

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-5207

(P2017-5207A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 21/027	(2006.01)	H O 1 L 21/30	5 O 2 D	4 J O 1 1
C O 8 F 283/14	(2006.01)	C O 8 F 283/14		4 J O 2 6
C O 8 F 2/44	(2006.01)	C O 8 F 2/44	C	5 F 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-120484 (P2015-120484)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成27年6月15日 (2015. 6. 15)		東京応化工業株式会社
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100179833
			弁理士 松本 将尚
		(74) 代理人	100189337
			弁理士 宮本 龍
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノインプリント用組成物、硬化物、パターン形成方法及びパターンを含む物品

(57) 【要約】

【課題】ナノインプリント用組成物、硬化物、パターン形成方法及びパターンを含む物品の提供。

【解決手段】シクロオレフィン系共重合体と、重合性単量体と、光開始剤とを含有することを特徴とするナノインプリント用組成物。本発明において前記重合性単量体は、多官能モノマーを含むことが好ましい。前記シクロオレフィン系共重合体は、環状オレフィンを有する構成単位と、非環状オレフィンの構成単位とを含むことが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シクロオレフィン系共重合体と、重合性単量体と、光開始剤と、を含有することを特徴とするナノインプリント用組成物。

【請求項 2】

前記重合性単量体が、多官能モノマーを含む請求項 1 に記載のナノインプリント用組成物。

【請求項 3】

前記シクロオレフィン系共重合体が、環状オレフィンを有する構成単位と、非環状オレフィンの構成単位とを含む、請求項 1 又は 2 に記載のナノインプリント用組成物。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のナノインプリント用組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のナノインプリント用組成物を基板上に塗布し、パターン形成層を形成する工程 1 と、

所定パターンの凹凸構造が形成されたモールドを前記パターン形成層に押圧し、前記パターン形成層を前記所定パターンに変形させる工程 2 と、

前記モールドが押圧された状態で前記パターン形成層を露光する工程 3 と、

前記パターン形成層に押圧されたモールドを剥離する工程 4 と、を備えることを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項 6】

前記工程 1 と前記工程 2 の間に、前記工程 1 で形成したパターン形成層を軟化させる工程 1' を備える請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載のパターン形成方法によって得られたパターンを含む物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ナノインプリント用組成物、硬化物、パターン形成方法及びパターンを含む物品に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

リソグラフィ技術は、半導体デバイスプロセスのコアテクノロジーである。近年の半導体集積回路（IC）の高集積化に伴い、さらなる配線の微細化が進行している。微細化手法としては、より短波長の光源、例えば KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザー、F₂ レーザー、EUV（極端紫外光）、EB（電子線）、X 線等を用いる光源波長の短波長化や、露光装置のレンズの開口数（NA）の大口径化（高 NA 化）等が一般的である。

【0003】

40

このような状況の下、所定のパターンが形成されたモールドを、表面に樹脂層（パターン形成層）が形成された被転写基板に対して押し付けて押圧し、モールドのパターンを樹脂層に転写する、ナノインプリント法が提案されている。

ナノインプリント法は、予め表面にナノメートルサイズの凹凸パターンが形成されたモールドを、半導体ウエハなどの被転写基板表面に塗布形成された樹脂層に押し付けて押圧し、前記樹脂層を力学的に変形させて前記凹凸パターンを転写し、このパターン転写された樹脂層を犠牲膜として被転写基板を加工する技術である。

このようなナノインプリント法には、熱可塑性樹脂を用いて熱により凹凸パターンを転写する熱インプリント法や、光硬化性樹脂を用いて紫外線により凹凸パターンを転写する光インプリント法などが知られている。

50

【 0 0 0 4 】

被転写基板表面に塗布形成された樹脂層には、モールドを押圧した際に該モールドの凹凸パターンが転写可能な柔軟性が要求される。一方、パターン転写された樹脂層を犠牲膜として、エッチング加工等により被転写基板を加工する場合には、該樹脂層には高いエッチング耐性が要求される。

このような要求を満たすナノインプリント法として、例えば特許文献 1 の実施例には被転写基板上に、異なる 2 種の樹脂層を形成する方法が記載されている。特許文献 1 には、被転写基板上に、エッチング耐性に優れた DLC (ダイヤモンドライクカーボン) による有機層を形成し、該有機層上にモールドの凹凸パターンが転写可能な柔軟性を持つシロキサンポリマーを含む樹脂層を形成する方法が記載されている。

10

特許文献 1 に記載の方法は、上述のように 2 層の樹脂層を形成したことにより、パターンが転写可能な柔軟性と、エッチング耐性と、を各樹脂層に付与したものである。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特許第 5 5 6 0 0 4 9 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 に記載されているような従来のナノインプリント法は、2 層の樹脂層を形成することが必要とされる。一方、生産効率等を向上させる観点からは、単層の樹脂層を形成することにより、パターンが転写可能な柔軟性と、エッチング耐性とを両立できることが好ましい。

20

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、モールドの凹凸パターンを転写可能な柔軟性と、高いエッチング耐性とを両立したナノインプリントパターンを形成することができるナノインプリント用組成物、及び該ナノインプリント用を用いたパターン形成方法を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の第 1 の態様は、シクロオレフィン系共重合体と、重合性単量体と、光開始剤とを含有することを特徴とするナノインプリント用組成物である。

30

本発明の第 2 の態様は、前記本発明の第 1 の態様のナノインプリント用組成物を硬化してなる硬化物である。

本発明の第 3 の態様は、前記本発明の第 1 の態様のナノインプリント用組成物を基板上に塗布し、パターン形成層を形成する工程 1 と、所定パターンの凹凸構造が形成されたモールドを前記パターン形成層に押圧し、前記パターン形成層を前記所定パターンに変形させる工程 2 と、前記モールドが押圧された状態で前記パターン形成層を露光する工程 3 と、前記パターン形成層に押圧されたモールドを剥離する工程 4 と、を備えることを特徴とするパターン形成方法である。

本発明の第 4 の態様は、前記本発明の第 3 の態様のパターン形成方法によって得られたパターンを含む物品である。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、モールドの凹凸パターンを転写可能な柔軟性と、高いエッチング耐性とを両立したナノインプリントパターンを形成することができるナノインプリント用組成物、及び該ナノインプリント用組成物を用いたパターン形成方法を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本態様のパターン形成方法の一例を説明する概略工程図である。

50

【図 2】本態様のパターン形成方法の一例を説明する概略工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

＜ナノインプリント用組成物＞

本発明のナノインプリント用組成物は、光インプリント法に用いられるナノインプリント用組成物であって、ナノインプリント技術で基板上に微細パターンを形成するために用いられる。本発明でいう「ナノインプリント」とは、およそ数 nm から数 μ m のサイズのパターン転写をいい、ナノオーダーに限定されるものではない。

本発明のナノインプリント用組成物は、シクロオレフィン系共重合体と、重合性単量体と、光開始剤とを含有することを特徴とする。以下、本発明の第 1 の態様のナノインプリント用組成物の一実施形態について説明する。

10

【0011】

シクロオレフィン系共重合体

まず、シクロオレフィン系共重合体（以下、「（A）成分」と記載することがある。）について説明する。

本実施形態のナノインプリント用組成物が含有する（A）成分は、環状オレフィン構造を有する構成単位を有する非晶性の重合体であり、環状オレフィン構造を有する構成単位に加え、非環状のオレフィン構造を含む構成単位を有することが好ましい。

【0012】

〔環状オレフィンを有する構成単位〕

20

環状オレフィンを有する構成単位（以下、「構成単位（CO）」と記載することがある。）としては、下記一般式（CO）- A - 1 ~ （CO）- A - 7 のいずれかで表される化合物から誘導される構成単位（以下、「構成単位（CO）- A」と記載する。）又はジエン化合物から誘導される構成単位（以下、「構成単位（CO）- B」と記載する。）のいずれかの構成単位が好ましい。

【0013】

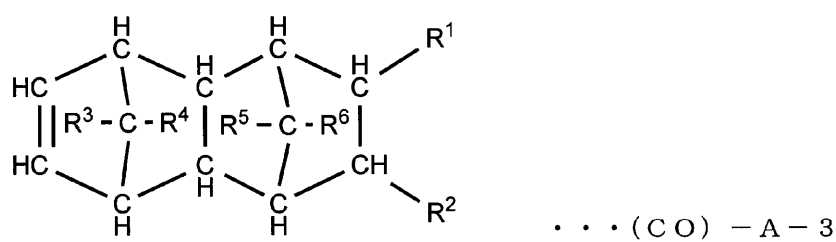
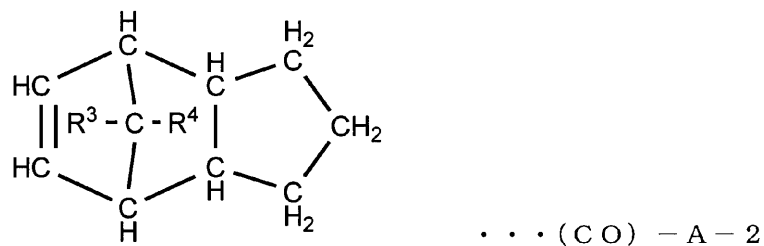
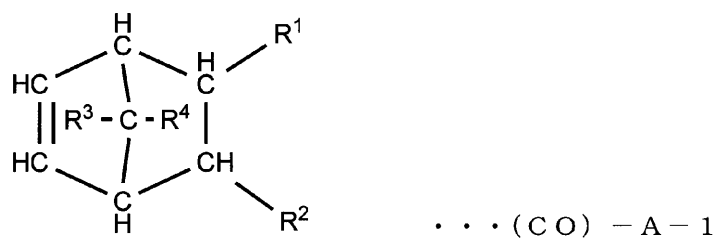
・構成単位（CO）- A

構成単位（CO）- A は、下記一般式（CO）- A - 1 ~ （CO）- A - 7 のいずれかで表される化合物から誘導される構成単位である。

30

【0014】

【化 1】



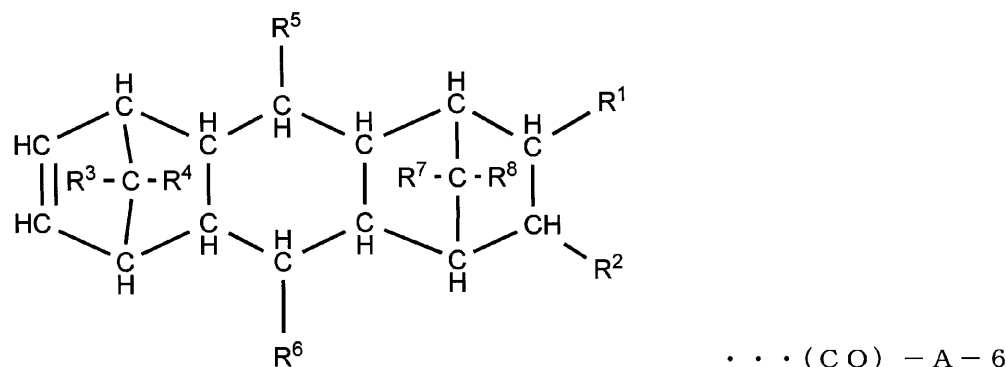
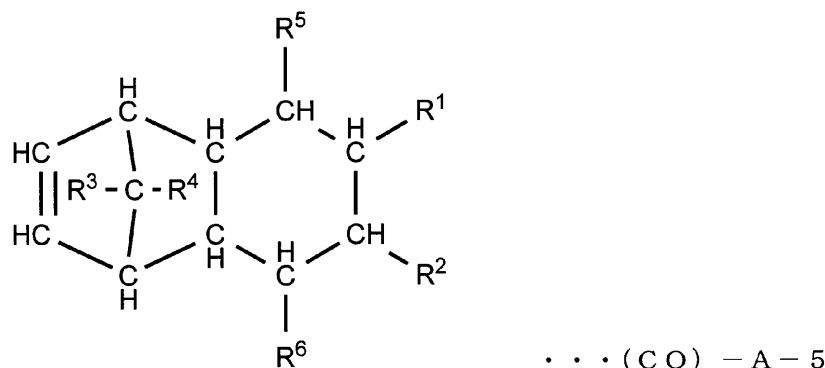
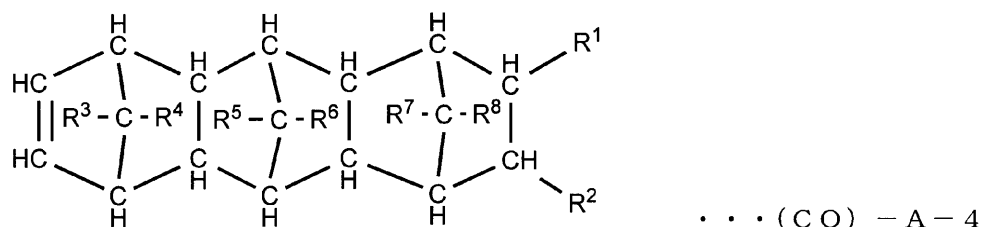
10

20

[一般式 (CO) - A - 1 ~ (CO) - A - 3 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。]

【 0 0 1 5 】

【化 2】



[一般式 (CO) - A - 4 ~ (CO) - A - 7 中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。n は 2 ~ 10 の整数である。]

【0016】

一般式 (CO) - A - 1 ~ (CO) - A - 7 中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。

$R^1 \sim R^8$ における炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、アルキル基又はアリール基が好ましい。

$R^1 \sim R^8$ におけるアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；1 - メチルエチル基、1 - メチルプロピル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、1 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、4 - メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基；が挙げられる。

$R^1 \sim R^8$ におけるアルキル基としては、直鎖状の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。

本実施形態においては、 $R^1 \sim R^8$ の 2 つ以上が結合して環を形成していてもよい。

【0017】

$R^1 \sim R^8$ におけるアリール基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基等が挙げられる。

一般式 (CO) - A - 7 中、 n は 2 ~ 10 の整数である。

【0018】

本実施形態において、構成単位 (CO) - A としては、前記一般式 (CO) - A - 1 ~ (CO) - A - 3 のいずれかで表される化合物から誘導される構成単位が好ましく、前記一般式 (CO) - A - 1 又は (CO) - A - 3 で表される化合物から誘導される構成単位がより好ましく、一般式 (CO) - A - 3 で表される化合物から誘導される構成単位が特に好ましい。

10

【0019】

本実施形態において、構成単位 (CO) - A は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(A) 成分中、構成単位 (CO) - A の割合は、(A) 成分を構成する全構成単位に対し、1 ~ 50 モル % が好ましく、10 ~ 40 モル % がより好ましく、15 ~ 30 モル % がさらに好ましい。構成単位 (CO) - A の割合を上記範囲の下限値以上とすることによって、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層のエッチング耐性をより向上させることができる。また、構成単位 (CO) - A の割合を上記範囲の上限値以下とすることにより、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層に適度な柔軟性を付与できる。

20

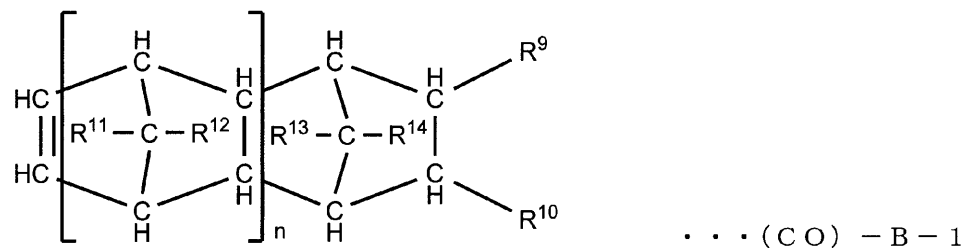
【0020】

・構成単位 (CO) - B

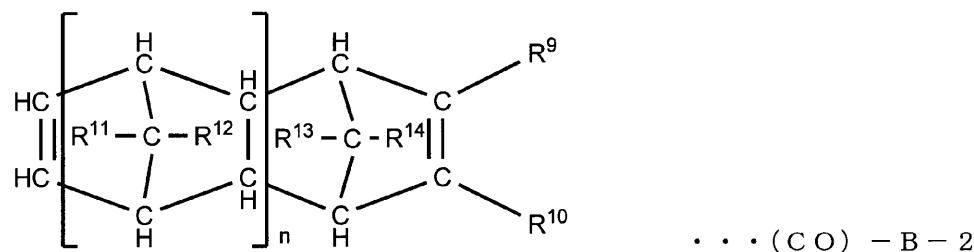
構成単位 (CO) - B は、ジエン系化合物から誘導される構成単位であり、下記一般式 (CO) - B - 1 ~ (CO) - B - 5 のいずれかで表される化合物から誘導される構成単位が好ましい。

【0021】

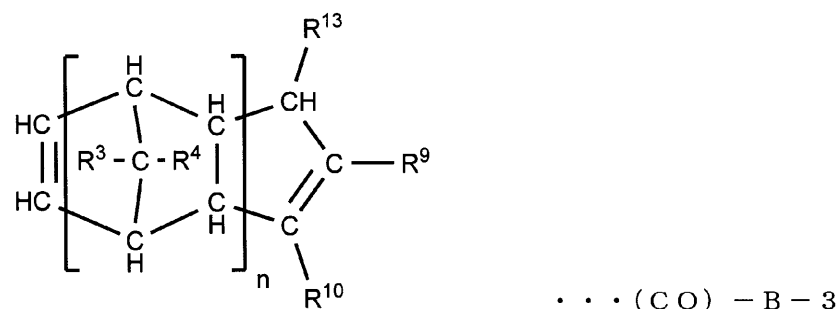
【化 3】



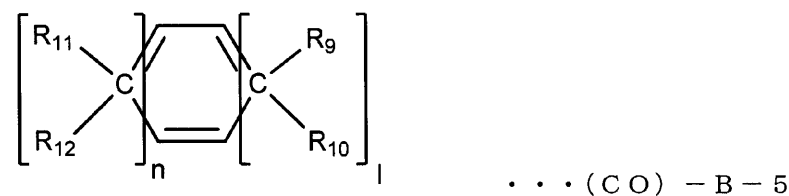
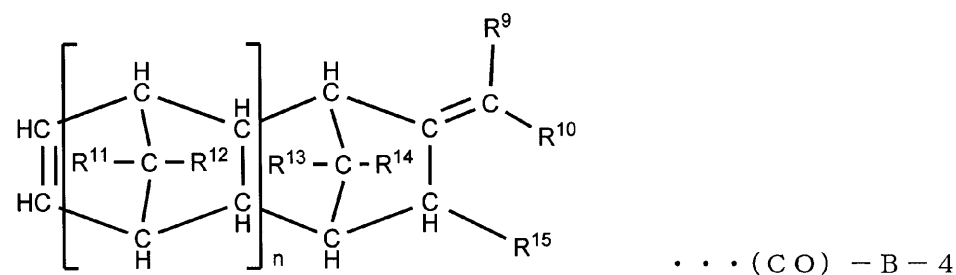
10



20



30



40

[一般式 (CO) - B - 1 ~ (CO) - B - 5 中、R⁹ ~ R¹⁵ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルケニル基である。但し、一般式 (CO) - B - 1 において、R⁹ ~ R¹⁴ の少なくとも一つは炭素数 3 ~ 15 のアルケニル基である。n および l はそれぞれ独立に 0 ~ 10 の整数である。但し、n 及び l が共に 0 の場合を除くものとする。]

【 0 0 2 2 】

一般式 (CO) - B - 1 ~ (CO) - B - 5 中、R⁹ ~ R¹⁵ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基又は炭素数 3 ~ 15 のアルケニル基である。

R⁹ ~ R¹⁵ におけるアルキル基についての説明は、前記 R¹ ~ R⁸ におけるアルキル基についての説明と同様である。

$R^9 \sim R^{15}$ におけるアリール基についての説明は、前記 $R^1 \sim R^8$ におけるアリール基についての説明と同様である。

一般式 (CO) - B - 1 中の、 $R^9 \sim R^{15}$ におけるアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が 3 ~ 10 であることが好ましく、2 ~ 5 がより好ましく、2 ~ 4 がさらに好ましく、3 が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基などが挙げられる。

【0023】

一般式 (CO) - B - 1 ~ (CO) - B - 5 で表される各化合物としては、例えば、2, 5 - ノルボルナジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、トリシクロペンタジエン、1, 4, 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 8, 8a - ヘキサヒドロナフタレン、シクロペンタジエン、1, 4 - シクロヘキサジエン、1, 3 - シクロヘキサジエン、1, 5 - シクロオクタジエン、1 - ビニルシクロヘキセン、2 - ビニルシクロヘキセン、3 - ビニルシクロヘキセンのようなシクロジエン、4, 5, 7, 8 - テトラヒドロインデン、4 - メチルテトラヒドロインデン、6 - メチルテトラヒドロインデン、または 6 - エチルテトラヒドロインデンのようなアルキルテトラヒドロインデン、が挙げられる。

【0024】

本実施形態において、構成単位 (CO) - B は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(A) 成分中、構成単位 (CO) - B の割合は、(A) 成分を構成する全構成単位に対し、1 ~ 50 モル % が好ましく、10 ~ 40 モル % がより好ましく、15 ~ 30 モル % がさらに好ましい。構成単位 (CO) - B の割合を上記範囲の下限値以上とすることによって、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層のエッチング耐性をより向上させることができる。また、構成単位 (CO) - B の割合を上記範囲の上限値以下とすることにより、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層に適度な柔軟性を付与できる。

【0025】

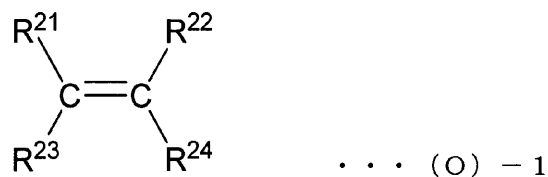
〔非環状のオレフィン構造を有する構成単位〕

非環状のオレフィン構造を有する構成単位 (以下、「構成単位 (O)」と記載することがある。) としては、非環式モノオレフィン、たとえば炭素原子が 2 ~ 20 個のアルファオレフィン、特にエチレン又はプロピレンから誘導する構成単位が好ましい。また、1, 5 - ヘキサジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - ヘキサジエン、1, 9 - デカジエン、ブタジエンおよびイソプレンのような非環式ジエンから誘導される構成単位でもよい。

構成単位 (O) としては、下記一般式 (O) - 1 で表される化合物から誘導される構成単位が好ましい。

【0026】

【化 4】



〔一般式 (O) - 1 中、 $R^{21} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルケニル基である。〕

【0027】

一般式 (O) - 1 中、 $R^{21} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリ

ール基又はアルケニル基である。

$R^{21} \sim R^{24}$ におけるアルキル基、アリール基又はアルケニル基についての説明は、前記 $R^9 \sim R^{15}$ におけるアルキル基、アリール基又はアルケニル基についての説明と同様である。

【0028】

本実施形態において、構成単位（O）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

（A）成分中、構成単位（O）の割合は、（A）成分を構成する全構成単位に対し、20～90モル％が好ましく、20～85モル％がより好ましく、25～80モル％がさらに好ましい。構成単位（O）の割合を上記範囲の下限値以上とすることによって、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層のエッチング耐性をより向上させることができる。また、構成単位（O）の割合を上記範囲の上限値以下とすることにより、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層に適度な柔軟性を付与できる。

【0029】

（A）成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、アゾビスイソ酪酸ジメチルのようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等により重合させることによって得ることができる。

【0030】

本実施形態において、（A）成分の重量平均分子量（ M_w ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、特に限定されるものではなく、1000～50000が好ましく、1500～30000がより好ましく、2000～20000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、ナノインプリント用組成物を用いて形成した層に適度な柔軟性を付与でき、この範囲の下限値以上であると、エッチング耐性が良好である。

【0031】

本実施形態において、（A）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本実施形態において、（A）成分の含有量は、形成しようとするパターン形成層等に応じて適宜調整すればよい。

【0032】

重合性単量体

本実施形態に用いる重合性単量体（以下、「（B）成分」と記載することがある。）について説明する。本実施形態において、（B）成分は、ラジカル共重合のための二重結合がある化合物であり、単官能モノマー又は多官能モノマーを使用できる。

本明細書において、「多官能性」は2以上の官能基を有することを意味する。多官能性モノマーは、たとえば、2官能性、3官能性、4官能性であることができ、又はさらに多くの官能基を有することができる。たとえば、多官能性アクリレートにはジアクリレート、トリアクリレート及びテトラアクリレートが含まれる。また、多官能メタクリレートには、ジメタクリレート、トリメタクリレート及びテトラメタクリレートが含まれる。

【0033】

〔単官能モノマー〕

単官能モノマーとしては、例えば、アクリレートエステル、アクリル酸エステル、アクリル酸モノマー、N-アクリロイルアミン、N-アクリロイルモルフォリン、脂肪族モノアクリレート、脂肪族モノメタクリレート、アルコキシ化ラウリルアクリレート、アルコキシ化フェノールアクリレート、アルコキシ化テトラヒドロフルフリルアクリレート、炭素数12～14のアルキルメタクリレート、芳香族アクリレートモノマー、芳香族メタクリレートモノマー、ベンジルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、脂環式アクリレートモノマー、ジシクロペンタジエニルメタクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、2（2-エトキシ-エトキシ）エチルアク

10

20

30

40

50

リレート、エトキシ化(4)ノニルフェノールアクリレート、エトキシ化(4)ノニルフェノールメタクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボミルアクリレート、イソボミルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(350)モノアクリレート、メトキシポリエチレングリコール(350)モノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(550)モノアクリレート、メトキシポリエチレングリコール(550)モノメタクリレート、ノニルフェニルポリオキシエチレンアクリレート、オクチルデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリフェノキシアクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、ウレタンオリゴマー、アクリル化ジオールオリゴマー(たとえば、SARTOMER 2000オリゴマー、ポリオールポリアクリレートである不飽和脂肪族エステル)、(メタ)アクリロイル基がポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ-z-ブチル(メタ)アクリレート又はポリスチレンの一方の末端に結合するオリゴマー(たとえば、一方の末端にメタクリロイル基を有するポリスチレンオリゴマー(Mn=6000、商品名:AS-6、東亜合成株式会社製))、一方の末端にメタクリロイル基を有するポリメチルメタクリレートオリゴマー(Mn=6000、商品名:AA-6、東亜合成株式会社製)、及び一方の末端にメタクリロイル基を有するポリ-n-ブチルアクリレートオリゴマー(Mn=6000、商品名:AB-6、東亜合成株式会社製)、ポリウレタンアクリレートオリゴマー、ポリウレタンメタクリレートオリゴマー、一方の末端がメタクリロイル化されたポリメチルメタクリレートオリゴマー、一方の末端がメタクリロイル化されたポリスチレンオリゴマー、一方の末端がメタクリロイル化されたポリエチレングリコール、エポキシメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリウレタンメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート、エトキシ化トリメタノールプロパンメタクリレート、エトキシ化ジ(トリメタノールプロパン)メタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールメタクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールメタクリレート、エトキシ化ネオペンタグリコールメタクリレート、エトキシ化プロピレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリオールアクリレート、プロピレングリコールアクリレート、アルカンジオールアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、グリセロールプロポキシアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ネオペンタグリコールアクリレート、N-ビニルアミド、N-ビニル-ホルムアミド及びN-ビニル-ピロリドン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。また、アクリレート又はメタクリレートのモノマー又はオリゴマー又はそれらの組み合わせとしてもよい。

【0034】

〔2官能モノマー〕

2官能モノマーとしては、例えば、アルコキシ化脂肪族ジアクリレート、アルコキシ化脂肪族ジメタクリレート、アルコキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、アルコキシ化ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、ジエチレングリコールジア

10

20

30

40

50

クリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、1, 12 - ドデカンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(2)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(6)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(8)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(30)ビスフェノールAジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジメタクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコール(400)ジメタクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及びトリプロピレングリコールジメタクリレート及びそれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0035】

〔3官能モノマー〕

3官能モノマーのとしては、例えば、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(15)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(20)トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(5.5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス - (2 - ヒドロキシエチル) - イソシアヌレートトリアクリレート及びトリス - (2 - ヒドロキシエチル) - イソシアヌレートトリメタクリレート及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0036】

〔4官能又は5官能モノマー〕

4官能又は5官能のモノマー/オリゴマーとしては、例えば、ジ - (トリメチロールプロパン) - テトラアクリレート、エトキシ化(4)ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタアクリレートエステル及びペンタエリスリトールテトラアクリレート及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0037】

〔その他の多官能モノマー〕

上述した多官能モノマー以外であっても、本発明の効果を奏する範囲において6官能モノマー等を適宜使用できる。

【0038】

本実施形態において多官能モノマーは、上記のなかでも2官能モノマーが好ましく、2官能モノマーとしては、脂肪族環式基を有する2官能モノマーが好ましく、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、トリシ

クロデカンジメタノールジアクリレートが好ましい。

【0039】

本実施形態において、(B)成分は上記単官能モノマー又は多官能モノマーをそれぞれ単独で用いてもよく、併用して用いてもよい。

本実施形態においては、(B)成分が多官能モノマーを単独で用いることがより好ましい。

(B)成分が多官能モノマーと単官能モノマーを併用して用いた場合には、後述する溶剤成分を用いることなくナノインプリント用組成物を調製しうる。

【0040】

本実施形態において、(B)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

本実施形態において、ナノインプリント用組成物中の(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.5~60質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましく、1~40質量部がさらに好ましい。(B)成分の含有量を上記範囲とすることで、モールドを押圧した際にモールドに忠実なパターンの転写に十分な柔軟性を付与できる。

【0041】

光開始剤

光開始剤(以下、(C)成分ということがある。)は、光照射時に(A)成分の重合を開始、促進させる化合物であれば、特に限定されないが、たとえば、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、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、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)-ブタン-1-オン、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾル-3-イル]-1-(o-アセチルオキシム)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロボキシチオキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、p-ジメ

20

30

40

50

チルアミノアセトフェノン、p - t e r t - ブチルトリクロロアセトフェノン、p - t e r t - ブチルジクロロアセトフェノン、 α , α - ジクロロ - 4 - フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、9 - フェニルアクリジン、1 , 7 - ビス - (9 - アクリジニル) ヘプタン、1 , 5 - ビス - (9 - アクリジニル) ペンタン、1 , 3 - ビス - (9 - アクリジニル) プロパン、p - メトキシトリアジン、2 , 4 , 6 - トリス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (フラン - 2 - イル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシスチリル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - n - ブトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - プロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - プロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - プロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - プロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン ; メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類 ; イソブチルパーオキサイド、ビス (3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイル) パーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類 ; p - メンタンハイドロパーオキサイド、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類 ; 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサンなどのジアルキルパーオキサイド類 ; 1 , 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類 ; t - ブチルパーオキシネオデカノエート、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルパーオキシネオデカノエートなどのパーオキシエステル類 ; ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類 ; アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 、2 , 2 ' - アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物類等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

上記のなかでも、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 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 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、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、ヨードニウム、(4 - メチルフェニル) [4 - (2 - メチルプロピル) フェニル] - ヘキサフルオロフォスフェート、2 - [2 - オキソ - 2 - フェニルアセトキシエトキシ] エチルエステルと2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチルエステルとの混合物、フェニルグリコシレート、ベンゾフェノン等が好ましい。

【 0 0 4 3 】

これらの光開始剤は適宜市販のものをを用いることができる。これらの光開始剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 4 】

ナノインプリント用組成物中、(C) 成分の含有量は、ナノインプリント用組成物中に含まれる(A) 成分を100質量部に対し、0 . 1 ~ 10質量部であることが好ましく、0 . 1 ~ 5質量部であることがより好ましく、0 . 1 ~ 1質量部であることがさらに好ま

10

20

30

40

50

しい。上記の範囲内とすることで、光硬化性が良好となる。

【0045】

溶剤

本実施形態のナノインプリント用組成物が溶剤（以下、「（D）成分」と記載することがある。）を含有する場合、（D）成分としては、塗布性が特に良好なことから、アルコール類が好ましい。

具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカヒドロキシナフタレン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。

10

【0046】

これらの（D）成分は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

（D）成分の使用量は特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはナノインプリント用組成物の固形分濃度が1～20質量%、好ましくは2～15質量%の範囲内となるように用いられる。

20

【0047】

本発明のナノインプリント用組成物によれば、モールドの凹凸パターンが転写可能な柔軟性と、高いエッチング耐性とが両立したパターン形成層を形成することができる。その理由としては、以下のように推察される。

本発明のナノインプリント用組成物は、シクロオレフィン系共重合体と、重合性単量体とを含有する。シクロオレフィン系共重合体が有する環状オレフィンを有する構成単位は、エッチング耐性の向上に寄与すると考えられる。また、シクロオレフィン系共重合体为非環状オレフィンの構成単位を有する場合には、該非環状オレフィンの構成単位は柔軟性の付与に寄与できると考えられる。

30

また、重合性単量体を含有していることで、モールドのパターン形状を忠実に転写するために十分な柔軟性の付与に貢献できると考えられる。

【0048】

従来、ナノインプリント用組成物を用いたパターン形成にあたり、例えば特許文献1には、モールドのパターン形状を忠実に転写するための柔軟性を持つパターン形成層と、エッチング耐性を持つパターン形成層とを別々に形成することにより、柔軟性とエッチング耐性を両立させている。

これに対し、本発明のナノインプリント用組成物は、単層であっても、モールドの凹凸パターンが転写可能な柔軟性と、高いエッチング耐性とが両立したパターン形成層を形成することができる。

40

【0049】

<硬化物>

本発明の第2の態様は、前記本発明の第1の態様のナノインプリント用組成物を硬化してなる硬化物である。

前記本発明の第1の態様のナノインプリント用組成物を硬化してなる硬化物は、パターン精密度、硬化性、耐薬品性、低誘電率及び透明性等に優れ、特に、液晶カラーフィルタの保護膜、スペーサー、その他の液晶表示装置用部材として好適に用いることができる。

本発明の硬化物は、後述する本発明の第3の態様のパターン形成方法によって得ることができる。

【0050】

50

< パターン形成方法 >

本発明の第3の態様は、上述した本発明の第1の態様のナノインプリント用組成物を基板上に塗布し、パターン形成層を形成する工程1と、所定パターンの凹凸構造が形成されたモールドを前記パターン形成層に押圧し、前記パターン形成層を前記所定パターンに変形させる工程2と、前記モールドが押圧された状態で前記パターン形成層を露光する工程3と、前記パターン形成層に押圧されたモールドを剥離する工程4と、を備えることを特徴とするパターン形成方法である。

【0051】

第1実施形態

図1は、本発明のパターン形成方法の第1実施形態を示す工程図である。

10

【0052】

[工程1]

まず、図1(A)に示すように、基板1に、上述した本発明の第1の態様のナノインプリント用組成物を塗布し、パターン形成層2を形成する。

基板1は、種々の用途によって選択可能であり、例えば、石英、サファイア、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基板、紙、SOG(Spin On Glass)、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等のポリマー基板、TFTアレイ基板、PDPの電極板、ガラスや透明プラスチック基板、ITOや金属などの導電性基材、絶縁性基材、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基板などが挙げられる。また、基板の形状も特に限定されるものではなく、板状でもよいし、ロール状でもよい。また、後述のように前記基板としては、モールドとの組み合わせ等に応じて、光透過性、または、非光透過性のものを選択することができる。

20

【0053】

ナノインプリント用組成物を塗布する方法としては、スピンコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等が挙げられる。パターン形成層2は、その後に実施される基板1のエッチング工程において、マスクとして機能するため、基板1に塗布されたときの厚みが均一であることが好ましい。このため、ナノインプリント用組成物を基板1上に塗布する際には、スピンコートが好適である。

30

また、パターン形成層2の膜厚は、使用する用途によって適宜選択すればよく、例えば、 $0.05\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度とすればよい。

【0054】

[工程2]

工程2は、所定パターンの凹凸構造が形成されたモールドを前記パターン形成層に押圧し、前記パターン形成層を前記所定パターンに変形させる工程である。

図1(B)に示すように、パターン形成層2が積層された基板1に、凹凸構造の所定パターンが形成されたモールド3を、パターン形成層2に対向して押し付け、パターン形成層2をモールド3の凹凸構造のパターンに合わせて変形させる。モールド3の押圧時の圧力は、 10MPa 以下が好ましく、 5MPa 以下がより好ましく、 1MPa 以下が特に好ましい。

40

モールド3をパターン形成層2に対向して押圧することにより、モールド3の凸部に位置するナノインプリント用組成物がモールド3の凹部の側に容易に押しのけられ、モールド3の凹凸構造がパターン形成層2に転写される。

本発明で用いることのできるモールドは、転写されるべきパターンを有するモールドが使われる。前記モールド上のパターンは、例えば、フォトリソグラフィや電子線描画法等によって、所望する加工精度に応じて形成できるが、本発明では、モールドパターン形成方法は特に制限されない。

【0055】

本発明において用いられるモールドは、光透過性モールドが好ましく、光透過性モールド

50

ド材は、特に限定されないが、所定の強度、耐久性を有するものであればよい。具体的には、ガラス、石英、P M M A、ポリカーボネート樹脂などの光透明性樹脂膜、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサンなどの柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が例示される。

【 0 0 5 6 】

[工程 3]

工程 3 は、前記モールドが押圧された状態で、前記パターン形成層を露光する工程である。

図 1 (C) に示すように、モールド 3 を押圧した状態で、パターン形成層 2 に露光を行う。具体的には、紫外線 (U V) などの電磁波がパターン形成層 2 に照射される。露光により、モールド 3 が押圧された状態でパターン形成層が硬化し、モールド 3 の凹凸構造が転写されたパターン形成層 2 が形成される。なお、モールド 3 は、照射される電磁波に対して透過性を有する。

10

【 0 0 5 7 】

本発明において、パターン形成層を硬化させるために用いられる光は特に限定されず、例えば、高エネルギー電離放射線、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光または放射線が挙げられる。高エネルギー電離放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、ハンデグラフ型加速器、リニャーアクセレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射される γ 線、X 線、 α 線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。

20

放射線には、例えばマイクロ波、E U V が含まれる。また、L E D、半導体レーザー光、あるいは 2 4 8 n m の K r F エキシマレーザー光や 1 9 3 n m A r F エキシマレーザーなどの半導体の微細加工で用いられているレーザー光も本発明に好適に用いることができる。これらの光は、モノクロ光を用いてもよいし、複数の波長の異なる光 (ミックス光) でもよい。

【 0 0 5 8 】

[工程 4]

工程 4 では、前記パターン形成層に押圧されたモールドを剥離する。図 1 (D) に示すように、基板 1 およびパターン形成層 2 からモールド 3 を剥離する。これにより、硬化した状態のパターン 2 ' が基板 1 上にパターンニングされる。

30

【 0 0 5 9 】

本実施形態においては、さらにモールド 3 の表面 3 1 に、離型剤を塗布して、離型層を形成してもよい。ここで、モールドの表面に塗布する離型剤としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。例えば、ダイキン工業 (株) 製のオプツール D S X 等の市販の塗布型離型剤を好適に用いることができる。尚、離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。これらの中でも、フッ素系の離型剤が特に好ましい。

【 0 0 6 0 】

第 2 実施形態

本発明のパターン形成方法の第 2 実施形態について説明する。

第 2 実施形態は、上記第 1 実施形態と同様の工程 1 ~ 工程 4 を備え、工程 1 の後であって、工程 2 の前に、前記工程 1 で形成したパターン形成層を軟化させる工程 1 ' を備える。

【 0 0 6 1 】

[工程 1 ']

工程 1 ' は、前記工程 1 で形成したパターン形成層を軟化させる工程であり、パターン形成層を軟化させて、モールド 3 の凹凸構造のパターンを転写しやすくするための工程である。工程 1 ' は、より具体的には 8 0 ~ 1 2 0 の温度で 6 0 秒間から 1 0 0 秒間加熱

50

することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

第 3 実施形態

本発明のパターン形成方法の第 3 実施形態について説明する。

図 2 は、本発明のパターン形成方法の第 3 実施形態を示す工程図である。

第 3 実施形態は、上記第 1 実施形態と同様の工程 1 ～ 工程 4 を備え、さらにエッチング工程 5 と、エッチング後のパターン除去工程 6 とを備える。

【 0 0 6 3 】

[工程 5]

工程 5 は、工程 1 ～ 工程 4 で形成したパターンを犠牲膜として、基板をエッチングする工程である。

工程 5 は、図 2 (E) に示すように、パターニングされたパターン形成層 2 が形成された基板 1 に対して、プラズマおよび / または反応性イオン (矢印で図示) を照射することにより、パターン形成層 2 の開口部分 (モールド 3 の凸部が接触して形成された部分) に露出した基板 1 を所定深さまでエッチングにより除去する。

【 0 0 6 4 】

エッチング工程において使用されるプラズマおよび / または反応性イオンのガスは、ドライエッチング分野で通常用いられているガスであれば、特に限定されるものではない。基板と採用するナノインプリント組成物の選択比により、好適なガスを適宜選択することが可能である。本発明に係るナノインプリント組成物により形成されたパターンをエッチングマスクとする場合は、塩素系のプラズマおよび / または反応性イオンを選択することが好ましい。

【 0 0 6 5 】

[工程 6]

工程 6 は、図 2 (F) に示すように、基板 1 のエッチングが完了した後に、基板 1 上に存在するパターン形成層 2 を除去する工程である。

基板 1 から不要となったパターン形成層 2 の除去方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、パターン形成層 2 を溶解できる溶液を用いて、基板 1 を洗浄する処理等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

第 4 実施形態

本発明のパターン形成方法の第 4 実施形態について説明する。

第 4 実施形態は、上記第 2 実施形態と同様の工程 1、工程 1'、工程 2 ～ 工程 4 を備え、さらに第 3 実施形態と同様の工程 5 と、工程 6 とを備える。

【 0 0 6 7 】

本発明のパターン形成方法によれば、本発明の第 1 の態様のナノインプリント用組成物が用いられていることにより、モールドの凹凸パターンが転写可能な柔軟性と、エッチング耐性とが両立したパターン形成層を形成することができる。このため、モールドのパターンに忠実なパターンを基板に転写できる。

【 0 0 6 8 】

< パターンを含む物品 >

本発明の第 4 の態様は、前記本発明の第 3 の態様のパターン形成方法によって得られたパターンを含む物品である。

該物品として、具体的には、前記本発明の第 3 の態様のパターン形成方法によって得られたパターンを絶縁部材、保護部材又は光学部材として具備することを特徴とする電子部品が挙げられる。

本発明の第 3 の態様のパターン形成方法によって得られたパターンは、例えば、LSI、システム LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM 等の半導体素子に代表される電子部品に含まれる絶縁部材、保護部材又は光学部材として利用することも可能であり、半導体素子製造時における犠牲膜として利用することも可能である。

10

20

30

40

50

本発明の第３の態様のパターン形成方法によって得られたパターンを用いた電子部品としては、ディスプレイ、カメラ、医療機器等が挙げられる。

本発明の第３の態様のパターン形成方法によって得られたパターンを用いた電子部品としては、例えば、第３の態様のパターン形成方法によって得られたパターンに基づく回路構造を基板上に形成し、半導体素子等で利用される回路基板を得ることができる。そして、この回路基板に回路基板を制御する制御構造を設けることにより、上記の電子部品を形成できる。

尚、回路付基板や電子部品を作製する場合、最終的には、加工された基板からパターンを除去してもよいが、素子を構成する部材として残してもよい。

【実施例】

10

【００６９】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００７０】

<実施例１>

ナノインプリント用組成物１の調製

実施例１において、シクロオレフィン系共重合体として、下記化学式（Ａ）－１で表される高分子化合物を用いた。

重合性単量体として、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを用いた。

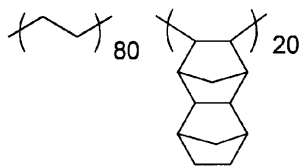
光開始剤として、下記化学式（Ｃ）－１で表される化合物を用いた。

20

１００質量部の下記化学式（Ａ）－１で表される高分子化合物（ M_w ：約１００００）と、２０質量部のトリシクロデカンジメタノールジアクリレートと、１質量部の下記化学式（Ｃ）－１で表される化合物と、溶剤（デカヒドロキシナフタレン）を混合し、ナノインプリント用組成物１（固形分濃度：３質量％）を調製した。

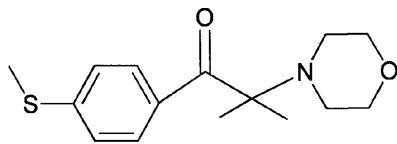
【００７１】

【化５】



・・・（Ａ）－１

30



・・・（Ｃ）－１

【００７２】

ナノインプリントパターンの形成１

40

[工程１]

シリコン基板上に、上記ナノインプリント用組成物１をスピンナーを用いて塗布し、膜厚約２００ｎｍのパターン形成層を形成した。

その後、７０℃で９０秒間のベークを行った。

[工程１’]

上記ベーク後のパターン形成層を、１００℃で８０秒間加熱した。

[工程２]

その後、前記[工程１’]で得たパターン形成層に、ナノインプリンター ＳＴ２００（東芝機器製）を用いて、９０℃に温めたガラスモールド（ナノインプリント用組成物膜に対して凹型形状）をプレス圧力２ＭＰａで３００秒間押圧した。

[工程３]

50

その後、パターン形成層にモールドを押圧した状態で、ST200付属のi-line LEDにより30秒間の露光を行った。

[工程4]

その後、前記パターン形成層に押圧されたモールドを剥離した。これにより、シリコン基板上にライン幅1000nm、ピッチ幅3000nmのラインアンドスペース形状のナノインプリントパターンを得た。この時、モールドの凸部に位置するパターン形成層はモールド凹部の側に容易に押しのけられ、モールドの凸部にはパターン形成層が残渣として残っておらず、モールドの凹凸パターンがパターン形成層に忠実に転写されていた。

[工程5]

ラインアンドスペースパターンが形成されたシリコン基板に対して、以下の処理条件でBCl₃プラズマエッチング処理を行った。

10

処理条件

- ・プラズマエッチング装置：東京応化社製、装置名 TCA-3822
- ・BCl₃ガスによるプラズマエッチング（圧力：0.5Pa、630秒間）
- ・パワー：600
- ・バイアス：100W
- ・基板温度：10

【0073】

エッチング耐性評価

上記[工程4]におけるナノインプリントパターンの膜減り量を計測して、1分間当たりの膜減り量に換算したエッチレート（単位時間当たりにエッチングされた膜の厚さ；単位 nm/分）として算出した。その結果、26.67nm/分であった。

20

【0074】

<比較例1>

樹脂組成物2の調製

実施例1の、シクロオレフィン系共重合体のかわりに、下記合成例1により得たクレゾールノボラック樹脂を用い、溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルとジエチレングリコールメチルエチルエーテル（質量比1：1の混合溶媒）に変更した他は同様にして、樹脂組成物2を得た。

【0075】

30

[合成例1]

m-クレゾール及びp-クレゾールを6：4の比率で用い、ホルムアルデヒド及び触媒量のシュウ酸を仕込み、還流下で反応させ、反応時間を調整することにより、ポリスチレン換算の質量平均分子量5000のノボラック樹脂を得た。

【0076】

樹脂組成物2を用いて、上記実施例1の ナノインプリントパターンの形成1と同様にナノインプリントパターンの形成を行ったが、上記工程2における押圧ができず、ナノインプリントパターンを得ることができなかった。

【0077】

<比較例2>

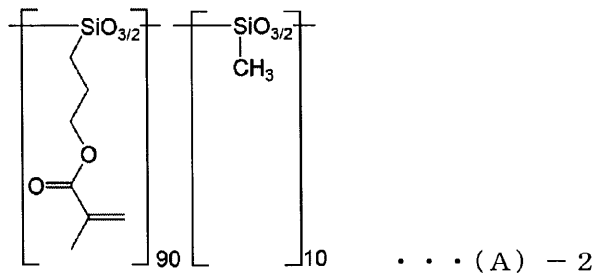
40

ナノインプリント用組成物3の調製

下記化学式(A)-2で表される高分子化合物(Mw：約2000)5質量部、テトラエトキシシラン95質量部、上記化学式(C)-1で表される化合物1質量部を混合してナノインプリント用組成物3を得た。

【0078】

【化 6】



10

【 0 0 7 9 】

ナノインプリントパターンの形成 2

[工程 A]

シリコン基板上に、上記樹脂組成物 2 をスピナーを用いて塗布し、膜厚約 200 nm の有機組成物膜（下層膜）を形成した。その後、該有機組成物膜上に、上記ナノインプリント用組成物 3 をスピナーを用いて塗布し、膜厚約 50 nm のパターン形成層を形成した。

[工程 B]

上記パターン形成層に、ナノインプリンター ST200（東芝機器製）を用いて、室温（25℃）でガラスモールド（パターン形成層に対して凹型形状）をプレス圧力 1 MPa で 50 秒間押圧した。

20

[工程 C]

その後、モールドを押圧した状態で、ST200 付属の i-line LED により 30 秒間の露光を行い、モールドを剥離した。これにより、シリコン基板上にライン幅 1000 nm、ピッチ幅 3000 nm のラインアンドスペース形状のナノインプリントパターンを得た。

[工程 D]

得られたパターンに対して以下の処理条件で、酸素プラズマエッチング処理を行った。

- ・プラズマエッチング装置（東京応化社製、装置名：TCA-3822）
- ・O₂ ガスによるプラズマエッチング（圧力：40 Pa、RF：800 W、温度：100℃、処理時間：30 秒、周波数：13.56 MHz）

30

酸素プラズマエッチング処理の結果、ナノインプリント用組成物 3 のパターンをマスクとして、有機組成物膜がエッチングされ、シリコン基板上に、ライン幅約 1000 nm、ピッチ約 3000 nm の有機組成物膜（樹脂組成物 2）のラインアンドスペース形状のパターンが形成された。

[工程 E]

樹脂組成物 2 のラインアンドスペースパターンが形成されたシリコン基板に対して、以下の処理条件で BCl₃ プラズマエッチング処理を行った。

- ・プラズマエッチング装置：東京応化社製、装置名 TCA-3822
- ・BCl₃ ガスによるプラズマエッチング（圧力：0.5 Pa、630 秒間）
- ・パワー：600 W
- ・バイアス：100 W
- ・基板温度：10℃

40

【 0 0 8 0 】

エッチング耐性評価

上記 [工程 E] における樹脂組成物 2 のパターンの膜減り量を計測して、1 分間当たりの膜減り量に換算したエッチレート（単位時間当たりにエッチングされた膜の厚さ；単位 nm / 分）として算出した。その結果、24.76 nm / 分であった。

【 0 0 8 1 】

上記結果に示したとおり、実施例 1 のナノインプリント用組成物は、基板へのパターン

50

転写に必要なエッチング工程が１回で済むにもかかわらず、直接ナノインプリントパターンを形成することができない（モールドにより押圧することができない）比較例１の樹脂組成物と同程度のエッチング耐性を有していることが確認できた。

本発明のナノインプリント用組成物は、加工したい被転写基板上に単層のパターン形成層を直接形成できるため、基板の加工方法を簡素化でき、モールドのパターンに忠実なパターンが転写可能である。

【符号の説明】

【 0 0 8 2 】

１…基板、２…パターン形成層、３…モールド

【 図 １ 】

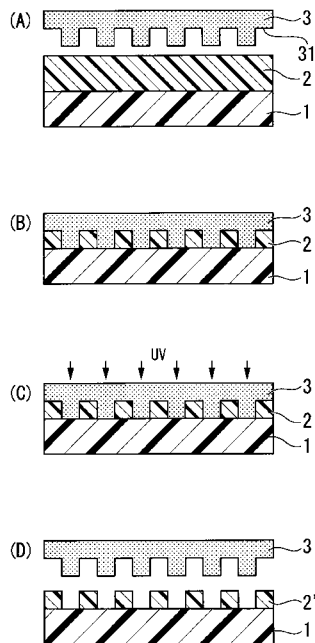


図 1

【 図 ２ 】

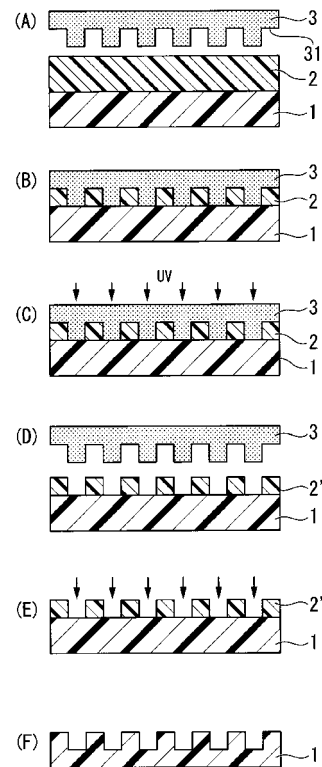


図 2

フロントページの続き

(72)発明者 嶋谷 聡

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 4J011 PA75 PC02 QA01 QA03 QA11 QA12 QA21 QA22 QA24 SA00

4J026 AA64 BA26 BA28 DA05 DB36 GA07

5F146 AA33