

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5806903号  
(P5806903)

(45) 発行日 平成27年11月10日 (2015.11.10)

(24) 登録日 平成27年9月11日 (2015.9.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/027 (2006.01)  
C O 8 F 2/48 (2006.01)H O 1 L 21/30 5 O 2 D  
C O 8 F 2/48

請求項の数 8 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2011-217552 (P2011-217552)  
 (22) 出願日 平成23年9月30日 (2011.9.30)  
 (65) 公開番号 特開2013-77748 (P2013-77748A)  
 (43) 公開日 平成25年4月25日 (2013.4.25)  
 審査請求日 平成26年1月15日 (2014.1.15)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 大松 禎  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ  
 イルム株式会社内  
 (72) 発明者 中村 和晴  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ  
 イルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノインプリント方法およびそれに用いられるレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

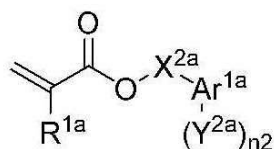
微細な凹凸パターンが表面に形成されたモールドを用いて、被加工基板上に塗布されたレジスト組成物を前記凹凸パターンで押し付けながら前記レジスト組成物を露光することにより、前記レジスト組成物を硬化せしめ、その後前記レジスト組成物から前記モールドを剥離するナノインプリント方法において、

前記レジスト組成物が、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、

前記重合性化合物が、下記(a)から(d)のいずれかであって、

(a) 下記一般式(I-a)で表される化合物

【化1】



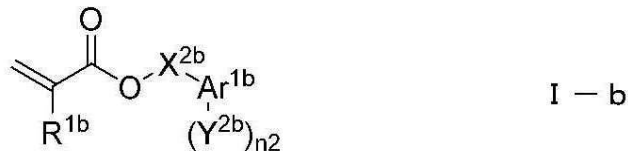
I - a

一般式(I-a)において、R<sup>1a</sup>は水素原子またはメチル基であり、X<sup>2a</sup>は単結合、または、ヘテロ原子を含む連結基を含まないアルキレン基であり、Ar<sup>1a</sup>はフェニレ

ン基であり、 $Y^{2a}$ は炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、またはシアノ基であり、 $n2$ は1または2を表す。

(b) 下記一般式(I-b)で表される化合物

【化2】

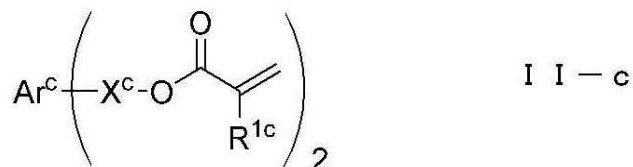


10

一般式(I-b)において、 $R^{1b}$ は水素原子またはメチル基であり、 $X^{2b}$ は単結合、または、ヘテロ原子を含む連結基を含まないアルキレン基であり、 $Ar^{1b}$ はナフチレン基であり、 $Y^{2b}$ は炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、またはシアノ基であり、 $n2$ は1または2を表す。

(c) 下記一般式(II-c)で表される化合物

【化3】



20

一般式(II-c)において、 $Ar^c$ はフェニレン基であり、 $X^c$ は単結合またはアルキレン基であり、 $R^{1c}$ は水素原子またはメチル基を表す。

(d) 前記(b)一般式(I-b)で表される化合物と前記(c)一般式(II-c)で表される化合物との等量混合物

ただし、前記レジスト組成物が、前記重合性化合物以外の重合性化合物を有する場合、該重合性化合物以外の重合性化合物は、250nm～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域を有さないものであり、

30

前記重合開始剤が、前記重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長 $\lambda_m$ よりも長波側に、前記重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長 $\lambda_i$ を有するものであり、

前記レジスト組成物に対する露光が、

前記重合性化合物が前記(a)または前記(c)である場合は、強度スペクトル特性におけるピーク波長が、350nm以上のLED光源、または300nmの波長を有する光の透過率が1%以下であるシャープカットフィルタを備えた露光系により行われ、

前記重合性化合物が前記(b)または前記(d)である場合は、強度スペクトル特性におけるピーク波長が、350nm以上のLED光源、または340nmの波長を有する光の透過率が1%以下であるシャープカットフィルタを備えた露光系により行われ、

40

下記式1を充足する強度スペクトル特性を有する光を照射することにより実施されることを特徴とするナノインプリント方法。

【数1】

$$\lambda b < \lambda a \leq \lambda c$$

式1

(前記式1において、

$a$ は、前記露光において照射される前記光の250～500nmの波長範囲での強度スペクトル特性に関する規定の発光波長であって、ピーク波長における発光強度に対して

50

発光強度が 10 % となる短波側の波長である規定発光波長を表し、

b は、前記重合性化合物の吸収スペクトル特性に関する規定の吸収波長であって、ピーク波長における吸光度に対して吸光度が 10 % となる長波側の波長である規定吸収波長を表し、

c は、前記重合開始剤の吸収スペクトル特性に関する規定の吸収波長であって、ピーク波長における吸光度に対して吸光度が 10 % となる長波側の波長である規定吸収波長を表す。）

【請求項 2】

前記レジスト組成物に含まれるすべての前記重合性化合物それぞれに関する大西パラメータの重量平均値が 3.5 以下であり、かつ、すべての前記重合性化合物それぞれに関するリングパラメータの重量平均値が 0.3 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のナノインプリント方法。

10

【請求項 3】

前記レジスト組成物に含まれる重合性化合物のうち少なくとも 1 種類が、該重合性化合物に関する大西パラメータが 3.5 以下であり、かつ、該重合性化合物に関するリングパラメータが 0.3 以上であって、芳香族基を有するものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノインプリント方法。

【請求項 4】

前記重合開始剤の吸収スペクトル特性におけるピーク波長が 340 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれかに記載のナノインプリント方法。

20

【請求項 5】

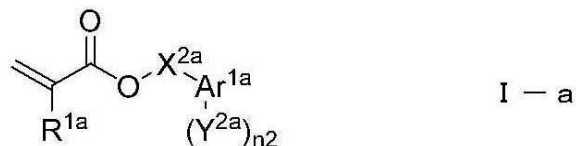
レジスト組成物であって、

前記レジスト組成物が、250 ~ 500 nm の波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、

前記重合性化合物が、下記 (a) から (d) のいずれかであって、

(a) 下記一般式 (I - a) で表される化合物

【化 4】

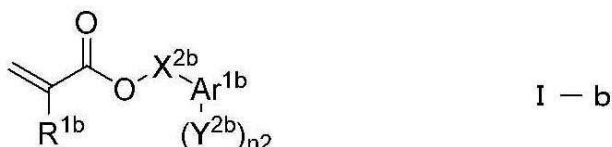


30

一般式 (I - a) において、 $\text{R}^{1a}$  は水素原子またはメチル基であり、 $\text{X}^{2a}$  は単結合、または、ヘテロ原子を含む連結基を含まないアルキレン基であり、 $\text{Ar}^{1a}$  はフェニレン基であり、 $\text{Y}^{2a}$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはシアノ基であり、 $n2$  は 1 または 2 を表す。

(b) 下記一般式 (I - b) で表される化合物

【化 5】



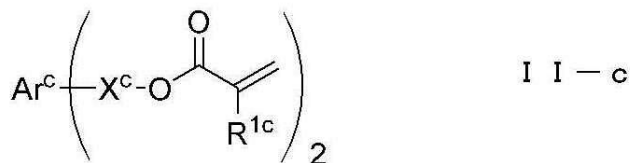
40

一般式 (I - b) において、 $\text{R}^{1b}$  は水素原子またはメチル基であり、 $\text{X}^{2b}$  は単結合、または、ヘテロ原子を含む連結基を含まないアルキレン基であり、 $\text{Ar}^{1b}$  はナフチレン基であり、 $\text{Y}^{2b}$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、またはシアノ基であり、 $n2$  は 1 または 2 を表す。

(c) 下記一般式 (II - c) で表される化合物

50

## 【化 6】



一般式 (I I - c) において、 $\text{Ar}^c$  はフェニレン基であり、 $\text{X}^c$  は単結合またはアルキレン基であり、 $\text{R}^{1c}$  は水素原子またはメチル基を表す。

10

(d) 前記 (b) 一般式 (I - b) で表される化合物と前記 (c) 一般式 (I I - c) で表される化合物との等量混合物

ただし、前記レジスト組成物が、前記重合性化合物以外の重合性化合物を含有する場合、該重合性化合物以外の重合性化合物は、250 nm ~ 500 nm の波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域を有さないものであり、

前記重合開始剤が、前記重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長 m よりも長波側に、前記重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長 i を有するものであることを特徴とするレジスト組成物。

## 【請求項 6】

前記レジスト組成物に含まれるすべての前記重合性化合物それぞれに関する大西パラメータの重量平均値が 3.5 以下であり、かつ、すべての前記重合性化合物それぞれに関するリングパラメータの重量平均値が 0.3 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のレジスト組成物。

20

## 【請求項 7】

前記レジスト組成物に含まれる重合性化合物のうち少なくとも 1 種類が、該重合性化合物に関する大西パラメータが 3.5 以下であり、かつ、該重合性化合物に関するリングパラメータが 0.3 以上であって、芳香族基を有するものであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のレジスト組成物。

## 【請求項 8】

前記重合開始剤の吸収スペクトル特性におけるピーク波長が 340 nm 以上であることを特徴とする請求項 5 から 7 いずれかに記載のレジスト組成物。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、所定の凹凸パターンを表面に有するモールドを用いたナノインプリント方法およびそれに用いられるレジスト組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

紫外光硬化型のレジスト組成物を用いたナノインプリント方法は、例えば Willson らにより具体的に提唱された。

40

## 【0003】

例えば特許文献 1 に、紫外光硬化型のレジスト組成物の代表例として、ドライエッチングのレジストとして高エッチング耐性を示す光ナノインプリント用樹脂が開示されている。また、特許文献 2 には、紫外光硬化型のレジスト組成物のドライエッチング耐性を向上させる指針として、大西パラメータおよびリングパラメータを規定することが開示されている。

## 【0004】

特許文 1 および 2 はいずれも 300 nm 近傍に吸収領域を有する紫外線硬化型の重合開始剤を使用し、紫外線の照射によりレジスト組成物の硬化を行っている。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2007-523249号公報

【特許文献2】特開2007-186570号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1の方法では、ドライエッチングに対するエッチング耐性が不十分であり、ナノインプリント後のレジストをマスクとした所望の基板加工において、良好な加工精度を得ることができないという問題がある。一方、特許文献2の方法のように、ドライエッチング耐性を向上させるため、レジスト組成物の構成材料として芳香族基を有する重合性化合物を使用した場合には、インプリントを繰り返す際に、モールドの凹凸パターンの表面に有機物が付着して当該表面が汚染されやすくなるという問題がある。これは、モールドの離型性およびレジストパターンのパターン成形性を低下させる要因となる。

10

【0007】

以上のように、従来のナノインプリント方法では、付着物によるモールドの汚染を抑制し、かつ、十分なエッチング耐性を有するレジストパターンを形成することはできない。

【0008】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、ナノインプリント方法において、付着物によるモールドの汚染を抑制し、かつ、十分なエッチング耐性を有するレジストパターンの形成を可能とするナノインプリント方法およびそれに用いられるレジスト組成物を提供することを目的とするものである。

20

## 【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明に係るナノインプリント方法は、  
微細な凹凸パターンが表面に形成されたモールドを用いて、被加工基板上に塗布されたレジスト組成物を凹凸パターンで押し付けながらレジスト組成物を露光することにより、レジスト組成物を硬化せしめ、その後レジスト組成物からモールドを剥離するナノインプリント方法において、

30

レジスト組成物が、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、

重合開始剤が、重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長よりも長波側に、重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長を有するものであり、

レジスト組成物に対する露光が、下記式1を充足する強度スペクトル特性を有する光を照射することにより実施されることを特徴とするものである。

【0010】

【数1】

$$\lambda b < \lambda a \leq \lambda c$$

式1

40

【0011】

式1において、

aは、露光において照射される光の250～500nmの波長範囲での強度スペクトル特性に関する規定の発光波長であって、最大ピーク発光強度に対して発光強度が10%となる短波側の波長である規定発光波長を表し、

bは、重合性化合物の吸収スペクトル特性に関する規定の吸収波長であって、最大ピーク吸光度に対して吸光度が10%となる長波側の波長である規定吸収波長を表し、

cは、重合開始剤の吸収スペクトル特性に関する規定の吸収波長であって、最大ピーク吸光度に対して吸光度が10%となる長波側の波長である規定吸収波長を表す。

50

## 【 0 0 1 2 】

本明細書において、「最大ピーク発光強度」とは、250～500 nmの波長範囲での強度スペクトル特性において観測される1以上のピーク（ピークが無い場合はその範囲での最高値とする）のピーク強度のうち最大のピーク強度を意味する。なお、ピークが観測されない場合には、上記波長範囲における最大値とする。

## 【 0 0 1 3 】

「最大ピーク吸光度」とは、250～500 nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において観測される1以上のピークのピーク強度のうち最大のピーク強度を意味する。なお、ピークが観測されない場合には、上記波長範囲における最大値とする。

## 【 0 0 1 4 】

そして、本発明に係るナノインプリント方法において、レジスト組成物に含まれるすべての重合性化合物それぞれに関する大西パラメータの重量平均値が3.5以下であり、かつ、すべての重合性化合物それぞれに関するリングパラメータの重量平均値が0.3以上であることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、レジスト組成物に含まれる重合性化合物のうち少なくとも1種が、その重合性化合物に関する大西パラメータが3.5以下であり、かつ、その重合性化合物に関するリングパラメータが0.3以上であって、芳香族基を有するものであることが好ましい。

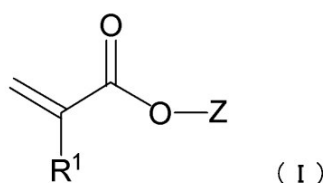
## 【 0 0 1 6 】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、重合性化合物は、下記一般式Ⅰおよび下記一般式ⅠⅠで表される化合物の中から選択される重合性化合物を少なくとも1種含有するものであることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

一般式Ⅰ：

## 【化1】



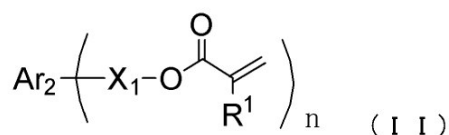
## 【 0 0 1 8 】

一般式Ⅰにおいて、Zは芳香族基を含有する基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。

## 【 0 0 1 9 】

一般式ⅠⅠ：

## 【化2】



## 【 0 0 2 0 】

一般式ⅠⅠにおいて、Ar<sub>2</sub>は芳香族基を有するn（nは1～3の整数）個の連結基を表し、X<sub>1</sub>は単結合または炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。

## 【 0 0 2 1 】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、重合開始剤の吸収スペクトル特性

10

20

30

40

50

におけるピーク波長は340nm以上であることが好ましい。

【0022】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、規定発光波長は340nm以上であることが好ましい。

【0023】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、露光を実施する露光系はLED光源を備え、上記光の強度スペクトル特性におけるピーク波長は350nm以上であることが好ましい。

【0024】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、露光系は、少なくとも300nmの波長を有する光の透過率が1%以下であるシャープカットフィルタを備えることが好ましい。

10

【0025】

或いは、本発明に係るナノインプリント方法において、露光系は、少なくとも340nmの波長を有する光の透過率が1%以下であるシャープカットフィルタを備えることが好ましい。

【0026】

本発明に係るレジスト組成物は、

上記に記載のナノインプリント方法に使用されるレジスト組成物であって、

レジスト組成物が、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、

20

重合開始剤が、重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長よりも長波側に、重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長を有するものであることを特徴とするものである。

【0027】

そして、本発明に係るレジスト組成物において、レジスト組成物に含まれるすべての重合性化合物それぞれに関する大西パラメータの重量平均値が3.5以下であり、かつ、すべての重合性化合物それぞれに関するリングパラメータの重量平均値が0.3以上であることが好ましい。

【0028】

また、本発明に係るレジスト組成物において、レジスト組成物に含まれる重合性化合物のうち少なくとも1種が、その重合性化合物に関する大西パラメータが3.5以下であり、かつ、その重合性化合物に関するリングパラメータが0.3以上であって、芳香族基を有するものであることが好ましい。

30

【0029】

また、本発明に係るレジスト組成物において、重合性化合物は、上記一般式Iおよび上記一般式IIで表される化合物の中から選択される重合性化合物を少なくとも1種含有するものであることが好ましい。

【0030】

また、本発明に係るレジスト組成物において、重合開始剤の吸収スペクトル特性におけるピーク波長は340nm以上であることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0031】

本発明に係るナノインプリント方法は、レジスト組成物が、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、重合開始剤が、重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長よりも長波側に、重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長を有するものであり、レジスト組成物に対する露光が、上記式1を充足する強度スペクトル特性を有する光を照射することにより実施されることを特徴とする。このような構成の下では、露光において照射される光の重合性化合物による吸収を低減することができる。重合性化合物による光の吸収が低減されると、第1に、重合性化合物の分解を抑制することが可能となり、第2に、重合開始剤により

50

多くの光を吸収させることができ、重合反応を効率よく進行させ、レジスト組成物を十分に硬化させることが可能となる。この結果、ナノインプリント方法において、付着物によるモールドの汚染を抑制し、かつ、十分なエッチング耐性を有するレジストパターンの形成が可能となる。

#### 【 0 0 3 2 】

また、本発明に係るレジスト組成物は、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、重合開始剤が、重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長よりも長波側に、重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長を有するものであることを特徴とする。このような構成によれば、本発明に係るナノインプリント方法を実施できるようになるから、本発明に係るレジスト組成物は、本発明に係るナノインプリント方法における効果と同様の効果を奏する。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 3 3 】

【図1】比較例における、重合性化合物および重合開始剤の吸収スペクトル特性と露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例における、重合性化合物および重合開始剤の吸収スペクトル特性と露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例における、重合性化合物および重合開始剤の吸収スペクトル特性と露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例における、重合性化合物および重合開始剤の吸収スペクトル特性と露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 3 4 】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明するが、本発明はこれに限られるものではない。なお、視認しやすくするため、図面中の各構成要素の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。

#### 【 0 0 3 5 】

実施形態のナノインプリント方法は、微細な凹凸パターンが表面に形成されたモールドを用いて、被加工基板上に塗布されたレジスト組成物を凹凸パターンで押し付けながらレジスト組成物を露光することにより、レジスト組成物を硬化せしめ、その後レジスト組成物からモールドを剥離するナノインプリント方法において、レジスト組成物が、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有する重合性化合物および重合開始剤を含有し、重合開始剤が、重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長よりも長波側に、重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長を有するものであり、レジスト組成物に対する露光が、下記式2を充足する強度スペクトル特性を有する光を照射することにより実施されることを特徴とするものである。

30

#### 【 0 0 3 6 】

#### 【数2】

$$\lambda b < \lambda a \leq \lambda c$$

式2

40

#### 【 0 0 3 7 】

式2において、 $a$ は、露光において照射される光の250～500nmの波長範囲での強度スペクトル特性に関する規定の発光波長であって、最大ピーク発光強度に対して発光強度が10%となる短波側の波長（規定発光波長）を表す。また、 $b$ は、重合性化合物の吸収スペクトル特性に関する規定の吸収波長であって、最大ピーク吸光度に対して吸光度が10%となる長波側の波長（第1の規定吸収波長）を表す。また、 $c$ は、重合開始剤の吸収スペクトル特性に関する規定の吸収波長であって、最大ピーク吸光度に対して吸光度が10%となる長波側の波長（第2の規定吸収波長）を表す。

#### 【 0 0 3 8 】

50



#### (モールド)

モールドの材料としてはSiが挙げられる。このようなSiモールドは例えば以下のようにして製造される。Si基材上に、スピンコートによりPMMA (poly methyl methacrylate)などを主成分とするフォトレジスト液を塗布し、フォトレジスト層を形成する。その後、Si基材をXYステージ上で走査しながら、所定のラインパターンに対応して変調した電子ビームを照射し、10mm角の範囲のフォトレジスト層全面に凹凸パターンを露光する。その後、フォトレジスト層を現像処理し、露光部分を除去して、除去後のフォトレジスト層のパターンをマスクにして所定の溝深さになるようにエッチングを行い、凹凸パターンを有するSiモールドを製造することができる。

【0039】

10

また、モールドの材料として石英基板を用いてもよい。石英基板に微細パターンを加工する場合は、基板加工時のマスクとして金属層とフォトレジスト層の積層構造にする必要がある。石英基板の加工法は例えば以下に示す通りである。フォトレジスト層をマスクにして、ドライエッチングを行い、フォトレジスト層に形成された凹凸パターンに対応した凹凸パターンを当該金属層に形成し、その金属薄層をエッチストップ層にして石英基板にさらにドライエッチングを行い、凹凸パターンを石英基板上に形成する。これにより、所定のパターンを有する石英モールドを得る。また、パターン形成法として、電子ビーム描画だけでなく、インプリントによるパターン転写を行ってもよい。

【0040】

20

さらにモールドは、モールドとレジストとを互いに剥離する剥離処理を容易にするため、その表面に離型処理を行ったものを用いてもよい。このような離型処理は、シリコン系やフッ素系などのシランカップリング剤を用いて実施される。シランカップリング剤としては、例えばダイキン工業株式会社製のオプツールDSXおよび住友スリーエム株式会社製のNovac EGC-1720が挙げられる。またその他市販の離型剤も好適に用いることができる。

【0041】

モールドの材料は、上記に挙げた石英の他、例えばシリコン、ニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、タンタルおよびタングステン等の金属材料、それらの酸化物、窒化物および炭化物、並びに樹脂とすることができる。具体的には、モールドの材料としては、酸化シリコン、酸化アルミニウム、石英ガラス、パイレックス（登録商標）ガラスおよびソーダガラス等を挙げることができる。図1に示される本実施形態では特に、モールドを通して露光する実施形態であるため、モールドの材料は光透過性材料である。被加工基板側から露光する場合、モールドの材料は光透過性材料である必要はない。

30

【0042】

#### (被加工基板)

被加工基板は、レジストを塗布するインプリント用の基板である。材料としては、例えば、シリコン、ニッケル、アルミニウム、ガラス、樹脂、などが挙げられる。これらの基板材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。被加工基板は、ナノインプリントによりレジストパターンが形成された後、例えばこのレジストパターンをマスクとしてドライエッチングが実施される。また、被加工基板は、表面に表面層を形成していても良い。表面層により後工程における被加工基板のエッチング加工時の加工性を向上させることができる。表面層の例としては、金属層、または金属酸化物層、または樹脂層を用いることができる。また、被加工基板は、表面に密着層を形成していても良い。密着層により、ナノインプリント工程におけるレジストパターンの剥れなどの欠陥を抑制し、パターン形成を良好に行うことができる。

40

【0043】

#### (レジスト組成物)

本発明のレジスト組成物は、(A)1種類以上の重合性化合物Aおよび(B)重合開始剤を少なくとも含む。また、(C)その他の重合性化合物Cおよび(D)その他の成分を適宜含んでもよい。

50

## 【0044】

レジスト組成物を構成する重合性化合物のうち、少なくとも1種の重合性化合物Aおよび重合開始剤は、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域をそれぞれ有するものである。本明細書において、「吸収領域」とは、250～500nmの波長範囲において、吸光度が0.01以上である波長範囲を意味する。

## 【0045】

また、その他の重合性化合物Cを含有する場合については、250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域を有していても良いし、有していなくても良い。

## 【0046】

吸光度は、対象となる溶質（重合性化合物、重合開始剤など）の0.001重量%アセトニトリル溶液における、光路長10mmの分光吸収スペクトルの透過率から算出される吸光度スペクトルから取得することができる。

## 【0047】

そして、重合開始剤は、重合性化合物（250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域を有するその他の重合性化合物Cを含む）の吸収領域の長波側末端波長  $m$  よりも長波側に、重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長  $i$  を有する。「吸収領域の長波側末端波長」とは、250～500nmの波長範囲において、吸光度が0.01となる長波長側の波長、つまり、吸収領域の長波長側の端となる波長を意味する。

## 【0048】

また、本発明では、重合性化合物についての規定吸収波長  $b$  よりも露光系についての規定発光波長  $a$  が大きくなるように設定され、重合性化合物についての長波側末端波長  $m$  よりも規定発光波長  $a$  が大きくなるように設定されることがより好ましい。これらの条件を満たすことにより、露光系の光の重合性化合物への吸収を抑制でき、結果的にナノインプリントプロセスにおける重合性化合物Aの分解を抑制し、モールドへの付着物の蓄積によるモールドの汚染を大きく抑制することができる。

## 【0049】

なお、レジスト組成物に複数種類の重合性化合物および複数種類の重合開始剤が含まれている場合には、上記式2は、少なくとも1組の重合性化合物および重合開始剤について充足されていけばよい。なお、最も好ましい態様は、複数種類の重合性化合物のそれぞれについて上記定義により求められた規定吸収波長のうち、最も長波側の規定吸収波長を  $b$  とし、複数種類の重合開始剤のそれぞれについて上記定義により求められた規定吸収波長のうち、最も短波側の規定吸収波長を  $c$  としたときに、上記式2を充足する態様である。

## 【0050】

レジスト組成物を構成する重合性化合物（1種類以上の重合性化合物Aおよびその他の重合性化合物Cを含む全ての重合性化合物）について、それぞれの重合性化合物の大西パラメータから重量平均値を取ることにより求められる、レジスト組成物中の重合性化合物の平均化した大西パラメータ値が3.5以下であり、かつ同様にして求められるレジスト組成物中の重合性化合物の平均化したリングパラメータ（個々の重合性化合物のリングパラメータの重量平均値）が0.3以上であることが好ましい。本発明では、これらのパラメータ値を処方パラメータ値とした。

## 【0051】

大西パラメータは、化合物についてのドライエッチングにおける化学的耐性を経験的に示すパラメータであり、全原子数 / (炭素原子数 - 酸素原子数) によって得られるものである。一方、リングパラメータは化合物のドライエッチングにおける物理的耐性を経験的に示すパラメータであり、環構造を形成する炭素質量 / 全質量によって得られるものである。なお、本発明においては、窒素原子および硫黄原子は酸素原子数について1/2個分として計数している。これらのパラメータが上記の要件を満たすことにより、よりエッチング耐性を向上させることが可能となる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 2 】

( A : 重合性化合物 A )

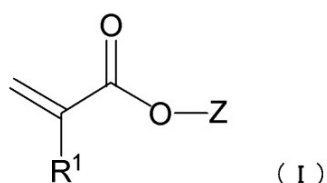
重合性化合物 A としては、重合性化合物の大西パラメータ値が 3 . 5 以下であり、かつ重合性化合物のリングパラメータ値が 0 . 3 以上である芳香族基を有する重合性化合物であることが好ましい。芳香族基を有する重合性化合物を用いることで、基板加工用エッチングレジストとして用いた際にラインエッジラフネスが良好となる。

## 【 0 0 5 3 】

本発明で用いられる芳香族基を有する重合性化合物として、下記一般式 I で表される単官能 ( メタ ) アクリレート化合物または後述の一般式 I I で表される多官能 ( メタ ) アクリレート化合物が好ましい。

一般式 I :

## 【 化 3 】



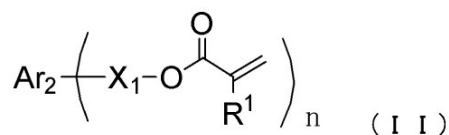
## 【 0 0 5 4 】

一般式 I において、Z は芳香族基を含有する基を表し、R<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。

## 【 0 0 5 5 】

一般式 I I :

## 【 化 4 】



## 【 0 0 5 6 】

一般式 I I において、Ar<sub>2</sub> は芳香族基を有する n ( n は 1 ~ 3 の整数 ) 個の連結基を表し、X<sub>1</sub> は単結合または炭化水素基を表し、R<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。

## 【 0 0 5 7 】

以下、一般式 I で表される単官能 ( メタ ) アクリレート化合物、および一般式 I I で表される多官能 ( メタ ) アクリレート化合物について詳細に説明する。

## 【 0 0 5 8 】

< 単官能 ( メタ ) アクリレート化合物 >

一般式 I において、R<sup>1</sup> は、好ましくは、水素原子またはアルキル基であり、水素原子またはメチル基が好ましく、硬化性の観点から、水素原子がさらに好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、フッ素原子が好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

Z は、好ましくは置換基を有していても良いアラルキル基、置換基を有していても良いアリール基、または、これらの基が連結基を介して結合した基である。ここでいう連結基は、ヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよく、好ましくは、- CH<sub>2</sub> -、- O -、- C ( = O ) -、- S - およびこれらの組み合わせからなる基である。Z に含まれる芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましい。Z の分子量としては 90 ~ 300 であることが好ましく、より好ましくは 120 ~ 250 である。

10

20

30

40

50

## 【0060】

一般式 I で表される重合性化合物が 25 において液体であるときの 25 における粘度としては 2 ~ 500 mPa・s が好ましく、3 ~ 200 mPa・s がより好ましく、3 ~ 100 mPa・s が最も好ましい。重合性化合物は 25 において液体であるか、固体であっても融点が 60 以下であることが好ましく、融点が 40 以下であることがより好ましく、25 において液体であることがさらに好ましい。

## 【0061】

Z は - Z<sub>1</sub> - Z<sub>2</sub> で表される基であることが好ましい。ここで、Z<sub>1</sub> は、単結合または炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。Z<sub>2</sub> は、置換基を有していてもよい芳香族基であり、分子量 90 以上である。

10

## 【0062】

Z<sub>1</sub> は、好ましくは、単結合またはアルキレン基であり、該アルキレン基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。Z<sub>1</sub> は、より好ましくは、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含まないアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基である。ヘテロ原子を含む連結基としては - O -、- C(=O) -、- S - およびこれらとアルキレン基の組み合わせからなる基などが挙げられる。また、炭化水素基の炭素数は 1 ~ 3 であることが好ましい。

## 【0063】

Z<sub>2</sub> は、2 つ以上の芳香族基が、直接にまたは連結基を介して連結した基であることも好ましい。この場合の連結基も、好ましくは、- CH<sub>2</sub> -、- O -、- C(=O) -、- S - およびこれらの組み合わせからなる基である。

20

## 【0064】

一般式 I で表される重合性化合物の芳香族基が有していても良い置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。また、これらの基によってさらに置換されている基も好ましい。

## 【0065】

一般式 I で表される重合性化合物の光硬化性組成物中における添加量は、10 ~ 100 質量%であることが好ましく、20 ~ 100 質量%であることがより好ましく、30 ~ 80 質量%であることが特に好ましい。

30

## 【0066】

一般式 I で表される重合性化合物のうち、芳香環上に置換基を有さない化合物の具体例としては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、1 - または 2 - ナフチル（メタ）アクリレート、1 - または 2 - ナフチルメチル（メタ）アクリレート、1 - または 2 - ナフチルエチル（メタ）アクリレート、1 - または 2 - ナフトキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

## 【0067】

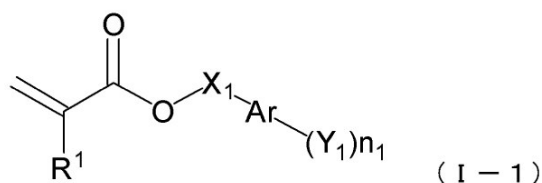
一般式 I で表される重合性化合物としては、下記一般式 I - 1 で表される芳香環上に置換基を有する化合物も好ましい。

40

## 【0068】

一般式 I - 1 :

## 【化 5】



## 【0069】

一般式 I - 1 において、 $\text{R}^1$  は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}_1$  は単結合または炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。 $\text{Y}_1$  は分子量 15 以上の置換基を表し、 $n_1$  は 1 ~ 3 の整数を表す。 $\text{Ar}$  は、芳香族連結基を表し、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。

10

## 【0070】

$\text{R}^1$  は、上記一般式の  $\text{R}^1$  と同義であり、好ましい範囲も同義である。

## 【0071】

$\text{X}_1$  は、上記  $\text{X}_1$  と同義であり、好ましい範囲も同義である。

## 【0072】

$\text{Y}_1$  は、分子量 15 以上の置換基であり、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基などが挙げられる。これら置換基は更なる置換基を有していても良い。

20

## 【0073】

$n_1$  が 2 のときは、 $\text{X}_1$  は単結合または炭素数 1 の炭化水素基であることが好ましい。

## 【0074】

特に、好ましい様態としては  $n_1$  が 1 で、 $\text{X}_1$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。

## 【0075】

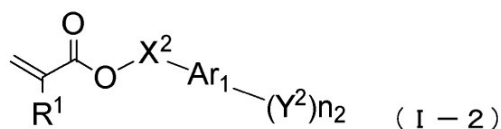
一般式 I - 1 で表される化合物は、さらに好ましくは、I - 2 または I - 3 で表される化合物である。

## 【0076】

一般式 I - 2 :

30

## 【化 6】



一般式 I - 2 において、 $\text{R}^1$  は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。 $\text{X}^2$  は単結合、または、炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。 $\text{Y}^2$  は分子量 15 以上の芳香族基を有さない置換基を表し、 $n_2$  は 1 ~ 3 の整数を表す。

40

## 【0077】

$\text{R}^1$  は、上記一般式 I における  $\text{R}^1$  と同義であり、好ましい範囲も同義である。

## 【0078】

$\text{X}^2$  は、炭化水素基である場合、炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基であることが好ましく、置換または無置換の炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であることが好ましく、無置換の炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基、エチレン基であることがさらに好ましい。このような炭化水素基を採用することにより、より低粘度で低揮発性を有する光硬化性組成物とすることが可能になる。

## 【0079】

50

$Y^2$  は分子量 15 以上の芳香族基を有さない置換基を表す。 $Y^2$  の分子量は 150 以下であることが好ましい。 $Y^2$  としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フロロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、シアノ基が好ましい例として挙げられる。

【0080】

$n_2$  は、1 ~ 2 の整数であることが好ましい。 $n_2$  が 1 の場合、置換基  $Y$  はパラ位にあるのが好ましい。また、粘度の観点から、 $n_2$  が 2 のときは、 $X^2$  は単結合もしくは炭素数 1 の炭化水素基が好ましい。

【0081】

低粘度と低揮発性の両立という観点から、一般式 I - 2 で表される (メタ) アクリレート化合物の分子量は 175 ~ 250 であることが好ましく、185 ~ 245 であることがより好ましい。

【0082】

また、一般式 I - 2 で表される (メタ) アクリレート化合物の 25 における粘度は 50 mPa · s 以下であることが好ましく、20 mPa · s 以下であることがより好ましい。

【0083】

一般式 I - 2 で表される化合物は、反応希釈剤としても好ましく用いることができる。

【0084】

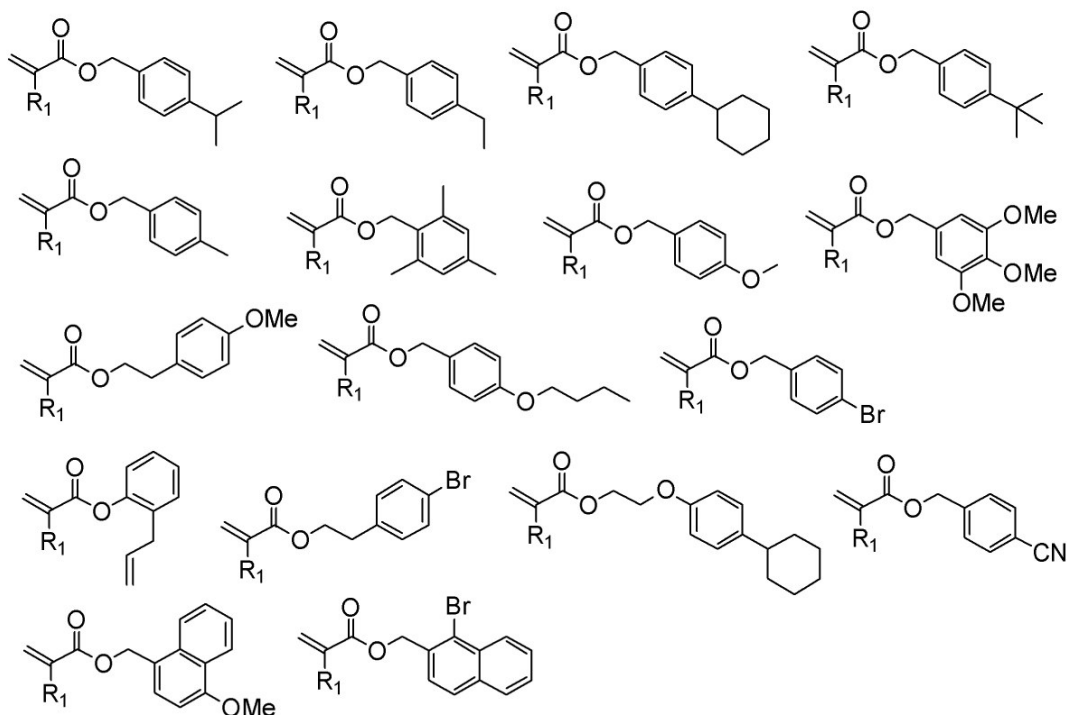
一般式 I - 2 で表される化合物の光硬化性組成物中における添加量は、組成物の粘度や硬化後のパターン精度の観点から 10 質量% 以上であることが好ましく、15 質量% 以上であることがより好ましく、20 質量% 以上であることが特に好ましい。一方、硬化後のタッキネスや力学強度の観点からは、添加量は 95 質量% 以下であることが好ましく、90 質量% 以下であることがより好ましく、85 質量% 以下であることが特に好ましい。

【0085】

以下に、一般式 I - 2 で表される化合物を例示するが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。

【0086】

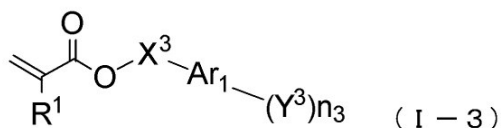
【化 7】



【 0 0 8 7 】

一般式 I - 3 :

【 化 8 】



【 0 0 8 8 】

一般式 I - 3 において、 $\text{R}^1$  は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。 $\text{X}^3$  は単結合、または、炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。 $\text{Y}^3$  は芳香族基を有する置換基を表し、 $n_3$  は 1 ~ 3 の整数を表す。

10

【 0 0 8 9 】

$\text{R}^1$  は、上記一般式 I における  $\text{R}^1$  と同義であり、好ましい範囲も同義である。

【 0 0 9 0 】

$\text{Y}^3$  は、芳香族基を有する置換基を表す。芳香族基を有する置換基としては芳香族基が単結合、あるいは連結基を介して一般式 I - 3 の芳香環に結合している状態が好ましい。連結基としては、アルキレン基、ヘテロ原子を有する連結基（好ましくは - O - 、 - S - 、 - C ( = O ) O - 、）あるいはこれらの組み合わせが好ましい例として挙げられ、アルキレン基または - O - ならびにこれらの組み合わせからなる基がより好ましい。芳香族基を有する置換基としては、フェニル基を有する置換基であることが好ましい。フェニル基が単結合または上記連結基を介して結合している状態が好ましく、フェニル基、ベンジル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルチオ基が特に好ましい。 $\text{Y}^3$  の分子量は好ましくは、230 ~ 350 である。

20

【 0 0 9 1 】

$n_3$  は、好ましくは、1 または 2 であり、より好ましくは 1 である。

【 0 0 9 2 】

一般式 I - 3 で表される化合物の、本発明で用いる光硬化性組成物中における添加量は、10 質量% 以上であることが好ましく、20 質量% 以上であることがより好ましく、30 質量% 以上であることが特に好ましい。一方、硬化後のタッキネスや力学強度の観点からは、添加量は 90 質量% 以下であることが好ましく、80 質量% 以下であることがより好ましく、70 質量% 以下であることが特に好ましい。

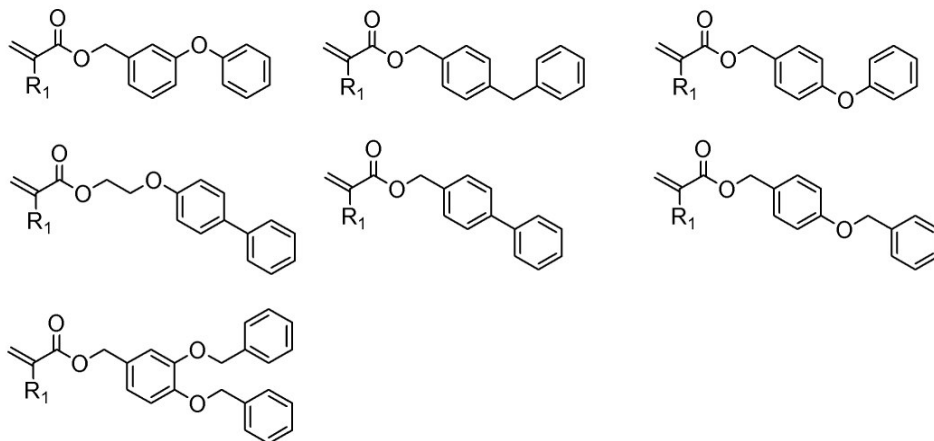
30

【 0 0 9 3 】

以下に、一般式 I - 3 で表される化合物を例示するが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。

【 0 0 9 4 】

## 【化 9】



10

## 【0095】

<多官能(メタ)アクリレート化合物>

一般式ⅠⅠにおいて、 $Ar_2$ は芳香族基を有する $n$ 価の連結基を表し、好ましくはフェニレン基を有する連結基である。 $X_1$ 、 $R^1$ は前述の一般式Ⅰにおけるものと同義である。 $n$ は1～3を表し、好ましくは1である。

## 【0096】

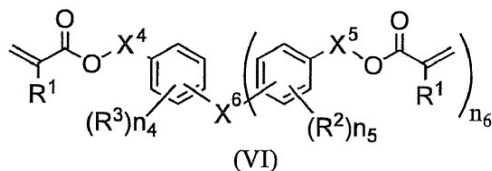
一般式ⅠⅠで表される化合物は一般式ⅠⅠ-1またはⅠⅠ-2で表される化合物であることが好ましい。

20

## 【0097】

一般式ⅠⅠ-1:

## 【化10】



(VI)

(ⅠⅠ-1)

30

## 【0098】

一般式ⅠⅠ-1において、 $X^6$ は単結合または $(n_6 + 1)$ 価の連結基であり、 $R^1$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子である。 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ、置換基であり、 $n_4$ および $n_5$ は、それぞれ、0～4の整数である。 $n_6$ は1または2であり、 $X^4$ および $X^5$ は、それぞれ、炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。

## 【0099】

$X^6$ は、好ましくは、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、およびこれらのうちの複数が組み合わさった連結基である。アルキレン基は、炭素数1～8のアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基である。また、無置換のアルキレン基が好ましい。

40

## 【0100】

$n_6$ は、好ましくは1である。 $n_6$ が2のとき、複数存在する、 $R^1$ 、 $X^5$ 、 $R^2$ は、それぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。

## 【0101】

$X^4$ および $X^5$ は、それぞれ、連結基を含まないアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数1～5のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基であり、最も好ましくはメチレン基である。

50



## 【 0 1 0 2 】

R<sup>1</sup> は、上記一般式 I の R<sup>1</sup> と同義であり、好ましい範囲も同義である。

## 【 0 1 0 3 】

R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、それぞれ、置換基を表し、好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基である。アルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、フッ素原子が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基が好ましい。アシル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数 1 ~ 8 のアシルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基が好ましい。

10

## 【 0 1 0 4 】

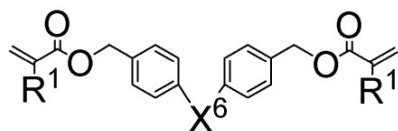
n<sub>4</sub> および n<sub>5</sub> は、それぞれ、0 ~ 4 の整数であり、n<sub>4</sub> または n<sub>5</sub> が 2 以上のとき、複数存在する R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、それぞれ、同一でも異なっても良い。

## 【 0 1 0 5 】

一般式 II - 1 で表される化合物は、下記一般式 (II - 1 a) で表される化合物が好ましい。

## 【 0 1 0 6 】

## 【 化 1 1 】



(II - 1 a)

20

## 【 0 1 0 7 】

一般式 II - 1 a において、X<sup>6</sup> は、アルキレン基、-O-、-S- および、これらのうちの複数が組み合わさった連結基であり、R<sup>1</sup> は、それぞれ、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子である。

## 【 0 1 0 8 】

R<sup>1</sup> は、上記一般式 I の R<sup>1</sup> と同義であり、好ましい範囲も同義である。

30

## 【 0 1 0 9 】

X<sup>6</sup> がアルキレン基である場合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。また、無置換のアルキレン基が好ましい。

## 【 0 1 1 0 】

X<sup>6</sup> としては、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-O-、-S- が好ましい。

## 【 0 1 1 1 】

本発明に用いられる光硬化性組成物中における一般式 II - 1 で表される化合物の含有量は、特に制限はないが、光硬化性組成物粘度の観点から、全重合性化合物中、1 ~ 100 質量% が好ましく、5 ~ 70 質量% がさらに好ましく、10 ~ 50 質量% が特に好ましい。

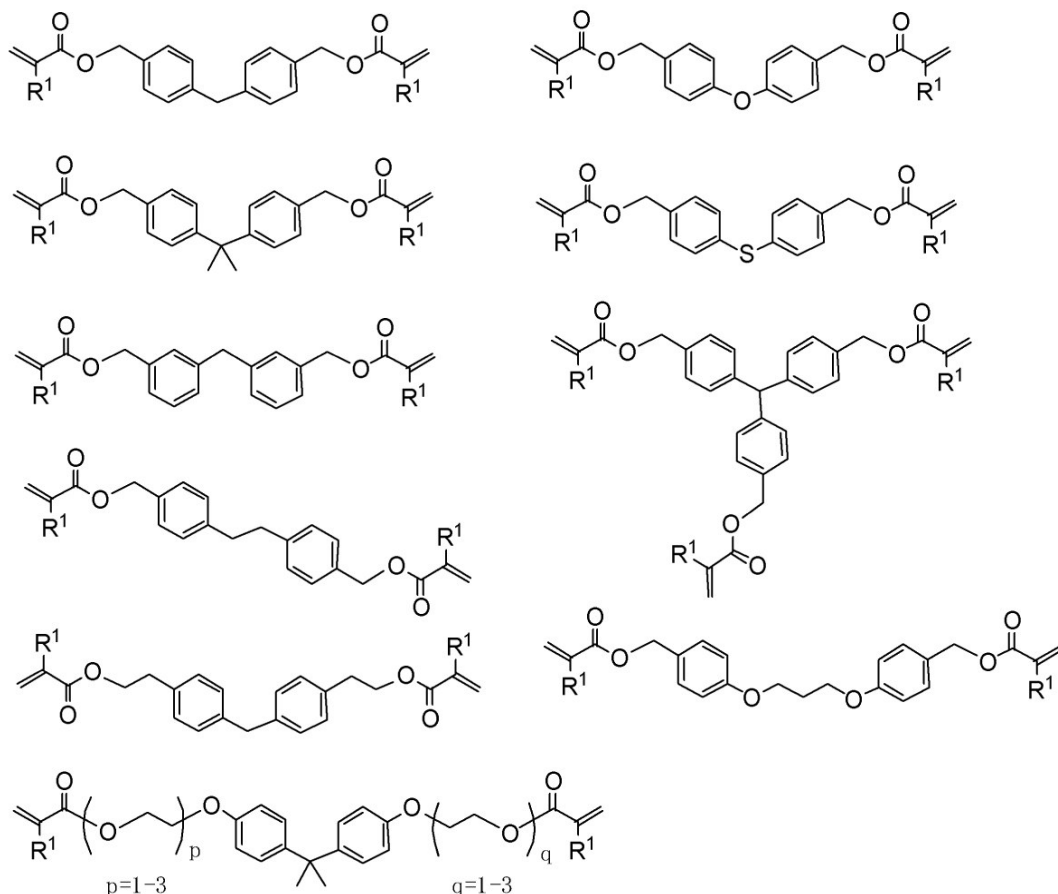
40

## 【 0 1 1 2 】

以下に、一般式 II - 1 で表される化合物を例示するが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。下記式中における R<sup>1</sup> はそれぞれ、一般式 II - 1 における R<sup>1</sup> と同義であり、好ましい範囲も同義であり、特に好ましくは水素原子である。

## 【 0 1 1 3 】

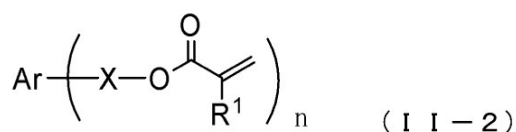
## 【化 1 2】



## 【 0 1 1 4】

一般式 I I - 2 :

## 【化 1 3】



## 【 0 1 1 5】

一般式 I I - 2 において、A r は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、X は単結合または有機連結基を表し、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表し、n は 2 または 3 を表す。

## 【 0 1 1 6】

アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基などの炭化水素系アリーレン基；インドール、カルバゾールなどが連結基となったヘテロアリーレン基などが挙げられ、好ましくは炭化水素系アリーレン基であり、さらに好ましくは粘度、エッチング耐性の観点からフェニレン基である。アリーレン基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、スルホンアミド基が挙げられる。

## 【 0 1 1 7】

X の有機連結基としては、鎖中にヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる。その中でも、アルキレン基、オキシアルキレン基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。X としては、単結合またはアルキレン基であることが特に好ましい。

## 【 0 1 1 8 】

$R^1$  は水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

## 【 0 1 1 9 】

$n$  は 2 または 3 であり、好ましくは 2 である。

## 【 0 1 2 0 】

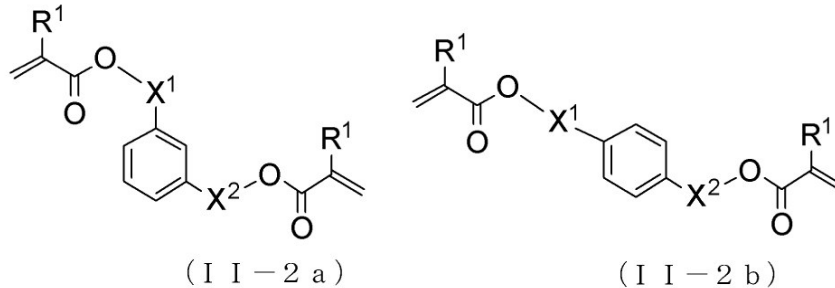
重合性化合物 I I - 2 が下記一般式 I I - 2 a または I I - 2 b で表される重合性化合物であることが、組成物粘度を低下させる観点から好ましい。

## 【 0 1 2 1 】

一般式 I I - 2 a および I I - 2 b :

## 【 化 1 4 】

10



## 【 0 1 2 2 】

20

一般式 I I - 2 a 式において、 $X^1$ 、 $X^2$  は、それぞれ独立に単結合または炭素数 1 ~ 3 の置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を表す。

## 【 0 1 2 3 】

一般式 I I - 2 a において、 $X^1$  は、単結合またはメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが粘度低減の観点からより好ましい。

## 【 0 1 2 4 】

$X^2$  の好ましい範囲は、 $X^1$  の好ましい範囲と同様である。

## 【 0 1 2 5 】

$R^1$  は一般式 I I における  $R^1$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

30

## 【 0 1 2 6 】

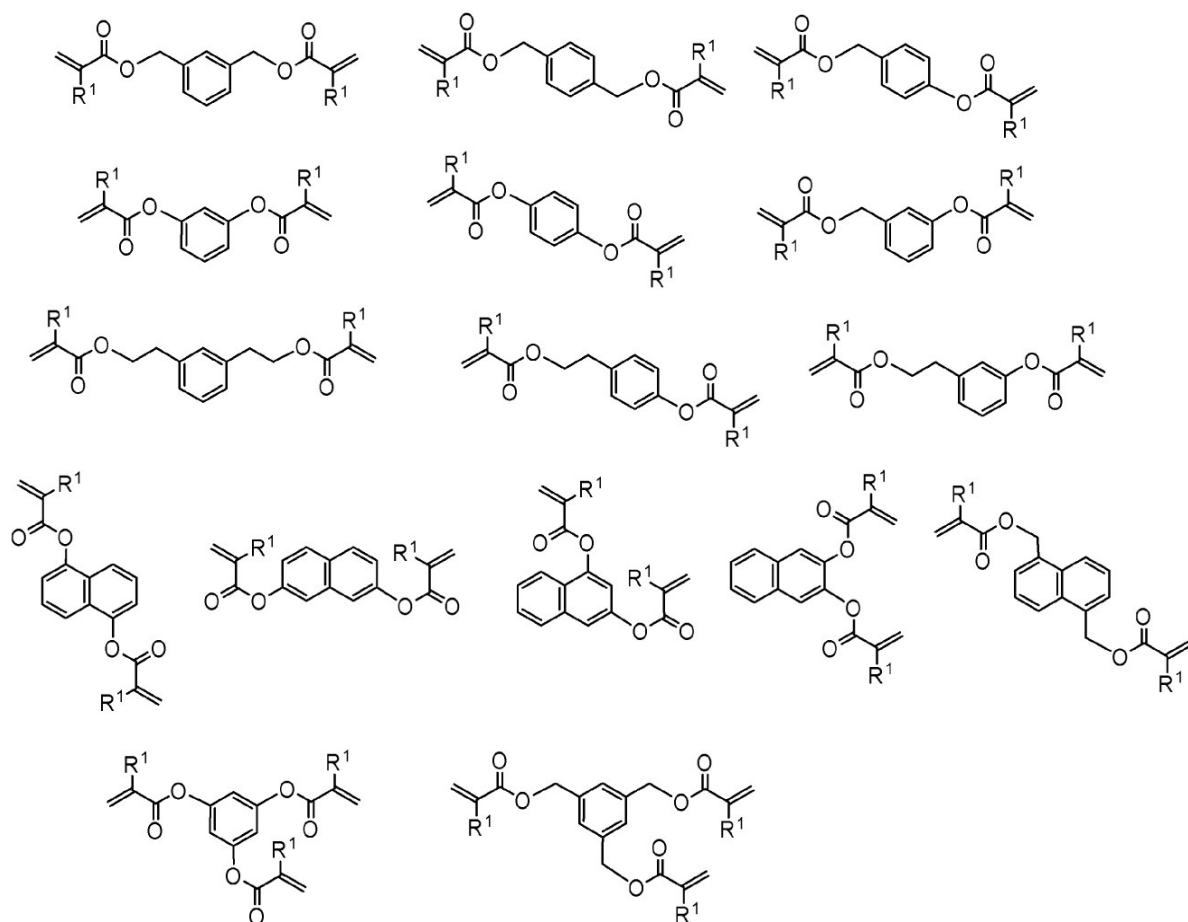
上記重合性化合物は 2 5 において液体であると、添加量を増やした際にも異物の発生が抑制でき好ましい。

## 【 0 1 2 7 】

一般式 I I - 2 で表される重合性化合物の具体例を示す。 $R^1$  は一般式 I I における  $R^1$  と同義であり、水素原子またはメチル基を表す。なお、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

## 【 0 1 2 8 】

## 【化 15】



## 【0129】

以下に、本発明で用いる光硬化性組成物で用いられる芳香族基を有する重合性化合物のさらに好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0130】

上記芳香族基を有する重合性化合物としては、無置換または芳香環上に置換基を有しているベンジル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有しているフェネチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有しているフェノキシエチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有している1-または2-ナフチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有している1-または2-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有している1-または2-ナフチルエチル(メタ)アクリレート、1-または2-ナフトキシエチル(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、m-キシリレンジ(メタ)アクリレート、ナフタレンジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレートが好ましく、無置換または芳香環上に置換基を有しているベンジルアクリレート、1または2-ナフチルメチルアクリレート、m-キシリレンジアクリレート、がより好ましい。

## 【0131】

また、その他の上記芳香族基を有する重合性化合物の例としては、エトキシ化フェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、バラクミルフェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン(以下「ECH」という)変性フェノキシアクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、EO変性トリプロモ

フェニル(メタ)アクリレート、p-イソプロペニルフェノール、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、o-, m-, p-ベンゼンジ(メタ)アクリレート、o-, m-, p-キシリレンジ(メタ)アクリレート、等が上げられる。

【0132】

本発明において、重合性化合物Aとして用いられる芳香族基を有する重合性化合物のその他の好ましい例としては、芳香族基を有するオキシラン環を有する化合物(エポキシ化合物)、芳香族を含有するビニルエーテル化合物、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0133】

以下に示すその他の芳香族基を有する重合性化合物を用いることも好ましい。その他の芳香族基を有する重合性化合物としては、以下で説明する、芳香族基を有するオキシラン環を有する化合物(エポキシ化合物)、芳香族を含有するビニルエーテル化合物、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0134】

<芳香族基を有するオキシラン環を有する化合物(エポキシ化合物)>

芳香族基を有するオキシラン環を有する化合物(エポキシ化合物)の例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテルが挙げられる。また、フェノール、クレゾール、プチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類も挙げることができる。

【0135】

これらのオキシラン環を有する化合物はその製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213~、平成4年、Ed.by Alfred Hasfner, The chemistry of heterocyclic compounds - Small Ring Heterocycles part3 Oxiranes, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平11-100378号公報、特許第2906245号公報、特許第2926262号公報などの文献を参考にして合成できる。

【0136】

<芳香族を含有するビニルエーテル化合物>

芳香族基を有するビニルエーテル化合物としては、1,1,1-トリス〔4-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル〕エタン、ビスフェノールAジビニロキシエチルエーテル等が挙げられる。

【0137】

これらのビニルエーテル化合物は、例えば、Stephen.C.Lapin, Polymers Paint Colour Journal.179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、または多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0138】

<スチレン誘導体>

スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、-メチルスチレン、p-メチル- -メチルスチレン、-メチルスチレン、p-メトキシ- -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、等を挙げるができる。

【0139】

(C:その他の重合性化合物)

本発明のレジスト組成物では、粘度、揮発性、溶解性等の観点からレジスト組成物の取り扱い性を向上させる目的、または硬化後のレジスト膜の膜質を向上させ、ナノインプリントプロセスにおける離型欠陥や後工程におけるプロセス耐性を向上させる目的でその他の重合性化合物Cを併用しても良い。その他の重合性化合物Cとしては、たとえば脂環炭化水素構造を有する重合性化合物、エチレン性不飽和結合含有基を1～6個有する脂肪族重合性不飽和単量体、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、プロペニルエーテルおよびブテニルエーテル等を挙げることができる。

#### 【0140】

上記脂環炭化水素構造を有する重合性化合物としては、脂環炭化水素構造を有する単官能(メタ)アクリレートまたは脂環炭化水素構造を有する多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。脂環炭化水素構造を有する単官能(メタ)アクリレートとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、およびテトラシクロドデカニル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。一方、脂環炭化水素構造を有する多官能(メタ)アクリレートとしては、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、およびノルボルナンジメタノールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

#### 【0141】

上記エチレン性不飽和結合含有基を1～6個有する脂肪族重合性不飽和単量体(1～6官能の重合性不飽和単量体)について説明する。

#### 【0142】

まず、エチレン性不飽和結合含有基を1つ有する重合性不飽和単量体としては具体的に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリジノン、2-アクリロイロキシエチルフタレート、2-アクリロイロキシ2-ヒドロキシエチルフタレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-アクリロイロキシプロピルフタレート、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリル酸ダイマー、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性(以下「EO」という。)クレゾール(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(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、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、EO変性コハク酸(メタ)アクリレート、トリドデシル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムが例示される。

#### 【0143】

上記エチレン性不飽和結合を含有する単官能の重合性化合物の中でも、本発明では単官能(メタ)アクリレート化合物を用いることが、光硬化性の観点から好ましい。単官能(メタ)アクリレート化合物としては、上記エチレン性不飽和結合を含有する単官能の重合性化合物で例示した中における、単官能(メタ)アクリレート化合物類を例示することができる。

## 【 0 1 4 4 】

本発明では、重合性化合物として、エチレン性不飽和結合含有基を2つ以上有する多官能重合性不飽和単量体を用いることも好ましい。

## 【 0 1 4 5 】

本発明で好ましく用いることのできるエチレン性不飽和結合含有基を2つ有する2官能重合性不飽和単量体の例としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリル化イソシアヌレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、EO変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ECH変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、アリロキシポリエチレングリコールアクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ECH変性ヘキサヒドロフタル酸ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、EO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレンオキシド(以後「PO」という。)変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ECH変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリエステル(ジ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ECH変性プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、シリコーンジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、EO変性トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、が例示される。

## 【 0 1 4 6 】

これらの中で特に、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリレートが本発明に好適に用いられる。

## 【 0 1 4 7 】

エチレン性不飽和結合含有基を3つ以上有する多官能重合性不飽和単量体の例としては、ECH変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、EO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、PO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【 0 1 4 8 】

これらの中で特に、EO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、PO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、

EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の3官能以上の官能(メタ)アクリレートが本発明に好適に用いられる。

#### 【0149】

上記エチレン性不飽和結合を2つ以上有する多官能の重合性不飽和単量体の中でも、本発明では多官能(メタ)アクリレートを用いることが、光硬化性の観点から好ましい。なお、ここでいう多官能(メタ)アクリレートとは、上記2官能(メタ)アクリレートおよび上記3官能以上の官能(メタ)アクリレートを総称するもののことである。多官能(メタ)アクリレートの具体例としては、上記エチレン性不飽和結合を2つ有する多官能重合性不飽和単量体で例示した中、および、上記エチレン性不飽和結合を3つ以上有する多官能重合性不飽和単量体で例示した中における、各種多官能(メタ)アクリレートを例示することができる。

10

#### 【0150】

上記オキシラン環を有する化合物(エポキシ化合物)としては、例えば、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール(ポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール)のポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物およびエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらの化合物は、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

20

#### 【0151】

本発明に好ましく使用することのできる上記オキシラン環を有する化合物(エポキシ化合物)としては、例えば1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール(ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類などを例示することができる。

30

#### 【0152】

これらの中で特に、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

#### 【0153】

グリシジル基含有化合物として好適に使用できる市販品としては、UVR-6216(ユニオンカーバイド社製)、グリシドール、AOEX24、サイクロマーA200、(以上、ダイセル化学工業株式会社製)、エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508(以上、油化シェル株式会社製)、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2720、KRM-2750(以上、旭電化工業株式会社製)などを挙げることができる。これらは、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

40

#### 【0154】

また、これらのオキシラン環を有する化合物はその製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213~、平成4年、Ed.by Alfred Hasfner, The chemistry of heterocyclic compounds - Small Ring Heterocycles part3 Oxiran

50



es, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平11-100378号公報、特許第2906245号公報、特許第2926262号公報などの文献を参考にして合成できる。

【0155】

上記ビニルエーテル化合物は公知のものを適宜選択することができ、例えば、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ブタンジオール-1,4-ジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル等が挙げられる。

【0156】

これらのビニルエーテル化合物は、例えば、Stephen.C.Lapin, Polymers Paint Colour Journal. 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、または多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0157】

(B: 重合開始剤)

また、本発明では、使用する光重合開始剤として重合性化合物(1種類以上の重合性化合物Aおよびその他の重合性化合物Cを含む全ての重合性化合物)の長波側末端波長  $m$  よりも長波側に吸収を有する重合開始剤Bを使用する。本発明の更なる効果としては、重合性化合物の分光吸収による露光阻害を大きく低減することができ、生産性を向上させることができる。

【0158】

本発明の重合開始剤Bは本発明の重合性化合物の吸収スペクトル特性よりも長波側に吸収を有する。長波側に吸収を有するとは、具体的には、重合性化合物の吸収スペクトル特性に関する規定吸収波長であって、最大ピーク吸光度に対して吸光度が10%となる長波側の波長である規定吸収波長を  $b$  とし、重合開始剤の吸収スペクトル特性に関する規定吸収波長であって、最大ピーク吸光度に対して吸光度が10%となる長波側の波長である規定吸収波長を  $c$  とすると、 $b < c$  となることを意味する。

【0159】

なお、本発明において  $b + 10 < c$  となることが好ましく、さらに好ましくは  $b + 30 < c$  である。

【0160】

また、本発明に係るナノインプリント方法において、重合開始剤の吸収スペクトル特性におけるピーク波長は340nm以上であることが好ましい。この場合、重合性化合物の分光スペクトルよりも長波側の領域での露光による重合開始反応を有効に活用することができ、生産性をより向上させることができる。

## 【0161】

使用することができる重合開始剤の例としては、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン(例えばChiba社製Irgacure 2959)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1(例えばChiba社製Irgacure 369)、2-ジメチルアミノ-2-(4メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン(例えばChiba社製Irgacure 379)、2-メチル-1[4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(例えばChiba社製Irgacure 907)、  
、  
-ジメトキシ-  
-フェニルアセトフェノン(例えばChiba社製Irg. 651)、フォスフィンオキサイド、フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)(例えばChiba社製Irgacure 819)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(例えばChiba社製Irg 1173)、Irgacure 2100、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フォスフィンオキサイド(例えばChiba社製Darocure TP O)、ビス(エタ5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウム(例えばChiba社製Irgacure 784)、等を用いることができる。

10

## 【0162】

その他の好ましい重合開始剤としては、以下に記載のものを好ましく使用することができる。例えば、特開2011-80036に記載の化合物、特開平9-3109に記載のクマリン系色素、  
ハロメチル基置換-S-トリアジン誘導体およびジフェニルヨードニウム塩系化合物の1つの光酸発生剤、アリールボレート化合物からなる可視光重合開始剤、特開2009-51925に記載の  
-ジケトン、非重合性酸性化合物、カルボニル基置換芳香族アミンを含んでなる光重合開始剤、特開2007-131721に記載の  
-ジケトン、トリハロメチル基置換-1,3,5-トリアジン化合物、および(ビス)アシルフォスフィンオキサイド化合物からなる光重合開始剤、特許第2925269号記載の可視光吸収性陽イオン染料-ホウ素陰イオン錯体とホウ素系増感剤からなる可視光重合開始剤が挙げられる。

20

## 【0163】

(D:その他の成分)

本発明の硬化性組成物は、上述の重合性化合物および光重合開始剤の他に種々の目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、後述するフッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物、非重合性化合物界面活性剤、酸化防止剤、溶剤、ポリマー成分、顔料、染料等その他の成分を含んでいてもよい。本発明の硬化性組成物としては、界面活性剤、並びに、酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

30

## 【0164】

(D1:フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物)

本発明の組成物は、重合性化合物として、フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物D1を含有することが好ましい。以下にこれらの化合物の例を示す。

40

## 【0165】

(D1-1:モールドの離型性向上のための、フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物)

本発明では、モールドの離型性向上のため、フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物を添加することができる。このような化合物を添加すると、界面活性剤を用いなくても、良好なモールドの離型性を達成できる。

## 【0166】

本発明における重合性化合物D1は、フッ素原子、シリコン原子、または、フッ素原子とシリコン原子の両方を有する基を少なくとも1つと、重合性官能基を少なくとも1つ有する化合物である。重合性官能基としてはメタアクリロイル基、エポキシ基、ビニルエー

50

テル基が好ましい。

【 0 1 6 7 】

上記重合性化合物 D 1 は、低分子化合物でもポリマーでもよい。

【 0 1 6 8 】

上記重合性化合物 D 1 がポリマーである場合、上記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する繰り返し単位と、共重合成分として側鎖に重合性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、上記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する繰り返し単位が、その側鎖、特に、末端に重合性基を有していてもよい。この場合、上記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する繰り返し単位の骨格については、本発明の趣旨に反しない限りにおいて特に制限はないが、例えばエチレン性不飽和結合含基由来の骨格を有していることが好ましく、(メタ)アクリレート骨格を有している態様がより好ましい。また、シリコン原子を有する繰り返し単位は、シロキサン構造(例えばジメチルシロキサン構造)などのように、シリコン原子自体が繰り返し単位を形成していてもよい。重量平均分子量は 2 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 が好ましく 3 0 0 0 ~ 7 0 0 0 0 であることがより好ましく、5 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 であることが特に好ましい。

10

【 0 1 6 9 】

( D 1 - 2 : フッ素原子を有する重合性化合物 )

フッ素原子を有する重合性化合物 D 1 - 2 が有するフッ素原子を有する基としては、フロロアルキル基およびフロロアルキルエーテル基から選ばれる含フッ素基が好ましい。

【 0 1 7 0 】

20

上記フロロアルキル基としては、炭素数が 2 ~ 2 0 のフロロアルキル基が好ましく、4 ~ 8 のフロロアルキル基より好ましい。好ましいフロロアルキル基としては、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘキサフロロイソプロピル基、ノナフロロブチル基、トリデカフロロヘキシル基、ヘプタデカフロロオクチル基が挙げられる。

【 0 1 7 1 】

本発明では、重合性化合物 D 1 - 2 が、トリフロロメチル基構造を有するフッ素原子を有する重合性化合物であることが好ましい。トリフロロメチル基構造を有することで、少ない添加量(例えば、10質量%以下)でも本発明の効果が発現するため、他の成分との相溶性が向上し、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが向上する上、繰り返しパターン形成性が向上する。

30

【 0 1 7 2 】

上記フロロアルキルエーテル基としては、上記フロロアルキル基の場合と同様に、トリフロロメチル基を有しているものが好ましく、パーフロロエチレンオキシ基、パーフロロプロピレンオキシ基を含有するものが好ましい。- ( C F ( C F <sub>3</sub> ) C F <sub>2</sub> O ) - などのトリフロロメチル基を有するフロロアルキルエーテルユニットおよび/またはフロロアルキルエーテル基の末端にトリフロロメチル基を有するものが好ましい。

【 0 1 7 3 】

上記重合性化合物 D 1 - 2 が有する全フッ素原子の数は、1分子当たり、6 ~ 6 0 個が好ましく、より好ましくは 9 ~ 4 0 個、さらに好ましくは 1 2 ~ 4 0 個、特に好ましくは 1 2 ~ 2 0 個である。

40

【 0 1 7 4 】

上記重合性化合物 D 1 - 2 は、下記に定義するフッ素含有率が 2 0 ~ 6 0 % のフッ素原子を有する。重合性化合物 D 1 - 2 において、フッ素含有率が 2 0 ~ 6 0 % であることが好ましく、さらに好ましくは 3 5 ~ 6 0 % である。重合性化合物 D 1 - 2 が重合性基を有するポリマーの場合、フッ素含有率がより好ましくは 2 0 ~ 5 0 % であり、さらに好ましくは 2 0 ~ 4 0 % である。フッ素含有率を適性範囲とすることで他成分との相溶性に優れ、モールド汚れを低減でき且つ、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが向上する上、繰り返しパターン形成性が向上する。本明細書中において、上記フッ素含有率は下記式 3 で表される。

50

【 0 1 7 5 】

【 数 3 】

$$\text{フッ素含有率} = \frac{(\text{重合性化合物中のフッ素原子の数}) \times (\text{フッ素原子の原子量})}{\text{重合性化合物の分子量}} \times 100$$

式3

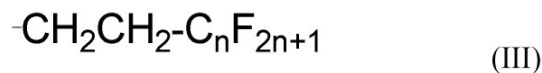
【 0 1 7 6 】

上記重合性化合物 D 1 - 2 のフッ素原子を有する基の好ましい一例として、下記一般式 I I I で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。このような部分構造を有する化合物を採用することにより、繰り返しパターン転写を行ってもパターン形成性に優れ、かつ、組成物の経時安定性が良好となる。

10

一般式 I I I :

【 化 1 6 】



【 0 1 7 7 】

一般式 I I I において、n は 1 ~ 8 の整数を表し、好ましくは 4 ~ 6 の整数である。

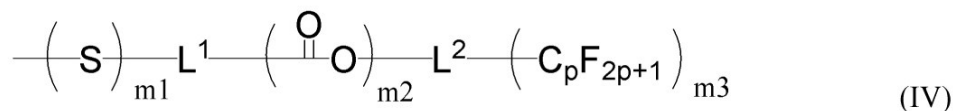
【 0 1 7 8 】

20

上記重合性化合物 D 1 - 2 の好ましい他の一例として、下記一般式 ( I V ) で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。もちろん、一般式 I I I で表される部分構造と、一般式 I V で表される部分構造の両方を有していてもよい。

一般式 I V :

【 化 1 7 】



【 0 1 7 9 】

30

一般式 I V において、L<sup>1</sup> は単結合または炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を表し、L<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を表し、m<sub>1</sub> および m<sub>2</sub> はそれぞれ、0 または 1 を表し、m<sub>1</sub> および m<sub>2</sub> の少なくとも一方は 1 である。m<sub>3</sub> は 1 ~ 3 の整数を表し、p は 1 ~ 8 の整数を表し、m<sub>3</sub> が 2 以上のとき、それぞれの、-C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub> は同一であってもよいし異なってもよい。

【 0 1 8 0 】

上記 L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> は、それぞれ、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であることが好ましい。また、上記アルキレン基は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において置換基を有していてもよい。上記 m<sub>3</sub> は、好ましくは 1 または 2 である。上記 p は 4 ~ 6 の整数が好ましい。

40

【 0 1 8 1 】

以下に、本発明で用いる光硬化性組成物で用いられる上記フッ素原子を有する重合性化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 8 2 】

上記重合性化合物 D 1 - 2 としては、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロエチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチル-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシル-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(

50

メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のフッ素原子を有する単官能重合性化合物が挙げられる。また、上記フッ素原子を有する重合性化合物としては、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフロロペンタンジ(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフロロヘキサンジ(メタ)アクリレートなどのフロロアルキレン基を有し、2つ以上の重合性官能基を有する多官能重合性化合物も好ましい例として挙げられる。

【0183】

また、含フッ素基、例えばフロロアルキル基、フロロアルキルエーテル基を1分子中に2つ以上有する化合物も好ましく用いることができる。

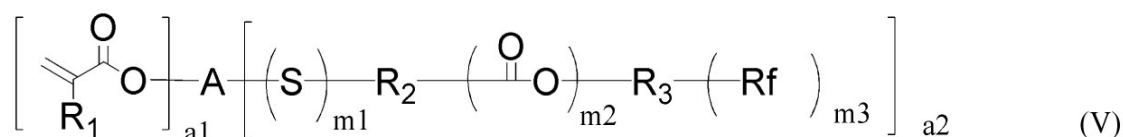
【0184】

フロロアルキル基、フロロアルキルエーテル基を1分子中に2つ以上有する化合物として好ましくは下記一般式Vで表される重合性化合物である。

【0185】

一般式V：

【化18】



【0186】

一般式Vにおいて、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

【0187】

Aは、(a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub>)個の連結基を表し、好ましくはアルキレン基および/またはアリーレン基を有する連結基であり、さらにヘテロ原子を含む連結基を含有していても良い。ヘテロ原子を有する連結基としては - O -、- C(=O)O -、- S -、- C(=O) - が挙げられる。これらの基は本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において置換基を有していても良いが、有していない方が好ましい。Aは、炭素数2～15であることが好ましく、炭素数4～15であることがより好ましい。

【0188】

a<sub>1</sub>は1～6の整数を表し、好ましくは1～3、さらに好ましくは1または2である。

【0189】

a<sub>2</sub>は2～6の整数を表し、好ましくは2または3、さらに好ましくは2である。

【0190】

R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ単結合または炭素数1～8のアルキレン基を表す。m<sub>1</sub>およびm<sub>2</sub>はそれぞれ、0または1を表し、m<sub>3</sub>は1～3の整数を表す。

【0191】

a<sub>1</sub>が2以上のとき、それぞれのR<sub>1</sub>は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0192】

a<sub>2</sub>が2以上のとき、それぞれのR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>、m<sub>3</sub>は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0193】

m<sub>3</sub>が2以上のとき、それぞれのR<sub>f</sub>は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0194】

R<sub>f</sub>はフロロアルキル基、フロロアルキルエーテル基を表し、好ましくは炭素数1～8のフロロアルキル基、炭素数3～20のフロロアルキルエーテル基である。

【0195】

重合性化合物D<sub>1</sub>-2がポリマーの場合、上記重合性化合物D<sub>1</sub>-2を繰り返し単位と

10

20

30

40

50

して含有するポリマーが好ましい。

【0196】

インプリント用硬化性組成物中における上記化合物の配合量は、特に制限はないが、硬化性向上の観点や、組成物の低粘度化の観点から、全重合性化合物中、0.1～20質量%が好ましく、0.2～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%がさらに好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

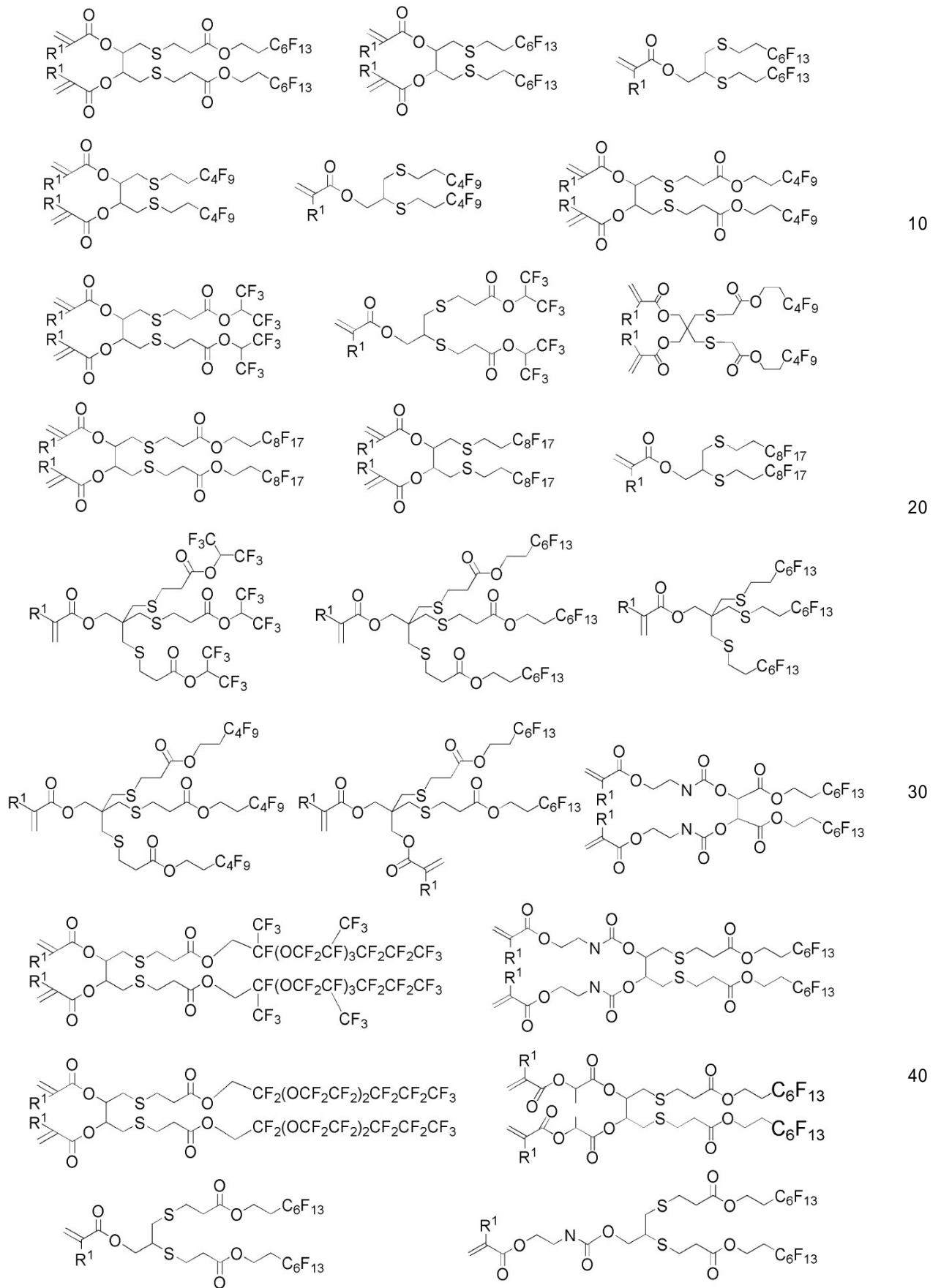
【0197】

以下に、本発明で用いる光硬化性組成物で用いられる重合性化合物D1-2の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記式中におけるR<sup>1</sup>はそれぞれ、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子およびシアノ基のいずれかである。

10

【0198】

## 【化 19】



## 【 0 1 9 9 】

( D 1 - 3 : シリコン原子を有する重合性化合物 )

上記シリコン原子を有する重合性化合物 D 1 - 3 が有するシリコン原子を有する官能基としては、トリアルキルシリル基、鎖状シロキサン構造、環状シロキサン構造、籠状シロキサン構造などが挙げられ、他の成分との相溶性、モールド剥離性の観点から、トリメチルシリル基またはジメチルシロキサン構造を有する官能基が好ましい。

【0200】

重合性化合物 D 1 - 3 としては 3 - トリス(トリメチルシリルオキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロキシメチルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、3 - (メタ)アクリロキシプロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、(メタ)アクリロイル基を末端あるいは側鎖に有するポリシロキサン(例えば信越化学工業社製 X - 22 - 164 シリーズ、X - 22 - 174 DX、X - 22 - 2426、X - 22 - 2475)などが挙げられる。

10

【0201】

(D2: 非重合性化合物)

さらに本発明では、末端に少なくとも 1 つ水酸基を有するかまたは水酸基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有し、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しない非重合性化合物 D 2 を含んでもよい。

【0202】

ここで、非重合性化合物とは、重合性基を持たない化合物をいう。

【0203】

20

本発明で用いる非重合性化合物 D 2 が有するポリアルキレン構造としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を含むポリアルキレングリコール構造が好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、ポリブチレングリコール構造、またはこれらの混合構造がより好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、またはこれらの混合構造がさらに好ましく、ポリプロピレングリコール構造が特に好ましい。

【0204】

さらに、末端の置換基を除き実質的にポリアルキレングリコール構造のみで構成されていることが好ましい。ここで実質的にとは、ポリアルキレングリコール構造以外の構成要素が全体の 5 質量%以下であることをいい、好ましくは 1 質量%以下であることという。本発明では特に、非重合性化合物 D 2 として、実質的にポリプロピレングリコール構造のみからなる化合物を含むことが特に好ましい。

30

【0205】

ポリアルキレングリコール構造としてはアルキレングリコール構成単位を 3 ~ 1000 個有していることが好ましく、4 ~ 500 個有していることがより好ましく、5 ~ 100 個有していることがさらに好ましく、5 ~ 50 個有していることが最も好ましい。

【0206】

非重合性化合物 D 2 成分の重量平均分子量(Mw)としては 150 ~ 10000 が好ましく、200 ~ 5000 がより好ましく、500 ~ 4000 がより好ましく、600 ~ 3000 がさらに好ましい。

40

【0207】

フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しないとは、例えば、フッ素原子およびシリコン原子の合計含有率が 1%以下であることを表し、フッ素原子およびシリコン原子を全く有していないことが好ましい。フッ素原子およびシリコン原子を有さないことにより、重合性化合物との相溶性が向上し、特に溶剤を含有しない組成物において、塗布均一性、インプリント時のパターン形成性、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが良好となる。

【0208】

非重合性化合物 D 2 は末端に少なくとも 1 つ水酸基を有するかまたは水酸基がエーテル化されている。末端に少なくとも 1 つ水酸基を有するかまたは水酸基がエーテル化されて

50



いれば残りの末端は水酸基でも末端水酸基の水素原子が置換されているものも用いることができる。末端水酸基の水素原子が置換されていてもよい基としてはアルキル基（すなわちポリアルキレングリコールアルキルエーテル）、アシル基（すなわちポリアルキレングリコールエステル）が好ましい。より好ましくは全ての末端が水酸基であるポリアルキレングリコールである。連結基を介して複数（好ましくは2または3本）のポリアルキレングリコール鎖を有している化合物も好ましく用いることができるが、ポリアルキレングリコール鎖が分岐していない、直鎖構造のものが好ましい。特に、ジオール型のポリアルキレングリコールが好ましい。

#### 【0209】

非重合性化合物D2の好ましい具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、これらのモノまたはジメチルエーテル、モノまたはジオクチルエーテル、モノまたはジニルエーテル、モノまたはジデシルエーテル、モノステアリン酸エステル、モノオレイン酸エステル、モノアジピン酸エステル、モノコハク酸エステルである。

#### 【0210】

非重合性化合物D2の含有量は溶剤を除く全組成物中0.1～20質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.5～5質量%がさらに好ましく、0.5～3質量%が最も好ましい。

#### 【0211】

（D3：界面活性剤）

本発明の硬化性組成物には、界面活性剤を含有していてもよい。しかしながら、本発明では、重合性化合物Aとして、フッ素原子および/またはシリコン原子を有する化合物を添加することにより、界面活性剤を実質的に含めずに（例えば、全体の0.001質量%未満として）組成を調整することができる。本発明の硬化性組成物は、重合性化合物Aとして、フッ素原子および/またはシリコン原子を有する化合物を含有するか、フッ素原子および/またはシリコン原子を有する界面活性剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる界面活性剤の含有量は、全組成物中、例えば、0.001～5質量%であり、好ましくは0.002～4質量%であり、さらに好ましくは、0.005～3質量%である。二種類以上の界面活性剤を用いる場合は、その合計量が上記範囲となる。界面活性剤が組成物中0.001～5質量%の範囲にあると、塗布の均一性の効果が良好であり、界面活性剤の過多によるモールド転写特性の悪化を招きにくい。

#### 【0212】

上記界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤、Si系界面活性剤およびフッ素・Si系界面活性剤の少なくとも一種を含むことが好ましい。尚、上記フッ素系界面活性剤およびSi系界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましい。

#### 【0213】

ここで、“フッ素・Si系界面活性剤”とは、フッ素系界面活性剤およびSi系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

#### 【0214】

このような界面活性剤を用いることによって、半導体素子製造用のシリコンウエハや、液晶素子製造用のガラス角基板、クロム膜、モリブデン膜、モリブデン合金膜、タンタル膜、タンタル合金膜、窒化珪素膜、アモルファスシリコン膜、酸化錫をドーブした酸化インジウム（ITO）膜や酸化錫膜などの、各種の膜が形成される基板上に本発明のインプリント用硬化性組成物を塗布したときに起こるストリーションや、鱗状の模様（レジスト膜の乾燥むら）などの塗布不良の問題を解決するが可能となる。また、モールド凹部のキャビティ内への本発明の組成物の流動性の向上、モールドとレジストとの間の剥離性の向上、レジストと基板間との密着性の向上、組成物の粘度を下げる等が可能になる。特に、本発明のインプリント用硬化性組成物は、上記界面活性剤を添加することにより、塗布均一性を大幅に改良でき、スピンコーターやスリットスキャンコーターを用いた塗布において、基板サイズに依らず良好な塗布適性が得られる。

## 【 0 2 1 5 】

本発明で用いることのできる、非イオン性のフッ素系界面活性剤の例としては、商品名フロラード F C - 4 3 0、F C - 4 3 1 (住友スリーエム株式会社製)、商品名サーフロン S - 3 8 2 (旭硝子株式会社製)、E F T O P E F - 1 2 2 A、1 2 2 B、1 2 2 C、E F - 1 2 1、E F - 1 2 6、E F - 1 2 7、M F - 1 0 0 (株式会社トーケムプロダクツ製)、商品名 P F - 6 3 6、P F - 6 3 2 0、P F - 6 5 6、P F - 6 5 2 0 (いずれもOMNOVA Solutions, Inc.)、商品名フタージェント F T 2 5 0、F T 2 5 1、D F X 1 8 (いずれも株式会社ネオス製)、商品名ユニダイン D S - 4 0 1、D S - 4 0 3、D S - 4 5

1 (いずれもダイキン工業株式会社製)、商品名メガファック 1 7 1、1 7 2、1 7 3、1 7 8 K、1 7 8 A、F 7 8 0 F (いずれも大日本インキ化学工業株式会社製) が挙げられる。

10

## 【 0 2 1 6 】

また、非イオン性の上記 S i 系界面活性剤の例としては、商品名 S I - 1 0 シリーズ (竹本油脂株式会社製)、メガファックペイントッド 3 1 (大日本インキ化学工業株式会社製)、K P - 3 4 1 (信越化学工業株式会社製) が挙げられる。

## 【 0 2 1 7 】

また、上記フッ素・S i 系界面活性剤の例としては、商品名 X - 7 0 - 0 9 0、X - 7 0 - 0 9 1、X - 7 0 - 0 9 2、X - 7 0 - 0 9 3、(いずれも、信越化学工業株式会社製)、商品名メガファック R - 0 8、X R B - 4 (いずれも、大日本インキ化学工業株式会社製) が挙げられる。

20

## 【 0 2 1 8 】

( D 4 : 酸化防止剤 )

さらに、本発明の硬化性組成物には、公知の酸化防止剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる酸化防止剤の含有量は、重合性化合物に対し、例えば、0 . 0 1 ~ 1 0 質量%であり、好ましくは0 . 2 ~ 5 質量%である。二種類以上の酸化防止剤を用いる場合は、その合計量が上記範囲となる。

## 【 0 2 1 9 】

上記酸化防止剤は、熱や光照射による退色およびオゾン、活性酸素、N O<sub>x</sub>、S O<sub>x</sub> ( X は整数 ) などの各種の酸化性ガスによる退色を抑制するものである。特に本発明では、酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止や、分解による膜厚減少を低減できるという利点がある。このような酸化防止剤としては、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体などを挙げることができる。この中でも、特にヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤が硬化膜の着色、膜厚減少の観点で好ましい。

30

## 【 0 2 2 0 】

上記酸化防止剤の市販品としては、商品名 I r g a n o x 1 0 1 0、1 0 3 5、1 0 7 6、1 2 2 2 (以上、チバガイギー株式会社製)、商品名 A n t i g e n e P、3 C、F R、スミライザー S、スミライザー G A 8 0 (住友化学工業株式会社製)、商品名アデカスタブ A O 7 0、A O 8 0、A O 5 0 3 (株式会社 A D E K A 製) 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

40

## 【 0 2 2 1 】

( D 5 : 重合禁止剤 )

さらに、本発明の硬化性組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含めることにより、経時での粘度変化、異物発生およびパターン形成性劣化を抑制できる傾向にある。重合禁止剤の含有量としては、全重合性化合物に対し、0 . 0 0 1 ~ 1 質量%であり、より好ましくは0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 質量%、さらに好ましくは0 . 0 0 8 ~ 0 . 0 5 質量%である。重合禁止剤を適切な量配合することで高い硬化感度を維持しつ

50

つ経時による粘度変化が抑制できる。重合禁止剤は用いる重合性化合物にあらかじめ含まれていても良いし、組成物にさらに追加してもよい。

【0222】

本発明に用いる好ましい重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩、フェノチアジン、フェノキサジン、4-メトキシナフトール、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、ニトロベンゼン、ジメチルアニリン等が挙げられる。特に酸素が共存しなくても効果が高いフェノチアジン、4-メトキシナフトール、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカルが好ましい。

10

【0223】

(D6: 溶剤)

本発明の硬化性組成物には、種々の必要に応じて、溶剤を用いることができる。好ましい溶剤としては常圧における沸点が80~200の溶剤である。溶剤の種類としては組成物を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができるが、好ましくはエステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有する溶剤である。具体的に、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルから選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する溶剤が塗布均一性の観点で最も好ましい。

20

【0224】

本発明の組成物中における上記溶剤の含有量は、溶剤を除く成分の粘度、塗布性、目的とする膜厚によって最適に調整されるが、塗布性改善の観点から、全組成物中99質量%以下の範囲で添加することができる。本発明の組成物をインクジェット法で基板上に適用する場合、溶剤は、実質的に含まない(例えば、3質量%以下、より好ましくは1質量%以下)ことが好ましい。一方、膜厚500nm以下のパターンをスピン塗布などの方法で形成する際には、20~99質量%の範囲で含めてもよく、40~99質量%が好ましく、70~98質量%が特に好ましい。本発明の組成物においては、溶剤を含まない硬化性組成物をインクジェット法で基板上に適用した後にパターン転写する際により顕著な効果が得られる。

30

【0225】

(D7: ポリマー成分)

本発明の組成物では、架橋密度をさらに高める目的で、上記多官能の他の重合性化合物よりもさらに分子量の大きい多官能オリゴマーを、本発明の目的を達成する範囲で配合することもできる。光ラジカル重合性を有する多官能オリゴマーとしてはポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート等の各種アクリレートオリゴマーが挙げられる。オリゴマー成分の添加量としては組成物の溶剤を除く成分に対し、0~30質量%が好ましく、より好ましくは0~20質量%、さらに好ましくは0~10質量%、最も好ましくは0~5質量%である。

40

【0226】

本発明の硬化性組成物はドライエッチング耐性、インプリント適性、硬化性等の改良を観点からも、さらにポリマー成分を含有していてもよい。上記ポリマー成分としては側鎖に重合性官能基を有するポリマーが好ましい。上記ポリマー成分の重量平均分子量としては、重合性化合物との相溶性の観点から、2000~100000が好ましく、5000~50000がさらに好ましい。ポリマー成分の添加量としては組成物の溶剤を除く成分

50

に対し、0～30質量％が好ましく、より好ましくは0～20質量％、さらに好ましくは0～10質量％、最も好ましくは2質量％以下である。本発明の組成物において溶剤を除く成分中、分子量2000以上の化合物の含有量が30質量％以下であると、パターン形成性が向上することからは、該成分は、少ない方が好ましく、界面活性剤や微量の添加剤を除き、樹脂成分を含まないことが好ましい。

#### 【0227】

本発明の硬化性組成物には上記成分の他に必要に応じて離型剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、可塑剤、密着促進剤、熱重合開始剤、着色剤、エラストマー粒子、光酸増殖剤、光塩基発生剤、塩基性化合物、流動調整剤、消泡剤、分散剤等を添加してもよい。

10

#### 【0228】

本発明の硬化性組成物は、上述の各成分を混合して調整することができる。硬化性組成物の混合・溶解は、通常、0～100の範囲で行われる。また、上記各成分を混合した後、例えば、孔径0.003μm～5.0μmのフィルタで濾過することが好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過することもできる。濾過に使用するフィルタの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂などのものが使用できるが特に限定されるものではない。

#### 【0229】

本発明の硬化性組成物は溶剤を除く全成分の混合液の粘度が100mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは1～70mPa・s、さらに好ましくは2～50mPa・s、最も好ましくは3～30mPa・sである。

20

#### 【0230】

##### (露光系)

本発明における露光系は、上記式1を充足する強度スペクトル特性を有する光を照射するものである。このような露光系は、特に制限されない。例えば、所望の波長以上の特定の波長範囲でのみ強度スペクトル特性を有する光源を使用したり、広帯域のスペクトル特性を有する光源(例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ)とカットフィルタ等の光学素子を組み合わせたりすることで、所定の強度スペクトル特性を有する光を作り出すことが可能である。

30

#### 【0231】

露光系は、前述のように、重合性化合物(250～500nmの波長範囲での吸収スペクトル特性において吸収領域を有するその他の重合性化合物Cを含む)の吸収スペクトル特性と露光系の強度スペクトル特性とがなるべく重ならない条件を選定する。したがって、本発明では、規定発光波長は340nm以上であることが好ましい。また、露光を実施する露光系はLED(Light Emitting Diode)光源を備え、上記光の強度スペクトル特性におけるピーク波長は350nm以上であることが好ましい。また、露光系は、少なくとも300nmの波長を有する光の透過率が1%以下であるシャープカットフィルタを備えることが好ましく、或いは、少なくとも340nmの波長を有する光の透過率が1%以下であるシャープカットフィルタを備えることが好ましい。

40

#### 【0232】

##### (作用効果)

従来公知の手法では、材料の劣化により材料分解物がモールド表面に付着・蓄積すること起因するモールド汚染によってモールドを基板から剥がす剥離力が上昇してしまう。また、露光時間を短縮した場合には、重合性化合物の吸収特性による露光阻害により重合開始剤の開始反応が不十分となることで硬化不足になり、離型欠陥が増大するなどの悪化現象が発生してしまう。したがって、従来の方法では、生産性向上にむけた露光時間の短縮とモールド剥離の短縮の要望に対して、十分に応えることが出来ない。

#### 【0233】

また、更に耐久性の観点から同一モールドを使用した繰り返しナノインプリントを行う

50

要望に対しては、従来の手法ではモールド汚染の蓄積によりナノインプリントにおけるモールド剥離が重くなり、更にモールドの汚染が進行するとパターン形成が困難となり、モールド耐久性が不十分となる。

#### 【 0 2 3 4 】

本発明では、重合性化合物の吸収領域の長波側末端波長および重合開始剤の吸収領域の長波側末端波長を上記のように構成することにより、露光時の光が重合開始剤に吸収されやすくしている。すなわち、本発明では、露光系の発光の強度スペクトル特性と、レジストの重合性化合物の吸収スペクトル特性とが十分に分離されることで、光硬化用の露光系からの露光による材料の劣化を防ぐことができ、ナノインプリント方法における生産性の向上とモールドの耐久性の向上とを行うことができる。

10

#### 【実施例】

#### 【 0 2 3 5 】

本発明に係るナノインプリント方法の実施例を以下に示す。

#### 【 0 2 3 6 】

「重合性化合物および重合開始剤の適切な組み合わせについての検討」

まず、重合性化合物および重合開始剤の適切な組み合わせについて検討する。

#### 【 0 2 3 7 】

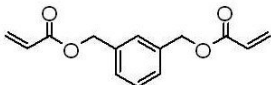
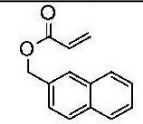
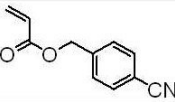
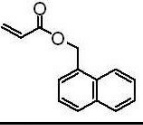
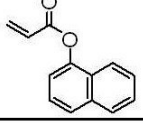
<レジスト組成物の処方工程>

下記の6つの処方により6つのレジスト組成物を調整した。なお、以下の手順における重合性化合物A～EおよびM220は、表1において示された構造を有する化合物である。

20

#### 【 0 2 3 8 】

【表1】

モノマーの構造式	大西P	リングP	化学式
A: 	3.2	0.43	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
B: 	2.33	0.71	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C: 	2.56	0.55	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N
D: 	2.33	0.71	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
E: 	2.27	0.77	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
M220: CH <sub>2</sub> =CHCO-(OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> -OCOCH=CH <sub>2</sub>	5	0	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>
M310: [CH <sub>2</sub> =CHCO-(OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.78	0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>

30

40

#### 【 0 2 3 9 】

(処方1 - 1)

重合性化合物として表1のモノマーAを採用し、重合開始剤としてIrgacure (登録商標) 379 (チバジャパン株式会社製)を採用し、添加剤としてPF3320 (OMNOVA社製)を採用した。そして、モノマーA、Irgacure (登録商標) 379、およびPF3320を、100:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

50

## 【0240】

この処方1-1によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は252 nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5 nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は276 nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360 nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは3.2であり、リングパラメータは0.43である。

## 【0241】

(処方1-2)

重合性化合物として表1のモノマーBおよびM220を採用し、重合開始剤としてIrgacure (登録商標) 379を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーB、M220、Irgacure (登録商標) 379、およびPF3320を、80:20:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

10

## 【0242】

この処方1-2によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は305 nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5 nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は295 nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360 nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.864であり、リングパラメータは0.568である。なお、重合性化合物が複数の化合物から構成される場合には、その重合性化合物の大西パラメータおよびリングパラメータは重量平均値をとるものとする。

20

## 【0243】

(処方1-3)

重合性化合物として表1のモノマーCおよびM220を採用し、重合開始剤としてIrgacure (登録商標) 379を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーC、M220、Irgacure (登録商標) 379、およびPF3320を、80:20:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

## 【0244】

この処方1-3によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は282.5 nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5 nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は285 nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360 nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは3.048であり、リングパラメータは0.44であった。

30

## 【0245】

(処方1-4)

重合性化合物として表1のモノマーDおよびM220を採用し、重合開始剤としてIrgacure (登録商標) 379を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーD、M220、Irgacure (登録商標) 379、およびPF3320を、80:20:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

## 【0246】

この処方1-4によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は314 nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5 nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は300 nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360 nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.864であり、リングパラメータは0.568であった。

40

## 【0247】

(処方1-5)

重合性化合物として表1のモノマーEおよびM220を採用し、重合開始剤としてIrgacure (登録商標) 379を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーE、M220、Irgacure (登録商標) 379、およびPF3320を、80:20:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

50

て、モノマーE、M220、Irgacure（登録商標）379、およびPF3320を、80：20：2：2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0248】

この処方1-5によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は319.5 nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5 nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は310 nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360 nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.816であり、リングパラメータは0.616であった。

【0249】

10

（処方1-6）

重合性化合物として表1のモノマーAおよびモノマーBを採用し、重合開始剤としてIrgacure（登録商標）379を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーA、モノマーB、Irgacure（登録商標）379、およびPF3320を、50：50：2：2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0250】

この処方1-6によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は305 nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5 nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は295 nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360 nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.765であり、リングパラメータは0.57であった。

20

【0251】

表2は、以上の処方内容をまとめた表である。

【0252】

【表 2】

処方No.	処方内容				処方のパラメータ値							
	モノマー		重合開始剤		添加剤		モノマーの 長波側末端波長λ <sub>m</sub>	重合開始剤の 長波側末端波長λ <sub>i</sub>	モノマーの 規定吸収波長λ <sub>b</sub>	重合開始剤の 規定吸収波長λ <sub>c</sub>	大西P	リングP
	種類	比率	種類	比率	種類	比率	nm	nm	nm	nm		
処方1-1	A	100	-	-	Irgacure 379	2	252	381.5	276	360	3.2	0.43
処方1-2	B	80	M220	20	Irgacure 379	2	305	381.5	295	360	2.864	0.568
処方1-3	C	80	M220	20	Irgacure 379	2	282.5	381.5	285	360	3.048	0.44
処方1-4	D	80	M220	20	Irgacure 379	2	314	381.5	300	360	2.864	0.568
処方1-5	E	80	M220	20	Irgacure 379	2	319.5	381.5	310	360	2.816	0.616
処方1-6	A	50	B	50	Irgacure 379	2	305	381.5	295	360	2.765	0.57

【0253】

<インプリント工程>

次に、上記の処方工程において調整したレジスト組成物をそれぞれ用いてナノインプリ

10

20

30

40

50



ントを実施した。

【0254】

まず、インクジェットプリンター（Dimatix社製、DMP2831）を使用し、吐出時の粘度が10cPとなるように制御し、ベタ膜での膜厚が60nmとなるように液滴配置パターンを選定し、インクジェット法によりレジスト組成物をSi基板上に塗布した。なお、基板としては、Si基板上にシランカップリング剤処理を実施した基板を用いた。具体的には、表面処理装置MVD150（AMST社製）を用い、MVD（Molecular Vapor Deposition）法によりアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（KBM5103、信越化学工業社製）を均一にSi基板上に成膜した。処理後のSi基板表面の水の接触角は71.3°であった。

10

【0255】

次に、He雰囲気の中で石英モールドとレジスト組成物を塗布したSi基板を張り合わせ、圧力容器内に入れ、2気圧の加圧状態で1分間静置した。そして、圧力容器内の上記加圧状態の下、所定の露光系を使用して露光した。そして、減圧して圧力容器内からモールド等を取り出し、モールドをレジスト組成物から剥離した。

【0256】

露光系は、3つのランプ種および2つの光学フィルタを使用し6通りの露光系を構成した。これらの詳細な組み合わせは下記表3の通りである。なお表3において、ランプ種の項目で、「HP Hg」は、セン特殊光源社製の高圧水銀ランプを表し、「メタルハライドランプ」とは、オーク製作所製のSMX-3000を表し、「UV-LED」は浜松ホトニクス社製のLED光源（L11403-1104）を表す。また、表3において、フィルタ種の項目で、「U36」は、シグマ光機社製のUVTA F-36を組み合わせたことを表し、「310バンドパス」は朝日分光社製のMZ0310を組み合わせたことを表す。

20

【0257】

<評価方法>

良好なインプリントが実施できているか否かの判断は、インプリント（基板へのレジスト組成物の塗布 貼り合わせ レジスト組成物の硬化 モールドの剥離までのサイクル）を20回繰り返して実施した後、モールド表面に付着したレジスト組成物の付着量を測定することにより行った。この付着量に関して、X線光電子分光（XPS）での表面分析を実施し、測定されたデータからSi由来のピークに対するレジスト組成物由来のピーク（C-CおよびC-Oのピーク）の相対値を算出した。そして、その相対値が0である場合には、特に良好なインプリントが実施できたと判断した（○）。また、その相対値が0より大きく0.5以下である場合には、良好なインプリントが実施できたと判断した（○）。また、その相対値が0.5より大きい場合には、良好なインプリントが実施できなかったと判断した（×）。

30

【0258】

<評価結果>

表3は、上記の評価方法に従って得られた評価結果を表す。

【0259】

露光系の強度スペクトル特性と重合性化合物の吸収スペクトル特性が重なる系では、いずれの結果においてもモールドへのレジスト由来成分（分解物）の付着蓄積によるモールド汚染が認められ、耐久性が懸念されることが分かった。一方で、完全に分離している本発明の系では、モールド汚染が発生せず、モールド汚染による耐久性の劣化の問題が生じにくいことが分かった。

40

【0260】

【表 3】

処方No.	モノマーの 規定吸収波長 $\lambda_b$ nm	重合開始剤の 規定吸収波長 $\lambda_c$ nm	HP Hg		メタルハライドランプ		UV-LED	ランプ種		光源
			no filter	U36	no filter	U36	no filter	フィルタ種		
			253	313	250	310	303	露光系の 規定発光波長 $\lambda_a$		
処方1-1	276	360	×	◎	×	◎	◎			
処方1-2	295	360	×	○	×	○	◎			
処方1-3	285	360	×	◎	×	◎	◎			
処方1-4	300	360	×	○	×	○	◎			
処方1-5	310	360	×	○	×	○	◎			
処方1-6	295	360	×	○	×	○	◎			

10

20

30

## 【0261】

「レジスト組成物および露光系の適切な組み合わせについての検討」

40

次にレジスト組成物および露光系の適切な組み合わせについて検討する。

## 【0262】

&lt;レジスト組成物の処方工程&gt;

下記の6つの処方により6つのレジスト組成物を調整した。なお、以下の手順におけるモノマーAおよびB並びにM220およびM310は、上記表1において示された構造を有する化合物である。

## 【0263】

(処方2-1)

重合性化合物として表1のモノマーAおよびBを採用し、重合開始剤としてDarocure (登録商標) 1173 (チバジャパン株式会社製)を採用し、添加剤としてPF3

50

320を採用した。そして、モノマーA、モノマーB、Darocure（登録商標）1173、およびPF3320を、50：50：2：2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0264】

この処方2-1によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物（モノマーBである。以下、処方2-1から2-3において同じ。）の長波側末端波長  $m$  は305nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は305nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は295nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は280nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.765であり、リングパラメータは0.57である。

10

【0265】

（処方2-2）

重合性化合物として表1のモノマーAおよびBを採用し、重合開始剤としてIrgacure（登録商標）379を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーA、モノマーB、Irgacure（登録商標）379、およびPF3320を、50：50：2：2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0266】

この処方2-2によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は305nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は295nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.765であり、リングパラメータは0.57である。

20

【0267】

（処方2-3）

重合性化合物として表1のモノマーAおよびBを採用し、重合開始剤としてIrgacure（登録商標）784を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、モノマーA、モノマーB、Irgacure（登録商標）784、およびPF3320を、50：50：2：2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0268】

この処方2-3によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は305nmであり、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は550nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は295nmであり、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は520nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは2.765であり、リングパラメータは0.57である。

30

【0269】

（処方2-4）

重合性化合物として表1のM220およびM310を採用し、重合開始剤としてDarocure（登録商標）1173を採用し、添加剤としてPF3320を採用した。そして、M220、M310、Darocure（登録商標）1173、およびPF3320を、70：30：2：2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

40

【0270】

この処方2-4によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物（M220である。以下、処方2-2および2-3において同じ。）の長波側末端波長  $m$  は250nmよりも小さく、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は305nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は250nmよりも小さく、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は280nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは4.39であり、リングパラメータは0である。

【0271】

（処方2-5）

重合性化合物として表1のM220およびM310を採用し、重合開始剤としてIrg

50

a c u r e (登録商標) 379を採用し、添加剤としてP F 3320を採用した。そして、M220、M310、I r g a c u r e (登録商標) 379、およびP F 3320を、70:30:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0272】

この処方2-5によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は250nmよりも小さく、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は381.5nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は250nmよりも小さく、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は360nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは4.39であり、リングパラメータは0である。

10

【0273】

(処方2-6)

重合性化合物として表1のM220およびM310を採用し、重合開始剤としてI r g a c u r e (登録商標) 784を採用し、添加剤としてP F 3320を採用した。そして、M220、M310、I r g a c u r e (登録商標) 784、およびP F 3320を、70:30:2:2の割合で混合し、レジスト組成物を調整した。

【0274】

この処方2-5によって調整されたレジスト組成物について、吸収スペクトル特性を測定した結果、重合性化合物の長波側末端波長  $m$  は250nmよりも小さく、重合開始剤の長波側末端波長  $i$  は550nmであり、重合性化合物の規定吸収波長  $b$  は250nmよりも小さく、重合開始剤の規定吸収波長  $c$  は520nmであった。また、このレジスト組成物について、大西パラメータは4.39であり、リングパラメータは0である。

20

【0275】

表4は、以上の処方内容をまとめた表である。

【0276】

【 表 4 】

処方No.	処方内容						処方のパラメータ値					
	モノマー			重合開始剤			モノマーBの 長波側末端波長λm			重合開始剤の 長波側末端波長λi		
	種類	比率	種類	比率	種類	比率	nm	nm	nm	nm	nm	nm
処方2-1	A	50	B	50	Darocure 1173	2	305	305	295	280	2.765	0.57
処方2-2	A	50	B	50	Irgacure 379	2	305	381.5	295	360	2.765	0.57
処方2-3	A	50	B	50	Irgacure 784	2	305	550	295	520	2.765	0.57
処方2-4	M220	70	M310	30	Darocure 1173	2	< 250	305	< 250	280	4.39	0
処方2-5	M220	70	M310	30	Irgacure 379	2	< 250	381.5	< 250	360	4.39	0
処方2-6	M220	70	M310	30	Irgacure 784	2	< 250	550	< 250	520	4.39	0

【 0 2 7 7 】

< インプリント工程 >

10

20

30

40

50

次に、上記の処方工程において調整したレジスト組成物をそれぞれ用いてナノインプリントを実施した。

【0278】

まず、インクジェットプリンター（Dimatix社製、DMP2831）を使用し、吐出時の粘度が10cPとなるように制御し、ベタ膜での膜厚が60nmとなるように液滴配置パターンを選定し、インクジェット法によりレジスト組成物をSi基板上に塗布した。なお、基板としては、Si基板上にシランカップリング剤処理を実施した基板を用いた。具体的には、表面処理装置MVD150（AMST社製）を用い、MVD（Molecular Vapor Deposition）法によりアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（KBM5103、信越化学工業社製）を均一にSi基板上に成膜した。処理後のSi基板表面の水の接触角は71.3°であった。

10

【0279】

次に、He雰囲気の中で石英モールドとレジスト組成物を塗布したSi基板を張り合わせ、圧力容器内に入れ、2気圧の加圧状態で1分間静置した。そして、圧力容器内の上記加圧状態の下、所定の露光系を使用して露光した。そして、減圧して圧力容器内からモールド等を取り出し、モールドをレジスト組成物から剥離した。

【0280】

露光系は、3つのランプ種および2つの光学フィルタを使用し4通りの露光系を構成した。つまり、4通りの露光系は下記表5の通りである。なお表5において、露光系の項目で、「メタルハライドランプ（フィルタ無し）」は、オーク製作所製のSMX-3000を表し、「310nm光源」は、SMX-3000光源に対し、朝日分光社製のバンドパスフィルタMZ0310（310nm±10nmの領域の光を透過させる）を組み合わせた露光系を表し、「UV-LED」は、浜松ホトニクスL11403-1104を表し、「UVカット光源」は、SMX-3000光源に対し、シグマ光機社製のシャープカットフィルタSCF-37L（370nm以下を遮光する）を組み合わせた露光系を表す。

20

【0281】

なお、露光量は、表5に示す、照射量測定波長による露光を行って、いずれの場合にもエネルギー総量が1500mJ/cm<sup>2</sup>となるように調整した。

【0282】

<評価方法>

30

良好なインプリントが実施できているか否かの判断は、付着物によるモールドの汚染の抑制の程度、ドライエッチングにおけるエッチング耐性、およびドライエッチング（反応性イオンエッチング：RIE）後のSi基板に転写された凹凸パターンのパターン成形性に基いて行った。

【0283】

付着物によるモールドの汚染の抑制の程度は、インプリント（基板へのレジスト組成物の塗布 貼り合わせ レジスト組成物の硬化 モールドの剥離までのサイクル）を20回繰り返して実施した後、モールド表面に付着したレジスト組成物の付着量を測定することにより行った。この付着量に関して、X線光電子分光（XPS）での表面分析を実施し、測定されたデータからSi由来のピークに対するレジスト組成物由来のピーク（C-CおよびC-Oのピーク）の相対値を算出した。そして、その相対値が0である場合には、特に良好なインプリントが実施できたと判断した（○）。また、その相対値が0より大きく0.5以下である場合には、良好なインプリントが実施できたと判断した（○）。また、その相対値が0.5より大きい場合には、良好なインプリントが実施できなかったと判断した（×）。

40

【0284】

ドライエッチングにおけるエッチング耐性は、RIEでのエッチングレートを算出し、Siに対する選択比に基づいて評価した。その選択比が2以上である場合には、良好なインプリントが実施できたと判断し（○）、そのエッチングレートが2より小さい場合には、良好なインプリントが実施できなかったと判断した（×）。

50

## 【0285】

なお、上記選択比は、(Siのエッチングレート)/(レジストのエッチングレート)により求めた。RIEは、エッチング装置(ULVAC社製、ICPエッチング装置NE-550)を用い、CHF<sub>3</sub>/Arガス系でのエッチングによるエッチングレート評価を行った。

## 【0286】

ドライエッチング後のSi基板に転写された凹凸パターンのパターン成形性は、100回目に作成したレジストパターンをマスクにして用いて、RIEによりSi基板の加工を行い、作成した加工基板表面をSEMにより観察し、モールドパターンに対応した形状が得られているか否かに基づいて行った。そして、そのSi基板上の凹凸パターンの形状が20%以下の範囲での寸法ずれであり、かつ、パターン欠陥がない場合には、特に良好なインプリントが実施できたと判断した(○)。また、そのSi基板上の凹凸パターンの形状が20%以下の範囲での寸法ずれであり、かつ、1割以下の確率でパターン欠陥が生じる場合には、良好なインプリントが実施できたと判断した(○)。また、そのSi基板上の凹凸パターンの形状が20%以上の範囲での寸法ずれであり、または、1割以上の確率でパターン欠陥が生じる場合には、良好なインプリントが実施できなかつたと判断した(×)。

10

## 【0287】

## &lt;評価結果&gt;

表5は、上記の評価方法に従って得られた評価結果を表す。また、図1は、表5に示される比較例1における重合性化合物の吸収スペクトル特性、重合開始剤の吸収スペクトル特性、および露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。図2は、表5に示される実施例1における重合性化合物の吸収スペクトル特性、重合開始剤の吸収スペクトル特性、および露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。また、図3は、表5に示される実施例2における重合性化合物の吸収スペクトル特性、重合開始剤の吸収スペクトル特性、および露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。また、図4は、表5に示される実施例3における重合性化合物の吸収スペクトル特性、重合開始剤の吸収スペクトル特性、および露光系の強度スペクトル特性を示すグラフである。

20

## 【0288】

露光系の強度スペクトル特性と重合性化合物の吸収スペクトル特性が重なる場合では、いずれの例においてもモールドへのレジスト由来成分(分解物)の付着蓄積によるモールド汚染が認められ、耐久性の問題が生じることが分かった。一方で、完全に分離している系では、モールド汚染が発生せず、モールド汚染による耐久性の問題が生じにくいことが分かった。また、重合性化合物の吸収スペクトル特性と露光系の強度スペクトル特性とが重ならない場合は、露光の短時間化が可能であり、生産性をより向上できることがわかった。

30

## 【0289】

さらに、本発明において、規定発光波長が340nm以上である場合には、モールドの汚染およびエッチング耐性の確保のみならず、基板の加工精度も良好であることが分かった。

40

## 【0290】

【表 5】

	処方No.	モノマーBの 規定吸収波長 $\lambda_b$ nm	重合開始剤の 規定吸収波長 $\lambda_c$ nm	光硬化条件				評価結果		
				露光系	露光系の 規定発光波長 $\lambda_a$ nm	照射量 測定波長 nm	測定波長 における照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	モールド汚染 の抑制	エッチング耐性	パターン 成形状況
比較例1	処方2-1	295	280	メタルハライドランプ (フィルタ無し)	250	365	1500	×	◎	×
実施例1	処方2-2	295	360	310nm光源	305	310	1500	○	◎	×
実施例2	処方2-2	295	360	UV-LED	353	365	1500	◎	◎	◎
実施例3	処方2-3	295	520	UVカット光源	380	365	1500	◎	◎	◎
比較例2	処方2-4	< 250	280	メタルハライドランプ (フィルタ無し)	250	365	1500	○	×	×
比較例3	処方2-5	< 250	360	310nm光源	305	310	1500	◎	×	×
比較例4	処方2-5	< 250	360	UV-LED	353	365	1500	◎	×	×
比較例5	処方2-6	< 250	520	UVカット光源	380	365	1500	◎	×	×

【符号の説明】

【0291】

- m 重合性化合物の長波側末端波長
- i 重合開始剤の長波側末端波長
- a 露光系の規定発光波長
- b 重合性化合物の規定吸収波長

10

20

30

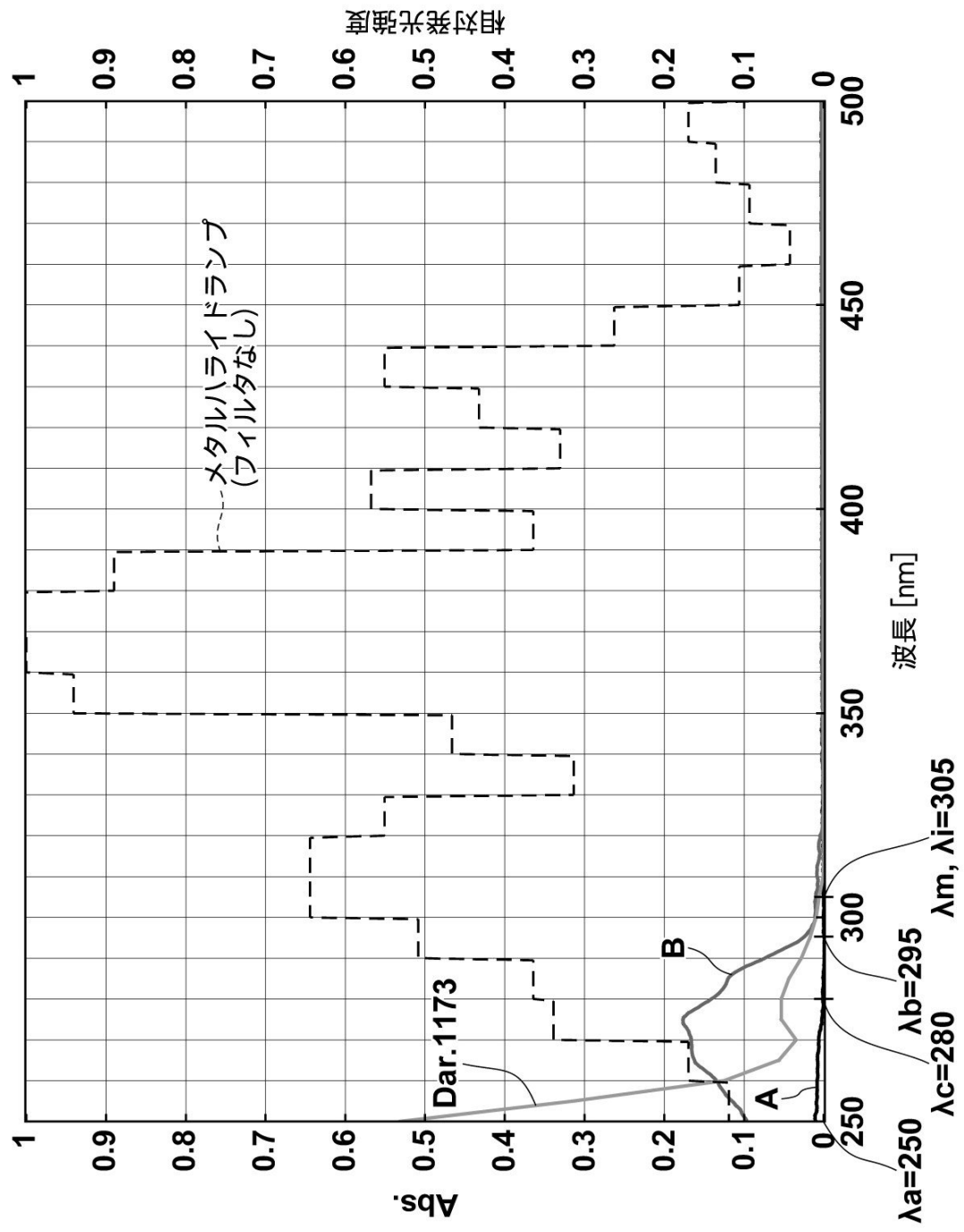
40

50

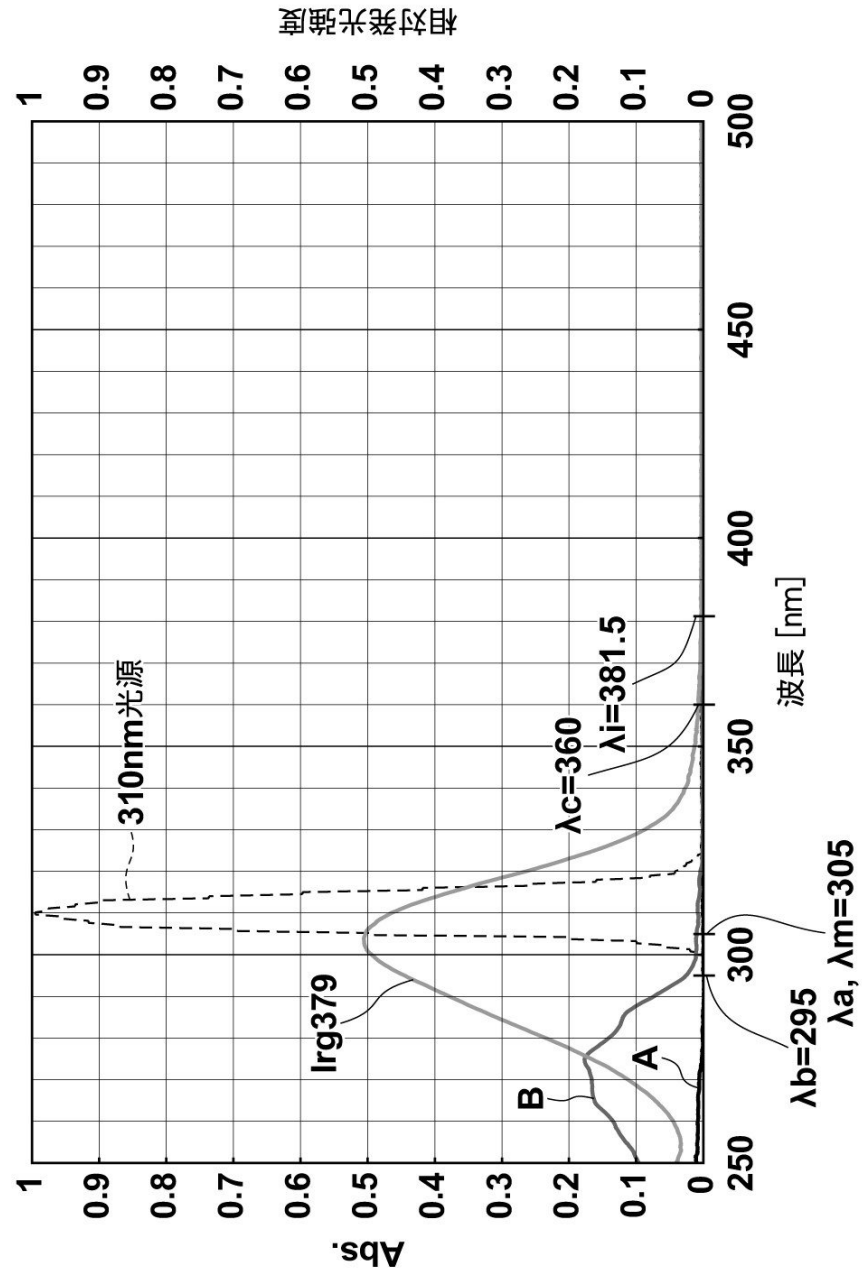


c 重合開始剤の規定吸収波長

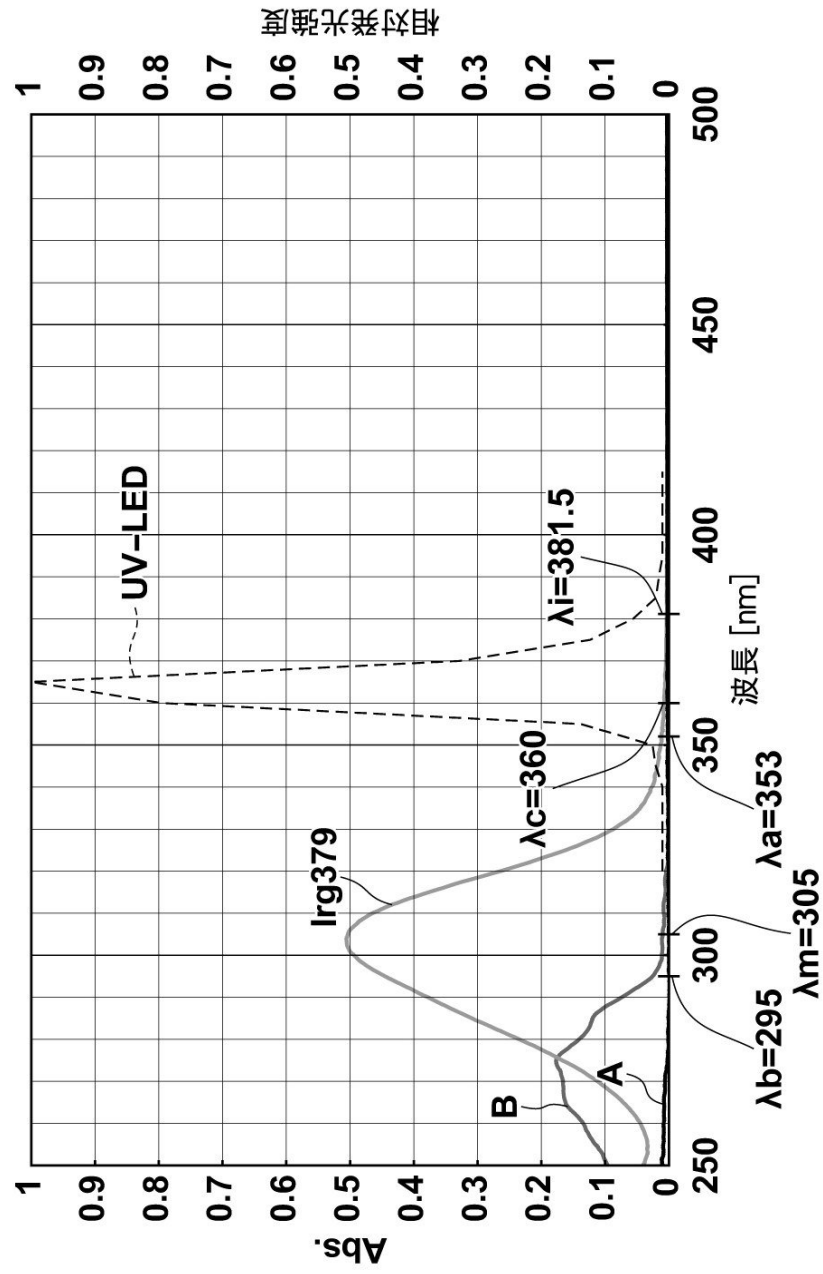
【図 1】



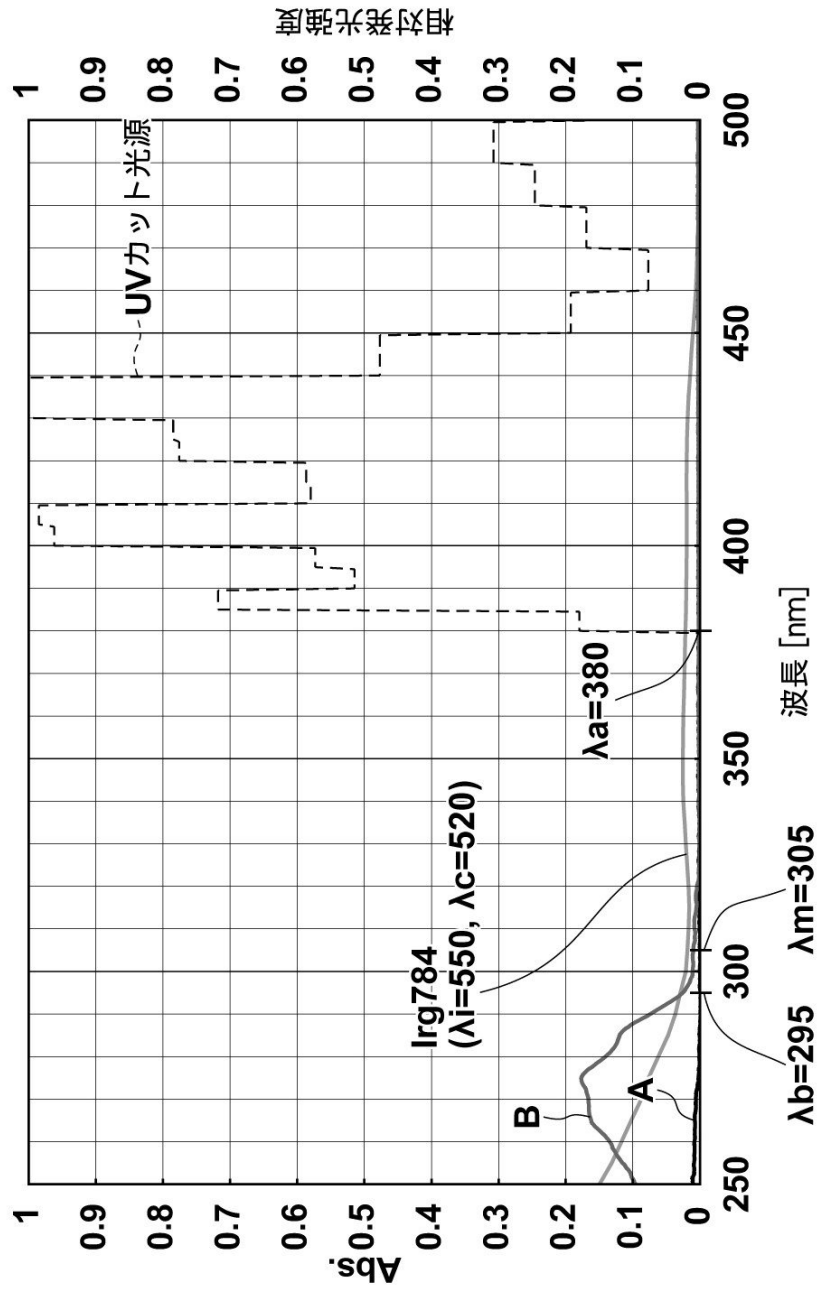
【図2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 若松 哲史  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

審査官 松岡 智也

(56)参考文献 特開2010-109092(JP,A)  
特開2010-186979(JP,A)  
特開2010-258421(JP,A)  
特開2011-097037(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/027  
G03F 7/00、7/20-7/24、9/00-9/02