조성물은 조제시에 있어서의 수분량이 바람직하게는 2.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1.5 질량%, 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 이하이다. 조제시에 있어서의 수분량을 2.0 질량% 이하로 함으로써, 본 발명의 조성물의 보존성을 보다 안정적으로 할 수 있다.

<162> 또한, 본 발명의 조성물은 유기 용제의 함유량이 전체 조성물 중 3 질량% 이하인 것이 바람직하다. 즉 본 발명의 조성물은 바람직하게는 상기와 같은 1 관능 및 또는 2 관능의 다른 단량체를 반응성 희석제로서 함유하기 때문에, 본 발명의 조성물의 성분을 용해시키기 위한 유기 용제는 반드시 함유할 필요는 없다. 또한, 유기 용제를 함유하지 않으면, 용제의 휘발을 목적으로 한 베이킹 공정이 불필요해지기 때문에, 프로세스 간략화에 유효해지는 등의 장점이 크다. 따라서, 본 발명의 조성물에서는, 유기 용제의 함유량은 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하이며, 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다. 이와 같이, 본 발명의 조성물은 반드시 유기 용제를 함유하는 것은 아니지만, 반응성 희석제에서는, 용해되지 않는 화합물 등을, 본 발명의 조성물로서 용해시키는 경우나 점도를 미세 조정할 때 등 임의로 첨가해도 된다. 본 발명의 조성물에 바람직하게 사용할 수 있는 유기 용제의 종류로서는, 나노 임프린트용 경화성 조성물이나 포토레지스트에서 일반적으로 사용되고 있는 용제로서, 본 발명에서 사용하는 화합물을 용해 및 균일 분산시키는 것이면 되고, 또한 이들 성분과 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

<163> 상기 유기 용제로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류; 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류; 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-2-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산에스테르류 등의 에스테르류 등을 들 수 있다.

<164> 또한, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론,

카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디에틸, 말레산디에틸, γ -부티로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 페닐셀로솔브아세테이트 등의 고비등점 용제를 첨가할 수도 있다. 이들은 1 종을 단독 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 상관없다.

<165> 이들 중에서도, 메톡시프로필렌글리콜아세테이트, 2-히드록시프로판산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산에틸, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤, 2-헥타논 등이 특히 바람직하다.

<166> 광중합 개시제

<167> 본 발명의 조성물에는 광중합 개시제가 함유된다. 본 발명에 사용되는 광중합 개시제는 전체 조성물 중, 예를 들어 0.1 ~ 15 질량% 함유하고, 바람직하게는 0.2 ~ 12 질량% 이며, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 10 질량% 이다. 2 종류 이상의 광중합 개시제를 사용하는 경우에는 그 합계량이 상기 범위가 된다.

<168> 광중합 개시제의 비율을 0.1 질량% 이상으로 함으로써, 감도 (속경화성), 해상성, 라인 에지 러프니스성, 도막 강도가 향상되는 경향이 있어 바람직하다. 한편, 광중합 개시제의 비율을 15 질량% 이하로 함으로써, 광투과성, 착색성, 취급성 등이 향상되는 경향이 있어 바람직하다. 지금까지, 염료 및/또는 안료를 함유하는 잉크젯용 조성물이나 액정 디스플레이 컬러 필터용 조성물에 있어서는, 바람직한 광중합 개시제 및/또는 광 산발생제의 첨가량이 여러 가지 검토되어 왔지만, 나노 임프린트용 등의 나노 임프린트용 경화성 조성물에 대한 바람직한 광중합 개시제 및/또는 광 산발생제의 첨가량에 대해서는 보고되어 있지 않다. 즉, 염료 및/또는 안료를 함유하는 계에서는 이들이 라디칼 트랩제로서 작용하는 경우가 있어 광중합성, 감도에 영향을 미친다. 그 점을 고려하여, 이들의 용도에서는, 광중합 개시제의 첨가량이 최적화된다. 한편, 본 발명의 조성물에서는, 염료 및/또는 안료는 필수 성분이 아니고, 광중합 개시제의 최적 범위가 잉크젯용 조성물이나 액정 디스플레이 컬러 필터용 조성물 등의 분야의 것과는 상이한 경우가 있다.

<169> 본 발명에서 사용하는 광중합 개시제는, 사용하는 광원의 파장에 대하여 활성을 갖는 것이 배합되어, 적절한 활성종을 발생시키는 것을 사용한다.

<170> 본 발명에서 사용되는 라디칼 광중합 개시제는, 예를 들어 시판되고 있는 개시제를 사용할 수 있다. 이들의 예로서는 Ciba 사로부터 입수 가능한 Irgacure (등록 상표) 2959 (1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, Irgacure (등록 상표) 184 (1-히드록시시클로헥실페닐케톤), Irgacure (등록 상표) 500 (1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조페논), Irgacure (등록 상표) 651 (2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온), Irgacure (등록 상표) 369 (2-벤질-2-디메틸 아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1), Irgacure (등록 상표) 907 (2-메틸-1-[4-메틸티오페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, Irgacure (등록 상표) 819 (비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, Irgacure (등록 상표) 1800 (비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤), Irgacure (등록 상표) 1800 (비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-온), Irgacure (등록 상표) OXE01 (1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(0-벤조일옥심), Darocur (등록 상표) 1173 (2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-온), Darocur (등록 상표) 1116, 1398, 1174 및 1020, CGI242 (에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), BASF 사로부터 입수 가능한 Lucirin TPO (2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드), Lucirin TPO-L (2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀옥사이드), ESACUR 일본 시이벨헤그나사로부터 입수 가능한 ESACURE 1001M (1-[4-벤조일페닐술폰닐]페닐]-2-메틸-2-(4-메틸페닐술폰닐)프로판-1-온, N-1414 아사히 전회사로부터 입수 가능한 아데카 옵토마 (등록 상표) N-1414 (카르바졸·페논계), 아데카 옵토마 (등록 상표) N-1717 (아크리딘계), 아데카 옵토마 (등록 상표) N-1606 (트리아진계), 산와 케미컬 제조의 TFE-트리아진(2-[2-(푸란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 산와 케미컬 제조의 TME-트리아진(2-[2-(5-메틸푸란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 산와 케미컬 제조의 MP-트리아진(2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 미도리 화학 제조 TAZ-113 (2-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 미도리 화학 제조 TAZ-108 (2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 벤조페논, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논, 메틸-2-벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰이드, 4-페닐벤조페논, 에틸미힐러케톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 티옥산톤 암모늄염, 벤조인, 4,4'-디메톡시벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤질디메틸케탈, 1,1,1-트리클로로아세트페논, 디에톡시아세트페논 및 디벤조스베론, o-벤조일벤조산에틸, 2-벤조일나프탈렌, 4-벤조일비페닐, 4-벤조일디페닐에테르, 1,4-벤조일벤젠, 벤질, 10-부틸-2-클로로아크리돈, [4-(메틸페닐티오)페닐]페닐메탄, 2-에틸안트라퀴논, 2,2-비스(2-클로로페닐)4,5,4',5'-테트라

키스(3,4,5-트리메톡시페닐)1,2'-비이미다졸, 2,2-비스(o-클로로페닐)4,5,4',5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 트리스(4-디메틸아미노페닐)메탄, 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸벤조에이트, 부톡시 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트 등을 들 수 있다.

<171> 또한 본 발명의 조성물에는 광중합 개시제 외에 광 증감제를 추가하여 UV 영역의 파장을 조정할 수도 있다. 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 전형적인 증감제로서는, 크리벨로 [J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci, 62, 1 (1984)] 에 개시되어 있는 것을 들 수 있고, 구체적으로는 피렌, 페틸렌, 아크리딘 오렌지, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 벤조플라빈, N-비닐카르바졸, 9,10-디부톡시안트라센, 안트라퀴논, 쿠마린, 케토쿠마린, 페난트렌, 캄퍼퀴논, 페노티아진 유도체 등을 들 수 있다.

<172> 계면 활성제

<173> 본 발명의 조성물에는 통상 계면 활성제를 함유한다. 본 발명에 사용되는 계면 활성제는 전체 조성물 중, 예를 들어 0.001 ~ 5 질량% 함유하고, 바람직하게는 0.002 ~ 4 질량% 이며, 더욱 바람직하게는, 0.005 ~ 3 질량% 이다. 2 종류 이상의 계면 활성제를 사용하는 경우에는 그 합계량이 상기 범위가 된다. 계면 활성제가 조성물 중 0.001 미만에서는, 도포의 균일성의 효과가 불충분하고, 한편 5 질량% 를 초과하면 몰드 전사 특성을 악화시키기 때문에 바람직하지 않다.

<174> 계면 활성제는 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 및 불소·실리콘계 계면 활성제 중 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하고, 불소계 계면 활성제와 실리콘계 계면 활성제의 양방, 또는 불소·실리콘계 계면 활성제를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 불소·실리콘계 계면 활성제를 함유하는 것이 가장 바람직하다.

<175> 여기서, 불소·실리콘계 계면 활성제란, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제의 양방의 요건을 겸비하는 것을 말한다.

<176> 이와 같은 계면 활성제를 사용함으로써, 본 발명의 조성물을 반도체 소자 제조용의 실리콘 웨이퍼나, 액정 소자 제조용의 유리 각기판, 크롬막, 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 탄탈막, 탄탈 합금막, 질화 규소막, 아모르퍼스 실리콘막, 산화 주석을 도포한 산화인듐 (ITO) 막이나 산화주석막 등의 각종 막이 형성되는 등 기판 상의 도포 시에 일어나는 찰흔이나 비늘 형상의 모양 (레지스트막의 건조 불균일) 등의 도포 불량에의 문제를 해결하는 목적, 및 몰드 오목부의 캐비티내로의 조성물의 유동성을 양호하게 하고, 몰드와 레지스트 사이의 박리성을 양호하게 하고, 레지스트와 기판간의 밀착성을 양호하게 하고, 조성물의 점도를 낮추는 것 등이 가능해진다. 특히, 본 발명의 조성물에 있어서, 상기 계면 활성제를 첨가함으로써, 도포 균일성을 대폭 개량할 수 있어, 스핀 코터나 슬릿 스캔 코터를 사용한 도포에 있어서 기판 사이즈에 상관없이 양호한 도포 적성이 얻어진다.

<177> 본 발명에서 사용하는 비이온성 불소계 계면 활성제의 예로서는, 상품명 플로라드 FC-430, FC-431 (스미토모 3M 사 제조), 상품명 사프론 「S-382」 (아사히가라스사 제조), EFTOP 「EF-122A, 122B, 122C, EF-121, EF-126, EF-127, MF-100」 (토켄 프로덕츠사 제조), 상품명 PF-636, PF-6320, PF-656, PF-6520 (모두 OMNOVA 사), 상품명 후타젠트 FT250, FT251, DFX18 (모두 (주)네오스사 제조), 상품명 유니다인 DS-401, DS-403, DS-451 (모두 다이킨 공업(주) 사 제조), 상품명 메가파크 171, 172, 173, 178K, 178A, (모두 다이닛폰 잉크화학공업사 제조) 를 들 수 있고, 비이온성 규소계 계면 활성제의 예로서는, 상품명 SI-10 시리즈 (타케모토 유지사 제조), 메가파크 페인트 31 (다이닛폰 잉크 화학공업사 제조), KP-341 (신에츠 화학공업사 제조) 을 들 수 있다.

<178> 본 발명에서 사용하는 불소·실리콘계 계면 활성제의 예로서는, 상품명 X-70-090, X-70-091, X-70-092, X-70-093, (모두 신에츠 화학공업사 제조), 상품명 메가파크 R-08, XRB-4 (모두 다이닛폰 잉크 화학공업사 제조) 를 들 수 있다.

<179> 산화 방지제

<180> 또한, 본 발명의 조성물에는 공지된 산화 방지제를 함유하는 것이 바람직하다. 산화 방지제를 함유함으로써 투명성을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 사용되는 산화 방지제는 전체 조성물 중, 예를 들어 0.01 ~ 10 질량% 함유하고, 바람직하게는 0.2 ~ 5 질량% 이다. 2 종류 이상의 산화 방지제를 사용하는 경우에는 그 합계량이 상기 범위가 된다.

<181> 산화 방지제는 열이나 광조사에 의한 퇴색 및 오존, 활성 산소, NO_x, SO_x (X 는 정수) 등의 각종 산화성 가스에 의한 퇴색을 억제하는 것이다. 특히 본 발명에서는, 산화 방지제를 첨가함으로써 경화막의 착색을 방지할 수 있거나, 또는 분해에 의한 막두께 감소를 저감할 수 있다는 이점이 있다. 이와 같은 산화 방지제로서는 히드라지드류, 힌더드 아민계 산화 방지제, 함질소 복소화 메르캅토계 화합물, 티오에테르계 산화 방지제, 힌더

드 페놀계 산화 방지제, 아스코르브산류, 황산아연, 티오시안산염류, 티오우레아 유도체, 당류, 아질산염, 아황산염, 티오황산염, 히드록실아민 유도체 등을 들 수 있다. 이 중에서는, 특히 힌더드 페놀계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제가 경화막의 착색, 막두께 감소의 관점에서 바람직하다.

- <182> 산화 방지제의 시판품으로서, Irganox1010, 1035, 1076, 1222 (이상, 치바가이기(주) 제조), Antigene P, 3C, FR, 스미라이자 S, 스미라이자 GA80 (스미토모 화학공업 제조), 아데카스타브 A070, A080, A0503 ((주)ADEKA 제조) 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 되고 혼합하여 사용해도 된다.
- <183> 그 밖의 성분
- <184> 본 발명의 조성물에는 상기 성분 외에 필요에 따라 이형제, 실란 커플링제, 중합 금지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 노화 방지제, 가스제, 밀착 촉진제, 열중합 개시제, 착색제, 엘라스토머 입자, 광산 증식제, 광염기 발생제, 염기성 화합물, 유동 조정제, 소포제, 분산제 등을 첨가해도 된다.
- <185> 박리성을 더욱 향상시킬 목적으로, 본 발명의 조성물에는 이형제를 임의로 배합할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 조성물의 층에 가압한 몰드를 수지층의 면 거침이나 판 박리를 일으키지 않고 깨끗하게 박리할 수 있도록 하는 목적에서 첨가된다. 이형제로서는 종래 공지된 이형제, 예를 들어 실리콘계 이형제, 폴리에틸렌 왁스, 아미드 왁스, 테플론 파우더 (테플론은 등록 상표) 등의 고흡착 왁스, 불소계, 인산에스테르계 화합물 등이 모두 사용 가능하다. 또한, 이들 이형제를 몰드에 부착시켜 둘 수도 있다.
- <186> 실리콘계 이형제는, 본 발명에서 사용되는 상기 광경화성 수지와 조합하였을 때에 몰드로부터의 박리성이 특히 양호하고, 판 박리 현상이 일어나기 어려워진다. 실리콘계 이형제는 오르가노폴리실록산 구조를 기본 구조로 하는 이형제로서, 예를 들어 미변성 또는 변성 실리콘 오일, 트리메틸실록시규산을 함유하는 폴리실록산, 실리콘계 아크릴 수지 등이 해당하며, 일반적으로 하드 코트용 조성물에서 사용되고 있는 실리콘계 레벨링제의 적용도 가능하다.
- <187> 변성 실리콘 오일은 폴리실록산의 측사슬 및/또는 말단을 변성시킨 것으로서, 반응성 실리콘 오일과 비반응성 실리콘 오일로 구분된다. 반응성 실리콘 오일로서는, 아미노 변성, 에폭시 변성, 카르복실 변성, 카르비놀 변성, 메타크릴 변성, 메르캅토 변성, 페놀 변성, 편말단 반응성, 이중 관능기 변성 등을 들 수 있다. 비반응성 실리콘 오일로서는, 폴리에테르 변성, 메틸스티릴 변성, 알킬 변성, 고급 지방 에스테르 변성, 친수성 특수 변성, 고급 알콕시 변성, 고급 지방산 변성, 불소 변성 등을 들 수 있다.
- <188> 하나의 폴리실록산 분자에 상기한 바와 같은 변성 방법 중 2 가지 이상을 실시할 수도 있다.
- <189> 변성 실리콘 오일은 조성물 성분과의 적당한 상용성이 있는 것이 바람직하다. 특히, 조성물 중에 필요에 따라 배합되는 다른 도막 형성 성분에 대하여 반응성이 있는 반응성 실리콘 오일을 사용하는 경우에는, 본 발명의 조성물을 경화시킨 경화막 중에 화학 결합에 의해 고정되므로, 당해 경화막의 밀착성 저해, 오염, 열화 등의 문제가 일어나기 어렵다. 특히, 증착 공정에서의 증착층과의 밀착성 향상에는 유효하다. 또한, (메트)아크릴로일 변성 실리콘, 비닐 변성 실리콘 등의 광경화성을 갖는 관능기로 변성된 실리콘의 경우에는, 본 발명의 조성물과 가교하기 때문에 경화 후의 특성이 우수하다.
- <190> 트리메틸실록시규산을 함유하는 폴리실록산은 표면에 블리드 아웃되기 쉬워 박리성이 우수하며, 표면에 블리드 아웃되어도 밀착성이 우수하고, 금속 증착이나 오버 코트층과의 밀착성도 우수한 점에서 바람직하다.
- <191> 상기 이형제는 1 종류만 혹은 2 종류 이상을 조합하여 첨가할 수 있다.
- <192> 이형제를 본 발명의 조성물에 첨가하는 경우, 조성물 전체량 중에 0.001 ~ 10 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 5 질량%의 범위에서 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 이형제의 비율이 상기 범위 미만에서는, 몰드와 나노 임프린트용 경화성 조성물층의 박리성 향상 효과가 불충분해지기 쉽다. 한편, 이형제의 비율이 상기 범위를 초과하면 조성물의 도공시의 뭉침에 의한 도막면의 먼거침의 문제가 생기거나, 제품에 있어서 기재 자체 및 근접하는 층, 예를 들어 증착층의 밀착성을 저해하거나, 전사시에 피막 파괴 등 (막강도가 지나치게 약해진다) 을 일으키는 등의 점에서 바람직하지 않다.
- <193> 이형제의 비율을 0.01 질량% 이상으로 함으로써, 몰드와 나노 임프린트용 경화성 조성물층의 박리성 향상이 충분해진다. 한편, 이형제의 비율이 상기 범위가 10 질량% 이내이면, 조성물의 도공시의 뭉침에 의한 도막면의 먼거침의 문제가 생기기 어렵고, 제품에 있어서 기재 자체 및 근접하는 층, 예를 들어 증착층의 밀착성을 저해하기 어렵고, 전사시에 피막 파괴 등 (막강도가 지나치게 약해진다) 을 일으키기 어려운 등의 점에서 바

람직하다.

- <194> 본 발명의 조성물에는, 미세 요철 패턴을 갖는 표면 구조의 내열성, 강도, 혹은 금속 증착층과의 밀착성을 높이기 위하여, 유기 금속 커플링제를 배합해도 된다. 또한, 유기 금속 커플링제는 열 경화 반응을 촉진시키는 효과도 갖기 때문에 유효하다. 유기 금속 커플링제로서는, 예를 들어 실란 커플링제, 티탄 커플링제, 지르코늄 커플링제, 알루미늄 커플링제, 주석 커플링제 등의 각종 커플링제를 사용할 수 있다.
- <195> 본 발명의 조성물에 사용하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어 비닐트리클로로실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란; γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란; β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시실란; N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노실란; 및, 그 밖의 실란 커플링제로서, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -클로로프로필메틸디메톡시실란, γ -클로로프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.
- <196> 티탄 커플링제로서는, 예를 들어 이소프로필트리아이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰닐티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸피로포스페이트)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸)비스(디트리데실)포스파이트티타네이트, 비스(디옥틸피로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 비스(디옥틸피로포스페이트)에틸렌티타네이트, 이소프로필트리아옥타노일티타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일티타네이트, 이소프로필이소스테아로일디아크릴티타네이트, 이소프로필트리(디옥틸포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리카뮐페닐티타네이트, 이소프로필트리(N-아미노에틸·아미노에틸)티타네이트, 디카뮐페닐옥시아세테이트티타네이트, 디이소스테아로일에틸렌티타네이트 등을 들 수 있다.
- <197> 지르코늄 커플링제로서는, 예를 들어 테트라-n-프로폭시지르코늄, 테트라-부톡시지르코늄, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄디부톡시비스(아세틸아세토네이트), 지르코늄트리부톡시에틸아세토아세테이트, 지르코늄부톡시아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트) 등을 들 수 있다.
- <198> 알루미늄 커플링제로서는, 예를 들어 알루미늄이소프로필레이트, 모노sec-부톡시알루미늄다이소프로필레이트, 알루미늄sec-부틸레이트, 에틸아세토아세테이트알루미늄다이소프로필레이트, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알킬아세토아세테이트알루미늄다이소프로필레이트, 알루미늄모노아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토아세테이트) 등을 들 수 있다.
- <199> 상기 유기 금속 커플링제는 나노 임프린트용 경화성 조성물의 고형분 전체량 중에 0.001 ~ 10 질량%의 비율로 임의로 배합할 수 있다. 유기 금속 커플링제의 비율을 0.001 질량% 이상으로 함으로써, 내열성, 강도, 증착층과의 밀착성 부여의 향상에 대하여 보다 효과적인 경향이 있다. 한편, 유기 금속 커플링제의 비율을 10 질량% 이하로 함으로써, 조성물의 안정성, 막형성성의 결손을 억제할 수 있는 경향이 있어 바람직하다.
- <200> 본 발명의 조성물에는 저장 안정성 등을 향상시키기 위하여 중합 금지제를 배합해도 된다. 중합 금지제로서는, 예를 들어 하이드로퀴논, tert-부틸하이드로퀴논, 카테콜, 하이드로퀴논모노메틸에테르 등의 페놀류; 벤조퀴논, 디페닐벤조퀴논 등의 퀴논류; 페노티아진류; 구리류 등을 사용할 수 있다. 중합 금지제는 본 발명의 조성물의 전체량에 대하여 임의로 0.001 ~ 10 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.
- <201> 자외선 흡수제의 시판품으로서는, Tinuvin P, 234, 320, 326, 327, 328, 213 (이상, 치바가이(주) 제조), Sumisorb 110, 130, 140, 220, 250, 300, 320, 340, 350, 400 (이상, 스미토모 화학공업(주) 제조) 등을 들 수 있다. 자외선 흡수제는 나노 임프린트용 경화성 조성물의 전체량에 대하여 임의로 0.01 ~ 10 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.
- <202> 광 안정제의 시판품으로서는, Tinuvin 292, 144, 622LD (이상, 치바가이(주) 제조), 사놀 LS-770, 765, 292, 2626, 1114, 744 (이상, 산쿄 화성공업(주) 제조) 등을 들 수 있다. 광 안정제는 조성물의 전체량에 대하여 0.01 ~ 10 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.
- <203> 노화 방지제의 시판품으로서는, Antigene W, S, P, 3C, 6C, RD-G, FR, AW (이상, 스미토모 화학공업(주) 제조) 등을 들 수 있다. 노화 방지제는 조성물의 전체량에 대하여 0.01 ~ 10 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.
- <204> 본 발명의 조성물에는 기관과의 접착성이나 막의 유연성, 경도 등을 조정하기 위하여 가소제를 첨가하는 것이

가능하다. 바람직한 가소제의 구체예로서는, 예를 들어 디옥틸프탈레이트, 디도데실프탈레이트, 트리에틸렌 글리콜디카프틸레이트, 디메틸글리콜프탈레이트, 트리크레실포스페이트, 디옥틸아디페이트, 디부틸세바케이트, 트리아세틸글리세린, 디메틸아디페이트, 디에틸아디페이트, 디(n-부틸)아디페이트, 디메틸수베레이트, 디에틸수베레이트, 디(n-부틸)수베레이트 등이 있고, 가소제는 조성물 중의 30 질량% 이하에서 임의로 첨가할 수 있다.

바람직하게는 20 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하이다. 가소제의 첨가 효과를 얻기 위해서는 0.1 질량% 이상이 바람직하다.

<205> 본 발명의 조성물에는 기관과의 접착성 등을 조정하기 위하여 밀착 촉진제를 첨가해도 된다. 밀착 촉진제로서 벤즈이미다졸류나 폴리벤즈이미다졸류, 저급 히드록시알킬 치환 피리딘 유도체, 함질소 복소환 화합물, 우레아 또는 티오우레아, 유기 인 화합물, 8-옥시퀴놀린, 4-히드록시프테리딘, 1,10-페난트롤린, 2,2'-비피리딘 유도체, 벤조트리아졸류, 유기 인 화합물과 페닐렌디아민 화합물, 2-아미노-1-페닐에탄올, N-페닐에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N-에틸에탄올아민 및 유도체, 벤조티아졸 유도체 등을 사용할 수 있다. 밀착 촉진제는 조성물 중의 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 밀착 촉진제의 첨가는 효과를 얻기 위해서는 0.1 질량% 이상이 바람직하다.

<206> 본 발명의 조성물을 경화시키는 경우, 필요에 따라 열중합 개시제도 첨가할 수 있다. 바람직한 열중합 개시제로서, 예를 들어 과산화물, 아조 화합물을 들 수 있다. 구체예로서는, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸-퍼옥시벤조에이트, 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

<207> 본 발명의 조성물은 패턴 형상, 감도 등을 조정하는 목적으로, 필요에 따라 광염기 발생제를 첨가해도 된다. 예를 들어, 2-니트로벤질시클로헥실카르바메이트, 트리페닐메탄올, 0-카르바모일히드록실아미드, 0-카르바모일옥심, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]시클로헥실아민, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카르보닐]헥산1,6-디아민, 4-(메틸티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노에탄, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, N-(2-니트로벤질옥시카르보닐)피롤리딘, 헥사아민코발트(III)트리스(트리페닐메틸보레이트), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논, 2,6-디메틸-3,5-디아세틸-4-(2'-니트로페닐)-1,4-디히드로피리딘, 2,6-디메틸-3,5-디아세틸-4-(2',4'-디니트로페닐)-1,4-디히드로피리딘 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

<208> 본 발명의 조성물에는, 도막의 시인성을 향상시키는 등의 목적으로 착색제를 임의로 첨가해도 된다. 착색제는 UV 잉크젯 조성물, 컬러 필터용 조성물 및 CCD 이미지 센서용 조성물 등에서 사용되고 있는 안료나 염료를 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 안료로서는, 종래 공지된 여러 가지의 무기 안료 또는 유기 안료를 사용할 수 있다. 무기 안료로서는, 금속 산화물, 금속 착염 등으로 나타내는 금속 화합물이며, 구체적으로는 철, 코발트, 알루미늄, 카드뮴, 납, 구리, 티탄, 마그네슘, 크롬, 아연, 안티몬 등의 금속 산화물, 금속 복합 산화물을 들 수 있다. 유기 안료로서는, C. I. Pigment Yellow 11, 24, 31, 53, 83, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 151, 154, 167, C. I. Pigment Orange 36, 38, 43, C. I. Pigment Red 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, C. I. Pigment Violet 19, 23, 32, 39, C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 16, 22, 60, 66, C. I. Pigment Green 7, 36, 37, C. I. Pigment Brown 25, 28, C. I. Pigment Black 1, 7 및 카본 블랙을 예시할 수 있다. 착색제는 조성물의 전체량에 대하여 0.001 ~ 2 질량% 의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.

<209> 또한, 본 발명의 조성물에서는, 기계적 강도, 유연성 등을 향상시키는 등의 목적으로, 임의 성분으로서 엘라스토머 입자를 첨가해도 된다.

<210> 본 발명의 조성물에 임의 성분으로서 첨가할 수 있는 엘라스토머 입자는 평균 입자 사이즈가 바람직하게는 10nm ~ 700nm, 보다 바람직하게는 30 ~ 300nm 이다. 예를 들어 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체, 스티렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/α-올레핀계 공중합체, 에틸렌/α-올레핀/폴리엔 공중합체, 아크릴 고무, 부타디엔/(메트)아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체, 스티렌/이소프렌 블록 공중합체 등의 엘라스토머의 입자이다. 또한 이들 엘라스토머 입자를 메틸메타크릴레이트 폴리머, 메틸메타크릴레이트/글리시딜메타크릴레이트 공중합체 등으로 피복한 코어/셸형의 입자를 사용할 수 있다. 엘라스토머 입자는 가교 구조를 취하고 있어도 된다.

<211> 엘라스토머 입자의 시판품으로서, 예를 들어 레지나스본드 RKB (레지나스 화성(주) 제조), 테크노 MBS-61, MBS-69 (이상, 테크노 폴리머(주) 제조) 등을 들 수 있다.

<212> 이들 엘라스토머 입자는 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 있어서의 엘라스토머 성분의 함유 비율은 바람직하게는 1 ~ 35 질량% 이며, 보다 바람직하게는 2 ~ 30 질량%, 특히 바람

직하계는 3 ~ 20 질량% 이다.

- <213> 본 발명의 조성물에는 경화 수축의 억제, 열안정성을 향상시키는 등의 목적으로 염기성 화합물을 임의로 첨가해도 된다. 염기성 화합물로서는, 아민 그리고 퀴놀린 및 퀴놀리진 등 함질소 복소환 화합물, 염기성 알칼리 금속 화합물, 염기성 알칼리 토금속 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 광중합성 모노머와의 상용성의 면에서 아민이 바람직하고, 예를 들어 옥틸아민, 나프틸아민, 자일렌디아민, 디벤질아민, 디페닐아민, 디부틸아민, 디옥틸아민, 디메틸아닐린, 퀴누클리딘, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸-1,6-헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌테트라민 및 트리에탄올아민 등을 들 수 있다.
- <214> 본 발명의 조성물에는 광경화성 향상을 위하여 연쇄 이동제를 첨가해도 된다. 구체적으로는, 4-비스(3-메르카프토부틸옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-메르카프토부틸옥시에틸) 1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르카프토부틸레이트) 를 들 수 있다.
- <215> 다음으로, 본 발명의 조성물을 사용한 패턴 (특히, 미세 요철 패턴) 의 형성 방법에 대하여 설명한다. 본 발명에서는, 본 발명의 조성물을 도포하여 경화시켜 패턴을 형성할 수 있다. 여기서, 본 발명의 조성물은 광 및 열에 의해 경화시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 기판 또는 지지체 상에 적어도 본 발명의 조성물로 이루어지는 패턴 형성층을 도포하고, 필요에 따라 건조시켜 본 발명의 조성물로 이루어지는 층 (패턴 형성층) 을 형성하여 패턴 수용체를 제작하고, 당해 패턴 수용체의 패턴 형성층 표면에 몰드를 압접하고, 몰드 패턴을 전사하는 가공을 실시하고, 미세 요철 패턴 형성층을 광조사 및 가열에 의해 경화시킨다. 통상, 광조사 및 가열은 복수회에 걸쳐 행해진다. 본 발명의 패턴 형성 방법에 의한 광 임프린트 리소그래피는 적층화나 다중 패터닝도 가능하고, 통상적인 열 임프린트와 조합하여 사용할 수도 있다.
- <216> 또한, 본 발명의 조성물의 응용으로서, 기판 또는 지지체 상에 본 발명의 조성물을 도포하고, 그 조성물로 이루어지는 층을 노광, 경화, 필요에 따라 건조 (베이킹) 시킴으로써 오버 코트층이나 절연막 등의 영구막을 제작할 수도 있다.
- <217> 액정 디스플레이 (LCD) 등에 사용되는 영구막 (구조 부재용의 레지스트) 에 있어서는, 디스플레이의 동작을 저해하지 않도록 하기 위하여, 레지스트 중의 금속 혹은 유기물의 이온성 불순물의 혼입을 최대한 피하는 것이 바람직하고, 그 농도로서는 1000ppm 이하, 바람직하게는 100ppm 이하로 하는 것이 필요하다.
- <218> 이하에 있어서, 본 발명의 조성물을 사용한 패턴 형성 방법, 패턴 전사 방법에 대하여 설명한다.
- <219> 본 발명의 조성물은 일반적으로 잘 알려진 도포 방법, 예를 들어 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스트루전 코트법, 스핀 코트 방법, 슬릿 스캔법 등에 의해 도포함으로써 형성할 수 있다. 본 발명의 조성물로 이루어지는 층의 막두께는 사용하는 용도에 따라 달라지는데 0.05 μm ~ 30 μm 이다. 또한, 본 발명의 조성물은 다중 도포해도 된다.
- <220> 본 발명의 조성물을 도포하기 위한 기판 또는 지지체는 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기판, 종이, SOG, 폴리에스테르 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리이미드 필름 등의 폴리머 기판, TFT 어레이 기판, PDP 의 전극판, 유리나 투명 플라스틱 기판, ITO 나 금속 등의 도전성 기재, 절연성 기재, 실리콘, 질화실리콘, 폴리실리콘, 산화실리콘, 아모르퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기판 등 특별히 제약되지 않는다. 기판의 형상은 판상이어도 되고 롤상이어도 된다.
- <221> 본 발명의 조성물을 경화시키는 광으로서 특별히 한정되지 않지만, 고에너지 전리 방사선, 근자외, 원자외, 가시, 적외 등의 영역의 파장의 광 또는 방사선을 들 수 있다. 고에너지 전리 방사선원으로서, 예를 들어 콕크로프트형 가속기, 헨디그래프형 가속기, 리니어 액셀레이터, 베타트론, 사이클로트론 등의 가속기에 의해 가속된 전자선이 공업적으로 가장 편리하고 경제적으로 사용되지만, 그 외에 방사성 동위 원소나 원자로 등으로부터 방사되는 γ 선, X 선, α 선, 중성자선, 양자선 등의 방사선도 사용할 수 있다. 자외선원으로서, 예를 들어 자외선 형광등, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논등, 탄소 아크등, 태양등 등을 들 수 있다. 방사선에는, 예를 들어 마이크로파, EUV 가 포함된다. 또한, LED, 반도체 레이저광, 혹은 248 nm 의 KrF 엑시머 레이저광이나 193nm ArF 엑시머 레이저 등의 반도체의 미세 가공에서 사용되고 있는 레이저광도 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 광은 모노크롬광을 사용해도 되고, 복수 파장의 상이한 광 (믹스광) 이어도 된다.
- <222> 노광시에는 노광 조도를 1mW/cm² ~ 50mW/cm² 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 1mW/cm² 이상으로 함으로써 노광 시간을 단축할 수 있기 때문에 생산성이 향상되고, 50mW/cm² 이하로 함으로써 부반응이 생기는 것에 의한 영구막의 특성의 열화를 억제할 수 있는 경향이 있어 바람직하다. 노광량은 5mJ/cm² ~ 1000mJ/cm² 의 범위

로 하는 것이 바람직하다. 5mJ/cm² 미만에서는, 노광 마진이 좁아져, 광경화가 불충분해져 몰드에 미반응물이 부착되는 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 한편, 1000mJ/cm² 를 초과하면 조성물의 분해로 인해 영구막이 열화될 우려가 생긴다.

- <223> 또한, 노광시에는, 산소에 의한 라디칼 중합의 저해를 방지하기 위하여, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스를 흐르게 하여, 산소 농도를 100mg/l 미만으로 제어해도 된다.
- <224> 본 발명의 조성물을 경화시키는 열로서는, 150 ~ 280℃ 가 바람직하고, 200 ~ 250℃ 가 더욱 바람직하다. 또한, 열을 부여하는 시간으로서는, 5 ~ 60 분이 바람직하고, 15 ~ 45 분이 더욱 바람직하다.
- <225> 다음으로 본 발명에서 사용할 수 있는 몰드제에 대하여 설명한다. 본 발명의 조성물을 사용한 광 나노 임프린트 리소그래피는 몰드제 및/또는 기관의 적어도 일방은 광투과성 재료를 선택할 필요가 있다. 본 발명에 적용되는 광 임프린트 리소그래피에서는, 기관 상에 나노 임프린트용 경화성 조성물을 도포하고, 광투과성 몰드를 누르고, 몰드의 이면으로부터 광을 조사하여 나노 임프린트용 경화성 조성물을 경화시킨다. 또한, 광투과성 기관 상에 나노 임프린트용 경화성 조성물을 도포하고, 몰드를 누르고, 몰드의 이면으로부터 광을 조사하여 나노 임프린트용 경화성 조성물을 경화시킬 수도 있다.
- <226> 광조사는 몰드를 부착시킨 상태에서 행해도 되고, 몰드 박리 후에 행해도 되지만, 본 발명에서는 몰드를 밀착시킨 상태에서 행하는 것이 바람직하다.
- <227> 본 발명에서 사용할 수 있는 몰드는 전사되어야 할 패턴을 갖는 몰드가 사용된다. 몰드는, 예를 들어 포토 리소그래피나 전자선 묘화법 등에 의해, 소망하는 가공 정밀도에 따라 패턴을 형성할 수 있지만, 본 발명에서는 몰드 패턴 형성 방법은 특별히 제한되지 않는다.
- <228> 본 발명에 있어서 사용되는 광투과성 몰드제는 특별히 한정되지 않지만, 소정의 강도, 내구성을 갖는 것이면 된다. 구체적으로는, 유리, 석영, PMMA, 폴리카보네이트 수지 등의 광투명성 수지, 투명 금속 증착막, 폴리디메틸실록산 등의 유연막, 광경화막, 금속막 등이 예시된다.
- <229> 본 발명의 투명 기관을 사용한 경우에 사용되는 비광투과형 몰드제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 소정의 강도를 갖는 것이면 된다. 구체적으로는, 세라믹 재료, 증착막, 자성막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기관, SiC, 실리콘, 질화실리콘, 폴리실리콘, 산화실리콘, 아모르퍼스 실리콘 등의 기관 등이 예시되고, 특별히 제약되지 않는다. 형상은 판상 몰드, 롤상 몰드 중 어느 것이어도 된다. 롤상 몰드는 특히 전사의 연속 생산성이 필요한 경우에 적용된다.
- <230> 상기 본 발명에서 사용되는 몰드는, 나노 임프린트용 경화성 조성물과 몰드의 박리성을 향상시키기 위하여 이형 처리를 실시한 것을 사용해도 된다. 실리콘계나 불소계 등의 실란 커플링제에 의한 처리를 실시한 것, 예를 들어 다이킨 공업 제조, 오프틀 DSX 나 스미토모 3M 제조, Novec EGC-1720 등의 시판 중인 이형제도 바람직하게 사용할 수 있다.
- <231> 본 발명을 사용하여 광 임프린트 리소그래피를 실시하는 경우, 통상 몰드의 압력이 10 기압 이하에서 실시하는 것이 바람직하다. 몰드 압력을 10 기압 이하로 함으로써, 몰드나 기관이 변형되기 어려워 패턴 정밀도가 향상되는 경향이 있고, 또한 가압이 낮기 때문에 장치를 축소할 수 있는 경향이 있어 바람직하다. 몰드의 압력은 몰드 블록부의 나노 임프린트용 경화성 조성물의 잔막이 적어지는 범위에서, 몰드 전사의 균일성을 확보할 수 있는 영역을 선택하는 것이 바람직하다.
- <232> 본 발명에 있어서, 광 임프린트 리소그래피에 있어서의 광조사는 경화에 필요한 조사량보다 충분히 크면 된다. 경화에 필요한 조사량은 나노 임프린트용 경화성 조성물의 불포화 결합의 소비량이나 경화막의 태키니스(tackiness)를 조사하여 결정된다.
- <233> 또한, 본 발명에 적용되는 광 임프린트 리소그래피에 있어서는, 광조사시의 기관 온도는 통상 실온에서 행해지지만, 반응성을 높이기 위하여 가열을 하면서 광조사해도 된다. 광조사의 전단계로서, 진공 상태로 해두면, 기포 혼입 방지, 산소 혼입에 의한 반응성 저하의 억제, 몰드와 나노 임프린트용 경화성 조성물의 밀착성 향상에 효과가 있기 때문에, 진공 상태에서 광조사해도 된다. 본 발명에 있어서, 바람직한 진공도는 10⁻¹Pa 로부터 상압의 범위에서 행해진다.
- <234> 본 발명의 조성물은 상기 각 성분을 혼합한 후, 예를 들어 구멍 직경 0.05μm ~ 5.0μm 의 필터로 여과함으로써 용액으로서 조제할 수 있다. 나노 임프린트용 경화성 조성물의 혼합·용해는 통상 0℃ ~ 100℃ 의 범위에서

서 행해진다. 여과는 다단계로 행해도 되고 여러번 반복해도 된다. 또한, 여과한 액을 재여과할 수도 있다. 여과에 사용하는 재질은 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 불소 수지, 나일론 수지 등의 것을 사용할 수 있지만 특별히 한정되지 않는다.

- <235> 액정 디스플레이 (LCD) 등에 사용되는 영구막 (구조 부재용의 레지스트) 은 제조 후에 갠론병이나 코트병 등의 용기에 보틀링하여 수송, 보관되지만, 이 경우에 열화를 방지하는 목적으로 용기내를 불활성인 질소 또는 아르곤 등으로 치환해 두어도 된다. 또한, 수송, 보관시에는, 상온이어도 되지만, 보다 영구막의 변질을 방지하기 위하여 -20℃ 에서 0℃ 의 범위로 온도 제어해도 된다. 물론, 반응이 진행되지 않는 레벨에서 차광할 필요가 있다.
- <236> 또한, 본 발명의 조성물은 반도체 집적 회로, 기록 재료 혹은 플랫 패널 디스플레이 등의 예칭 레지스트로서 적용하는 것도 가능하다.
- <237> 실시예
- <238> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- <239> <광 나노 임프린트 리소그래피의 평가>
- <240> 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1, 2 에 의해 얻어진 조성물의 각각에 대하여, 하기 평가 방법에 따라 측정·평가하였다.
- <241> <점도 측정>
- <242> 점도의 측정은 도키 산업(주) 제조의 RE-80L 형 회전 점도계를 사용하여 25±0.2℃ 에서 측정하였다.
- <243> 측정시의 회전 속도는, 0.5mPa·s 이상 5mPa·s 미만은 100rpm, 5mPa·s 이상 10mPa·s 미만은 50rpm, 10mPa·s 이상 30mPa·s 미만은 20rpm, 30mPa·s 이상 60mPa·s 미만은 10rpm, 60mPa·s 이상 120mPa·s 미만은 5rpm, 120mPa·s 이상은 1rpm 혹은 0.5rpm 에서 각각 행하였다.
- <244> <패턴 정밀도의 관찰>
- <245> 하기 표 1 또는 표 2 에 나타내는 각 조성물을 조정하여 막두께 3.0μm 가 되도록 유리 기판 상에 스핀 코트하였다. 스핀 코트한 도포 기막을 ORC 사 제조의 고압 수은등 (램프 파워 2000mW/cm²) 을 광원으로 하는 나노 임프린트 장치에 세트하고, 몰드 가압력 0.8kN, 노광중의 진공도는 10Torr 에서, 10μm 의 라인/스페이스 패턴을 갖고, 홈 깊이가 4.0μm 인 폴리디메틸실록산 (토오레·다우코닝사 제조, SILPOT184 를 80℃ 에서 60 분 경화시킨 것) 을 재질로 하는 몰드의 표면으로부터 240mJ/cm² 의 조건으로 노광하고, 노광 후 몰드를 분리하여 레지스트 패턴을 얻었다. 얻어진 레지스트 패턴을 오븐에서 230℃, 30 분간 가열함으로써 완전히 경화시켰다.
- <246> 전사 후의 패턴 형상을 주사형 전자 현미경 혹은 광학 현미경으로 관찰하여, 패턴 형상을 이하와 같이 평가하였다.
- <247> A: 몰드의 패턴 형상의 근원이 되는 원판의 패턴과 거의 동일하다
- <248> B: 몰드의 패턴 형상의 근원이 되는 원판의 패턴 형상과 일부 상이한 부분 (원판의 패턴과 10% 미만의 범위) 이 있다
- <249> C: 몰드의 패턴 형상의 근원이 되는 원판의 패턴 형상과 일부 상이한 부분 (원판의 패턴과 10% 이상 20% 미만의 범위) 이 있다
- <250> D: 몰드의 패턴 형상의 근원이 되는 원판의 패턴과 명백히 상이하거나, 혹은 패턴의 막두께가 원판의 패턴과 20% 이상 상이하다
- <251> <단성 회복률>
- <252> 표 1 및 표 2 에 기재된 각 조성물을 막두께가 3 ~ 10μm 의 범위가 되도록 유리 기판 상에 스핀 코트하고, 몰드를 압착하지 않고, 질소 분위기하에서 노광량 240mJ/cm² 로 노광하고, 그 후 오븐에서 230℃, 30 분간 가열하여 경화시킨 막을 시마즈 제작소 제조, 미소 경도계 시험기에 의해 압입 시험을 실시하였다. 측정 조건은 삼각뿔 압자, 부하 1mN, 유지 시간 1 초로 하였다.

- <253> 탄성 회복률 = {(최대 부하시의 변위 [μm]) - (발출 부하시의 복귀 변위 [μm])} \div 최대 부하시의 변위 [μm] \times 100 으로 정의하고, 하기와 같이 평가하였다.
- <254> 탄성 회복률 [%]
- <255> A : 45% 이상
- <256> B : 40% 이상, 45% 미만
- <257> C : 30% 이상, 40% 미만
- <258> D : 30% 미만
- <259> <기관 면내 불균일>
- <260> 표 1 또는 표 2 에 기재된 각 조성물을 막두께 3.0 μm 가 되도록 10 \times 10cm 유리 기관 상에 도포하였다. 도포 기막을 ORC 사 제조의 고압 수은등 (램프 파워 2000mW/cm²) 을 광원으로 하는 나노 임프린트 장치에 세트하고, 몰드 가압력 0.8kN, 노광 중의 진공도는 10Torr 에서, 10 μm 의 라인/스페이스 패턴을 갖고, 홈 깊이가 4.0 μm 인 폴리디메틸실록산 (토오레·다우코닝사 제조, SILPOT184 를 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60 분 경화시킨 것) 을 재질로 하는 몰드의 표면으로부터 240mJ/cm² 의 조건으로 노광하고, 노광 후 몰드를 분리하여 레지스트 패턴을 얻었다. 얻어진 레지스트 패턴을 오븐에서 230 $^{\circ}\text{C}$, 30 분간 가열함으로써 완전히 경화시켰다.
- <261> 얻어진 경화물에 대하여, 유리 기관 중앙부와 중앙으로부터 3cm 이상 떨어진 단부의 유리 기관으로부터 라인부의 높이를 측정하고, 그 두께 변화에 의해 기관 면내 불균일을 평가하였다. 중앙부와 단부의 두께 변화에 의해, 하기와 같이 평가하였다.
- <262> A : ~ 3% 미만
- <263> B : 3% 이상 10% 미만
- <264> C : 10% 이상 20% 미만
- <265> D : 20% 이상
- <266> <투명율의 평가>
- <267> 각 조성물을 막두께 3.0 μm 가 되도록 유리 기관 상에 스핀 코트하고, 몰드를 압착하지 않고, 질소 분위기하에서 노광량 240mJ/cm² 로 노광하고, 그 후 오븐에서 230 $^{\circ}\text{C}$, 30 분간 가열하여 경화시킨 막을 시마즈 제작소 제조, UV-2400PC 에서 400nm 에 있어서의 투과율을 측정하였다.
- <268> 투과율
- <269> A : 97% 이상
- <270> B : 95% 이상, 97% 미만
- <271> C : 90% 이상, 95% 미만
- <272> D : 90% 미만
- <273> <폴리실록산의 합성>
- <274> 폴리실록산 Q-1 의 합성
- <275> 아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 (KBM-5103, 신에츠 화학사 제조) 50 질량부, 메틸에틸케톤 60 질량부, 디이소프로폭시아세틸프로피오네이트알루미늄 착물 1 질량부의 혼합 용액에 물 11.5 질량부를 적하하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3.5 시간 교반하였다. 반응 용액에 아세트산에틸 500 질량부, 포화 식염수 100 질량부, 물 100 질량부를 첨가하여 유기층을 분리 후, 황산마그네슘에 의해 건조시키고, 여과, 농축함으로써 아크릴로일기를 갖는 실세스퀴옥산 (Q-1) 을 30g 얻었다. 얻어진 실세스퀴옥산 (Q-1) 의 GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량은 2200 이었다. 분화합물은 바구니형 구조와 바구니형 구조 이외의 혼합물이었다. 점도는 1600 (mPa \cdot s) 이었다.
- <276> 폴리실록산 Q-2 의 합성
- <277> 아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 (신에츠 화학사 제조, KBM-5103) 30 질량부, 비닐트리메톡시실란 20 질량부, n-헥신티리메톡시실란 10 질량부, 메틸에틸케톤 60 질량부의 혼합 용액에 물 8.5 질량부, 36% 염산 수용액

0.5 질량부의 혼합 수용액을 적하하고, 60℃ 에서 3.5 시간 교반하였다. 반응 용액에 톨루엔 100 질량부를 첨가하여 반응 용액을 110℃ 로 가열하고, 비등 성분 80 질량부를 증류 제거하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 트리메틸클로로실란 10 질량부를 첨가하여 60℃ 에서 3 시간 교반하였다. 반응 용액에 아세트산에틸 500 질량부, 포화 식염수 100 질량부, 물 100 질량부를 첨가하여 유기층을 분리 후, 황산마그네슘에 의해 건조시키고, 여과, 농축함으로써 아크릴로일기, 비닐기, n-헥실 기, 트리메틸실릴기를 갖는 실세스퀴옥산 (Q-2) 을 50g 얻었다. 얻어진 실세스퀴옥산 (Q-2) 의 GPC 측정에 의한 중량 평균 분자량은 2000 이었다. 본 화합물은 바구니형 구조와 바구니형 구조 이외의 혼합물이었다. 점도는 1400 (mPa · s) 이었다.

<278> <폴리실록산 화합물>

<279> Q-3 : 화합물 AcryloPOSS (Hybrid Plastics 사 제조)

<280> MW = 1321, 점도 = 1200 (mPa · s)

<281> Q-4 : 화합물 AcryloIsobutylPOSS (Hybrid Plastics 사 제조)

<282> MW=929

<283> Q-5 : 화합물 OctaIsobutylPOSS (Hybrid Plastics 사 제조)

<284> MW=873

<285> Q-6 : 화합물 GlycidylIsobutylPOSS (Hybrid Plastics 사 제조)

<286> MW=931

<287> Q-7 : 화합물 OctavinylPOSS (알드리치사 제조)

<288> MW=633

<289> Q-8 : 화합물 OX-SQ-H (토아 합성사 제조)

<290> <1 관능 단량체>

<291> R-1 : 벤질아크릴레이트 (비스코트 #160 : 오사카 유기화학사 제조), 점도 = 2 (mPa · s)

<292> R-2 : 아크릴산 다이머, 점도 = 78 (mPa · s)

<293> R-3 : 시클로헥실아크릴레이트 (토요 화학공업사 시약), 점도 = 2 (mPa · s)

<294> R-4 : 이소보르닐아크릴레이트 (와코 순약사 시약), 점도 = 6 (mPa · s)

<295> R-5 : 옥세타닐아크릴레이트 (토아 합성사 제조, OXE-10), 점도 = 4 (mPa · s)

<296> <2 관능 단량체>

<297> S-01 : 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 점도 = 5 (mPa · s)

<298> S-02 : 디시클로펜타닐디아크릴레이트, 점도 = 91 (mPa · s)

<299> S-03 : 디시클로펜테닐아크릴레이트 (히타치 화학사 제조, FA-511AS), 점도 = 12 (mPa · s)

<300> <그 밖의 3 관능 이상의 단량체>

<301> S-10 : 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (토아 합성사 제조, 아로닉스 M-309) 점도 : 73 (mPa · s)

<302> <광중합 개시제>

<303> P-1 : 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시페닐-포스핀옥사이드 (BASF 사 제조, Lucirin TPO-L)

<304> <계면 활성제>

<305> W-1 : 불소계 계면 활성제 (토켄 프로덕츠사 제조 : 불소계 계면 활성제)

<306> W-2 : 실리콘계 계면 활성제 (다이닛폰 잉크화학공업사 제조 : 메가파크 페인타드 31)

<307> W-3 : 불소 · 실리콘계 계면 활성제 (다이닛폰 잉크화학공업사 제조 : 메가파크 R-08)

- <308> W-4 : 불소·실리콘계 계면 활성제 (다이닛폰 잉크화학공업사 제조 : 메가파크 XRB -4)
- <309> W-5 : 불소계 계면 활성제 (다이닛폰 잉크화학공업사 제조 : F-173)
- <310> W-6 : 불소계 계면 활성제 (스미토모 3M 사 제조 : FC-430)
- <311> <산화 방지제>
- <312> A-1 : 스미라이자 GA80 (스미토모 화학 주식회사 제조)
- <313> A-2 : 아데카스타브 A0503 (아데카 재팬 주식회사 제조)

표 1

	실시에1		실시에2		실시에3		실시에4	
	화합물	질량%	화합물	질량%	화합물	질량%	화합물	질량%
실세스퀴옥산	Q-1	20	Q-2	10	Q-3	3	Q-4	10
중합성 단량체	S-01	76	S-01	55	R-1	22	R-3	55
			S-02	7	R-5	16	S-10	32
			S-10	25	S-01	28		
					S-10	28		
광중합 개시제	P-1	0.5	P-1	0.5	P-1	0.5	P-1	0.5
계면활성제	W-1	0.1	W-1	0.1	W-1	0.1	W-1	0.1
	W-2	0.04	W-2	0.04	W-2	0.04	W-2	0.04
산화 방지제	A-1	1	A-1	1	A-1	1	A-1	1
	A-2	2	A-2	2	A-2	2	A-2	2

	실시에5		실시에6		실시에7		실시에8	
	화합물	질량%	화합물	질량%	화합물	질량%	화합물	질량%
실세스퀴옥산	Q-3	10	Q-6	10	Q-7	5	Q-8	5
중합성 단량체	R-1	30	R-1	50	S-01	87	S-01	92
	S-01	30	R-2	10	R-4	5		
	S-03	10	S-01	27				
	S-10	16						
광중합 개시제	P-1	0.5	P-1	0.5	P-1	0.5	P-1	0.5
계면활성제	W-1	0.1	W-1	0.1	W-3	0.1	W-4	0.1
	W-2	0.04	W-2	0.04	W-5	0.04	W-6	0.04
산화 방지제	A-1	1	A-1	1	A-1	1	A-1	1
	A-2	2	A-2	2	A-2	2	A-2	2

- <314>
- <315> 비교예 1
- <316> 일본 공개특허공보 2005-92099호에 기재된 폴리실록산 (H-1) 을 하기 방법으로 합성하고, 조성물을 표 2 에 따라 조정하여, 평가하였다. 또한, 그 공보의 실시예에서는 희석제로서 메틸에틸케톤 (MEK) 을 사용하고 있지만, 본 발명에서는 실질적으로 무용제가 아니면 패턴 형성이 곤란하기 때문에, 조성물이 석출되지 않는 범위에서 MEK 를 휘발시켜 사용하였다.
- <317> 실세스퀴옥산 (H-1) 의 합성
- <318> 메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 24.48g, 물 20ml, 및 트리에틸아민 1.01g 을 혼합하고, 50℃ 에서 12 시간 가열한 후, 아세트산에틸과 식염수를 첨가하여 분액 정제를 실시하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 용매를 농축시키고, 헥산에 재침전시킴으로써 실세스퀴옥산 H-1 을 얻었다.
- <319> 비교예 2
- <320> 일본 공개특허공보 2007-72374호의 실시예에 기재된 폴리실록산 (H-2) 을 하기 방법으로 합성하고, 조성물을 표 2 에 따라 조정하여, 평가하였다.
- <321> 실세스퀴옥산 (H-2) 의 합성
- <322> 테트라에톡시실란 1 몰, 모노아크릴옥시프로필트리메톡시실란 0.5 몰, 및 모노비닐실란 0.5 몰을 이소프로필알코올 170g 에 용해시켰다. 그 다음에, 물 190g 과 질산 0.02g 을 첨가하고 실온에서 6 시간 교반하였다. 반응액을 농축시킴으로써 실세스퀴옥산 (H-2) 을 얻었다.

표 2

	비교예 1		비교예 2	
	화합물	질량부	화합물	질량부
실세스퀴옥산	H-1	50	H-2	95
중합성 단량체	DPHA	45		
기 타	RMS033	5		
광중합 개시제	Irg907	5	Irg369	5

<323>

<324>

비교예 3

<325>

실시에 1 의 실세스퀴옥산 화합물 (Q-1) 을 실세스퀴옥산 화합물 (Q-5) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 조성물을 작성하여 평가하였다 (반응성기를 갖지 않는 실세스퀴옥산 화합물).

<326>

표 1 의 조성이 되도록 각 소재를 배합하여 실시예의 조성물을 제작하고, 패턴 정밀도, 탄성 회복률, 투과율, 기관 면내 불균일에 대하여 측정하였다. 이 결과를 표에 나타내었다.

표 3

	패턴 정밀도	탄성 회복률	투과율	기관면내 불균일	점도 [mPa·s]
실시에 1	A	A	A	A	15
실시에 2	A	A	A	A	18
실시에 3	A	A	A	A	9
실시에 4	A	A	A	A	10
실시에 5	A	B	A	A	10
실시에 6	A	B	A	A	12
실시에 7	A	B	A	A	10
실시에 8	A	B	A	A	10
비교예 1	D	A	C	C	>500
비교예 2	D	B	C	D	>500
비교예 3	A	D	A	A	9

<327>

<328>

본 발명의 조성물에서는, 경화 후에 패턴 정밀도, 탄성 회복률, 투과율 및 기관 면내 불균일 중 어느 것에 대해서도 우수하였다. 한편, 비교예 1 의 조성물에서는, 경화 후에 패턴 정밀도, 투과율 및 기관 면내 불균일에 대하여 뒤떨어졌다. 또한, 비교예 2 의 조성물에서는, 경화 후에 패턴 정밀도, 탄성 회복률, 투과율 및 기관 면내 불균일 중 어느 것에 대해서도 뒤떨어졌다.

산업이용 가능성

<329>

본 발명에 의해, 경화 후의 패턴 정밀도, 탄성 회복률, 투과율 및 기관 면내 불균일 중 어느 것에 대해서도 우수한 조성물을 제공하는 것이 가능하게 되었다. 이 때문에, 투명 보호막, 스페이서 등의 영구막의 제조를 위한 우수한 조성물을 제공하는 것이 가능하게 되었다.