(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月8日(08.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/203386 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 220/10* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
*C08F 2/50* (2006.01) *B29C 59/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/012595

(22) 国際出願日： 2020年3月23日(23.03.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-068208 2019年3月29日(29.03.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 後藤 雄一郎(**GOTO Yuichiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 下重 直也(**SHIMOJU Naoya**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 渋谷 明規(**SHIBUYA Akinori**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 袴田 旺弘(**HAKAMATA Akihiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKs & Co.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** COMPOSITION FOR PATTERN FORMATION, KIT, CURED FILM, MULTILAYER BODY, PATTERN FORMING METHOD AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称： パターン形成用組成物、キット、硬化膜、積層体、パターンの製造方法、および半導体素子の製造方法

(57) **Abstract:** A composition for pattern formation, which contains a polymerizable compound, a photopolymerization initiator and a sensitizer that contains two or more atoms of at least one element selected from the group consisting of nitrogen atoms and sulfur atoms, wherein the length of a specific atomic chain from one atom to another atom among the two or more atoms is 2 or 3 in terms of the number of atoms; a kit which applies this composition for pattern formation; a cured film; a multilayer body; a pattern forming method; and a method for producing a semiconductor element.

(57) 要約：重合性化合物と、光重合開始剤と、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも１種の原子を２以上含む増感剤とを含有し、上記２以上の原子のうち、１つの原子から他の１つの原子までの特定原子鎖の長さが、原子数で２または３であるパターン形成用組成物、上記パターン形成用組成物を応用したキット、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法。

WO 2020/203386 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# パターン形成用組成物、キット、硬化膜、積層体、パターンの製造方法、および半導体素子の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、インプリント法で使用されるパターン形成用組成物に関する。さらに、本発明は、この組成物を応用したキット、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] インプリント法とは、パターンが形成された金型（一般的にモールドまたはスタンパとも呼ばれる。）を押し当てることにより、可塑性材料に微細パターンを転写する技術である。インプリント法を用いることで簡易に精密な微細パターンの作製が可能なことから、近年さまざまな分野での応用が期待されている。特に、ナノオーダーレベルの微細パターンを形成するナノインプリント技術が注目されている。

[0003] インプリント法は、その転写方法から熱インプリント法および光インプリント法に大別される。熱インプリント法では、ガラス転移温度（以下、「Ｔｇ」ということがある。）以上に加熱した熱可塑性樹脂にモールドを押し当て、冷却後にモールドを離型することにより微細パターンを形成する。この方法では、多様な材料を選択できること等の利点があるが、プレス時に高圧を要すること、および、パターンサイズが微細になるほど、熱収縮等により寸法精度が低下しやすいこと等の問題点もある。一方、光インプリント法では、光硬化性のパターン形成用組成物にモールドを押し当てた状態で光硬化させた後、モールドを離型する。この方法では、高圧付加や高温加熱の必要はなく、硬化前後で寸法変動が小さいため、微細なパターンを精度よく形成できるという利点がある。

[0004] 光インプリント法では、基板上にパターン形成用組成物を塗布後、石英等

の光透過性素材で作製されたモールドを押し当てる（特許文献１）。モールドを押し当てた状態で光照射によりそのパターン形成用組成物を硬化し、その後モールドを離型することで、目的のパターンが転写された硬化物が作製される。

[0005] パターン形成用組成物を硬化させるための照射光としては、通常、紫外線が使用され、その紫外線を放射する光源ランプとしては、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプおよび紫外線ＬＥＤ（light emitting diode）などが使用される。

[0006] また、光に対する反応性を確保するため、光重合開始剤がパターン形成用組成物に添加されることがある（特許文献１～３）。光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤などが使用されるが、スループット（生産性）の観点からは、反応性が高くより短時間で硬化反応が進行するラジカル重合開始剤が選ばれる傾向にある。さらに、より反応を促進させるため、増感剤の添加なども検討されている（特許文献４～６）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特表２００７－５２３２４９号公報

特許文献2：特開２０１５－０７０１４５号公報

特許文献3：国際公開第２０１６／１５２５９７号

特許文献4：特開２００８－２３８４１７号公報

特許文献5：特開２０１５－１７９８０７号公報

特許文献6：特開２０１７－０８５１４８号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献４～６に記載のパターン形成用組成物を使用したインプリント法では、架橋構造を形成する重合反応が露光工程において

充分に進行せず、パターン強度の不足によりパターンの倒れ欠陥が発生する場合があることが分かった。例えば、スループットを意識した短時間の露光を実施するような場合に、そのような問題が生じやすい。このようなパターンの倒れ欠陥の問題は、高解像度向けの微細パターンの転写を困難にする傾向があり、特に、２０ｎｍ以下の超微細パターンを転写するようなインプリント法においては顕著に現れる。

[0009] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、パターンの倒れ欠陥が抑制されたインプリント法を実施できるパターン形成用組成物の提供を目的とする。また、本発明は、上記パターン形成用組成物を応用したキット、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0010] 上記課題は、パターン形成用組成物において、優れた増感作用を発揮する増感剤を使用することにより、解決できた。具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは＜２＞以降の手段により、上記課題は解決された。

＜１＞

重合性化合物と、光重合開始剤と、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも１種の原子を２以上含む増感剤とを含有し、

上記２以上の原子のうち、１つの原子から他の１つの原子までの特定原子鎖の長さが、原子数で２または３である、インプリント用のパターン形成用組成物。

＜２＞

特定原子鎖が環構造に含まれる、

＜１＞に記載のパターン形成用組成物。

＜３＞

特定原子鎖の長さが原子数で３である、

＜１＞または＜２＞に記載のパターン形成用組成物。

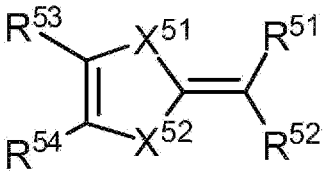
＜４＞

増感剤として、下記式（ＰＳ－１）で表される化合物を含む、

＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物；

式（ＰＳ－１）：

[化1]



式（ＰＳ－１）において、

$X^{51}$および$X^{52}$は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ$^{55}$－を表し、Ｒ$^{55}$は、水素原子または１価の置換基を表し、

Ｒ$^{51}$～Ｒ$^{54}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{51}$およびＲ$^{52}$は互いに結合して環を形成してもよく、Ｒ$^{53}$およびＲ$^{54}$は互いに結合して環を形成してもよい。

＜５＞

Ｒ$^{51}$～Ｒ$^{54}$の少なくとも１つが、自身が結合する炭素原子に隣接するπ共役系連結基を有する、

＜４＞に記載のパターン形成用組成物。

＜６＞

Ｒ$^{51}$～Ｒ$^{54}$の少なくとも３つが、各自が結合する炭素原子に隣接するπ共役系連結基を有する、

＜５＞に記載のパターン形成用組成物。

＜７＞

π共役系連結基が、－ＣＲ$^{60}$＝ＣＲ$^{61}$－、－ＣＲ$^{62}$＝Ｎ－、－ＮＲ$^{63}$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－からなる群から選択される１つまたは２以上の組み合わせからなる連結基である、

＜５＞または＜６＞に記載のパターン形成用組成物；

Ｒ$^{60}$～Ｒ$^{63}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{6}$

[0]および$R^{61}$は、互いに結合して環を形成してもよい。

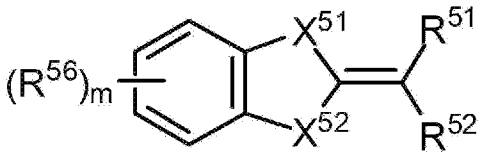
＜８＞

増感剤として、下記式（ＰＳ－２）で表される化合物を含む、

＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物；

式（ＰＳ－２）：

[化2]



式（ＰＳ－２）において、

$X^{51}$および$X^{52}$は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ$^{55}$－を表し、$R^{55}$は、水素原子または１価の置換基を表し、

$R^{51}$および$R^{52}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよく、

$R^{56}$は、１価の置換基を表し、

ｍは、０～４の整数を表す。

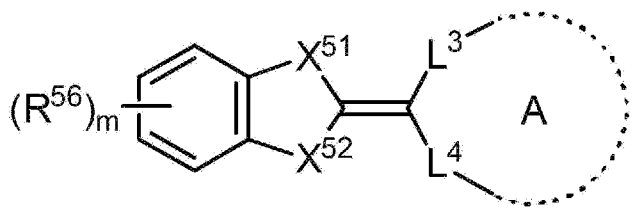
＜９＞

増感剤として、下記式（ＰＳ－３）で表される化合物を含む、

＜８＞に記載のパターン形成用組成物；

式（ＰＳ－３）：

[化3]



式（ＰＳ－３）において、

$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍは、それぞれ式（ＰＳ－２）中の$X^{51}$、$X^{52}$、

$R^{56}$および$m$と同義であり、

$L^3$および$L^4$は、それぞれ独立して２価の連結基であり、$L^3$および$L^4$の少なくとも一方はπ共役系連結基であり、

Ａは、$L^3$および$L^4$を含む環構造を表す。

＜１０＞

環構造Ａの全体が、環構造Ａが結合する炭素原子の２つの結合手を連結するπ共役系連結基である、

＜９＞に記載のパターン形成用組成物。

＜１１＞

環構造Ａ中のπ共役系連結基が、－$CR^{60}$＝$CR^{61}$－、－$CR^{62}$＝Ｎ－、－$NR^{63}$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－からなる群から選択される１つまたは２以上の組み合わせからなる連結基である、

＜９＞または＜１０＞に記載のパターン形成用組成物；

式中、$R^{60}$～$R^{63}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、$R^{60}$および$R^{61}$は、互いに結合して環を形成してもよい。

＜１２＞

環構造Ａ中のπ共役系連結基が、－$NR^{63}$－および－Ｃ（＝Ｏ）－の少なくとも１つを含む、

＜１１＞に記載のパターン形成用組成物。

＜１３＞

環構造Ａが５～７員環である、

＜９＞～＜１２＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

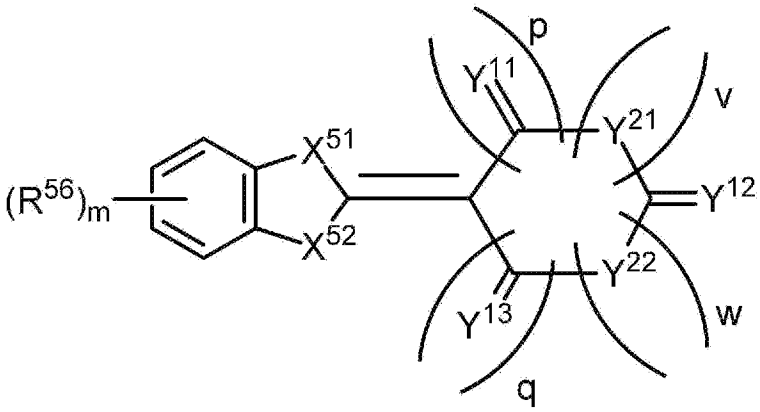
＜１４＞

増感剤として、下記式（ＰＳ－３ａ）または下記式（ＰＳ－３ｂ）で表される化合物を含む、

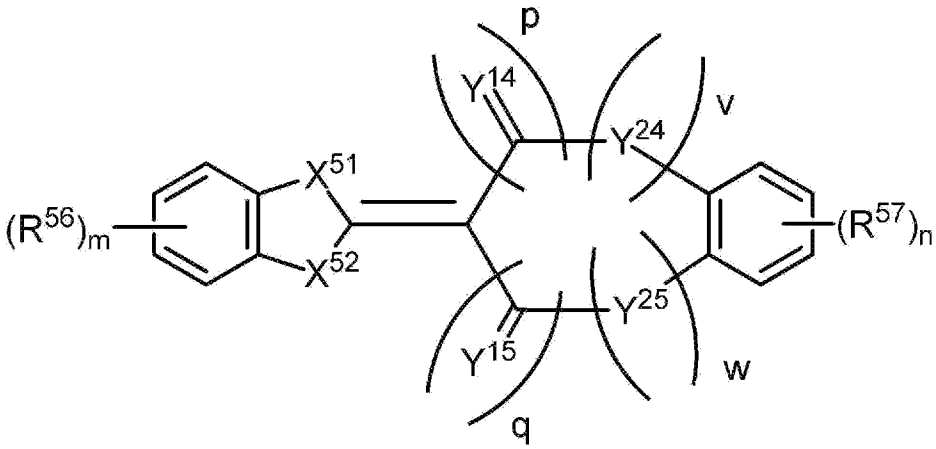
＜８＞～＜１３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物；

[化4]

式（ＰＳ－３ａ）：




式（ＰＳ－３ｂ）：




式（ＰＳ－３ａ）および式（ＰＳ－３ｂ）において、

$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍは、それぞれ式（ＰＳ－２）中の$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍと同義であり、

$Y^{11}$、$Y^{12}$、$Y^{13}$、$Y^{14}$および$Y^{15}$は、それぞれ独立して、酸素原子または硫黄原子であり、

$Y^{21}$、$Y^{22}$、$Y^{24}$および$Y^{25}$は、それぞれ独立して、－$CR^{70}R^{71}$－、－Ｏ－、－$NR^{72}$－または－Ｓ－であり、$R^{70}$～$R^{72}$は水素原子または１価の置換基を表し、

$R^{57}$は１価の置換基を表し、ｎは０～４の整数を表し、

ｐおよびｑはそれぞれ０または１で、ｐ＋ｑは１または２を満たし、

ｖおよびｗはそれぞれ０または１で、ｖ＋ｗは１または２を満たし、

式（ＰＳ－３ａ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは３または４であり、式（ＰＳ－３ｂ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは２または３である。

＜１５＞

$X^{51}$および$X^{52}$がともに、－Ｓ－である、

＜４＞～＜１４＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１６＞

$X^{51}$および$X^{52}$のうち、一方が－ＮＲ$^{55}$－であり、他方が－Ｓ－である、

＜４＞～＜１４＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１７＞

増感剤の含有量が、全固形分量に対し０．００１～３質量％である、

＜１＞～＜１６＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１８＞

光重合開始剤の含有量Ｃｉに対する増感剤の含有量Ｃｓの質量比であるＣｓ／Ｃｉが、０．０００５～０．３である、

＜１＞～＜１７＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１９＞

光重合開始剤として、アシルホスフィン系化合物およびオキシムエステル系化合物の少なくとも１種を含む、

＜１＞～＜１８＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜２０＞

重合性化合物が、単官能重合性化合物および多官能重合性化合物を含み、

単官能重合性化合物の含有量が、全重合性化合物中で５～３０質量％である、

＜１＞～＜１９＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜２１＞

パターン形成用組成物の２３℃における粘度が、５０ｍＰａ・ｓ以下である、

＜１＞～＜２０＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜２２＞

さらに、離型剤を含む、

＜１＞～＜２１＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜２３＞

実質的に溶剤を含まない、

＜１＞～＜２２＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜２４＞

＜１＞～＜２３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物と、インプリント用の下層膜を形成するための下層膜形成用組成物との組み合わせを含むキット。

＜２５＞

＜１＞～＜２３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物を用いて形成した硬化膜。

＜２６＞

＜１＞～＜２３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物からなる層状膜と、層状膜を支持する基板とを含む、積層体。

＜２７＞

＜１＞～＜２３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物を、基板上またはモールド上に適用し、パターン形成用組成物を、モールドと基板で挟んだ状態で光照射することを含むパターンの製造方法。

＜２８＞

＜２７＞に記載の製造方法を工程として含む、半導体素子の製造方法。

＜２９＞

パターンをマスクとして基板のエッチングを行うことを含む、

＜２８＞に記載の半導体素子の製造方法。

## 発明の効果

[0011] 本発明のパターン形成用組成物により、スループットを意識した短時間の紫外線露光を実施しても、パターンの倒れ欠陥が抑制されたインプリント法

を実施できる。そして、本発明のパターン形成用組成物により、本発明のキット、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法の提供が可能となる。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の代表的な実施形態について説明する。各構成要素は、便宜上、この代表的な実施形態に基づいて説明されるが、本発明は、そのような実施形態に限定されるものではない。

[0013] 本明細書において「～」という記号を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0014] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成できる限りにおいて、他の工程と明確に区別できない工程も含む意味である。

[0015] 本明細書における基（原子団）の表記について、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に、置換基を有するものをも包含する意味である。例えば、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）、および、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）の両方を包含する意味である。また、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、鎖状でも環状でもよく、鎖状の場合には、直鎖でも分岐でもよい意味である。

[0016] 本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた描画のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む意味である。描画に用いられるエネルギー線としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）およびＸ線などの活性光線、ならびに、電子線およびイオン線などの粒子線が挙げられる。

[0017] 本明細書において、「光」には、紫外、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光や、電磁波だけでなく、放射線も含まれる。放射線には、例えばマイクロ波、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線が含まれる。また２

４８ｎｍエキシマレーザー、１９３ｎｍエキシマレーザー、１７２ｎｍエキシマレーザーなどのレーザー光も用いることができる。これらの光は、光学フィルターを通したモノクロ光（単一波長光）を用いてもよいし、複数の波長を含む光（複合光）でもよい。

[0018] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」および「メタクリレート」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の両方、または、いずれかを意味する。

[0019] 本明細書において、組成物中の固形分は、溶剤を除く他の成分を意味し、組成物中の固形分の濃度は、特に述べない限り、その組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率によって表される。

[0020] 本明細書において、特に述べない限り、温度は２３℃、気圧は１０１３２５Ｐａ（１気圧）である。

[0021] 本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ測定）に従い、ポリスチレン換算値として示される。この重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ３０００およびＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。また、特に述べない限り、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、特に述べない限り、ＧＰＣ測定における検出には、ＵＶ線（紫外線）の波長２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

[0022] 本明細書において、積層体を構成する各層の位置関係について、「上」または「下」と記載したときには、注目している複数の層のうち基準となる層の上側または下側に他の層があればよい。すなわち、基準となる層と上記他

の層の間に、さらに第３の層や要素が介在していてもよく、基準となる層と上記他の層は接している必要はない。また、特に断らない限り、基材に対し層が積み重なっていく方向を「上」と称し、または、感光層がある場合には、基材から感光層へ向かう方向を「上」と称し、その反対方向を「下」と称する。なお、このような上下方向の設定は、本明細書中における便宜のためであり、実際の態様においては、本明細書における「上」方向は、鉛直上向きと異なることもありうる。

[0023] 本明細書において、「インプリント」は、好ましくは、１ｎｍ～１０ｍｍのサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、およそ１０ｎｍ～１００μｍのサイズのパターン転写（ナノインプリント）をいう。

[0024] ＜パターン形成用組成物＞

インプリント法で使用される本発明のパターン形成用組成物は、重合性化合物と、光重合開始剤と、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも１種の原子（以下、「特定原子」ともいう。）を２以上含む増感剤とを含有する。そして、上記２以上の原子のうち、１つの原子から他の１つの原子までの特定原子鎖の長さが、原子数で２または３である。なお、上記２以上の原子の中から抽出した２つの特定原子は、その末端において上記特定原子鎖に含まれる。つまり、特定原子鎖の長さが２であるとは、２つの特定原子が隣接していることを意味し、特定原子鎖の長さが３であるとは、２つの特定原子の間にさらに他の１つの原子が存在していることを意味する。

[0025] 本発明では、パターン形成用組成物が、上記所定の増感剤を含有することにより、パターンの倒れ欠陥が抑制できる。その理由は定かではないが、上記所定の増感剤が、パターン形成用組成物を硬化させる露光の際に使用する光のうち長波長成分の光を効率よく吸収し、その吸収した光のエネルギーがパターン形成用組成物の硬化に寄与するようになるためと推測される。つまり、従来、パターン形成用組成物の硬化に有効に活用されていなかった光のエネルギーを、本発明に係る上記所定の増感剤を使用することで、有効に活

用できるようになったため、充分なパターン強度が得られ、パターンの倒れが抑制されたと考えられる。本発明は、特に、スループットを意識した短時間の露光を実施する場合においても充分なパターン強度が得られる点で有効である。

[0026] 以下、本発明のパターン形成用組成物の各成分について、詳しく説明する。

[0027] ＜＜重合性化合物＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、重合性基を有する重合性化合物を含む。この重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。

[0028] 重合性化合物は、重合性基を１つ有する単官能重合性化合物でも、重合性基を２つ以上有する多官能重合性化合物でもよい。本発明のパターン形成用組成物は、多官能重合性化合物を含むことが好ましく、多官能重合性化合物と単官能重合性化合物の両方を含むことがより好ましい。多官能重合性化合物は、二官能重合性化合物および三官能重合性化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、二官能重合性化合物を含むことがより好ましい。

[0029] 重合性化合物が有する重合性基は、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基などのエチレン性不飽和結合含有基が挙げられる。重合性基は、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基が好ましく、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基がより好ましい。

[0030] 本発明における重合性化合物の分子量は、２０００未満であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましく、１０００以下であることが一層好ましく、８００以下であってもよい。下限値は、１００以上であることが好ましい。

[0031] 本発明における重合性化合物は、ケイ素原子を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。このような実施形態として、重合性化合物がシリコーン骨格を有する重合性化合物である場合が例示される。また、他の一実施

形態として、重合性化合物がケイ素原子を含有しない重合性化合物である場合が例示される。シリコーン骨格を有する重合性化合物としては、信越化学工業社製、シリコーンアクリレートＸ－２２－１６０２が例示される。

[0032] 本発明のパターン形成用組成物において、重合性化合物は、単官能重合性化合物と、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を含み、２３℃における粘度が１５０ｍＰａ・ｓ以下である多官能重合性化合物との両方を含むことが好ましい。そして、上記単官能重合性化合物の含有量は、上記組成物に含まれる全重合性化合物中で５～３０質量％であることが好ましい。上記単官能重合性化合物の含有量の上限は、２５質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましい。また、この含有量の下限は、８質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましい。これにより、上記パターン形成用組成物から形成される硬化膜の弾性率が３．５ＧＰａ以下となり、かつ、その硬化膜のガラス転移温度（Ｔｇ）が９０℃以上となりやすくなる。ここで、弾性率とは、パターン形成用組成物の硬化膜であって、厚さ２０μｍのものについて、微小硬度計にて測定した値である。このとき、圧子は稜間角１１５°の三角錐型を使用し、測定条件として試験力１０ｍＮ、負荷速度０．１４２ｍＮ／秒、保持時間５秒とし、測定時の温度は２５℃、湿度は５０％である。上記のように、パターン形成用組成物から形成される硬化膜の弾性率を所定の値以下とし、硬化膜のＴｇを所定の値以上とすることで、離型性に優れ、エッチング処理でのうねりの発生（ΔＬＷＲ）をより抑制できる。

[0033] 硬化膜の低弾性率と高Ｔｇとを両立できるパターン形成用組成物は、炭素数４以上の直鎖または分岐の炭化水素鎖を有する単官能重合性化合物を用いることにより、より容易に得られる。具体的には、本発明の一形態として、重合性化合物は、炭素数８以上の直鎖または分岐のアルキル基を有し、２３℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ以下である単官能重合性化合物と、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方を有し、２３℃における粘度が５０ｍＰａ・ｓ以下である多官能重合性化合物との組み合わせであることが好まし

い。特に、この組み合わせにおいて、多官能重合性化合物は、二官能重合性化合物および三官能重合性化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく二官能重合性化合物を含むことがより好ましい。上記二官能重合性化合物の含有量は、上記組成物に含まれる全重合性化合物中で７０～９５質量％であることが好ましい。上記二官能重合性化合物の含有量の上限は、９２質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましい。また、この含有量の下限は、７５質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましい。これにより、上記パターン形成用組成物から形成される硬化膜の弾性率が３．５ＧＰａ以下となり、かつ、その硬化膜のガラス転移温度（Ｔｇ）が９０℃以上となりやすくなる。

[0034] 本発明において、多官能重合性化合物の含有量Ｃａに対する単官能重合性化合物の含有量Ｃｂの質量比であるＣｂ／Ｃａは、１０～５０であることが好ましい。この数値範囲の上限は、４０以下であることがより好ましく、３０以下であることがさらに好ましく、２５以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１２以上であることがより好ましく、１４以上であることがさらに好ましく、１５以上であることが特に好ましい。

[0035] 本発明のパターン形成用組成物から形成される硬化膜の弾性率は、３．５ＧＰａ以下であり、３．１ＧＰａ以下が好ましく、３．０ＧＰａ以下がより好ましく、２．７ＧＰａ以下がさらに好ましく、２．５ＧＰａ以下が一層好ましい。弾性率の下限値は、１．０ＧＰａ以上が好ましく、１．５ＧＰａ以上がより好ましい。このような範囲とすることにより、離型性の向上とパターン倒れの抑制とをより両立することができる。

[0036] 本発明のパターン形成用組成物から形成される硬化膜のＴｇは、９０℃以上であり、９４℃以上がより好ましく、１００℃以上がさらに好ましい。Ｔｇの上限値は、特に定めるものではない。このような範囲とすることにより、本発明の上記効果がより効果的に発揮されると共に、エッチング後のパターン断線をより効果的に抑制できる。

[0037] 本発明の重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し、４

０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましく、８０質量％以上であることが特に好ましく、９０質量％以上であることが一層好ましい。また、本発明の重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し、９９．９質量％以下であることが好ましく、９９質量％以下であることがより好ましく、９８質量％以下であることがさらに好ましい。

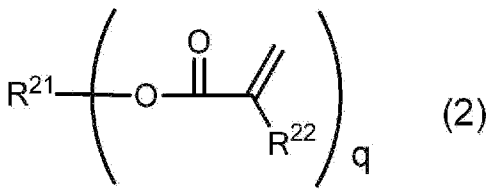
[0038] 本発明のパターン形成用組成物は、重合性化合物を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0039] ＜＜＜多官能重合性化合物＞＞＞

多官能重合性化合物が有する重合性基の数は、２以上であり、２～７が好ましく、２～４がより好ましく、２または３がさらに好ましく、２が一層好ましい。

[0040] 本発明において、多官能重合性化合物は、下記式（２）で表される化合物を含むことが好ましい。このような多官能重合性化合物を用いることにより、インプリントにおいて密着性、離型性および経時安定性のバランスがよくなり、パターン形成用組成物が総合的により優れる傾向にある。

[0041] [化5]



(2)

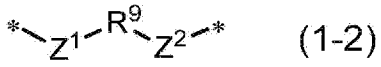
[0042] 式中、$R^{21}$はｑ価の有機基であり、$R^{22}$は水素原子またはメチル基であり、ｑは２以上の整数である。ｑは２以上７以下の整数が好ましく、２以上４以下の整数がより好ましく、２または３がさらに好ましく、２が一層好ましい。

[0043] $R^{21}$は、２～７価の有機基であることが好ましく、２～４価の有機基であることがより好ましく、２または３価の有機基であることがさらに好ましく

、２価の有機基であることが一層好ましい。Ｒ$^{21}$は直鎖、分岐および環状の少なくとも１つの構造を有する炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましい。

[0044] Ｒ$^{21}$が２価の有機基であるとき、Ｒ$^{21}$は下記式（１－２）で表される有機基であることが好ましい。

[0045] [化6]



(1-2)

[0046] 式中、Ｚ$^{1}$およびＺ$^{2}$はそれぞれ独立に、単結合、－Ｏ－、－Ａｌｋ－、または－Ａｌｋ－Ｏ－であることが好ましい。Ａｌｋはアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）を表し、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有していてもよい。置換基としては、下記置換基Ｔが挙げられる。本明細書において、化学式中のアスタリスクは結合手を表す。

[0047] 本明細書において、置換基の例は、特に述べない限り、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、複素環基、－ＯＲｔ$^{1}$、－ＣＯＲｔ$^{1}$、－ＣＯＯＲｔ$^{1}$、－ＯＣＯＲｔ$^{1}$、－ＮＲｔ$^{1}$Ｒｔ$^{2}$、－ＮＨＣＯＲｔ$^{1}$、－ＣＯＮＲｔ$^{1}$Ｒｔ$^{2}$、－ＮＨＣＯＮＲｔ$^{1}$Ｒｔ$^{2}$、－ＮＨＣＯＯＲｔ$^{1}$、－ＳＲｔ$^{1}$、－ＳＯ$_{2}$Ｒｔ$^{1}$、－ＳＯ$_{2}$ＯＲｔ$^{1}$、－ＮＨＳＯ$_{2}$Ｒｔ$^{1}$および－ＳＯ$_{2}$ＮＲｔ$^{1}$Ｒｔ$^{2}$から選択される１種の置換基Ｔを含む。ここで、Ｒｔ$^{1}$およびＲｔ$^{2}$は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基または複素環基を表す。Ｒｔ$^{1}$とＲｔ$^{2}$が炭化水素基である場合には、これらが互いに結合して環を形成してもよい。

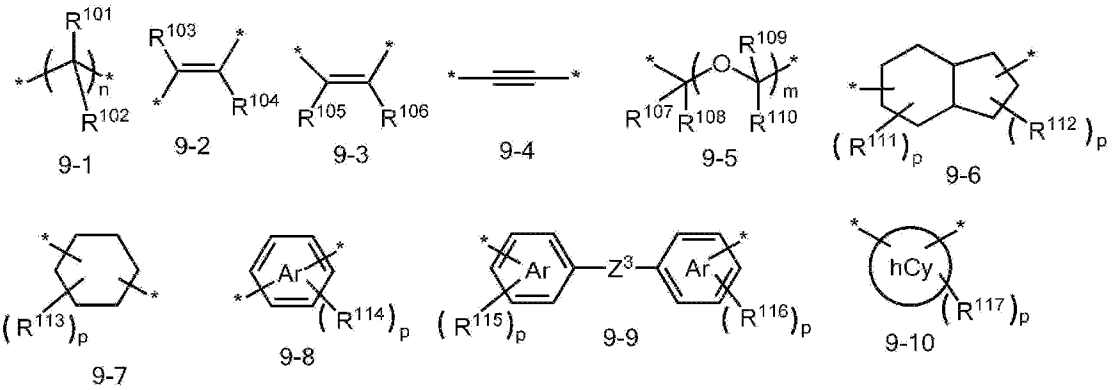
[0048] 上記置換基Ｔについて、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１または２がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルケニル基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～５が

より好ましく、２または３が特に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルキニル基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～５がより好ましい。アルキニル基は直鎖および分岐のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アリール基の炭素数は、６～１０が好ましく、６～８がより好ましく、６～７がさらに好ましい。複素環基は、単環であってもよく、多環であってもよい。複素環基は、単環または環数が２～４の多環が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。複素環基の環を構成する炭素原子の数は３～１０が好ましく、３～８がより好ましく、３～５がより好ましい。

[0049] 置換基Ｔとしての炭化水素基および複素環基は、さらに別の置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。ここでの更なる置換基としては、上述した置換基Ｔが挙げられる。

[0050] $R^9$は、単結合または２価の連結基である。この連結基は、下記の式（９－１）～（９－１０）から選ばれる連結基またはその組み合わせが好ましい。中でも、式（９－１）～（９－３）、（９－７）、および（９－８）から選ばれる連結基であることが好ましい。

[0051] [化7]




[0052] $R^{101}$～$R^{117}$は任意の置換基である。中でも、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アリールアルキル基（炭素数７～２１が好ましく、７～１５がより好ましく、７～

１１がさらに好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、チエニル基、フリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基（アルキル基は炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい）が好ましい。$R^{101}$と$R^{102}$、$R^{103}$と$R^{104}$、$R^{105}$と$R^{106}$、$R^{107}$と$R^{108}$、$R^{109}$と$R^{110}$、複数あるときの$R^{111}$、複数あるときの$R^{112}$、複数あるときの$R^{113}$、複数あるときの$R^{114}$、複数あるときの$R^{115}$、複数あるときの$R^{116}$、複数あるときの$R^{117}$は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0053] Ａｒはアリーレン基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）であり、具体的には、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、フルオレンジイル基が挙げられる。

[0054] ｈＣｙはヘテロ環基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、２～５がさらに好ましい）であり、５員環または６員環がより好ましい。ｈＣｙを構成するヘテロ環の具体例としては、チオフェン環、フラン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、インドール環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環、ピロール環、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロリドン環、モルホリン環が挙げられ、中でも、チオフェン環、フラン環、ジベンゾフラン環が好ましい。

[0055] $Z^{3}$は単結合または連結基である。連結基としては、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子が置換してもよいアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）が挙げられる。

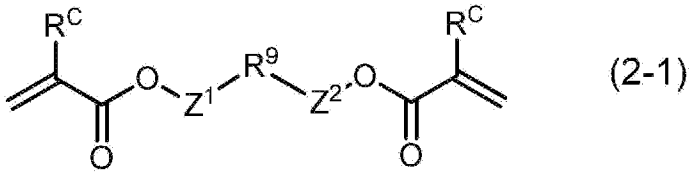
[0056] ｎおよびｍは１００以下の自然数であり、１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい。

[0057] ｐは０以上で、各環に置換可能な最大数以下の整数である。上限値は、それぞれの場合で独立に、置換可能最大数の半分以下であることが好ましく、

４以下であることがより好ましく、２以下であることがさらに好ましい。

[0058] 多官能重合性化合物は、下記式（２－１）で表されることが好ましい。

[0059] [化8]




(2-1)

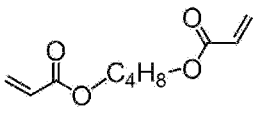
[0060] 式（２－１）中、$R^C$は水素原子またはメチル基である。また、$R^9$、$Z^1$および$Z^2$は、それぞれ、式（１－２）における$R^9$、$Z^1$および$Z^2$と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0061] 本発明で用いる多官能重合性化合物を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

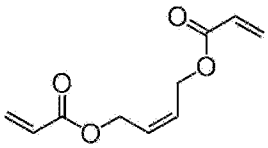
[0062] 本発明で好ましく用いられる多官能重合性化合物としては、下記化合物が挙げられる。また、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0063]

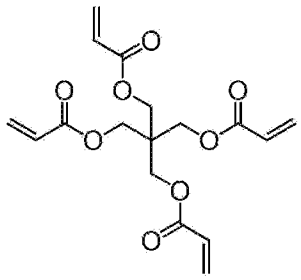
[化9]



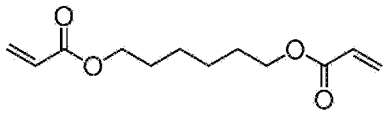
化合物B-1



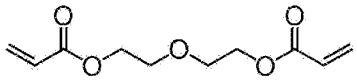
化合物B-2



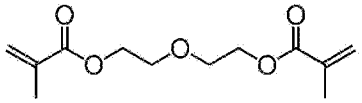
化合物B-3



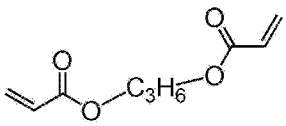
化合物B-4



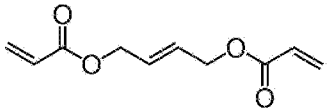
化合物B-5



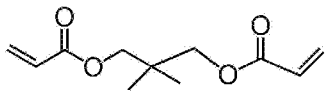
化合物B-6



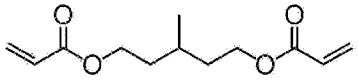
化合物B-7



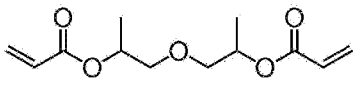
化合物B-8



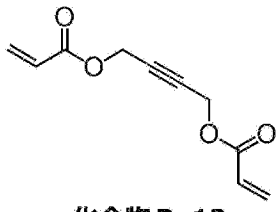
化合物B-9



化合物B-10



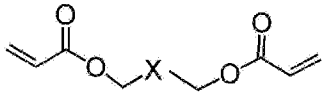
化合物B-11



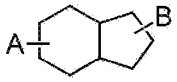
化合物B-12

[0064]

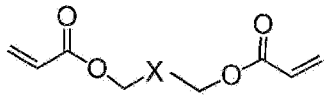
[化10]



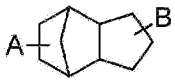
X = A-B or B-Aで連結



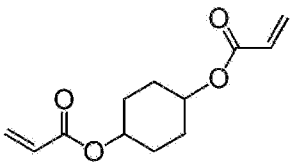
化合物B-13



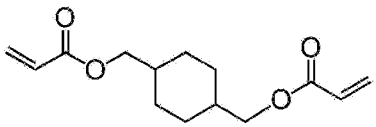
X = A-B or B-Aで連結



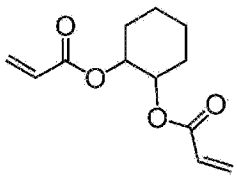
化合物B-14



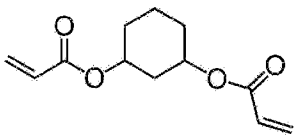
化合物B-15



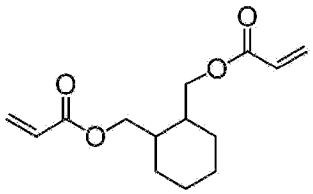
化合物B-16



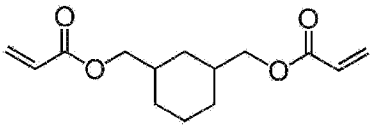
化合物B-17



化合物B-18



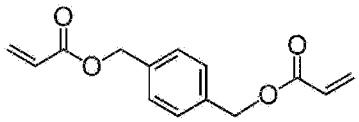
化合物B-19



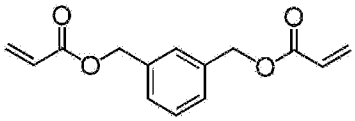
化合物B-20

[0065]

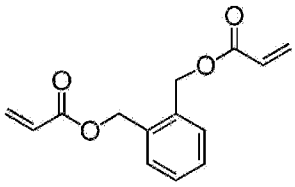
[化11]



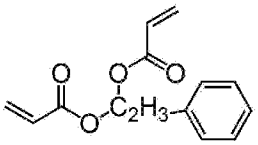
化合物B-21



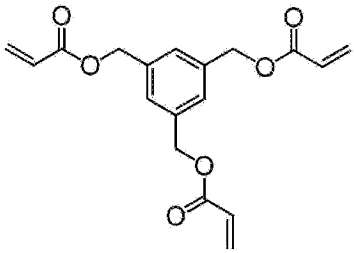
化合物B-22



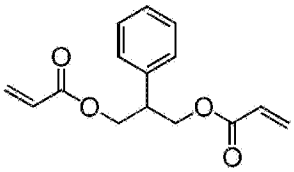
化合物B-23



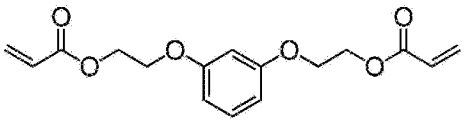
化合物B-24



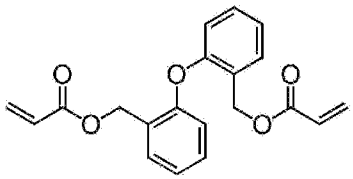
化合物B-25



化合物B-26



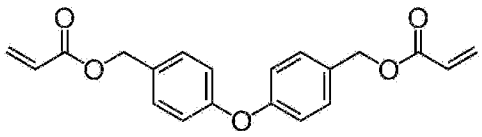
化合物B-27



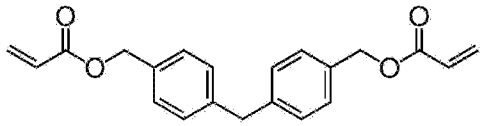
化合物B-28

[0066]

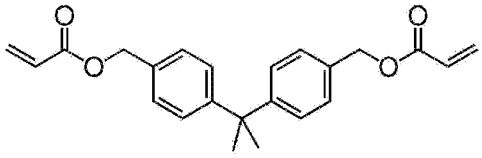
[化12]



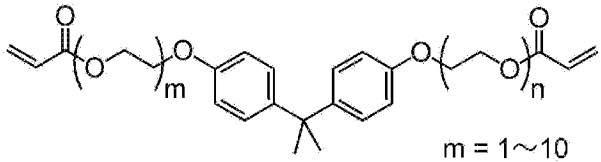
化合物Ｂ-29



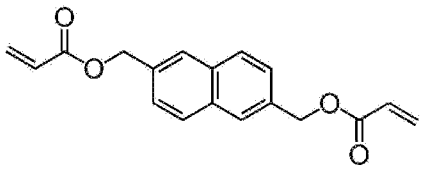
化合物Ｂ-30



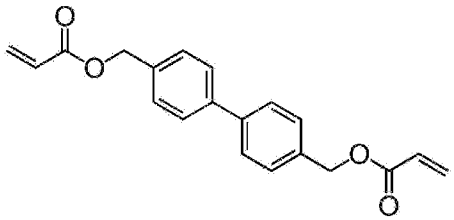
化合物Ｂ-31



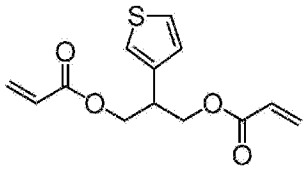

化合物Ｂ-32



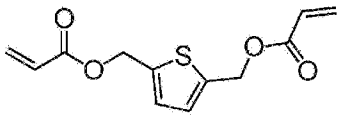
化合物Ｂ-33



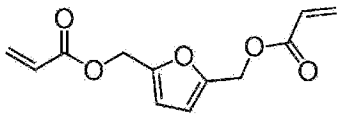
化合物Ｂ-34



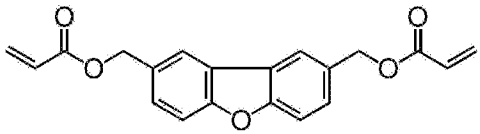

化合物Ｂ-35



化合物Ｂ-36



化合物Ｂ-37



化合物Ｂ-38

[0067] 本発明で用いる多官能重合性化合物の含有量は、組成物中の重合性化合物全体に対して、３０～９９質量％であることが好ましく、５０～９５質量％であることがより好ましく、７５～９０質量％であることがさらに好ましく

、８０～９０質量％であってもよい。パターン形成用組成物は、多官能重合性化合物を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0068] 本発明のパターン形成用組成物は、上記多官能重合性化合物よりもさらに分子量の大きい多官能オリゴマーを含むことができる。これにより、架橋密度をさらに高めることができる。光ラジカル重合性を有する多官能オリゴマーとしてはポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート等の各種アクリレートオリゴマーが挙げられる。オリゴマー成分の添加量は、パターン形成用組成物中の全固形分量に対し、０～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは０～２０質量％であり、さらに好ましくは０～１０質量％であり、最も好ましくは０～５質量％である。

[0069] ＜＜＜単官能重合性化合物＞＞＞

本発明で用いることができる単官能重合性化合物は、上記のとおり、環状構造を有するか、炭素数４以上の直鎖または分岐の炭化水素鎖を有することが好ましい。本発明では単官能重合性化合物を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。

[0070] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、２３℃で液体であることが好ましい。本発明において、２３℃で液体である化合物とは、２３℃で流動性を有する化合物であって、例えば、２３℃での粘度が、１～１００００ｍＰａ・ｓである化合物を意味する。単官能重合性化合物の２３℃での粘度は、例えば、１０～２００００ｍＰａ・ｓがより好ましく、１００～１５０００ｍＰａ・ｓが一層好ましい。

[0071] ２３℃で液体の化合物を用いることにより、パターン形成用組成物が溶剤を実質的に含まない構成とすることができる。ここで、溶剤を実質的に含まないとは、例えば、本発明のパターン形成用組成物に対する溶剤の含有量が５質量％以下であることをいう。溶剤の含有量は、パターン形成用組成物に対し３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好

ましい。

[0072] 本発明で用いる単官能重合性化合物の２３℃での粘度は、１００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、８ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、６ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましい。単官能重合性化合物の２３℃での粘度を上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物の粘度を低減でき、充填性が向上する傾向がある。下限値については、特に定めるものではないが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。

[0073] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、単官能（メタ）アクリルモノマーであることが好ましく、単官能アクリレートであることがより好ましい。

[0074] 本発明で用いる単官能重合性化合物を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

[0075] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、可塑構造を有することが好ましい。例えば、本発明で用いる単官能重合性化合物は、その少なくとも１種が、以下の（１）～（３）からなる群から選択される１つの基を含むことが好ましい。

（１）アルキル鎖およびアルケニル鎖の少なくとも一方と、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方とを含み、かつ、合計炭素数が７以上である基（以下、「（１）の基」ということがある）；

（２）炭素数４以上のアルキル鎖を含む基（以下、「（２）の基」ということがある）；ならびに

（３）炭素数４以上のアルケニル鎖を含む基（以下、「（３）の基」ということがある）；

このような構成とすることにより、パターン形成用組成物中に含まれる単官能重合性化合物の添加量を減らしつつ、硬化膜の弾性率を効率良く低下させることが可能になる。さらに、モールドとの界面エネルギーが低減し、離型力の低減効果（離型性の向上効果）を大きくすることができる。

[0076] 上記（１）～（３）の基における、アルキル鎖およびアルケニル鎖は、直鎖、分岐、または環状のいずれであってもよく、それぞれ独立に、直鎖状または分岐状であることが好ましい。また、上記（１）～（３）の基は、上記アルキル鎖および／またはアルケニル鎖を単官能重合性化合物の末端に、すなわち、アルキル基および／またはアルケニル基として有することが好ましい。このような構造とすることにより、離型性をより向上させることができる。

[0077] アルキル鎖およびアルケニル鎖は、それぞれ独立に、鎖中にエーテル基（－Ｏ－）を含んでいてもよいが、エーテル基を含んでいない方が離型性向上の観点から好ましい。

[0078] ・（１）の基

上記（１）の基における合計炭素数は３５以下であることが好ましく。１０以下であることがより好ましい。

[0079] 環状構造としては、３～８員環の単環または多環が好ましい。上記多環を構成する環の数は、２つまたは３つが好ましい。環状構造は、５員環または６員環がより好ましく、６員環がさらに好ましい。また、単環がより好ましい。（１）の基における環状構造としては、シクロヘキサン環、ベンゼン環およびナフタレン環がより好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。また、環状構造は、芳香環構造の方が好ましい。

[0080] （１）の基における環状構造の数は、１つであっても、２つ以上であってもよいが、１つまたは２つが好ましく、１つがより好ましい。尚、多環の場合は、縮合環を１つの環状構造として考える。

[0081] ・（２）の基

上記（２）の基は、炭素数４以上のアルキル鎖を含む基であり、炭素数４以上のアルキル鎖のみからなる基（すなわち、アルキル基）であることが好ましい。アルキル鎖の炭素数は、７以上であることが好ましく、９以上であることがより好ましい。アルキル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものでは無いが、例えば、２５以下とすることができる。なお、アル

キル鎖の一部の炭素原子がケイ素原子に置き換わった化合物も単官能重合性化合物として例示できる。

[0082] ・（３）の基

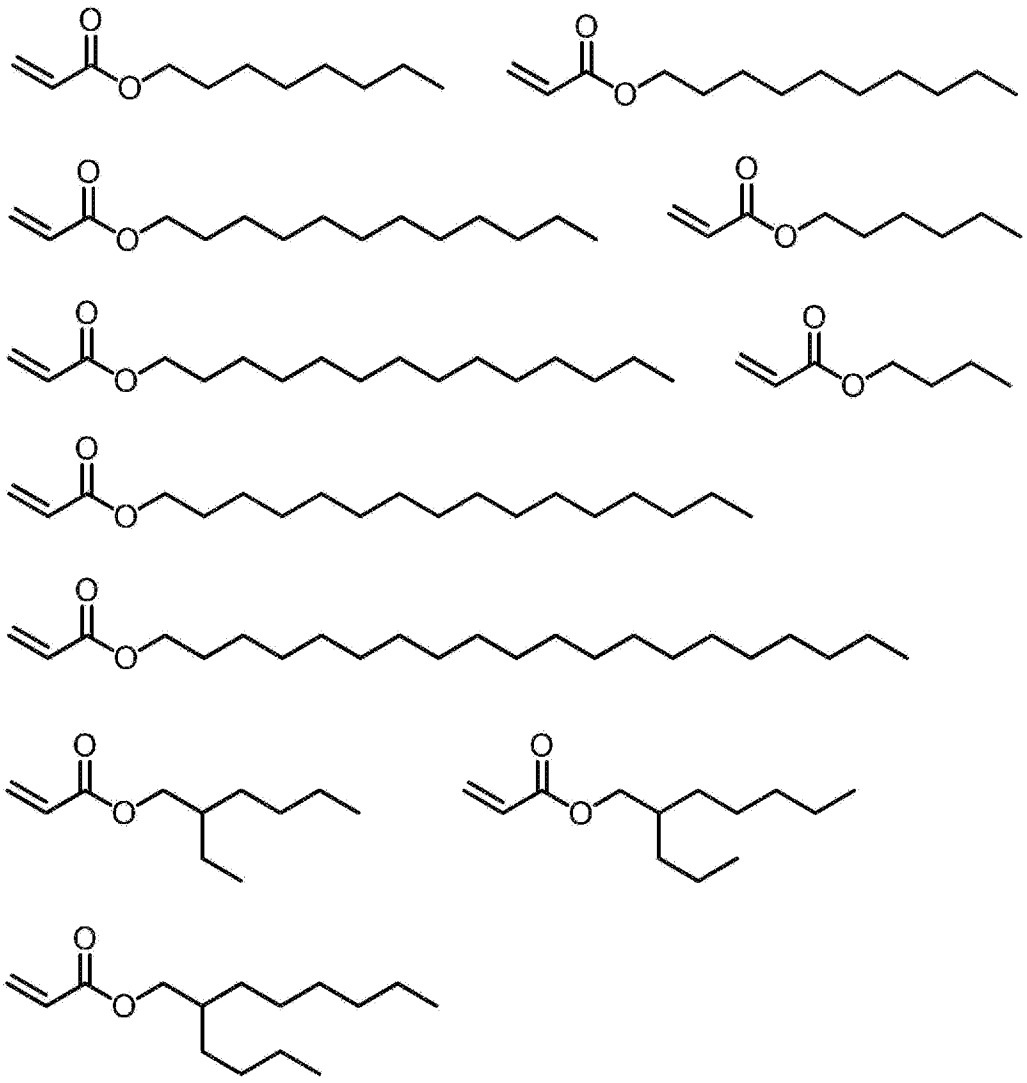
上記（３）の基は、炭素数４以上のアルケニル鎖を含む基であり、炭素数４以上のアルケニル鎖のみからなる基（すなわち、アルキレン基）であることが好ましい。アルケニル鎖の炭素数は、７以上であることが好ましく、９以上であることがより好ましい。アルケニル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものでは無いが、例えば、２５以下とすることができる。

[0083] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、上記（１）～（３）の基のいずれか１つ以上と、重合性基が、直接にまたは連結基を介して結合している化合物が好ましく、上記（１）～（３）の基のいずれか１つと、重合性基が直接に結合している化合物がより好ましい。連結基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－$CH_2$－、－ＮＨ－またはこれらの組み合わせが例示される。

[0084] 単官能重合性化合物の具体例は、下記のとおりである。しかしながら、本発明において、単官能重合性化合物は、下記の化合物に限定されない。

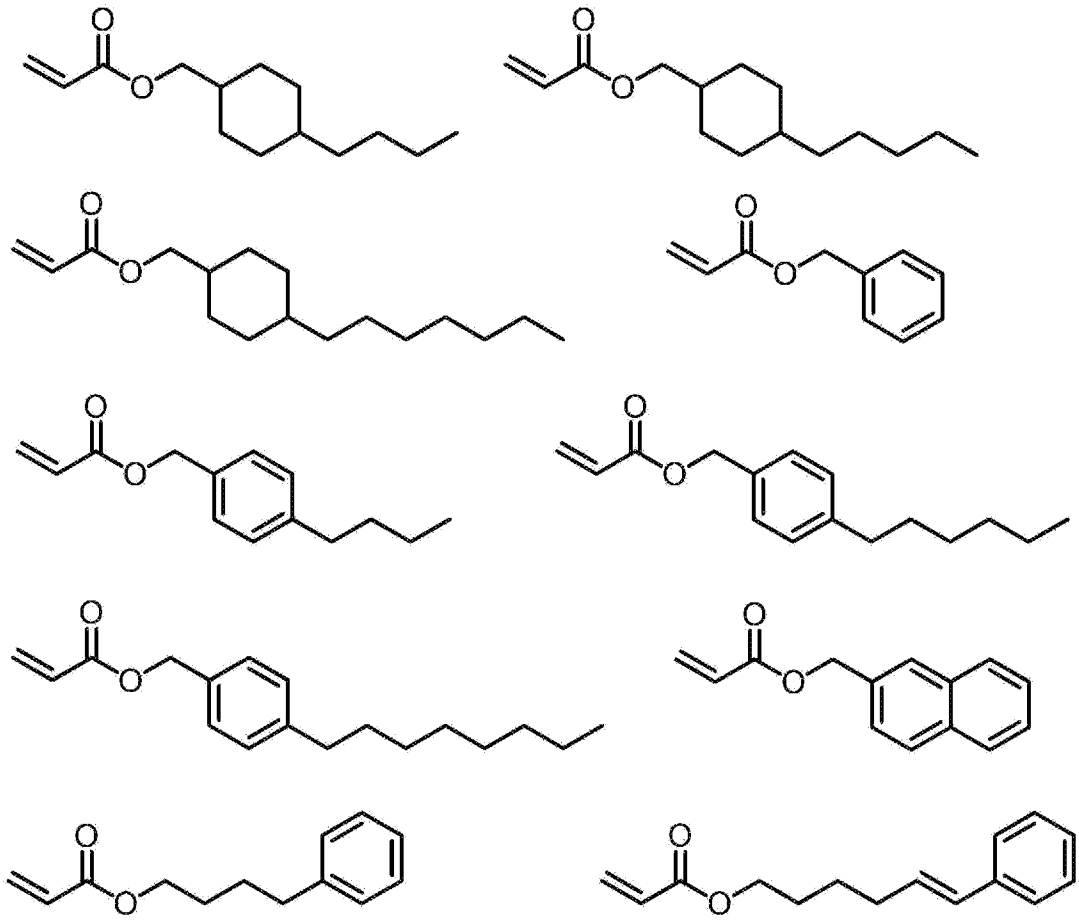
[0085]

[化13]



[0086]

[化14]



[0087] パターン形成用組成物中の全重合性化合物に対する単官能重合性化合物の量としては、下限値は、１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上がさらに好ましく、７質量％以上が一層好ましい。また、上限値は、２９質量％以下がより好ましく、２７質量％以下がより好ましく、２５質量％以下が特にさらに好ましく、２０質量％以下が一層好ましく、１５質量％以下がより一層好ましい。全重合性化合物に対して、単官能重合性化合物の量を上記下限値以上とすることで、離型性を向上することができ、モールド離型時にパターンの欠陥やモールドの破損を抑制できる。また、上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物の硬化膜のＴｇを高くすることができ、エッチング加工耐性、特に、エッチング時のパターンのうねりを抑制できる。

[0088] 本発明では、本発明の趣旨を逸脱しない限り、上記単官能重合性化合物以

外の単官能重合性化合物を用いてもよく、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物のうち、単官能重合性化合物が例示され、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0089] ＜＜光重合開始剤＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、光重合開始剤を含む。さらに、光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。本発明で用いられる光重合開始剤としては、光照射により上述の重合性化合物を重合する活性種を発生する化合物であればいずれのものでも用いることができる。上記光重合開始剤の具体的な化合物の例としては、例えば、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載の化合物が挙げられる。

[0090] 本発明のパターン形成用組成物において、上記光重合開始剤は、硬化感度、吸収特性の観点から、例えば、アセトフェノン系化合物（アセトフェノン骨格を有する化合物）、アシルホスフィンオキサイド系化合物（アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物）およびオキシムエステル系化合物（オキシムエステル骨格を有する化合物）の少なくとも１種を含むことが好ましく、アシルホスフィンオキサイド系化合物およびオキシムエステル系化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましく、アシルホスフィンオキサイド系化合物を含むことがさらに好ましい。

[0091] 光重合開始剤としては、市販されている開始剤を用いることもできる。このような開始剤の例としては、例えば、ＤＡＲＯＣＵＲ（登録商標） １１７３（Ｃｉｂａ社製）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標） ＯＸＥ０１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ０２、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ０４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＴＰＯ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＴＰＯ－Ｌ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １２７、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３６９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３６９Ｅ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３７９ＥＧ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ６５１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ７５４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ８１９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ９０７、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １１７３、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８００およびＩｒｇａｃｕｒｅ ２９５９（以上、ＢＡＳＦ社製）、ならびに、Ｏｍ

ｎｉｒａｄ（登録商標）　ＴＰＯ－Ｈ、Ｏｍｎｉｒａｄ　ＴＰＯ－Ｌ、Ｏｍｎｉｒａｄ　１２７、Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、Ｏｍｎｉｒａｄ　３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ　３６９Ｅ、Ｏｍｎｉｒａｄ　３７９ＥＧ、Ｏｍｎｉｒａｄ　６５１、Ｏｍｎｉｒａｄ　７５４、Ｏｍｎｉｒａｄ　８１９、Ｏｍｎｉｒａｄ　９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ　１１７３およびＯｍｎｉｒａｄ　２９５９（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）等が挙げられる。

[0092] 本発明では、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１０－２６２０２８号公報に記載の化合物、特表２０１４－５００８５２号公報に記載の化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報に記載の化合物（Ｃ－３）などが挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0093] 上記光重合開始剤について、１種単独で用いてもよいが、２種以上を併用して用いることも好ましい。複数の光重合開始剤を組み合わせることにより、露光マージンを拡げることができる。具体的には、上記３種の光重合開始剤のうち２種以上を組み合わせて使用することが好ましく、特に、アシルホスフィンオキサイド系化合物およびアセトフェノン系化合物の組み合わせ、または、オキシムエステル系化合物およびアセトフェノン系化合物の組み合わせが好ましく、アシルホスフィンオキサイド系化合物およびアセトフェノン系化合物の組み合わせがより好ましい。アシルホスフィンオキサイド系化合物およびアセトフェノン系化合物を組み合わせる場合には、アシルホスフィンオキサイド系化合物の含有量Ｃｐに対するアセトフェノン系化合物の含有量Ｃｆの質量比であるＣｆ／Ｃｐは、０．２～２．０であることが好ましい。この数値範囲の上限は、１．５以下であることが好ましく、１．２以下であることがより好ましく、１．０以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．３以上であることが好ましく、０．５以上であることがより好ましく、０．６以上であることがさらに好ましい。

[0094] また、上記光重合開始剤として、例えば、市販されている開始剤を組み合

わせて使用することもできる。具体的には、Ｏｍｎｉｒａｄ１１７３とＯｍｎｉｒａｄ９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ１１７３とＯｍｎｉｒａｄＴＰＯ（ＨまたはＬ）、Ｏｍｎｉｒａｄ１１７３とＯｍｎｉｒａｄ８１９、Ｏｍｎｉｒａｄ１１７３とＩｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０１、Ｏｍｎｉｒａｄ９０７とＯｍｎｉｒａｄＴＰＯ（ＨまたはＬ）、Ｏｍｎｉｒａｄ９０７とＯｍｎｉｒａｄ８１９の各組み合わせが例示される。このような組み合わせとすることにより、露光マージンを拡げることができる。

[0095] 上記光重合開始剤の波長３００～５００ｎｍにおける最大の吸光係数は、０．１～１，０００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）であることが好ましい。この数値範囲の上限は、１，０００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることが好ましく、５００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることがより好ましく、１００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．１Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上であることが好ましく、１．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上であることがより好ましく、１０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上であることがさらに好ましい。

[0096] 本発明のパターン形成用組成物において、光重合開始剤全体の含有量は、パターン形成用組成物中の全固形分量に対し０．０１～１０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、７．０質量％以下であることが好ましく、５．５質量％以下であることがより好ましく、４．５質量％以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１．０質量％以上であることがさらに好ましい。上記光重合開始剤は、１種単独で使用されてもよく、２種以上の組み合わせで使用されてもよい。上記光重合開始剤が２種以上を含む場合には、それらの合計量が上記範囲内となることが好ましい。

[0097] ＜＜増感剤＞＞

本発明のパターン形成用組成物において、増感剤は、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも１種の原子を２以上含む。上記２

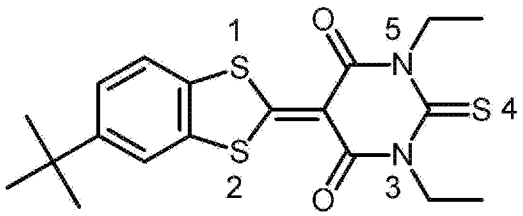
以上の特定原子のうち、１つの特定原子から他の１つの特定原子までの特定原子鎖の長さは、原子数で２または３であり、パターンの倒れ欠陥を抑制する観点から、３であることが好ましい。特定原子鎖の長さが３であることで、倒れ欠陥がより抑制される理由は定かではないが、特定原子鎖の各末端にある特定原子の距離が近いことで、特定原子鎖に属する電子の状態が、光の吸収、あるいは、増感剤から光重合開始剤へのエネルギーの移動に適したものになるためと考えられる。

[0098] 本発明における増感剤の分子量は、２０００未満であることが好ましく、１０００以下であることがより好ましく、８００以下であることがさらに好ましく、６００以下であることが一層好ましく、５５０以下であることが特に好ましく、５００以下であってもよい。下限値は、１００以上であることが好ましく、２００以上であることがより好ましく、２５０以上であることがさらに好ましい。

[0099] 増感剤において、特定原子の数は、１分子中に２～１０であることが好ましい。この数値範囲の上限は、７以下であることが好ましく、６以下であることがより好ましく、５以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、３以上であることが好ましく、４でもよい。増感剤が上記特定原子を３以上有することにより、特定原子の組み合わせが複数把握できる場合には、すべての特定原子の組み合わせについて原子鎖の長さを求め、少なくとも１つの組み合わせについて、原子鎖の長さが２または３であればよい。特定原子鎖の数は、１分子中に２以上であることが好ましい。この数値範囲の上限は、６以下であることが好ましく、５でも４でもよい。また、この数値範囲の下限は、３以上であることが好ましい。なお、ある特定原子鎖は他の特定原子鎖と一部の原子鎖を共有していてもよい。例えば、増感剤が下記構造を有する化合物である場合には、特定原子の数は５（窒素原子２つおよび硫黄原子３つ）であり、特定原子鎖と言える原子鎖は、第１特定原子（Ｓ）－第２特定原子（Ｓ）間の原子鎖、第３特定原子（Ｎ）－第４特定原子（Ｓ）間の原子鎖、第４特定原子（Ｓ）－第５特定原子（Ｎ）間の原子鎖

、および、第５特定原子（Ｎ）－第３特定原子（Ｎ）間の原子鎖の４つである。

[0100] [化15]

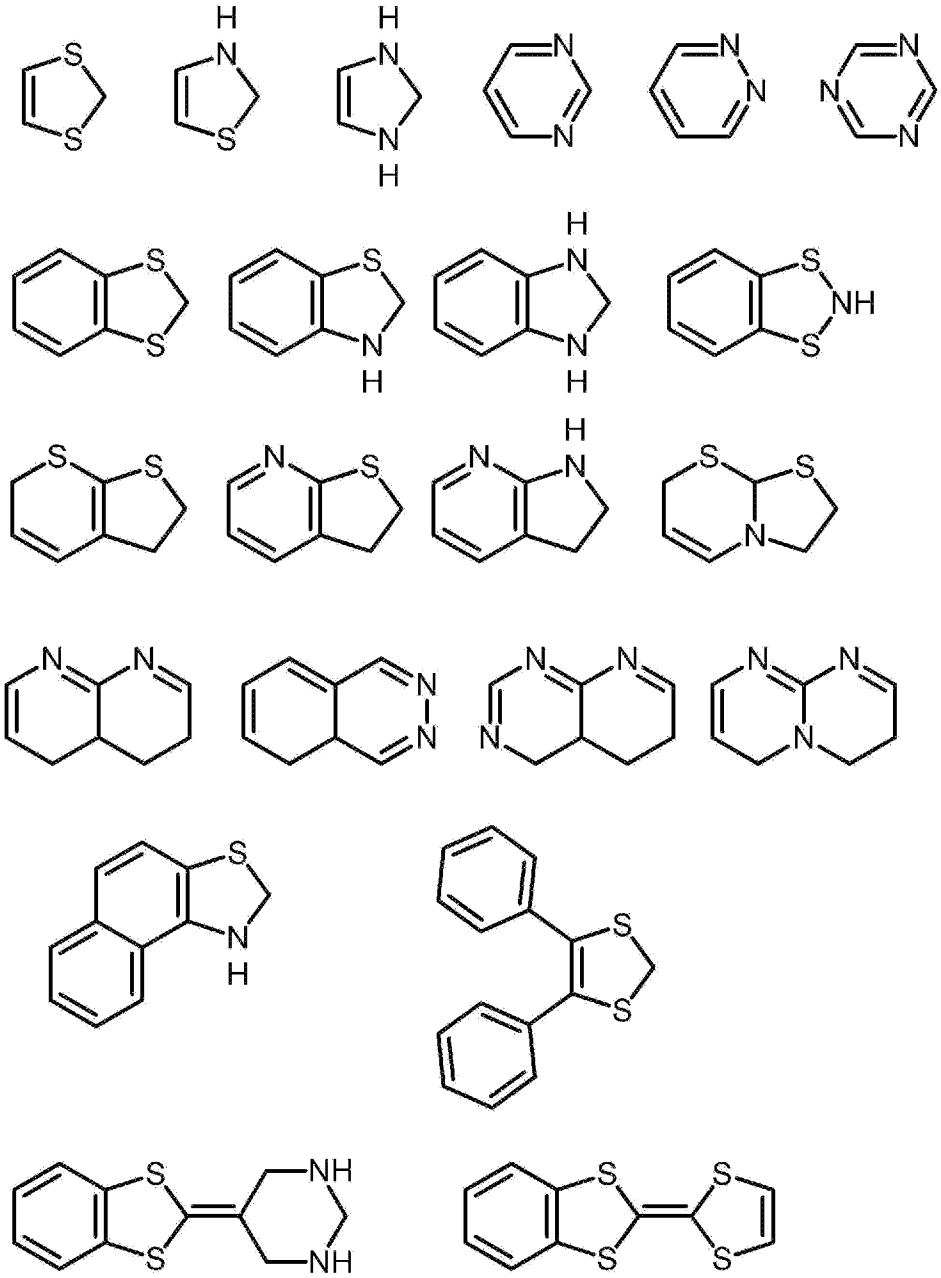



[0101] 本発明において、上記特定原子鎖は、増感剤中の環構造に含まれることが好ましい。これにより、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。環構造は、単環であっても多環であってもよい。特定原子鎖が含まれる環構造を構成する環の数は、２～１０であることが好ましい。そして、この環の数の上限は、５以下であることがより好ましく、４でもよい。また、この環の数の下限は、３以上であることがより好ましい。特定原子鎖が含まれる環構造の環員数（環構造を構成する原子の数）は、４～３０であることが好ましい。そして、この環員数の上限は、２０以下であることがより好ましく、１６以下であることがさらに好ましく、１５でもよい。また、この環員数の下限は、６以上であることがより好ましく、９以上であることがさらに好ましく、１０でもよい。

[0102] また、環構造中に含まれる特定原子の数は、２～５であることが好ましく、３でも４でもよい。特定原子鎖が含まれる環構造として好ましい態様は、例えば、下記のような環構造である。なお、下記の環構造は、増感剤の化学構造中に含まれる部分構造としての例示であり、結合手の状態は、下記の環構造に結合する他の基に応じて適宜修正される。置換基の好ましい態様は、例えば上述した置換基Ｔである。本発明において、特定原子鎖が含まれる環構造は、下記の環構造に限定されない。

[0103]

[化16]

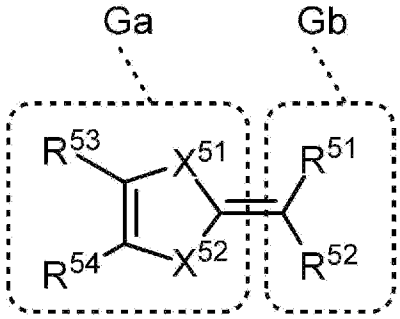


[0104] 本発明のパターン形成用組成物は、増感剤として、下記式（ＰＳ－１）で表される化合物を含むことが好ましい。これにより、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。

[0105]

[化17]

式（ＰＳ－１）：




[0106] 式（ＰＳ－１）において、

Ｘ$^{51}$およびＸ$^{52}$は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ$^{55}$－を表し、Ｒ$^{55}$は、水素原子または１価の置換基を表し、

Ｒ$^{51}$～Ｒ$^{54}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{51}$およびＲ$^{52}$は互いに結合して環を形成してもよく、Ｒ$^{53}$およびＲ$^{54}$は互いに結合して環を形成してもよい。ＧａおよびＧｂはそれぞれ、化合物中の部分構造を示す。

[0107] Ｘ$^{51}$およびＸ$^{52}$について、その少なくとも一方が－Ｓ－であることが好ましく、両方が－Ｓ－であることがより好ましい。また、Ｘ$^{51}$およびＸ$^{52}$において、一方が－Ｓ－であり、他方が－ＮＲ$^{55}$－であってもよい。

[0108] Ｒ$^{55}$としての１価の置換基は、上記置換基Ｔであることが好ましく、下記式（Ｔ－１）で表される基であることがより好ましい。

式（Ｔ－１）：　　－Ｌ$^{a}$－Ｒ$^{a}$

[0109] 式（Ｔ－１）中のＲ$^{a}$は、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基または複素環基であることが好ましく、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子または炭素数１～６の炭化水素基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素数１～３の炭化水素基であることが特に好ましい。そして、上記炭化水素基は、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状のアルケニル基、または、アリール基であることが好ましい。

[0110] Rᵃとしての直鎖、分岐もしくは環状の上記アルキル基において、構造は直鎖または分岐であることが好ましく、炭素数は１～１０であることが好ましく、１～６であることがより好ましく、１～３であることがさらに好ましい。上記アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基またはｔ－ブチル基であることが好ましく、メチル基またはエチル基であることが好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。また、上記アルキル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0111] また、直鎖、分岐もしくは環状の上記アルケニル基において、構造は直鎖または分岐であることが好ましく、炭素数は２～１０であることが好ましく、２～６であることがより好ましく、２または３であることがさらに好ましい。上記アルケニル基は、例えば、エテニル（ビニル）基、ｎ－プロペニル基、イソプロペニル基、ｎ－ブテニル基またはｔ－ブテニル基であることが好ましく、エテニル基、ｎ－プロペニル基またはイソプロペニル基であることが好ましく、イソプロペニル基であることがさらに好ましい。また、上記アルケニル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0112] また、上記アリール基の環数は１～５であることが好ましく、１または２であることがより好ましく、１であることがさらに好ましい。上記アリール基は、例えば、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。上記アリール基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0113] また、上記複素環基は、芳香族性であっても、非芳香族性であってもよい。上記複素環基の環数は１～５であることが好ましく、１または２であることがより好ましく、１であることがさらに好ましい。上記複素環基は、酸素原子、窒素原子および硫黄原子の少なくとも１種を含むことが好ましく、酸素原子および窒素原子の少なくとも１種を含むことがより好ましく、酸素原子を含むことがさらに好ましい。上記複素環基は、例えば、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピロリル基、テトラヒドロチエニル基、フリル基、ピ

ロリル基、イミダゾリル基、チエニル基、ベンゾフリル基、インドリル基およびベンゾチエニル基などである。

[0114] 式（Ｔ－１）中のＬ$^{a}$は、単結合または２価の連結基である。上記２価の連結基は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルケニレン基、アリーレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましい。

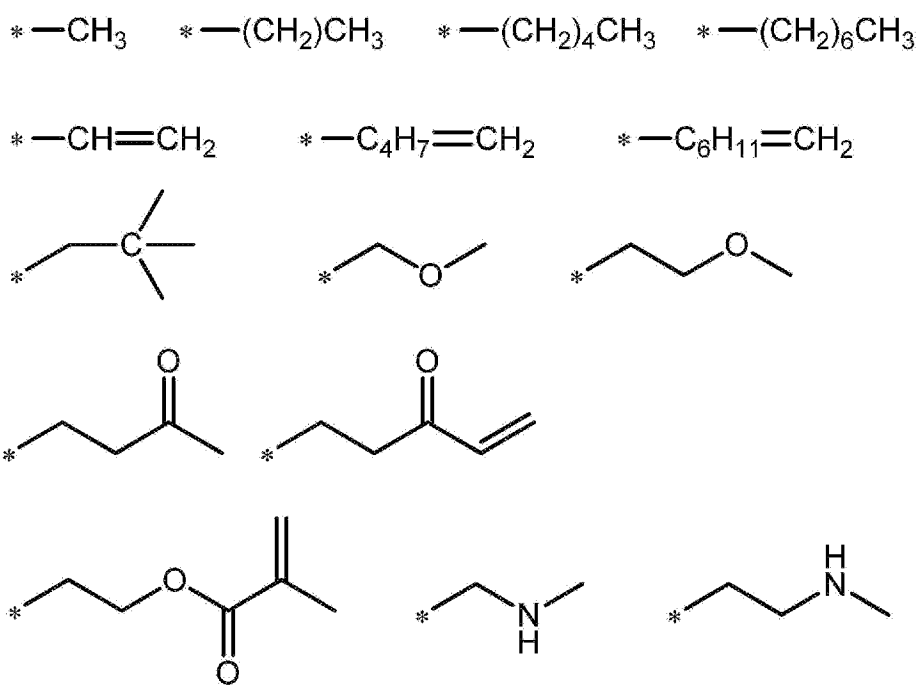
[0115] Ｌ$^{a}$としての上記アルキレン基の炭素数は、１～３であることがより好ましく、１または２であることがさらに好ましい。上記アルケニレン基の炭素数は、２または３であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリーレン基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。

[0116] 具体的には、Ｌ$^{a}$としての上記２価の連結基は、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、フェニレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－および－Ｃ（＝Ｏ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることがより好ましい。なお、上記２価の連結基について、同じ構成要素が同一基内で複数選択されてもよい。また、上記２価の連結基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0117] 式（Ｔ－１）で表される１価の置換基の式量は、１５～３００であることが好ましい。この数値範囲の上限は、２００以下であることがより好ましく、１６０以下であることがさらに好ましく、１２０以下であることが特に好ましい。また、上記数値範囲の下限は、２０以上であることがより好ましく、３０以上であることがさらに好ましく、３５以上であることが特に好ましい。

[0118] 式（Ｔ－１）で表される１価の置換基の好ましい態様は、例えば、下記のとおりである。しかしながら、本発明において、式（Ｔ－１）で表される基はこれに限定されない。

[0119] [化18]



[0120] 式（ＰＳ－１）中のＲ$^{51}$～Ｒ$^{54}$としての１価の置換基は、上記置換基Ｔであることが好ましく、下記式（Ｔ－２）で表される基であることがより好ましい。

式（Ｔ－２）：　　－Ｌ$^{b}$－Ｒ$^{b}$

[0121] 式（Ｔ－２）中のＲ$^{b}$は、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基または複素環基であることが好ましく、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子または炭素数１～６の炭化水素基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素数１～３の炭化水素基であることが特に好ましい。そして、上記炭化水素基は、Ｒ$^{a}$の場合と同様に、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状のアルケニル基、または、アリール基であることが好ましい。

[0122] Ｒ$^{b}$としての直鎖、分岐もしくは環状の上記アルキル基は、Ｒ$^{a}$の場合と同様である。上記アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル

基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基またはｔ－ブチル基であることが好ましく、メチル基またはエチル基であることが好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。また、上記アルキル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0123] また、直鎖、分岐もしくは環状の上記アルケニル基は、Ｒ$^{a}$の場合と同様である。上記アルケニル基は、例えば、エテニル（ビニル）基、ｎ－プロペニル基、イソプロペニル基、ｎ－ブテニル基またはｔ－ブテニル基であることが好ましく、エテニル基、ｎ－プロペニル基またはイソプロペニル基であることが好ましく、イソプロペニル基であることがさらに好ましい。また、上記アルケニル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0124] また、上記アリール基は、Ｒ$^{a}$の場合と同様である。上記アリール基は、例えば、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。上記アリール基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0125] また、上記複素環基は、Ｒ$^{a}$の場合と同様である。上記複素環基は、例えば、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピロリル基、テトラヒドロチエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チエニル基、ベンゾフリル基、インドリル基およびベンゾチエニル基などである。

[0126] 式（Ｔ－２）中のＬ$^{b}$は、単結合または２価の連結基である。上記２価の連結基は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルケニレン基、共役オリゴエンジイル基、アリーレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましい。

[0127] Ｌ$^{b}$としての上記アルキレン基の炭素数は、１～３であることがより好ましく、１または２であることがさらに好ましい。上記アルケニレン基の炭素数は、２または３であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。上記共役オリゴエンジイル基は、２～十数の二重結合を有しかつ二重結合と単結合が交互に並んだ構造を持つ２価の不飽和炭化水素基を意味し、二重

結合の数は、２～５であることが好ましく、２または３であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。上記共役オリゴエンジイル基は、ビニレン基（炭素数２のアルケニレン基）が複数組み合わされた基とも言える。上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリーレン基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。

[0128] 具体的には、$L^b$としての上記２価の連結基は、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、共役ジエンジイル基、フェニレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることがより好ましく、メチレン基、エチレン基、共役ジエンジイル基、フェニレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－および－Ｃ（＝Ｏ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることがさらに好ましい。なお、上記２価の連結基について、同じ構成要素が同一基内で複数選択されてもよい。また、$L^b$は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0129] そして、$R^{51}$～$R^{54}$の少なくとも１つについて、式（Ｔ－２）中の$L^b$が、π共役系連結基であることが好ましく、$R^{51}$～$R^{54}$の少なくとも３つについて、上記$L^b$が、π共役系連結基であることがより好ましく、$R^{51}$～$R^{54}$のすべてについて、上記$L^b$が、π共役系連結基であることがさらに好ましい。π共役系連結基とは、非局在化したπ電子を持つ結合を含む連結基である。

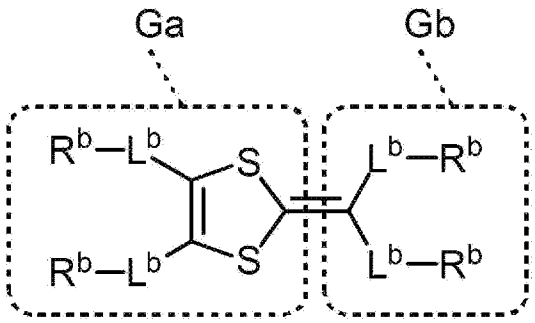
[0130] 上記π共役系連結基は、－ＣＲ$^{60}$＝ＣＲ$^{61}$－、アリーレン基、－ＣＲ$^{62}$＝Ｎ－、－ＮＲ$^{63}$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－からなる群から選択される１または２以上の組み合わせからなる連結基であることが好ましい。ここで、$R^{60}$～$R^{63}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、$R^{60}$および$R^{61}$は、互いに結合して環を形成してもよい。$R^{60}$～$R^{63}$は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはエチル基であることがより好ましい。アリーレン基は、フェニレン基であることが好ましい。なお、上記π共役系連結基について、同じ構成要素が同一基内で

複数選択されてもよい。

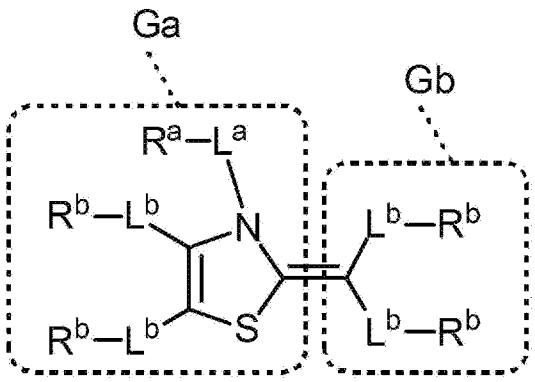
[0131] すなわち、本発明のパターン形成用組成物において、上記式（ＰＳ－１）で表される化合物は、下記式（ＰＳ－１ａ）または下記式（ＰＳ－１ｂ）で表される化合物であることも好ましい。これにより、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。式（ＰＳ－１ａ）および式（ＰＳ－１ｂ）中の記号は、上記で説明したとおりである。

[0132] [化19]

式（ＰＳ－１ａ）：




式（ＰＳ－１ｂ）：

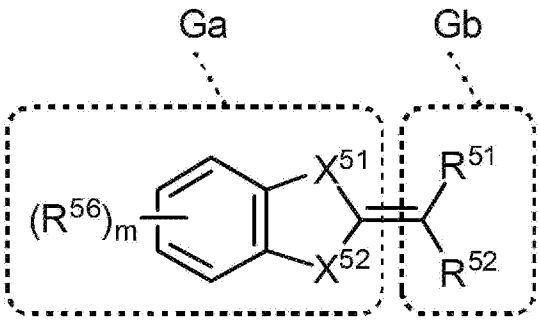



[0133] 本発明のパターン形成用組成物は、増感剤として、下記式（ＰＳ－２）で表される化合物を含むことも好ましい。これにより、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。

[0134]

[化20]

式（ＰＳ－２）：




[0135] 式（ＰＳ－２）において、

$X^{51}$および$X^{52}$は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ$^{55}$－を表し、$R^{55}$は、水素原子または１価の置換基を表し、

$R^{51}$および$R^{52}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、$R^{51}$および$R^{52}$は、互いに結合して環を形成してもよく、

$R^{56}$は、１価の置換基を表し、

ｍは、０～４の整数を表す。

[0136] $X^{51}$および$X^{52}$は、式（ＰＳ－１）中の$X^{51}$および$X^{52}$と同義であり、その少なくとも一方が－Ｓ－であることが好ましく、両方が－Ｓ－であることがより好ましい。また、$X^{51}$および$X^{52}$において、一方が－Ｓ－であり、他方が－ＮＲ$^{55}$－であってもよい。１価の置換基としての$R^{55}$は、式（ＰＳ－１）中の$R^{55}$と同義である。

[0137] $R^{51}$および$R^{52}$は、式（ＰＳ－１）中の$R^{51}$および$R^{52}$と同義であり、$R^{51}$または$R^{52}$における１価の置換基は、上記置換基Ｔであることが好ましく、上記式（Ｔ－２）で表される基であることがより好ましい。

[0138] $R^{56}$は、上記置換基Ｔであることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数１０以下のアリール基または環員数１０以下の複素環基であることがより好ましい。

[0139] $R^{56}$としての上記アルキル基の炭素数は、１～５であることが好ましく、２～４であることがより好ましい。特に、上記アルキル基は、メチル基、エ

チル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基またはｔ－ブチル基であることが好ましく、イソプロピル基、ｎ－ブチル基またはｔ－ブチル基であることがより好ましく、ｔ－ブチル基であることがさらに好ましい。また、上記アルキル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0140] 上記アルケニル基の炭素数は、２～５であることが好ましく、２～４であることがより好ましい。特に、アルケニル基は、例えば、エテニル（ビニル）基、ｎ－プロペニル基、イソプロペニル基、ｎ－ブテニル基またはｔ－ブテニル基であることが好ましく、エテニル基、ｎ－プロペニル基またはイソプロペニル基であることがより好ましく、イソプロペニル基であることがさらに好ましい。また、上記アルケニル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0141] 上記アリール基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリール基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。特に、アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。上記複素環基は、上記式（Ｔ－１）中のＲ$^{a}$について説明した複素環基と同様である。

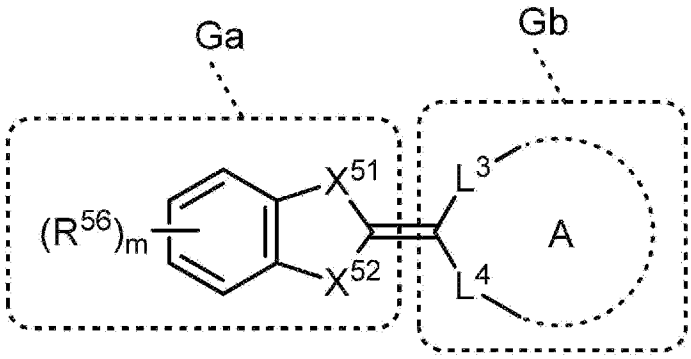
[0142] 式（ＰＳ－２）中のｍは、１～３であることが好ましく、１または２であることがより好ましい。ｍが２以上である場合には、複数のＲ$^{56}$は、同一であっても、異なっていてもよい。

[0143] 本発明のパターン形成用組成物において、上記式（ＰＳ－２）で表される増感剤は、下記式（ＰＳ－３）で表される化合物であることも好ましい。これにより、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。

[0144]

[化21]

式（ＰＳ－３）：




[0145] 式（ＰＳ－３）において、

Ｘ$^{51}$、Ｘ$^{52}$、Ｒ$^{56}$およびｍは、それぞれ式（ＰＳ－２）中のＸ$^{51}$、Ｘ$^{52}$、Ｒ$^{56}$およびｍと同義であり、

Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$は、それぞれ独立して２価の連結基であり、Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$の少なくとも一方はπ共役系連結基であり、

Ａは、Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$を含む環構造を表す。

[0146] また、π共役系連結基について、Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$の両方がπ共役系連結基であることが好ましく、環構造Ａの全体が、環構造Ａが結合する炭素原子の２つの結合手を連結するπ共役系連結基であること（つまり、Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$が互いに結合して、π共役系が環構造Ａを１周すること）がより好ましい。

[0147] 上記π共役系連結基は、－ＣＲ$^{60}$＝ＣＲ$^{61}$－、アリーレン基、－ＣＲ$^{62}$＝Ｎ－、－ＮＲ$^{63}$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－からなる群から選択される１または２以上の組み合わせからなる連結基であることが好ましい。式中、Ｒ$^{60}$～Ｒ$^{63}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{60}$およびＲ$^{61}$は、互いに結合して環を形成してもよい。Ｒ$^{60}$～Ｒ$^{63}$は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはエチル基であることがより好ましい。アリーレン基は、フェニレン基であることが好ましい。さらに、環構造Ａ中のπ共役系連結基は、－ＮＲ$^{63}$－および－Ｃ（＝Ｏ）－の少なくとも１つを含むことが好ましく、－ＮＲ$^{63}$－および－Ｃ（＝Ｏ）－の両方を含むことがより好ましい。特に、環構造Ａ中のπ共役系連

結基は、－ＮＲ$^{63}$－および－Ｃ（＝Ｏ）－をそれぞれ複数含むことも好ましい。なお、上記π共役系連結基について、同じ構成要素が同一基内で複数選択されてもよい。

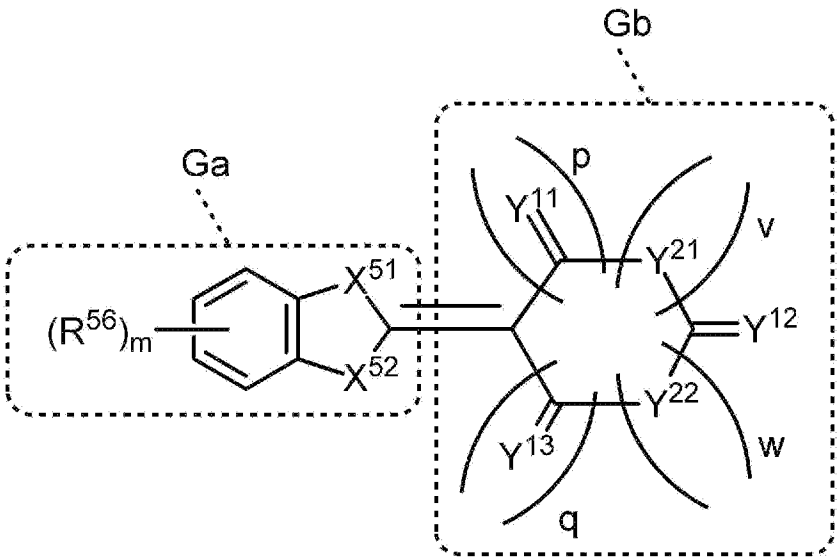
[0148] 環構造Ａは、５～７員環であることが好ましく、５員環または６員環であることが好ましい。

[0149] 上記式（ＰＳ－３）で表される化合物は、下記式（ＰＳ－３ａ）または下記式（ＰＳ－３ｂ）で表される化合物であることも好ましい。これにより、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。

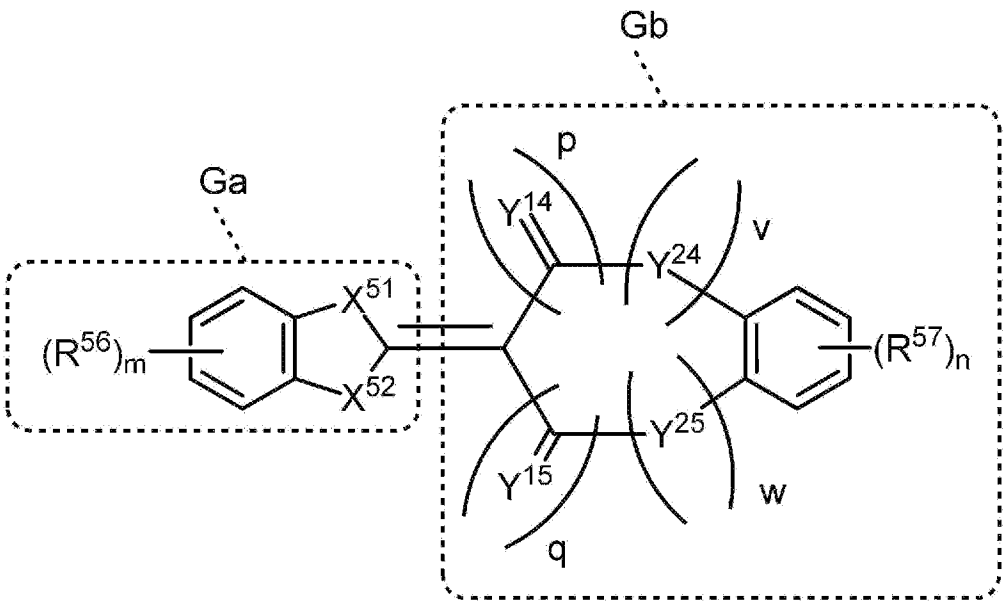
[0150]

[化22]

式（ＰＳ－３ａ）：




式（ＰＳ－３ｂ）：




[0151] 上記式（ＰＳ－３ａ）および上記式（ＰＳ－３ｂ）において、$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍは、それぞれ上記式（ＰＳ－２）中の$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍと同義である。また、$Y^{11}$、$Y^{12}$、$Y^{13}$、$Y^{14}$および$Y^{15}$は、それぞれ独立して、酸素原子または硫黄原子であり、$Y^{21}$、$Y^{22}$、$Y^{24}$および$Y^{25}$は、それぞれ独立して、－ＣＲ$^{70}$Ｒ$^{71}$－、－Ｏ－、－ＮＲ$^{72}$－または－Ｓ－であり、Ｒ$^{70}$～Ｒ$^{72}$は水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{57}$は１価の置換

基を表し、ｎは０～４の整数を表し、ｐおよびｑはそれぞれ０または１で、ｐ＋ｑは１または２を満たし、ｖおよびｗはそれぞれ０または１で、ｖ＋ｗは１または２を満たす。さらに、式（ＰＳ－３ａ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは３または４であり、式（ＰＳ－３ｂ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは２または３である。

[0152] 上記式（ＰＳ－３ａ）において、ｐ＋ｑは１でも２でもよいが、２であることが好ましい。ｖ＋ｗは１でも２でもよいが、２であることが好ましい。

[0153] そして、$Y^{11}$、$Y^{12}$および$Y^{13}$のうち、少なくとも１つは酸素原子であることが好ましく、少なくとも２つは酸素原子であることがより好ましく、$Y^{11}$および$Y^{13}$が酸素原子であることがさらに好ましい。特に、$Y^{11}$、$Y^{12}$および$Y^{13}$について、$Y^{11}$、$Y^{12}$および$Y^{13}$のすべてが酸素原子である態様、または、$Y^{11}$および$Y^{13}$が酸素原子であり$Y^{12}$が硫黄原子である態様が好ましい。

[0154] $Y^{21}$および$Y^{22}$は、－Ｏ－、－ＮＲ$^{72}$－または－Ｓ－であることが好ましく、－Ｏ－または－ＮＲ$^{72}$－であることがより好ましく、－ＮＲ$^{72}$－であることがさらに好ましい。$R^{70}$～$R^{72}$としての１価の置換基は、上記$R^{55}$としての１価の置換基と同様であり、上記式（Ｔ－１）で表される基であることがより好ましく、上記式（Ｔ－１）中の$R^{a}$および$L^{a}$の内容についても、上記$R^{55}$の場合の説明が同様に適用される。したがって、$R^{70}$としての１価の置換基の好ましい態様は、例えば、式（Ｔ－１）で表される１価の置換基の好ましい態様として示した置換基である。特に、$R^{70}$～$R^{72}$は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

[0155] 上記式（ＰＳ－３ｂ）において、ｐ＋ｑは１でも２でもよいが、２であることが好ましい。ｖ＋ｗは１でも２でもよいが、１であることが好ましい。

[0156] そして、$Y^{14}$および$Y^{15}$のうち、少なくとも１つは酸素原子であることが好ましく、その両方が酸素原子であることがより好ましい。

[0157] $Y^{24}$および$Y^{25}$は、$Y^{21}$および$Y^{22}$の場合と同様に、－Ｏ－、－ＮＲ$^{72}$－または－Ｓ－であることが好ましく、－Ｏ－または－ＮＲ$^{72}$－であることが

より好ましく、－ＮＲ$^{72}$－であることがさらに好ましい。Ｒ$^{70}$～Ｒ$^{72}$については、式（ＰＳ－３ａ）の場合と同様である。

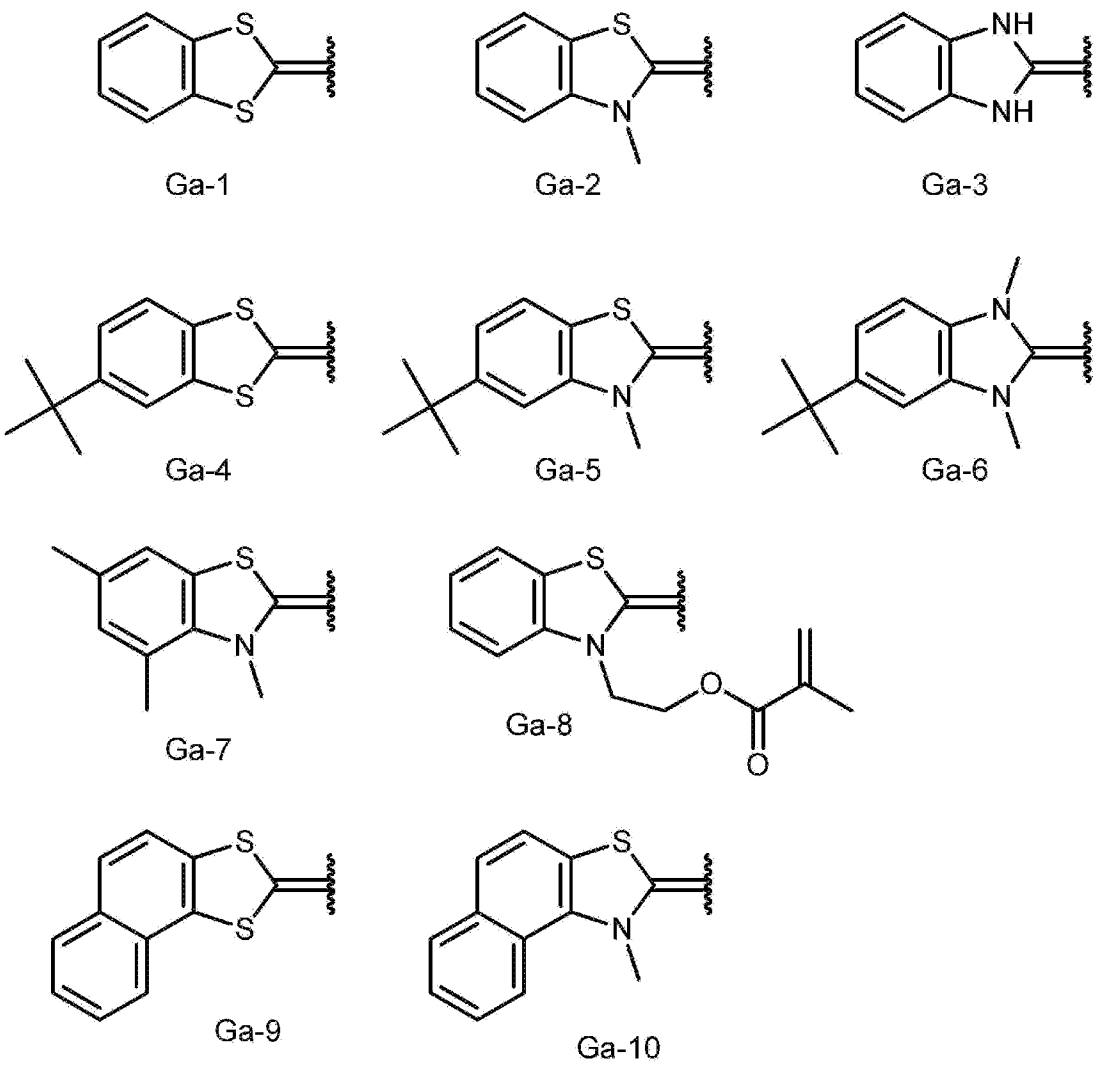
[0158] 式（ＰＳ－３ｂ）中のＲ$^{57}$は、Ｒ$^{56}$と同様に、上記置換基Ｔであることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数１０以下のアリール基または環員数１０以下の複素環基であることがより好ましい。Ｒ$^{57}$の具体的な内容も、Ｒ$^{56}$と同様である。式（ＰＳ－３ｂ）中のｎは、０～３であることが好ましく、０または１であることがより好ましく、０でもよい。ｎが２以上である場合には、複数のＲ$^{57}$は、同一であっても、異なっていてもよい。

[0159] 以下に、本発明のパターン形成用組成物に係る増感剤として、好ましい態様を示す。下記では、まず、増感剤を上記式（ＰＳ－１）、式（ＰＳ－２）および式（ＰＳ－３）にそれぞれ示した部分構造Ｇａと部分構造Ｇｂに分けて、各部分構造の好ましい態様を示し、その後に、部分構造Ｇａと部分構造Ｇｂの好ましい組み合わせを説明する。しかしながら、本発明において、部分構造Ｇａ、部分構造Ｇｂおよびこれらの組み合わせは、下記態様に限定されない。

[0160] 部分構造Ｇａの好ましい態様は下記のとおりである。

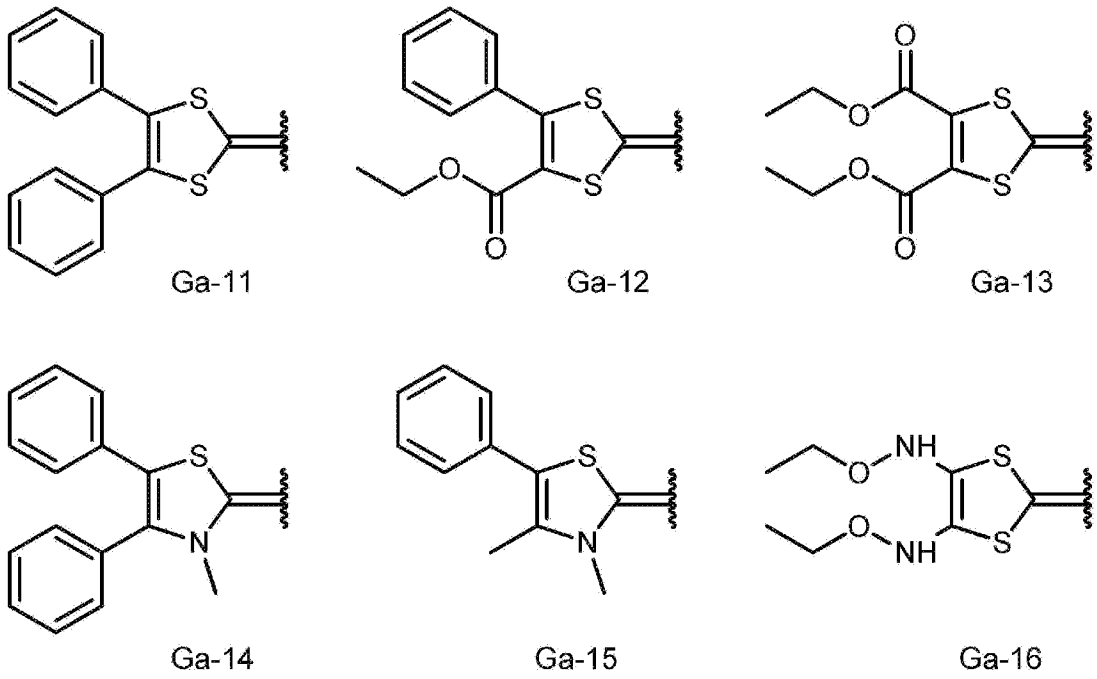
[0161]

[化23]




[0162]

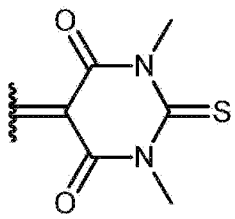
[化24]

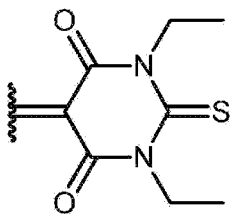


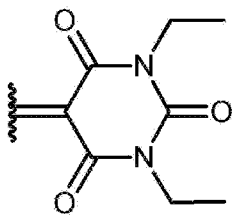

[0163] 部分構造Ｇｂの好ましい態様は下記のとおりである。

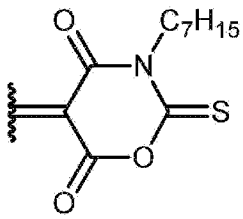
[0164]

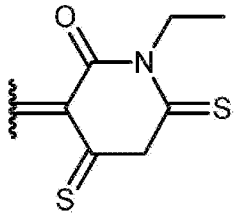
[化25]

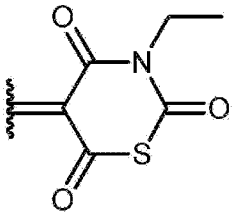

Gb-1

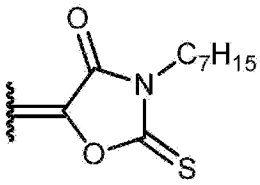

Gb-2

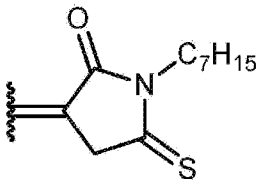

Gb-3

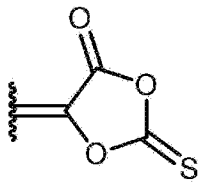

Gb-4

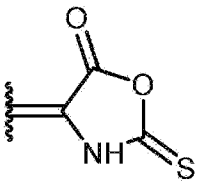

Gb-5

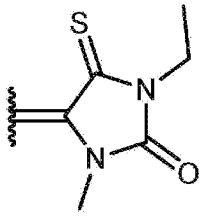

Gb-6

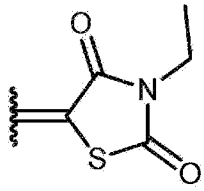

Gb-7


Gb-8

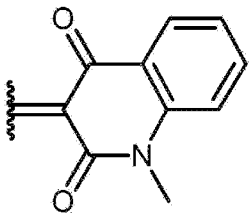

Gb-9

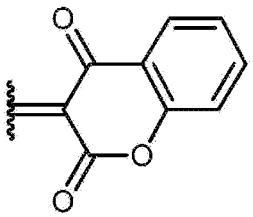

Gb-10

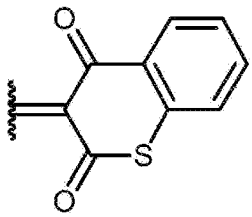

Gb-11

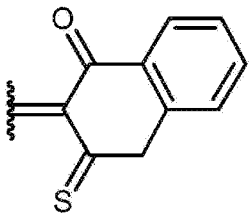

Gb-12

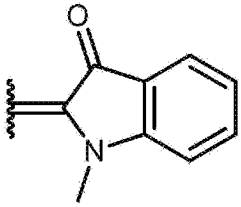
[0165] [化26]

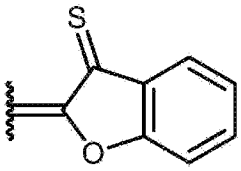

Gb-13

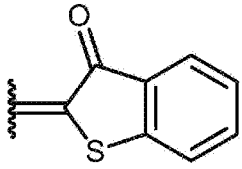

Gb-14

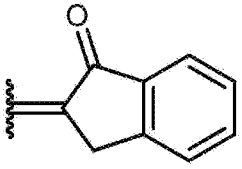

Gb-15


Gb-16


Gb-17

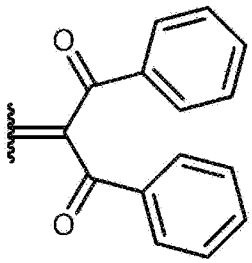

Gb-18


Gb-19

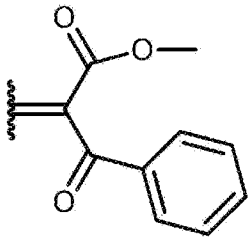

Gb-20

[0166]

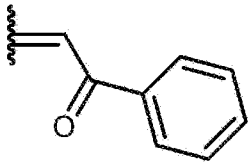
[化27]



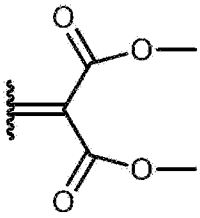
Gb-21



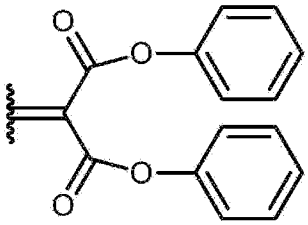
Gb-22



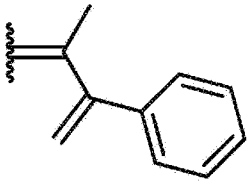
Gb-23



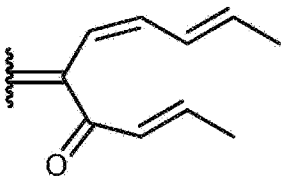
Gb-24



Gb-25



Gb-26



Gb-27

[0167] 部分構造Ｇａおよび部分構造Ｇｂの好ましい組み合わせは下記のとおりである。

[0168]

[表1]

| No. | Ga | Gb |
|---|---|---|
| 1 | Ga－1 | Gb－2 |
| 2 | Ga－1 | Gb－7 |
| 3 | Ga－1 | Gb－13 |
| 4 | Ga－2 | Gb－2 |
| 5 | Ga－2 | Gb－7 |
| 6 | Ga－2 | Gb－13 |
| 7 | Ga－4 | Gb－1 |
| 8 | Ga－4 | Gb－2 |
| 9 | Ga－4 | Gb－3 |
| 10 | Ga－4 | Gb－4 |
| 11 | Ga－4 | Gb－5 |
| 12 | Ga－4 | Gb－6 |
| 13 | Ga－4 | Gb－7 |
| 14 | Ga－4 | Gb－8 |
| 15 | Ga－4 | Gb－9 |
| 16 | Ga－4 | Gb－10 |
| 17 | Ga－4 | Gb－11 |
| 18 | Ga－4 | Gb－12 |
| 19 | Ga－4 | Gb－13 |
| 20 | Ga－4 | Gb－14 |
| 21 | Ga－4 | Gb－15 |
| 22 | Ga－4 | Gb－16 |
| 23 | Ga－4 | Gb－17 |
| 24 | Ga－4 | Gb－18 |

| No. | Ga | Gb |
|---|---|---|
| 25 | Ga－4 | Gb－19 |
| 26 | Ga－4 | Gb－20 |
| 27 | Ga－4 | Gb－21 |
| 28 | Ga－4 | Gb－22 |
| 29 | Ga－4 | Gb－23 |
| 30 | Ga－4 | Gb－24 |
| 31 | Ga－4 | Gb－25 |
| 32 | Ga－4 | Gb－26 |
| 33 | Ga－4 | Gb－27 |
| 34 | Ga－5 | Gb－2 |
| 35 | Ga－5 | Gb－7 |
| 36 | Ga－5 | Gb－13 |
| 37 | Ga－7 | Gb－2 |
| 38 | Ga－7 | Gb－7 |
| 39 | Ga－7 | Gb－13 |
| 40 | Ga－8 | Gb－1 |
| 41 | Ga－8 | Gb－2 |
| 42 | Ga－8 | Gb－3 |
| 43 | Ga－8 | Gb－4 |
| 44 | Ga－8 | Gb－5 |
| 45 | Ga－8 | Gb－6 |
| 46 | Ga－8 | Gb－7 |
| 47 | Ga－8 | Gb－8 |
| 48 | Ga－8 | Gb－9 |

[表2]

| No. | Ga | Gb |
|---|---|---|
| 49 | Ga－8 | Gb－10 |
| 50 | Ga－8 | Gb－11 |
| 51 | Ga－8 | Gb－12 |
| 52 | Ga－8 | Gb－13 |
| 53 | Ga－8 | Gb－14 |
| 54 | Ga－8 | Gb－15 |
| 55 | Ga－8 | Gb－16 |
| 56 | Ga－8 | Gb－17 |
| 57 | Ga－8 | Gb－18 |
| 58 | Ga－8 | Gb－19 |
| 59 | Ga－8 | Gb－20 |
| 60 | Ga－8 | Gb－21 |
| 61 | Ga－8 | Gb－22 |
| 62 | Ga－8 | Gb－23 |
| 63 | Ga－8 | Gb－24 |
| 64 | Ga－8 | Gb－25 |
| 65 | Ga－8 | Gb－26 |
| 66 | Ga－8 | Gb－27 |
| 67 | Ga－9 | Gb－2 |
| 68 | Ga－9 | Gb－7 |
| 69 | Ga－9 | Gb－13 |
| 70 | Ga－10 | Gb－2 |
| 71 | Ga－10 | Gb－3 |
| 72 | Ga－10 | Gb－7 |

| No. | Ga | Gb |
|---|---|---|
| 73 | Ga－10 | Gb－13 |
| 74 | Ga－10 | Gb－14 |
| 75 | Ga－10 | Gb－20 |
| 76 | Ga－10 | Gb－21 |
| 77 | Ga－10 | Gb－23 |
| 78 | Ga－10 | Gb－26 |
| 79 | Ga－11 | Gb－2 |
| 80 | Ga－11 | Gb－3 |
| 81 | Ga－11 | Gb－7 |
| 82 | Ga－11 | Gb－13 |
| 83 | Ga－11 | Gb－14 |
| 84 | Ga－11 | Gb－20 |
| 85 | Ga－11 | Gb－21 |
| 86 | Ga－11 | Gb－23 |
| 87 | Ga－11 | Gb－26 |
| 88 | Ga－13 | Gb－2 |
| 89 | Ga－13 | Gb－3 |
| 90 | Ga－13 | Gb－7 |
| 91 | Ga－13 | Gb－13 |
| 92 | Ga－13 | Gb－14 |
| 93 | Ga－13 | Gb－20 |
| 94 | Ga－13 | Gb－21 |
| 95 | Ga－13 | Gb－23 |
| 96 | Ga－13 | Gb－26 |

[0169] 増感剤は、４００ｎｍ以上の波長域において、２５．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上の吸光係数を示すことが好ましい。つまり、増感剤の吸光スペクトル特性について、２５．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上の吸光係数を示す波長域$\lambda_{25}$が存在し、波長域$\lambda_{25}$の少なくとも一部は４００ｎｍ以上の波長域にあることが好ましい。これにより、４００ｎｍ以上の光を増感剤が効率よく吸収でき、パターンの倒れ欠陥をより抑制することができる。この波長域$\lambda_{25}$の下限波長は、４４５ｎｍ以下であることが好ましく、４４０ｎｍ以下であること

がより好ましい。また、この波長域$\lambda_{25}$の下限波長は、３８０ｎｍ以上であることが好ましく、３９０ｎｍ以上であることがより好ましく、４００ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

[0170] 本発明のパターン形成用組成物において、増感剤の含有量は、全固形分量に対し０．０００１～３質量％であることが好ましい。この含有量は、１．５質量％以下であることがより好ましく、１．０質量％以下であることがさらに好ましく、０．８質量％以下であることが特に好ましい。また、この含有量は、０．００１質量％以上であることがより好ましく、０．０１質量％以上であることがさらに好ましく、０．０５質量％以上であることが特に好ましい。さらに、光重合開始剤の含有量Ｃｉに対する増感剤の含有量Ｃｓの質量比であるＣｓ／Ｃｉは、０．０００２～１．５であることが好ましい。この質量比Ｃｓ／Ｃｉは、１．０以下であることがより好ましく、０．５以下であることがさらに好ましく、０．３以下であることが特に好ましい。また、この質量比は、０．０００５以上であることがより好ましく、０．００２以上であることがさらに好ましく、０．０１以上であることが一層好ましく、０．０２以上であることが特に好ましい。増感剤は、１種単独でまたは複数の組み合わせで使用され、２種以上の増感剤が使用される場合には、それらの合計量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0171] ＜＜離型剤＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、離型剤を含んでいてもよい。

[0172] 本発明に用いる離型剤の種類は、本発明の趣旨を逸脱しない限り特に定めるものではない。好ましくは、離型剤は、モールドとの界面に偏析し、モールドとの分離を促進する機能を有する添加剤である。本発明のパターン形成用組成物は、離型剤として、（ａ）界面活性剤、（ｂ）末端に少なくとも１つの水酸基を有するか、または、水酸基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有する非重合性化合物（以下、「離型性を有する非重合性化合物」ともいう。）、および、（ｃ）フッ素原子を有する重合性化合物の少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0173] パターン形成用組成物中の離型剤は、１種のみでもよく、２種以上でもよい。また、離型剤を含む場合、その含有量は、全固形分に対し、合計で０．１～２０質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましく、１～５質量％がさらに好ましい。２種以上の離型剤が使用される場合には、それらの合計量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0174] ＜＜＜（ａ）界面活性剤＞＞＞

離型剤用の界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤のいずれを使用してもよい。そして、界面活性剤は、他の成分との相溶性や離型性の点から、ノニオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤の少なくとも１種を含むことが好ましく、ノニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。

[0175] ノニオン性界面活性剤とは、少なくとも一つの疎水部と少なくとも一つのノニオン性親水部を有する化合物である。疎水部と親水部は、それぞれ、分子の末端にあっても、内部にあってもよい。疎水部は、炭化水素基、含フッ素基、含Ｓｉ基から選択される疎水基で構成され、疎水部の炭素数は、１～２５が好ましく、２～１５がより好ましく、４～１０がさらに好ましく、５～８が一層好ましい。ノニオン性親水部は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、エーテル基（好ましくはポリオキシアルキレン基、環状エーテル基）、アミド基、イミド基、ウレイド基、ウレタン基、シアノ基、スルホンアミド基、ラクトン基、ラクタム基、シクロカーボネート基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を有することが好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、炭化水素系、フッ素系、Ｓｉ系、またはフッ素およびＳｉ系のいずれかのノニオン性界面活性剤であってもよいが、フッ素系またはＳｉ系がより好ましく、フッ素系がさらに好ましい。ここで、「フッ素およびＳｉ系界面活性剤」とは、フッ素系界面活性剤およびＳｉ系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

[0176] フッ素系ノニオン性界面活性剤の市販品としては、住友スリーエム（株）製フロラードＦＣ－４４３０、ＦＣ－４４３１、ＡＧＣセイミケミカル製サ

ーフロンＳ－２４１、Ｓ－２４２、Ｓ－２４３、Ｓ－６５０、三菱マテリアル電子化成（株）製エフトップＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０３、ＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０４、ＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０５、ＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０６、ＭＦ－１００、ＯＭＮＯＶＡ社製Ｐｏｌｙｆｏｘ　ＰＦ－６３６、ＰＦ－６３２０、ＰＦ－６５６、ＰＦ－６５２０、（株）ネオス製フタージェント２５０、２５１、２２２Ｆ、２１２Ｍ、ＤＦＸ－１８、ダイキン工業（株）製ユニダインＤＳ－４０１、ＤＳ－４０３、ＤＳ－４０６、ＤＳ－４５１、ＤＳＮ－４０３Ｎ、ＤＩＣ（株）製メガファックＦ－４３０、Ｆ－４４４、Ｆ－４７７、Ｆ－５５３、Ｆ－５５６、Ｆ－５５７、Ｆ－５５９、Ｆ－５６２、Ｆ－５６５、Ｆ－５６７、Ｆ－５６９、Ｒ－４０、ＤｕＰｏｎｔ社製Ｃａｐｓｔｏｎｅ　ＦＳ－３１００、Ｚｏｎｙｌ　ＦＳＯ－１００が挙げられる。

[0177] また、アニオン性界面活性剤の例としては、アルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルアルコールリン酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルアルコール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。カチオン界面活性剤の例としては、テトラアルキルアンモニウムハライド、アルキルピリジニウムハライド、アルキルイミダゾリンハライド等が挙げられる。両性界面活性剤としては、アルキルベタインおよびレシチン等が挙げられる。

[0178] 本発明のパターン形成用組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、組成物中の全固形分量に対し、０．１～１０質量％が好ましく、０．２～５質量％がより好ましく、０．５～５質量％がさらに好ましい。パターン形成用組成物は、界面活性剤を１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲内となることが好ましい。

[0179] ＜＜＜（ｂ）離型性を有する非重合性化合物＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物において、離型性を有する非重合性化合物は、末端に少なくとも１つの水酸基を有するか、または、水酸基がエーテル

化されたポリアルキレングリコール構造を有していれば、特に制限されないが、さらに、フッ素原子およびケイ素原子を実質的に含有しないことが好ましい。ここで、非重合性化合物とは、重合性基を持たない化合物をいう。また、非重合性化合物について、フッ素原子およびケイ素原子を実質的に含有しないとは、例えば、フッ素原子およびケイ素原子の合計含有率が１質量％以下であることを表し、フッ素原子およびケイ素原子を全く有していないことが好ましい。フッ素原子およびケイ素原子を有さないことにより、重合性化合物との相溶性が向上し、特に溶剤を実質的に含有しないパターン形成用組成物において、塗布均一性、インプリント時のパターン形成性、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが良好となる。

[0180] 離型性を有する非重合性化合物が有するポリアルキレングリコール構造としては、炭素数１～６のアルキレン基を含むポリアルキレングリコール構造が好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、ポリブチレングリコール構造、またはこれらの混合構造がより好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、またはこれらの混合構造がさらに好ましく、ポリプロピレングリコール構造が一層好ましい。

[0181] さらに、非重合性化合物は、末端の置換基を除き実質的にポリアルキレングリコール構造のみで構成されていてもよい。ここで実質的にとは、ポリアルキレングリコール構造以外の構成要素が全体の５質量％以下であることをいい、好ましくは１質量％以下であることをいう。特に、離型性を有する非重合性化合物として、実質的にポリプロピレングリコール構造のみからなる化合物を含むことが好ましい。

[0182] ポリアルキレングリコール構造としてはアルキレングリコール構成単位を３～１００個有していることが好ましく、４～５０個有していることがより好ましく、５～３０個有していることがさらに好ましく、６～２０個有していることが一層好ましい。

[0183] 離型性を有する非重合性化合物は、末端に少なくとも１つの水酸基を有す

るかまたは水酸基がエーテル化されていることが好ましい。末端に少なくとも１つの水酸基を有するかまたは水酸基がエーテル化されていれば、残りの末端は水酸基であってもよく、末端水酸基の水素原子が置換されているものであってもよい。末端水酸基の水素原子が置換されていてもよい基としてはアルキル基（すなわちポリアルキレングリコールアルキルエーテル）、アシル基（すなわちポリアルキレングリコールエステル）が好ましい。連結基を介して複数（好ましくは２または３本）のポリアルキレングリコール鎖を有している化合物も好ましく用いることができる。

[0184] 離型性を有する非重合性化合物の好ましい具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（例えば、富士フイルム和光純薬製）、これらのモノまたはジメチルエーテル、モノまたはジブチルエーテル、モノまたはジオクチルエーテル、モノまたはジセチルエーテル、モノステアリン酸エステル、モノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、これらのトリメチルエーテルである。

[0185] 離型性を有する非重合性化合物の重量平均分子量としては１５０～６０００が好ましく、２００～３０００がより好ましく、２５０～２０００がさらに好ましく、３００～１２００が一層好ましい。

[0186] また、本発明で用いることができる離型性を有する非重合性化合物の市販品としては、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業社製）、Ｂｒｉｊ３５（キシダ化学社製）等が例示される。

[0187] 本発明のパターン形成用組成物が離型性を有する非重合性化合物を含有する場合、離型性を有する非重合性化合物の含有量は、全固形分中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上がさらに好ましく、２質量％以上が一層好ましい。上記含有量は、また、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。

[0188] パターン形成用組成物は、離型性を有する非重合性化合物を１種のみ含ん

でいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0189] ＜＜＜（ｃ）フッ素原子を有する重合性化合物＞＞＞

本発明における離型剤としての、フッ素原子を有する重合性化合物は、重合性基と、フッ素原子を含む官能基を有することが好ましい。

[0190] 重合性基の種類は、特に限定されないが、例えば、エチレン性不飽和結合含有基およびエポキシ基等が好ましく、エチレン性不飽和結合含有基が好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、上記同様に例えば、ビニル基、エチニル基、（メタ）アクリロイル基または（メタ）アクリロイルオキシ基等が好ましく、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましく、アクリロイル基およびアクリロイルオキシ基がさらに好ましい。

[0191] フッ素原子を含む官能基としては、フルオロアルキル基およびフルオロアルキルエーテル基から選ばれる含フッ素基が好ましい。

[0192] フルオロアルキル基としては、炭素数が２以上のフルオロアルキル基であることが好ましく、４以上のフルオロアルキル基であることがより好ましく、炭素数の上限値としては特に定めるものではないが、２０以下が好ましく、８以下がより好ましく、６以下がさらに好ましい。最も好ましくは炭素数４～６のフルオロアルキル基である。具体的には、フルオロアルキル基は、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ヘプタデカフルオロオクチル基であることが好ましい。さらに、フルオロアルキル基は、末端または側鎖にトリフルオロメチル基を有することも好ましい。

[0193] フルオロアルキルエーテル基は、例えば、パーフルオロエチレンオキシ基またはパーフルオロプロピレンオキシ基であることが好ましい。また、フルオロアルキルエーテル基は、フルオロアルキル基の場合と同様に、トリフルオロメチル基を末端に、または、－（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ）－のようにト

リフルオロメチル基を側鎖に有していることも好ましい。

[0194] フッ素原子を有する重合性化合物については、特開２０１１－１２４５５４号公報の段落００２１－００４３にも記載されており、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0195] 本発明のパターン形成用組成物が、フッ素原子を有する重合性化合物を含有する場合、フッ素原子を有する重合性化合物の含有量は、全固形分中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上がさらに好ましく、２質量％以上が一層好ましい。また、上記含有量は、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。パターン形成用組成物は、フッ素原子を有する重合性化合物を１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0196] ＜＜その他の成分＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、上記の成分のほか、増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、ポリマー等を含んでいてもよい。パターン形成用組成物中のこれらの化合物は、それぞれ、１種のみでもよく、２種以上でもよい。これらの詳細については、特開２０１４－１７０９４９号公報の段落００６１～００６４の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0197] ＜＜＜溶剤＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物は溶剤を含んでいてもよい。溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが例示される。溶剤を含む場合、その含有量は、組成物の１～２０質量％であることが好ましい。溶剤は１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本発明では、実質的に溶剤を含まない構成とすることもできる。溶

剤を実質的に含まないとは、溶剤の含有量が５質量％以下であることをいい、３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましい。

[0198] ＜＜＜ポリマー＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、ポリマーを含んでいてもよい。ポリマーとは、例えば、重量平均分子量が２０００以上の成分であり、２０００超の成分であることが好ましい。

[0199] また、本発明では、実質的にポリマーを含まない構成とすることもできる。ポリマーを実質的に含まないとは、ポリマーの含有量が５質量％以下であることをいい、３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましい。

[0200] ＜パターン形成用組成物の特性＞

本発明のパターン形成用組成物において、２３℃における粘度は、５０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。さらに、１２ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、１１ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、９ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましく、８ｍＰａ・ｓ以下がより一層好ましい。粘度の下限値としては、特に定めるものでは無いが、例えば、５ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。このような範囲とすることにより、本発明のパターン形成用組成物がモールド内に入り込みやすくなり、モールド充填時間を短くできる。また、さらに、パターン形成性およびスループットを向上させることも可能になる。本発明のパターン形成用組成物において、２３℃における表面張力は２５～４０ｍＮ／ｍであることが好ましい。さらに、さらに、この表面張力は、３８ｍＮ／ｍ以下であることが好ましく、３６ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましく、３５ｍＮ／ｍ以下であることがさらに好ましい。また、この表面張力は、２７ｍＮ／ｍ以上であることが好ましく、２８ｍＮ／ｍ以上であることがより好ましい。

[0201] 本発明のパターン形成用組成物の大西パラメータは、４．０以下が好ましく、３．９以下がより好ましく、３．８以下がさらに好ましく、３．６以下

が一層好ましく、３．５以下が特に好ましい。大西パラメータの下限値は、特に定めるものでは無いが例えば、２．８以上とすることができる。大西パラメータを４．０以下とすることにより、エッチング加工特性、特に、エッチング後のパターン断線をより効果的に抑制できる。

[0202] 本発明のパターン形成用組成物において、４００ｎｍ以上５００ｎｍ以下の波長域におけるパターン形成用組成物の最大吸光係数は、１．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることが好ましい。この最大吸光係数は、さらに０．８Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることが好ましく、０．６Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることがより好ましいこれにより、パターン形成用組成物の深部にまで光が届き、パターンの倒れ欠陥をより抑制できる。

[0203] ＜パターン形成用組成物の製造方法＞

本発明のパターン形成用組成物は、原料（上記で説明した各材料）を所定の割合となるように配合して調製される。原料を混合した後、フィルターを用いて濾過処理を行うことが好ましい。フィルターによる濾過はパターン形成用組成物の原料を混合した後に実施することが好ましい。

[0204] 濾過は１段階のフィルターによる濾過でも効果を発揮するが、２段階以上のフィルターによる濾過の方がより好ましい。２段階以上のフィルターによる濾過とは、２つ以上のフィルターを直列に配置して濾過することをいう。本発明では、１～４段階のフィルターによる濾過が好ましく、２～４段階のフィルターによる濾過がより好ましい。

[0205] フィルターの材料を構成する成分（材料成分）は、樹脂を含むことが好ましい。樹脂としては特に制限されず、フィルターの材料として公知のものが使用できる。フィルターの材料を構成する成分（材料成分）の好ましい一実施形態として、中性基の少なくとも１種がグラフト化したポリマー（グラフト化したポリマー）が挙げられる。中性基は、水酸基、カルボキシ基から選択される少なくとも１種であることが好ましく、水酸基であることがより好ましい。グラフト化ポリマーは、グラフト化ポリオレフィンであることが好ましく、グラフト化ポリエチレンであることがより好ましい。グラフト化ポ

リマーの記載は、国際公開第２０１６／０８１７２９号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0206] 本発明で用いるフィルターの孔径としては１００ｎｍ以下が好ましく、２０ｎｍ以下がより好ましく、１２ｎｍ以下がさらに好ましく、８ｎｍ以下が一層好ましく、５ｎｍ以下であってもよい。フィルターの孔径を１００ｎｍ以下とすることにより、不純物をより効果的に減らすことができる。また、フィルターの孔径の下限値は特に定めるものではないが、例えば１ｎｍ以上が好ましい。フィルターの孔径を１ｎｍ以上とすることにより、濾過時に必要以上に大きな圧力が印加されず、生産性が向上し、フィルターの破壊を効果的に抑制できる。濾過を段階的に行う場合、１段階目の濾過は、孔径が１００～７ｎｍのフィルター（好ましくは孔径が２０～７ｎｍのフィルター）を用い、２段階目の濾過は、孔径が７ｎｍ未満のフィルター（好ましくは孔径が７ｎｍ未満１ｎｍ以上のフィルター）を用いることができる。また、１段階目と２段階目、２段階目と３段階目等、直前の段階との孔径の差は、１～８ｎｍであることが好ましい。

[0207] ＜収容容器＞

本発明のパターン形成用組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を６種６層の樹脂で構成された多層ボトルや、６種の樹脂を７層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開２０１５－１２３３５１号公報に記載の容器が挙げられる。

[0208] ＜パターン製造方法＞

本発明のパターン形成用組成物は、基板上に層状に適用されて層状膜となり、その後、後述する露光により硬化され硬化物となる。ここで、上記基板と、硬化前の上記層状膜とを含む積層体が本発明の積層体に相当し、上記硬化物が本発明の硬化膜に相当する。上記層状膜は、例えばスピンコート法で形成されたような連続膜でもよく、例えばインクジェット法で形成されたよ

うな不連続膜でもよい。本発明のパターン形成用組成物は、光インプリント法によるパターン状の硬化物（以下、単に「パターン」ともいう。）の製造に用いられる。

[0209] 本発明のパターン製造方法は、本発明のパターン形成用組成物を基板上またはモールド上に適用し、パターン形成用組成物をモールドと基板で挟んだ状態で、パターン形成用組成物に光照射することを含む。基板上またはモールド上へのパターン形成用組成物を適用する方法は、特に限定されない。この適用方法について、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落０１０２の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。本発明では、適用方法として、スピンコート法やインクジェット法が好ましい。

[0210] 本発明において、基板は、特に限定されない。基板について、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落０１０３の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。具体的には、シリコン基板、ガラス基板、サファイア基板、シリコンカーバイド（炭化ケイ素）基板、窒化ガリウム基板、金属アルミニウム基板、アモルファス酸化アルミニウム基板、多結晶酸化アルミニウム基板、ＧａＡｓＰ、ＧａＰ、ＡｌＧａＡｓ、ＩｎＧａＮ、ＧａＮ、ＡｌＧａＮ、ＺｎＳｅ、ＡｌＧａＩｎＰ、または、ＺｎＯから構成される基板が挙げられる。なお、ガラス基板の具体的な材料例としては、アルミノシリケートガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラスが挙げられる。本発明では、基板として、シリコン基板が好ましい。

[0211] 本発明において、モールドは、特に限定されない。モールドについて、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落０１０５～０１０９の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。本発明では、モールドとして、石英モールドが好ましい。本発明で用いるモールドのパターン（線幅）は、サイズが５０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0212] ついで、パターン形成用組成物を、モールドと基板で挟んだ状態で光照射する。基板またはモールドと圧接させる工程は、希ガス雰囲気下、減圧雰囲気下、または減圧した希ガス雰囲気下で好ましく行うことができる。ここで、減圧雰囲気とは大気圧（１０１３２５Ｐａ）よりも低い圧力でみたされた空間内の状態を意味し、１０００Ｐａ以下が好ましく、１００Ｐａ以下がより好ましく、１Ｐａ以下がさらに好ましい。希ガスを使用する場合、ヘリウムが好ましい。露光量は５ｍＪ／ｃｍ$^2$～１０００ｍＪ／ｃｍ$^2$の範囲にすることが望ましい。

[0213] 本発明のパターン形成用組成物を硬化させるために用いられる光は特に限定されず、例えば、高エネルギー電離放射線、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光または放射線が挙げられる。高エネルギー電離放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、バンデグラーフ型加速器、リニヤーアクセラレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射されるγ線、Ｘ線、α線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線螢光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。放射線には、例えばマイクロ波、ＥＵＶが含まれる。また、ＬＥＤ、半導体レーザー光、あるいは２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザー光や１９３ｎｍＡｒＦエキシマレーザーなどの半導体の微細加工で用いられているレーザー光も本発明に好適に用いることができる。これらの光は、モノクロ光を用いてもよいし、複数の波長の異なる光（ミックス光）でもよい。

[0214] 露光に際して用いることができる光は、例えば２００～４５０ｎｍの波長の光である。具体的には、露光の際の照射光としては、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）等の紫外線が挙げられる。ｉ線を使用する露光は、韓国公開特許第１０－２０１７－０１２２１３０号公報に記載されているように、３００ｎｍよりも短い波長の光をカットしながら行ってもよい

。

[0215] 露光に際しては、露光照度を１ｍＷ／ｃｍ$^2$～１００００ｍＷ／ｃｍ$^2$の範囲にすることが好ましい。１ｍＷ／ｃｍ$^2$以上とすることにより、露光時間を短縮することができるため生産性が向上し、１００００ｍＷ／ｃｍ$^2$以下とすることにより、副反応が生じることによる永久膜の特性の劣化を抑止できる傾向がある。露光量は５ｍＪ／ｃｍ$^2$～１００００ｍＪ／ｃｍ$^2$の範囲にすることが好ましい。５ｍＪ／ｃｍ$^2$未満では、露光マージンが狭くなり、光硬化が不十分となりモールドへの未反応物の付着などの問題が発生しやすくなる。一方、１００００ｍＪ／ｃｍ$^2$を超えると組成物の分解による永久膜の劣化の恐れが生じる。

さらに、露光に際しては、酸素によるラジカル重合の阻害を防ぐため、窒素やアルゴンなどの不活性ガスを流して、酸素濃度を１００ｍｇ／Ｌ未満に制御してもよい。

[0216] 本発明のパターン形成方法においては、光照射によりパターン形成層（層状のパターン形成用組成物）を硬化させた後、必要に応じて硬化させたパターンに熱を加えてさらに硬化させる工程を含んでいてもよい。光照射後に本発明の組成物を加熱硬化させる際の温度は、例えば、１５０～２８０℃が好ましく、２００～２５０℃がより好ましい。また、熱を付与する時間としては、５～６０分間が好ましく、１５～４５分間がさらに好ましい。

[0217] また、露光に際して、光を連続的に照射して露光してもよく、パルス的に照射して露光（パルス露光）してもよい。なお、パルス露光とは、短時間（例えば、ミリ秒レベル以下）のサイクルで光の照射と休止を繰り返して露光する方式の露光方法のことである。パルス露光の場合、パルス幅は、１００ナノ秒（ｎｓ）以下であることが好ましく、５０ナノ秒以下であることがより好ましく、３０ナノ秒以下であることがさらに好ましい。パルス幅の下限は、特に限定はないが、１フェムト秒（ｆｓ）以上とすることができ、１０フェムト秒以上とすることもできる。周波数は、１ｋＨｚ以上であることが好ましく、２ｋＨｚ以上であることがより好ましく、４ｋＨｚ以上であるこ

とがさらに好ましい。周波数の上限は５０ｋＨｚ以下であることが好ましく、２０ｋＨｚ以下であることがより好ましく、１０ｋＨｚ以下であることがさらに好ましい。最大瞬間照度は、５０００Ｗ／ｃｍ$^2$以上であることが好ましく、１００００Ｗ／ｃｍ$^2$以上であることがより好ましく、２００００Ｗ／ｃｍ$^2$以上であることがさらに好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、１０００００Ｗ／ｃｍ$^2$以下であることが好ましく、８００００Ｗ／ｃｍ$^2$以下であることがより好ましく、５００００Ｗ／ｃｍ$^2$以下であることがさらに好ましい。なお、パルス幅とは、パルス周期における光が照射されている時間のことである。また、周波数とは、１秒あたりのパルス周期の回数のことである。また、最大瞬間照度とは、パルス周期における光が照射されている時間内での平均照度のことである。また、パルス周期とは、パルス露光における光の照射と休止を１サイクルとする周期のことである。

[0218] 本発明のパターン形成用組成物は、下層膜形成用組成物や液膜形成用組成物を用いて、基板とパターン形成用組成物層の間に下層膜や液膜を設けてもよい。すなわち、パターン形成用組成物（ひいては、本発明のパターン）は、基板またはモールドの表面に直接に設けてもよいし、基板またはモールドの上に、一層以上の層を介して設けてもよい。下層膜および液膜については、後に詳細に説明する。

[0219] 上記の他、パターン製造方法の詳細は、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落番号０１０３～０１１５の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0220] 本発明のパターン製造方法は、光インプリント法（より好ましくは、光ナノインプリント法）により微細なパターンを低コスト且つ高い精度で形成することが可能である。このため、従来のフォトリソグラフィ技術を用いて形成されていたものをさらに高い精度且つ低コストで形成することができる。一例として、半導体素子の製造に用いられる。すなわち、本発明では、本発明のパターン製造方法を含む、半導体素子の製造方法も開示する。より具体

的には、本発明のパターンは、エッチングレジスト（エッチングマスク）として好ましく用いられる。特に、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）などに用いられる、オーバーコート層や絶縁膜などの永久膜や、半導体集積回路、記録材料、あるいはフラットパネルディスプレイなどのエッチングレジストとして適用することも可能である。特に本発明のパターン製造方法により得られたパターンは、エッチング耐性にも優れ、フッ化炭素等を用いるドライエッチングのエッチングレジストとしても好ましく用いることができる。

[0221] ＜パターン＞

上述のように本発明のパターン製造方法によって形成されたパターンは、ＬＣＤなどに用いられる永久膜や、半導体加工用のエッチングレジストとして使用することができる。また、本発明のパターンを利用してＬＣＤのガラス基板にグリッドパターンを形成し、反射や吸収が少なく、大画面サイズ（例えば５５インチ、６０インチ超）の偏光板を安価に製造することが可能である。例えば、特開２０１５－１３２８２５号公報や国際公開第２０１１／１３２６４９号に記載の偏光板が製造できる。なお、１インチは２５．４ｍｍである。

[0222] また、パターン形成用組成物は、製造後にガロン瓶やコート瓶などの容器にボトリングし、輸送、保管されるが、この場合に、劣化を防ぐ目的で、容器内を不活性な窒素、またはアルゴンなどで置換しておいてもよい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、よりパターン形成用組成物の変質を防ぐため、－２０℃から０℃の範囲に温度制御してもよい。勿論、反応が進行しないレベルで遮光することが好ましい。

[0223] 本発明のパターンは、具体的には、磁気ディスク等の記録媒体、固体撮像素子等の受光素子、ＬＥＤや有機ＥＬ等の発光素子、ＬＣＤ等の光デバイス、回折格子、レリーフホログラム、光導波路、光学フィルター、マイクロレンズアレイ等の光学部品、薄膜トランジスタ、有機トランジスタ、カラーフィルター、反射防止膜、偏光板、偏光素子、光学フィルム、柱材等のフラットパネルディスプレイ用部材、ナノバイオデバイス、免疫分析チップ、デオ

キシリボ核酸（ＤＮＡ）分離チップ、マイクロリアクター、フォトニック液晶、ブロックコポリマーの自己組織化を用いた微細パターン形成（ｄｉｒｅｃｔｅｄ　ｓｅｌｆ－ａｓｓｅｍｂｌｙ、ＤＳＡ）のためのガイドパターン等の作製に好ましく用いることができる。

[0224] 本発明のパターン製造方法によって形成されたパターンは、エッチングレジスト（リソグラフィ用マスク）としても有用である。パターンをエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基板として例えば$SiO_2$等の薄膜が形成されたシリコン基板（シリコンウェハ等）等を用い、基板上に本発明のパターン製造方法によって、例えば、ナノまたはマイクロオーダーの微細なパターンを形成する。本発明では特にナノオーダーの微細パターンを形成でき、さらにはサイズが、１００ｎｍ以下、さらには５０ｎｍ以下、特には３０ｎｍ以下のパターンも形成できる点で有益である。本発明のパターン製造方法で形成するパターンのサイズの下限値については特に定めるものでは無いが、例えば、１ｎｍ以上とすることができる。パターンの形状は特に定めるものではないが、例えば、ライン、ホールおよびピラーの少なくとも１つの形状を含む形態が例示される。

[0225] その後、ウェットエッチングの場合にはフッ化水素等、ドライエッチングの場合には$CF_4$等のエッチングガスを用いてエッチングすることにより、基板上に所望のパターンを形成することができる。パターンは、特にドライエッチングに対するエッチング耐性が良好である。すなわち、本発明の製造方法で得られたパターンは、エッチング用マスクとして好ましく用いられる。また、本発明では、本発明の製造方法で得られたパターンをマスクとしてエッチングを行う半導体素子の製造方法についても開示する。

[0226] ＜下層膜形成用組成物＞

上記のとおり、基板とパターン形成用組成物層の間に下層膜を設けることにより、基板とパターン形成用組成物層の密着性が向上するなどの効果が得られる。本発明において、下層膜は、パターン形成用組成物と同様の手法により、下層膜形成用組成物を基板上に適用し、その後、組成物を硬化するこ

とにより得られる。以下、下層膜形成用組成物の各成分について説明する。

[0227] 本発明の下層膜形成用組成物は、硬化性成分を含む。硬化性成分とは、下層膜を構成する成分であり、高分子成分（例えば、分子量１０００超）や低分子成分（例えば、分子量１０００未満）のいずれであってもよい。具体的には、樹脂および架橋剤などが例示される。これらは、それぞれ、１種のみ用いられていてもよいし、２種以上用いられていてもよい。

[0228] 下層膜形成用組成物における硬化性成分の合計含有量は、特に限定されないが、全固形分中では５０質量％以上であることが好ましく、全固形分中で７０質量％以上であることがより好ましく、全固形分中で８０質量％以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、９９．９質量％以下であることが好ましい。

[0229] 硬化性成分の下層膜形成用組成物中（溶剤を含む）での濃度は、特に限定されないが、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、０．１質量％以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、１質量％以下であることがさらに好ましく、１質量％未満であることが一層好ましい。

[0230] ＜＜樹脂＞＞

下層膜形成用組成物中の樹脂は、公知の樹脂を広く用いることができる。本発明で用いる樹脂は、ラジカル重合性基および極性基の少なくとも一方を有することが好ましく、ラジカル重合性基および極性基の両方を有することがより好ましい。

[0231] ラジカル重合性基を有することにより、強度に優れた下層膜が得られる。また、極性基を有することにより、基板との密着性が向上する。また、架橋剤を配合する場合は、硬化後に形成される架橋構造がより強固となり、得られる下層膜の強度を向上させることができる。

[0232] ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和結合含有基を含むことが好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、（メタ）アクリロイル基（好まし

くは、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基）、ビニル基、ビニルオキシ基、アリル基、メチルアリル基、プロペニル基、ブテニル基、ビニルフェニル基、シクロヘキセニル基が挙げられ、（メタ）アクリロイル基、ビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基がさらに好ましい。ここで定義するエチレン性不飽和結合含有基をＥｔと称する。

[0233] また、極性基は、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、リン酸基、カルボキシ基および水酸基の少なくとも１種であることが好ましく、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基およびカルボキシ基の少なくとも１種であることがより好ましく、アルコール性水酸基またはカルボキシ基であることがさらに好ましい。ここで定義する極性基を極性基Ｐｏと称する。極性基は、非イオン性の基であることが好ましい。

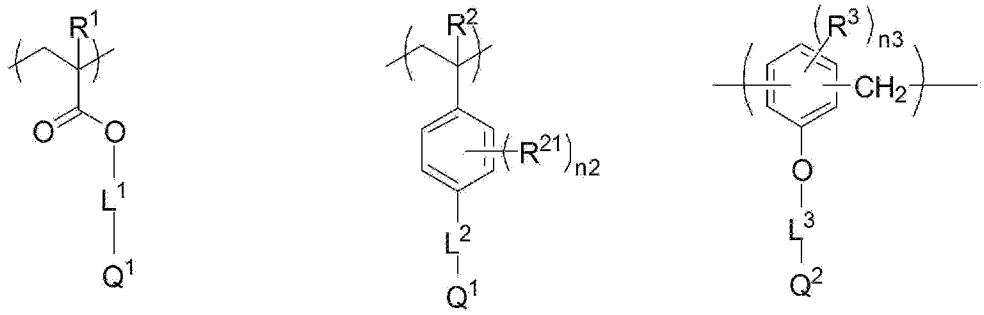
[0234] 下層膜形成用組成物中の樹脂は、さらに、環状エーテル基を含んでいてもよい。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基が例示され、エポキシ基が好ましい。ここで定義する環状エーテル基を環状エーテル基Ｃｙｔと称する。

[0235] 上記樹脂は、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂が例示され、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂およびノボラック樹脂の少なくとも１種であることが好ましい。

[0236] 上記樹脂の重量平均分子量は、４０００以上であることが好ましく、６０００以上であることがより好ましく、８０００以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０００００以下であることが好ましく、５０００００以下であってもよい。

[0237] 上記樹脂は下記の式（１）～（３）の少なくとも１つの構成単位を有することが好ましい。

[0238] [化28]



(1) (2) (3)

[0239] 式中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。Ｒ[21]およびＲ[3]はそれぞれ独立に置換基である。Ｌ[1]、Ｌ[2]およびＬ[3]は、それぞれ独立に、単結合または連結基である。ｎ２は０～４の整数である。ｎ３は０～３の整数である。Ｑ[1]はエチレン性不飽和結合含有基または環状エーテル基である。Ｑ[2]はエチレン性不飽和結合含有基、環状エーテル基または極性基である。

[0240] Ｒ[1]およびＲ[2]は、メチル基が好ましい。

[0241] Ｒ[21]およびＲ[3]はそれぞれ独立に上記置換基Ｔが好ましい。

[0242] Ｒ[21]が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成してもよい。本明細書において連結とは結合して連続する態様のほか、一部の原子を失って縮合（縮環）する態様も含む意味である。また特に断らない限り、連結する環状構造中に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）を含んでいてもよい。形成される環状構造としては、脂肪族炭化水素環（以下に例示するものを環Ｃｆと称する）（例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等）、芳香族炭化水素環（以下に例示するものを環Ｃｒと称する）（ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等）、含窒素複素環（以下に例示するものを環Ｃｎと称する）（例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピロリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペ

リジン環、ピペラジン環、モルホリン環等）、含酸素複素環（以下に例示するものを環Ｃｏと称する）（フラン環、ピラン環、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジオキサン環等）、含硫黄複素環（以下に例示するものを環Ｃｓと称する）（チオフェン環、チイラン環、チエタン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロチオピラン環等）などが挙げられる。

[0243] Ｒ$^{3}$が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成してもよい。形成される環状構造としては、Ｃｆ、環Ｃｒ、環Ｃｎ、環Ｃｏ、環Ｃｓなどが挙げられる。

[0244] Ｌ$^{1}$、Ｌ$^{2}$、Ｌ$^{3}$はそれぞれ独立に単結合または後述する連結基Ｌであることが好ましい。中でも、単結合、または連結基Ｌで規定されるアルキレン基もしくは（オリゴ）アルキレンオキシ基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。連結基Ｌは、極性基Ｐｏを置換基として有することが好ましい。また、アルキレン基が水酸基を置換基として有する態様も好ましい。本明細書において、「（オリゴ）アルキレンオキシ基」は、構成単位である「アルキレンオキシ」を１以上有する２価の連結基を意味する。構成単位中のアルキレン鎖の炭素数は、構成単位ごとに同一であっても異なっていてもよい。

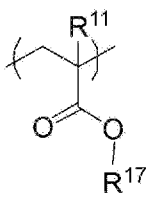
[0245] ｎ２は０または１であることが好ましく、０がより好ましい。ｎ３は０または１であることが好ましく、０がより好ましい。

[0246] Ｑ$^{1}$はエチレン性不飽和結合含有基Ｅｔが好ましい。

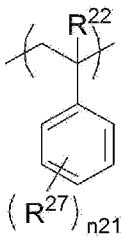
[0247] Ｑ$^{2}$は、極性基が好ましく、アルコール性水酸基を有するアルキル基が好ましい。

[0248] 上記の樹脂は、さらに、下記構成単位（１１）、（２１）および（３１）の少なくとも１つの構成単位を含んでいてもよい。特に、本発明に含まれる樹脂は、構成単位（１１）が構成単位（１）と組み合わせられることが好ましく、構成単位（２１）が構成単位（２）と組み合わせられることが好ましく、構成単位（３１）が構成単位（３）と組み合わせられることが好ましい。

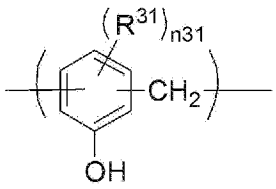
[0249] [化29]



(11)



(21)



(31)

[0250] 式中、$R^{11}$および$R^{22}$は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。$R^{17}$は置換基である。$R^{27}$は置換基である。ｎ２１は０～５の整数である。$R^{31}$は置換基であり、ｎ３１は０～３の整数である。

[0251] $R^{11}$および$R^{22}$は、メチル基が好ましい。

[0252] $R^{17}$は極性基を含む基または環状エーテル基を含む基であることが好ましい。$R^{17}$が極性基を含む基である場合、上述の極性基Ｐｏを含む基であることが好ましく、上述の極性基Ｐｏであるか、上述の極性基Ｐｏで置換された置換基Ｔであることがより好ましい。$R^{17}$が環状エーテル基を含む基である場合、上述の環状エーテル基Ｃｙｔを含む基であることが好ましく、上述の環状エーテル基Ｃｙｔで置換された置換基Ｔであることがより好ましい。

[0253] $R^{27}$は置換基であり、$R^{27}$の少なくとも１つは、極性基であることが好ましい。上記置換基は、置換基Ｔが好ましい。ｎ２１は０または１が好ましく、０がより好ましい。$R^{27}$が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成していてもよい。形成される環状構造としては、環Ｃｆ、環Ｃｒ、環Ｃｎ、環Ｃｏ、環Ｃｓの例が挙げられる。

[0254] $R^{31}$は置換基Ｔが好ましい。ｎ３１は０～３の整数であり、０または１が好ましく、０がより好ましい。$R^{31}$が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成してもよい。形成される環状構造としては、環Ｃｆ、環Ｃｒ、環Ｃｎ、環Ｃｏ、環Ｃｓの例が挙げられる。

[0255] 連結基Ｌとしては、アルキレン基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい）、アルケニレン基（炭素数２～

１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、（オリゴ）アルキレンオキシ基（１つの構成単位中のアルキレン基の炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；繰り返し数は１～５０が好ましく、１～４０がより好ましく、１～３０がさらに好ましい）、アリーレン基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮＲᴺ－、およびそれらの組み合わせにかかる連結基が挙げられる。アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシ基は上記置換基Ｔを有していてもよい。例えば、アルキレン基が水酸基を有していてもよい。

[0256] 連結基Ｌの連結鎖長は、１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい。連結鎖長は連結に関与する原子団のうち最短の道程に位置する原子数を意味する。例えば、－$CH_2$－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－であると３となる。

[0257] なお、連結基Ｌで規定されるアルキレン基、アルケニレン基、（オリゴ）アルキレンオキシ基は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。

[0258] 連結基Ｌを構成する原子としては、炭素原子と水素原子、必要によりヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子から選ばれる少なくとも１種等）を含むものであることが好ましい。連結基中の炭素原子の数は１～２４個が好ましく、１～１２個がより好ましく、１～６個がさらに好ましい。水素原子は炭素原子等の数に応じて定められればよい。ヘテロ原子の数は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、それぞれ独立に、０～１２個が好ましく、０～６個がより好ましく、０～３個がさらに好ましい。

[0259] 上記樹脂の合成は常法によればよい。例えば、式（１）の構成単位を有する樹脂は、オレフィンの付加重合に係る公知の方法により適宜合成することができる。式（２）の構成単位を有する樹脂は、スチレンの付加重合に係る公知の方法により適宜合成することができる。式（３）の構成単位を有する樹脂は、フェノール樹脂の合成に係る公知の方法により適宜合成することが

できる。

[0260] 上記の樹脂は１種を用いても複数のものを用いてもよい。

[0261] 硬化性成分としての樹脂は、上述の他、国際公開第２０１６／１５２６００号の段落００１６～００７９の記載、国際公開第２０１６／１４８０９５号の段落００２５～００７８の記載、国際公開第２０１６／０３１８７９号の段落００１５～００７７の記載、国際公開第２０１６／０２７８４３号の００１５～００５７に記載のものを用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0262] ＜＜架橋剤＞＞

下層膜形成用組成物中の架橋剤は、架橋反応により硬化を進行させるものであれば、特に限定はない。本発明では、架橋剤は、樹脂が有する極性基との反応によって、架橋構造を形成するものが好ましい。このような架橋剤を用いることにより、樹脂がより強固に結合し、より強固な膜が得られる。

[0263] 架橋剤としては、例えば、エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）、オキセタニル化合物（オキセタニル基を有する化合物）、アルコキシメチル化合物（アルコキシメチル基を有する化合物）、メチロール化合物（メチロール基を有する化合物）、ブロックイソシアネート化合物（ブロックイソシアネート基を有する化合物）などが挙げられ、アルコキシメチル化合物（アルコキシメチル基を有する化合物）が低温で強固な結合形成が可能であるため好ましい。

[0264] ＜＜他の成分＞＞

本発明の下層膜形成用組成物は、上記成分に加え、他の成分を含んでいてもよい。

[0265] 具体的には、溶剤、熱酸発生剤、アルキレングリコール化合物、重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、レベリング剤、増粘剤、界面活性剤等を１種または２種以上含んでいてもよい。上記成分について、特開２０１３－０３６０２７号公報、特開２０１４－０９０１３３号公報、特開２０１３－１８９５３７号公報に記載の各成分を用いることができる。含有量等についても

、上記公報の記載を参酌できる。

[0266] ＜＜＜溶剤＞＞＞

本発明では、下層膜形成用組成物は、特に、溶剤（以下、「下層膜用溶剤」ともいう。）を含むことが好ましい。溶剤は例えば、２３℃で液体であって沸点が２５０℃以下の化合物が好ましい。下層膜形成用組成物は、下層膜用溶剤を９９．０質量％以上含むことが好ましく、９９．２質量％以上含むことがより好ましく、９９．４質量％以上であってもよい。すなわち、下層膜形成用組成物は、全固形分濃度が１質量％以下であることが好ましく、０．８質量％以下であることがより好ましく、０．６質量％以下であることがさらに好ましい。また、下限値は、０質量％超であることが好ましく、０．００１質量％以上であることがより好ましく、０．０１質量％以上であることがさらに好ましく、０．１質量％以上であることが一層好ましい。溶剤の割合を上記の範囲とすることで、膜形成時の膜厚を薄く保ち、エッチング加工時のパターン形成性が向上する傾向にある。

[0267] 溶剤は、下層膜形成用組成物に、１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。２種以上含む場合には、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0268] 下層膜用溶剤の沸点は、２３０℃以下であることが好ましく、２００℃以下であることがより好ましく、１８０℃以下であることがさらに好ましく、１６０℃以下であることが一層好ましく、１３０℃以下であることがより一層好ましい。下限値は２３℃であることが実際的であるが、６０℃以上であることがより実際的である。沸点を上記の範囲とすることにより、下層膜から溶剤を容易に除去でき好ましい。

[0269] 下層膜用溶剤は、有機溶剤が好ましい。溶剤は、好ましくはエステル基、カルボニル基、水酸基およびエーテル基のいずれか１つ以上を有する溶剤である。なかでも、非プロトン性極性溶剤を用いることが好ましい。

[0270] 下層膜用溶剤として中でも好ましい溶剤としては、アルコキシアルコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、プロピレ

ングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、およびアルキレンカーボネートが挙げられ、プロピレングリコールモノアルキルエーテルおよびラクトンが特に好ましい。

[0271] ＜＜＜熱酸発生剤＞＞＞

熱酸発生剤は、加熱によって酸が発生し、酸の作用によって架橋を進行させる化合物である。上記架橋剤と併用することにより、より強度の高い下層膜を得ることができる。

熱酸発生剤としては、通常はカチオン成分とアニオン成分とが対になった有機オニウム塩化合物が用いられる。上記カチオン成分としては、例えば、有機スルホニウム、有機オキソニウム、有機アンモニウム、有機ホスホニウムや有機ヨードニウムを挙げることができる。また、上記アニオン成分としては、例えば、$BF^{4-}$、$B(C_6F_5)^{4-}$、$SbF^{6-}$、$AsF^{6-}$、$PF^{6-}$、$CF_3SO_3^-$、$C_4F_9SO_3^-$や$(CF_3SO_2)_3C^-$を挙げることができる。

[0272] 具体的には、特開２０１７－２２４６６０号公報の段落０２４３～０２５６および特開２０１７－１５５０９１号公報の段落００１６の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0273] 熱酸発生剤の含有量は、架橋剤１００質量部に対し、０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。熱酸発生剤は１種のみ用いてもよく、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合には、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0274] ＜＜＜重合開始剤＞＞＞

下層膜形成用組成物は、重合開始剤を含んでいてもよく、熱重合開始剤および光重合開始剤の少なくとも１種を含むことが好ましい。重合開始剤を含むことにより、下層膜形成用組成物に含まれる重合性基の反応が促進し、密着性が向上する傾向にある。パターン形成用組成物との架橋反応性を向上させる観点から光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤が好ましく、ラジカル重合開始剤がより好ま

しい。また、本発明において、光重合開始剤は複数種を併用してもよい。

[0275] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0276] アシルホスフィン化合物としては、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0277] また、上記光重合開始剤として、市販されている開始剤を使用することもできる。このような開始剤の例は、例えば、パターン形成用組成物に使用できる開始剤として例示された市販の開始剤と同様である。

[0278] 上記下層膜形成用組成物に用いられる光重合開始剤の含有量は、配合する場合、全固形分中、例えば、０．０００１～５質量％であり、好ましくは０．０００５～３質量％であり、さらに好ましくは０．０１～１質量％である。２種以上の光重合開始剤を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となる。

[0279] ＜液膜形成用組成物＞

また、本発明において、２３℃、１気圧で液体であるラジカル重合性化合物を含む液膜形成用組成物を用いて、下層膜の上に液膜を形成することも好ましい。本発明において、液膜は、パターン形成用組成物と同様の手法により、液膜形成用組成物を基板上に適用し、その後、組成物を乾燥させることにより得られる。このような液膜を形成することにより、基板とパターン形

成用組成物との密着性がさらに向上し、パターン形成用組成物の基板上での濡れ性も向上するという効果がある。以下、液膜形成用組成物について説明する。

[0280] 液膜形成用組成物の粘度は、１０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、８００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、５００ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以下であることが一層好ましい。上記粘度の下限値としては、特に限定されるものでは無いが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。粘度は、下記の方法に従って測定される。

[0281] 粘度は、東機産業（株）製のＥ型回転粘度計ＲＥ８５Ｌ、標準コーン・ロータ（１°３４’×Ｒ２４）を用い、サンプルカップを２３℃に温度調節して測定する。単位は、ｍＰａ・ｓで示す。測定に関するその他の詳細はＪＩＳＺ８８０３：２０１１に準拠する。１水準につき２つの試料を作製し、それぞれ３回測定する。合計６回の算術平均値を評価値として採用する。

[0282] ＜＜ラジカル重合性化合物Ａ＞＞

液膜形成用組成物は、２３℃、１気圧で液体であるラジカル重合性化合物（重合性化合物Ａ）を含有する。

[0283] ラジカル重合性化合物Ａの２３℃における粘度は、１～１００００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。下限は、５ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、１１ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましい。上限は、１０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、６００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましい。

[0284] ラジカル重合性化合物Ａは、一分子中にラジカル重合性基を１つのみ有する単官能のラジカル重合性化合物であってもよく、一分子中にラジカル重合性基を２つ以上有する多官能のラジカル重合性化合物であってもよい。単官能のラジカル重合性化合物と多官能のラジカル重合性化合物とを併用してもよい。なかでも、パターン倒れ抑制という理由から液膜形成用組成物に含まれるラジカル重合性化合物Ａは多官能のラジカル重合性化合物を含むことが

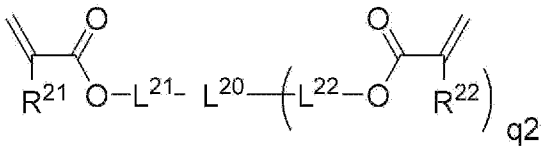
好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２～５つ含むラジカル重合性化合物を含むことがより好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２～４つ含むラジカル重合性化合物を含むことが更に好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２つ含むラジカル重合性化合物を含むことが特に好ましい。

[0285] また、ラジカル重合性化合物Ａは、芳香族環（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）および脂環（炭素数３～２４が好ましく、３～１８がより好ましく、３～６がさらに好ましい）の少なくとも一方を含むことが好ましく、芳香族環を含むことがさらに好ましい。芳香族環はベンゼン環が好ましい。また、ラジカル重合性化合物Ａの分子量は１００～９００が好ましい。

[0286] ラジカル重合性化合物Ａが有するラジカル重合性基は、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合含有基が挙げられ、（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。

[0287] ラジカル重合性化合物Ａは、下記式（Ｉ－１）で表される化合物であることも好ましい。

[0288] [化30]



(I-1)

[0289] Ｌ$^{20}$は、１＋ｑ２価の連結基であり、例えば、１＋ｑ２価の、アルカン構造の基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アルケン構造の基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリール構造の基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、ヘテロアリール構造の基（炭素数１～２２が好ましく、１～１８がより好ましく、１～１０がさらに好ましい、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる、５員環、６員環、７員環が好ましい）、またはこれらを組み合わせた基を含む連結基が挙げられる。アリール基を２つ組み合

わせた基としてはビフェニルやジフェニルアルカン、ビフェニレン、インデンなどの構造を有する基が挙げられる。ヘテロアリール構造の基とアリール構造の基を組合せたものとしては、インドール、ベンゾイミダゾール、キノキサリン、カルバゾールなどの構造を有する基が挙げられる。

[0290] $L^{20}$は、アリール構造の基およびヘテロアリール構造の基から選ばれる少なくとも１種を含む連結基であることが好ましく、アリール構造の基を含む連結基であることがより好ましい。

[0291] $R^{21}$および$R^{22}$はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

[0292] $L^{21}$および$L^{22}$はそれぞれ独立に単結合または上記連結基Ｌを表し、単結合またはアルキレン基であることが好ましい。

[0293] $L^{20}$と$L^{21}$または$L^{22}$は連結基Ｌを介してまたは介さずに結合して環を形成していてもよい。$L^{20}$、$L^{21}$および$L^{22}$は上記置換基Ｔを有していてもよい。置換基Ｔは複数が結合して環を形成してもよい。置換基Ｔが複数あるときは互いに同じでも異なっていてもよい。

[0294] ｑ２は０～５の整数であり、０～３の整数が好ましく、０～２の整数がより好ましく、０または１がさらに好ましく、１が特に好ましい。

[0295] ラジカル重合性化合物Ａとしては、特開２０１４－０９０１３３号公報の段落００１７～００２４および実施例に記載の化合物、特開２０１５－００９１７１号公報の段落００２４～００８９に記載の化合物、特開２０１５－０７０１４５号公報の段落００２３～００３７に記載の化合物、国際公開第２０１６／１５２５９７号の段落００１２～００３９に記載の化合物を用いることもできる。

[0296] 液膜形成用組成物中におけるラジカル重合性化合物Ａの含有量は、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、０．１質量％以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、１質量％以下であることがさらに好ましい。

[0297] 液膜形成用組成物の固形分中におけるラジカル重合性化合物Ａの含有量は

、５０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。上限としては、１００質量％であってもよい。ラジカル重合性化合物Ａは、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0298] また、液膜形成用組成物の固形分は実質的にラジカル重合性化合物Ａのみからなることも好ましい。液膜形成用組成物の固形分は実質的にラジカル重合性化合物Ａのみからなる場合とは、液膜形成用組成物の固形分中におけるラジカル重合性化合物Ａの含有量が９９．９質量％以上であることを意味し、９９．９９質量％以上であることがより好ましく、重合性化合物Ａのみからなることが更に好ましい。

[0299] ＜＜溶剤＞＞

液膜形成用組成物は溶剤（以下、「液膜用溶剤」ということがある）を含むことが好ましい。液膜用溶剤としては、上述した下層膜用溶剤の項で説明したものが挙げられ、これらを用いることができる。液膜形成用組成物は、液膜用溶剤を９０質量％以上含むことが好ましく、９９質量％以上含むことがより好ましく、９９．９９質量％以上であってもよい。

[0300] 液膜用溶剤の沸点は、２３０℃以下であることが好ましく、２００℃以下であることがより好ましく、１８０℃以下であることがさらに好ましく、１６０℃以下であることが一層好ましく、１３０℃以下であることがより一層好ましい。下限値は２３℃であることが実際的であるが、６０℃以上であることがより実際的である。沸点を上記の範囲とすることにより、液膜から溶剤を容易に除去でき好ましい。

[0301] ＜＜ラジカル重合開始剤＞＞

液膜形成用組成物はラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。ラジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤および光ラジカル重合開始剤が挙げられ、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水

素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、アセトフェノン化合物、アゾ化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。この中でもアセトフェノン化合物、アシルホスフィン化合物、オキシム化合物が好ましい。

[0302] また、上記ラジカル重合開始剤として、市販されている開始剤を使用することもできる。このような開始剤の例は、例えば、パターン形成用組成物に使用できる開始剤として例示された市販の開始剤と同様である。

[0303] ラジカル重合開始剤は、含有する場合、液膜形成用組成物の固形分の０．１～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％であることがより好ましく、２～５質量％であることが更に好ましい。２種以上のラジカル重合開始剤を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0304] ＜＜その他の成分＞＞

液膜形成用組成物は、上記の他、重合禁止剤、酸化防止剤、レベリング剤、増粘剤、界面活性剤等を１種または２種以上含んでいてもよい。

[0305] ＜キット＞

本発明のキットは、インプリント用のパターン（硬化膜）を形成するための上記パターン形成用組成物と、インプリント用の下層膜を形成するための下層膜形成用組成物との組み合わせを含む。本発明のキットを使用することにより、離型性に優れるインプリントを実施することが可能となる。下層膜形成用組成物は、特に、ラジカル重合性基を有する上記樹脂と、有機溶剤を含むことが好ましい。さらに、本発明のキットは、２３℃、１気圧で液体である重合性化合物を含む液膜形成用組成物を含むことが好ましい。

## 実施例

[0306] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「％」は特に述べない限り、質量基準である。

[0307] ＜パターン形成用組成物の調製＞

下記表４～８中の実施例および比較例について、表に示す重合性化合物、光重合開始剤、離型剤および増感剤を表に示す配合比で混合し、さらに重合禁止剤として４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカル（東京化成社製）を重合性化合物に対して１００～３００質量ｐｐｍ（０．０１～０．０３質量％）となるように加えることにより、組成物を調製した。そして、孔径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製フィルター、孔径０．０２μｍナイロン製フィルターおよび孔径０．００３μｍＰＴＦＥ製フィルターを用いて、上記組成物のそれぞれを多段階で濾過し、パターン形成用組成物を調製した。なお、表中の重合性化合物、光重合開始剤、離型剤および増感剤の配合比の単位は、質量部である。

[0308] ＜測定＞

各原料ならびに実施例および比較例の各パターン形成用組成物について、必要に応じて、下記特性の測定を行った。

[0309] ＜＜粘度＞＞

表４～８中の実施例および比較例について、東機産業（株）製のＲＥ－８０Ｌ型回転粘度計を用い、２３±０．２℃の温度条件下で、硬化前のパターン形成用組成物の粘度（単位：ｍＰａ・ｓ）を測定した。測定時の回転速度は、粘度に応じて下記表３のとおり調整した。

[0310]

[表3]

| 粘度<br>[ｍＰａ・ｓ] | 適正回転数<br>[ｒｐｍ] |
|---|---|
| 0.001以上6.077未満 | 100 |
| 6.077以上12.16未満 | 50 |
| 12.16以上30.39未満 | 20 |
| 30.39以上60.77未満 | 10 |
| 60.77以上121.6未満 | 5 |
| 121.6以上303.9未満 | 2 |
| 303.9以上607.7未満 | 1 |
| 607.7以上1216未満 | 0.5 |
| 1216以上2025未満 | 0.3 |

[0311] ＜＜表面張力＞＞

表４～８中の実施例および比較例の各パターン形成用組成物について、協和界面科学（株）製の表面張力計　ＳＵＲＦＡＣＥ　ＴＥＮＳ－ＩＯＭＥＴＥＲ　ＣＢＶＰ－Ａ３を用い、表面張力（単位：ｍＮ/ｍ）を測定した。この測定は、ガラスプレート上に組成物を滴下し、２３℃の温度条件下で行った。１種のパターン形成用組成物につき２つの試料を作製し、それぞれ３回測定した。そして、合計６回の実測値の算術平均値を表面張力として採用した。

[0312]

[表4]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合性化合物 | A-1 | 60 | 60 | 50 | | | | 60 | 60 |
| | A-2 | | | 23 | 47 | | | | |
| | A-3 | 20 | 20 | | | | 30 | 20 | 20 |
| | A-4 | | | | | 50 | | | |
| | A-5 | | | | | | 48 | | |
| | A-6 | | | | 37 | 35 | | | |
| | A-7 | | | | 9 | 8 | | | |
| | A-8 | 13 | 13 | 20 | | | 15 | 13 | 13 |
| | A-9 | | | | | | | | |
| | A-10 | | | | | | | | |
| | A-11 | | | | | | | | |
| 光重合開始剤 | B-1 | 2 | 2 | | | 3.9 | | 2 | 1.9 |
| | B-2 | | | 2 | | | 2 | | |
| | B-3 | | | | 2 | | | | |
| | B-4 | | | | | | | | |
| | B-5 | | | | | | | | |
| | B-6 | 1.9 | 1.9 | | | | 1.2 | 1.9991 | |
| | B-7 | | | 1.7 | 1.5 | | | | |
| | B-8 | | | | | | | | |
| 離型剤 | C-1 | 3 | 3 | | | | | | |
| | C-2 | | | 3 | | | | 3 | 3 |
| | C-3 | | | | 3 | | | | |
| | C-4 | | | | | 3 | | | |
| | C-5 | | | | | | 3 | | |
| 増感剤 | D-1 | 0.1 | | | | | | 0.0009 | 2.1 |
| | D-2 | | | | | | | | |
| | D-3 | | | | | | | | |
| | D-4 | | | | | | | | |
| | D-5 | | | | | | | | |
| | D-6 | | 0.1 | | | | | | |
| | D-7 | | | 0.3 | | | | | |
| | D-8 | | | | 0.5 | | | | |
| | D-9 | | | | | 0.1 | | | |
| | D-10 | | | | | | 0.8 | | |
| | D-11 | | | | | | | | |
| | D-12 | | | | | | | | |
| | D-13 | | | | | | | | |
| | D-14 | | | | | | | | |
| | D-15 | | | | | | | | |
| 粘度：mPa・s | | 7.2 | 7.2 | 6.1 | 5.9 | 10 | 15 | 7 | 6.9 |
| 表面張力：mN/m | | 34.1 | 33.9 | 33.2 | 30.9 | 29.8 | 33.2 | 33.9 | 34 |
| 倒れ欠陥の評価（条件A） | | A | A | A | A | A | A | A | B |
| 倒れ欠陥の評価（条件B） | | A | B | B | B | B | B | B | B |
| 反応速度の評価 | | A | B | B | B | B | B | B | B |
| 充填性の評価 | | A | A | A | B | B | B | A | A |
| 離型性の評価 | | A | A | B | B | A | A | A | B |

[0313] [表5]

| | | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合性化合物 | A-1 | 59.9 | 60.8 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 70 |
| | A-2 | | | | | | | | |
| | A-3 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | A-4 | | | | | | | | |
| | A-5 | | | | | | | | |
| | A-6 | | | | | | | | |
| | A-7 | | | | | | | | |
| | A-8 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 3 |
| | A-9 | | | | | | | | |
| | A-10 | | | | | | | | |
| | A-11 | | | | | | | | |
| 光重合開始剤 | B-1 | 3 | | | | | | | 2 |
| | B-2 | | 2 | | | | | | |
| | B-3 | | | | | | | | |
| | B-4 | | | | | | | | |
| | B-5 | | | | | | | | |
| | B-6 | 1.098 | | 3.9 | 1.9 | 1.9 | | | 1.9 |
| | B-7 | | | | 2 | | 3.9 | | |
| | B-8 | | | | | 2 | | 3.9 | |
| 離型剤 | C-1 | 3 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | C-2 | | 3 | | | | | | |
| | C-3 | | | | | | | | |
| | C-4 | | | | | | | | |
| | C-5 | | | | | | | | |
| 増感剤 | D-1 | 0.002 | 1.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | D-2 | | | | | | | | |
| | D-3 | | | | | | | | |
| | D-4 | | | | | | | | |
| | D-5 | | | | | | | | |
| | D-6 | | | | | | | | |
| | D-7 | | | | | | | | |
| | D-8 | | | | | | | | |
| | D-9 | | | | | | | | |
| | D-10 | | | | | | | | |
| | D-11 | | | | | | | | |
| | D-12 | | | | | | | | |
| | D-13 | | | | | | | | |
| | D-14 | | | | | | | | |
| | D-15 | | | | | | | | |
| 粘度：mPa・s | | 7.2 | 6.8 | 7.1 | 7.2 | 7.2 | 7.2 | 7.2 | 9.1 |
| 表面張力：mN/m | | 34.1 | 34 | 34 | 33.5 | 34.6 | 34.8 | 34.6 | 34.9 |
| 倒れ欠陥の評価（条件A） | | A | B | B | B | B | B | B | A |
| 倒れ欠陥の評価（条件B） | | B | B | B | B | B | B | B | A |
| 反応速度の評価 | | B | B | C | C | C | C | C | A |
| 充填性の評価 | | A | A | A | A | A | A | A | B |
| 離型性の評価 | | A | B | A | B | C | A | A | B |

[0314] [表6]

| | | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合性化合物 | A-1 | 38 | | 53 | | | 45 | | |
| | A-2 | | | | | | | 48 | |
| | A-3 | 20 | 63 | | 78 | | 33 | | 33 |
| | A-4 | | | | | | | | 48 |
| | A-5 | | | | | | | | |
| | A-6 | | 15 | | | | | 38 | |
| | A-7 | | | | | | | 10 | |
| | A-8 | 35 | | 20 | 10 | | 15 | | 13 |
| | A-9 | | 15 | | | 79 | | | |
| | A-10 | | | 20 | | | | | |
| | A-11 | | | | 5 | 15 | | | |
| 光重合開始剤 | B-1 | 2 | 2 | 2 | 2 | | 2 | | |
| | B-2 | | | | | 2 | | 2.6 | |
| | B-3 | | | | | | | | 2.3 |
| | B-4 | | | | | | | | |
| | B-5 | | | | | | | | |
| | B-6 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | | 1.99 | | |
| | B-7 | | | | | | | | |
| | B-8 | | | | | 0.9 | | | |
| 離型剤 | C-1 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | | |
| | C-2 | | | | | 3 | 3 | 1 | |
| | C-3 | | | | | | | | 3 |
| | C-4 | | | | | | | | |
| | C-5 | | | | | | | | |
| 増感剤 | D-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 0.4 | 0.7 |
| | D-2 | | | | | | | | |
| | D-3 | | | | | | | | |
| | D-4 | | | | | | | | |
| | D-5 | | | | | | | | |
| | D-6 | | | | | | | | |
| | D-7 | | | | | | | | |
| | D-8 | | | | | | | | |
| | D-9 | | | | | | | | |
| | D-10 | | | | | | | | |
| | D-11 | | | | | | | | |
| | D-12 | | | | | | | | |
| | D-13 | | | | | | | | |
| | D-14 | | | | | | | | |
| | D-15 | | | | | | | | |
| 粘度：mPa・s | | 5.8 | 40 | 205 | 59 | 490 | 5.9 | 5.8 | 9.6 |
| 表面張力：mN/m | | 32.1 | 36.4 | 36.6 | 33.9 | 36.9 | 34.1 | 31.3 | 34.4 |
| 倒れ欠陥の評価（条件A） | | A | B | A | A | B | A | A | A |
| 倒れ欠陥の評価（条件B） | | B | B | B | B | B | A | A | A |
| 反応速度の評価 | | A | C | C | C | C | A | A | A |
| 充填性の評価 | | A | B | D | C | D | A | A | A |
| 離型性の評価 | | A | B | C | A | A | A | A | A |

[0315] [表7]

| | | 実施例25 | 実施例26 | 実施例27 | 実施例28 | 実施例29 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合性化合物 | A-1 | 60 | 40 | | 40 | 60 | 60 | | |
| | A-2 | | | 15 | | 8 | | 47 | |
| | A-3 | 22 | 24 | 60 | 40 | | 20 | | 40 |
| | A-4 | | | | | | | | 40 |
| | A-5 | | 10 | | | | | | |
| | A-6 | | | | | | | 38 | |
| | A-7 | | | 5 | | | | 8 | |
| | A-8 | 9 | 20 | 14 | 13 | 25 | 13 | | 14 |
| | A-9 | | | | | | | | |
| | A-10 | | | | | | | | |
| | A-11 | | | | | | | | |
| 光重合開始剤 | B-1 | | | 4.7 | | | 2 | | |
| | B-2 | | | | 2 | | | 2 | |
| | B-3 | | | | | 3 | | | 2 |
| | B-4 | 2 | | | | | | | |
| | B-5 | | 2.95 | | | | | | |
| | B-6 | 1.7 | | | | | 1.9 | 1 | 0.5 |
| | B-7 | | | | | | | | |
| | B-8 | | | | 1.2 | 0.8 | | | |
| 離型剤 | C-1 | | 3 | | 3 | | 3 | | |
| | C-2 | 5 | | | | | | 3 | |
| | C-3 | | | | | 3 | | | 3 |
| | C-4 | | | | | | | | |
| | C-5 | | | 1 | | | | | |
| 増感剤 | D-1 | | | | | 0.1 | | | |
| | D-2 | 0.3 | | | | | | | |
| | D-3 | | 0.05 | | | | | | |
| | D-4 | | | 0.3 | | | | | |
| | D-5 | | | | 0.8 | 0.1 | | | |
| | D-6 | | | | | | | | |
| | D-7 | | | | | | | | |
| | D-8 | | | | | | | | |
| | D-9 | | | | | | | | |
| | D-10 | | | | | | | | |
| | D-11 | | | | | | 0.1 | | |
| | D-12 | | | | | | | 1 | |
| | D-13 | | | | | | | | 0.5 |
| | D-14 | | | | | | | | |
| | D-15 | | | | | | | | |
| 粘度：mPa・s | | 7.8 | 9.8 | 6.5 | 5.6 | 7.1 | 7.2 | 5.9 | 10.1 |
| 表面張力：mN/m | | 34.9 | 33.8 | 31.9 | 34 | 33.1 | 34 | 30.9 | 34 |
| 倒れ欠陥の評価（条件A） | | A | A | A | A | A | B | B | B |
| 倒れ欠陥の評価（条件B） | | A | A | A | A | A | D | D | D |
| 反応速度の評価 | | A | A | A | A | A | D | D | D |
| 充填性の評価 | | A | A | A | A | A | A | B | B |
| 離型性の評価 | | A | A | A | A | A | B | B | A |

[0316] [表8]

| | | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | 比較例10 | 比較例11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合性化合物 | A-1 | 30 | 47 | 60 | | 40 | | 60 | 60 |
| | A-2 | | | | 46 | 30 | | | |
| | A-3 | 30 | 34 | 20 | | | | 20 | 20 |
| | A-4 | | | | | | | | |
| | A-5 | 20 | | | | | | | |
| | A-6 | 14 | | | 30 | | | | |
| | A-7 | | | | 18 | | | | |
| | A-8 | | 13 | 13 | | 22 | | 13 | 13 |
| | A-9 | | | | | | 79 | | |
| | A-10 | | | | | | | | |
| | A-11 | | | | | | 15 | | |
| 光重合開始剤 | B-1 | 2 | | 2 | | | | 2 | 2 |
| | B-2 | | 2 | | | 5 | | | |
| | B-3 | | | | | | | | |
| | B-4 | | | | 3 | | | | |
| | B-5 | | | | | | | | |
| | B-6 | 0.5 | 0.5 | 2 | | | | 1.9 | 1.9 |
| | B-7 | | | | | | | | |
| | B-8 | | | | | | 3 | | |
| 離型剤 | C-1 | | | | 3 | | | 3 | 3 |
| | C-2 | | | 3 | | | | | |
| | C-3 | | | | | 3 | | | |
| | C-4 | 3 | | | | | 3 | | |
| | C-5 | | 3 | | | | | | |
| 増感剤 | D-1 | | | | | | | | |
| | D-2 | | | | | | | | |
| | D-3 | | | | | | | | |
| | D-4 | | | | | | | | |
| | D-5 | | | | | | | | |
| | D-6 | | | | | | | | |
| | D-7 | | | | | | | | |
| | D-8 | | | | | | | | |
| | D-9 | | | | | | | | |
| | D-10 | | | | | | | | |
| | D-11 | 0.5 | | | | | | | |
| | D-12 | | 0.5 | | | | | | |
| | D-13 | | | | | | | | |
| | D-14 | | | | | | | 0.1 | |
| | D-15 | | | | | | | | 0.1 |
| 粘度：mPa・s | | 22.1 | 6 | 7 | 6.3 | 6.5 | 488 | 7.2 | 7.2 |
| 表面張力：mN/m | | 35.8 | 28.3 | 34 | 30.9 | 33.1 | 37.8 | 34 | 34 |
| 倒れ欠陥の評価（条件A） | | B | B | B | B | C | B | B | B |
| 倒れ欠陥の評価（条件B） | | D | D | C | C | C | D | D | D |
| 反応速度の評価 | | D | D | C | C | C | D | D | D |
| 充填性の評価 | | B | B | A | A | A | D | A | A |
| 離型性の評価 | | B | A | A | A | B | C | B | B |

[0317] ＜原料＞

各原料の仕様は、下記のとおりである。

[0318] ＜＜重合性化合物＞＞

Ａ－１：下記構造を有する化合物（分子量２４６）。

Ａ－２：ネオペンチルグリコールジアクリレート（分子量２１２）。

Ａ－３：下記構造を有する化合物（分子量１９６）。

Ａ－４：フェニルエチレングリコールジアクリレート（分子量２４６）。

Ａ－５：２－フェニルプロパン－１，３－ジイルジアクリレート（分子量２６０）。

Ａ－６：ベンジルアクリレート（分子量１６２）。

Ａ－７：イソボルニルアクリレート（分子量２０８）。

Ａ－８：下記構造を有する化合物（分子量２４０）。

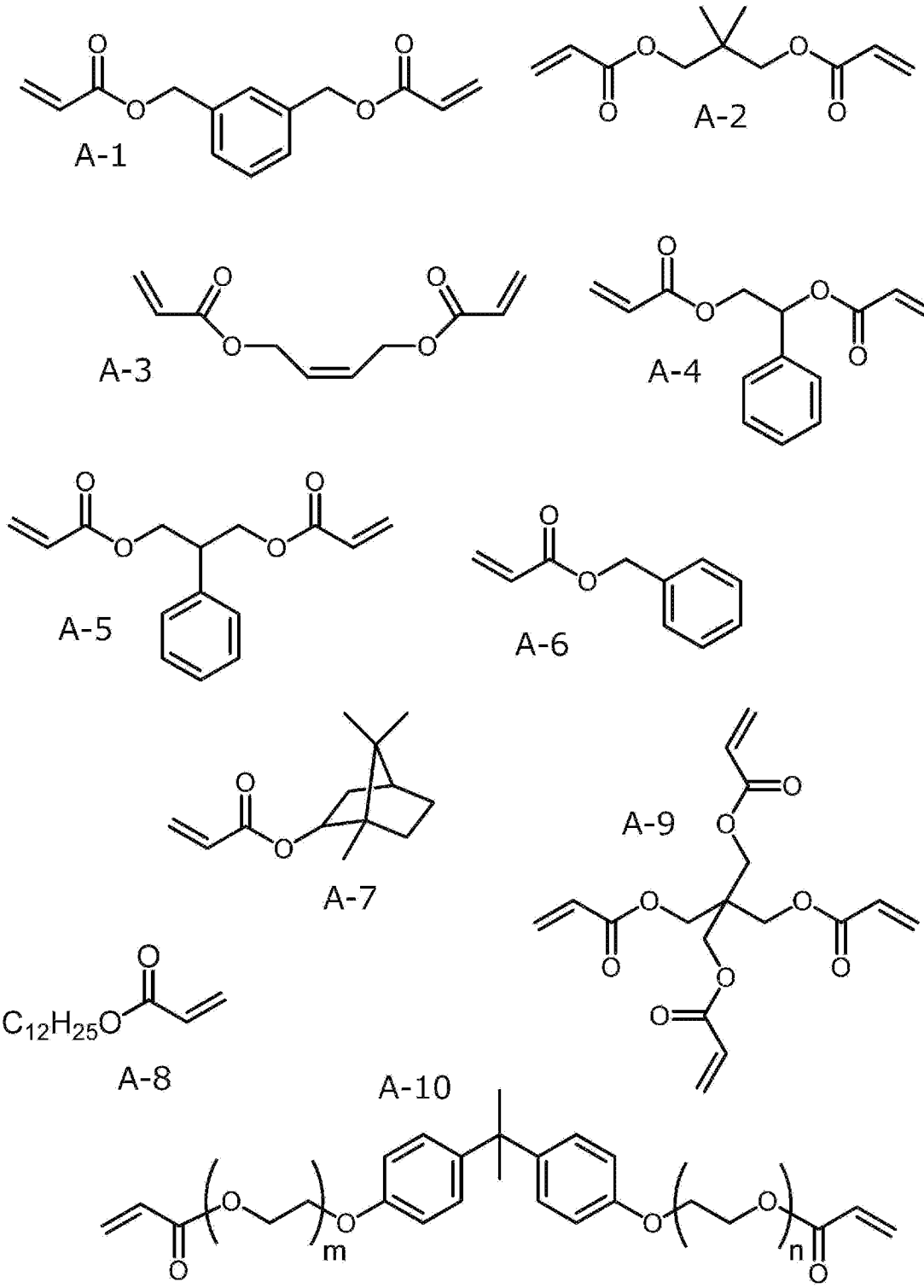
Ａ－９：ペンタエリスリトールテトラアクリレート（分子量３５２）。

Ａ－１０：ビスフェノールＡ　ＥＯ変性ジアクリレート（分子量７７７、ｍ＋ｎ＝１０）。

Ａ－１１：ポリエステルアクリレート（フォトマー５０１８、サンノプコ社製、分子量１１００）。

[0319]

[化31]




[0320] ＜＜光重合開始剤＞＞

Ｂ－１：下記構造を有する化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　８１９、ＢＡＳＦ社

製）。

Ｂ－２：下記構造を有する化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＴＰＯ、ＢＡＳＦ社製）。

Ｂ－３：下記構造を有する化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＴＰＯ－Ｌ、ＢＡＳＦ社製）。

Ｂ－４：下記構造を有する化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０１、ＢＡＳＦ社製）。

Ｂ－５：オキシムエステル系化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０４、ＢＡＳＦ社製）。

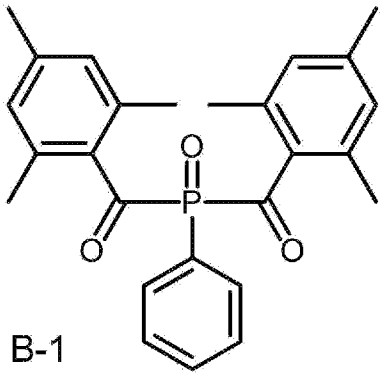
Ｂ－６：下記構造を有する化合物（ＤＡＲＯＣＵＲ　１１７３、Ｃｉｂａ社製）。

Ｂ－７：下記構造を有する化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　３７９ＥＧ、ＢＡＳＦ社製）。

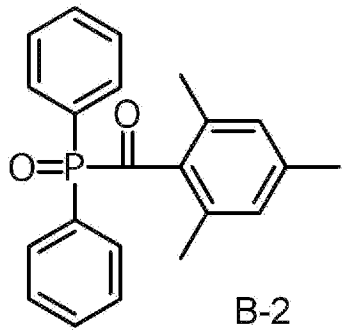
Ｂ－８：下記構造を有する化合物（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　９０７、ＢＡＳＦ社製）。

[0321]

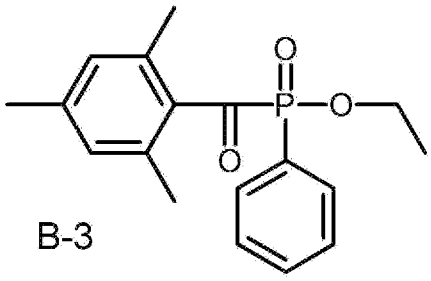
[化32]



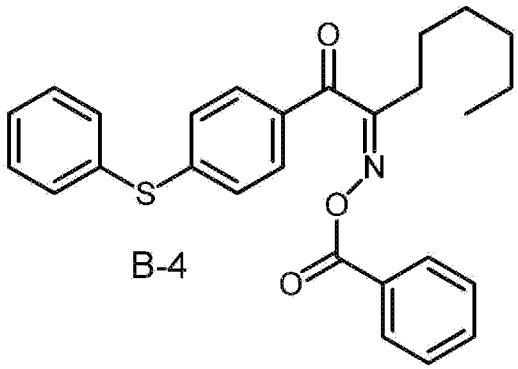
B-1



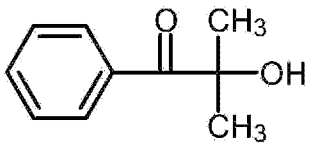
B-2



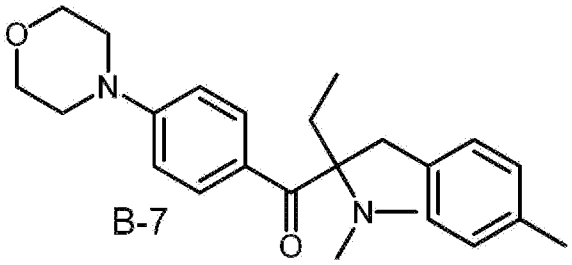
B-3



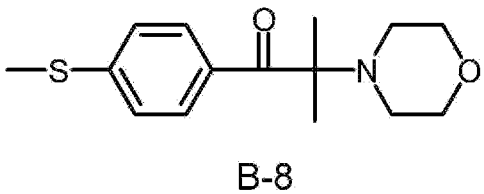
B-4



B-6



B-7



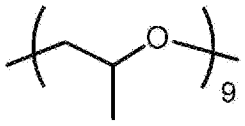
B-8

[0322] ＜＜離型剤＞＞

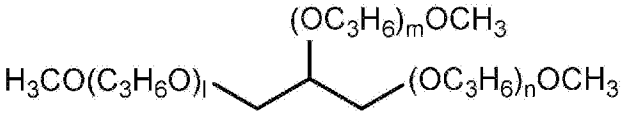
Ｃ－１～Ｃ－５：下記構造を有する化合物。

[0323]

[化33]

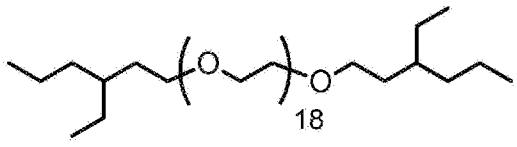


C-1

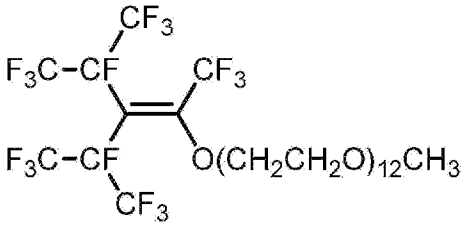


l+m+n=10

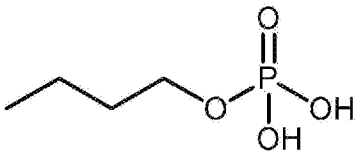
C-2



C-3



C-4



C-5

[0324] ＜＜増感剤＞＞

Ｄ－１～Ｄ－１０：下記構造を有する化合物

Ｄ－１１：ジブトキシアントラセン

Ｄ－１２：４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

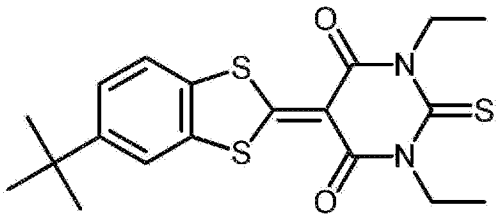
Ｄ－１３：２－イソプロピルチオキサントン

Ｄ－１４：メチレンブルー

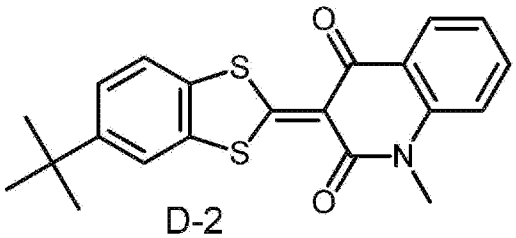
Ｄ－１５：フェノチアジン

[0325]

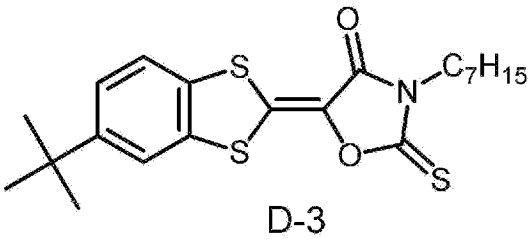
[化34]



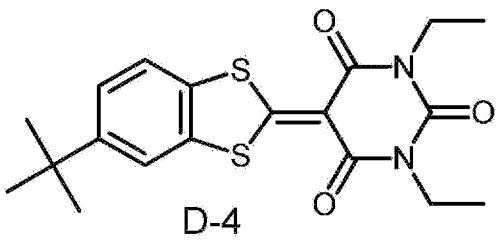
D-1



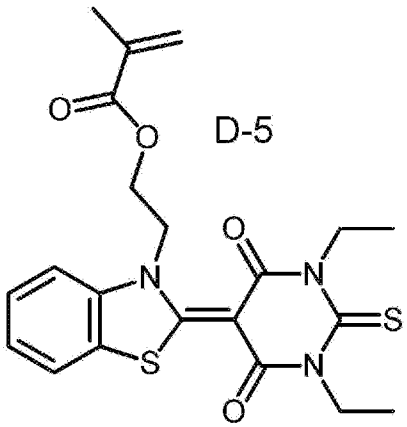
D-2



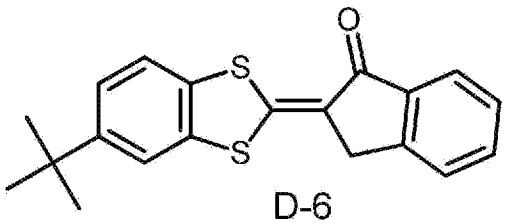
D-3



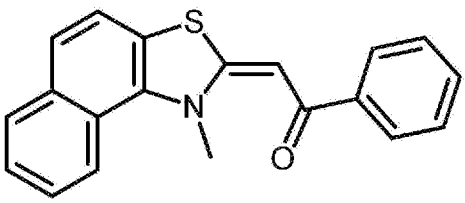
D-4



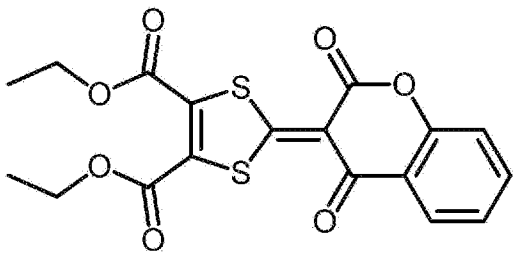
D-5



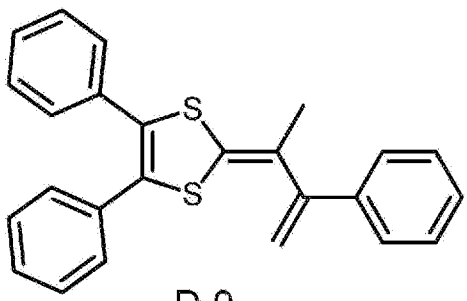
D-6



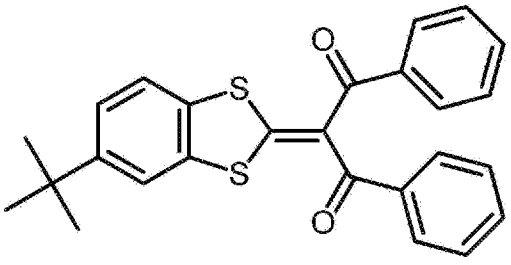
D-7



D-8

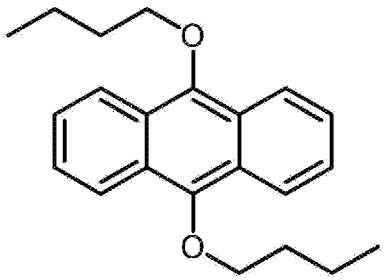


D-9

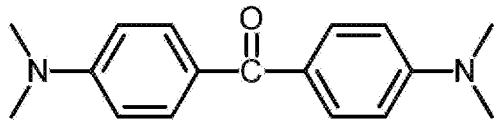


D-10

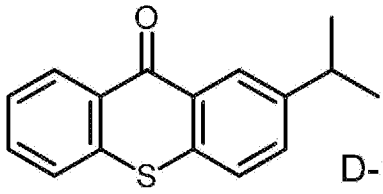
[0326] [化35]



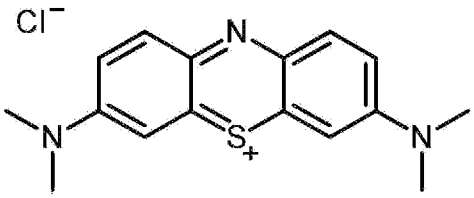
D-11



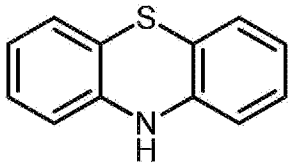
D-12



D-13



D-14



D-15

[0327] ＜評価＞

上記実施例および比較例の各パターン形成用組成物について、下記項目の評価を行った。なお、超高圧水銀ランプの照度は、ウシオ電機社製の紫外線積算光量計ＵＩＴ－２５０を用いて測定した。

[0328] ＜＜パターンの倒れ欠陥抑制（解像性）の評価＞＞

シリコンウェハ上に、特開２０１４－０２４３２２号公報の実施例６に示された密着層形成用組成物をスピンコートし、２２０℃のホットプレートを用いて１分間加熱し、厚さ５ｎｍの密着層を形成した。そして、インクジェット装置（ＦＵＪＩＦＩＬＭ　Ｄｉｍａｔｉｘ社製インクジェットプリンター　ＤＭＰ－２８３１）を用いて、上記パターン形成用組成物を上記密着層上に適用した。その後、ヘリウム雰囲気下で、上記パターン形成用組成物側からインプリント用モールドをシリコンウェハに押し当てた。使用したモールドは、線幅１５ｎｍ、深さ４０ｎｍおよびピッチ３０ｎｍのライン／スペースを有する石英モールドである。その後、モールド面から超高圧水銀ランプを用いて、下記の２種類の条件で露光し、モールドを離型することにより

、パターン形成用組成物の硬化物からなるパターンを得た。

[0329] [表9]

| | 各波長での照度［mW／cm$^2$］ | | | 露光時間（sec） |
|---|---|---|---|---|
| | 313nm | 365nm | 405nm | |
| 条件A | 500 | 680 | 570 | 0.2 |
| 条件B | 1000 | 1350 | 1150 | 0.1 |

[0330] 欠陥レビュー分類装置（日立ハイテク社製　ＲＳ－５５００）を使用して、上記硬化物からなるパターンのライン／スペースエリア内の５００箇所について、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）観察を実施した。そして、パターンの倒れ欠陥が発生している割合（欠陥発生率）Ｒ（％）を下記式により導出し、その値に応じて下記のとおり、パターンの倒れ欠陥の抑制度合（解像性の良さ）を評価した。

・欠陥発生率Ｒ（％）＝

［ＳＥＭ観察の結果、パターン倒れが確認された場所の総数］

／［ＳＥＭ観察を行った場所の総数（本実施例の場合には５００）］

×１００

・Ａ：Ｒ＝０（つまり、倒れ欠陥は確認されず、解像性が良かった。）

・Ｂ：０％＜Ｒ≦１％

・Ｃ：１％＜Ｒ≦１０％

・Ｄ：１０％＜Ｒ

[0331] ＜＜反応速度の評価＞＞

ＲａｐｉｄＳｃａｎ機能を有するＦＴ－ＩＲ（ＴｈｅｒｍｏＦｉｓｈｅｒ製ＮｉｃｏｌｅｔｉＳ５０Ｒ）を用いて全反射測定法（ＡＴＲ）により、パターン形成用組成物の硬化の反応速度を測定した。パターン形成用組成物をダイヤモンド製プリズム上に１μＬ滴下し、スライドガラスをパターン形成用組成物の上からプリズム上にかぶせた。その後、超高圧水銀ランプを用いて、パターン形成用組成物に紫外線を当てて露光した。

[0332] そして、その露光の際、パターン形成用組成物中の重合性化合物が有する

重合性基について、露光後０．５秒時の反応率を上記ＦＴ－ＩＲ装置を用いて測定した。露光条件および上記ＦＴ－ＩＲ装置による測定条件は、下記のとおりとした。また、上記反応率は、ビニル基のＣ＝Ｃ伸縮振動による赤外吸収ピーク（１６３０ｃｍ$^{-1}$付近）の減少に注目し、以下の式にて定義した。下記式中、「ピーク面積」は、１６５０～１６００ｃｍ$^{-1}$の領域でのＦＴ－ＩＲスペクトルのピーク面積を表す。

・反応率（％）＝

［（露光前のピーク面積）－（露光後０．５秒時のピーク面積）］

／［露光前時のピーク面積］×１００

・露光条件

[表10]

| 各波長での照度［mW／ｃｍ$^2$］ | | | 露光時間［ｓｅｃ］ |
|---|---|---|---|
| ３１３ｎｍ | ３６５ｎｍ | ４０５ｎｍ | |
| 100 | 135 | 115 | 1 |

・ＦＴ－ＩＲ装置による測定条件

・・測定波数範囲：３５００～４００ｃｍ$^{-1}$

・・波数分解能：３２ｃｍ$^{-1}$

・・高速スキャン回数：１００スペクトル／秒

[0333] そして、その反応率に応じて下記のとおり、反応速度を評価した。

・Ａ：８５％≦反応率

・Ｂ：７５％≦反応率＜８５％

・Ｃ：７０％≦反応率＜７５％

・Ｄ：反応率＜７０％

[0334] ＜＜充填性の評価＞＞

上記倒れ欠陥抑制の評価の場合と同様の方法により、シリコンウェハ上に、密着層を形成し、上記パターン形成用組成物を上記密着層上に適用し、上記パターン形成用組成物側からインプリント用モールドをシリコンウェハに

押し当てた。ただし、使用したモールドは、開口部の半径が１μｍの円で深さが２μｍの凹型ピラー構造を有する石英モールドである。

[0335] 上記モールドの凹部内におけるパターン形成用組成物の充填の様子をカメラにて観察し、充填の完了に要する時間を測定した。そして、その時間に応じて下記のとおり、充填性を評価した。

・Ａ：３秒未満

・Ｂ：３秒以上５秒未満

・Ｃ：５秒以上１０秒未満

・Ｄ：１０秒以上

[0336] ＜＜離型性の評価＞＞

シリコンウェハ上に、特開２０１４－０２４３２２号公報の実施例６に示された密着層形成用組成物をスピンコートし、２２０℃のホットプレートを用いて１分間加熱し、厚さ５ｎｍの密着層を形成した。そして、インクジェット装置（ＦＵＪＩＦＩＬＭ　Ｄｉｍａｔｉｘ社製インクジェットプリンター　ＤＭＰ－２８３１）を用いて、上記パターン形成用組成物を上記密着層上に適用した。その後、ヘリウム雰囲気下で、上記パターン形成用組成物側からインプリント用モールドをシリコンウェハに押し当てた。使用したモールドは、線幅２０ｎｍ、深さ５０ｎｍおよびピッチ４０ｎｍのライン／スペースを有する石英モールドである。その後、モールド面から超高圧水銀ランプを用いて、露光量１００ｍＪ／ｃｍ$^2$の条件で露光し、モールドを離型することにより、パターン形成用組成物の硬化物からなるパターンを得た。

[0337] 上記パターン形成において、石英モールドをパターンから離型する際の離型に必要な力（離型力Ｆ、単位：Ｎ）を測定し、その測定値に応じて下記のとおり離型性を評価した。離型力の測定は、特開２０１１－２０６９７７号公報の段落番号０１０２～０１０７に記載の比較例の方法に準じて行った。

・Ａ：Ｆ≦１５Ｎ

・Ｂ：１５Ｎ＜Ｆ≦１８Ｎ

・Ｃ：１８Ｎ＜Ｆ≦２０Ｎ

[0338] ＜評価結果＞

各実施例および比較例の評価結果を上記表４～８に示す。この結果から、本発明のパターン形成用組成物を用いることにより、スループットを意識した短時間の紫外線露光を実施しても、パターンの倒れ欠陥が抑制されたインプリント法を実施できることがわかった。

[0339] また、シリコンウェハ上に、各実施例に係るパターン形成用組成物を用いて、半導体回路に対応する所定のパターンを形成した。そして、このパターンをエッチングマスクとして、シリコンウェハをそれぞれドライエッチングし、そのシリコンウェハを用いて半導体素子をそれぞれ作製した。いずれの半導体素子も、性能に問題はなかった。

# 請求の範囲

[請求項1] 重合性化合物と、光重合開始剤と、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも１種の原子を２以上含む増感剤とを含有し、

前記２以上の原子のうち、１つの原子から他の１つの原子までの特定原子鎖の長さが、原子数で２または３である、インプリント用のパターン形成用組成物。

[請求項2] 前記特定原子鎖が環構造に含まれる、

請求項１に記載のパターン形成用組成物。

[請求項3] 前記特定原子鎖の長さが原子数で３である、

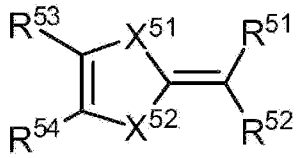
請求項１または２に記載のパターン形成用組成物。

[請求項4] 前記増感剤として、下記式（ＰＳ－１）で表される化合物を含む、

請求項１～３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物；

式（ＰＳ－１）：

[化1]




式（ＰＳ－１）において、

$X^{51}$および$X^{52}$は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ$^{55}$－を表し、$R^{55}$は、水素原子または１価の置換基を表し、

$R^{51}$～$R^{54}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、$R^{51}$および$R^{52}$は互いに結合して環を形成してもよく、$R^{53}$および$R^{54}$は互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項5] $R^{51}$～$R^{54}$の少なくとも１つが、自身が結合する炭素原子に隣接するπ共役系連結基を有する、

請求項４に記載のパターン形成用組成物。

[請求項6] $R^{51}$～$R^{54}$の少なくとも３つが、各自が結合する炭素原子に隣接

する$\pi$共役系連結基を有する、

請求項５に記載のパターン形成用組成物。

[請求項7] 前記$\pi$共役系連結基が、－ＣＲ$^{60}$＝ＣＲ$^{61}$－、－ＣＲ$^{62}$＝Ｎ－、－ＮＲ$^{63}$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－からなる群から選択される１つまたは２以上の組み合わせからなる連結基である、

請求項５または６に記載のパターン形成用組成物；

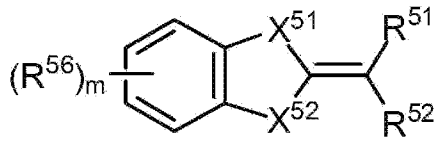
Ｒ$^{60}$～Ｒ$^{63}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{60}$およびＲ$^{61}$は、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項8] 前記増感剤として、下記式（ＰＳ－２）で表される化合物を含む、

請求項１～７のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物；

式（ＰＳ－２）：

[化2]




式（ＰＳ－２）において、

Ｘ$^{51}$およびＸ$^{52}$は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ$^{55}$－を表し、Ｒ$^{55}$は、水素原子または１価の置換基を表し、

Ｒ$^{51}$およびＲ$^{52}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよく、

Ｒ$^{56}$は、１価の置換基を表し、

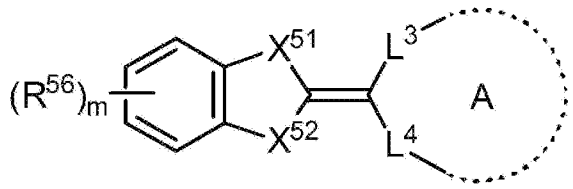
ｍは、０～４の整数を表す。

[請求項9] 前記増感剤として、下記式（ＰＳ－３）で表される化合物を含む、

請求項８に記載のパターン形成用組成物；

式（ＰＳ－３）：

[化3]




式（ＰＳ－３）において、

Ｘ$^{51}$、Ｘ$^{52}$、Ｒ$^{56}$およびｍは、それぞれ前記式（ＰＳ－２）中のＸ$^{51}$、Ｘ$^{52}$、Ｒ$^{56}$およびｍと同義であり、

Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$は、それぞれ独立して２価の連結基であり、Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$の少なくとも一方はπ共役系連結基であり、

Ａは、Ｌ$^{3}$およびＬ$^{4}$を含む環構造を表す。

[請求項10] 前記環構造Ａの全体が、前記環構造Ａが結合する炭素原子の２つの結合手を連結するπ共役系連結基である、

請求項９に記載のパターン形成用組成物。

[請求項11] 前記環構造Ａ中の前記π共役系連結基が、－ＣＲ$^{60}$＝ＣＲ$^{61}$－、－ＣＲ$^{62}$＝Ｎ－、－ＮＲ$^{63}$－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｃ（＝Ｓ）－からなる群から選択される１つまたは２以上の組み合わせからなる連結基である、

請求項９または１０に記載のパターン形成用組成物；

式中、Ｒ$^{60}$～Ｒ$^{63}$は、それぞれ独立して水素原子または１価の置換基を表し、Ｒ$^{60}$およびＲ$^{61}$は、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項12] 前記環構造Ａ中の前記π共役系連結基が、－ＮＲ$^{63}$－および－Ｃ（＝Ｏ）－の少なくとも１つを含む、

請求項１１に記載のパターン形成用組成物。

[請求項13] 前記環構造Ａが５～７員環である、

請求項９～１２のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

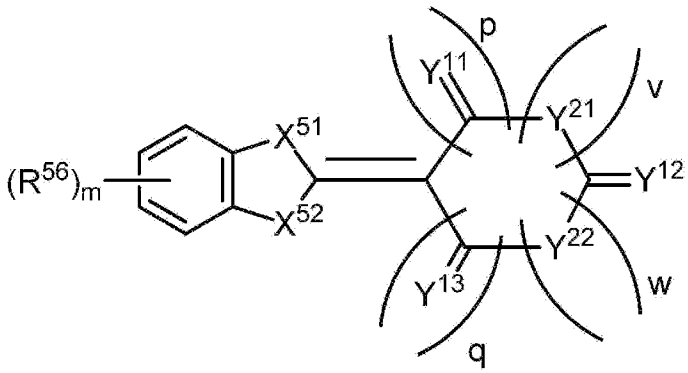
[請求項14] 前記増感剤として、下記式（ＰＳ－３ａ）または下記式（ＰＳ－３

ｂ）で表される化合物を含む、

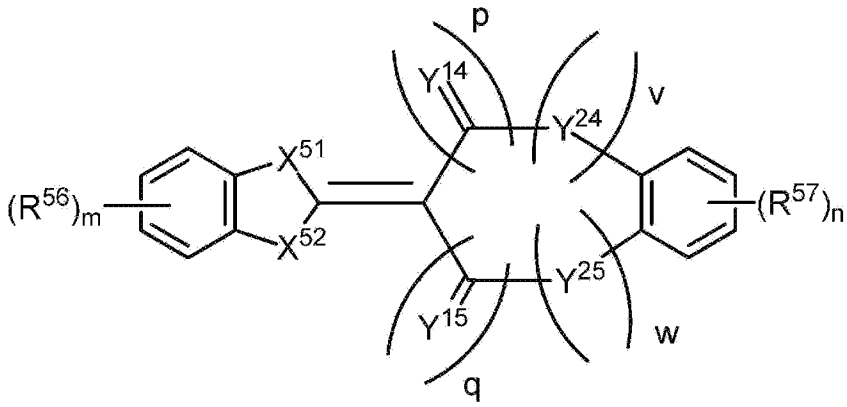
請求項８～１３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物；

[化4]

式（ＰＳ－３ａ）：




式（ＰＳ－３ｂ）：




式（ＰＳ－３ａ）および式（ＰＳ－３ｂ）において、

$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍは、それぞれ前記式（ＰＳ－２）中の$X^{51}$、$X^{52}$、$R^{56}$およびｍと同義であり、

$Y^{11}$、$Y^{12}$、$Y^{13}$、$Y^{14}$および$Y^{15}$は、それぞれ独立して、酸素原子または硫黄原子であり、

$Y^{21}$、$Y^{22}$、$Y^{24}$および$Y^{25}$は、それぞれ独立して、－ＣＲ$^{70}$Ｒ$^{71}$－、－Ｏ－、－ＮＲ$^{72}$－または－Ｓ－であり、$R^{70}$～$R^{72}$は水素原子または１価の置換基を表し、

$R^{57}$は１価の置換基を表し、ｎは０～４の整数を表し、

ｐおよびｑはそれぞれ０または１で、ｐ＋ｑは１または２を満たし

、

ｖおよびｗはそれぞれ０または１で、ｖ＋ｗは１または２を満たし、

式（ＰＳ－３ａ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは３または４であり、式（ＰＳ－３ｂ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは２または３である。

[請求項15] $X^{51}$および$X^{52}$がともに、－Ｓ－である、

請求項４～１４のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項16] $X^{51}$および$X^{52}$のうち、一方が－$NR^{55}$－であり、他方が－Ｓ－である、

請求項４～１４のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項17] 前記増感剤の含有量が、全固形分量に対し０．００１～３質量％である、

請求項１～１６のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項18] 前記光重合開始剤の含有量Ｃｉに対する前記増感剤の含有量Ｃｓの質量比であるＣｓ／Ｃｉが、０．０００５～０．３である、

請求項１～１７のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項19] 前記光重合開始剤として、アシルホスフィン系化合物およびオキシムエステル系化合物の少なくとも１種を含む、

請求項１～１８のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項20] 前記重合性化合物が、単官能重合性化合物および多官能重合性化合物を含み、

前記単官能重合性化合物の含有量が、全重合性化合物中で５～３０質量％である、

請求項１～１９のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項21] 前記パターン形成用組成物の２３℃における粘度が、５０ｍＰａ・ｓ以下である、

請求項１～２０のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項22] さらに、離型剤を含む、

請求項１～２１のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項23] パターン形成用組成物に対する溶剤の含有量が５質量％以下である、

請求項１～２２のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項24] 請求項１～２３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物と、インプリント用の下層膜を形成するための下層膜形成用組成物との組み合わせを含むキット。

[請求項25] 請求項１～２３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物を用いて形成した硬化膜。

[請求項26] 請求項１～２３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物からなる層状膜と、前記層状膜を支持する基板とを含む、積層体。

[請求項27] 請求項１～２３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物を、基板上またはモールド上に適用し、前記パターン形成用組成物を、前記モールドと前記基板で挟んだ状態で光照射することを含むパターンの製造方法。

[請求項28] 請求項２７に記載の製造方法を工程として含む、半導体素子の製造方法。

[請求項29] 前記パターンをマスクとして前記基板のエッチングを行うことを含む、

請求項２８に記載の半導体素子の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/012595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F220/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i
FI: H01L21/30502D, C08F2/50, B29C59/02Z, C08F220/10ZNM
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08F220/10, C08F2/50, H01L21/027, B29C59/02

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

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2011-111553 A (FUJIFILM CORPORATION) 09.06.2011 (2011-06-09), claims 1, 8, 10, paragraphs [0015], [0020], [0021], [0027], [0028], [0035], [0057], [0058], table 1 | 1-3, 17-29 |
| Y | JP 2005-128508 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 19.05.2005 (2005-05-19), claims 3, 5, 6, paragraphs [0018]-[0035] | 1-3, 17-29 |
| Y | WO 2018/230488 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 20.12.2018 (2018-12-20), claim 1, paragraphs [0012], [0028], fig. 1, 2 | 19, 24 |
| A | JP 2007-233184 A (FUJIFILM CORPORATION) 13.09.2007 (2007-09-13), paragraphs [0138]-[0166] | 1-29 |
| A | JP 2007-79477 A (FUJIFILM CORPORATION) 29.03.2007 (2007-03-29), paragraphs [0110]-[0137] | 1-29 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>20.05.2020 | Date of mailing of the international search report<br>02.06.2020 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/012595

| | | |
|---|---|---|
| JP 2011-111553 A | 09.06.2011 | (Family: none) |
| JP 2005-128508 A | 19.05.2005 | WO 2005/031463 A1<br>claims 3, 5, 6,<br>specification, page 7, line 1 to<br>page 15, line 19<br>CN 1705913 A<br>KR 10-0998459 B1<br>TW 200821754 A |
| WO 2018/230488 A1 | 20.12.2018 | TW 201906712 A |
| JP 2007-233184 A | 13.09.2007 | (Family: none) |
| JP 2007-79477 A | 29.03.2007 | (Family: none) |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/012595

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/10(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; B29C 59/02(2006.01)i
FI: H01L21/30 502D; C08F2/50; B29C59/02 Z; C08F220/10 ZNM

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F220/10; C08F2/50; H01L21/027; B29C59/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２０年 |

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

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 2011-111553 A (富士フイルム株式会社) 09.06.2011 (2011-06-09)<br>[請求項1], [請求項8], [請求項10],段落 [0015], [0020]-[0021], [0027]-[0028], [0035], [0057]-[0058], 表1 | 1-3,17-29 |
| Y | JP 2005-128508 A (三菱化学株式会社) 19.05.2005 (2005-05-19)<br>[請求項3], [請求項5], [請求項６],段落 [0018]-[0035] | 1-3,17-29 |
| Y | WO 2018/230488 A1 (富士フイルム株式会社) 20.12.2018 (2018-12-20)<br>[請求項1],段落[0012], [0028], 図1－2 | 19,24 |
| A | JP 2007-233184 A (富士フイルム株式会社) 13.09.2007 (2007-09-13)<br>段落 [0138]-[0166] | 1-29 |
| A | JP 2007-79477 A (富士フイルム株式会社) 29.03.2007 (2007-03-29)<br>段落 [0110]-[0137] | 1-29 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 20.05.2020 | 02.06.2020 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
植木　隆和 2G 3706
電話番号 03-3581-1101 内線 3226

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/012595

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2011-111553 A | 09.06.2011 | （ファミリーなし） | |
| JP 2005-128508 A | 19.05.2005 | WO 2005/031463 A1<br>［請求項3］，［請求項5］，<br>［請求項6］，明細書第7頁第<br>１行－第15頁第19行<br>CN 1705913 A<br>KR 10-0998459 B1<br>TW 200821754 A | |
| WO 2018/230488 A1 | 20.12.2018 | TW 201906712 A | |
| JP 2007-233184 A | 13.09.2007 | （ファミリーなし） | |
| JP 2007-79477 A | 29.03.2007 | （ファミリーなし） | |