

明 細 書

発明の名称：

光硬化性ナノインプリント用組成物、該組成物を用いたパターンの形成方法及び該組成物の硬化体を有するナノインプリント用レプリカ金型

技術分野

[0001] 本発明は、新規な光硬化性ナノインプリント用組成物に関し、さらに、前記光硬化性ナノインプリント用組成物を用いて基板上にパターンを形成する新規なパターンの形成方法に関する。また、本発明は、該組成物の硬化体からなる新規なナノインプリント用レプリカ金型に関する。

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は、一般的に、インプリント技術によって製造されている。

[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、所望のパターンを該基板表面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] このナノ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材の特性により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ナノインプリント法は、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おいては、基板表面と塗膜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] 基板との密着性と、金型からの離型性とは、相反する特性であるが、生産性を高めるために、より一層の改善が望まれている。塗膜材自体に、この相反する特性を持たせるために、塗膜材中にフッ素系界面活性剤やシリコーン化合物を添加する提案がなされている（特許文献 1 参照）。しかしながら、基板との密着性と、金型からの離型性との両立という点では、改善の余地があった。

[0007] また、ナノインプリント技術は、金型にてパターンを転写した塗膜（以下、硬化膜ともいう）を表面に有する基板に、硬化膜のパターンに基づくパターンを形成するものである。基板にパターンを形成するには、酸素ガス、フッ素系ガス等により、硬化膜の肉薄部分及び当該部分に接する基板のドライエッチングを行う。このようなドライエッチング処理では、基板を保護する肉厚の硬化膜もエッチングされることから、基板と硬化膜とのエッチング速度比が重要となる。そのため、種々のパターンニングを行う上で、上記ガスにエッチングされ難い光硬化性組成物の開発が数多くなされている（以下、この特性をエッチング耐性ともいう）。

[0008] このエッチング耐性を改良するために、加水分解性の有機珪素化合物を含有する光硬化性組成物が提案されている（例えば、特許文献 2～5 参照）。具体的には、無機酸化物微粒子、加水分解性有機珪素化合物を配合した光硬

化性組成物が開示されている（特許文献 2 参照）。また、加水分解性珪素化合物を加水分解性基のモル数以上の水により加水分解した加水分解物を含む光硬化性組成物が開示されている（特許文献 3、4 参照）。さらには、水酸基及び重合性基を有する化合物と加水分解性珪素化合物とを反応させた化合物を使用した光硬化性組成物が開示されている（特許文献 5 参照）。これら光硬化性組成物を使用すれば、エッチング耐性が向上した硬化膜を形成することができる。

[0009] しかしながら、本発明者等の検討によると、これらエッチング耐性の改良を目的とした光硬化性組成物においても、以下の点で改善の余地があることが判明した。

[0010] 例えば、特許文献 2 に記載の光硬化性組成物においては、無機酸化物微粒子を使用しているため、光硬化性組成物中の不溶な不純物を除去する際、該不純物を濾過により除去することが困難となり、生産性が低下するといった点で改善の余地があった。また、無機酸化物微粒子を使用しているためと考えられるが、硬化した塗膜材（硬化膜）中に分散不良のような痕跡が残り易く、より微細なパターンを形成する場合において改善の余地があった。

[0011] また、特許文献 3 及び 4 に記載の光硬化性組成物においては、水を多量に使用していることが原因であると推定されるが、比較的高い圧力で金型を塗膜に押し当ててパターンを形成しなければならない場合があった。高い圧力で金型を押し当てると、金型自体が破損し易く、大型のナノインプリントには不向きであるため、上記光硬化性組成物は、この点で改善の余地があった。

[0012] さらに、特許文献 5 に記載された光硬化性組成物は、水の量を低減した組成が示されている。前記のとおり、特許文献 5 に記載された光硬化性組成物においては、水酸基とアルコキシ基との平衡反応を利用して合成した重合性基を有する有機珪素化合物を使用しているが、水酸基とアルコキシ基との反応部分が、再度、加水分解され易いと推定される。そのため、重合性単量体の重合体（主として有機成分）中の有機珪素化合物の加水分解物（主として

無機成分)の分散状態が悪くなることが原因だと考えられるが、濾過性が低下する場合があります、また、パターンの転写性がよくない場合があります、改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2008-19292号公報
特許文献2：特表2005-527110号公報
特許文献3：特開2007-72374号公報
特許文献4：特開2007-73078号公報
特許文献5：特開2009-283760号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

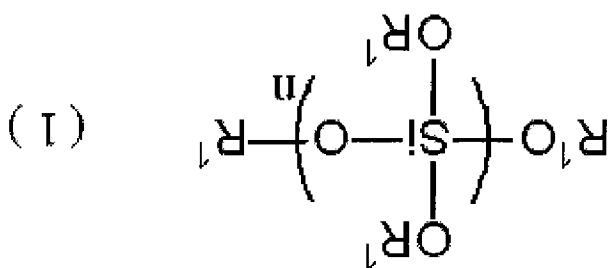
- [0014] したがって、本発明の目的は、エッチング耐性に優れ、分散性がよく、生産性に優れた光硬化性ナノインプリント用組成物を提供することにある。また、比較的低い圧力で金型を押し当てた場合でも、パターンの転写が容易にでき、該パターンの基板との密着性及び金型からの離型性が良い光硬化性ナノインプリント用組成物を提供することにある。本発明の目的は、前記光硬化性ナノインプリント用組成物を使用して、ナノインプリントにより基板上にパターンを形成する方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、パターン転写後の硬化した塗膜を有するナノインプリント用レプリカ金型を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、特定の構造を有する有機珪素化合物及び(メタ)アクリル基含有珪素化合物を特定の量の水で加水分解した部分加水分解物を配合した光硬化性組成物が、優れた効果を発揮する塗膜材となることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0016] すなわち、本発明は、光硬化性ナノインプリント用組成物であって、

(A) 一般式 (1)

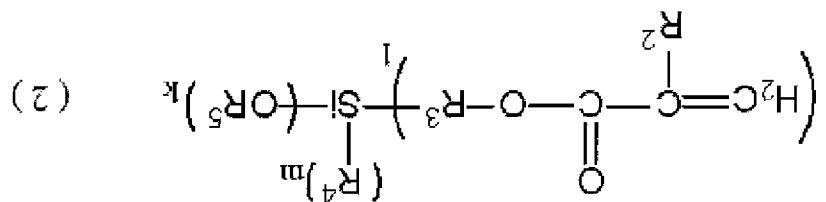
[化1]



(式中、R¹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)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物及び一般式

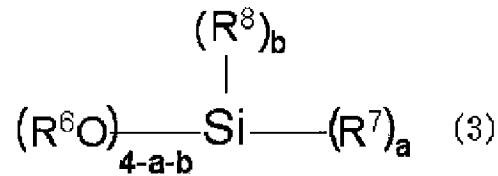
(2)

[化2]



(式中、R²は水素原子又はメチル基であり；R³は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基又は炭素数3～10のポリメチレン基であり；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のアリール基であり；R⁵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；1は1～3の整数であり、kは1～3の整数であり、ただし1+m+kは4であり；R²、R³、R⁴及びR⁵が、それぞれ、複数存在する場合に、複数のR²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ、同種又は異種の基であってよい)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-1)、一般式(3)

[化3]



(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、炭素数1～100の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、 $a+b=1\sim3$ 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、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、同種又は異種の基であってよい)で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物及び前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-2)、及び前記一般式(1)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物、前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び前記一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-3)からなる群から選ばれる部分加水分解物、

(B) (メタ)アクリル基を有する重合性単量体、並びに

(C) 光重合開始剤

を含有する光硬化性ナノインプリント用組成物に係る。

[0017] 本発明において、用語「(メタ)アクリル基」は、メタクリル基又はアクリル基を意味する。

発明の効果

[0018] 本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、ラインの幅及び間隔が5 nm～100 μ mであるパターン、更には、5～500 nmである微細なパターンを良好に形成することができる。勿論、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を、100 μ mを超えるパターンの形成にも使用できることは言うまでもない。

[0019] また、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、分散性がよいため、不溶な不純物が混入した場合でも、濾過による精製が容易であり、生産性の高いものとなる。さらに、該組成物から形成された塗膜は、比較的低い圧力で金型を押し当てた場合でも、パターンの転写が容易にできる。加えて、該塗膜を硬化させて得られる硬化膜（パターン）は、基板との密着性に優れ、酸素ガスに対するエッチング耐性に優れたものである。

[0020] しかも、パターン転写後の硬化膜は、例えば、シランカップリング剤との反応も容易に行うことができるため、その表面を容易に改質できる。例えば、該硬化膜からなるパターンを有する基板は、フッ素を含有するシランカップリング剤で表面処理することにより、他物質との離型性を高めることができる。そのため、このようなシランカップリング剤で処理した基板は、ナノインプリント用レプリカ金型として使用することもできる。

[0021] また、特に、部分加水分解物（A）がフッ素化有機シラン化合物を配合したものである場合には、光ナノインプリント技術にて塗膜を硬化させて得られた硬化膜（パターン）は、基板との密着性、転写性に優れるなど、上述の特性を有することに加えて、金型からの離型性にも優れるとの効果を有する。

[0022] さらに、後述する金属アルコキシドを配合した光硬化性ナノインプリント用組成物は、フッ素系ガスに対するエッチング耐性の向上したものとなる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例1で使用した本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を光硬化させた硬化膜の微細構造を示す電界放射型透過電子顕微鏡写真である。

[図2]実施例2で使用した本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を光硬化させた硬化膜の微細構造を示す電界放射型透過電子顕微鏡写真である。

[図3]比較例1で使用した光硬化性ナノインプリント用組成物を光硬化させた硬化膜の微細構造を示す電界放射型透過電子顕微鏡写真である。

[図4]比較例2で使用した光硬化性ナノインプリント用組成物を光硬化させた硬化膜の微細構造を示す電界放射型透過電子顕微鏡写真である。

[図5]比較例5で使用した光硬化性ナノインプリント用組成物を光硬化させた硬化膜の微細構造を示す電界放射型透過電子顕微鏡写真である。

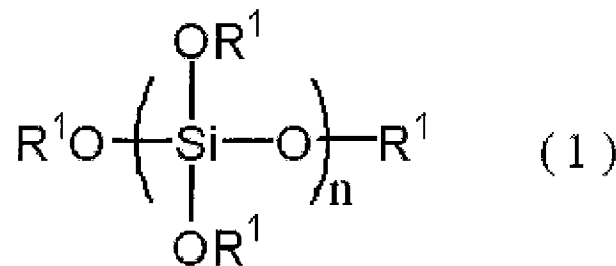
発明を実施するための形態

[0024] 部分加水分解物 (A)

本発明において、部分加水分解物 (A) は、

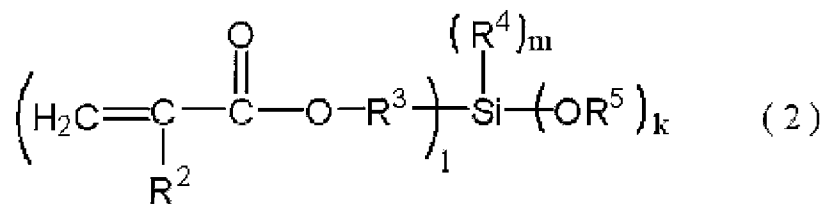
(A-1) 一般式 (1)

[化4]



(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)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物及び一般式 (2)

[化5]

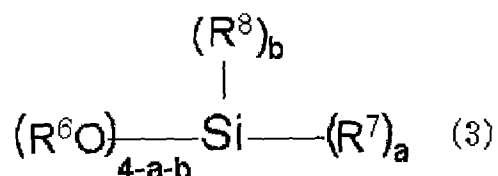


(式中、 R^2 は水素原子又はメチル基であり； R^3 は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基又は炭素数3～10のポリメチレン基であり； R^4 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基、又は炭素数6～12のアリール基であり； R^5 は、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数3～4のシクロアルキル基であり； l は1～3の整数であり、 m は0～2の整数であり、 k は1～3の整数であり、ただし $l+m+k$ は4であり； R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が、それぞれ、複数存在する場合には、複数の R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ、同種又は異種の基であってよ

い) で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物、

(A-2) 一般式 (3)

[化6]



(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、炭素数1～100の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、 $a+b=1\sim3$ 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、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、同種又は異種の基であってよい) で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物及び前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物、及び

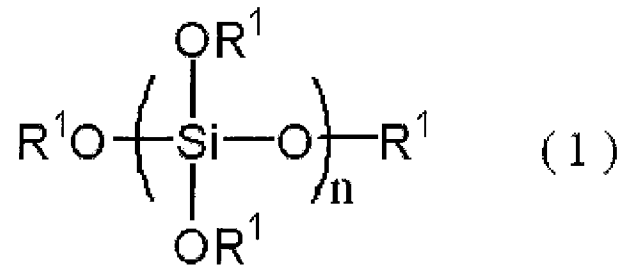
(A-3) 前記一般式(1)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物、前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び前記一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物

からなる群から選ばれる部分加水分解物である。

[0025] 有機珪素化合物

本発明においては、一般式(1)

[化7]



(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)で示される有機珪素化合物(以下、単に「有機珪素化合物」ともいう)を使用する。この有機珪素化合物を使用することにより、酸素ガスによるエッチング耐性を向上させることができる。

[0026] 一般式(1)において、 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、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基が好ましい。 $-\text{OR}^1$ で示されるアルコキシ基は、加水分解時に R^1 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、及び基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。

[0027] また、該有機珪素化合物は、一般式(1)において、 n が1～10の整数を満足するものであれば、単一の化合物であってもよいし、 n の値が異なる複数の有機珪素化合物の混合物であってもよい。単一の化合物を使用する場合、 n の値は、より比較的低い圧力でのパターンの転写や、100 nm以下などの微細パターンの転写を勘案すると、2～10であることが好ましく、さらには、3～7であることが好ましい。また、複数の有機珪素化合物の混合物を使用する場合、 n の平均値は1.1～10となることが好ましい。さらには、より比較的低い圧力でのパターンの転写や、100 nm以下などの微細パター

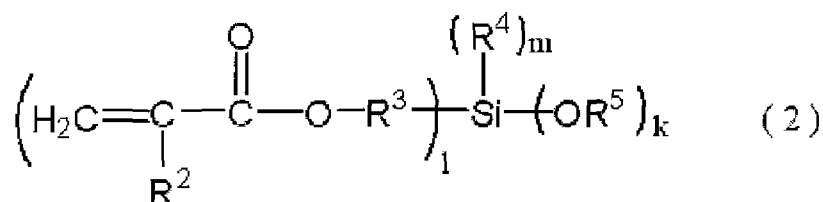
ンの転写を勘案すると、nの平均値は、2～10であることがより好ましく、3～7であることがさらに好ましい。

[0028] これら有機珪素化合物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。中でも、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や、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。

[0029] (メタ)アクリル基含有珪素化合物

本発明においては、一般式(2)

[化8]



(式中、R²は、水素原子又はメチル基であり；R³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；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のアリール基であり；R⁵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、ただしl+m+kは4であり；R²、R³、R⁴及びR⁵が、それぞれ、複数存在する場合には、複数のR²、R³、R⁴及びR⁵は、同種又は異種の基であってよい)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物(以下、単に「(メタ)アクリル基含有珪素化合物」ともいう)を使用する。この(メタ)アクリル基含有珪素化合物を使用することにより、酸素ガスによるエッチング耐性を向上することができ、分散性のよい光硬化性ナノインプリント用組成物が得られ、濾過による

精製が容易となり、生産性が良好となる。また、光硬化により得られる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、エッチング耐性のバラツキが小さくなるものと推定される。

[0030] 一般式（2）において、 R^2 は、水素原子あるいはメチル基である。これらの中でも、水素原子のほうが、光硬化性ナノインプリント用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。

[0031] 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る。具体的には、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、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、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、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等のアルキレン基；シクロプロピ

レン基、シクロブチレン基、シクロプロピルメチレン基、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のシクロアルキレン基；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、デカメチレン基等のポリメチレン基が挙げられる。

[0032] これらの中でも、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、テトラメチレン基等の炭素数1～4のアルキレン基又は炭素数3～4のポリメチレン基が好ましい。

[0033] 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のアリール基である。具体的には、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-ブチル基等のアルキル基；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等のシクロアルキル基；フェニル基、ベンジル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-メチルナフチル基等のアリール基を挙げることができる。中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0034] 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、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-ブチル基等のアルキル基；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等のシクロアルキル基が挙げられる。

[0035] $-OR^5$ で示されるアルコキシ基は、加水分解時に R^5 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、及び基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、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、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。

[0036] l は1が好ましく、 m は0～2が好ましく、 k は1～3が好ましい。ただ

し、 l 、 m 及び n の合計、すなわち、 $l + m + n$ は4である。

[0037] このような(メタ)アクリル基含有珪素化合物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ジメチレン(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

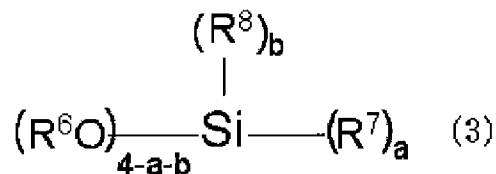
を満足することにより、光硬化性ナノインプリント用組成物における部分加水分解物の混合物 (A-1) の分散性は良好なものとなり、濾過による精製が容易であり、生産性を向上することができる。また、比較的低压でのナノインプリントが可能となるため、使用するモールドの寿命を長くすることもできる。部分加水分解物の分散性や比較的低压でのナノインプリントを考慮すると、重合性単量体 (B) 100質量部に対して、有機珪素化合物の使用量は30～200質量部であることが好ましく、(メタ)アクリル基含有珪素化合物の使用量は10～250質量部であることが好ましい。さらに、有機珪素化合物の使用量は30～150質量部であることがより好ましく、(メタ)アクリル基含有珪素化合物の使用量は10～200質量部であることがより好ましく、有機珪素化合物の使用量は35～130質量部であることが特に好ましく、(メタ)アクリル基含有珪素化合物の使用量は15～180質量部であることが特に好ましい。

[0040] 上記の配合量は、酸化物換算量で表示すれば、以下のとおりとなる。下記に詳述する重合性単量体（B）100質量部に対して、有機珪素化合物は珪素酸化物換算質量で3～100質量部、（メタ）アクリル基含有珪素化合物は珪素酸化物換算質量で1～80質量部である。

[0041] フッ素化有機シラン化合物

本発明においては、一般式（3）

[化9]



（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、炭素数1～100の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、 $a+b=1\sim3$ 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、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、同種又は異種の基であってよい）で示されるフッ素化有機シラン化合物（以下、単に「フッ素化シラン化合物」ともいう）を使用することが好ましい。フッ素化シラン化合物を配合することによって、パターンの基板との密着性を損なわずに、金型からの離型性を向上させることができる。

[0042] 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る。このような基を具体的に例示すれば、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-ブチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基等のシクロアルキル基を挙げることができる。

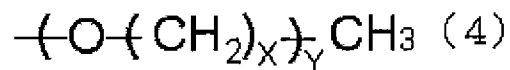
[0043] $-OR^6$ で示されるアルコキシ基は、加水分解時に R^6 由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを

含んでいてもよい。そのため、他成分と容易に混合できるアルコールとなること、及び基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。

[0044] 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以上の水素原子がフッ素原子にて置換されたものを意味し、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以上の水素原子がフッ素原子にて置換されたものを意味する。

[0045] 特に、含フッ素アルコキシエーテル基は、一般式(4)

[化10]



(式中、 x は1～10の整数であり、 y は2～100の整数である)で示されるアルコキシエーテル基において1又は2以上の水素原子がフッ素原子にて置換されたものである。

[0046] 上記式(4)において、 x は1～6、 y は5～50であることが好ましい。

[0047] R^7 について、含フッ素アルキル基は炭素数1～10であるものが好ましく、含フッ素アルコキシエーテル基は炭素数が3～10であるものが好ましく、含フッ素シクロアルキル基は炭素数が3～10であるものが好ましい。

[0048] また、 R^6 、 R^7 及び R^8 が、それぞれ、複数存在する場合には、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、同種又は異種の基であってよい。

[0049] 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)ー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)ー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、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ートリエトキシシラン、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ートリメトキシシラン、ヘプタフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロペンチルトリエトキシシラン、ヘプタフルオロー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-トリデカフルオロー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-トリデカフルオロー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ー1H, 1H, 2H, 2H-トリエトキシシラン、パーフルオロドデシルー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ー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ー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る。

[0050] 一般式(4)において、 R^7 で示される基が含フッ素アルコキシエーテル基であるフッ素化シラン化合物の例としては、例えば、ダイキン工業株式会社製Optool-DSX(商品名)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や、一般式(4)における $-OR^6$ で示されるアルコキシ基の加水分解のし易さを考慮すると、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ー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。

[0051] フッ素化シラン化合物の配合量

本発明において、フッ素化シラン化合物の配合量は、基板への密着性及び金型からの離型性を両立化するという点から、下記に詳述する重合性単量体（B）100質量部に対して、フッ素化シラン化合物0.001～4質量部であることが好ましく、0.01～3質量部であることがより好ましく、0.03～2質量部であることがさらに好ましく、0.05～1質量部であることが最も好ましい。

[0052] 上記の配合量は、酸化物換算量で表示すれば、以下のとおりとなる。下記に詳述する重合性単量体（B）100質量部に対して、フッ素化シラン化合物は珪素酸化物換算質量で0.001～2質量部である。

[0053] 部分加水分解物における添加剤（金属アルコキシド）

本発明において、上記部分加水分解物（A）は、任意の添加剤として、一般式（5）

[化11]



（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部分加水分解物を含むことができる。本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、特に、酸素ガスに対するエッチング耐性の優れた硬化膜を形成することができるが、この金属アルコキシドを含有させることにより、さらに、フッ素系ガスに対するエッチング耐性を向上させることができる。そして、金属アルコキシドの使用量に伴って、フッ素系ガスのエッチング速度を調整することもできる。

一般式（5）において、Mは、よりエッチング耐性を高めるためには、ジルコニウムであることが好ましい。

[0054] 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。

[0055] -OR⁹で示されるアルコキシ基も、上記の有機珪素化合物等と同じく、加水

分解時にR⁹由来のアルコールを生成するが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、このアルコールを含んでいてもよい。そのため、-OR⁹が他成分と容易に混合できるアルコールとなること、及び基板上に塗膜を形成した後、容易に除去できるアルコールとなることを考慮すると、具体的には、R⁹は、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。

[0056] 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。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。

[0057] 金属アルコキシドの配合量

本発明において、金属アルコキシドの配合量は、フッ素系ガスのエッチング耐性を考慮すると、下記に詳述する重合性単量体（B）100質量部に対して

、 1 ～ 50 重量部であることが好ましく、 3 ～ 40 質量部であることがより好ましく、 5 ～ 30 質量部であることがさらに好ましく、 10 ～ 30 質量部であることが最も好ましい。

[0058] また、金属アルコキシドの配合量は、(メタ)アクリル基含有珪素化合物、有機珪素化合物及びフッ素化シラン化合物から選ばれる加水分解可能な化合物の 2 種以上の合計 100 質量部に対して、 0.2 ～ 100 質量部であることが好ましい。金属アルコキシドの使用量を前記範囲とすることにより、フッ素系ガスによるエッチング耐性が特に改善される。そのため、金属アルコキシドの使用量は、より好ましくは 2 ～ 50 質量部であり、さらに好ましくは 5 ～ 30 質量部である。

[0059] 上記の配合量は、酸化物換算量で表示すれば以下のとおりとなる。下記に詳述する重合性単量体 (B) 100 質量部に対して、金属アルコキシドは金属酸化物換算質量で 1 ～ 15 質量部である。

[0060] 加水分解における水の量

本発明において、加水分解に用いる水の量は、有機珪素化合物、(メタ)アクリル基含有珪素化合物、フッ素化シラン化合物及び金属アルコキシドよりなる加水分解可能な化合物の混合物中の全アルコキシド基のモル数に対して、 0.1 倍モル以上 1.0 倍モル未満の量でなければならない。なお、全アルコキシ基のモル数とは、上記混合物中に含まれる各化合物の使用モル数と、各化合物 1 分子中に存在するアルコキシ基の数との積を化合物毎に算出し、それらを合計したものである。

[0061] 水の量が 0.1 倍モル未満の場合には、上記混合物の縮合が不十分となり、塗膜を形成する際の濡れ性が悪く、ハジキが発生し易くなるため好ましくない。一方、 1.0 倍モル以上の場合には、比較的低い圧力でのパターン形成を行うことができなくなり、モールドの破損等の要因となるため好ましくない。縮合の程度や、比較的低圧力でのパターン形成を考慮すると、水の量は、上記混合物中の全アルコキシド基のモル数に対して、好ましくは 0.2 ～ 0.9 倍モル、さらに好ましくは 0.3 ～ 0.8 倍モルである。

[0062] 本発明において、加水分解反応を促進するために、加水分解時に水と共に酸を併用してもよい。使用する酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の無機酸、有機リン酸、蟻酸、酢酸、無水酢酸、クロロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、クエン酸、グルコン酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸、イタコン酸、シュウ酸、ムチン酸、尿酸、バルビツル酸、p-トールエンスルホン酸等の有機酸、酸性陽イオン交換樹脂が挙げられる。酸を使用する場合には、特に制限されるものではないが、その使用量は、全アルコキシ基のモル数に対して、水素イオンが0.0001~0.01倍モルとなる量とすることが好ましい。また、酸は、そのままで使用されるが、酸水溶液又は水に分散させた状態のものとして使用することが好ましい。この場合、0.1~6Nの濃度のものを使用することが好ましい。この場合、使用した水は、上記水の使用量に含まれるものとする。

[0063] 本発明において、部分加水分解物（A）は、前記混合物を構成する各成分と水とを混合することにより調製されるが、均一な光硬化性ナノインプリント用組成物を製造するためには、加水分解させる各成分を混合した後に水を混合することが好ましい。すなわち、加水分解させるものを最初に混合した後、水を加えて加水分解を実施することが好ましい。

[0064] 部分加水分解物（A）として使用される部分加水分解物の混合物（A-2）（すなわち、一般式（3）で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物及び一般式（2）で示される有機珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物）は、前記一般式（3）で示されるフッ素化有機シラン化合物及び前記一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解することによって調製される。この場合、必要であれば、金属アルコキシドは、これら2成分の混合物に添加され、同時に部分加水分解される。

[0065] 本発明において、部分加水分解物（A）として使用される混合物（A-2）を構成するフッ素化シラン化合物及び（メタ）アクリル基含有珪素化合物につい

て、以下の配合量とすることが好ましい。すなわち、部分加水分解物の混合物（A-2）は、下記に詳述する重合性単量体（B）100質量部に対して、有機珪素化合物10～250質量部及び（メタ）アクリル基含有珪素化合物3～300質量部をそれぞれ加水分解したものであることが好ましい。

[0066] 部分加水分解物（A）として使用される部分加水分解物の混合物（A-3）（すなわち、一般式（1）で示される有機珪素化合物の部分加水分解物、一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び一般式（3）で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物）は、i）前記一般式（3）で示されるフッ素化有機シラン化合物及び前記一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解して、前記一般式（3）で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物及び前記一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含む混合物を調製し、及びii）この部分加水分解物の混合物に、前記一般式（1）で示される有機珪素化合物を混合し、得られた混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解することによって得られたものであることが好ましい。混合物（A-3）が金属アルコキシドの部分加水分解物を含むものである場合、前記工程ii）において、フッ素化有機シラン化合物及び（メタ）アクリル基含有珪素化合物の混合物を部分加水分解して得られた部分加水分解物の混合物に、一般式（1）で示される有機珪素化合物と共に、金属アルコキシドを混合し、得られた混合物を部分加水分解することができる。

[0067] また、部分加水分解物の混合物（A-3）は、一般式（1）で示される有機珪素化合物、一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物、及び一般式（3）で示されるフッ素化有機シラン化合物の混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解することによっても調製される。この場合、必要であれ

ば、金属アルコキシドは、これら3成分の混合物に添加され、同時に部分加水分解される。

[0068] 本発明において、部分加水分解物（A）として使用される混合物（A-3）を構成する有機珪素化合物、（メタ）アクリル基含有珪素化合物、及びフッ素化シラン化合物、について、以下の配合量とすることが好ましい。すなわち、部分加水分解物の混合物（A-3）は、下記に詳述する重合性単量体（B）100質量部に対して、有機珪素化合物10～250質量部、（メタ）アクリル基含有珪素化合物3～300質量部、及びフッ素化シラン化合物0.001～4質量部をそれぞれ加水分解したものであることが好ましい。

[0069] 加水分解は、5～35℃の温度にて実施すればよい。この際、加水分解を容易に進行させるため、希釈溶媒を使用することもできる。希釈溶媒としては、炭素数1～4のアルコールが好ましく、特に、エタノールを使用することが好ましい。希釈溶媒の使用量は、前記混合物100質量部に対して、50～400質量部であることが好ましい。

[0070] 部分加水分解物（A）の使用方法及び物性

上記の方法に従い、部分加水分解物（A）を調製することができる。本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、加水分解時に副生するアルコール及び加水分解に使用した水を含むこともできる。さらには、加水分解を容易に進めるために使用した希釈溶媒を含むこともできる。

[0071] 得られる部分加水分解物（A）は、他成分との混合のし易さ、光硬化性ナノインプリント用組成物の生産性等を考慮すると、25℃における粘度が0.1～50mPa・secであることが好ましい。なお、この粘度の値は、音叉式粘度計：AND VIBRO VISCOMETER SV-1Aにより測定した値であり、副生したアルコール、使用した水、及び希釈のために使用した希釈溶媒を含む状態のものを測定した際の値である。

[0072] また、部分加水分解物は、製造後、直ちに他の成分と混合して光硬化性ナノインプリント用組成物とすることが好ましい。ただし、そうすることができない場合には、製造後、経時変化させないため、0～15℃の温度で保存

しておくことが好ましい。この場合も、部分加水分解物の粘度は、前記範囲を満足していることが好ましい。

[0073] 次に、上記方法で得られた部分加水分解物と共に、本発明に係る光硬化性ナノインプリント用組成物を構成する(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)について説明する。

[0074] (メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B)

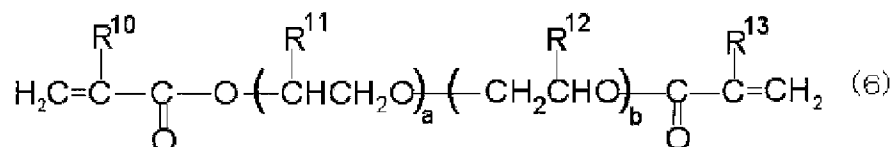
本発明において、(メタ)アクリル基を有する重合性単量体(B) (本明細書において、単に「重合性単量体(B)」ともいう)は、特に制限されるものではなく、光重合に使用される公知の重合性単量体を使用することができる。この重合性単量体(B)は、前記式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物を含まない。好ましい化合物としては、(メタ)アクリル基を有し、分子中に珪素原子を含まない重合性単量体が挙げられる。これら重合性単量体(B)は、1分子中に1つの(メタ)アクリル基を有する単官能重合性単量体であってもよいし、1分子中に2つ以上の(メタ)アクリル基を有する多官能重合性単量体であってもよい。さらには、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。

[0075] 重合性単量体(B)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リル(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-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)アクリレート、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、イソボニル(メタ)アクリレート、アダマンタン(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、等の脂肪族(メタ)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、エトキシ化 α -フェニルフェノール(メタ)アクリレート、等の芳香環を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。

- [0076] 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の中でも、2官能重合性単量体としては、例えば、分子内にアルキレンオキサイド結合を有する重合性単量体が好ましく、具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、一般式(6)

[化12]



(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基であり； a 及び b は、それぞれ、0以上の整数であり、ただし、 $a+b$ の平均値は2～25である)で示されるポリオレフィングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0077] なお、一般式(6)で示されるポリオレフィングリコールジ(メタ)アクリレートは、通常、分子量の異なる分子の混合物で得られる。そのため、 $a+b$ の値は平均値となる。本発明の効果がより発揮されるためには、 $a+b$ の平均値は2～15であることが好ましく、特に、2～10であることが好ましい。

[0078] また、その他の2官能重合性単量体としては、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)アクリレート等の芳香環を有するジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0079] さらに、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリレート基を有する多官能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。

[0080] 本発明において、これら重合性単量体は、使用する用途、形成するパターンの形状に応じて、複数種類のものを組み合わせて使用することができる。

[0081] 中でも、ナノインプリント技術に使用する場合には、基板密着性、エッチング耐性、塗膜均一性、低粘度化等の点から、芳香環を有する(メタ)アクリレートを、一般式(6)で示されるポリオレフィングリコールジ(メタ)アクリレートと組み合わせて使用することが好ましい。さらに、芳香環を有する(メタ)アクリレートは、好ましくは、芳香環を有するモノ(メタ)アクリレート又は芳香環を有するジ(メタ)アクリレート、又はこれらの混合物として使用される。

[0082] 次に、本発明に係る光硬化性ナノインプリント用組成物を構成する光重合開始剤(C)について説明する。

[0083] 光重合開始剤(C)

本発明において、光重合開始剤(C)は特に制限されるものではなく、重合性単量体(B)を光重合できるものであれば、いかなる光重合開始剤も使用できる。

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)ーベンジル]ーフェニル}ー2ーメチループロパンー1ーオン、フェニルグリオキシル酸メチルエステル、2ーメチルー1ー[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルホリノプロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルホリノフェニル)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ーモルホリンー4ーイルーフェニル)ブタンー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(0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(0ーアセチルオキシム)等の0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、カンファーキノン、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-ジエトキシチオキサンソン、2-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(η 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。

[0084] これら光重合開始剤は、1種あるいは2種以上を混合して使用される。

[0085] 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-ジメチルアントラニル酸メチルエステル、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-ジメチルステアリルアミン、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。

[0086] 本発明においては、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、0-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。

[0087] 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（B）100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましい。

[0088] 光硬化性ナノインプリント用組成物におけるその他の添加成分

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の成分を配合することができる。

[0089] 本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物の使用に当たり、前記光硬化性ナノインプリント用組成物を基板上に塗布して使用するが、この場合、光硬化性ナノインプリント用組成物を溶媒で希釈して使用することもできる。また、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を安定化させる目的、又はその他の目的で溶媒を配合することもできる。使用される溶媒としては、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物が溶解する溶媒であれば、何ら制限なく使用でき、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチルエステル、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルラクテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、ブチルアセテート、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、ポリエチレングリコール、水、アルコールを挙げることができる。なお、水、アルコールは、新たに配合することもできるし、部分加水分解物を製造した際に使用した水、副生したアルコールであってもよい。また、加水分解物を製造する際に希釈溶媒として使用した溶媒が、上記溶媒に含まれてもよい。

[0090] 溶媒を使用する場合、使用量は特に制限されず、目的の塗膜の厚みに応じて、適宜選択される。中でも、溶媒及び光硬化性ナノインプリント用組成物

の合計量を100質量%とすると、該溶媒の濃度が10～99質量%となる範囲とすることが好ましい。

[0091] 本発明の光硬化性インプリント用組成物には、その他の公知の添加剤を配合することができる。具体的には、界面活性剤、重合禁止剤、反応性希釈剤等を配合することができる。界面活性剤は塗膜の均一性の点から配合されるものであり、重合禁止剤は、保存中に重合反応が生じないよう安定化させるために配合されるものである。

[0092] 界面活性剤を配合する場合には、重合性単量体（B）100質量部に対して、0.0001～0.1質量部、好ましくは0.0005～0.01質量部の割合で配合される。

[0093] 界面活性剤としては、フッ素含有界面活性剤、シリコーン含有界面活性剤、脂肪族系界面活性剤を使用できる。中でも、光硬化性ナノインプリント用組成物がシリコンウエハ等の基板へ塗布されるものである場合、はじきを生ずることなく、組成物を均一に塗布し易い点から、脂肪族系界面活性剤を使用することがより好ましい。界面活性剤の例としては、デシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の高級アルコール硫酸エステル金属塩類、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪族カルボン酸金属塩類、ラウリルアルコールとエチレンオキサイドとの付加物を硫酸化したラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム等の高級アルキルエーテル硫酸エステル金属塩類、スルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸ジエステル類、高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩類等のアニオン性活性剤；ドデシルアンモニウムクロリド等のアルキルアミン塩類及びトリメチルドデシルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤；ドデシルジメチルアミノオキシド等のアルキルジメチルアミノオキシド類、ドデシルカルボキシベタイン等のアルキルカルボキシベタイン類、ドデシルスルホベタイン等のアルキルスルホベタイン類、ラウラミドプロピルアミノオキシド等のアミドアミノ酸塩等の両性イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエ

ーテル類、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル類、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル類、脂肪酸ポリオキシエチレンラウリルエステル等の脂肪酸ポリオキシエチレンエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類等の非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。界面活性剤は、それぞれ単独で使用するだけでなく、必要に応じて、複数の種類を組み合わせ併用することもできる。

[0094] 重合禁止剤を配合する場合には、重合性単量体（B）100質量部に対して、0.01～1.0質量部、好ましくは、0.1～0.5質量部の割合で配合することができる。

[0095] 重合禁止剤の例としては、公知のものを挙げることができ、例えば、最も代表的なものは、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ハイドロキノン、ブチルヒドロキシトルエン等を挙げることができる。

[0096] 反応性希釈剤としては、N-ビニルピロリドン等の公知のものを挙げることができる。

[0097] 反応性希釈剤の添加量は特に制限されず、金型からのパターンの形成に影響を及ぼさない範囲で適宜選択され、重合性単量体（B）100質量部に対して、通常、1～50質量部の範囲から適宜選択される。その中でも、光硬化性ナノインプリント用組成物の低粘度化、パターンの機械的強度等を勘案すると、5～30質量部であることが好ましい。

[0098] また、他の添加成分として、パイパーブランチポリマーのような球状微粒子を添加することもできる。この場合、直径は1～10nm、分子量10,000～100,000の球状ハイパーブランチポリマーを配合することが好ましい。配合量は、重合性単量体（B）100質量部に対して0.1～10質量部の量であることが好ましい。

[0099] 本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、部分加水分解物（A）、重合性単量体（B）、光重合開始剤（C）、及び必要に応じて配合するその

他の添加成分を混合することによって調製される。これら成分の添加順序は特に制限されるものではない。

[0100] 次に、この光硬化性ナノインプリント用組成物を使用して、基板上にパターンを形成する方法について説明する。

[0101] 光硬化性インプリン用組成物を用いたパターンの形成法

先ず、上記方法に従って調製した光硬化性ナノインプリント用組成物を、基板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。

[0102] 該基板としては、特にその形態、材質は制限されるものではなく、基板、シート、フィルム状のものが使用できる。具体的には、シリコンウエハ、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フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、シクロオレフィン樹脂フィルムのような公知の基板、シート、フィルムを使用することができる。なお、これら基板は、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物よりなる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。

[0103] これら基板上に、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、ロール to ロール法のような公知の方法により、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物を塗布することによって、塗膜を形成すればよい。塗膜の厚みは、特に制限されるものではなく、目的とする用途に応じて適宜決定すればよいが、通常0.1～5 μm であり、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、0.01～0.1 μm の厚みの塗膜の形成にも好適に適用できる。

[0104] 薄く塗布するには、本発明の光硬化性ナノインプリント用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。

[0105] 次に、所望のパターンが形成されている金型のパターン形成面を、前記塗

膜と接触させる。この際、金型は、光照射を介して、塗布された組成物を硬化させることにより硬化膜を形成できるように、透明な材質、例えば、石英、透明な樹脂フィルムで形成されていることが好ましい。本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、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、0.01～1 MPaの圧力でパターンを転写できる。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。

[0106] その後、金型のパターン形成面と塗膜とを接触させた状態のまま、光を照射して、塗膜を硬化させる。照射する光は、波長が500 nm以下で、光の照射時間は、0.1～300秒の範囲から選択される。塗膜の厚み等にもよるが、通常、1～60秒である。

[0107] 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。

[0108] 光硬化後、硬化した塗膜から金型を分離することにより、基板上に硬化した塗膜（硬化膜）によりパターンが形成された積層体が得られる。

[0109] 基板へのパターン形成（硬化膜によりパターンを形成した積層体のエッチング）

本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、形成される硬化膜が優れたエッチング耐性を示す。そのため、該硬化膜より形成されるパターンは、酸素ガス、フッ素系ガス等によるエッチング耐性が非常に良好となり、ナノスケールの凹凸構造を有する基板を製造する際に好適に用いることができる。なお、フッ素系ガスとしては、反応性イオンエッチングに用いられる公知のガスを使用することができる。具体的には、六フッ化硫黄、フルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、テトラフルオロメタンを挙げることができる。

[0110] 金型にてパターンを転写した硬化膜を表面に有する基板に、硬化膜のパタ

ーンに基づくパターンを形成する方法としては、先ず、硬化膜の肉薄部分（残膜）をドライエッチングにより除去し、基板表面を出す。さらに、残膜を除去した部分の基板のドライエッチングを行ったり、金属を蒸着したりする。一方、硬化膜の肉厚部分により覆われた基板はマスクされているためドライエッチングされない。最後に硬化膜の肉厚部分を除去することにより、基板をドライエッチング加工することができる。

[0111] 硬化膜によりパターンを形成した積層体の使用（レプリカ金型として使用）

上記方法によりドライエッチングすることにより基板にパターンを形成できるが、本発明の光硬化性ナノインプリント用組成物は、優れた性能を有するため、その他の用途にも使用できる。例えば、該光硬化性ナノインプリント用組成物よりなる硬化膜は、無機成分の分散状態がよいため、優れた硬度を有する。そのため、基板上に硬化膜よりなるパターンが形成された積層体は、ナノインプリント用のレプリカ金型として使用することもできる。

[0112] このナノインプリント用レプリカ金型として使用する場合には、上記積層体の表面に、フッ素を含有するシランカップリング剤を反応させることが好ましい。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。該硬化膜には、アルコキシ基が残存していると考えられ、化学的に該シランカップリング剤と結合できるものと考えられる。そのため、該シランカップリング剤を反応させて得られる積層体は、より一層、離型性の優れたものとなる。

[0113] 該シランカップリング剤は、離型性を向上できる、フッ素原子を含有するシランカップリング剤であれば、公知のものを使用できる。具体的には、トリハロゲン化有機シラン分子や、トリアルコキシ有機シラン分子のアルキル鎖の水素の一部ないし全部をフッ素に置換したものが挙げられる。

[0114] 該シランカップリング剤と該積層体との反応は、特に制限されるものではないが、加湿条件下で行うことが好ましい。具体的には、相対湿度40～100%の条件下で反応させることが好ましい。上記湿度下でシランカップリング

剤と積層体とを接触させることにより、両者を反応させることができる。反応させる際の温度は、特に制限されるものではないが、40～80℃であることが好ましい。また、接触させる方法は、液状のシランカップリング剤においては、パターンが形成された面の液への浸漬、ディップコート、スピンコート、スプレーコート等、公知の方法にて表面に塗布すればよい。反応させる際の時間は、温度と相対湿度により適宜選択することができる。

[0115] このような方法により該シランカップリング剤と反応させた積層体は、ハイドロフルオロエーテル等のフッ素系溶剤により洗浄した後、乾燥すればよい。得られた積層体は、離型性能の優れたものとなり、ナノインプリント用レプリカ金型として使用できる。

実施例

[0116] 以下、本発明を実施例及び比較例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0117] 下記の実施例では、本発明に係る光硬化性ナノインプリント用組成物を、下記の各種特性に基づいて評価している。

[0118] 濾過性の評価

下記の実施例、比較例で得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を、0.2 μm ϕ 穴径のシリンジフィルター及び10mlシリンジにて、手で10mlを濾過した際、20秒以内に濾過できたものを「○」、1分以内に濾過できたものを「△」、途中で目詰まりして濾過できなかったものを「×」とした。

[0119] 硬化膜の基板密着性の評価

シリコンウエハ（P型、片鏡面、酸化膜なし）上に、光硬化性ナノインプリント用組成物を使用して光硬化膜を作製し、光硬化膜上に、ニチバン（株）製15mm幅セロハンテープ405を指圧にて3往復密着させたのち、セロハンテープを剥離して、下記の基準によって、硬化膜と基板との密着性を評価した。

硬化膜が全く剥がれなかったもの : 5

剥離面積が10%未満のもの : 4

剥離面積が10%以上50%未満のもの : 3

剥離面積が50%以上100%未満のもの : 2

剥離面積が100%（全面剥離）のもの : 1

[0120] 金型との離型性評価

シリコンウエハ（P型、片鏡面、酸化膜なし）上に光硬化性ナノインプリント用組成物をスピコートし、120℃において1分間乾燥して、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜がコーティングされたシリコンウエハを調製した。金型として縦20mm×横20mmの平面形状の石英版を用い、ナノインプリント装置（三明電子産業（株）製、ImpFlex Essential）において、前記シリコンウエハに圧力0.25 MPaをかけ、LED 365 nm光源から光を10秒間照射して、光ナノインプリントを行った。硬化膜から石英板を引き剥がす際の応力（離型力）を測定し、金型との離型性を評価した。

[0121] 転写性の評価

走査型電子顕微鏡（SEM）観察により、光硬化性ナノインプリント用組成物を用いてシリコンウエハ基板（基板）上に形成したパターンの形状転写性を評価した。転写性の評価は、計15本の幅80nmのラインが80nmの間隔で形成されたパターン（以下、80nmライン／スペースともいう）が全て転写できているものを「○」とし、一部にパターン形状の不良が見られるものを「△」とし、全てのパターンが転写できていないものを「×」として評価した。

[0122] エッチング耐性の評価

シリコンウエハ（P型、片鏡面、酸化膜なし）上に、実施例、比較例で作製した光硬化性ナノインプリント用組成物の光硬化膜を作製し、反応性イオンエッチング装置を用いて、以下の条件にて酸素ガス、CHF₃ガスによるドライエッチングを行った。ドライエッチング時間と光硬化膜の塗膜減少量の関係から、ドライエッチング速度（nm／分）を算出した。

ドライエッチング条件：

酸素ガス；ガス流量 50 sccm、RF パワー 100W、制御圧力 5.0 Pa

CHF₃ガス；ガス流量 50 sccm、RF パワー 100W、制御圧力 2.0 Pa

[0123] [実施例 1]

部分加水分解物 (A) の調製

エタノール 13.6 g、(メタ)アクリル基含有珪素化合物としてトリメトキシシリルプロピルアクリレート 3.0 g、及び有機珪素化合物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 を混合し、この混合物に、攪拌混合しながら、エタノール 4.25 g、水 0.85 g、2N-HCl 0.16 g からなるエタノール/水/2N-HCl 混合液を、室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール 1 g 及び水 0.32 g からなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下、1 時間攪拌し、有機珪素化合物及び(メタ)アクリル基含有珪素化合物の混合物の部分加水分解物 (A) を得た。

光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

(メタ)アクリル基を有する重合性単量体 (B) 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、ヒドロキシエチル化 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。

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

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。

上記(メタ)アクリル基を有する重合性単量体 (B) と、光重合開始剤 (C)

）と、重合禁止剤とを均一に混合し、その混合物から4.0 gを分取した。該混合物4.0 gに、上述のように調製した部分加水分解物（A）13.4 gを添加し、室温において15分間攪拌することによって光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合及び粘度を表1に示した。また、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表2に示した。

[0124] FE-TEMによる分散性の確認

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を表面離型処理した石英板の間に挟み、光硬化させて、硬化膜を作製した。得られた硬化膜をエポキシ樹脂で包埋し、ウルトラミクロトームで、断面出しを行った。電界放射型透過電子顕微鏡にて断面のFE-TEM観察を行い、その写真を図1に示した。図1の写真是、得られた硬化膜が均一な構造であることを表しており、これにより、光硬化性ナノインプリント組成物の分散性が確認された。

[0125] 光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布

得られた光硬化性ナノインプリント用組成物を、1-メトキシ-2-プロパノールにて25重量%となるよう希釈した。希釈した光硬化性ナノインプリント用組成物を、シリコンウエハ（P型、片鏡面、酸化膜なし）上に、2000 rpm、30秒間でスピコートし、120℃において1分間乾燥して、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜にてコーティングされたシリコンウエハを得た。この塗膜を、下記のパターン形成と同じ条件（光硬化条件）で硬化させ、得られた硬化膜とシリコンウエハとの密着性を上記条件で評価した。結果を表2に示した。

[0126] パターンの形成（積層体の形成）

80 nmライン／スペースの石英モールド（NTT-ATナノファブリケーション（株）製、80 L RES0）を用い、ナノインプリント装置（三明電子産業（株）製、ImpFlex Essential）において、上記のようにして得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜を有するシリコンウエハに圧力0.5 MPaをかけ、LED 365 nm光源から光を10秒間照射して、光ナノインプリントを行っ

た。用いた石英モールドは、あらかじめフッ素系表面処理（ダイキン工業（株）製、オプツールDSX）で離型処理を施してある。光ナノインプリント後の転写形状をSEMにて観察し、転写性の評価結果を表2に示した。

[0127] ドライエッチング耐性の評価

反応性イオンエッチング装置を用いて、酸素ガス、 CHF_3 ガスによるドライエッチングを行い、エッチング時間と硬化膜の塗膜減少量との関係から、各々のガスのドライエッチング速度を算出した。その結果を表3に示した。

[0128] [実施例2]

部分加水分解物（A）の調製

エタノール13.6g、（メタ）アクリル基含有珪素化合物としてトリメトキシシリルプロピルアクリレート3.0g、有機珪素化合物としてエチルシリケート40（コロコート（株）製）トラエトキシランの平均5量体物）6.8g、及び85質量%ジルコニウムゾトキシド（チトラチルジルコニウムアルコキシド）の1-ブタノール溶液1.7gを混合し、得られた混合物に、攪拌混合しながら、エタノール4.25g、水0.85g及び2N-HCl 0.16gからなるエタノール／水／2N-HCl混合液を、室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール1g及び水0.46gからなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌し、有機珪素化合物、（メタ）アクリル基含有珪素化合物及び金属アルコキシドからなる部分加水分解物（A）を得た。

[0129] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例1で使用したのと同じ種類、同量の（メタ）アクリル基を有する重合性単量体（B）、光重合開始剤（C）、及び重合禁止剤を混合した後、得られた混合物に一部（4.0g）に上述の部分加水分解物（A）14.2gを添加後、室温において15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合及び粘度を表1に示した。また、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表2に示した。

[0130] FE-TEMによる分散性の確認

実施例 1 と同様にして、断面のFE-TEM観察を行った。その写真を図 2 に示した。図 2 の写真は、得られた硬化膜がnmオーダーの小さく均一な構造であることを表しており、これにより、光硬化性ナノインプリント組成物の分散性が確認された。

[0131] 光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布

実施例 1 と同様にして、光硬化性インプリント用組成物の塗膜にてコーティングされたシリコンウエハを得た。得られた硬化膜の密着性を表 2 に示した。

[0132] パターンの形成（積層体の形成）

実施例 1 と同様にして、光ナノインプリントし、SEM観察を行った。表 2 に転写性の評価結果を示した。

[0133] ドライエッチング耐性の評価

実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0134] [実施例 3]

実施例 2 と同様に操作して、ただし、各成分の添加量を表 1 のとおりに変更して、部分加水分解物（A）を得た。次いで、部分加水分解物（A）2.4 g を添加したことを除き、実施例 1 と同様にして光硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。その配合割合及び粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0135] また、実施例 1 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0136] [実施例 4]

実施例 2 と同様の方法にて、部分加水分解物（A）を得た。次いで、部分加水分解物（A）7.1 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様にして光

硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。その配合割合及び粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0137] また、実施例 1 と同様に、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様に、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0138] [実施例 5]

実施例 1 において、水の添加量を表 1 に示したとおりに変更したことを除いて、実施例 1 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。次いで、部分加水分解物 (A) 14.2 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様に、光硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。その配合割合及び粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0139] また、実施例 1 と同様に、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様に、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0140] [実施例 6]

実施例 1 において、水の添加量を表 1 に示したとおりに変更したことを除いて、実施例 1 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。次いで、部分加水分解物 (A) 14.2 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様に、光硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。その配合割合及び粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0141] また、実施例 1 と同様に、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様に、ド

ライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0142] [実施例 7]

実施例 2 において、エチルシリケート 40 の代わりに、テトラエトキシシラン 9.4 g を使用したこと、及び水の添加量を表 1 に示したとおりに変更したことを除いて、実施例 2 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。次いで、部分加水分解物 (A) 15.6 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様にして光硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。その配合割合及び粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0143] また、実施例 1 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0144] [実施例 8]

実施例 2 において、トリメトキシシリルプロピルアクリレートの代わりに、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート 3.2 g を使用したこと、及び水の添加量を表 1 に示したとおりに変更したことを除いて、実施例 2 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。次いで、部分加水分解物 (A) 14.2 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様にして光硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。その配合割合及び粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0145] また、実施例 1 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0146] [実施例 9]

実施例 2 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜がコー

ティングされたシリコンウエハを調製し、ついで、光ナノインプリントを行った。パターンが形成された硬化膜がコートされたシリコンウエハ（積層体）をナノインプリント用レプリカ金型とするため、パターンを中心にして20mm×20mmの大きさにカットした。次いで、離型処理を施すための前処理として、加湿条件下で、パターン表面の加水分解処理を行った。該加水分解処理を次のように実施した。すなわち、カットしたシリコンウエハ（積層体）をオーブンに入れ、併せて、水の入った容器をオーブン内に存在させ、積層体と水とが直接接触しないようにし、オーブンの蓋を閉じ、70℃において1時間加熱した。その後、処理した積層体のパターン面をフッ素系表面処理剤（ダイキン工業（株）製、オブツールDSX）と接触させて離型処理を施し、レプリカ金型を作製した。

[0147] フッ素処理した転写パターン面に、実施例1で調製した、(メタ)アクリル基を有する重合成単量体（B）と、光重合開始剤（C）と、重合禁止剤とからなる混合物を滴下し、石英板で挟んだ後、ナノインプリント装置（エンジニアリング・システム（株）製EUN-4200）において、圧力0.3MPaをかけ、LED 375 nm光源で石英板側から光を60秒間照射し、光ナノインプリントを行った。石英板を剥離後、得られたパターン面のSEM観察を行い、使用したモールドと同じパターンが転写できていることを確認した。

[0148] [比較例1]

実施例1で調製した、(メタ)アクリル基を有する重合成単量体（B）と、光重合開始剤（C）と、重合禁止剤とからなる混合物2.0gに、表面処理オルガノシリカゾル（日産化学工業（株）MEK-AC-2101、平均粒子径10～15nm、固形分30質量%）1.98gを添加した後、室温で15分間攪拌、混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物とした。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表1に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表2に示した。

[0149] 実施例1と同様にして、断面のFE-TEM観察を行った。その写真を図3に示

した。数 10 nm の円形構造が見られた。また、実施例 1 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 3 に示した。

[0150] [比較例 2]

比較例 1 で使用したものと同一種類、同量の(メタ)アクリル基を有する重合単量体 (B)、光重合開始剤 (C)、及び重合禁止剤を混合した後、同じ量の混合物 (2.0 g) に、表面処理オルガノシリカゾル (日産化学工業 (株) MEK-AC-2101、平均粒子径 10 ~ 15 nm、固形分 30 質量%) 1.98 g と、表面処理有機分散ジルコニアゾル (日産化学工業 (株) OZ-S30K-AC、粒子径 9 nm、固形分 20.5 質量%) 0.29 g とを添加した後、室温で 15 分間攪拌し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

[0151] 実施例 1 と同様にして、断面の FE-TEM 観察を行った。その写真を図 4 に示した。数 10 nm の円形構造が見られた。また、実施例 1 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。

[0152] [比較例 3]

実施例 1 において、水の添加量を表 1 に示したとおり、0.5 倍モルから 1.0 倍モルに変更したことを除いて、実施例 1 と同様の操作を行い、加水分解物を得た。次いで、加水分解物 14.2 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様にして光硬化性ナノインプリント用組成物を調製した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し

、結果を表2に示した。

[0153] また、実施例1と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表2に示した。塗膜が固いためか、パターンの転写が完全に来ていなかった。

[0154] [比較例4]

実施例1において、部分加水分解物(A)を使用しなかったことを除いて、同様の操作を行い、光硬化性ナノインプリント用組成物を調製した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表1に示した。また、実施例1と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表2に示した。実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表3に示した。

[0155] [比較例5]

実施例1と同様の操作を行い、ただし、(メタ)アクリル基含有珪素化合物を配合することなく、有機珪素化合物のみから部分加水分解物を調製した。次いで、部分加水分解物10.0gを添加したことを除いて、実施例1と同様にして光硬化性ナノインプリント用組成物を調製した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表1に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表2に示した。

実施例1と同様にして、断面のFE-TEM観察を行った。その写真を図5に示した。数10nmの円形構造が見られた。また、実施例1と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表2に示した。塗膜が固いためか、パターンの転写が完全に来ていなかった。

[比較例6]

エタノール13.6g、2-ヒドロキシエチルアクリレート(共栄社化学(株

）製、ライトエステルH0A） 3.0 g、テトラエトキシシラン 9.4 g を混合し、次いで、この混合物に、エタノール 4.25g、水 0.87 g、及び 2N-HCl 0.16 g からなるエタノール／水／2N-HCl 混合液を、室温下、徐々に滴下、撹拌した。さらに、エタノール 1 g 及び水 0.61 g からなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温において、1 時間撹拌し、部分加水分解物を得た。次いで、この部分加水分解物 12.9 g を添加したことを除いて、実施例 1 と同様にして光硬化性ナノインプリント用組成物を製造した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 1 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 2 に示した。

また、実施例 1 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示した。

[0156]

[表1]

	加水分解物 (A)					重合性 単量体 質量部	光重合 開始剤 質量部*	粘度 (mPa・sec)
	有機珪素 (シリル) 基含有珪 素化合物 質量部*	金属 元素 質量部*	2N-HCl 使用した 水の量 質量部	重合性 単量体 質量部	粘度 (mPa・sec)			
実施例 1	79.0	34.9	—	1.9	0.5	100	4	5
実施例 2	78.9	34.8	16.8	1.9	0.5	100	4	5
実施例 3	124	172	26.3	2.3	0.5	100	4	7
実施例 4	39.4	17.4	8.4	0.9	0.5	100	4	3
実施例 5	79.0	34.9	—	1.9	0.8	100	4	7
実施例 6	79.0	34.9	—	1.9	0.3	100	4	5
実施例 7	109	34.6	16.7	1.8	0.5	100	4	4
実施例 8	78.4	36.9	16.7	1.8	0.5	100	4	5
比較例 1	—	—	—	—	—	100	4	5
比較例 2	—	—	—	—	—	100	4	5
比較例 3	80.2	35.4	—	1.9	1.0	100	4	6
比較例 4	—	—	—	—	—	100	4	108
比較例 5	68.9	—	—	1.6	0.5	100	4	6
比較例 6	95.8	30.6***	—	1.6	0.5	100	4	6

* 重合性単量体 100 質量部に対する各成分の配合量 (質量部)
** 全アルコキシ基のモル数に対する水の使用モル数 (倍モル)
*** 2N-HCl 由来の水も含む

*** 2-ヒドロキシエチルアクリレートを使用した比較例である。

[表2]

	濾過性評価	密着性評価	転写性評価
実施例 1	○	5	○
実施例 2	○	5	○
実施例 3	○	5	○
実施例 4	○	4	○
実施例 5	○	5	○
実施例 6	○	4	○
実施例 7	△	5	○
実施例 8	○	5	○
比較例 1	×	1	○
比較例 2	×	1	○
比較例 3	○	5	×
比較例 4	○	1	○
比較例 5	○	3	×
比較例 6	△	5	×

[0158] [表3]

	ドライエッチング速度 (nm/min)	
	酸素ガス	CHF ₃ ガス
実施例 1	2	1 9
実施例 2	1	1 4
実施例 3	1	1 9
実施例 4	1	1 4
実施例 5	2	2 0
実施例 6	2	1 9
実施例 7	1	1 4
実施例 8	1	1 4
比較例 4	1 9 3	1 6

[0159] [実施例 10]

部分加水分解物 (A) の調製

フッ素化シラン化合物として(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分10%となるようにエタノールで希釈して得られた溶液0.28g、(メタ)アクリル基含有珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート3.0g、エタノール13.6gを混合し、この混合物に、攪拌しながら、エタノール1.63g、水0.31g及び2N-HCl 0.06gからなるエタノール/水/2N-HCl混合液を徐々に滴下し、室温において1時間攪拌し、フッ素化シラン化合物及び(メタ)アクリル基含有珪素化合物からなる混合物の部分加水分解物を得た。得られた部分加水分解物に、有機珪素化合物として、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）6.8gを混合し、この混合物に、攪拌混合しながら、エタノール2.62g、水0.60g及び2N-HCl 0.10gからなるエタノール/水/2N-HCl混合液を、室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール1.00g及び水0.28gからなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌し、有機珪素化合物の部分加水分解物をさらに含んだ部分加水分解物を得た。

[0160] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例1で用いた重合性単量体（B）、光重合開始剤（C）及び重合禁止剤を均一に混合し、その混合物を2.0g分取した。該混合物2.0gに、上述の部分加水分解物（A）5.6gを添加し、室温で15分間攪拌することにより、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。その配合割合及び粘度を表4に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表5に示した。

[0161] また、実施例1と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性の評価及び離型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0162] [実施例11]

部分加水分解物（A）の調製

フッ素化シラン化合物として(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分10%となるようエタノールで希釈して得られた溶液0.28g、(メタ)アクリル基含有珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート3.0g、エタノール13.6gを攪拌混合し、この混合物に、エタノール1.63g、水0.31g、及び2N-HCl 0.06gのエタノール/水/2N-HCl混合液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌し、フッ素化シラン化合物及び(メタ)アクリル基含有珪素化合物の混合物からなる部分加水分解物を得た。得られた部分加水分解物に、有機珪素化合物として、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)6.8g、及び金属アルコキシドとして85質量%ジルコニウムブトキシド(テトラブチルジルコニウムアルコキシド)の1-ブタノール溶液1.70gを混合し、この混合物に、攪拌混合しながら、エタノール2.62g、水0.66g、及び2N-HCl 0.10gからなるエタノール/水/2N-HCl混合液を、室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール1.00g及び水0.37gからなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌し、有機珪素化合物の部分加水分解物及び金属アルコキシドの部分加水分解物をさらに含んだ部分加水分解物(A)を得た。

[0163] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例10で使用した、重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)及び重合禁止剤からなる均一な混合物2.0gに、上記部分加水分解物(A)7.0gを添加した後、室温で15分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表4に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表5に示した。

また、実施例10と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0164] [実施例 1 2]

部分加水分解物 (A) の調製

実施例 1 1 において、各成分の添加量を表 4 のとおりに変更したことを除いて、実施例 1 1 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。

[0165] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例 1 0 で使用した、重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C) 及び重合禁止剤からなる均一な混合物 2.0 g に、上記部分加水分解物 (A) 1.2 g を添加した後、室温で 15 分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 4 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 5 に示した。

[0166] また、実施例 1 0 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表 5 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 6 に示した。

[0167] [実施例 1 3]

部分加水分解物 (A) の調製

実施例 1 1 において、各成分の添加量を表 4 のとおりに変更したことを除いて、実施例 1 1 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。

[0168] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例 1 0 で使用した、重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C) 及び重合禁止剤からなる均一な混合物 2.0 g に、上記部分加水分解物 (A) 3.6 g を添加した後、室温で 15 分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 4 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 5 に示した。

[0169] また、実施例 1 0 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離

型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0170] [実施例14]

部分加水分解物(A)の調製

実施例11において、フッ素化シラン化合物として、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランの代わりに、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)ートリエトキシシランを使用し、該フッ素化シラン化合物を固形分10%となるようにエタノールで希釈して得られた溶液0.66gを使用したこと、及び水の添加量を表4に示したとおりに変更したことを除いて、実施例11と同様の操作を行い、部分加水分解物(A)を得た。

[0171] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例10で使用した、重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)及び重合禁止剤からなる均一な混合物2.0gに、上記部分加水分解物(A)7.0gを添加した後、室温で15分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表4に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表5に示した。

また、実施例10と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0172] [実施例15]

部分加水分解物(A)の調製

実施例11において、フッ素化シラン化合物として、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランの代わりに、(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルジメトキシシランを使用し、該フッ素化シラン化合物を固形分10%となるようにエタノールで希釈して得られた溶液0.26gを使用したこ

とを除いて、実施例 11 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。

[0173] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例 10 で使用した、重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C) 及び重合禁止剤からなる均一な混合物 2.0 g に、上記部分加水分解物 (A) 7.0 g を添加した後、室温で 15 分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 4 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 5 に示した。

[0174] また、実施例 10 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表 5 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 6 に示した。

[0175] [実施例 16]

部分加水分解物 (A) の調製

実施例 11 において、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分 10% となるようにエタノールで希釈して得られた溶液 1.50 g を使用したことを除いて、実施例 11 と同様の操作を行い、部分加水分解物 (A) を得た。

[0176] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例 10 で使用した、重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C) 及び重合禁止剤からなる均一な混合物 2.0 g に、上記部分加水分解物 (A) 7.1 g を添加した後、室温で 15 分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表 4 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 5 に示した。

[0177] また、実施例 10 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離

型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様に、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0178] [実施例17]

部分加水分解物(A)の調製

実施例11において、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分10%となるようにエタノールで希釈して得られた溶液0.028gを使用したことを除いて、実施例11と同様の操作を行い、部分加水分解物(A)を得た。

[0179] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例10で使用した、重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)及び重合禁止剤からなる均一な混合物2.0gに、上記部分加水分解物(A)7.0gを添加した後、室温で15分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表4に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表5に示した。

また、実施例10と同様に、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様に、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0180] [実施例18]

部分加水分解物(A)の調製

フッ素化シラン化合物として(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランを固形分10%となるようエタノールで希釈して得られた溶液0.28g、(メタ)アクリル基含有珪素化合物としてトリメトキシシリルプロピルアクリレート3.0g、有機珪素化合物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)6.8g、金属アルコキシドとして85質量%ジルコニウムブトキシド(テトラブチルジルコニウムアルコキシド)の1-ブタノール溶液1.70g、及びエタノール13.6gを混合し、こ

の混合物に、攪拌しながら、エタノール4.25 g、水0.97 g、及び2N-HCl 0.16 g からなるエタノール／水／2N-HCl混合液を徐々に滴下した。さらに、エタノール1.00 g 及び水0.37 g からなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌し、フッ素化シラン化合物、(メタ)アクリル基含有珪素化合物、有機珪素化合物、及び金属アルコキシドの部分加水分解物を含んだ部分加水分解物(A)を得た。

[0181] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例10で使用した、重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)及び重合禁止剤からなる均一な混合物2.0 gに、上記部分加水分解物(A) 7.0 gを添加した後、室温で15分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表4に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表5に示した。

[0182] また、実施例10と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0183] [実施例19]

部分加水分解物(A)の調製

実施例11において、トリメトキシシリルプロピルアクリレート3.0 gの代わりに、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート3.2 gを使用したこと、及び水の添加量を表4に示したとおりに変更したことを除いて、実施例11と同様の操作を行い、部分加水分解物(A)を得た。

[0184] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例10で使用した、重合性単量体(B)、光重合開始剤(C)及び重合禁止剤からなる均一な混合物2.0 gに、上記部分加水分解物(A-3) 7.1 gを添加した後、室温で15分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント

用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合、粘度を表4に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表5に示した。

[0185] また、実施例10と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターン形成を行い、得られた硬化膜について密着性、転写性及び離型性の評価を行った。得られた結果を表5に示した。さらに、実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[0186] [実施例20]

実施例1に記載の操作法に従い、実施例11に記載の光硬化性ナノインプリント用組成物の塗膜がコーティングされたシリコンウエハを調製し、ついで、光ナノインプリントを行った。パターンが形成された硬化膜がコートされたシリコンウエハ（積層体）をナノインプリント用レプリカ金型とするため、パターンを中心にして20mm×20mmの大きさにカットした。次いで、離型処理を施すための前処理として、加湿条件下で、パターン表面の加水分解処理を行った。該加水分解処理を次のように実施した。すなわち、カットしたシリコンウエハ（積層体）をオープンに入れ、併せて、水の入った容器をオープンに存在させ、積層体と水とが直接接触しないようにし、オープンの蓋を閉じ、70℃において1時間加熱した。その後、処理した積層体のパターン面をフッ素系表面処理剤（ダイキン工業（株）製、オプツールDSX）と接触させて離型処理を施し、レプリカ金型を作製した。

[0187] フッ素処理した転写パターン面に、実施例10で調製した、（メタ）アクリル基を有する重合成単量体（B）と、光重合開始剤（C）と、重合禁止剤とからなる混合物を滴下し、石英板で挟んだ後、ナノインプリント装置（エンジニアリング・システム（株）製EUN-4200）において、圧力0.3MPaをかけ、LED 375 nm光源で石英板側から光を60秒間照射し、光ナノインプリントを行った。石英板を剥離後、得られたパターン面のSEM観察を行い、使用したモールドと同じパターンが転写できていることを確認した。

[0188] [比較例7]

この比較例は、本発明に係る部分加水分解物（A）におけるフッ素化シラン化合物の存在が、得られる光硬化性ナノインプリント用組成物の離型性を改善することを示すことを目的とするものである。

部分加水分解物（A）の製造

エタノール13.6 g、（メタ）アクリル基含有珪素化合物としてトリメトキシシリルトリメチレンアクリレート3.0 g、有機珪素化合物としてエチルシロケート40（コルコール（株）製テトラエトキシシランの平均5量体物）6.8 g、金属アルコキシドとして85質量%ジルコニウムブトキシド（テトラブチルジルコニウムアルコキシド）の1-ブタノール溶液1.7 gを混合し、この混合物に、攪拌混合しながら、エタノール4.25 g、水0.85 g及び2 N-HCl 0.16 gからなるエタノール／水／2 N-HCl混合液を、室温下、徐々に滴下した。さらに、エタノール1 g及び水0.46 gからなるエタノール水溶液を徐々に滴下し、室温下、1時間攪拌し、（メタ）アクリル基含有珪素化合物、有機珪素化合物及び金属アルコキシドの部分加水分解物（A）を得た。この部分加水分解物は、本発明に係る部分加水分解物の混合物（A-1）に相当するものである。

[0189] 光硬化性ナノインプリント用組成物の製造

実施例10で使用したものと同一種類、同量の（B）、（C）、及び重合禁止剤とを混合した後、同じ量の混合物（2.0 g）に前記部分加水分解物（A）7.0 gを添加後、室温で15分間攪拌混合し、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合と粘度を表4に示した。

[0190] また、実施例10と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布・パターンの形成を行い、表5に硬化膜の密着性、離型性、転写性の評価結果を示した。実施例1と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表6に示した。

[比較例8]

部分加水分解物の調製

実施例 11 において、(メタ)アクリル基含有珪素化合物を配合しなかったことを除いて、実施例 11 と同様の操作を行い、部分加水分解物を得た。

[0191] 光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例 10 で使用した、重合性単量体 (B)、光重合開始剤 (C) 及び重合禁止剤からなる均一な混合物 2.0 g に、上記部分加水分解物 5.0 g を添加した後、室温で 15 分間攪拌混合して、光硬化性ナノインプリント用組成物を得た。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合、粘度を表 4 に示した。併せて、得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 5 に示した。

[0192] また、実施例 10 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、離型性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 5 に示した。塗膜が固いためかパターンの転写が完全に出来ていなかった。

[0193] [比較例 9]

光硬化性ナノインプリント用組成物の調製

実施例 10 において、部分加水分解物を使用しなかったことを除いて、同様の操作を行い、光硬化性ナノインプリント用組成物を調製した。この光硬化性ナノインプリント用組成物の配合割合、粘度を表 4 に示した。得られた光硬化性ナノインプリント用組成物の濾過性について上述のとおり評価し、結果を表 5 に示した。

[0194] また、実施例 10 と同様にして、光硬化性ナノインプリント用組成物の塗布、パターンの形成を行い、得られた硬化膜について密着性、離型性、転写性の評価を行った。得られた結果を表 5 に示した。さらに、実施例 1 と同様にして、ドライエッチング速度を算出した。その結果を表 6 に示した。

[0195]

[表4]

	加水分解物 (A)						重合性 単量体 (B) 質量部	光重合 開始剤 (C) 質量部*	粘度 (mPa· sec)
	フッ素化シリ 化合物	(メタ)アクリ ル基含有珪 素化合物	有機珪素 化合物	金属 アルコキシ*	2N-HCl	使用した 水の量			
	質量部*	質量部*	質量部*	質量部*	質量部*	モル比**			
実施例 10	0.3	28.9	65.4	—	1.5	0.5	100	4	5
実施例 11	0.3	34.0	77.0	16.4	1.8	0.5	100	4	5
実施例 12	1.0	172	124	26.3	2.3	0.5	100	4	3
実施例 13	0.2	17.5	39.6	8.4	0.9	0.5	100	4	8
実施例 14	0.8	34.2	77.6	16.5	1.8	0.3	100	4	5
実施例 15	0.3	34.0	77.1	16.4	1.8	0.5	100	4	5
実施例 16	1.7	33.2	75.2	16.0	1.8	0.5	100	4	4
実施例 17	0.03	34.3	77.6	16.5	1.8	0.5	100	4	5
実施例 18	0.3	34.0	77.0	16.4	1.8	0.5	100	4	5
実施例 19	0.3	35.7	75.8	16.1	1.8	0.8	100	4	5
比較例 7	—	34.3	77.7	16.5	1.8	0.5	100	4	5
比較例 8	0.3	—	61.4	13.1	1.4	0.5	100	4	6
比較例 9	—	—	—	—	—	—	100	4	108

* 重合性単量体 100質量部に対する各成分の配合量 (質量部)

** 全アルコキシ基のモル数に対する水の使用モル数 (倍モル)

2N-HCl 由来の水も含む

[0196]

[表5]

	濾過性評価	密着性評価	離型性評価 (N)	転写性評価
実施例 10	○	5	< 1	○
実施例 11	○	5	< 1	○
実施例 12	○	5	1	○
実施例 13	○	5	2	○
実施例 14	○	5	< 1	○
実施例 15	○	5	1	○
実施例 16	○	4	< 1	○
実施例 17	○	5	1	○
実施例 18	△	5	3	○
実施例 19	○	5	1	○
比較例 7	○	5	6	○
比較例 8	×	3	7	×
比較例 9	○	1	10	○

[0197] [表6]

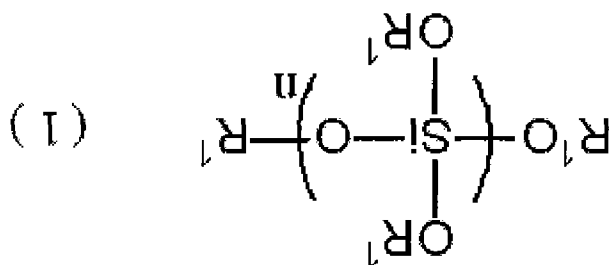
	ドライエッチング速度 (nm/min)	
	酸素ガス	CHF ₃ ガス
実施例 10	2	19
実施例 11	1	14
実施例 12	1	12
実施例 13	5	17
実施例 14	1	14
実施例 15	1	14
実施例 16	1	14
実施例 17	1	14
実施例 18	1	17
実施例 19	1	14
比較例 7	1	14
比較例 9	193	16

[請求項1]

光硬化性ナノインプリント用組成物であって、

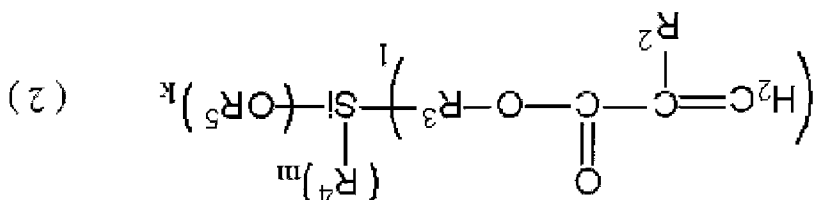
(A) 一般式 (1)

[化1]

(式中、R¹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)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物及び一般式 (2)

[化2]

(式中、R²は水素原子又はメチル基であり；R³は、炭素数1～10

のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基又は炭素数3

～10のポリメチレン基であり；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

基であり；R⁵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；1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、ただし、1+m+kは4であり；

R²、R³、R⁴及びR⁵が、それぞれ、複数存在する場合には、複数のR²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ、同種又は異種の基であってよい

(2)で示される(メタ)フクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含

んでなる混合物 (A-1)、一般式 (3)

$$(3) \quad (R_6O)^{4-a-b} - S(R_7)_a(R_8)_b$$

炭素数 3～10 のシクロアルキル基であり； R^7 は、炭素数 1～100 の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、複数の R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、同種又は異種の基であつてよい）で示されるフッ素化有機シリシ化合物の部分加水分解物及び前記一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び前記一般式（1）で示される有機珪素化合物の部分加水分解物、前記一般式（2）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び前記一般式（3）で示されるフッ素化有機シリシ化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物（A-3）からなる群から選ばれた部分加水分解物、

を含有する光硬化性ナノインプリント用組成物。

一般式(1)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物及び一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-1)が、前記一般式(1)で示される有機珪素化合物及び前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解する

ことによって得られたものである、請求項1記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

[請求項3] 一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物及び一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-2)が、前記一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物及び前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解することによって得られたものである、請求項1記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

[請求項4] 一般式(1)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物、一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-3)が、前記一般式(1)で示される有機珪素化合物、前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物、及び前記一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解することによって得られたものである、請求項1記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

[請求項5] 一般式(1)で示される有機珪素化合物の部分加水分解物、一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物、及び一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物の部分加水分解物を含んでなる混合物(A-3)が、前記一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化合物及び前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル基含有珪素化合物を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、0.1倍モル以上1.0倍モル未満の量の水で加水分解して、前記一般式(3)で示されるフッ素化有機シラン化

化合物の部分加水分解物及び前記一般式（２）で示される（メタ）アクリル基含有珪素化合物の部分加水分解物を含む混合物を調製し、この部分加水分解物の混合物に、前記一般式（１）で示される有機珪素化合物を混合し、得られた混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、０．１倍モル以上１．０倍モル未満の量の水で加水分解することによって得られたものである、請求項１記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

[請求項６] 部分加水分解物（Ａ）が、さらに、一般式（５）
[化４]



（式中、Ｍは、ジルコニウム又はチタニウムであり、 R^9 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部分加水分解物を含むことを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

[請求項７] （メタ）アクリル基を有する重合性単量体（Ｂ）１００質量部に対して、有機珪素化合物１０～２５０質量部及び（メタ）アクリル基含有珪素化合物３～３００質量部を含む混合物を、該混合物における全アルコキシ基のモル数に対して、０．１倍モル以上１．０倍モル未満の量の水で加水分解した部分加水分解物の混合物（Ａ-１）、並びに光重合開始剤（Ｃ）１～１０質量部を含むことを特徴とする、請求項１記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

[請求項８] （メタ）アクリル基を有する重合性単量体（Ｂ）１００質量部に対して、フッ素化有機シラン化合物０．００１～４質量部及び（メタ）アクリル基含有珪素化合物３～３００質量部をそれぞれ加水分解した部分加水分解物の混合物（Ａ-２）、並びに光重合開始剤（Ｃ）１～１０質量部を含むことを特徴とする、請求項１記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。

- [請求項9] (メタ)アクリル基を有する重合性単量体 (B) 100質量部に対して、フッ素化有機シラン化合物0.001～4 質量部、有機珪素化合物10～250質量部及び(メタ)アクリル基含有珪素化合物3～300質量部をそれぞれ加水分解した部分加水分解物の混合物 (A-3)、並びに光重合開始剤 (C) 1～10 質量部を含むことを特徴とする、請求項1記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。
- [請求項10] 部分加水分解物 (A) が、有機珪素化合物、(メタ)アクリル基含有珪素化合物及びフッ素化シラン化合物から選ばれる加水分解可能な化合物の2種以上の合計100質量部に対して、金属アルコキシドを0.2～100質量部含むことを特徴とする請求項6記載の光硬化性ナノインプリント用組成物。
- [請求項11] ナノインプリントにより基板上にパターンを形成する方法であって、
請求項1～10のいずれかに記載の光硬化性ナノインプリント用組成物を基板上に塗布し、該組成物からなる塗膜を形成する工程、
パターンが形成された金型のパターン形成面と前記塗膜とを接触させ、その状態で光を照射して塗膜を硬化させる工程、及び
前記金型を、硬化した塗膜から分離して、前記金型のパターン形成面に形成されているパターンに対応するパターンを基板上に形成する工程
を含むことを特徴とするパターンの形成法。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか記載の光硬化性ナノインプリント用組成物の硬化体を有するナノインプリント用レプリカ金型。