



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월18일
(11) 등록번호 10-1787924
(24) 등록일자 2017년10월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
H05K 3/00 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
H05K 3/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7007453
(22) 출원일자(국제) 2014년08월27일
심사청구일자 2016년03월22일
(85) 번역문제출일자 2016년03월22일
(65) 공개번호 10-2016-0046853
(43) 공개일자 2016년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/073110
(87) 국제공개번호 WO 2015/030258
국제공개일자 2015년03월05일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-179570 2013년08월30일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020130023092 A*
JP2012164785 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
- (72) 발명자
기타가와 겐지
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
이토 도시키
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 경화성 조성물, 막, 및 막의 제조 방법

(57) 요약

중합 개시제; 중합성 화합물; 및 친수성 관능기를 갖는 내침형 이형제를 포함하는 경화성 조성물이며, 상기 내침형 이형제가 상기 경화성 조성물의 기액 계면에 편재되지 않는 것인 경화성 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

H05K 3/0023 (2013.01)
H05K 3/0076 (2013.01)
H05K 3/0079 (2013.01)
H05K 3/0082 (2013.01)
H05K 3/064 (2013.01)
H05K 3/28 (2013.01)
H05K 2203/0113 (2013.01)

(72) 발명자

요네자와 시오리

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

가와사키 요오지

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2013-247605 2013년11월29일 일본(JP)
JP-P-2014-162297 2014년08월08일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

중합 개시제;

중합성 화합물; 및

친수성 관능기를 갖는 내첨형 이형제

를 포함하는 경화성 조성물이며,

상기 내첨형 이형제는 폴리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌글리콜의 블록공중합체, 또는 하기 화학식 A에 의해 나타내어진 화합물을 포함하는 것이고,

상기 내첨형 이형제가 상기 경화성 조성물의 기액 계면에 편재되지 않는 것인, 경화성 조성물.

<화학식 A>



상기 화학식 A에서, R은 탄소수 10 내지 20의 알킬 기를 나타내고, OR'는 옥시알킬렌 기를 나타내고, X는 히드록실 기 또는 옥시알킬 기를 나타내고, n은 1 내지 100의 정수를 나타낸다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 하기 수학식 1을 만족시키는 경화성 조성물.

<수학식 1>

$$-5\% \leq \{(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1\} \leq 5\%$$

상기 수학식 1에서, γ_1 은 상기 경화성 조성물의 25℃에서의 표면 장력을 나타내고, γ_2 는 상기 내첨형 이형제를 함유하지 않는 것 이외에는 상기 경화성 조성물과 동일한 조성을 갖는 평가용 경화성 조성물의 25℃에서의 표면 장력을 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 수학식 2를 추가로 만족시키는 경화성 조성물.

<수학식 2>

$$\gamma_1 \cos \theta \geq 30 \text{ mJ/m}^2$$

상기 수학식 2에서, γ_1 은 상기 경화성 조성물의 25℃에서의 표면 장력을 나타내고, θ 는 몰드와 상기 경화성 조성물 사이의 접촉각을 나타낸다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 내첨형 이형제가 폴리옥시에틸렌 데실 에테르 (데실 알콜 에틸렌 옥시드 부가물), 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 (라우릴 알콜 에틸렌 옥시드 부가물), 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르 (세틸 알콜 에틸렌 옥시드 부가물), 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 (스테아릴 알콜 에틸렌 옥시드 부가물) 및 랜덤 중합형 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 스테아릴 에테르 중에서 선택되는 1종 이상인 경화성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합 개시제가 광중합 개시제를 포함하는 것인 경화성 조성물.

청구항 7

경화성 조성물을 기판 상에 배치하는 배치 단계;

친수성 표면을 갖는 몰드와 상기 경화성 조성물을 서로 접촉시키는 몰드 접촉 단계;

상기 경화성 조성물을 광과 열 중 하나에 의해 경화시켜 경화막을 제작하는 경화 단계; 및

상기 경화막으로부터 상기 몰드를 이형시키는 이형 단계

를 포함하는, 미리 결정된 패턴 형상을 갖고, 상기 기판 상에 배치되는 막의 제조 방법이며,

상기 경화성 조성물은 중합 개시제, 중합성 화합물, 및 친수성 관능기를 갖는 내침형 이형제를 포함하고,

상기 내침형 이형제는 폴리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌글리콜의 블록공중합체, 또는 하기 화학식 A에 의해 나타내어진 화합물을 포함하는 것이고,

상기 배치 단계에서, 상기 내침형 이형제가 상기 경화성 조성물의 기액 계면에 편재되지 않는 것인

막의 제조 방법.

<화학식 A>



상기 화학식 A에서, R은 탄소수 10 내지 20의 알킬 기를 나타내고, OR'는 옥시알킬렌 기를 나타내고, X는 히드록실 기 또는 옥시알킬 기를 나타내고, n은 1 내지 100의 정수를 나타낸다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 경화성 조성물이 하기 수학식 1을 만족시키는 것인, 막의 제조 방법.

<수학식 1>

$$-5\% \leq \{(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1\} \leq 5\%$$

상기 수학식 1에서, γ_1 은 상기 경화성 조성물의 25℃에서의 표면 장력을 나타내고, γ_2 는 상기 내침형 이형제를 함유하지 않는 것 이외에는 상기 경화성 조성물과 동일한 조성을 갖는 평가용 경화성 조성물의 25℃에서의 표면 장력을 나타낸다.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 경화성 조성물이 하기 수학식 2를 추가로 만족시키는 것인, 막의 제조 방법.

<수학식 2>

$$\gamma_1 \cos \theta \geq 30 \text{ mJ/m}^2$$

상기 수학식 2에서, γ_1 은 상기 경화성 조성물의 25℃에서의 표면 장력을 나타내고, θ 는 몰드와 상기 경화성 조성물 사이의 접촉각을 나타낸다.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 내침형 이형제가, 상기 몰드의 상기 경화성 조성물과의 접촉에서부터 상기 몰드의 상기 경화막으로부터의 이형에 이르기까지의 기간 동안, 상기 경화성 조성물 또는 상기 경화막이 상기 몰드와 접촉하는 계면에 흡착되는 것인, 막의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 몰드 접촉 단계가 응축성 가스를 함유하는 분위기 중에서 행해지는 것인, 막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 응축성 가스가 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 포함하는 것인, 막의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 응축성 가스를 함유하는 분위기가 헬륨과 상기 응축성 가스의 혼합 기체를 포함하는 것인, 막의 제조 방법.

청구항 14

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 막의 제조 방법에 의해 얻어진 막의 패턴 형상에 기초하여 에칭 및 이온 주입 중 하나를 행하여, 상기 패턴 형상에 기초하여 상기 기판에 회로 구조를 형성하는 단계를 포함하는, 회로를 갖는 기판의 제조 방법.

청구항 15

기판; 및

상기 기판 상에 배치된 막

을 포함하며,

상기 막은 제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 막의 제조 방법에 의해 제조된 경화막인

광학 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 조성물, 막, 및 막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 집적 회로 등의 제조에 필요한 미세가공법으로서 나노임프린트법이 이용가능하다. 나노임프린트법은 미세한 요철 패턴이 형성된 몰드를, 기판에 도포한 경화성 조성물에 대해 가압한 상태 하에, 광, 열 등으로 경화성 조성물을 경화시키고; 몰드의 요철을 기판 상의 경화성 조성물에 전사하여 경화막을 제조하는 것을 포함하는 방법이다. 이 방법을 사용하면, 몰드의 요철 형상을 모방한 패턴 형상을 갖는 경화막을 제조할 수 있다.

[0003] 최근, 나노임프린트법에서 사용되는 경화성 조성물에 대해서 왕성하게 연구가 행해지고 있다. 일본 특허 출원 공개 번호 2006-528088 (특허문헌 1)에는, 계면 활성제를 내침형 이형제로서 함유하는 경화성 조성물을 기판에 도포하는 것을 포함하여, 기판 상의 도포 스테이지에서 경화성 조성물의 상층에 계면 활성제가 고농도로 편재될 수 있는 경화막의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 특허문헌 1을 포함하는 종래의 방법은 하기 과제를 수반한다. 경화막의 이형성이 우수하더라도, 몰드를 경화성 조성물에 대해 가압하여 그의 미세 요철 패턴에 경화성 조성물을 충전할 때에 요구되는 경화성 조성물의 충전 속도는 느리다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 번호 2006-528088

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) S. Reddy, R. T. Bonneau/Microelectronic Engineering, 82 (2005), 60-70

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위해서 이루어지는 것이며, 본 발명의 목적은 몰드에의 빠른 충전 속도를 갖고 이형성이 우수한 막을 제공하는 경화성 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 한 실시형태에 따르면, 중합 개시제; 중합성 화합물; 및 친수성 관능기를 갖는 내침형 이형제를 포함하는 경화성 조성물이며, 상기 내침형 이형제가 상기 경화성 조성물의 기액 계면에 편재되지 않는 것인 경화성 조성물이 제공된다.

[0009] 본 발명의 추가 특징은 예시적인 실시형태의 하기 설명으로부터 첨부된 도면을 참고하여 보다 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1의 (a), (b1), (b2), (c), (d), (e) 및 (f)는 각각 본 발명의 한 실시형태에 따른 막의 제조 방법의 예를 도시하는 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이제, 본 발명의 바람직한 실시형태를 첨부하는 도면에 따라 상세하게 설명할 것이다.

[0012] 본 발명의 경화성 조성물은 중합 개시제; 중합성 화합물; 및 친수성 관능기를 갖는 내침형 이형제를 포함하는 조성물이다. 여기서, 본 발명의 경화성 조성물 내의 내침형 이형제는, 본 발명의 경화성 조성물의 기액 계면에 편재되지 않는 재료이다.

[0013] 이하, 본 발명의 한 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하에 설명하는 실시형태에 제한되지는 않는다. 즉, 당업자의 통상 지식에 기초하여 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 이하에 설명하는 실시형태를 예를 들어 적절히 변경 또는 개량함으로써 얻어지는 실시형태도 본 발명에 당연히 포함된다.

[0014] (1) 경화성 조성물

[0015] 본 발명의 경화성 조성물은 적어도 하기 (1A) 내지 (1C)를 함유하는 혼합물이다:

[0016] (1A) 중합 개시제;

[0017] (1B) 중합성 화합물; 및

[0018] (1C) 내침형 이형제.

[0019] 내침형 이형제는 친수성 관능기를 갖고 기액 계면에 편재되지 않는 화합물이라는 것을 유념해야 한다. 여기서, 본 발명에 사용되는 용어 "친수성"은 이형제가 경화성 조성물의 주성분인 중합성 화합물보다도 물에 대한 친화성이 양호한 것을 의미한다. 이하, 각 성분에 대해서 설명한다.

[0020] (1A) 중합 개시제

[0021] 중합 개시제의 예로서는, 광중합 개시제 및 열 중합 개시제가 포함된다.

[0022] 광중합 개시제는 광 자극에 의해 중합성 화합물의 중합 반응을 일으키는 반응 종을 발생시키는 물질이다. 그의 구체예로서는, 광 자극에 의해 라디칼이 발생하는 광라디칼 발생제 및 광 자극에 의해 양성자 (H^+)가 발생하는 광산 발생제를 들 수 있다.

[0023] 광라디칼 발생제는, 광 (적외선, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, 또는 전자선 등의 하전 입자선, 방사선)에 의해 라디칼이 발생하는 중합 개시제이며, 중합성 화합물이 라디칼 중합성 화합물인 경우에 주로 사용된다. 한편, 광산 발생제는 광에 의해 산 (양성자)이 발생하는 중합 개시제이며, 중합성 화합물이 양이온 중합성 화합물인 경우에 주로 사용된다.

[0024] 광라디칼 발생제의 예로서는, 치환기를 가질 수 있는 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체, 예컨대 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-디(메톡시페닐)이미다졸 이량체, 2-(*o*-플루오로페닐)-

4,5-디페닐이미다졸 이량체, 및 2-(o- 또는 p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체; 벤조페논 유도체, 예컨대 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논 (미힐러(Michler) 케톤), N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 및 4,4'-디아미노벤조페논; 방향족 케톤 유도체, 예컨대 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온; 퀴논, 예컨대 2-에틸안트라퀴논, 페난트렌퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-벤즈안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트라퀴논, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 및 2,3-디메틸안트라퀴논; 벤조인 에테르 유도체, 예컨대 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 및 벤조인 페닐 에테르; 벤조인 유도체, 예컨대 벤조인, 메틸벤조인, 에틸벤조인, 및 프로필벤조인; 벤질 유도체, 예컨대 벤질 디메틸 케탈; 아크리딘 유도체, 예컨대 9-페닐아크리딘 및 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄; N-페닐글리신 유도체, 예컨대 N-페닐글리신; 아세토페논 유도체, 예컨대 아세토페논, 3-메틸아세토페논, 아세토페논 벤질 케탈, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논; 티오크산톤 유도체, 예컨대 티오크산톤, 디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 및 2-클로로티오크산톤; 및 크산톤, 플루오레논, 벤즈알데히드, 플루오렌, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카르바졸, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸헨틸포스핀 옥시드를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 이들 광라디칼 발생제 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 그의 2종 이상을 조합으로 사용할 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0025] 광라디칼 발생제에 해당하는 시판품의 예로서는, 이르가큐어(Irgacure) 184, 369, 651, 500, 819, 907, 784, 및 2959, CGI-1700, -1750, 및 -1850, CG24-61, 및 다로커(Darocur) 1116 및 1173 (상기 모두는 시바 재팬(Ciba Japan)에 의해 제조됨), 루시린(Lucirin) TPO, LR8893, 및 LR8970 (상기 모두는 바스프(BASF)에 의해 제조됨), 및 우베크릴(Ubecryl) P36 (UCB 제조)을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0026] 광산 발생제의 예로서는, 오늄 염 화합물, 술폰 화합물, 술폰산 에스테르 화합물, 술폰이미드 화합물, 및 디아조메탄 화합물을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명에서, 오늄 염 화합물이 바람직하다.

[0027] 오늄 염 화합물의 예로서는, 아이오도늄 염, 술포늄 염, 포스포늄 염, 디아조늄 염, 암모늄 염, 및 피리디늄 염을 들 수 있다.

[0028] 오늄 염 화합물의 구체예로서는, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 피렌술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 n-도데실벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 p-톨루엔술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 10-캄포르술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄 n-옥탄술포네이트, 디페닐아이오도늄 퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 디페닐아이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐아이오도늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 디페닐아이오도늄 피렌술포네이트, 디페닐아이오도늄 n-도데실벤젠술포네이트, 디페닐아이오도늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐아이오도늄 벤젠술포네이트, 디페닐아이오도늄 10-캄포르술포네이트, 디페닐아이오도늄 n-옥탄술포네이트, 트리페닐술포늄 퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 피렌술포네이트, 트리페닐술포늄 n-도데실벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄 벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 10-캄포르술포네이트, 트리페닐술포늄 n-옥탄술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 피렌술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 n-도데실벤젠술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 벤젠술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 10-캄포르술포네이트, 디페닐(4-t-부틸페닐)술포늄 n-옥탄술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 피렌술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 n-도데실벤젠술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 벤젠술포네이트, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 10-캄포르술포네이트, 및 트리스(4-메톡시페닐)술포늄 n-옥탄술포네이트를 들 수 있다.

[0029] 술폰 화합물의 예로서는 β -케토술폰, β -술포닐술폰, 및 그의 α -디아조 화합물을 들 수 있다. 술폰 화합물의 구체예로서는, 페나실 페닐 술폰, 메시틸 페나실 술폰, 비스(페닐술포닐)메탄, 및 4-트리스페나실 술폰을 들 수

있지만, 이에 제한되지는 않는다.

- [0030] 술폰산 에스테르 화합물의 예로서는, 알킬 술폰산 에스테르, 할로알킬 술폰산 에스테르, 아릴 술폰산 에스테르, 및 이미노술폰네이트를 들 수 있다. 술폰산 에스테르 화합물의 구체예로서는, α -메틸올벤조인 퍼플루오로-n-부탄술폰네이트, α -메틸올벤조인 트리플루오로메탄술폰네이트, 및 α -메틸올벤조인 2-트리플루오로메틸벤젠술폰네이트를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0031] 술폰이미드 화합물의 구체예로서는, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥사-2,3-디카르복스이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)숙신이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)프탈이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥사-2,3-디카르복스이미드, N-(10-캄포르술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)숙신이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)프탈이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥사-2,3-디카르복스이미드, N-(4-메틸페닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)숙신이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)프탈이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥사-2,3-디카르복스이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐옥시)나프틸이미드, N-(4-플루오로페닐술폰닐옥시)숙신이미드, N-(4-플루오로페닐)프탈이미드, N-(4-플루오로페닐술폰닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-플루오로페닐술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(4-플루오로페닐술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복스이미드, N-(4-플루오로페닐술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥사-2,3-디카르복스이미드, 및 N-(4-플루오로페닐술폰닐옥시)나프틸이미드를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0032] 디아조메탄 화합물의 구체예로서는, 비스(트리플루오로메틸술폰닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술폰닐)디아조메탄, 비스(페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술폰닐)디아조메탄, 메틸술폰닐 p-톨루엔술폰닐디아조메탄, 시클로헥실술폰닐(1,1-디메틸에틸술폰닐)디아조메탄, 및 비스(1,1-디메틸에틸술폰닐)디아조메탄을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0033] 열 중합 개시제는 열 자극에 의해 중합성 화합물의 중합 반응을 일으키는 반응 종을 발생시키는 물질이다. 개시제로서는, 구체적으로는, 예를 들어, 열 자극에 의해 라디칼이 발생하는 열 라디칼 발생제를 들 수 있다.
- [0034] 열 라디칼 발생제의 예로서는, 아조 화합물 및 유기 과산화물이 포함된다.
- [0035] 아조 화합물의 예로서는, 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(메틸 이소부티레이트), 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디히드로클로라이드를 들 수 있다.
- [0036] 유기 과산화물의 예로서는, 디쿠밀 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 히드로퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥시드, p-멘탄 히드로퍼옥시드, 및 디-t-부틸 퍼옥시드를 들 수 있다.
- [0037] 본 발명에서, 경화성 조성물에 포함되는 중합 개시제 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 그 중 2종 이상을 조합으로 사용할 수 있다. 여기서, 경화성 조성물을 경화시키는 단계가 광에 기초한 경우에는, 개시제로서 광 중합 개시제가 사용되고, 상기 단계가 열에 기초한 경우에는, 개시제로서 열 중합 개시제가 사용된다. 이들 개시제 중, 반도체 집적 회로 등의 미세 구조체로서 기능하는 막을 제조할 때에는, 광중합 개시제가 바람직하게 사용된다. 이는 광중합 개시제를 사용하면, 경화막의 제조 공정에서 가열 또는 냉각 등의 열 공정이 불필요하게 되고, 이에 따라 생산성이 우수해지기 때문이다.
- [0038] 본 발명에서, 경화성 조성물 중 중합 개시제의 함유량은, 특별히 제한되지는 않지만, 경화성 조성물의 중량 (총 중량)에 대하여, 바람직하게는 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하이다. 함유량은 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이

상 7 중량% 이하이고, 특히 바람직하게는 1 중량% 이상 5 중량% 이하이다. 함유량이 이 범위 내에 있으면, 경화성 조성물의 경화 속도 및 막 (경화막)의 강도 (수지 강도)가 둘 다 우수하다.

[0039] (1B) 중합성 화합물

[0040] 중합성 화합물의 예로서는, 라디칼 중합성 화합물 및 양이온 중합성 화합물이 포함된다.

[0041] 라디칼 중합성 화합물은 라디칼 중합성을 갖는 화합물인 한 특별히 제한되지는 않지만, 아크릴로일 기 또는 메타크릴로일 기를 1개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.

[0042] 아크릴로일 기 또는 메타크릴로일 기를 1개 갖는 단관능성 (메트)아크릴 화합물의 예로서는, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시-2-메틸에틸 (메트)아크릴레이트, 페녹시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-페녹시-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-페닐페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 4-페닐페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(2-페닐페닐)-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, EO-변성 p-쿠밀페닐 (메트)아크릴레이트, 2-브로모페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 2,4-디브로모페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, EO-변성 페녹시 (메트)아크릴레이트, PO-변성 페녹시 (메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 1-아다만틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트, 보르닐 (메트)아크릴레이트, 트리시클로데카닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로헥테닐 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 4-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아크릴로일 모르폴린, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 아밀 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소아밀 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소스테아릴 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시 디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 메톡시 에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 디아세톤 (메트)아크릴아미드, 이소부톡시메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, t-옥틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 7-아미노-3,7-디메틸옥틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, 및 N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0043] 이들 단관능성 (메트)아크릴 화합물에 해당하는 시판품의 예로서는, 아로닉스(Aronix) M101, M102, M110, M111, M113, M117, M5700, TO-1317, M120, M150, 및 M156 (상기 모두는 도아고세이 캄파니, 리미티드(TOAGOSEI CO., LTD)에 의해 제조됨); MEDOL10, MIBDOL10, CHDOL10, MMDOL30, MEDOL30, MIBDOL30, CHDOL30, LA, IBXA, 2-MTA, HPA, 및 비스코드(Viscoat) #150, #155, #158, #190, #192, #193, #220, #2000, #2100, 및 #2150 (상기 모두는 오사카 오르가닉 케미칼 인더스트리 리미티드(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.)에 의해 제조됨); 라이트 아크릴레이트(Light Acrylate) BO-A, EC-A, DMP-A, THF-A, HOP-A, HOA-MPE, HOA-MPL, PO-A, P-200A, NP-4EA, 및 NP-8EA, 및 에폭시 에스테르(Epoxy Ester) M-600A (상기 모두는 교에이샤 케미칼 캄파니, 리미티드(KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD)에 의해 제조됨); 가야라드(KAYARAD) TC110S, R-564, 및 R-128H (상기 모두는 닛본 가야쿠 캄파니, 리미티드(NIPPON KAYAKU Co., Ltd.)에 의해 제조됨); NK 에스테르(NK Ester) AMP-10G 및 AMP-20G (상기 모두는 신-나카무라 케미칼 캄파니, 리미티드(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)에 의해 제조됨); FA-511A, 512A, 및 513A (상기 모두는 히타치 케미칼 캄파니, 리미티드(Hitachi Chemical Co., Ltd.)에 의해 제조됨); PHE, CEA, PHE-2, PHE-4, BR-31, BR-31M, 및 BR-32 (상기 모두는 다이-이치 고교 세이야쿠 캄파니, 리미티드(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)에 의해 제조됨); VP (바스프 제조); 및 ACOMO, DMAA, 및 DMAPAA (상기 모두는 고진 캄파니, 리미티드(KOHJIN Co., Ltd.)에 의해 제조됨)를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0044] 아크릴로일 기 또는 메타크릴로일 기를 2개 이상 갖는 다관능성 (메트)아크릴 화합물의 예로서는, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, EO-변성 트리메틸올프로판 트리(메트)

아크릴레이트, PO-변성 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, EO,PO-변성 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴로일옥시)이소시아누레이트, 비스(히드록시메틸)트리스클로데칸 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, EO-변성 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시)페닐)프로판, PO-변성 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시)페닐)프로판, 및 EO,PO-변성 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시)페닐)프로판을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0045] 다관능성 (메트)아크릴 화합물에 해당하는 시판품의 예로서는, 유피머(Upimer) UV SA1002 및 SA2007 (상기 모두는 미쯔비시 케미칼 코포레이션(Mitsubishi Chemical Corporation)에 의해 제조됨); 비스코트 #195, #230, #215, #260, #335HP, #295, #300, #360, #700, GPT, 및 3PA (상기 모두는 오사카 오르가닉 케미칼 인더스트리 리미티드에 의해 제조됨); 라이트 아크릴레이트 4EG-A, 9EG-A, NP-A, DCP-A, BP-4EA, BP-4PA, TMP-A, PE-3A, PE-4A, 및 DPE-6A (상기 모두는 교에이샤 케미칼 캄파니, 리미티드에 의해 제조됨); 가야라드 PET-30, TMPTA, R-604, DPHA, DPCA-20, -30, -60, 및 -120, 및 HX-620, D-310, 및 D-330 (상기 모두는 닛폰 가야꾸 캄파니, 리미티드에 의해 제조됨); 아로닉스 M208, M210, M215, M220, M240, M305, M309, M310, M315, M325, 및 M400 (상기 모두는 도아고세이 캄파니, 리미티드에 의해 제조됨); 및 리폭시(Lipoxi) VR-77, VR-60, 및 VR-90 (상기 모두는 쇼와 하이폴리머 캄파니, 리미티드(SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.)에 의해 제조됨)을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0046] 상기 열거한 라디칼 중합성 화합물 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 그 중 2종 이상을 조합으로 사용할 수 있다.

[0047] 본 발명에서, 용어 "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및 "메타크릴"을 의미한다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"를 의미한다. 용어 "(메트)아크릴로일"은 "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"을 의미한다. 약어 "E0"는 에틸렌옥시드를 지칭하고, 용어 "E0-변성 화합물"은 에틸렌옥시기를 적어도 1개 갖는 화합물을 의미한다. 또한, 약어 "PO"는 프로필렌옥시드를 지칭하고, 용어 "PO-변성 화합물"은 프로필렌옥시기를 적어도 1개 갖는 화합물을 의미한다.

[0048] 양이온 중합성 화합물은 양이온 중합성을 갖는 화합물인 한 특별히 제한되지는 않지만, 비닐 에테르 기, 에폭시 기, 또는 옥세타닐 기를 1개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.

[0049] 비닐 에테르 기를 1개 갖는 화합물의 예로서는, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 프로필 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, t-부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, n-노닐 비닐 에테르, 라우릴 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 시클로헥실메틸 비닐 에테르, 4-메틸시클로헥실메틸 비닐 에테르, 벤질 비닐 에테르, 디시클로펜테닐 비닐 에테르, 2-디시클로펜텐옥시에틸 비닐 에테르, 메톡시에틸 비닐 에테르, 에톡시에틸 비닐 에테르, 부톡시에틸 비닐 에테르, 메톡시에톡시에틸 비닐 에테르, 에톡시에톡시에틸 비닐 에테르, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 테트라히드로푸르푸릴 비닐 에테르, 2-히드록시에틸 비닐 에테르, 2-히드록시프로필 비닐 에테르, 4-히드록시부틸 비닐 에테르, 4-히드록시메틸시클로헥실메틸 비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노 비닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 클로로에틸 비닐 에테르, 클로로부틸 비닐 에테르, 클로로에톡시에틸 비닐 에테르, 페닐에틸 비닐 에테르, 및 페녹시 폴리에틸렌 글리콜 비닐 에테르를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0050] 비닐 에테르 기를 2개 이상 갖는 화합물의 예로서는, 디비닐 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 부틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 헥산디올 디비닐 에테르, 비스페놀 A 알킬렌 옥시드 디비닐 에테르, 및 비스페놀 F 알킬렌 옥시드 디비닐 에테르; 및 다관능성 비닐 에테르, 예컨대 트리메틸올에탄 트리비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 디트리메틸올프로판 테트라비닐 에테르, 글리세린 트리비닐 에테르, 펜타에리트리톨 테트라비닐 에테르, 디펜타에리트리톨 펜타비닐 에테르, 디펜타에리트리톨 헥사비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르의 에틸렌 옥시드 부가물, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르의 프로필렌 옥시드 부가물, 디트리메틸올프로판 테트라비닐 에테르의 에틸렌 옥시드 부가물, 디트리메틸올프로판 테트라비닐 에테르의 프로필렌 옥시드 부가물, 펜타에리트리톨 테트라비닐 에테르의 에틸렌 옥시드 부가물, 펜타에리트리톨 테트라비닐 에테르의 프로필렌 옥시드 부가물, 디펜타에리트리톨 헥사비닐 에테르의 에틸렌 옥시드 부가물, 및 디펜타에리트리톨 헥사비닐

에테르의 프로필렌 옥시드 부가물을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0051] 에폭시 기를 1개 갖는 화합물의 예로서는, 페닐 글리시딜 에테르, p-tert-부틸페닐 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 1,2-부틸렌 옥시드, 1,3-부타디엔 모노옥시드, 1,2-에폭시도데칸, 에피클로로히드린, 1,2-에폭시데칸, 스티렌 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 3-메타크릴로일 옥시메틸시클로헥센 옥시드, 3-아크릴로일옥시메틸시클로헥센 옥시드, 및 3-비닐시클로헥센 옥시드를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0052] 에폭시 기를 2개 이상 갖는 화합물의 예로서는, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 브로민화 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 브로민화 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 브로민화 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 에폭시 노볼락 수지, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 수소 첨가 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 수소 첨가 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산 카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-메타-디옥산, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸) 아디페이트, 비닐시클로헥센 옥시드, 4-비닐에폭시시클로헥산, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸) 아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실-3',4'-에폭시-6'-메틸시클로헥산 카르복실레이트, 메틸렌 비스(3,4-에폭시시클로헥산), 디시클로펜타디엔 디에폭시드, 에틸렌 글리콜 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸) 에테르, 에틸렌 비스(3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트), 디옥틸 에폭시헥사히드로프탈레이트, 디-2-에틸헥실 에폭시헥사히드로프탈레이트, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세린 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,1,3-테트라메카디엔 디옥시드, 리모넨 디옥시드, 1,2,7,8-디에폭시옥탄, 및 1,2,5,6-디에폭시시클로옥탄을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0053] 옥세타닐 기를 1개 갖는 화합물의 예로서는, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-(메트)알릴옥시메틸-3-에틸옥세탄, (3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸벤젠, 4-플루오로[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 4-메톡시[1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, [1-(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)에틸] 페닐 에테르, 이소부톡시메틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 이소보르닐옥시에틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 이소보르닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 2-에틸헥실 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 에틸 디에틸렌 글리콜 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디시클로펜타디엔 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디시클로펜테닐옥시에틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디시클로펜테닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 테트라히드로푸르푸릴 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 테트라브로모페닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 2-테트라브로모페녹시에틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 트리브로모페닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 2-트리브로모페녹시에틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 2-히드록시에틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 2-히드록시프로필 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 부톡시에틸 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 펜타클로로페닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 펜타브로모페닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 및 보르닐 (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0054] 옥세타닐 기를 2개 이상 갖는 화합물의 예로서는, 3,7-비스(3-옥세타닐)-5-옥사-노난, 3,3'-(1,3-(2-메틸레닐)프로판디일 비스(옥시메틸렌)) 비스(3-에틸옥세탄), 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,2-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에탄, 1,3-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]프로판, 에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디시클로펜테닐 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 트리에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 1,4-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)부탄, 1,6-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)헥산, 펜타에리트리톨 트리(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디펜타에리트리톨 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 카프로락톤-변성 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 카프로락톤-변성 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 디트리메틸올프로판 테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, EO-변성 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, PO-변성 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, EO-변성 수소 첨가 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, PO-변성 수소 첨가 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르, 및 EO-변성 비스페놀 F (3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르 등의 다관능성 옥세탄을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0055] 이들 양이온 중합성 화합물 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 그 중 2종 이상을 조합으로 사용할 수 있다.

또한, 용어 "수소 첨가"는 벤젠 고리 등의 C=C 이중 결합에의 수소 원자의 부가를 의미한다.

- [0056] 본 발명에서, 경화성 조성물 중 중합성 화합물의 함유량은, 특별히 제한되지는 않지만, 경화성 조성물의 중량 (총 중량)에 대하여, 바람직하게는 80 중량% 이상 99.99 중량% 이하이다. 함유량은 보다 바람직하게는 86 중량% 이상 99.89 중량% 이하이고, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상 98.9 중량% 이하이다. 함유량이 이 범위 내에 있으면, 경화성 조성물의 경화 속도 및 막 (경화막)의 강도 (수지 강도)가 둘 다 우수하다.
- [0057] (1C) 내첨형 이형제
- [0058] 내첨형 이형제는 친수성 관능기를 갖는 화합물이다. 친수성 관능기의 예로서는, 탄소수 2 내지 3의 폴리옥시알킬렌 기, 히드록실 기, 카르복실 기, 아미노 기, 피리딜 기, 티올 기, 및 실라놀 기를 들 수 있다. 본 발명에서, 복수의 친수성 관능기가 내첨형 이형제로서 기능하는 화합물에 포함될 수 있다. 본 발명에서, 내첨형 이형제에 포함되는 친수성 관능기의 종류의 수는 하나일 수 있거나, 둘 이상일 수 있다.
- [0059] 친수성 관능기에 해당하는 탄소수 2 내지 3의 폴리옥시알킬렌 기의 구체예로서는, 폴리옥시에틸렌 기, 폴리옥시프로필렌 기 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 본 발명에서, 폴리옥시알킬렌 기가 폴리옥시에틸렌 기와 폴리옥시프로필렌 기의 혼합물일 경우, 치환기 자체의 구조는 블록 구조일 수 있거나, 랜덤 구조일 수 있다. 블록 구조 및 랜덤 구조의 조합이 또한 허용된다.
- [0060] 이들 친수성 관능기 중, 이형성의 관점에서, 폴리옥시에틸렌 기, 히드록실 기, 카르복실 기 또는 아미노 기가 바람직하고, 폴리옥시에틸렌 기, 히드록실 기 또는 카르복실 기가 보다 바람직하다.
- [0061] 이러한 바람직한 내첨형 이형제의 예로서는, 알킬 알콜 폴리알킬렌 옥시드 부가물 (예컨대 메틸 알콜 에틸렌 옥시드 부가물, 데실 알콜 에틸렌 옥시드 부가물, 라우릴 알콜 에틸렌 옥시드 부가물, 세틸 알콜 에틸렌 옥시드 부가물, 스테아릴 알콜 에틸렌 옥시드 부가물, 또는 스테아릴 알콜 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 부가물), 및 폴리알킬렌 글리콜 (예컨대 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜)을 들 수 있다. 알킬 알콜 폴리알킬렌 옥시드 부가물의 말단 기는, 단순히 알킬 알콜에 폴리알킬렌 옥시드를 부가하여 제조할 수 있는 히드록실 기에 제한되지는 않는다. 이 히드록실 기는 임의의 다른 치환기, 예를 들어, 카르복실 기, 아미노 기, 피리딜 기, 티올 기, 또는 실라놀 기 등의 극성 관능기, 또는 알킬 기 등의 소수성 관능기로 변환될 수 있다.
- [0062] 내첨형 이형제로서 시판품을 사용할 수 있다. 시판품의 예로서는, 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 (AOKI OIL INDUSTRIAL CO., LTD.)에 의해 제조된 폴리옥시에틸렌 메틸 에테르 (메틸 알콜 에틸렌 옥시드 부가물) (BLAUNON MP-400, BLAUNON MP-550, 또는 BLAUNON MP-1000), 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드에 의해 제조된 폴리옥시에틸렌 데실 에테르 (데실 알콜 에틸렌 옥시드 부가물) (FINESURF D-1303, FINESURF D-1305, FINESURF D-1307, 또는 FINESURF D-1310), 바스프에 의해 제조된 폴리옥시에틸렌 메틸 에테르 (플루리올(Pluriol) A760E), 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드에 의해 제조된 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 (라우릴 알콜 에틸렌 옥시드 부가물) (BLAUNON EL-1505), 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드에 의해 제조된 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르 (세틸 알콜 에틸렌 옥시드 부가물) (BLAUNON CH-305 또는 BLAUNON CH-310), 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드에 의해 제조된 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 (스테아릴 알콜 에틸렌 옥시드 부가물) (BLAUNON SR-705, BLAUNON SR-707, BLAUNON SR-715, BLAUNON SR-720, BLAUNON SR-730, 또는 BLAUNON SR-750), 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드에 의해 제조된 폴리에틸렌 글리콜 (PEG-200, PEG-300, PEG-400, PEG-600, 또는 PEG-1000), 및 아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드에 의해 제조된 랜덤 중합형 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 스테아릴 에테르 (BLAUNON SA-50/50 1000R 또는 BLAUNON SA-30/70 2000R)를 들 수 있다.
- [0063] 이들 중, 우수한 이형성의 관점에서, 알킬 알콜 폴리알킬렌 옥시드 부가물이 바람직하고, 하기 화학식 A에 의해 나타내어진 화합물 (알킬 알콜 폴리알킬렌 옥시드 부가물)이 보다 바람직하다.
- [0064] <화학식 A>
- [0065] $R-(OR')_n-X$
- [0066] 화학식 A에서, R은 알킬 기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 50의 알킬 기, 보다 바람직하게는 탄소수 5 내지 30의 알킬 기, 특히 바람직하게는 탄소수 10 내지 20의 알킬 기를 나타낸다. 탄소수가 이 범위 내에 있으면, 이형성이 더욱 우수하다.
- [0067] 화학식 A에서, OR'는 옥시알킬렌 기를 나타낸다. 즉, OR'는 친수성 관능기를 나타낸다. n이 2 이상인 경우,

복수의 R'는 서로 동일하거나 상이할 수 있다는 것을 유념해야 한다. 이들 중, 몰드의 친수성 표면에 흡착되어 이형성을 향상시키는 관점에서, 옥시에틸렌 기, 옥시프로필렌 기, 또는 옥시에틸렌 기와 옥시프로필렌 기의 혼합물이 바람직하고, 옥시에틸렌 기 또는 옥시에틸렌 기와 옥시프로필렌 기의 혼합물이 보다 바람직하고, 옥시에틸렌 기가 특히 바람직하다.

[0068] 화학식 A에서, X는 히드록실 기 또는 옥시알킬 기, 바람직하게는 히드록실 기 또는 탄소수 1 내지 8의 옥시알킬 기, 보다 바람직하게는 히드록실 기를 나타낸다. 탄소수가 이 범위 내에 있으면, 경화성 조성물의 충전성이 더욱 우수하다.

[0069] 화학식 A에서, n은 옥시알킬렌 기 (OR')의 반복수를 나타내고, 구체적으로는 1 내지 100의 정수, 바람직하게는 2 내지 50, 보다 바람직하게는 3 내지 30, 특히 바람직하게는 5 내지 20이다. n이 이 범위 내에 있으면, 경화성 조성물 중 용해성 및 이형성이 둘 다 우수하다. n은 분포를 가질 수 있다는 것을 유념해야 한다. 즉, n 이외의 요소 (R, R' 및 X의 종류)가 동일한 복수 종류의 내침형 이형제가 포함될 수 있다. n이 분포를 갖는 예로서는, 분자량 분포를 갖는 알킬 알콜 폴리알킬렌 옥시드 부가물을 들 수 있다.

[0070] 본 발명의 경화성 조성물에 포함되는 내침형 이형제는 경화성 조성물의 기액 계면에 편재되지 않는다. 이것은 내침형 이형제가 경화성 조성물 중에 실질적으로 균일한 방식으로 용해되는 것을 의미한다. 즉, 이것은 내침형 이형제가 경화성 조성물의 표면 장력을 변화시키는 물질로서 실질적으로 작용하지 않는 것을 의미한다. 경화성 조성물의 표면 장력에 대해서는 후술한다. 또한, 본 발명의 경화성 조성물은 하기 수학적 1을 만족시킨다.

[0071] <수학적 1>

$$[0072] -5\% \leq \{(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1\} \leq 5\%$$

[0073] 수학적 1에서, γ_1 은 25℃에서의 경화성 조성물의 표면 장력을 나타내고, γ_2 는 25℃에서의 평가용 경화성 조성물의 표면 장력을 나타낸다. 여기서, 평가용 경화성 조성물은 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 것 이의 에는 경화성 조성물과 동일한 조성을 갖는 조성물을 지칭한다.

[0074] 이하, 내침형 이형제의 기액 계면에 대해 편재된 상태와, 경화성 조성물의 표면 장력 사이의 관계에 대해서 설명한다.

[0075] 계면 활성제와 같이 기액 계면에 편재되는 물질이 경화성 조성물 중에 소량이라도 포함되어 있으면, 경화성 조성물의 표면 장력은 저하된다. 예를 들어, 발유성 관능기 및 친수성 관능기를 갖는 플루오린계 계면 활성제의 경우에는, 발유성 관능기가 기액 계면에 드러나는데 반해, 친수성 관능기는 조성물 중에 용해되어 있다. 그 결과, 경화성 조성물의 표면이 발유성이 되고, 이에 따라 표면 장력이 저하된다. 여기서, 중합성 화합물이 탄소 원자, 수소 원자 및 산소 원자만으로 구성된 (메트)아크릴 화합물인 경우에, 퍼플루오로알킬 기를 갖는 플루오린계 계면 활성제의 퍼플루오로알킬 기는 발유성이지만, 알킬 알콜 폴리알킬렌 옥시드 부가물의 알킬 기는 발유성이 아니다. 이것은 후술하는 실시예에 실증되어 있다.

[0076] 다른 한편, 기액 계면에 편재되지 않는 물질 (조성물 중에 균일하게 용해되는 물질)이 경화물 조성물 중에 소량으로 포함된다 하더라도, 경화성 조성물 자체의 표면 장력은 실질적으로 변화하지 않는다.

[0077] 본 발명에서, 수학적 1에 의해 나타내어진 요건을 필요로 하는 이유는 다음과 같다: 내침형 이형제가 기액 계면에 편재되지 않은 경우에도, 내침형 이형제를 첨가하면 내침형 이형제 자체의 소수성 (발유성) 및 친수성이 경화성 조성물의 표면 장력에 반영되기 때문이다. 본 발명의 발명자들이 예의 검토한 결과, 내침형 이형제 자체의 친수성 또는 소수성 (발유성)이 변화하더라도, 경화성 조성물이 수학적 1에 의해 나타내어진 조건을 만족하는 한, 내침형 이형제는 기액 계면에 편재되지 않고, 이에 따라 충전 속도가 충분히 빠르고, 이형력 저감 효과가 우수한 것을 발견하였다. 충전 속도를 추가로 증가시키는 관점에서, 수학적 1 중의 비 $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$ 의 하한은 바람직하게는 -4% 이상, 보다 바람직하게는 -3% 이상, 특히 바람직하게는 -2% 이상, 가장 바람직하게는 -1% 이상이다.

[0078] 다른 한편, 수학적 1 중의 비 $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$ 의 상한이 5%를 초과하면, 충전성은 우수하지만, 친수성이 강해지고, 이에 따라 친수성 표면을 갖는 몰드와의 계면 결합력이 강해지는 경향이 있고, 이형력 저감 효과가 약해지는 경향이 있다. 따라서, 수학적 1 중의 비 $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$ 의 상한은 바람직하게는 4% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하, 가장 바람직하게는 1% 이하이다.

- [0079] 내침형 이형제가 기액 계면에 편재되지 않을 경우에 충전성이 우수한 이유에 대해서 설명한다.
- [0080] 비특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 나노임프린트 기술에서 충전 속도는 하기 수학적 식 i에 의해 나타내어지는 것으로 알려져 있다.
- [0081] <수학적 식 i>
- $$V = \frac{\gamma(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) h_0^2}{12 \mu L^2}$$
- [0082]
- [0083] (V: 충전 속도, γ : 경화성 조성물의 표면 장력, θ_1 : 몰드 표면과 경화성 조성물 사이의 접촉각, θ_2 : 기판과 경화성 조성물 사이의 접촉각, μ : 경화성 조성물의 점도, h_0 및 L: 임프린트 장치에 의존하는 장치 상수)
- [0084] 수학적 식 1로부터 명백한 바와 같이, 기액 계면에 편재되는 내침형 이형제를 사용하면, 경화성 조성물의 표면 장력 γ 가 저하되고, 이에 따라 충전 속도가 느려진다. 또한, 본 발명의 발명자들이 예의 검토한 결과, 내침형 이형제가 기액 계면에 편재되는 경우, $\cos \theta_1$ 및 $\cos \theta_2$ 가 작아지는 경향이 있는데 반해, μ 는 커지는 경향이 있는 것을 발견하였다. 이들 변화는 모두 충전 속도를 작게 하는 방향으로 작용한다. 따라서, 경화성 조성물이 기액 계면에 편재되는 내침형 이형제를 함유하면 충전성이 나빠지는 것으로 간주된다.
- [0085] 다른 한편, 기액 계면에 편재되지 않는 내침형 이형제를 사용하면, 경화성 조성물의 표면 장력 γ 는 실질적으로 변화하지 않는다. 또한, 본 발명의 발명자들은, 기액 계면에 편재되지 않는 내침형 이형제를 사용하면, 기액 계면에 편재되는 내침형 이형제를 함유하는 경화성 조성물을 사용하는 경우와 비교하여 더 빠른 충전 속도를 제공하는 것을 발견하였다. 충전 속도가 빠른 가능한 이유는 다음과 같다: 수학적 식 i 중의 μ 가 기액 계면에 편재되는 내침형 이형제와 동등하고, 수학적 식 i 중의 γ , $\cos \theta_1$ 및 $\cos \theta_2$ 가 내침형 이형제가 포함되지 않은 경우와 실질적으로 동등하기 때문이다.
- [0086] 본 발명에서는, 바람직하게는 수학적 식 1 뿐만 아니라 하기 수학적 식 2를 또한 만족시킨다.
- [0087] <수학적 식 2>
- $$\gamma_1 \cos \theta \geq 30 \text{ mJ/m}^2$$
- [0088]
- [0089] 수학적 식 2에서, γ_1 은 25℃에서의 경화성 조성물의 표면 장력을 나타내고, θ 는 몰드와 경화성 조성물 사이의 접촉각을 나타낸다. 본 발명에서, θ 는 바람직하게는 가능한 한 0°에 가깝다. 즉, $\cos \theta$ 는 바람직하게는 가능한 한 1에 가깝다. 수학적 식 1에 의해 나타내어진 요건 뿐만 아니라 수학적 식 2에 의해 나타내어진 요건을 만족시키는 것은, 나노임프린트 기술에서 몰드의 오목부 내의 충전성이 더욱 우수하기 때문에 바람직하다. $\gamma_1 \cos \theta$ 는 보다 바람직하게는 32 mJ/m² 이상, 특히 바람직하게는 32.5 mJ/m² 이상이다. $\gamma_1 \cos \theta$ 의 상한은 γ_1 이라는 것을 유념해야 한다.
- [0090] 내침형 이형제의 포함이 경화성 조성물의 이형력을 저감시키는 가능한 메커니즘은 하기 설명된 바와 같을 수 있다.
- [0091] 접촉 단계에서, 경화성 조성물과 몰드가 서로 접촉하면, 내침형 이형제가 열 운동에 의해 경화성 조성물 중에서 이동하는 동안에 다음 현상이 일어난다: 내침형 이형제의 친수성 관능기와 몰드의 친수성 표면이 수소 결합 등의 분자간력에 의해 서로 흡착된다. 이 현상이 반복되면, 시간의 경과에 따라, 내침형 이형제가 서서히 몰드 표면에 축적되어 내침형 이형제 층을 형성한다. 내침형 이형제 층의 형성은 내침형 이형제의 열 운동에 의해 영향을 받기 때문에 경화 단계에서 촉진될 수 있다. 예를 들어, 광경화의 경우에는, 노광 열 또는 경화 반응과 연관된 중합 열에 의해 형성이 촉진될 수 있고, 열 경화의 경우에는, 가열에 의해 야기되는 온도 상승에 의해 형성이 촉진될 수 있다.
- [0092] 이형 단계에서, 이형 단계 전의 경화막과 몰드 사이에, 내침형 이형제 층이 존재한다. 여기서, 내침형 이형제 층은 경화막과 접촉하는 몰드의 친수성 표면의 적어도 일부를 덮기만 하면 된다. 즉, 내침형 이형제 층은 몰드의 친수성 표면의 전체를 덮고 있을 수 있거나, 몰드의 친수성 표면의 일부를 덮고 있을 수 있다.
- [0093] 내침형 이형제 층이 몰드 표면 전체를 덮을 경우, 몰드와 경화막 사이의 계면은, 경화막과 내침형 이형제 층 사

이의 계면 및 내침형 이형제 층과 몰드 사이의 계면으로 구성된다. 내침형 이형제 층이 몰드의 친수성 표면의 일부를 덮을 경우, 몰드와 경화막의 사이의 계면은, 몰드와 경화막 사이의 계면, 경화막과 내침형 이형제 층 사이의 계면, 및 내침형 이형제 층과 몰드 사이의 계면으로 구성된다.

[0094] 이형 단계에서 이형되는 계면은, 몰드와 경화막 사이의 계면, 경화막과 내침형 이형제 층 사이의 계면, 및 내침형 이형제 층과 몰드 사이의 계면, 뿐만 아니라 내침형 이형제 층의 내부의 파괴에 의해 새롭게 생성되는 계면으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 계면일 수 있다. 이들 계면 중, 응집력이 약한 계면이 이형되기 쉬운 경향이 있는 것으로 생각된다. 여기서, 응집력이 약한 계면의 예로서는, 경화막과 내침형 이형제 층 사이의 계면 및 내침형 이형제 층의 내부의 파괴에 의해 새롭게 생성되는 계면을 들 수 있다. 그러나, 본 발명에서 이형되는 계면은 특별히 제한되지는 않는다.

[0095] 따라서, 본 발명에서, 경화막과 내침형 이형제 층 사이의 계면 및 내침형 이형제 층의 내부의 파괴에 의해 새롭게 생성되는 계면의 각각의 응집력은 바람직하게는 약하다. 이들 계면의 응집력을 약하게 하는 관점에서, 내침형 이형제는 바람직하게는 임의의 중합성 관능기를 함유하지 않는 화합물이다. 내침형 이형제가 중합성 관능기를 갖는 화합물일 경우, 다음 경향이 관찰된다: 내침형 이형제의 분자들간에 또는 내침형 이형제와 경화막 사이에 공유 결합이 생성되어, 내침형 이형제의 분자들간의 응집력 및 내침형 이형제와 경화막 사이의 응집력이 강해진다. 다른 한편, 내침형 이형제가 임의의 중합성 관능기를 함유하지 않을 경우, 내침형 이형제의 분자들간에 및 내침형 이형제와 경화막 사이에 공유 결합이 생성되지 않고, 이에 따라 내침형 이형제의 분자들간의 응집력 및 내침형 이형제와 경화막 사이의 응집력이 약해진다. 그 결과, 이형력이 낮아진다.

[0096] 본 발명의 경화성 조성물 중 내침형 이형제의 함유량은, 함유량이 수식 1에 의해 나타내어진 조건을 만족하는 범위 내에 있는 한, 특별히 제한되지는 않지만, 충전성 및 또한 이형력 저감 효과가 우수한 관점에서, 함유량은 경화성 조성물의 중량에 대하여, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 10 중량%이다. 함유량은 보다 바람직하게는 0.01 중량% 내지 7 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%이다.

[0097] 상기 설명한 바와 같이, 본 발명의 경화성 조성물은 중합 개시제, 중합성 화합물, 및 친수성 관능기를 갖는 내침형 이형제를 함유한다. 그러나, 조성물은 상기 3 성분 이외에, 여러 목적에 따라 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 후술하는 증감제를 첨가제로서 본 발명의 경화성 조성물에 포함시킬 수 있다.

[0098] 또한, 증감제와 함께 또는 증감제 대신에, 산화 방지제, 중합체 성분 등을 첨가제로서 포함시킬 수 있다. 이하, 이들 첨가제에 대해서 설명한다.

[0099] (1E) 증감제

[0100] 증감제를 포함시킴으로써, 중합 반응이 촉진되고 반응 전환율이 증가하는 경향이 있다. 증감제의 예로서는, 수소 공여체 및 증감 색소가 포함된다.

[0101] 수소 공여체는 중합 개시제로부터 발생하는 개시 라디칼 또는 중합 성장 말단의 라디칼에 수소를 제공하고, 이에 따라 수소 공여체 자신이 라디칼을 발생시키는 화합물이다. 중합 개시제가 광라디칼 발생제인 경우에 수소 공여체를 첨가하면, 중합 속도가 증가할 수 있다.

[0102] 수소 공여체의 구체예로서는, N-부틸아민, 디-n-부틸아민, 트리-n-부틸포스핀, 알릴티오우레아, s-벤질이소티오우로늄-p-톨루엔설파네이트, 트리에틸아민, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌테트라민, 4,4'-비스(디알킬아미노)벤조페논, N,N-디메틸아미노벤조산 에틸 에스테르, N,N-디메틸아미노벤조산 이소아밀 에스테르, 펜틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 트리에탄올아민, N-페닐글리신 등의 아민 화합물, 2-메르캅토-N-페닐벤즈이미다졸, 메르캅토프로피온산 에스테르 등의 메르캅토 화합물을 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 4,4'-비스(디알킬아미노)벤조페논의 구체예로서는 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논을 들 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0103] 증감 색소는 특정한 파장을 갖는 광을 흡수함으로써 여기되어 광중합 개시제에 작용하는 화합물이다. 본원에 사용되는 용어 "작용"은, 예를 들어, 여기 상태의 증감 색소로부터 광중합 개시제로의 에너지 또는 전자의 이동을 지칭한다. 광중합 개시제가 광라디칼 발생제인 경우에 증감제를 첨가하면, 중합 속도가 증가할 수 있다.

[0104] 증감 색소의 구체예로서는, 안트라센 유도체, 안트라퀴논 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 카르바졸 유도체, 벤조페논 유도체, 티오크산톤 유도체, 크산톤 유도체, 티오크산톤 유도체, 쿠마린 유도체, 페노티아진 유도체, 캄포르퀴논 유도체, 아크리딘계 색소, 티오피릴륨 염계 색소, 메로시아닌계 색소, 퀴놀린계 색소, 스티릴퀴

놀린계 색소, 케토쿠마린계 색소, 티오크산텐계 색소, 크산텐계 색소, 옥소놀계 색소, 시아닌계 색소, 로다민계 색소, 및 피릴륨 염계 색소를 들 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0105] 증감제 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 그 중 2종 이상을 혼합물로 사용할 수 있다.

[0106] 본 발명의 경화성 조성물이 증감제를 함유하는 경우, 증감제의 함유량은, 중합성 화합물의 중량에 대하여, 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 함유량은 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%이다. 여기서, 증감제의 함유량을 0.1 중량% 이상으로 하면 증감제의 효과를 더 효과적인 방식으로 발현할 수 있다. 또한, 증감제의 함유량을 10 중량% 이하로 하면, 조성물의 용해성 및 보존 안정성이 우수해지는 경향이 있다.

[0107] 본 발명의 경화성 조성물에는 중합체 성분을 포함시킬 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "중합체 성분"에는 상기 중합성 화합물을 구성 단위로서 포함하는 (메트)아크릴 중합체 (예컨대 폴리메틸 메타크릴레이트) 및 비닐 중합체 (예컨대 폴리스티렌)가 포함된다. 중합체 성분은 공중합체일 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0108] 이어서, 경화성 조성물을 제조할 때의 적합한 조건에 대해서 설명한다.

[0109] 경화성 조성물의 배합 시의 온도

[0110] 미리 결정된 온도 조건 하에서 개시제, 중합성 화합물, 및 내침형 이형제를 혼합 용해시킴으로써 경화성 조성물을 제조한다. 예를 들어, 작업성의 관점에서, 제조는 바람직하게는 0℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 10℃ 내지 50℃ 범위의 온도에서 행한다.

[0111] 경화성 조성물의 점도

[0112] 본 발명의 경화성 조성물의 점도는 25℃에서 바람직하게는 1 mPa·s 내지 100 mPa·s, 보다 바람직하게는 5 mPa·s 내지 50 mPa·s, 보다 더 바람직하게는 6 mPa·s 내지 20 mPa·s이다. 경화성 조성물의 점도가 100 mPa·s 보다 높으면, 경화성 조성물이 나노임프린트 리소그래피에 사용되는 경우, 경화성 조성물이 몰드와 접촉할 때에 몰드 상의 미세 패턴의 오목부에 조성물이 충전되는데 긴 시간을 필요로 할 수 있거나, 불충분한 충전에 의한 패턴 결함이 발생할 수 있다. 다른 한편, 점도가 1 mPa·s보다 낮으면, 경화성 조성물을 도포할 때에 도포 불균일이 발생할 수 있거나, 경화성 조성물이 몰드와 접촉할 때에 몰드의 단부로부터 광경화성 조성물이 유출될 수 있다.

[0113] 경화성 조성물의 표면 장력

[0114] 본 발명의 경화성 조성물의 표면 장력은 25℃에서 바람직하게는 5 mN/m 내지 70 mN/m, 보다 바람직하게는 7 mN/m 내지 35 mN/m, 보다 더 바람직하게는 10 mN/m 내지 35 mN/m, 특히 바람직하게는 30 mN/m 내지 35 mN/m, 가장 바람직하게는 32 mN/m 내지 35 mN/m이다. 여기서, 표면 장력이 5 mN/m보다 낮으면, 경화성 조성물이 몰드와 접촉할 때에 몰드 상의 미세 패턴의 오목부에 경화성 조성물이 충전되는데 긴 시간을 필요로 한다. 다른 한편, 표면 장력이 70 mN/m보다 높으면, 표면 평활성이 낮아진다.

[0115] 경화성 조성물에 혼입된 파티클 등의 불순물

[0116] 본 발명의 경화성 조성물로부터 가능한 한 파티클 등의 불순물을 제거하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 경화성 조성물에 혼입된 파티클에 의해 광경화물에 바람직하지 않게 요철이 발생하여 패턴의 결함이 발생하는 것을 방지하기 위해서, 파티클 등의 불순물을 제거하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 경화성 조성물 중 각 성분을 혼합한 후, 혼합물을, 예를 들어, 구멍 직경 0.001 μm 내지 5.0 μm의 필터로 여과하는 것이 바람직하다. 필터를 사용한 여과는 다수의 단계로 행하거나 다수회 반복하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 여과한 액을 다시 여과할 수 있다. 여과에 사용되는 필터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 수지제, 폴리프로필렌 수지제, 플루오로수지제, 또는 나일론 수지제의 필터를 사용할 수 있다. 그러나, 필터는 이에 특별히 제한되지는 않는다.

[0117] 본 발명의 경화성 조성물을 반도체 집적 회로를 제조하기 위해서 사용하는 경우, 제품의 동작을 저해하지 않도록 하기 위해서, 조성물 중에 혼입되는 금속 불순물의 양을 가능한 한 감소시키는 것이 바람직하다는 것을 유념해야 한다.

[0118] 따라서, 본 발명의 경화성 조성물에서, 조성물 중 금속 불순물의 농도는 바람직하게는 10 ppm 이하, 보다 바람직하게는 100 ppb 이하로 한다.

[0119] (2) 막 (경화막)의 제조 방법

[0120] 이어서, 본 발명의 막 (경화막)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명에서 사용되는 용어 "막의 제조 방

법"에는 임프린트 방법이 포함된다는 것을 유념해야 한다. 임프린트 방법의 예로서는, 광에 의한 경화를 수반하는 광 임프린트 방법 및 열에 의한 경화를 수반하는 열 임프린트 방법이 포함된다.

[0121] 임프린트 방법은 바람직하게는 1 nm 내지 10 mm 크기의 패턴 형성 방법으로 정의된다. 방법은 보다 바람직하게는 약 10 nm 내지 100 μm 크기의 패턴 형성 방법을 의미한다. 한편, 나노크기 (1 nm 내지 100 nm)의 패턴 (요철 구조)을 형성하는 패턴 형성 기술은 일반적으로 나노임프린팅이라고 불리지만, 본 발명의 막의 제조 방법에는 나노임프린트법도 당연히 포함된다.

[0122] 도 1의 (a) 내지 (f)는 본 발명의 한 실시형태에 따른 막의 제조 방법의 한 예를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1의 (a) 내지 (f)에 도시되는 제조 공정은 하기 항목 [1] 내지 [5] 또는 [6]에 따른 단계를 포함하는 제조 공정이다:

[0123] [1] 배치 단계 (도포 단계, 도 1의 (a));

[0124] [2] 몰드 접촉 단계 (도 1의 (b1) 및 (b2));

[0125] [3] 경화 단계 (도 1의 (c));

[0126] [4] 이형 단계 (도 1의 (d));

[0127] [5] 잔막 제거 단계 (도 1의 (e)); 및

[0128] [6] 기관 가공 단계 (도 1의 (f)).

[0129] 상술한 항목 [1] 내지 [6]에 따른 단계 (또는 상술한 항목 [1] 내지 [5]에 따른 단계)를 거침으로써, 경화성 조성물(1)로부터 경화물(12) 및 상기 경화물(12)을 포함하는 전자 부품 (전자 디바이스) 또는 광학 부품을 얻을 수 있다. 이하, 각 단계에 대한 상세사항에 대해서 설명한다.

[0130] <배치 단계 (도 1의 (a))>

[0131] 먼저, 경화성 조성물(1)을 기관(2) 상에 배치 (도포)하여 도포막을 형성한다 (도 1의 (a)). 본원에 사용되는 용어 "경화성 조성물"은 본 발명의 경화성 조성물을 지칭한다.

[0132] 기관(2)에 상당하는 피가공 기관으로서 통상 규소 웨이퍼가 사용되나, 기관을 위한 재료는 이에 제한되지는 않는다. 규소 웨이퍼 이외에도, 알루미늄, 티타늄-텅스텐 합금, 알루미늄-규소 합금, 알루미늄-구리-규소 합금, 산화규소, 및 질화규소 등의 반도체 디바이스의 기관을 위해 임의의 공지된 재료로부터 임의로 선택된 재료를 사용할 수 있다. 사용되는 기관 (피가공 기관)으로서, 실란 커플링 처리, 실라잔 처리, 또는 유기 박막의 성막 등의 표면처리에 의해 경화성 조성물에 대한 밀착성을 향상시킨 기관을 사용할 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0133] 본 발명의 경화성 조성물을 피가공 기관 상에 배치하는 방법으로서, 예를 들어, 잉크젯법, 딥 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 와이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 압출 코팅법, 스핀 코팅법, 또는 슬릿 스캔법을 사용할 수 있다. 피형상전사 층 (도포막)의 두께는 용도에 따라 상이하고, 예를 들어, 0.01 μm 내지 100 μm 인 것을 유념해야 한다.

[0134] <몰드 접촉 단계 (도 1의 (b1) 및 (b2))>

[0135] 이어서, 전 단계 (배치 단계)에서 형성된 경화성 조성물(1)로 형성된 도포막과 몰드를 접촉시키는 단계 (몰드 접촉 단계, 도 1의 (b1) 및 (b2))를 행한다. 몰드(3)는 인장으로 간주할 수 있으므로, 이 단계는 압인 단계라고도 불린다는 것을 유념해야 한다. 본 단계에서, 경화성 조성물(1) (피형상전사 층)과 몰드(3)를 접촉시킬 때 (도 1의 (b1)), 몰드(3) 상에 형성된 미세 패턴의 오목부에 도포막(의 일부)(11)이 충전된다 (도 1의 (b2)).

[0136] 몰드 접촉 단계에서 사용되는 몰드(3)는 다음 단계 (경화 단계)가 광을 사용하는 광경화 단계일 경우, 광 투명성 재료로 구성될 필요가 있다. 몰드(3)를 위한 구성 재료의 구체예로서, 유리, 석영, PMMA 또는 폴리카르보네이트 수지 등의 광 투명성 수지, 투명 금속 증착막, 폴리디메틸실록산 등의 유연막, 광경화막, 및 금속 막을 들 수 있다. 몰드(3)를 위한 구성 재료로서 광 투명성 수지를 사용하는 경우에는, 경화성 조성물(1) 중에 용해되지 않는 수지를 선택할 필요가 있다. 다른 한편, 경화 단계가 열 경화 단계일 경우, 재료의 투명성은 제한되지는 않고, 몰드(3)를 위한 구성 재료로서 상술한 재료를 사용할 수 있다.

[0137] 몰드 접촉 단계에서 사용되는 몰드(3)는 친수성 표면을 갖는다.

- [0138] 용어 "친수성 표면"은 몰드(3)의 표면이 중합성 화합물보다 친수성인 것을 의미하고, 바람직하게는 몰드(3)의 표면이 히드록실 기 또는 카르복실 기 등의 친수성 관능기를 갖는 표면인 것을 의미한다.
- [0139] 몰드(3)가 석영, 유리 등인 경우, 그 표면이 처리되지 않은 경우에도 표면은 친수성 표면이지만, 표면에 친수화 처리를 실시하면 그의 친수성을 더 높일 수 있기 때문에 바람직하다. 친수화 처리의 예로서는, UV 세정, UV/오존 세정, 및 피라니아(Piranha) 세정 (황산과 과산화수소수를 혼합하여 얻어진 산에 의한 세정 등)을 들 수 있다. 친수화 처리를 위한 방법은 상술한 처리법 중 1종을 행하는 방법에 제한되지는 않고, 상술한 처리법 중 2종 이상을 조합으로 행하는 것을 포함하는 방법도 당연히 본 발명에 포함된다는 것을 유념해야 한다. 상기 설명한 바와 같이, 기관의 표면 친수성을 높이면, 내침형 이형제가 몰드 계면에 편재되기 쉬워져, 이에 따라 그의 이형성이 더욱 향상된다.
- [0140] 몰드가 PMMA 또는 폴리카르보네이트 수지 등의 광 투명성 수지인 경우, 예를 들어, UV 세정 또는 UV/오존 세정에 기초한 세정 처리를 거쳐 표면을 처리함으로써, 친수성을 갖는 표면을 형성할 수 있다.
- [0141] 이들 몰드(3)중, 그의 표면의 친수성이 높다는 관점에서 석영이 바람직하다. 표면에 대해서 친수화 처리를 한 석영이 보다 바람직하다. 또한, 몰드가 석영인 경우, 몰드는 그의 광 투과성 및 친수성이 모두 우수하기 때문에 경화 단계가 광경화 단계인 막의 제조 방법, 예컨대 나노임프린트 리소그래피에 적합하다.
- [0142] 몰드 접촉 단계에서, 도 1의 (b1)에 도시된 바와 같이, 몰드(3)가 경화성 조성물(1)과 접촉할 때에 경화성 조성물(1)에 가해지는 압력은 특별히 제한되지는 않지만, 통상 0.1 MPa 내지 100 MPa이다. 이러한 범위 중, 0.1 MPa 내지 50 MPa의 압력이 바람직하고, 0.1 MPa 내지 30 MPa의 압력이 보다 바람직하고, 0.1 MPa 내지 20 MPa의 압력이 보다 더 바람직하다. 또한, 몰드 접촉 단계에서 몰드(3)를 피형상전사 층(1)과 접촉시키는 기간은 특별히 제한되지는 않지만, 통상 1초 내지 600초, 바람직하게는 1초 내지 300초, 보다 바람직하게는 1초 내지 180초, 특히 1초 내지 120초이다.
- [0143] 또한, 몰드 접촉 단계를 행하는 분위기의 예로서는, 대기 분위기, 감압 분위기, 및 불활성 가스 분위기를 들 수 있다. 여기서, 몰드 접촉 단계를 행하는 분위기의 기압은 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 0.0001 기압 내지 10 기압의 범위 내에서 적절히 설정할 수 있다.
- [0144] 불활성 가스 분위기 하에서 몰드 접촉 단계를 행하는 경우, 사용되는 불활성 가스의 구체예로서는, 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤, 각종 플루오로카본 가스, 또는 그의 혼합 기체를 들 수 있다. 나노임프린팅에 사용하는 경우, 헬륨이 바람직하다.
- [0145] 불활성 가스로서 헬륨을 사용하는 경우에, 몰드 접촉 단계에서 몰드(3) 상에 형성된 미세 패턴의 오목부에 도포막(11)의 일부와 함께 분위기 중의 당해 불활성 가스가 충전되었을 때에, 당해 불활성 가스는 몰드를 투과하여 빠져나갈 수 있다. 이로 인해, 몰드(3)의 오목부예의 경화성 조성물(1)의 충전성은 우수하다.
- [0146] 몰드 접촉 단계를 행하는 분위기로써 응축성 가스 분위기를 또한 사용할 수 있다. 본 발명에서, 응축성 가스 분위기는 응축성 가스를 함유하는 가스 분위기를 지칭하고, 이 가스 분위기는 응축성 가스 이외의 가스를 함유할 수 있다. 응축성 가스는 하기 요건 (i) 및 (ii)를 충족시키는 가스를 지칭한다:
- [0147] (i) 가스는 몰드 접촉 단계에서 경화성 조성물(1) (피형상전사 층)과 몰드(3) 사이의 접촉 전 (도 1의 (b1))의 스테이지에서 분위기 중에 기체로서 존재한다; 또한
- [0148] (ii) 경화성 조성물(1)과 몰드(3)가 서로 접촉하고, 이에 따라 몰드(3) 상에 형성된 미세 패턴의 오목부 및 몰드와 기관 사이의 간극에 도포막(의 일부)(11)과 함께 분위기 중의 가스가 충전되었을 때에, 가스는 충전 시의 압력에 의해 생성되는 모세관 압력에 의해 응축되어 액화된다.
- [0149] 여기서, 응축성 가스 분위기 하에서 몰드 접촉 단계를 행하면, 미세 패턴의 오목부에 충전된 가스가 액화됨에 따라 기포가 소멸된다. 이로 인해, 몰드(3)의 오목부예의 경화성 조성물(1)의 충전성은 우수하다. 응축성 가스는 경화성 조성물 중에 용해될 수 있다는 것을 유념해야 한다.
- [0150] 응축성 가스의 비점은 몰드 접촉 단계의 분위기 온도 이하인 한 제한되지는 않지만, 비점은 바람직하게는 -10℃ 내지 23℃, 보다 바람직하게는 10℃ 내지 23℃이다. 비점이 이 온도 범위 내에 있으면, 몰드(3)의 오목부예의 경화성 조성물(1)의 충전성이 더욱 우수하다.
- [0151] 몰드 접촉 단계에서, 분위기 온도에서의 응축성 가스의 증기압은, 몰드 접촉 단계에서 압인을 행할 때의 몰드 압력 이하인 한 제한되지는 않지만, 증기압은 바람직하게는 0.1 MPa 내지 0.4 MPa이다. 증기압이 이 범위 내에

있으면, 몰드(3)의 오목부에의 경화성 조성물(1)의 충전성이 더욱 우수하다. 여기서, 분위기 온도에서의 증기압이 0.4 MPa보다 크면, 기포의 소멸 효과를 충분히 얻을 수 없는 경향이 있다. 다른 한편, 분위기 온도에서의 증기압이 0.1 MPa보다 작으면, 감압이 필요하고, 이에 따라 장치가 복잡해지는 경향이 관찰된다.

[0152] 몰드 접촉 단계에서, 분위기 온도는 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 20℃ 내지 25℃이다.

[0153] 응축성 가스의 구체예로서는, 트리클로로플루오로메탄 등의 클로로플루오로카본 (CFC); 플루오로카본 (FC); 히드로클로로플루오로카본 (HCFC); 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-245fa, PFP) 등의 히드로플루오로카본 (HFC); 및 펜타플루오로에틸 메틸 에테르 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$, HFE-245mc) 등의 히드로플루오로에테르 (HFE) 등의 플루오로카본류를 들 수 있다.

[0154] 이들 응축성 가스 중, 몰드 접촉 단계의 분위기 온도가 20℃ 내지 25℃일 경우에 몰드(3)의 오목부에의 경화성 조성물(1)의 충전성이 우수한 관점에서, 하기 열거되는 화합물이 바람직하다.

[0155] · 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 (23℃에서의 증기압: 0.14 MPa, 비점: 15℃)

[0156] · 트리클로로플루오로메탄 (23℃에서의 증기압: 0.1056 MPa, 비점: 24℃)

[0157] · 펜타플루오로에틸 메틸 에테르

[0158] 이들 중, 안전성이 우수한 관점에서, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판이 특히 바람직하다.

[0159] 응축성 가스 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 그 중 2종 이상을 혼합물로 사용할 수 있다. 또한, 이러한 응축성 가스는, 공기, 질소, 이산화탄소, 헬륨, 또는 아르곤 등의 비응축성 가스와 사용 전에 혼합할 수 있다. 응축성 가스와 혼합하는 비응축성 가스로서는, 충전성의 관점에서, 헬륨이 바람직하다. 헬륨의 경우, 응축성 가스와 비응축성 가스 (헬륨)를 혼합하여 얻어지는 혼합 기체로서 헬륨이 사용되는 경우에도, 헬륨은 몰드를 통과하고 이에 따라 충전성이 우수하다.

[0160] 이들 분위기 중, 경화 단계가 광경화 단계 또는 열 경화 단계인지에 상관없이, 경화 반응에 대한 산소 또는 수분의 영향을 방지할 수 있기 때문에, 감압 분위기, 불활성 가스 분위기, 또는 응축성 가스 분위기가 바람직하다.

[0161] 경화 단계 (도 1의 (c))

[0162] 이어서, 도포막을 경화시킨다. 구체적으로는, 몰드(3)를 통해 도포막(11)에 광을 조사하거나 (도 1의 (c)), 또는 도포막(11)을 가열한다. 경화 단계에서, 도포막(11)을 광 또는 열에 의해 경화시킴으로써 경화막(12)을 형성한다.

[0163] 광에 의해 도포막(11)을 경화시킨 경우, 도포막(11)을 구성하는 경화성 조성물(1)에 조사하는 광은, 경화성 조성물(1)의 감도 파장에 따라서 선택된다. 구체적으로는, 약 150 nm 내지 400 nm의 파장의 자외광, X선, 전자선 등을 적절히 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 광중합 개시제로서 시판되는 화합물 중 다수는 자외광에 대한 감도를 갖는다. 따라서, 경화성 조성물(1)에 조사하는 광 (조사광(4))은 특히 바람직하게는 자외광이다. 여기서, 자외광의 광원의 예로서는, 고압 수은등, 초고압 수은등, 저압 수은등, 원-UV 램프, 탄소 아크 등, 화학 램프, 금속 할라이드 램프, 크세논 램프, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, 및 F_2 엑시머 레이저를 들 수 있다. 이들 중, 초고압 수은등이 특히 바람직하다. 사용되는 광원의 수는 1개 이상일 수 있다. 또한, 경화성 조성물(1)에 광을 조사할 때에는, 그의 전체면에 광을 조사할 수 있거나, 그의 일부에 광을 조사할 수 있다. 또한, 광중합 개시제 및 열 중합 개시제를 조합으로 사용하는 경우, 광조사 외에, 가열 경화를 또한 행할 수 있다. 광경화 및 열 경화가 행해지는 순서는 제한되지는 않고, 광경화 후에 열 경화를 행하는 경우, 열 경화 후에 광경화를 행하는 경우, 및 광경화와 열 경화를 동시에 행하는 경우를 들 수 있다.

[0164] 열 경화의 경우, 가열 분위기, 가열 온도 등은 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 불활성 분위기 하 또는 감압 하에서는, 40℃ 내지 200℃ 범위의 온도로 경화성 조성물(1)을 가열할 수 있다. 또한, 피형상전사 층 (도포막(11))을 가열할 때에는, 핫 플레이트, 오븐, 펄니스 등을 사용할 수 있다.

[0165] 이형 단계 (도 1의 (d))

[0166] 이어서, 경화막(12)으로부터 몰드(3)를 이형시키고, 기관(2) 위로 미리 결정된 패턴 형상을 갖는 경화막을 형성하는 단계 (이형 단계, 도 1의 (d))를 행한다. 이 단계 (이형 단계)는 경화막(12)으로부터 몰드(3)를 이형시키는 단계이고, 이전 단계 (경화 단계)에서 몰드(3) 상에 형성된 미세 패턴의 반전 패턴이 경화막(12)의 패턴으로

서 얻어진다. 내침형 이형제는, 몰드의 경화성 조성물과의 접촉에서부터 몰드의 경화막으로부터의 이형에 이르기까지의 기간 동안, 경화성 조성물 또는 경화막과 몰드가 서로 접촉하는 계면에 흡착되도록 하는 것일 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0167] 또한, 응축성 가스 분위기 하에서 몰드 접촉 단계를 행하는 경우, 다음 경향이 관찰된다: 이형 단계에서 몰드를 경화막으로부터 이형시킬 때에, 경화막과 몰드가 서로 접촉하는 계면에서의 압력 저하와 연관되어 응축성 가스가 기화되고, 이에 따라 이형력 저감 효과가 발휘된다.

[0168] 경화막(12)으로부터 몰드(3)를 이형시키는 방법으로서, 이형 시에 경화막(12)의 일부가 물리적으로 파손되지 않는 한 특별히 제한되지는 않고, 이형을 위한 각종 조건 등도 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 몰드(3)를 이하에 설명하는 바와 같이 이형시킬 수 있다. 피가공 기관(기관(2))을 고정하고 몰드(3)가 피가공 기관으로부터 멀어지도록 몰드를 이동시킨다. 대안적으로, 몰드(3)를 이하에 설명하는 바와 같이 이형시킬 수 있다. 피가공 기관이 몰드로부터 멀어지도록 몰드 및 피가공 기관을 이동시킨다. 대안적으로, 기관과 몰드를 서로 정반대 방향으로 인장하여 몰드를 이형시킬 수 있다.

[0169] 잔막 제거 단계 (도 1의 (e))

[0170] 상기 이형 단계를 행했을 때에 얻어지는 경화막은 특정한 패턴 형상을 갖지만, 이 패턴 형상이 형성되는 영역 이외의 영역에서도 막의 일부가 잔막으로서 존재할 수 있다. 상기의 관점에서, 패턴 형상 중 경화물을 제거해야 할 영역에서 잔존하는 경화막(잔막)을 제거하는 단계(잔막 제거 단계, 도 1의 (e))를 행한다.

[0171] 여기서, 잔막을 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 경화막(12)의 오목부에 잔존하는 막(잔막)을 에칭에 의해 제거하여, 패턴의 오목부에서 기관(2)의 표면을 노출시키는 것을 포함하는 방법을 들 수 있다.

[0172] 에칭을 이용하는 경우, 그 구체적인 방법은 특별히 제한되지는 않고, 종래 공지의 방법, 예를 들어, 건식에칭을 행함으로써 원하는 패턴 형상을 형성할 수 있다. 건식 에칭에는, 종래 공지의 건식 에칭 장치를 사용할 수 있다. 또한, 건식 에칭 시의 소스 가스는, 피에칭 막의 원소 조성에 따라 적절히 선택된다. 예를 들어, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CCl_2F_2 , CCl_4 , $CBrF_3$, BCl_3 , PCl_3 , SF_6 , 또는 Cl_2 등의 할로젠계 가스, O_2 , CO , 또는 CO_2 등의 산소 원자를 함유하는 가스, He , N_2 , 또는 Ar 등의 불활성 가스, 또는 H_2 또는 NH_3 의 가스를 사용할 수 있다. 이들 가스는 혼합물로 사용할 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0173] 단계 [1] 내지 [5]를 포함하는 제조 공정에 의해, 원하는 요철 패턴 형상(몰드(3)의 요철 형상에 연유하는 패턴 형상)을 갖는 경화막(12)을 얻을 수 있다. 여기서, 상기 경화막(12)을 이용하여 기관(2)을 가공하는 경우에는, 일부 경우에 후술하는 기관의 가공 단계를 추가로 행한다.

[0174] 한편, 얻어진 경화막(12)을 광학 부재(생성물이 광학 부재의 한 부재로서 사용되는 경우를 포함함)로서 이용할 수 있다. 이러한 경우, 적어도 기관(2) 및 상기 기관(2) 상에 배치된 경화막(12)을 포함하는 광학 부재를 제공할 수 있다.

[0175] 기관 가공 단계 (도 1의 (f))

[0176] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 원하는 요철 패턴 형상을 갖는 경화막(12)은, 예를 들어, LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM, 또는 D-RDRAM 등의 반도체 소자로 대표되는 전자 부품 내의 층간 절연막용 막으로서 이용할 수 있다. 한편, 상기 경화막(12)은 반도체 소자 제조 시에 레지스트막으로 이용할 수도 있다.

[0177] 경화막(12)을 레지스트막으로 이용하는 경우, 구체적으로는, 도 1의 (f)에 도시되는 바와 같이, 에칭 단계에 의해 표면이 노출된 기관의 일부분(참조부호(20)에 의해 나타내어지는 영역)에 대하여, 예를 들어, 에칭 또는 이온 주입을 행한다. 이때, 경화막(12)은 마스크로서 기능한다는 것을 유념해야 한다. 이에 의해, 경화막(12)의 패턴 형상에 기초하는 회로 구조(도시하지 않음)를 기관(2) 상에 형성할 수 있다. 이에 의해, 반도체 소자 등에서 이용되는 회로 부착 기관을 제조할 수 있다. 상기 회로 부착 기관에 전자 부재를 제공함으로써 전자 부품이 형성된다는 것을 유념해야 한다.

[0178] 회로 부착 기관 또는 전자 부품을 제작하는 경우, 최종적으로는, 가공된 기관으로부터 경화막의 패턴을 제거할 수 있지만, 소자를 구성하는 부재로서 패턴을 남기는 구성도 또한 바람직하다는 것을 유념해야 한다.

[0179] 상기로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 경화성 조성물은 그의 우수한 충전 속도 및 우수한 이형력 저감 효과 때문에, 임프린팅에서 사용하기에 우수하다. 특히, 상기 조성물은 나노크기(1 nm 내지 100 nm)의 패

턴을 형성하는 나노임프린팅에서 사용하기에 현저하게 우수하다.

- [0180] 본 발명의 막 제조 방법은 경화성 조성물의 충전 속도가 우수하고, 경화막의 이형력 저감 효과가 우수하다. 따라서, 본 발명의 막 제조 방법을, 예를 들어, 나노임프린트 리소그래피에 사용하면, 충전성이 우수하고 이에 따라 높은 생산성이 얻어진다. 또한, 조성물은 내침형 이형제를 함유하므로, 그의 이형력은 작아지고 이형과 연관된 패턴 결함이 저감될 수 있다.
- [0181] 실시예
- [0182] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 이하에 설명하는 실시예에 제한되지는 않는다. 또한, 이하의 설명에서 사용되는 용어 "부"는, 달리 나타내지 않는 한, 모든 경우 중량 기준의 단위 (중량부)를 지칭한다.
- [0183] 실시예 및 비교예 중 어느 하나에서 사용되고 경화성 조성물에 함유되는 시약 (중합 개시제, 중합성 화합물, 및 내침형 이형제)을 이하에 열거한다.
- [0184] (A) 중합 개시제
- [0185] <A1> 이르기큐어 651 (바스프 제조)
- [0186] <A2> 이르기큐어 369 (시바 재팬 캄파니 제조)
- [0187] <A3> 루시린 TPO (바스프 제조)
- [0188] (B) 중합성 화합물
- [0189] <B1> 이소보르닐 아크릴레이트 (교에이사 케미칼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: IB-XA)
- [0190] <B2> 벤질 아크릴레이트 (오사까 오르가닉 케미칼 인더스트리 리미티드 제조, 상품명: V#160)
- [0191] <B3> 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (교에이사 케미칼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: NP-A)
- [0192] (C) 내침형 이형제
- [0193] <C1> 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 (EO (5 몰) 부가물) (아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: BLAUNON SR-705)
- [0194] <C2> 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 (EO (30 몰) 부가물) (아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: BLAUNON SR-730)
- [0195] <C3> 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 (EO (15 몰) 부가물) (아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: BLAUNON SR-715)
- [0196] <C4> 펜타데카에틸렌 글리콜 모노-1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸 에테르 ($(F(CF_2)_6CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{15}OH)$) (DIC 코포레이션(DIC Corporation) 제조)
- [0197] <C5> 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 (EO (50 몰) 부가물) (아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: BLAUNON SR-750)
- [0198] <C6> 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 스테아릴 에테르 (아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: BLAUNON SA-50/50 1000R, EO/PO=50/50)
- [0199] <C7> 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 스테아릴 에테르 (아오키 오일 인더스트리얼 캄파니, 리미티드 제조, 상품명: BLAUNON SA-30/70 2000R, EO/PO=30/70)
- [0200] <C8> 폴리옥시에틸렌 메틸 에테르: 플루리올 A760E (바스프 제조, 플루리올 A760E)
- [0201] (E) 증감제
- [0202] <E1> 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 (도쿄 케미칼 인더스트리 캄파니, 리미티드(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 제조, 순도: 98% 이상)
- [0203] [실시예 1] 경화성 조성물 (D1)의 제조
- [0204] 먼저, 이하에 열거한 시약을 혼합하였다.

- [0205] 중합 개시제 (A1): 3부
- [0206] 중합성 화합물 (B1): 9부
- [0207] 중합성 화합물 (B2): 38부
- [0208] 중합성 화합물 (B3): 47부
- [0209] 내침형 이형제 (C1): 0.5부
- [0210] 이어서, 얻어진 혼합 용액을 메쉬가 5 mm인 초고분자량 폴리에틸렌으로 제조된 필터로 여과함으로써 경화성 조성물 (D1)을 얻었다.
- [0211] 얻어진 경화성 조성물의 물성을 이하에 설명하는 방법에 의해 측정 평가하였다.
- [0212] (1) 표면 장력
- [0213] 백금 플레이트를 사용하는 것을 포함하는 플레이트법에 의해, 25℃에서의 경화성 조성물의 표면 장력을 측정하였다. 측정은 자동 표면 장력계 DY-300 (교와 인터페이스 사이언스 캠퍼니, 리미티드(Kyowa Interface Science Co., Ltd.) 제조)을 사용하여, 측정 횟수 5회, 백금 플레이트의 사전-습윤 침지 거리 0.35 mm의 조건 하에서 행하였다. 여기서, 1회째의 측정 값을 제외하고, 2회에서 5회째의 측정값의 평균값을 표면 장력으로 정의하였다.
- [0214] (2) 점도
- [0215] 원추 평판 방식 회전형 점도계 RE-85L (도끼 산교 캠퍼니, 리미티드(Toki Sangyo Co., Ltd.) 제조)을 사용하여, 25℃에서의 경화성 조성물의 점도를 측정하였다.
- [0216] (3) 접촉각
- [0217] 자동 정적 접촉각 측정 장치 드롭마스터(Dropmaster) 300 (교와 인터페이스 사이언스 캠퍼니, 리미티드 제조)을 사용하여, 경화성 조성물과 기판 사이의 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 경화성 조성물을 기판 상에 적하하고 10초 후의 값이다.
- [0218] 측정에서 사용되는 기판은 이하 설명되는 바와 같다. 이하의 설명에서, 몰드 접촉각은 몰드와 경화성 조성물 사이의 접촉각이고, 기판 접촉각은 경화성 조성물을 도포하는 기판과 경화성 조성물 사이의 접촉각이라는 것을 유념해야 한다.
- [0219] (3-1) 몰드 접촉각 측정용 기판
- [0220] 석영 기판을 사용하였다. 이 기판의 표면에 대해 UV 조사 장치 (UVE-110-1H)를 사용하여 30분 동안 UV/오존 세정을 행하였다는 것을 유념해야 한다.
- [0221] (3-2) 기판 접촉각 측정용 기판
- [0222] 표면에 형성된 두께 60 nm의 밀착 촉진층을 갖는 규소 웨이퍼를 사용하였다.
- [0223] 본 실시예의 경화성 조성물 (D1)은 표면 장력이 33.16 mN/m이고, 점도가 3.78 mPa·s이고, 몰드 접촉각이 6.4°이고, 기판 접촉각이 3.8°였다.
- [0224] 또한, 후술하는 비교예 2의 경화성 조성물 (D6)의 표면 장력의 값 (33.37 mN/m)을 사용하여 결정한 값 $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$ 은 다음과 같았다: $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1 = (33.16 - 33.37) / 33.16 = -0.6\%$.
- [0225] [실시예 2] 경화성 조성물 (D2)의 제조
- [0226] 실시예 1에서 내침형 이형제로서 (C1)을 0.5부 첨가하는 대신에 (C2)를 1.6부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D2)를 얻었다.
- [0227] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 실시예의 경화성 조성물 (D2)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 33.16 mN/m이고, 점도가 4.14 mPa·s이고, 몰드 접촉각이 4.6°이고, 기판 접촉각이 4.7°였다.
- [0228] 또한, 후술하는 비교예 2의 경화성 조성물 (D6)의 표면 장력의 값 (33.37 mN/m)을 사용하여 결정한 값 $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$ 은 다음과 같았다: $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1 = (33.16 - 33.37) / 33.16 = -0.6\%$.

- [0229] [실시예 3] 경화성 조성물 (D3)의 제조
- [0230] 실시예 1에서 내침형 이형제로서 (C1)을 0.5부 첨가하는 대신에 (C3)을 0.9부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D3)을 얻었다.
- [0231] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 실시예의 경화성 조성물 (D3)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 34.42 mN/m이고, 점도가 3.86 mPa·s이고, 몰드 접착각이 5.9° 이고, 기관 접착각이 4.9° 였다.
- [0232] 또한, 후술하는 비교예 2의 경화성 조성물 (D6)의 표면 장력의 값 (33.37 mN/m)을 사용하여 결정한 값 ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ γ_1 은 다음과 같았다: ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ $\gamma_1 = (34.42 - 33.37)/34.42 = 3.1\%$.
- [0233] [실시예 4] 경화성 조성물 (D4)의 제조
- [0234] 실시예 3에서 중합 개시제 (A1)을 3부 첨가하는 대신에 중합 개시제 (A2)를 3부 첨가한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D4)를 얻었다.
- [0235] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 실시예의 경화성 조성물 (D4)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 32.66 mN/m이고, 점도가 4.04 mPa·s이고, 몰드 접착각이 5.1° 이고, 기관 접착각이 3.7° 였다.
- [0236] 또한, 후술하는 비교예 4의 경화성 조성물 (D8)의 표면 장력의 값 (32.71 mN/m)을 사용하여 결정한 값 ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ γ_1 은 다음과 같았다: ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ $\gamma_1 = (32.66 - 32.71)/32.66 = -0.2\%$.
- [0237] [비교예 1] 경화성 조성물 (D5)의 제조
- [0238] 실시예 1에서 내침형 이형제로서 (C1)을 0.5부 첨가하는 대신에 (C4)를 1.1부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D5)를 얻었다.
- [0239] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 비교예의 경화성 조성물 (D5)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 27.7 mN/m이고, 점도가 3.86 mPa·s이고, 몰드 접착각이 24.2° 이고, 기관 접착각이 10.8° 였다.
- [0240] 또한, 후술하는 비교예 2의 경화성 조성물 (D6)의 표면 장력의 값 (33.37 mN/m)을 사용하여 결정한 값 ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ γ_1 은 다음과 같았다: ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ $\gamma_1 = (27.7 - 33.37)/27.7 = -20.5\%$.
- [0241] [비교예 2] 경화성 조성물 (D6)의 제조
- [0242] 실시예 1에서 내침형 이형제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D6)을 얻었다.
- [0243] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 비교예의 경화성 조성물 (D6)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 33.37 mN/m이고, 점도가 3.73 mPa·s이고, 몰드 접착각이 3.7° 이고, 기관 접착각이 3.5° 였다. 본 비교예의 경화성 조성물 (D6)은 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 것 이외에는, 실시예 1 내지 3에서 제조된 각각의 경화성 조성물 ((D1) 내지 (D3))과 동일한 조성을 갖는 경화성 조성물 (평가용 경화성 조성물)이라는 것을 유념해야 한다.
- [0244] [비교예 3] 경화성 조성물 (D7)의 제조
- [0245] 실시예 4에서 내침형 이형제로서 (C3)을 0.9부 첨가하는 대신에 (C4)를 1.1부 첨가한 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D7)을 얻었다.
- [0246] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 비교예의 경화성 조성물 (D7)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 29.08 mN/m이고, 점도가 4.02 mPa·s이고, 몰드 접착각이 22.9° 이고, 기관 접착각이 6.1° 였다.
- [0247] 또한, 후술하는 비교예 4의 경화성 조성물 (D8)의 표면 장력의 값 (32.71 mN/m)을 사용하여 결정한 값 ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ γ_1 은 다음과 같았다: ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ $\gamma_1 = (29.08 - 32.71)/29.08 = -12.5\%$.

- [0248] [비교예 4] 경화성 조성물 (D8)의 제조
- [0249] 실시예 4에서 내침형 이형제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D8)을 얻었다.
- [0250] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 비교예의 경화성 조성물 (D8)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 32.71 mN/m이고, 점도가 3.86 mPa·s이고, 몰드 접착각이 3.3°이며, 기관 접착각이 3.6°였다. 본 비교예의 경화성 조성물 (D8)은 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 것 이외에는, 실시예 4에서 제조된 경화성 조성물 (D4)과 동일한 조성을 갖는 경화성 조성물 (평가용 경화성 조성물)이라는 것을 유념해야 한다.
- [0251] [실시예 5] 경화성 조성물 (D9)의 제조
- [0252] 실시예 2에서 중합 개시제 (A1)을 3부 첨가하는 대신에 중합 개시제 (A3) 3부 및 증감제 (E1) 0.5부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D9)을 얻었다.
- [0253] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 실시예의 경화성 조성물 (D9)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 33.27 mN/m이고, 점도가 4.31 mPa·s이고, 몰드 접착각이 3.3°이고, 기관 접착각이 3.5°였다.
- [0254] 또한, 후술하는 비교예 5의 경화성 조성물 (D10)의 표면 장력의 값 (32.66 mN/m)을 사용하여 결정한 값 ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ γ_1 은 다음과 같았다: ($\gamma_1 - \gamma_2$)/ $\gamma_1 = (33.27 - 32.66)/33.27 = 1.8\%$.
- [0255] [비교예 5] 경화성 조성물 (D10)의 제조
- [0256] 실시예 5에서 내침형 이형제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 5와 동일한 방법에 의해 경화성 조성물 (D10)을 얻었다.
- [0257] 또한, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 본 비교예의 경화성 조성물 (D10)의 물성을 측정 평가하였다. 그 결과, 조성물은 표면 장력이 32.66 mN/m이고, 점도가 3.90 mPa·s이고, 몰드 접착각이 3.3°이고, 기관 접착각이 3.5°였다. 본 비교예의 경화성 조성물 (D10)은 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 것 이외에는, 실시예 5에서 제조된 경화성 조성물 (D9)와 동일한 조성을 갖는 경화성 조성물 (평가용 경화성 조성물)이라는 것을 유념해야 한다.
- [0258] 하기 표 1은 상술한 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5 중 어느 하나에서 제조된 경화성 조성물의 조성을 나타낸다.
- [0259] <표 1>

	중합 개시제 [중량부]			중합성 화합물 [중량부]			내침형 이형제 [중량부]			
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	C4
실시예 1	3	-	-	9	38	47	0.5	-	-	-
실시예 2	3	-	-	9	38	47	-	1.6	-	-
실시예 3	3	-	-	9	38	47	-	-	0.9	-
비교예 1	3	-	-	9	38	47	-	-	-	1.1
비교예 2	3	-	-	9	38	47	-	-	-	-
실시예 4	-	3	-	9	38	47	-	-	0.9	-
비교예 3	-	3	-	9	38	47	-	-	-	1.1
비교예 4	-	3	-	9	38	47	-	-	-	-
실시예 5 ^(주 1)	-	-	3	9	38	47	-	1.6	-	-
비교예 5 ^(주 1)	-	-	3	9	38	47	-	-	-	-

(주 1) 증감제 (E1) 0.5 부를 추가로 첨가하였다.

- [0260]
- [0261] [실시예 6] 막 (경화막)의 제조
- [0262] 실시예 1에서 제조한 경화성 조성물 (D1)을 사용하여, 도 1의 (a) 내지 (f)에 도시되는 방법에 의해 막 (경화막)을 제작하였다. 또한, 본 실시예 (실시예 6)에서는, 배치 단계, 몰드 접촉 단계, 경화 단계 및 이형 단계를 모두 헬륨 분위기 하에서 행하였다.

- [0263] (1) 배치 단계 (도 1의 (a))
- [0264] 잉크젯법에 의해, 규소 웨이퍼 (기관(2)) 상에 경화성 조성물(1)의 합계 1440개의 액적 (액적 1개당 11 pL)을 적하하였다 (도 1의 (a)). 기관(2)은 두께가 300 mm이고, 그 표면에 형성된 두께 3 nm의 밀착 촉진층 (도시하지 않음)을 갖는다는 것을 유념해야 한다. 또한, 폭 26 mm, 길이 33 mm 치수의 영역에 각 액적이 실질적으로 균등한 간격으로 배치되도록 각 액적을 적하하였다.
- [0265] (2) 몰드 접촉 단계 (도 1의 (b1) 및 (b2))
- [0266] 이어서, 28 nm 라인-앤드-스페이스 (L/S) 패턴이 형성되고, 표면에 임의의 내침형 이형제 처리가 적용되지 않은 석영 몰드(3) (폭 26 mm, 길이 33 mm 치수)를 기관(2) 상에 제공된 경화성 조성물(1)과 접촉시켰다 (도 1의 (b1) 및 (b2)).
- [0267] (3) 경화 단계 (도 1의 (c))
- [0268] 이어서, 경화성 조성물(1)과 석영 몰드(3)를 접촉시키고 30초 후에, 200 W 수은-크세논 램프를 구비한 UV 광원을 사용하여, 석영 몰드 (3)를 통해 UV 광(4)을 경화성 조성물(1)에 조사하여, 경화막(12)을 제작하였다 (도 1의 (c)). UV 광(4)의 광원 (UV 광원)으로서, EXECURE 3000 (호야 칸데오 옵트로닉스 코퍼레이션(HOYA CANDEO OPTRONICS CORPORATION) 제조)을 사용하였다는 것을 유념해야 한다. 또한, UV 광(4)을 조사할 때에는, UV 광원과 석영 몰드(3) 사이에, 파장이 313 ± 5 nm인 광이 선택적으로 투과할 수 있는 간섭 필터 (VPF-50C-10-25-31300, 시그마 고끼 캄파니, 리미티드(SIGMA KOKI CO., LTD.) 제조)를 배치하였다. 또한, 석영 몰드(3)의 바로 아래의 UV 광(4)의 조도는 파장 313 nm에서 40 mW/cm^2 였다. 상술한 조건 하에 UV 광으로의 조사를 0.75초 동안 (노광량: 30 mJ/cm^2) 행하였다.
- [0269] (4) 이형 단계 (도 1의 (d))
- [0270] 이어서, 석영 몰드(3)를 0.5 mm/s의 조건하에 인상하여 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시켰다. 이에 따라, 기관(2) 위에 미리 결정된 패턴 형상을 갖는 경화막(12)을 제조하였다. 경화막(12)으로부터 몰드를 이형시키기 위해 필요한 힘은 74 N이었다는 것을 유념해야 한다.
- [0271] [실시예 7]
- [0272] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D2)를 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 실시예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 79 N이었다는 것을 유념해야 한다.
- [0273] [실시예 8]
- [0274] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D3)을 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 실시예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 84 N이었다는 것을 유념해야 한다.
- [0275] [실시예 9]
- [0276] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D4)를 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 실시예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 79 N이었다는 것을 유념해야 한다.
- [0277] [비교예 6]
- [0278] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D5)를 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 비교예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 63 N이었다는 것을 유념해야 한다.
- [0279] [비교예 7]
- [0280] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D6)을 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 비교예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 95 N이었다는 것을 유념해야 한다.

[0281] [비교예 8]

[0282] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D7)을 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 비교예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 74 N이었다는 것을 유념해야 한다.

[0283] [비교예 9]

[0284] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D8)을 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 비교예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 95 N이었다는 것을 유념해야 한다.

[0285] [실시예 10]

[0286] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D9)를 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 실시예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 69 N이었다는 것을 유념해야 한다.

[0287] [비교예 10]

[0288] 실시예 6에서 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D10)을 사용한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 비교예에서는, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘을 측정하지 않았지만, 각각 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 경화막을 사용한 비교예 7 및 비교예 9의 결과로부터 약 95 N인 것으로 추정할 수 있다는 것을 유념해야 한다.

[0289] 하기 표 2는 이상의 결과를 나타낸다.

[0290] <표 2>

	Y_1	Y_2	$Y^{(주 1)}$ [%]	$Y_1 \cos \theta$	몰드 접촉각 [°]	기판 접촉각 [°]	점도 [mPa·s]	이형력 [N]
실시예 6	33.16	33.37	-0.6	32.95	6.4	3.8	3.78	74
실시예 7	33.16	33.37	-0.6	33.05	4.6	4.7	4.14	79
실시예 8	34.42	33.37	3.1	34.24	5.9	4.9	3.86	84
비교예 6	27.7	33.37	-20.5	25.27	24.2	10.8	3.86	63
비교예 7	-	33.37	-	33.30	3.7	3.5	3.73	95
실시예 9	32.66	32.71	-0.2	32.53	5.1	3.7	4.04	79
비교예 8	29.08	32.71	-12.5	26.79	22.9	6.1	4.02	74
비교예 9	-	32.71	-	32.66	3.3	3.6	3.86	95
실시예 10	33.27	32.66	1.8	33.21	3.3	3.5	4.31	69
비교예 10	-	32.66	-	32.61	3.3	3.5	3.90	-

(주 1) $Y = (Y_1 - Y_2) / Y_1$

[0291]

[0292] 표 2로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 경화성 조성물은 충전성이 우수하고, 그의 내침형 이형제에 기초한 이형력 저감 효과를 발휘한다.

[0293] 예를 들어, 실시예 6 내지 10으로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조된 각각의 경화성 조성물 (D1 내지 D4 및 D9)의 비 $(Y_1 - Y_2) / Y_1$ 은 -5% 이상 5% 이하의 범위 내에 있기 때문에, 내침형 이형제가 기액 계면에 편재되지 않는다. 또한, 각각의 경화성 조성물은 그의 $Y_1 \cos \theta$ 가 30 이상이며, 이는 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 비교예 7 및 9의 경화성 조성물 (D6, D8 및 D10)과 동등하기 때문에, 충전 속도가 빠른 것으로 이해된다. 또한, 실시예 6 내지 10에서, 실시예 1 내지 5에서 제조된 경화성 조성물을 사용하여 막을 제조하면, 막에 가해지는 이형력은 임의의 내침형 이형제를 함유하지 않는 경화성 조성물을 사용하여 제조한 막 (비교예 7 및 9)과 비교하여 상당히 작고, 이에 따라 막은 이형성이 우수한 것으로 실증되었다.

[0294] 한편, 비교예 6으로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 플루오린계 계면 활성제를 함유하는 비교예 1의 경화성 조성물 (D5)을 사용하여 막을 제조한 경우에, 막에 가해지는 이형력은 63 N만큼 작지만, 비 $(Y_1 - Y_2) / Y_1$ 은 -20.5%만큼 음으로 크기 때문에, 내침형 이형제는 기액 계면에 편재되어 있다. 또한, 상기 경화성 조성물은 그의 $Y_1 \cos \theta$ 가 25.27만큼 작기 때문에, 충전 속도가 느린 것으로 이해된다. 마찬가지로, 플루오린계 계면 활성제를 함유하는 비교예 3의 경화성 조성물 (D7)을 사용하여 막을 제조한 비교예 8은, 이형력이 74 N만큼 작지만,

비 $(\gamma_1 - \gamma_2) / \gamma_1$ 이 -12.5%만큼 음으로 크기 때문에, 이에 따라 내침형 이형제는 기액 계면에 편재되어 있다. 또한, 상기 경화성 조성물은 그의 $\gamma_1 \cos \theta$ 가 26.79만큼 작기 때문에, 충전 속도가 느린 것으로 이해된다.

[0295] 따라서, 그의 기액 계면에 편재되지 않은 내침형 이형제를 사용하는 본 발명의 경화성 조성물은, 충전 몰드에의 충전 속도가 빠르고, 이형성이 우수한 막을 제조할 수 있는 것으로 실증되었다.

[0296] [실시예 11]

[0297] 실시예 6에서, 경화성 조성물 (D1) 대신에 경화성 조성물 (D9)를 사용하였다. 또한, 실시예 6에서, 몰드 접촉 단계의 분위기로서 헬륨 대신에 헬륨 및 응축성 가스로서의 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 유량비 1:4로 혼합하여 얻어진 혼합 기체를 사용하였다. 또한, 경화 단계에서 UV 광의 조사 시간을 0.75초에서 5초로 변경하였다. 상기를 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법에 의해 경화막을 제조하였다. 본 실시예에서는, 충전 단계에서 경화성 조성물 (D9)를 헬륨 분위기 하에서 충전한 실시예 10과 비교하여 경화성 조성물 (D9)가 빠르게 충전되는 것이 관찰되었다는 것을 유념해야 한다. 또한, 이형 단계에서 경화막(12)으로부터 석영 몰드(3)를 이형시키기 위해 필요한 힘은 59 N이었다.

[0298] 실시예 11의 결과로부터 응축성 가스를 함유하는 분위기 중에서 몰드 접촉 단계를 행하면, 충전성이 향상되고 이형력이 저감되는 것이 실증되었다. 즉, 실시예 11에서, 이형력이 69 N인 실시예 10에 대하여, 10 N의 이형력 저감 효과가 관찰되었다.

[0299] 본 발명의 한 실시형태에 따르면, 몰드에의 충전 속도가 빠르고 이형성이 우수한 막이 얻어지는 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

[0300] 본 발명을 예시적인 실시형태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명을 개시된 예시적인 실시형태로 제한하지는 않는 것으로 이해되어야 한다. 하기 청구범위의 범주는 모든 이러한 변경 및 동등한 구조 및 기능을 포괄하도록 가장 넓은 해석에 따라야 한다.

[0301] 본 출원은 2013년 8월 30일 출원된 일본 특허 출원 번호 2013-179570, 2013년 11월 29일 출원된 일본 특허 출원 번호 2013-247605, 및 2014년 8월 8일 출원된 일본 특허 출원 번호 2014-162297을 우선권 주장하며, 이는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

도면

도면1

