

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月14日(14.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/105353 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 59/02 (2006.01) *B29C 33/40* (2006.01) SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041323 (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-236427 2016年12月6日(06.12.2016) JP
- (71) 出願人: スタンレー電気株式会社(STANLEY ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1538636 東京都目黒区中目黒2-9-13 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 溜 直樹(TAMARI, Naoki); 〒7458648 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人レクスト国際特許事務所(LEXTECH, P.C.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿6丁目24番1号 西新宿三井ビル18階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NANOIMPRINT MOLD

(54) 発明の名称: ナノインプリント金型の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a replica mold for nanoimprinting, which uses, as a coating film material, a photocurable composition that contains a polymerizable monomer, a silicon compound and a photopolymerization initiator, said replica mold being composed of a laminate that comprises a base material layer and a pattern layer. This method for producing a replica mold for nanoimprinting is characterized in that a laminate having a photocured film surface of the coating film material, which is directly or indirectly formed on the base material layer and has a pattern transferred by means of a mold, is subjected to a plasma atmosphere in the presence of H₂O, and is subsequently reacted with a silane coupling agent for mold release.

(57) 要約: 重合性単量体、珪素化合物および光重合開始剤を含有する光硬化性組成物を塗膜材として使用して、基材層とパターン層とを含んでなる積層体からなるナノインプリント用レプリカ金型を製造する方法であって、前記基材層上に直接又は間接的に形成した、金型にてパターンを転写した塗膜材の光硬化膜面を有する積層体を、H₂O存在下でプラズマ雰囲気下に供した後、シランカップリング剤と反応させて離型処理することを特徴とするナノインプリント用レプリカ金型の製造方法を提供する。



WO 2018/105353 A1

明 細 書

発明の名称： ナノインプリント金型の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナノインプリントリソグラフィ用レプリカ金型の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路は、より微細化され、高精度なものが要求されているが、このような微細な高精度の半導体集積回路の製造方法として、インプリント技術が広く適用されている。

[0003] インプリント技術とは、基板上に形成したいパターンに対応するパターンの凹凸を有する金型を、基板表面に形成された塗膜上に型押しすることにより、パターンを該基板表面に形成された塗膜に転写する技術であり、この技術を使用することによって、ナノオーダーの微細なパターンを塗膜に形成することができる。インプリント技術の中でも、特に、数百～数ナノメートル（nm）の超微細なパターンを形成する技術はナノインプリント技術と呼ばれている。

[0004] このインプリント技術について、その方法は、基板表面に形成する塗膜の材料（以下、「塗膜材」という）の特性により2種類に大別される。その1つは、パターンが転写される塗膜材を加熱して塑性変形させた後、金型を押し付け、冷却して、塗膜材を硬化させることによって、パターンを塗膜に転写する方法である。また、他の1つは、金型又は基板の少なくとも一方が光透過性であるものを使用し、基板上に液状の光硬化性組成物からなる塗膜材を塗布して塗膜を形成し、金型を押し付けて塗膜と接触させ、ついで、金型又は基板を介して光を照射して該塗膜材を硬化させることによって、パターンを塗膜に転写する方法である。これらの中でも、光照射によりパターンを転写する光インプリント法は、高精度のパターンを形成できるため、ナノインプリント技術において広く利用されるようになっており、該方法において

塗膜材として好適に用いられる光硬化性組成物の開発が進められている。

[0005] ナノインプリント技術による、例えば、半導体集積回路の製造においては、基板表面と塗膜材を硬化させて得られるパターンとの密着性、及び該パターンと金型との剥離性（以下、「金型からの離型性」という）が重要になる。金型からの離型性については、金型表面にフッ素系処理剤で表面処理を施して離型性を付与する技術、光硬化性組成物と金型との界面にペンタフルオロプロパンガス等のフッ素系ガスを介在させてインプリントする技術が一般的に知られている。一方、基板との密着性は、基板の表面処理、光硬化性組成物の組成によって改善が試みられている。

[0006] ナノインプリント技術で用いられる金型は、通常、電子線リソグラフィ、光リソグラフィによって目的のパターンを形成することにより作製され、マスター金型として使用される。その材質としては、石英、シリコン、サファイア等が用いられ、該マスター金型は、作製に時間を要し、製造設備も高価なことから、1枚が非常に高価となる、また、塗膜材による汚染や、破損の恐れ等の問題がある。一般的に、マスター金型から樹脂製のレプリカ金型が作製され、レプリカ金型でインプリントが行われている。特に、大面積化になるほど、マスター金型についての上記の問題が深刻になる。

[0007] レプリカ金型についても、マスター金型と同様に、高精度のパターン形成能、形成されたパターンからの離型性が要求され、加えて、繰り返しの使用に対する耐久性（以下、単に「繰り返し耐久性」という）等が要求される。レプリカ金型は、樹脂フィルム等の基材層及びその表面に形成された塗膜材からなる凹凸パターン層から構成される積層体であることが多く、凹凸パターン層と基材層との密着性、さらには、レプリカ金型のコストの点から、レプリカ金型の生産性についても、より一層の改善が望まれている。

[0008] 本発明における用語「レプリカ金型」とは、マスター金型のパターン形成面に形成された凹凸パターンと補形をなす凹凸パターンのパターン形成面を有するレプリカ金型、及びマスター金型と全く同一の凹凸パターンのパターン形成面を有するレプリカ金型の両方を含む。

[0009] レプリカ金型の製造において、凹凸パターン層と基材層との密着性、及び塗膜材から形成された凹凸パターン層と、レプリカ金型製造用の凹凸パターンを有する金型との剥離性（レプリカ金型の製造におけるパターンと金型との剥離性も、ナノインプリント技術の場合と同様に、「金型からの離型性」という）は、ナノインプリント技術における基板表面と塗膜材を硬化させて得られるパターンとの密着性、及び該パターンと金型との離型性の関係と同様に、相反する特性である。

[0010] インプリント技術に関連して、生産性を高めるため、塗膜材自体に、これらの相反する特性を持たせるように、塗膜材に、フッ素系界面活性剤、シリコン系化合物を添加することが提案されている（特許文献1参照）。また、レプリカ金型の製造に関連して、凹凸パターン層を形成する塗膜材として、（メタ）アクリレート及び光重合開始剤とともに、フッ素化されたハイパーブランチポリマーを含有させた光重合性組成物を使用したレプリカ金型が提案されている（特許文献2参照）。しかし、基材によっては、塗膜材の濡れ性が悪く、基材との密着性及び金型からの離型性の両立という点では、改善の余地があった。

[0011] 光硬化性組成物からなる塗膜材を塗布してなる光硬化性転写シートを用いた凹凸パターンの形成方法において、マスター金型から転写したパターン面にMVオゾン処理を施すことで、転写層の表面の低分子量物質を分解除去して、生産性および離型性の向上を図ることが提案されている（特許文献3参照）。

[0012] また、レプリカ金型のマスター金型から転写したパターン面に、波長183nm以下の真空紫外光を照射し、表面を親水化させ、シランカップリング剤と反応させて離型性の向上を図る方法も提案されている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2008-019292号公報

特許文献2：特開 2012-116108 号公報

特許文献3：特開 2013-110135 号公報

特許文献4：特開 2015-131481 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、本発明者らが、上記特許文献3に記載の方法にて、レプリカ金型を製造したところ、レプリカ金型上の凹凸パターンが形成された塗膜材の膜厚が大幅に減少し、さらに、塗膜材に形成された凹凸パターンの深さが減少することが判明した。さらに、該レプリカ金型を用いて、インプリント基板へのパターン形成を行ったところ、レプリカ金型と被インプリント基板上の塗膜材との離型性が十分ではなく、インプリント基板上の塗膜材が前記基板から剥がれる場合があることが判明した。

[0015] 一方で、上記特許文献4に記載の方法にて、製造したレプリカ金型を用いて、インプリント基板へのパターン形成を行ったところ、レプリカ金型と基板上の塗膜材との離型性は良好であったが、レプリカ金型上の凹凸パターンが形成された塗膜材の膜厚の減少や、塗膜材に形成された凹凸パターン深さの減少が生じていることが判明した。

[0016] したがって、本発明の目的はレプリカ金型と基材の塗膜材との離型性を維持しながら、レプリカ金型上の凹凸パターンが形成された塗膜材の膜厚の減少や、パターン変化の減少を抑制することが可能なレプリカ金型の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。レプリカ金型の離型性を向上させるために行う処理（以下「離型処理」とも言う）について検討を行った結果、マスター金型から転写したレプリカ金型上のパターン面をH₂O存在下でプラズマ照射した後、シランカップリング剤と反応させて離型処理することで、レプリカ金型上の凹凸パターンが形成された塗膜材の膜厚の減少や、パターン変化の減少を抑制することができ、レプリカ金型と基

材の塗膜材との離型性が良好に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち本発明は、重合性単量体、珪素化合物および光重合開始剤を含む光硬化性組成物を塗膜材として使用して、基材層とパターン層とを含んでなる積層体からなるナノインプリント用レプリカ金型を製造する方法であって、前記基材層上に直接又は間接的に形成した、金型にてパターンを転写した塗膜材の光硬化膜面を有する積層体を、 H_2O 存在下でプラズマ雰囲気に供した後、シランカップリング剤と反応させて離型処理することを特徴とするナノインプリント用レプリカ金型の製造方法である。

[0019] 上記本発明のナノインプリント用レプリカ金型の製造方法において、前記プラズマ雰囲気ににおける雰囲気圧が 0.1 Pa 以上 100 Pa 以下であることが好ましく、さらに、前記プラズマ雰囲気中の H_2O の分圧比が 0.001 以上 0.03 以下であることが好ましい。また、前記ナノインプリント用レプリカ金型のパターンが、直径が 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、高さが 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、レプリカ金型上の凹凸パターンが形成された塗膜材の膜厚の減少や、凹凸パターンの変化を抑制しつつ、レプリカ金型と被インプリント基板上の塗膜材との離型性が高いナノインプリント用レプリカ金型を製造することが可能となる。

[0021] 本発明の製造方法によって、レプリカ金型上の凹凸パターンが形成された塗膜材の膜厚の減少や、凹凸パターンの変化を抑制できる要因について詳細には判明していないが、本発明者らは以下のとおり推測している。すなわち、レプリカ金型とインプリント基板上の塗膜材との離型性を向上させるためには、前記離型処理が必要であるが、レプリカ金型上に凹凸パターンを形成するために用いられている塗膜材は、光硬化性組成物であり、前記離型処理に用いられるMVオゾン処理や真空紫外光照射によってオゾンガスが生成されるため、このオゾンガスによって、塗膜材がエッチングされ、その結果、

塗膜材の膜厚の減少や、凹凸パターンの変化が生じたものと推測される。一方本発明の製造方法では、 H_2O の存在下でプラズマ雰囲気下に供するため、水分子がプラズマ雰囲気下で OH^- イオンとなり、凹凸パターン表面を親水化しているものと推測される。このため、塗膜材をエッチングするオゾンガスが発生しないため、塗膜材の膜厚の減少や、凹凸パターンの変化が抑制できるものと推測される。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、重合性単量体、珪素化合物および光重合開始剤を含有する光硬化性組成物を塗膜材として使用して、基材層とパターン層とを含んでなる積層体からなるナノインプリント用レプリカ金型を製造する方法であって、前記基材層上に直接又は間接的に形成した、金型にてパターンを転写した塗膜材の光硬化膜面を有する積層体を、 H_2O 存在下でプラズマ雰囲気下に供した後、シランカップリング剤と反応させて離型処理することを特徴とするナノインプリント用レプリカ金型の製造方法である。

[0023] なお、本発明の方法にて製造されるナノインプリント用レプリカ金型のパターンとしては、半導体集積回路を形成するために用いられるとの観点から直径が 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、高さが 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましい。勿論それ以上のパターンを有するナノインプリント用レプリカ金型の製造にも本発明の製造方法を適用することができる。

[0024] 以下、順を追って説明する。先ず、塗膜材として使用される光硬化性組成物について説明する。

[0025] (光硬化性組成物)

光硬化性組成物は、重合性単量体、珪素化合物および光重合開始剤を含んでなるものである。本発明では、公知の重合性単量体を何ら制限されず用いることができるが、高精度のパターン形成能、金型からの離型性、繰り返し耐久性、樹脂フィルム等の基材層とパターン層との密着性、さらには、生産性に優れていることが重要であり、樹脂フィルム等の基材層との密着性や、生産性の観点から見ると、光硬化性の単量体が好ましい。また、高精度のパ

ターン形成を低圧力で行う場合を勘案すると、一般的に、パターンを形成する光硬化性組成物の粘度が低い方が有利であることから、重合性単量体としては、好ましくは、（メタ）アクリル基（メタクリル基又はアクリル基を意味する）を有する重合性単量体を含有するものが使用される。なお、本発明において使用する用語「（メタ）アクリル基を有する重合性単量体」は、後述する珪素化合物である一般式（3）で示される（メタ）アクリル基含有アルコキシシラン及びその加水分解物を含まないものとする。

[0026] 以下、（メタ）アクリル基を有する重合性単量体について説明する。

[0027] （（メタ）アクリル基を有する重合性単量体（重合性単量体））

本発明において、（メタ）アクリル基を有する重合性単量体（以下、単に「重合性単量体」とも言う）は、特に制限されるものではなく、光重合に使用される公知の重合性単量体を使用することができる。この重合性単量体の例としては、（メタ）アクリル基を有し、分子中に珪素原子を含まない重合性単量体が挙げられる。これら重合性単量体は、1分子中に1つの（メタ）アクリル基を有する単官能重合性単量体であってもよいし、1分子中に2つ以上の（メタ）アクリル基を有する多官能重合性単量体であってもよい。さらには、これら単官能重合性単量体及び多官能重合性単量体を組み合わせて使用することもできる。

[0028] 重合性単量体の例を具体的に例示すれば、1分子中に1つの（メタ）アクリル基を有する単官能重合性単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、長鎖アルキル（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、シク

ロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルージグリコール（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（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、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール変性（メタ）アクリレート、エトキシエチレングリコール変性（メタ）アクリレート、プロポキシエチレングリコール変性（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール変性（メタ）アクリレート、エトキシプロピレングリコール変性（メタ）アクリレート、プロポキシプロピレングリコール変性（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンタン（メタ）アクリレート誘導体、アクリロイルモルホリン等の脂肪族アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール変性（メタ）アクリレート、フェノキシプロピレングリコール変性（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロフェノキシキシエチレングリコール変性（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェノキシプロピレングリコール変性（メタ）アクリレート、アルキルフェノールエチレングリコール変性（メタ）アクリレート、アルキルフェノールプロピレングリコール変性（メタ）アクリレート、分子内に α -フェニルフェノール基を有する単量体等の芳香環を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0029] 1分子中に2つの（メタ）アクリル基を有する多官能重合性単量体（2官能重合性単量体）としては、例えば、エチレングリコーラジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコーラジ（メタ）アクリレート、ポリオレフィン

リコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（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、グリセリンジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（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、1,10-デカンジオールジ（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、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ（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、ブチルエチルプロパンジオールジ（メタ）アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート；エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、フルオレン構造を有するジ（メタ）アクリレート等の芳香環を有するジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0030] さらに、該多官能重合性単量体において、1分子中に3つ以上の（メタ）アクリレート基を有する重合性単量体としては、エトキシ化グリセリントリ（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、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレートが挙げられる。

[0031] また、上記重合性単量体は、単独でも良いし、複数種類のものを組み合わせて使用しても良い。

[0032] 次に、珪素化合物について説明する。

[0033] (珪素化合物)

本発明で使用される光硬化性組成物では、上記した重合性単量体に加えて、珪素化合物を含有する。珪素化合物の中でも、シロキサン結合を有する珪素化合物を含有することがより好ましい。このようなシロキサン結合を有する珪素化合物としては、公知の如何なる化合物をも使用することが可能であるが、アルコキシシラン類又はアルコキシシラン類の加水分解物を使用することができ、アルコキシシラン類又はアルコキシシラン類の加水分解物としては、例えば、下記のような化合物を使用できる。

[0034] (アルコキシシラン類又はアルコキシシラン類の加水分解物)

アルコキシシラン類としては、アルコキシ基が珪素原子に対して1つ以上結合している一般的なアルコキシシランの他に、アルコキシ基を除く基として、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の芳香環を有するアルコキシシラン、(メタ)アクリル基、エポキシ基、チオール基、水酸基、カルボキシル基、ホスホニウム基、スルホニル基等の官能基を有するアルコキシシラン、フッ素、塩素等のハロゲン元素を有するアルコキシシランであってもよく、それらの混合物から構成されていても良い。

[0035] アルコキシシラン類の加水分解物は、上記アルコキシシラン類のアルコキシ基の一部又は全部の加水分解による生成物、アルコキシシランの重縮合体、該重縮合体のアルコキシ基の一部又は全部の加水分解による生成物及びこれらの種々の混合物を意味する。

[0036] アルコキシシラン類の加水分解物は、重合性単量体との分散性がより良いほど、パターン転写が容易になるため好ましい。その場合、重合性単量体が有する官能基に応じて、例えば、重合性単量体が(メタ)アクリル基を有する重合性単量体である場合には、アルコキシシラン類の加水分解物として、(メタ)アクリル基を有するアルコキシシランの加水分解物を使用することが好ましく、重合性単量体がエポキシ基を有するものである場合には、エポキシ基含有するアルコキシシランの加水分解物が好ましい。

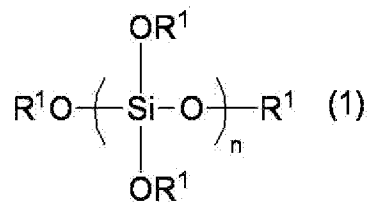
[0037] アルコキシシラン類である一般的なアルコキシシラン、(メタ)アクリル

基含有アルコキシシラン、ハロゲン元素を有するアルコキシシランについて説明する。

[0038] (一般的なアルコキシシラン又はその加水分解物)

アルコキシシラン類の内、一般的なアルコキシシランとしては、一般式 (1)

[0039] [化1]



[0040] (式中、 R^1 は、同種又は異種の炭素数1～4のアルキル基であり、 n は1～10の整数である)で示されるアルコキシシランを好ましく用いることができる。

[0041] 上記アルコキシシランの加水分解物を用いることにより、基材への密着性を良くすることができる。また、上記アルコキシシランの中でも、 n が1を超えるものを使用した場合、得られる光硬化性組成物は、より比較的低い圧力でのパターンの転写に有利となる。

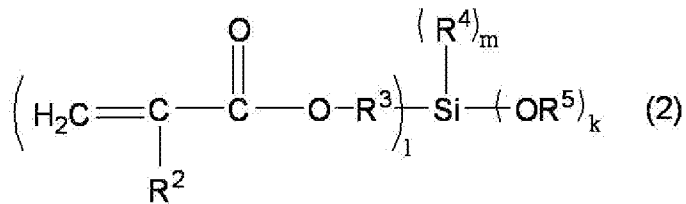
[0042] 一般式(1)において、炭素数1～4のアルキル基である R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0043] これらアルコキシシランを具体的に例示すれば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、及びそれらの重縮合物が挙げられる。なかでも、塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールであること、反応性等の理由から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、及びそれらの重縮合物が好ましく、特に、 n の値又は n の平均値が3～7となるテトラメトキシシラン、又はテトラエトキシシランの重縮合物が好ましい。

[0044] (メタ) アクリル基含有アルコキシシラン又はその加水分解物)

(メタ) アクリル基含有アルコキシシランとしては、一般式 (2)

[0045] [化2]



[0046] (式中、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり； R^3 は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基又は炭素数3～10のポリメチレン基であり； R^4 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であり； R^5 は、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数3～4のシクロアルキル基であり； l は1～3の整数であり、 m は0～2の整数であり、 k は1～3の整数であり、 $l+m+k$ は4であり； R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 がそれぞれ複数存在する場合には、その複数の R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同種又は異種の基であってよい)で示される(メタ)アクリル基含有アルコキシシランを好ましく用いることができる。

[0047] 上記(メタ)アクリル基含有アルコキシシランの加水分解物を使用することにより、分散性のよい光硬化性組成物が得られ、濾過による精製が容易となり、生産性が良好となり好ましい。また、光硬化性組成物がこの(メタ)アクリル基含有アルコキシシランの加水分解物を含む場合、光硬化により得られる光硬化膜の微細な構造において、無機成分と有機成分とが比較的均質な状態で分散したものとなる(無機成分が極端に凝集したような分散状態とはならない)。その結果、均一な転写パターン、及び均一な残膜を形成することができるものと推定される。

[0048] 前記一般式(2)において、 R^2 は水素原子又はメチル基である。なかでも、水素原子の方が、光硬化性組成物を硬化させる際の光硬化速度が速いので好ましい。

[0049] R^3 は、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数3～10のシクロアルキ

レン基である。具体的には、炭素数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、シクロブチレン基、シクロプロピルメチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-メチルブチレン基、2-メチル-2-ブチレン基、3-メチルブチレン基、3-メチル-2-ブチレン基、ペンチレン基、2-ペンチレン基、3-ペンチレン基、2,3-ジメチル-2-ブチレン基、3,3-ジメチルブチレン基、3,3-ジメチル-2-ブチレン基、2-エチルブチレン基、ヘキシレン基、2-ヘキシレン基、3-ヘキシレン基、2-メチルペンチレン基、2-メチル-2-ペンチレン基、2-メチル-3-ペンチレン基、3-メチルペンチレン基、3-メチル-2-ペンチレン基、3-メチル-3-ペンチレン基、4-メチルペンチレン基、4-メチル-2-ペンチレン基、2,2-ジメチル-3-ペンチレン基、2,3-ジメチル-3-ペンチレン基、2,4-ジメチル-3-ペンチレン基、4,4-ジメチル-2-ペンチレン基、3-エチル-3-ペンチレン基、ヘプチレン基、2-ヘプチレン基、3-ヘプチレン基、2-メチル-2-ヘキシレン基、2-メチル-3-ヘキシレン基、5-メチルヘキシレン基、5-メチル-2-ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、6-メチル-2-ヘプチレン基、4-メチル-3-ヘプチレン基、オクチレン基、2-オクチレン基、3-オクチレン基、2-プロピルペンチレン基、2,4,4-トリメチルペンチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。なかでも、炭素数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基が好ましい。炭素数3～10のシクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

[0050] R⁴は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基又は

炭素数 6 ～ 12 のアリール基である。具体的には、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基；炭素数 3 ～ 4 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル基；炭素数 6 ～ 12 のアリール基としてはフェニル基、ベンジル基等のベンゼン誘導体、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-メチルナフチル基等のナフタレン誘導体が挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0051] R^5 は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 3 ～ 4 のシクロアルキル基である。具体的には、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基；炭素数 3 ～ 4 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル基が挙げられる。具体的には、 R^5 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であることが好ましい。

[0052] l は 0 ～ 2 の整数であり、 m は 0 ～ 2 の整数であり、 k は 1 ～ 3 の整数であり、 $l + m + k$ は 4 である。

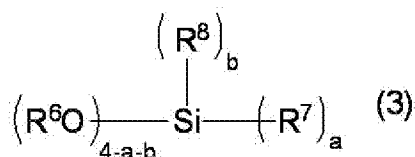
[0053] このような（メタ）アクリル基含有アルコキシシランを具体的に例示すれば、トリメトキシシリルメチレン（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルジメチレン（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、トリエトキシシリルメチレン（メタ）アクリレート、トリエトキシシリルジメチレン（メタ）アクリレート、トリエトキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、トリプロポキシシリルメチレン（メタ）アクリレート、トリプロポキシシリルエチレ（メタ）アクリレート、トリプロポキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、トリブトキシシリルメチレン（メタ）アクリレート、トリブトキシシリルジメチレン（メタ）アクリレート、トリブトキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、トリイソプロポキシシリルメチレン（メタ）アクリレート、トリイソプロポキシ

リルジメチレン（メタ）アクリレート、トリイソプロポキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、ジメトキシメチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、ジメトキシメチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、ジメトキシメチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、ジエトキシメチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、ジエトキシメチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、ジエトキシメチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、ジメトキシエチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、ジメトキシエチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、ジメトキシエチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、ジエトキシエチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、ジエトキシエチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、ジエトキシエチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、メトキシジメチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、メトキシジメチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、メトキシジメチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、エトキシジメチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、エトキシジメチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、エトキシジメチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、メトキシジエチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、メトキシジエチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、メトキシジエチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、エトキシジエチルシリルメチレン（メタ）アクリレート、エトキシジエチルシリルジメチレン（メタ）アクリレート、エトキシジエチルシリルトリメチレン（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、トリメトキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレート、トリエトキシシリルトリメチレン（メタ）アクリレートが好ましい。

[0054] （ハロゲン元素を有するアルコキシシラン）

ハロゲン元素を有するアルコキシシランとしては、一般式（3）

[0055] [化3]

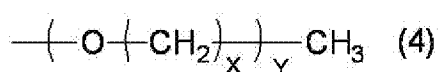


[0056] (式中、 R^6 及び R^8 は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基であり； R^7 は、含フッ素アルキル基、含フッ素シクロアルキル基又は含フッ素アルコキシエーテル基であり； a は1～3の整数であり、 b は0～2の整数であり、ただし、 $a + b = 1 \sim 3$ であり； R^6 、 R^7 及び R^8 がそれぞれ複数存在する場合には、その複数の R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同一であっても、異なる基であってもよい)で示されるフッ素化シラン化合物が挙げられる。このフッ素化シラン化合物の加水分解物を使用することにより、基材とパターンとの密着性、及び金型からの離型性を向上することができる。

[0057] 上記一般式(3)において、 R^6 及び R^8 は、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。具体的には、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基であることがより好ましい。

[0058] R^7 は、含フッ素アルキル基、含フッ素シクロアルキル基又は含フッ素アルコキシエーテル基である。ここで含フッ素アルキル基とは、アルキル基の1又は2以上の水素原子をフッ素原子に置換したものを意味し、その他の含フッ素シクロアルキル基又は含フッ素アルコキシエーテル基も同様にそれぞれシクロアルキル基、アルコキシエーテル基の1又は2以上の水素原子をフッ素原子に置換したものを意味する。含フッ素アルキル基、及び含フッ素アルコキシ基の炭素数は1～10が好ましく、含フッ素シクロアルキル基の炭素数は3～10が好ましい。また、本発明における含フッ素アルコキシエーテル基は、一般式(4)

[0059] [化4]



[0060] (式中、 x は1以上の整数であり、 y は2以上の整数である)で表されるアルコキシエーテル基において1又は2以上の水素原子をフッ素原子に置換し

たものが好ましい。一般式（４）において、 x は１～６、 y は５～５０が好ましい。

[0061] これらフッ素化シラン化合物を具体的に例示すれば、（ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシル）－トリエトキシシラン、（ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシル）－トリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、（トリデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロオクチル）－トリエトキシシラン、（トリデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロオクチル）－トリメトキシシラン、ペンタフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロペンチルトリエトキシシラン、ペンタフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロペンチルトリメトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジメチルエトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジメチルメトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）メチルジエトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）メチルジメトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリエトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、パーフルオロプロピルトリエトキシシラン、パーフルオロプロピルトリメトキシシラン、５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－トリデカフルオロ－２－（トリデカフルオロヘキシル）デシルトリエトキシシラン、５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－トリデカフルオロ－２－（トリデカフルオロヘキシル）デシルトリメトキシシラン、パーフルオロドデシル－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリエトキシシラン、パーフルオロドデシル－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリメトキシシラン、パーフルオロテトラデシル－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリエトキシシラン、パーフルオロテトラデシル－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－トリメトキシシラン、３－（パーフルオロシクロヘキシルオキシ）プロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、上記一般式（４）の含フッ素アルコキシエーテル基を有するフッ素化シラン化合物の例としては、商品名としては、例えば、ダイキン工業株式会社製オプツールHD－１１００THが挙げられる。これらの中でも、分子同士

の相互作用が比較的弱く分子配列構造の乱れから表面剥離性に有利と思われる点、前記一般式（３）の $-OR^6$ からなるアルコキシ基の加水分解のし易さを考慮すると、（トリデカフルオロ $-1,1,2,2$ -テトラヒドロオクチル）-トリメトキシシラン、（ $3,3,3$ -トリフルオロプロピル）トリメトキシシランが好ましい。

[0062] 本発明で使用される光硬化性組成物において、珪素化合物は、例えば、重合性単量体が（メタ）アクリル基を有する重合性単量体を含有する場合、前記一般式（２）で表される（メタ）アクリル基含有アルコキシシランを加水分解したものが好ましく、前記一般式（１）で表される一般的なアルコキシシラン、前記一般式（２）で表される（メタ）アクリル基含有アルコキシシラン及び前記一般式（３）で表されるハロゲン元素を有するアルコキシシランのフッ素化シラン化合物を加水分解したものがより好ましく、さらに、これらアルコキシシラン類の他に、後述する金属アルコキシドを含む混合物を加水分解したものが好ましい。

[0063] 本発明において、上記のアルコキシシラン類の加水分解物の好ましい配合量は、例えば、光硬化性組成物が、重合性単量体として（メタ）アクリル基を有する重合性単量体を含有する場合、（メタ）アクリル基を有する重合性単量体 100 重量部に対して 3 質量部～300 質量部を加水分解した前記（メタ）アクリル基含有アルコキシシランの加水分解物を配合することが好ましく、さらに、（メタ）アクリル基含有アルコキシシランに加えて、前記一般的なアルコキシシランを含む場合、一般的なアルコキシシラン 10 質量部～250 質量部を加水分解した加水分解物を配合することが好ましく、前の組成物に加えて、前記フッ素化シラン化合物を含む場合、フッ素化シラン化合物 0.001 質量部～4 質量部、さらに、これらアルコキシシラン類の他に、後述する金属アルコキシドを含む場合、金属アルコキシド 1 質量部～100 重量部を加水分解した加水分解物を配合することが好ましい。

[0064] 本発明において、光硬化性組成物には、さらに、アルコキシシラン類を除く金属アルコキシドである一般式（５）

[0065] [化5]



[0066] (式中、Mは、ジルコニウム又はチタニウムであり；R⁹は、同種又は異種の炭素数1～10のアルキル基である)で示される金属アルコキシドの加水分解物を含むことができる。

[0067] また、R⁹は、適度な加水分解速度という点から炭素数2～4のアルキル基がより好ましい。具体的には、R⁹は、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基であることが好ましい。

[0068] 好適な金属アルコキシドを例示すれば、テトラメチルチタニウムアルコキシド、テトラエチルチタニウムアルコキシド、テトライソプロピルチタニウムアルコキシド、テトラプロピルチタニウムアルコキシド、テトライソブチルチタニウムアルコキシド、テトラブチルチタニウムアルコキシド、テトラsec-ブチルチタニウムアルコキシド、テトラtert-ブチルチタニウムアルコキシド、テトラペンチルジルコニウムアルコキシド、テトラヘプチルチタニウムアルコキシド、テトラヘキシルチタニウムアルコキシド、テトラヘプチルチタニウムアルコキシド、テトラオクチルチタニウムアルコキシド、テトラノニルチタニウムアルコキシド、テトラデシルチタニウムアルコキシド、テトラメチルジルコニウムアルコキシド、テトラエチルジルコニウムアルコキシド、テトライソプロピルジルコニウムアルコキシド、テトラプロピルジルコニウムアルコキシド、テトライソブチルジルコニウムアルコキシド、テトラブチルジルコニウムアルコキシド、テトラsec-ブチルジルコニウムアルコキシド、テトラtert-ブチルジルコニウムアルコキシド、テトラペンチルジルコニウムアルコキシド、テトラヘキシルジルコニウムアルコキシド、テトラヘプチルジルコニウムアルコキシド、テトラオクチルジルコニウムアルコキシド、テトラノニルジルコニウムアルコキシド、テトラデシルジルコニウムアルコキシドが挙げられる。その中でも、テトラエチルジ

ルコニウムアルコキシド、テトライソプロピルジルコニウムアルコキシド、テトラプロピルジルコニウムアルコキシド、テトライソブチルジルコニウムアルコキシド、テトラブチルジルコニウムアルコキシドが好ましい。

[0069] 本発明で使用する光硬化性組成物が、アルコキシシラン類の加水分解物や、ジルコニウムアルコキシド又はチタニウムアルコキシドの加水分解物、ジルコニウムアルコキシド又はチタニウムアルコキシドの重縮合体、該重縮合体のアルコキシ基の一部又は全部の加水分解物、並びにジルコニウムアルコキシド又はチタニウムアルコキシドとアルコキシシラン類との反応生成物（ジルコニウムアルコキシド又はチタニウムアルコキシドとアルコキシシラン類との重縮合体、該重縮合体のアルコキシ基の一部又は全部の加水分解による生成物及びこれらの種々の混合物である）を含む場合、その調製のために、光硬化性組成物は、水や加水分解触媒等を含んでいてもよい。なお、光硬化性組成物を調製する際に使用される水や加水分解触媒等は、調製された光硬化性組成物の保存安定性を良くするため、調製の任意の工程において、真空乾燥、蒸留、加熱等により除去しても良い。その際、溶媒が同時に除去される場合には、水や加水分解触媒等を除去した後に、適宜、必要量の溶媒を加えても良い。

[0070] 次に、光重合開始剤について説明する。

[0071] （光重合開始剤）

光重合開始剤としては、具体的に、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル、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、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)ーブタノンー1、2ージメチルアミノー2ー(4ーメチルベンジル)ー1ー(4ーモリホリンー4ーイルーフェニル)ボタンー1ーオン等のアセトフェノン誘導体；2,4,6ートリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6ージメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6ージクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6ートリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2ーメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、ビスー(2,6ージクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2,6ージクロロベンゾイル)ー2,5ージメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2,6ージクロロベンゾイル)ー4ープロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2,6ージクロロベンゾイル)ー1ーナフチルホスフィンオキサイド、ビスー(2,6ージメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2,6ージメトキシベンゾイル)ー2,4,4ートリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビスー(2,6ージメトキシベンゾイル)ー2,5ージメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2,4,6ートリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2,5,6ートリメチルベンゾイル)ー2,4,4ートリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド誘導体；1,2ーオクタジオン,1ー[4ー(フェニルチオ)ー,2ー(○ーベンゾイルオキシム)]、エタノン,1ー[9ーエチルー6ー(2ーメチルベンゾイル)ー9Hーカルバゾールー3ーイル]ー,1ー(○ーアセチルオキシム)等の○ーアシルオキシム誘導体；ジアセチル、アセチルベンゾイル、ベンジル、2,3ーペンタジオン、2,3ーオクタジオン、4,4'ージメトキシベンジル、4,4'ーオキシベンジル、カンファークノン、9,10ーフェナンスレンキノン、アセナフテンキノン等の α ージケトン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル；2,4ージエトキシチオキサンソン、2ークロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン誘導体；ベ

ンゾフェノン、 p, p' -ジメチルアミノベンゾフェノン、 p, p' -メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；ビス（ $\eta^5-2,4$ -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）チタニウム等のチタノセン誘導体が好適に使用される。

[0072] これら光重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用される。

[0073] また、 α -ジケトンを用いる場合には、第3級アミン化合物と組み合わせて用いることが好ましい。 α -ジケトンと組み合わせて用いることのできる第3級アミン化合物としては、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジ-n-ブチルアニリン、N,N-ジベンジルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-m-トルイジン、p-ブromo-N,N-ジメチルアニリン、m-クロロ-N,N-ジメチルアニリン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、N,N-ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、p-ジメチルアミノスチルベン、N,N-ジメチル-3,5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチル- α -ナフチルアミン、N,N-ジメチル- β -ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルスチアリルアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2,2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等が挙げられる。

[0074] ナノインプリント技術に使用する場合には、アセトフェノン誘導体、アシルホスフィンオキサイド誘導体、o-アシルオキシム誘導体、 α -ジケトン

を使用することが好ましい。

[0075] 本発明において、上記光重合開始剤の使用量は、前記重合性単量体 100 質量部に対して、1～10 質量部であることが好ましい。

[0076] (光硬化性組成物を用いたパターンの転写方法)

上述した光硬化性組成物を塗膜材として使用し、金型（マスター金型又はマスター金型から形成されたレプリカ金型）のパターンを転写する方法について説明する。

[0077] まず、光硬化性組成物を基材上に公知の方法に従って塗布することにより、塗膜を形成する。該基材としては、特に制限されるものではなく、板状、シート状、フィルム状のものを使用できる。具体的には、シリコンウェハ、石英、ガラス、サファイア、各種金属材料、アルミナ・窒化アルミニウム・炭化珪素・窒化珪素等のセラミックス、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、シクロオレフィン樹脂のような公知の熱可塑性樹脂からなるシートや、フィルムを使用することができる。なお、基材表面には、本発明で使用する塗膜材よりなる光硬化膜との密着性を、より改善するために、表面処理を施すこともできる。表面処理としては、例えば、火炎処理、大気中や窒素ガス中でのコロナ放電処理、大気圧プラズマ処理、ブラスト処理、ホーニング処理、MV オゾン処理等、公知の方法を挙げることができる。

[0078] 本発明で使用する塗膜材を上記基材上に塗布する方法としては、スピコート法、ディッピング法、ディスペンス法、インクジェット法のような公知の方法がある。塗膜の厚みは、特に制限されるものではなく、通常 0.1～10 μm であり、0.01～0.1 μm の厚みの塗膜も好適に形成できる。

[0079] 薄く塗布するためは、本発明で使用する光硬化性組成物を有機溶媒にて希釈して塗布することも可能であり、その場合は、用いる有機溶媒の沸点、揮発性に応じて、乾燥工程を適宜組み込むことによって、パターンを形成することもできる。

[0080] 次に、金型のパターン形成面を前記塗膜と接触させる。

- [0081] パターンの転写方法について、他の態様によれば、金型のパターン形成面に塗膜材を上記の塗布方法で塗布して塗膜を形成し、該塗膜をレプリカ金型の基材と接触させ、金型のパターン形成面上に形成され、パターンが転写された塗膜を基材と一体化させるようにしてもよい。パターン形成面を有する金型は、光照射を介して、パターンが転写された塗膜材を硬化させ、硬化した塗膜を形成できるように、透明な材質、例えば、石英やサファイアや、熱可塑性樹脂で形成されていることが好ましい。パターン形成面を有する金型が、シリコンウェハ等の透明性に劣る材質の場合は、レプリカ金型の素材は光透過性でなければならず、光透過性を有する石英や、サファイアや、熱可塑性樹脂であることが好ましい。
- [0082] 本発明で使用される光硬化性組成物は、金型を押し付ける際に比較的低压でパターンを転写することができる。この際の圧力は、特に制限されるものではないが、 $0.01\text{ MPa} \sim 3\text{ MPa}$ の範囲である。なお、当然のことながら、上記圧力の上限值以上の圧力でもパターンの転写は可能である。
- [0083] その後、パターンが転写された塗膜を光硬化させる。パターンが基材上で形成されている場合には、金型のパターン形成面と、パターンが転写された塗膜面を含む基材層とを接触させた状態のままで、又は、金型のパターン面に塗膜材を塗布することによってパターンが形成される場合には、金型のパターン形成面上のパターンが転写された塗膜に対して、基材を接触させた状態で、光を照射して、塗膜を硬化させるとともに、塗膜を基材と一体化させる。照射する光は、波長が 500 nm 以下で、光の照射時間は、 $0.1 \sim 300$ 秒の範囲から選択される。塗膜の厚み等にもよるが、通常、 $1 \sim 60$ 秒である。
- [0084] 光重合時の雰囲気として、大気下でも重合可能であるが、光重合反応を促進する上で、酸素阻害の少ない雰囲気下での光重合が好ましい。例えば、窒素ガス雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、フッ素系ガス雰囲気下、真空雰囲気下等が好ましい。
- [0085] 光硬化後、硬化した塗膜から金型を分離することにより、基材層と、基材

層上に、光硬化した塗膜（光硬化膜）によりパターンが形成されたパターン層との積層体を得られる。

[0086] （レプリカ金型の製造）

レプリカ金型として使用するためには、上記方法により得られた積層体について、その表面に離型処理を施す。離型処理としては、フッ素を含有するシランカップリング剤等の離型処理剤を反応させることが好ましく行われる。該シランカップリング剤を反応させることにより、積層体表面と他物質との剥離性を向上させることができるが、単に積層体の表面に該シランカップリング剤を塗布したのみだと、表面に単に付着しているだけのため、十分な離型性が得られない。そのため、該シランカップリング剤を表面に反応させる必要がある。本発明の製造方法では、光硬化性組成物を用いて作製したレプリカ金型となる積層体のパターン形成面に H_2O 存在下でプラズマ雰囲気に供した後、シランカップリング剤と反応させることが特徴である。プラズマ雰囲気において H_2O から OH^- イオンが生成しパターン形成面を親水化しているものと推測される。前述したとおり、本発明の製造方法では、塗膜材をエッチングするオゾンガスが発生しないため、塗膜材の膜厚の減少や、凹凸パターンの変化が抑制できるものと推測される。

[0087] プラズマ雰囲気下に供する空間としては、 H_2O 含有量を容易にコントロールすることができることから、 H_2O 含有量が調節可能な密閉空間であることが好ましい。プラズマは、チャンバー内に不活性ガスや反応性ガス圧力を一定の減圧状態に保ち、電極間に印加した直流電圧や高周波電圧などによる電界によって加速された電子とガス分子との衝突電離を利用して生成される。

[0088] プラズマは、陽イオン、電子、中性原子から構成され、電極間に印加する電圧や圧力が大きいほどプラズマ密度は大きくなる。プラズマを利用する成膜装置やエッチング装置の電子密度は $10^{16} \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 程度である。プラズマ密度を高めるほど、レプリカ金型上の塗膜材へのダメージが大きくなり好ましくない。親水効果、塗膜材のダメージの観点から、印加電圧や圧力を最適化すればよい。上記プラズマ雰囲気における雰囲気圧は、プラズマ放電のし

やすさの観点から、 0.1 Pa 以上 100 Pa 以下の圧力下で行われることが好ましい。また、前記プラズマ処理を施す雰囲気は、水酸基の存在量を考慮すると、 H_2O の分圧比が 0.01 以上であることが好ましく、上限は飽和水蒸気圧の観点から 0.03 以下であることが好ましい。プラズマ処理を施すチャンバー内の H_2O の分圧比を高めるために、液体の H_2O を加えることもできる。

実施例

[0089] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] (実施例1)

(光硬化性組成物の調製)

(メタ)アクリル基含有アルコキシシランとしてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート(信越化学工業(株)製、KBM-5103) 3.0 g 、一般的なアルコキシシランとしてエチルシリケート40(コルコート(株)製テトラエトキシシランの平均5量体物) 6.8 g 、及びエタノール 13.6 g の混合物に、攪拌しながら、エタノール 3.6 g ／水 1.6 g ／ 2 N-HCl 0.1 g の 2 N-HCl ／エタノール混合水溶液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌して、(メタ)アクリル基含有アルコキシシランの加水分解物及び一般的なアルコキシシランの加水分解物の混合物又は反応生成物からなる珪素化合物の混合液を得た。

[0091] 重合性単量体として、ポリエチレングリコールジアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル A-200) 2.5 g 、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル A-BPE-10) 7.5 g 、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル AMP-10G) 5.0 g 、エトキシ化 α -フェニルフェノールアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル A-LEN-10) 5.0 g 、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル A-DCP) 5

． 0 g を使用した。

[0092] 光重合開始剤として、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モリホリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン (BASF ジャパン (株) 製、IRGACURE (登録商標) 379 EG) 1.0 g を使用した。

[0093] 重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.0375 g、ブチルヒドロキシトルエン 0.005 g を使用した。

[0094] 上記重合性単量体、光重合開始剤、重合禁止剤を均一に混合し、その混合物を 2.0 g 分取した。該混合物 2.0 g に、上記で得られた珪素化合物 7.0 g を添加し、室温で 15 分間攪拌することにより光硬化性組成物を得た。

[0095] (レプリカ金型の作製)

厚さ 125 μ m の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (東洋紡績 (株) 社製、両面易接着処理 PET フィルム、コスモシャイン A-4300 : 基材) 上に、上記で得られた光硬化性組成物を 7500 rpm、300 秒間でスピンコートし、光硬化性組成物を均一にコーティングした。

[0096] フッ素を含有するシランカップリング剤 (ダイキン工業 (株) 製、オプツール HD-2100TH) で離型処理を施し、リンス液 (ダイキン工業 (株) 製、オプツール HD-TH) でリンス処理した径 180 nm、高さ 300 nm、ピッチ 300 nm のピラーパターンが形成された 75 mm の Ni 製金型と、上記塗膜がコーティングされた PET フィルムとをナノインプリント装置 (SCIVAX (株) 製、FLAN200) にセットし、45 Pa まで真空引きした後、Ni 製金型と、上記塗膜がコーティングされた PET フィルムからなる基材とを接触させ、圧力 3.0 MPa をかけ、LED 365 nm 光源から光を 60 秒間照射して MV ナノインプリントを行った。その後、PET フィルムを Ni 製金型から剥離し、レプリカ金型を作製した。

[0097] (レプリカ金型の離型処理)

上記で得られたレプリカ金型をCressington製108A μ to Sputter Coaterにセットし、チャンバー内のH₂O分圧比を高めるために、チャンバー体積4000mlに対して、0.1mlの超純水をチャンバー内に滴下した。その後、チャンバーを密閉し、真空ポンプでチャンバーを10Paまで減圧し、放電電流値10mA、真空度10Pa、温度25℃の条件でプラズマ処理を120秒間実施した。プラズマ処理後、直ちにシランカップリング剤（ダイキン工業（株）製、オプツールHD-1100TH）に20分間浸漬させて離型処理を施し、温度90℃のオーブンで1時間ベーキングした。最後に、リンス液（ダイキン工業（株）製、オプツールHD-TH）にレプリカ金型を浸漬させ、超音波洗浄して、余剰のシランカップリング剤を除去した。

[0098] （基板へのパターン転写）

単結晶サファイア基板のc面上に、光硬化性レジスト（SCIVAX（株）製SVX-01）をスピンコーターで厚さ120nmとなるように塗布し、前記サファイア基板をナノインプリント装置（SCIVAX（株）製、FLAN200）にレジスト面を上向きにセットし、45Paまで真空引きした後、レプリカ金型とサファイア基板を接触させ、圧力3.0MPaをかけ、LED365nm光源から光を60秒間照射してMVナノインプリントを行った。その後、PETフィルムをサファイア基板から剥離し、サファイア基板上のレジストにパターン転写をおこなった。PETフィルムをサファイア基板から剥離する際の離型性評価、パターン高さの測定をおこなった。離型性評価の「○」は、サファイア基板上のレジスト剥がれなし、「△」はウェハ面積の10%～50%の領域でレジスト剥がれあり、「×」は50%以上の領域でレジスト剥がれあり、以上の三段階評価とした。また、パターン高さは走査型電子顕微鏡を用いてパターン断面から測長した。なお、表1でパターン高さ「×」と判定したものは、サファイア基板上のレジストが大部分で剥がれ、測長できなかった。

[0099] （実施例2～6）

レプリカ金型の離型処理条件（放電電流値、プラズマ処理時間、チャンバー内の超純水滴下有無）以外は実施例 1 と同様にしてレプリカ金型を作製し、離型性評価とパターン高さ測定をおこなった。結果を表 1 に示す。

[0100] [表1]

表1

	放電電流値 (mA)	プラズマ処理時間 (秒)	超純水滴下	プラズマ雰囲気圧 (Pa)	水の分圧比	離型性	パターン高さ (nm)
実施例1	10	120	有	10	0.03	○	265
実施例2	20	120	有	10	0.03	○	262
実施例3	40	120	有	10	0.03	○	262
実施例4	10	20	有	10	0.03	○	257
実施例5	10	300	有	10	0.03	○	262
実施例6	10	120	無	10	0.015	○	265
比較例1	—	—	—	—	—	×	×

[0101] (比較例 1)

レプリカ金型の離型処理工程において、プラズマ処理を実施せずに実施例 1 と同様のシランカップリング剤に浸漬させ、その後の工程は実施例 1 と同様におこない、レプリカ金型を作製した。こうして作製したレプリカ金型を用いて、サファイア基板上の光硬化性レジストにパターン転写をおこなった。離型性とパターン高さを表 1 に示す。

[0102] (比較例 2 ～ 4)

レプリカ金型の離型処理工程において、プラズマ処理を実施せずに、低圧水銀ランプを備えたチャンバーに、レプリカ金型をランプとの距離 3 mm にて、光硬化膜側に紫外光照射されるようセットし、大気環境下で 1 分間（比較例 2）、2 分間（比較例 3）、5 分間（比較例 4）紫外光を照射した。その後、直ちに実施例 1 と同様のシランカップリング剤に浸漬させ、その後の工程は実施例 1 と同様におこない、レプリカ金型を作製した。こうして作製したレプリカ金型を用いて、サファイア基板上の光硬化性レジストにパターン転写をおこなった。離型性とパターン高さを表 2 に示す。離型性評価、及びパターン高さは実施例 1 と同様にして行った。

[0103] (比較例 5)

レプリカ金型の離型処理工程において、プラズマ処理を実施せずに、誘電体バリア放電エキシマランプ（中心波長 172 nm、半値幅 14 nm、放射

照度 10 mW/cm^2 、 183 nm 以下の積算相対強度 90%)を備えたチャンバーに、レプリカ金型をランプとの距離 3 mm にて、光硬化膜側に真空紫外光照射されるようセットし、大気圧から真空引きし、真空度 100 Pa (酸素濃度 200 ppm)で、2分間、エキシマランプにより真空紫外光を照射した。その後、直ちに実施例1と同様のシランカップリング剤に浸漬させ、その後の工程は実施例1と同様におこない、レプリカ金型を作製した。こうして作製したレプリカ金型を用いて、サファイア基板上の光硬化性レジストにパターン転写をおこなった。離型性とパターン高さを表2に示す。離型性評価、及びパターン高さは実施例1と同様にして行った。

[0104] [表2]

表2

	紫外光ランプ	雰囲気圧 (Pa)	照射時間 (秒)	離型性	パターン高さ (nm)
比較例2	低圧水銀ランプ	大気圧	60	×	×
比較例3	低圧水銀ランプ	大気圧	120	△	266
比較例4	低圧水銀ランプ	大気圧	300	○	218
比較例5	エキシマランプ	100	120	○	220

請求の範囲

- [請求項1] 重合性単量体、珪素化合物および光重合開始剤を含有する光硬化性組成物を塗膜材として使用して、基材層とパターン層とを含んでなる積層体からなるナノインプリント用レプリカ金型を製造する方法であって、前記基材層上に直接又は間接的に形成した、金型にてパターンを転写した塗膜材の光硬化膜面を有する積層体を、 H_2O 存在下でプラズマ雰囲気中に供した後、シランカップリング剤と反応させて離型処理することを特徴とするナノインプリント用レプリカ金型の製造方法。
- [請求項2] 前記プラズマ雰囲気における雰囲気圧が 0.1 Pa 以上 100 Pa 以下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用レプリカ金型の製造方法。
- [請求項3] 前記プラズマ雰囲気中の H_2O の分圧比が 0.001 以上 0.03 以下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用レプリカ金型の製造方法。
- [請求項4] 前記ナノインプリント用レプリカ金型のパターンが、直径が 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、高さが 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のナノインプリント用レプリカ金型の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B29C59/02 (2006.01) i, B29C33/40 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B29C59/02, B29C33/40

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-131481 A (TOKUYAMA CORPORATION) 23 July 2015, claim 1, paragraph [0019] (Family: none)	1-4
Y	WO 2014/168237 A1 (KANEKA CORP.) 16 October 2014, paragraph [0103] (Family: none)	1-4
A	JP 2015-37169 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 23 February 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2008-207475 A (RIKEN, JAPAN) 11 September 2008, entire text, all drawings & US 2008/0203271 A1	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January 2018 (24.01.2018)

Date of mailing of the international search report
06 February 2018 (06.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C59/02(2006.01)i, B29C33/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C59/02, B29C33/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-131481 A（株式会社トクヤマ）2015.07.23, 請求項1、[0019]（ファミリーなし）	1-4
Y	W0 2014/168237 A1（株式会社カネカ）2014.10.16, [0103]（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2015-37169 A（大日本印刷株式会社）2015.02.23, 全文、全図（ファミリーなし）	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

24.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大塚 徹

4 R

3949

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-207475 A (独立行政法人理化学研究所) 2008.09.11, 全文、 全図 & US 2008/0203271 A1	1-4