

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170684 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) B29C 59/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012880
- (22) 国際出願日: 2017年3月29日(29.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
62/315730 2016年3月31日(31.03.2016) US
15/453504 2017年3月8日(08.03.2017) US
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 俊樹(ITO Toshiki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). リウ ウエイジュン(LIU Weijun); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). スタコ

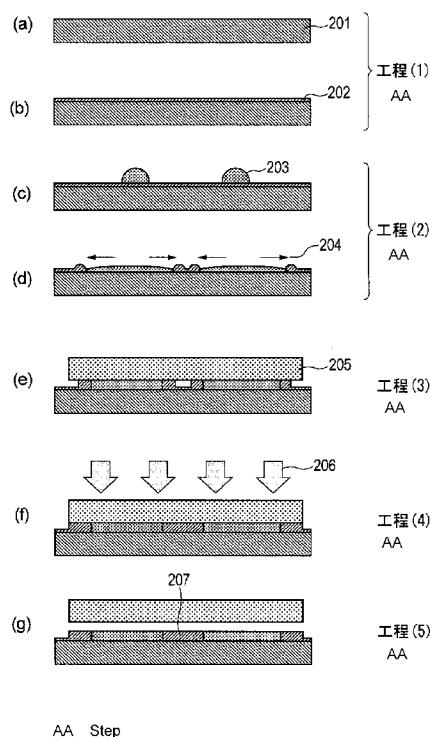
- ウィアック ブライアン ティモシー(STACHOWIAK Brian Timothy); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). クスナトディノフ ニヤーズ(KHUSNATDINOV Niyaz); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 大谷 智教(OTANI Tomonori); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 田邊 正幸(TANABE Masayuki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE Yuzuru et al.); 〒1070062 東京都港区南青山1-1-1新青山ビル東館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,

[続葉有]

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING PROCESSED SUBSTRATE, METHOD FOR PRODUCING OPTICAL COMPONENT, METHOD FOR PRODUCING CIRCUIT BOARD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC COMPONENT, AND METHOD FOR PRODUCING IMPRINT MOLD

(54) 発明の名称: パターン形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法、インプリントモールドの製造方法

[図2]



(57) Abstract: A method for forming a pattern on a substrate (201), wherein: a layer of a curable composition (202), which contains a component (a1) that is a polymerizable compound and a component (b1) that is a photopolymerization initiator and is contained in an amount of 0 part by weight or more but less than 0.1 part by weight relative to 100 parts by weight of the component (a1), is arranged on the surface of the substrate (201); droplets of a curable composition (203), which contains a component (a2) that is a polymerizable compound and a component (b2) that is a photopolymerization initiator, are discretely dropped on the layer of the curable composition (202), thereby sandwiching a mixed layer of the curable composition (202) and the curable composition (203) between a mold (205) and the substrate (201); the mixed layer is cured by means of irradiation of light (206); and the mold (205) is removed from the mixed layer after curing. If the curable composition (202) is exposed to light at an illumination intensity of 1.00 mW/cm² for a light exposure time of 100.0 seconds, the polymer conversion rate of the polymerizable compound (a1) is 50% or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/170684 A1



IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ロシア (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).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

基板 (201) の表面に、重合性化合物である成分 (a1) と、前記成分 (a1) 100 重量部に対して含有量が 0 重量部以上 0.1 重量部未満である光重合開始剤である成分 (b1) とを含む硬化性組成物 (202) の層を配置し、前記硬化性組成物 (202) の層上に、重合性化合物である成分 (a2) 及び光重合開始剤である成分 (b2) を含む硬化性組成物 (203) の液滴を離散的に滴下し、モールド (205) と前記基板 (201) の間に前記硬化性組成物 (202) 及び前記硬化性組成物 (203) の混合層をサンドイッチし、前記混合層を光 (206) を照射することにより硬化させ、前記モールド (205) を硬化後の前記混合層から引き離す、前記基板 (201) 上のパターン形成方法。硬化性組成物 (202) は、照度 1.00 mW/cm²、露光時間 100.0 秒の条件で露光した際の前記重合性化合物 (a1) の重合転化率が 50% 以下である。

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法、インプリントモールドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、加工基板の製造方法、光学部品の製造方法、回路基板の製造方法、電子部品の製造方法、インプリントモールドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスやMEMS等においては、微細化の要求が高まっており、微細加工技術として、光ナノインプリント技術が注目されている。

[0003] 光ナノインプリント技術では、表面に微細な凹凸パターンが形成されたモールド（型）を光硬化性組成物（レジスト）が塗布された基板（ウエハ）に押しつけた状態で光硬化性組成物を硬化させる。これにより、モールドの凹凸パターンを光硬化性組成物の硬化膜に転写し、パターンを基板上に形成する。光ナノインプリント技術によれば、基板上に数ナノメートルオーダーの微細な構造体を形成することができる。

[0004] 特許文献１に記載の光ナノインプリント技術を、図１を用いて説明する。まず、基板１０１上のパターン形成領域にインクジェット法を用いて、液状のレジスト１０２を離散的に滴下する（配置工程（１）、図１（ａ）～（ｃ））。滴下されたレジスト１０２の液滴は液滴の広がる方向を示す矢印１０４で示すように基板１０１上に広がるが、この現象をプレスプレッドと呼ぶ（図１（ｃ））。次に、このレジスト１０２を、パターンが形成された、後述する照射光１０６に対して透明なモールド（型）１０５を用いて成形する（型接触工程（２）、図１（ｄ）および（ｄａ））。型接触工程においては、レジスト１０２の液滴が液滴の広がる方向を示す矢印１０４で示すように基板１０１とモールド１０５の間隙の全域へ広がる（図１（ｄ））。この現

象をスプレッドと呼ぶ。また、型接触工程においては、レジスト102はモールド105上の凹部の内部へも液滴の広がる方向を示す矢印104で示すように毛細管現象により充填される（図1（da））。この充填現象をフィルと呼ぶ。スプレッドとフィルが完了するまでの時間を充填時間と呼ぶ。レジスト102の充填が完了した後、照射光106を照射してレジスト102を硬化させ（光照射工程、図1（e））、その後、基板101をモールド105から引き離す（離型工程、図1（f）および（fa））。これらの工程を実施することにより、所定のパターン形状を有する光硬化膜107（図1（f））が基板101上に形成される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許4791357号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：S. Reddy, R. T. Bonnecaze / Microelectronic Engineering, 82 (2005) 60-70

非特許文献2：N. Imaishi / Int. J. Microgravity Sci. No. 31 Supplement 2014 (S5-S12)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の光ナノインプリント技術においては、型接触開始からスプレッドとフィルが完了するまでの時間（充填時間）が長く、スループットが低い、という課題があった。

[0008] そこで本発明者らは、充填時間が短い、つまり高スループットな光ナノインプリント技術（Short Spread Time Nanoimprint Lithography、以下、SST-NIL）を考案した。S

S T - N I L は、図 2 の模式断面図に示すように、

基板 2 0 1 上に、液状の硬化性組成物 (A 1) 2 0 2 を積層する第一積層工程 (1) 、

前記硬化性組成物 (A 1) 2 0 2 の層上に、硬化性組成物 (A 2) 2 0 3 の液滴を離散的に積層する第二積層工程 (2) 、

パターンを有するモールド 2 0 5 と基板 2 0 1 の間に硬化性組成物 (A 1) 2 0 2 と硬化性組成物 (A 2) 2 0 3 が部分的に混合してなる層をサンドイッチする型接触工程 (3) 、

前記 2 種の硬化性組成物が部分的に混合してなる層をモールド 2 0 5 側から照射光 2 0 6 を照射することにより硬化させる光照射工程 (4) 、

モールド 2 0 5 を硬化後の硬化性組成物からなる層 (パターン形状を有する硬化膜 2 0 7) から引き離す離型工程 (5) 、
を有する。

[0009] S S T - N I L において、第二積層工程 (2) から離型工程 (5) までの一連の工程単位を「ショット」と称し、モールド 2 0 5 が硬化性組成物 (A 1) 2 0 2 及び硬化性組成物 (A 2) 2 0 3 と接触する領域、つまり、基板 2 0 1 上でパターンが形成される領域を「ショット領域」と称する。

S S T - N I L においては、離散的に滴下された硬化性組成物 (A 2) 2 0 3 の液滴が、硬化性組成物 (A 1) 2 0 2 の液膜上において液滴の方向を示す矢印 2 0 4 で示すように速やかに拡大するため、充填時間が短く、高スループットである。S S T - N I L の詳しいメカニズムは後述する。

[0010] 本発明が解決しようとする S S T - N I L の課題を、図 3 の模式断面図を用いて説明する。図 3 (a) ~ (c) の工程 (1) ~ (3) は、図 2 (c) ~ (g) における第二積層工程 ~ 離型工程に対応し、図 3 (d) の工程 (4) は、後続のショットの第二積層工程に対応する。

[0011] 硬化性組成物 (A 1) 3 0 2 は、基板 3 0 1 上にショット領域 3 0 4 より広い面積、例えば基板 3 0 1 全面に、例えばスピコート法を用いて積層される。一方、硬化性組成物 (A 2) 3 0 3 は当該ショット領域 3 0 4 に限定

して、例えばインクジェット法を用いて離散的に積層される。

- [0012] 照射光 306 はモールド 308 の背面（硬化性組成物（A2）303 と接触しない側）から照射されるが、この際、ショット領域 304 外に積層されている硬化性組成物（A1）302 にも漏れ光 307 が照射される。

ここで、ショット領域 304 に隣接する隣接ショット領域 305 の一部において、漏れ光 307 による硬化性組成物（A1）302 の硬化反応が進行し、漏れ光 307 で硬化した硬化性組成物（A1）309 が存在することが確認された。そして、漏れ光 307 で硬化した硬化性組成物（A1）309 上に滴下された硬化性組成物（A2）303 の液滴 310 の拡大が遅くなることがわかった。本発明者らは、一部の液滴の拡大が遅いことで、隣接ショット領域 305 において未充填欠陥が生じるか、あるいは、未充填欠陥を発生させないために充填時間を長くする必要が生じ、結果として生産性が低下する、という課題を見出した。

- [0013] 漏れ光 307 を発生させないために、遮光構造が設けられたモールド 308 を使用したり、漏れ光 307 が発生しない精密な光学系を適用したりするといった対策も考え得るが、モールド 308 や装置のコスト高をもたらす。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明は、高スループット、低コスト、かつ、基板の複数のショット領域を均一な精度で加工可能な SST-NIL 技術を提供することを目的とする。

- [0015] 本発明に係るパターン形成方法は、基板の表面に、少なくとも重合性化合物である成分（a1）を含む硬化性組成物（A1）からなる層を積層する第一積層工程（1）、

前記硬化性組成物（A1）からなる層上に、少なくとも重合性化合物である成分（a2）及び光重合開始剤である成分（b2）を含む硬化性組成物（A2）の液滴を離散的に滴下して積層する第二積層工程（2）、

パターンを有するモールドと前記基板の間に前記硬化性組成物（A1）及び前記硬化性組成物（A2）が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチ

する工程（３）、

前記混合層を前記モールド側から光を照射することにより硬化させる光照射工程（４）、

前記モールドを硬化後の前記混合層から引き離す工程（５）、
を該順に有するパターン形成方法であって、

前記モールドと前記混合層とが接触する領域の周囲にも前記硬化性組成物（Ａ１）が積層されており、

前記硬化性組成物（Ａ１）の前記光重合開始剤である成分（ｂ１）の含有量が、前記重合性化合物である成分（ａ１）１００重量部に対して０重量部以上０．１重量部未満であり、

照度１．００ｍＷ／ｃｍ^２、露光時間１００．０秒の条件で露光した際に前記重合性化合物である成分（ａ１）の重合転化率が５０％以下である、
ことを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高スループット、低コスト、かつ、基板の複数のショット領域を均一な精度で加工可能なパターン形成方法を提供することができる。

[0017] 本発明の他の特徴は、添付された図面を参照して各種実施の形態を例示する以下の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0018] [図１]光ナノインプリント技術の先行例を示す模式断面図である。

[図２]ＳＳＴ－ＮＩＬ技術を示す模式断面図である。

[図３]発明が解決しようとする課題を説明する模式断面図である。

[図４]光照射機構を備えた減衰全反射赤外分光測定装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について適宜図面を参照しながら詳細に説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以

下に説明する実施形態に対して適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれる。なお、硬化性組成物（A 1）に含まれる成分（a）を成分（a 1）と表記し、硬化性組成物（A 2）に含まれる成分（a）を成分（a 2）と表記する。成分（b）から成分（e）についても同様である。

[0020] 〔硬化性組成物〕

本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）及び（A 2）は、少なくとも重合性化合物である成分（a）を有する組成物である。本実施形態に係る硬化性組成物はさらに、光重合開始剤である成分（b）、増感剤である成分（c）、非重合性化合物である成分（d）、溶剤である成分（e）を含有してもよい。

また、本明細書において硬化膜とは、基板上で硬化性組成物を重合させて硬化させた膜を意味する。なお、硬化膜の形状は特に限定されず、表面にパターン形状を有していてもよい。

以下、各成分について、詳細に説明する。

[0021] ＜成分（a）：重合性化合物＞

成分（a）は重合性化合物である。ここで、本明細書において重合性化合物とは、光重合開始剤である成分（b）から発生した重合因子（ラジカル等）と反応し、連鎖反応（重合反応）によって高分子化合物からなる膜を形成する化合物である。

このような重合性化合物としては、例えば、ラジカル重合性化合物が挙げられる。重合性化合物である成分（a）は、一種類の重合性化合物のみから構成されていてもよく、複数種類の重合性化合物で構成されていてもよい。

[0022] ラジカル重合性化合物としては、アクリロイル基またはメタクリロイル基を1つ以上有する化合物、すなわち、（メタ）アクリル化合物であることが好ましい。したがって、本実施形態に係る硬化性組成物は、成分（a）として（メタ）アクリル化合物を含むことが好ましく、成分（a）の主成分が（メタ）アクリル化合物であることがより好ましく、成分（a）の全てが（メタ）アクリル化合物であることが最も好ましい。なお、ここで記載する成分

(a)の主成分が(メタ)アクリル化合物であるとは、成分(a)の90重量%以上が(メタ)アクリル化合物であることを示す。

[0023] ラジカル重合性化合物が、アクリロイル基またはメタクリロイル基を1つ以上有する複数種類の化合物で構成される場合には、単官能(メタ)アクリルモノマーと多官能(メタ)アクリルモノマーを含むことが好ましい。これは、単官能(メタ)アクリルモノマーと多官能(メタ)アクリルモノマーを組み合わせることで、機械的強度が強い硬化膜が得られるからである。

[0024] アクリロイル基またはメタクリロイル基を1つ有する単官能(メタ)アクリル化合物としては、例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-(2-フェニルフェニル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、EO変性p-クミルフェノールの(メタ)アクリレート、2-ブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4-ジブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、EO変性フェノキシ(メタ)アクリレート、PO変性フェノキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレー

ト、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*t*-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0025] 上記単官能（メタ）アクリル化合物の市販品としては、アロニックス（登録商標）M101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、TO-1317、M120、M150、M156（以上、東亜合成製）、MEDOL10、MIBDOL10、CHDOL10、MMDOL30、MEDOL30、MIBDOL30、CHDOL30、LA、IB

XA、2-MTA、HPA、ビスコート#150、#155、#158、#190、#192、#193、#220、#2000、#2100、#2150（以上、大阪有機化学工業製）、ライトアクリレートBO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、エポキシエステルM-600A（以上、共栄社化学製）、KAYARAD（登録商標）TC110S、R-564、R-128H（以上、日本化薬製）、NKエステルAMP-10G、AMP-20G（以上、新中村化学工業製）、FA-511A、512A、513A（以上、日立化成製）、PHE、CEA、PHE-2、PHE-4、BR-31、BR-31M、BR-32（以上、第一工業製薬製）、VP（BASF製）、ACMO、DMAA、DMAPAA（以上、興人製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、アクリロイル基またはメタクリロイル基を2つ以上有する多官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3-アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロイルオ

キシ) イソシアヌレート、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、EO変性2, 2-ビス (4- ((メタ) アクリロキシ) フェニル) プロパン、PO変性2, 2-ビス (4- ((メタ) アクリロキシ) フェニル) プロパン、EO, PO変性2, 2-ビス (4- ((メタ) アクリロキシ) フェニル) プロパン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0026] 上記多官能 (メタ) アクリル化合物の市販品としては、ユピマー (登録商標) UV SA1002、SA2007 (以上、三菱化学製)、ビスコート #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、#700、GPT、3PA (以上、大阪有機化学工業製)、ライトアクリレート4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A (以上、共栄社化学製)、KAYARAD (登録商標) PET-30、TMPTA、R-604、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330 (以上、日本化薬製)、アロニックス (登録商標) M208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400 (以上、東亜合成製)、リボキシ (登録商標) VR-77、VR-60、VR-90 (以上、昭和高分子製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0027] なお、上述した化合物群において、(メタ) アクリレートとは、アクリレートまたはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリレートを意味する。(メタ) アクリロイル基とは、アクリロイル基またはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリロイル基を意味する。EOは、エチレンオキシドを示し、EO変性化合物Aとは、化合物Aの(メタ) アクリル酸残基とアルコール残基がエチレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。また、POは、プロピレンオキシドを示し、PO変性化合物Bとは、化合物Bの(メタ) アクリル酸残基とアルコール残基がプロピレ

ンオキサイド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。

[0028] 重合性化合物である成分（a 1）の硬化性組成物（A 1）における配合割合は、成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）の合計重量、すなわち溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1）の成分の合計重量に対して、50重量%以上100重量%以下であるとよい。また、好ましくは、80重量%以上100重量%以下であり、さらに好ましくは90重量%より大きく100重量%以下である。

重合性化合物である成分（a 1）の硬化性組成物（A 1）における配合割合を、成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）の合計重量に対して50重量%以上とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

[0029] 重合性化合物である成分（a 2）の硬化性組成物（A 2）における配合割合は、成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）、成分（d 2）の合計重量、すなわち溶剤である成分（e 2）を除く硬化性組成物（A 2）の成分の合計重量に対して、50重量%以上99.9重量%以下であるとよい。また、好ましくは、80重量%以上99重量%以下であり、さらに好ましくは90重量%より大きく98重量%以下である。

重合性化合物である成分（a 2）の硬化性組成物（A 2）における配合割合を、成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）、成分（d 2）の合計重量に対して50重量%以上とすることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

[0030] また、後述するように、硬化性組成物（A 1）は、成分（e 1）を含有することが好ましく、成分（a 1）は溶剤である成分（e 1）を含む硬化性組成物（A 1）の成分の合計重量に対して、0.01重量%以上10重量%以下であるとよい。

[0031] <成分（b）：光重合開始剤>

成分（b）は、光重合開始剤である。

本明細書において光重合開始剤は、所定の波長の光を感知して上記重合因

子（ラジカル）を発生させる化合物である。具体的には、光重合開始剤は、光（赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の荷電粒子線等、放射線）によりラジカルを発生する重合開始剤（ラジカル発生剤）である。

成分（b）は、一種類の光重合開始剤で構成されていてもよく、複数種類の光重合開始剤で構成されていてもよい。

[0032] ラジカル発生剤としては、例えば、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（o-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-またはp-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の置換基を有してもよい2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン等の α -アミノ芳香族ケトン誘導体；2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナンタラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル誘導体；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン等

のベンゾイン誘導体；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；N-フェニルグリシン等のN-フェニルグリシン誘導体；アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド誘導体；1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-,2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル誘導体；キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0033] 上記ラジカル発生剤の市販品として、Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI-1700、-1750、-1850、CG24-61、Darocur 1116、1173、Lucirin (登録商標) TPO、LR8893、LR8970 (以上、BASF製)、ユベクリルP36 (UCB製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0034] これらの中でも、成分(b)は、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤であることが好ましい。なお、上記の例のうち、アシルフォスフィンオ

キサイド系重合開始剤は、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド化合物である。

[0035] 本発明において、硬化性組成物(A1)は実質的に光反応性を有さないものとする。このために、光重合開始剤である成分(b1)の硬化性組成物(A1)における配合割合は、成分(a1)100重量部に対して、0重量部以上0.1重量部未満とする。また、好ましくは、0重量部以上0.01重量部以下であり、さらに好ましくは0重量部以上0.001重量部以下である。

硬化性組成物(A1)における成分(b1)の配合割合を成分(a1)100重量部に対して0.1重量部未満とすることにより、硬化性組成物(A1)は実質的に光反応性を有さない。このため、前述のような漏れ光307(図3)による光硬化が生じず、隣接ショット領域305(図3)においても短い充填時間でも未充填欠陥が少ないパターンが得られるのである。当該ショットにおける硬化性組成物(A1)の硬化反応については、後述する。

[0036] 光重合開始剤である成分(b2)の硬化性組成物(A2)における配合割合は、成分(a2)、成分(b2)、後述する成分(c2)、成分(d2)の合計重量、すなわち溶剤である成分(e2)を除く硬化性組成物(A2)の成分の合計重量に対して、0.1重量%以上50重量%以下であるとよい。また、好ましくは、0.1重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは1重量%以上10重量%以下である。

硬化性組成物(A2)における成分(b2)の配合割合を成分(a2)、成分(b2)、成分(c2)、成分(d2)の合計重量に対して0.1重量%以上とすることにより、組成物の硬化速度が速くなり、反応効率を良くすることができる。また、成分(b2)の配合割合を成分(a2)、成分(b2)、成分(c2)、成分(d2)の合計重量に対して50重量%以下とす

ることにより、得られる硬化膜をある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

[0037] <成分(c)：増感剤>

本明細書において増感剤である成分(c)は、光重合開始剤である成分(b)と共存した場合には光重合開始剤である成分(b)の光ラジカル発生を促進させる化合物であり、かつ増感剤である成分(c)単独では実質的に光ラジカル重合を開始する能力を有さない化合物と定義する。

[0038] 本発明においては、硬化性組成物(A1)は増感剤である成分(c1)を含有することが好ましい。なぜならば、光重合開始剤である成分(b1)を実質的に含有しない硬化性組成物(A1)の当該ショットにおける光硬化性を増感機構により高める事ができ、かつ、隣接ショット領域305(図3)においては漏れ光307(図3)による光硬化は生じないためである。硬化性組成物(A1)の当該ショットにおける光硬化性の増感機構については後述する。

[0039] ここで、「増感剤である成分(c)単独では実質的に光ラジカル重合を開始しない」、とは、「重合開始剤である成分(b)を含有せず、重合性化合物である成分(a)と増感剤である成分(c)を含有する硬化性組成物において、照度1.00mW/cm²、露光時間3.2秒の条件で露光した際に前記重合性化合物である成分(a)の重合転化率が3%以下」と定義する。重合転化率の測定方法は後述する。

[0040] また、本発明においては、ある添加量において上記条件を満足して増感剤として定義されても、それより多い添加量において上記条件から逸脱し、増感剤として定義されない場合もあることを留意すべきである。

[0041] 増感剤である成分(c)として、例えば、増感色素等が挙げられる。増感色素は、特定の波長の光を吸収することにより励起され、成分(b)である光重合開始剤と相互作用する化合物である。なお、ここで記載する相互作用とは、励起状態の増感色素から成分(b)である光重合開始剤へのエネルギー移動や電子移動等である。

[0042] 増感色素の具体例としては、アントラセン誘導体、アントラキノ誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、クマリン誘導体、フェノチアジン誘導体、カンファキノ誘導体、アクリジン系色素、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントニン系色素、キサントニン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0043] 上記増感剤である成分(c)の市販品として、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン(東京化成工業)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(東京化成工業)、2-イソプロピルチオキサントン(東京化成工業)が挙げられる。

[0044] 増感剤である成分(c)は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

[0045] 増感剤である成分(c1)の硬化性組成物(A1)における配合割合は、成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)、成分(d1)の合計重量、すなわち溶剤である成分(e1)を除く硬化性組成物(A1)の成分の合計重量、に対して0.01重量%以上10重量%以下が好ましく、0.01重量%以上3重量%以下が特に好ましい。増感剤である成分(c1)の硬化性組成物(A1)における配合割合が、成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)、成分(d1)の合計重量に対して0.01重量%より少ないと増感効果が不十分な場合があり、10重量%より多いと増感剤である成分(c1)だけで光重合を開始する場合がある。

増感剤である成分(c2)の硬化性組成物(A2)における配合割合は、成分(a2)、成分(b2)、成分(c2)、成分(d2)の合計重量、すなわち溶剤である成分(e2)を除く硬化性組成物(A2)の成分の合計重量、に対して0.01重量%以上10重量%以下が好ましく、0.01重量%以上3重量%以下が特に好ましい。増感剤である成分(c2)の硬化性組

成物（A 2）における配合割合が、成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）、成分（d 2）の合計重量に対して0.01重量%より少ないと増感効果が不十分な場合があり、10重量%より多いと増感剤である成分（c 2）だけで光重合を開始する場合がある。

[0046] <成分（d）：非重合性化合物>

本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）及び（A 2）は、前述した、成分（a）、成分（b）、成分（c）の他に、種々の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに非重合性化合物である成分（d）を含有することができる。このような成分（d）としては、（メタ）アクリロイル基などの重合性官能基を有さず、かつ、所定の波長の光を感知して上記重合因子（ラジカル）を発生させる能力を有さない化合物が挙げられる。例えば、水素供与体、内添型離型剤、界面活性剤、酸化防止剤、ポリマー成分、その他添加剤等が挙げられる。成分（d）として前記化合物を複数種類含有してもよい。

[0047] 水素供与体は、光重合開始剤である成分（b）から発生した開始ラジカルや、重合成長末端のラジカルと反応し、より反応性が高いラジカルを発生する化合物である。光重合開始剤である成分（b）が光ラジカル発生剤である場合に添加することが好ましい。

[0048] このような水素供与体の具体例としては、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、アリルチオ尿素、トリエチルアミン、トリエチレントトラミン、4,4'-ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエタノールアミン、N-フェニルグリシンなどのアミン化合物、2-メルカプト-N-フェニルベンゾイミダゾール、メルカプトプロピオン酸エステル等のメルカプト化合物、s-ベンジルイソチウロニウム-p-トルエンスルフィネート等の硫黄化合物、トリ-n-ブチルホスフィン等のリン化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0049] 水素供与体は、一種類を単独で用いてもよいし二種類以上を混合して用いてもよい。また、水素供与体は、増感剤としての機能を有してもよい。
- [0050] モールドとレジストとの間の界面結合力の低減、すなわち後述する離型工程における離型力の低減を目的として、硬化性組成物に内添型離型剤を添加することができる。本明細書において内添型とは、硬化性組成物の配置工程の前に予め硬化性組成物に添加されていることを意味する。
- [0051] 内添型離型剤としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及び炭化水素系界面活性剤等の界面活性剤等を使用できる。なお、本発明において内添型離型剤は、重合性を有さないものとする。
- [0052] フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基を有するアルコールのポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）付加物、パーフルオロポリエーテルのポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）付加物等が含まれる。なお、フッ素系界面活性剤は、分子構造の一部（例えば、末端基）に、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基、チオール基等を有してもよい。
- [0053] フッ素系界面活性剤としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、メガファック（登録商標）F-444、TF-2066、TF-2067、TF-2068（以上、DIC製）、フロラード FC-430、FC-431（以上、住友スリーエム製）、サーフロン（登録商標）S-382（AGC製）、EFTOP EF-122A、122B、122C、EF-121、EF-126、EF-127、MF-100（以上、トーケムプロダクツ製）、PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520（以上、OMNOVA Solutions製）、ユニダイン（登録商標）DS-401、DS-403、DS-451（以上、ダイキン工業製）、フタージェント（登録商標）250、251、222F、208G（以上、ネオス製）等が挙げられる。
- [0054] また、内添型離型剤は、炭化水素系界面活性剤でもよい。

炭化水素系界面活性剤としては、炭素数 1 ～ 50 のアルキルアルコールに炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキサイドを付加した、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物等が含まれる。

アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物としては、メチルアルコールエチレンオキサイド付加物、デシルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、セチルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。なお、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物の末端基は、単純にアルキルアルコールにポリアルキレンオキサイドを付加して製造できるヒドロキシル基に限定されない。このヒドロキシル基が他の置換基、例えば、カルボキシル基、アミノ基、ピリジル基、チオール基、シラノール基等の極性官能基やアルキル基、アルコキシ基等の疎水性官能基に置換されていてもよい。

- [0055] アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物は、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、青木油脂工業製のポリオキシエチレンメチルエーテル（メチルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON MP-400、MP-550、MP-1000）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンデシルエーテル（デシルアルコールエチレンオキサイド付加物）（FINESURF D-1303、D-1305、D-1307、D-1310）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンラウリルエーテル（ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON EL-1505）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンセチルエーテル（セチルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON CH-305、CH-310）、青木油脂工業製のポリオキシエチレンステアリルエーテル（ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物）（BLAUNON SR-705、SR-707、SR-715、SR-720、SR-730、SR-750）、青木油脂工業製のランダム重合型ポリオキシエチレン

ポリオキシプロピレンステアリルエーテル（BLAUNON SA-50/50 1000R、SA-30/70 2000R）、BASF製のポリオキシエチレンメチルエーテル（Plurion（登録商標）A760E）、花王製のポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲンシリーズ）等が挙げられる。

[0056] これらの炭化水素系界面活性剤の中でも内添型離型剤としては、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物であることが好ましく、長鎖アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物であることがより好ましい。

[0057] 内添型離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

[0058] 非重合性化合物である成分（d）の硬化性組成物における配合割合は、成分（a）、成分（b）、成分（c）、成分（d）の合計重量、すなわち溶剤を除く硬化性組成物の成分の合計重量に対して、0重量%以上50重量%以下であるとよい。また、好ましくは、0.1重量%以上50重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上20重量%以下である。

成分（d）の配合割合を成分（a）、成分（b）、成分（c）、成分（d）の合計重量に対して50重量%以下とすることにより、得られる硬化膜はある程度の機械的強度を有する硬化膜とすることができる。

[0059] <成分（e）：溶剤>

本実施形態に係る硬化性組成物は、溶剤である成分（e）を含有していてもよい。成分（e）としては、成分（a）、成分（b）、成分（c）、成分（d）が溶解する溶剤であれば、特に限定はされない。好ましい溶剤としては常圧における沸点が80℃以上200℃以下の溶剤である。さらに好ましくは、エステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれかを少なくとも1つ有する溶剤である。具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、乳酸エチルから選ばれ

る単独、あるいはこれらの混合溶剤である。

[0060] 本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）は、成分（e 1）を含有することが好ましい。後述するように、基板上への硬化性組成物（A 1）の塗布方法としてスピコート法が好ましいためである。

[0061] <硬化性組成物の配合時の温度>

本実施形態の硬化性組成物（A 1）及び（A 2）を調製する際には、各成分を所定の温度条件下で混合・溶解させる。具体的には、0℃以上100℃以下の範囲で行う。

[0062] <硬化性組成物の粘度>

本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）及び（A 2）は液体であることが好ましい。なぜならば、後述する型接触工程において、硬化性組成物（A 1）及び／または（A 2）のスプレッド及びフィルが速やかに完了する、つまり充填時間が短いからである。

[0063] 本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）の溶剤である成分（e 1）を除く成分の組成物の25℃での粘度は、1 mPa・s以上1000 mPa・s以下であることが好ましい。また、より好ましくは、1 mPa・s以上500 mPa・s以下であり、さらに好ましくは、1 mPa・s以上150 mPa・s以下である。

本実施形態に係る硬化性組成物（A 2）の溶剤である成分（e 2）を除く成分の組成物の25℃での粘度は、1 mPa・s以上100 mPa・s以下であることが好ましい。また、より好ましくは、1 mPa・s以上50 mPa・s以下であり、さらに好ましくは、1 mPa・s以上12 mPa・s以下である。

[0064] 硬化性組成物（A 1）及び（A 2）の粘度を100 mPa・s以下とすることにより、硬化性組成物（A 1）及び（A 2）をモールドに接触する際に、スプレッド及びフィルが速やかに完了する（非特許文献1）。つまり、本実施形態に係る硬化性組成物を用いることで、光ナノインプリント法を高いスループットで実施することができる。また、充填不良によるパターン欠陥

が生じにくい。

また、粘度を $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上とすることにより、硬化性組成物 (A 1) 及び (A 2) を基板上に塗布する際に塗りムラが生じにくくなる。さらに、硬化性組成物 (A 1) 及び (A 2) をモールドに接触する際に、モールドの端部から硬化性組成物 (A 1) 及び (A 2) が流出しにくくなる。

[0065] <硬化性組成物の表面張力>

本実施形態に係る硬化性組成物 (A 1) 及び (A 2) の表面張力は、溶剤である成分 (e) を除く硬化性組成物 (A 1) 及び (A 2) の成分の組成物について 23°C での表面張力が、 5 mN/m 以上 70 mN/m 以下であることが好ましい。また、より好ましくは、 7 mN/m 以上 50 mN/m 以下であり、さらに好ましくは、 10 mN/m 以上 40 mN/m 以下である。ここで、表面張力が高いほど、例えば 5 mN/m 以上であると、毛細管力が強く働くため、硬化性組成物 (A 1) 及び/または (A 2) をモールドに接触させた際に、充填（スプレッド及びフィル）が短時間で完了する（非特許文献 1）。

また、表面張力を 70 mN/m 以下とすることにより、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜が表面平滑性を有する硬化膜となる。

[0066] 本実施形態においては、溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1) の成分の組成物の表面張力が、溶剤である成分 (e 2) を除く硬化性組成物 (A 2) の成分の組成物の表面張力より高いことが好ましい。型接触工程前に、後述するマランゴニ効果により硬化性組成物 (A 2) のプレスプレッドが加速され（液滴が広範囲に広がり）、後述する型接触工程中のスプレッドに要する時間が短縮され、結果として充填時間が短縮されるためである。

[0067] マランゴニ効果とは液体の表面張力の局所的な差に起因した自由表面移動の現象である（非特許文献 2）。表面張力、つまり表面エネルギーの差を駆動力として、表面張力の低い液体が、より広い表面を覆うような拡散が生じる。つまり、基板全面に表面張力の高い硬化性組成物 (A 1) を塗布してお

き、表面張力の低い硬化性組成物（A 2）を滴下すれば、硬化性組成物（A 2）のプレスプレッドが加速されるのである。

[0068] <硬化性組成物の接触角>

本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）及び（A 2）の接触角は、溶剤である成分（e）を除く硬化性組成物（A 1）及び（A 2）の成分の組成物について、基板表面及びモールド表面の双方に対して0°以上90°以下であることが好ましい。接触角が90°より大きいと、モールドパターンの内部や基板－モールドの間隙において毛細管力が負の方向（モールドと硬化性組成物間の接触界面を収縮させる方向）に働き、充填しない。0°以上30°以下であることが特に好ましい。接触角が低いほど毛細管力が強く働くため、充填速度が速い（非特許文献1）。

[0069] <硬化性組成物に混入している不純物>

本実施形態に係る硬化性組成物（A 1）及び（A 2）は、できる限り不純物を含まないことが好ましい。ここで記載する不純物とは、前述した成分（a）、成分（b）、成分（c）、成分（d）及び成分（e）以外のものを意味する。

したがって、本実施形態に係る硬化性組成物は、精製工程を経て得られたものであることが好ましい。このような精製工程としては、フィルタを用いた濾過等が好ましい。

[0070] フィルタを用いた濾過を行う際には、具体的には、前述した成分（a）、成分（b）及び必要に応じて添加する添加成分を混合した後、例えば、孔径0.001μm以上5.0μm以下のフィルタで濾過することが好ましい。フィルタを用いた濾過を行う際には、多段階で行ったり、多数回繰り返したりすることがさらに好ましい。また、濾過した液を再度濾過してもよい。孔径の異なるフィルタを複数用いて濾過してもよい。濾過に使用するフィルタとしては、ポリエチレン樹脂製、ポリプロピレン樹脂製、フッ素樹脂製、ナイロン樹脂製等のフィルタを使用することができるが、特に限定されるものではない。

このような精製工程を経ることで、硬化性組成物に混入したパーティクル等の不純物を取り除くことができる。これにより、パーティクル等の不純物によって、硬化性組成物を硬化した後に得られる硬化膜に不用意に凹凸が生じてパターンの欠陥が発生することを防止することができる。

[0071] なお、本実施形態に係る硬化性組成物を、半導体集積回路を製造するために使用する場合、製品の動作を阻害しないようにするため、硬化性組成物中に金属原子を含有する不純物（金属不純物）が混入することを極力避けることが好ましい。このような場合、硬化性組成物に含まれる金属不純物の濃度としては、10 ppm以下が好ましく、100 ppb以下にすることがさらに好ましい。

[0072] <硬化性組成物を硬化させるための光波長>

前記マランゴニ効果は、本発明の前記硬化性組成物（A1）及び（A2）が液体状態で接触することで十分に効果を発現する。しかしながら前記硬化性組成物（A1）を前記基板全面に塗布した後、前記硬化性組成物（A2）を部分的に塗布し光照射を行う際に、漏れ光により、つまり当該ショット領域外へ光が拡散し、当該ショット領域外に塗布された前記硬化性組成物（A1）の重合反応が進行してしまう場合がある。この重合反応は、前記硬化性組成物（A1）が前記光重合開始剤を実質的に含有していなくても極めてわずかに起こる。前記硬化性組成物（A1）の重合反応が進行し、硬化してしまった箇所は、前記硬化性組成物（A2）を塗布した際に、マランゴニ効果が十分に発現せず、プレスブリードが不十分で未充填欠陥が生じてしまう。

[0073] 本発明の発明者らは鋭意検討の結果、光重合開始剤を実質的に含有しない硬化性組成物（A1）の極めてわずかな重合反応は、波長350 nm以下の光によって引き起こされていることを見出した。特に芳香環を有する（メタ）アクリレートは、重合反応が進行する可能性が高い。一方で、波長350 nm以下を含まない光、特に365 nmの単一波長光が照射された場合には本発明の硬化性組成物（A1）重合反応が進行する可能性が低いことを見出した。

[0074] したがって、本発明に用いる硬化性組成物（A 1）及び（A 2）の混合物の硬化に用いる光は、前記硬化性組成物（A 1）が硬化しない光、つまり、波長 350 nm 以下を含まない光が好ましく、365 nm や 375 nm の単一波長光がさらに好ましい。なお単一波長光とは、分光強度分布のピークの半値幅が 10 nm 以下の光と定義する。

[0075] <硬化性組成物の重合転化率の評価>

本発明で用いる硬化性組成物の、光照射による重合転化率は、例えば、図 4 に示すような光照射機構を備えた減衰全反射赤外分光測定装置 400 を用いて測定することができる。ここで、重合転化率は、光重合反応に伴う成分（a）の重合性官能基の消失割合として定義することができる。なお、この割合は、重合性官能基が重合した割合と同義である。

[0076] 図 4 の減衰全反射赤外分光測定装置 400 において、硬化性組成物 404 は、図 4 の減衰全反射赤外分光測定装置 400 に備えるダイヤモンド ATR 結晶 403 と石英ガラス 405 との間に挟まれた態様で配置される。そして石英ガラス 405 から硬化性組成物 404 へ向けて照射光 407 が照射されることにより硬化性組成物 404 が硬化される。ここでダイヤモンド ATR 結晶 403 に向けて赤外光 401 を照射する。そして、検出器 402 によりダイヤモンド ATR 結晶 403 上に数 μ m の範囲に生じるエバネッセント波 406 を検出して、硬化性組成物 404 の減衰全反射赤外分光スペクトルを、1 秒あたり数枚以上数十枚以下取得する。これにより、光硬化中の硬化性組成物 404 の赤外分光スペクトルをリアルタイムで取得することができる。なお、任意の露光量における硬化性組成物 404 の重合転化率（％）は、下記式（1）に従って計算することができる。

$$[\text{重合転化率（％）}] = 100 \times (1 - P2 / P1) \quad (1)$$

（式（1）において、P1 は、光照射開始直後における成分（a）の重合性官能基に由来するピークのピーク強度（初期強度）を表し、P2 は、任意の時間で露光した後における成分（a）の重合性官能基に由来するピークのピーク強度（初期強度）を表す。）

[0077] 本発明においては、照度 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の条件下において、重合転化率が 50% を超える最低露光量 (mJ / cm^2) を半減露光量 (mJ / cm^2) と定義し、硬化性組成物の重合速度の指標として用いる。半減露光量の値が大きいほど光重合が遅く、小さいほど速いことを意味する。

[0078] [パターン形成方法]

次に、本実施形態に係るパターン形成方法について、図 2 の模式断面図を用いて説明する。

[0079] 本実施形態に係るパターン形成方法は、光ナノインプリント方法の一形態である。本実施形態のパターン形成方法は、

基板 201 上に、前述の本実施形態の硬化性組成物 (A1) 202 を積層する第一積層工程 (1)、

前記硬化性組成物 (A1) 202 の層上に、硬化性組成物 (A2) 203 を積層する第二積層工程 (2)、

原型パターンを有するモールド 205 と基板 201 の間に硬化性組成物 (A1) 202 と硬化性組成物 (A2) 203 が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチする型接触工程 (3)、

前記混合層をモールド 205 側から照射光 206 を照射することにより硬化させる光照射工程 (4)、

モールド 205 を硬化後の硬化性組成物からなるパターン形状を有する硬化膜 207 から引き離す離型工程 (5)、

を有する。

[0080] 本実施形態に係るパターン形状を有する硬化膜の製造方法によって得られる硬化膜は、 1 nm 以上 10 mm 以下のサイズのパターンを有する膜であることが好ましい。また、 10 nm 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下のサイズのパターンを有する膜であることがより好ましい。なお、一般に、光を利用してナノサイズ (1 nm 以上 100 nm 以下) のパターン (凹凸構造) を有する膜を作製するパターン形成技術は、光ナノインプリント法と呼ばれている。本実施形態に係るパターン形成方法は、光ナノインプリント法を利用している。

以下、各工程について説明する。

[0081] <第一積層工程（１）>

本工程（第一積層工程）では、図２（ａ）及び（ｂ）に示す通り、前述した本実施形態に係る硬化性組成物（Ａ１）２０２を基板２０１上に積層（塗布）して塗布膜を形成する。硬化性組成物（Ａ１）２０２を基板２０１上に積層（塗布）して塗布膜を形成する際に、溶剤である成分（ｅ１）は揮発し、基板２０１上には溶剤である成分（ｅ１）を除いた硬化性組成物（Ａ１）２０２の成分の組成物のみ残存する。

[0082] 硬化性組成物（Ａ１）２０２を配置する対象である基板２０１は、被加工基板であり、通常、シリコンウエハが用いられる。基板２０１上には、密着層を含む被加工層が形成されていてもよい。密着層は、塗布膜と基板２０１との密着性を向上させることにより、硬化性組成物（Ａ１）２０２及び硬化性組成物（Ａ２）２０３の混合物の光重合後、モールド２０５をパターン形状を有する硬化膜２０７から分離する際のパターン形状を有する硬化膜２０７の欠陥の形成を低減する働きがある。密着層の厚さは通例、１ｎｍ以上１０ｎｍ以下である。密着層に適した材料の例としては、米国特許第７，７５９，４０７号、同第８，３６１，５４６号、同第８，５５７，３５１号、同第８，８０８，８０８号、及び同第８，８４６，１９５号（それらは全て引用することにより本明細書の一部をなす）に開示されるものが挙げられる。一例では、密着層は、ＩＳＯＲＡＤ ５０１、ＣＹＭＥＬ ３０３ＵＬＦ、ＣＹＣＡＴ ４０４０またはＴＡＧ ２６７８（第四級アンモニウムによってブロックされたトリフルオロメタンスルホン酸）と、Eastman（商標）PMアセテート（Eastman Chemical Company製の２－（１－メトキシ）プロピルアセテートからなる溶媒）とを含む組成物から形成される。基板２０１及び被加工層の間にさらに他の層が形成されていてもよい。また、基板２０１として石英基板を用いれば、石英インプリントモールドのレプリカ（モールドレプリカ）を作製することができる。

[0083] ただし本発明において、基板２０１はシリコンウエハや石英基板に限定さ

れるものではない。基板 201 は、アルミニウム、チタン-タングステン合金、アルミニウム-ケイ素合金、アルミニウム-銅-ケイ素合金、酸化ケイ素、窒化ケイ素等の半導体デバイス用基板として知られているものの中からも任意に選択することができる。

なお、使用される基板 201（被加工基板）あるいは被加工層の表面は、シランカップリング処理、シラザン処理、有機薄膜の成膜、等の表面処理によって硬化性組成物（A1）202 及び硬化性組成物（A2）203 との密着性を向上されていてもよい。

[0084] 本実施形態において、硬化性組成物（A1）202 を基板 201 あるいは被加工層上に配置する方法としては、例えば、インクジェット法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート法、スリットスキャン法等を用いることができる。本発明においては、スピンコート法が特に好ましい。

[0085] スピンコート法を用いて硬化性組成物（A1）202 を基板 201 あるいは被加工層上に配置する場合、必要に応じてベーク工程を実施し、溶剤である成分（e1）を揮発させても良い。

[0086] なお、硬化性組成物（A1）202 の平均膜厚は、使用する用途によっても異なるが、例えば、0.1 nm 以上 10,000 nm 以下であり、好ましくは 1 nm 以上 20 nm 以下であり、特に好ましくは 1 nm 以上 10 nm 以下である。

[0087] <第二積層工程（2）>

本工程（第二積層工程）では、図 2（c）及び（d）に示す通り、硬化性組成物（A2）203 の液滴を、前記硬化性組成物（A1）202 の層上に離散的に滴下して配置することが好ましい。配置方法としてはインクジェット法が特に好ましい。硬化性組成物（A2）203 の液滴は、モールド 205 上に凹部が密に存在する領域に対向する基板 201 上には密に、凹部が疎に存在する領域に対向する基板 201 上には疎に配置される。このことによ

り、後述する残膜を、モールド２０５上のパターンの疎密によらずに均一な厚さに制御することができる。

[0088] 本発明においては、本工程（第二積層工程）で配置された硬化性組成物（Ａ２）２０３の液滴は、前述のように、表面エネルギー（表面張力）の差を駆動力とするマランゴニ効果により、液滴の広がる方向を示す矢印２０４で示す向きに速やかに広がる（プレスプレッド）（図２（ｃ）及び（ｄ））。本発明の発明者らはプレスプレッドの過程において、硬化性組成物（Ａ１）２０２及び硬化性組成物（Ａ２）２０３が部分的に混合することを見出した。硬化性組成物（Ａ１）２０２及び硬化性組成物（Ａ２）２０３の部分的な混合の結果、硬化性組成物（Ａ２）２０３の光重合開始剤である成分（ｂ２）が硬化性組成物（Ａ１）２０２にも移行し、硬化性組成物（Ａ１）２０２が初めて光反応性を獲得するのである。

ここで、硬化性組成物（Ａ１）２０２が増感剤である成分（ｃ１）を含む場合、硬化性組成物（Ａ２）２０３から移行してきた光重合開始剤である成分（ｂ２）が増感剤である成分（ｃ１）により増感されるため、当該ショットにおける硬化性組成物（Ａ１）２０２の光硬化性が向上する。

[0089] <型接触工程（３）>

次に、図２（ｅ）に示すように、前工程（第一及び第二積層工程）で形成された硬化性組成物（Ａ１）２０２及び硬化性組成物（Ａ２）２０３が部分的に混合してなる液体の層にパターン形状を転写するための原型パターンを有するモールド２０５を接触させる。これにより、モールド２０５が表面に有する微細パターンの凹部に硬化性組成物（Ａ１）２０２及び硬化性組成物（Ａ２）２０３が部分的に混合してなる液体が充填（フィル）されて、モールド２０５の微細パターンに充填（フィル）された液膜となる。

[0090] モールド２０５としては、次の工程（光照射工程）を考慮して光透過性の材料で構成されたモールド２０５を用いるとよい。モールド２０５を構成する材料の材質としては、具体的には、ガラス、石英、PMMA、ポリカーボネート樹脂等の光透過性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサン等

の柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が好ましい。ただし、モールド 205 を構成する材料の材質として光透過性樹脂を使用する場合は、硬化性組成物に含まれる成分に溶解しない樹脂を選択する必要がある。熱膨張係数が小さくパターン歪みが小さいことから、モールド 205 を構成する材料の材質は、石英であることが特に好ましい。

[0091] モールド 205 が表面に有する微細パターンは、4 nm 以上 200 nm 以下のパターン高さを有することが好ましい。

パターン高さが低いほど、離型工程においてモールド 205 をレジストの光硬化膜から引き剥がす力、すなわち離型力が低く、また、離型に伴ってレジストパターンがひきちぎられてマスク側に残存する離型欠陥数が少ない。モールド 205 を引き剥がす際の衝撃によるレジストパターンの弾性変形で隣接レジストパターン同士が接触し、レジストパターンが癒着あるいは破損する場合があるが、パターン幅に対してパターン高さが 2 倍程度以下（アスペクト比 2 以下）であると、それらの不具合を回避できる可能性が高い。一方、パターン高さが低過ぎると、基板 201（被加工基板）の加工精度が低い。

[0092] モールド 205 には、硬化性組成物（A1）202 及び硬化性組成物（A2）203 とモールド 205 の表面との剥離性を向上させるために、硬化性組成物（A1）202 及び硬化性組成物（A2）203 とモールド 205 との型接触工程である本工程の前に表面処理を行っていてもよい。表面処理の方法としては、モールド 205 の表面に離型剤を塗布して離型剤層を形成する方法が挙げられる。ここで、モールド 205 の表面に塗布する離型剤としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、炭化水素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。例えば、ダイキン工業（株）製のオプツール（登録商標）DSX 等の市販の塗布型離型剤も好適に用いることができる。なお、離型剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用して用いてもよい。これらの中でも、フッ素系及び炭化水素系の離

型剤が特に好ましい。

[0093] 本工程（型接触工程）において、図2（e）に示すように、モールド205と硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203とを接触させる際に、硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203に加える圧力は特に限定はされない。該圧力は0MPa以上100MPa以下とするとよい。また、該圧力は0MPa以上50MPa以下であることが好ましく、0MPa以上30MPa以下であることがより好ましく、0MPa以上20MPa以下であることがさらに好ましい。

[0094] 本発明では、前工程（第二積層工程）において硬化性組成物（A2）203の液滴のプレスプレッドが進行しているため、本工程における硬化性組成物（A2）203のスプレッドは速やかに完了する。硬化性組成物（A2）203の液滴間境界領域においては、スプレッドが最後に完了し、かつ硬化性組成物（A1）202の濃度が高いが、前述のように硬化性組成物（A1）202の接触角が低いため、この領域においてもフィルが速やかに完了する。

[0095] 以上のように、本工程において硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203のスプレッド及びフィルが速やかに完了するため、モールド205と硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203を接触させる時間を短く設定できる。つまり短時間で多くのパターン形成工程を完了でき、高い生産性を得られることが、本発明の効果の一つである。接触させる時間は、特に限定はされないが、例えば0.1秒以上600秒以下とすると良い。また、該時間は0.1秒以上3秒以下であることが好ましく、0.1秒以上1秒以下であることが特に好ましい。0.1秒より短いと、スプレッド及びフィルが不十分となり、未充填欠陥と呼ばれる欠陥が多発する傾向がある。

[0096] 本工程は、大気雰囲気下、減圧雰囲気下、不活性ガス雰囲気下のいずれの条件下でも行うことができるが、酸素や水分による硬化反応への影響を防ぐことができるため、減圧雰囲気や不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

不活性ガス雰囲気下で本工程を行う場合に使用することができる不活性ガスの具体例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、各種フロンガス等、あるいはこれらの混合ガスが挙げられる。大気雰囲気下を含めて特定のガスの雰囲気下で本工程を行う場合、好ましい圧力は、 0.0001 気圧以上 10 気圧以下である。

[0097] 型接触工程は、凝縮性ガスを含む雰囲気（以下、「凝縮性ガス雰囲気」と称する）下で行ってもよい。本明細書において凝縮性ガスとは、モールド 205 上に形成された微細パターンの凹部、及びモールド 205 と基板 201 との間隙に、硬化性組成物 (A1) 202 及び硬化性組成物 (A2) 203 と一緒に雰囲気中のガスが充填されたとき、充填時に発生する毛細管圧力で凝縮して液化するガスのことを指す。なお凝縮性ガスは、型接触工程で硬化性組成物 (A1) 202 及び硬化性組成物 (A2) 203 とモールド 205 とが接触する前は雰囲気中に気体として存在する（図 1 (d) 及び (da) 参照）。

凝縮性ガス雰囲気下で型接触工程を行うと、微細パターンの凹部に充填されたガスが硬化性組成物 (A1) 202 及び硬化性組成物 (A2) 203 により発生する毛細管圧力により液化することで気泡が消滅するため、充填性が優れる。凝縮性ガスは、硬化性組成物 (A1) 202 及び／または硬化性組成物 (A2) 203 に溶解してもよい。

[0098] 凝縮性ガスの沸点は、型接触工程の雰囲気温度以下であれば限定はされないが、 -10°C ～ 23°C が好ましく、さらに好ましくは 10°C ～ 23°C である。この範囲であれば、充填性がさらに優れる。

凝縮性ガスの型接触工程の雰囲気温度での蒸気圧は、型接触工程で押印するときのモールド圧力以下であれば制限がないが、 $0.1\sim0.4\text{ MPa}$ が好ましい。この範囲であれば、充填性がさらに優れる。雰囲気温度での蒸気圧が 0.4 MPa より大きいと、気泡の消滅の効果を十分に得ることができない傾向がある。一方、雰囲気温度での蒸気圧が 0.1 MPa よりも小さいと、減圧が必要となり、装置が複雑になる傾向がある。

[0099] 型接触工程の雰囲気温度は、特に制限がないが、 $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0100] 凝縮性ガスとして、具体的には、トリクロロフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン（CFC）、フルオロカーボン（FC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（ $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、HFC-245fa、PFP）等のハイドロフルオロカーボン（HFC）、ペンタフルオロエチルメチルエーテル（ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、HFE-245mc）等のハイドロフルオロエーテル（HFE）等のフロン類が挙げられる。

これらのうち、型接触工程の雰囲気温度が $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ での充填性が優れるという観点から、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（ 23°C での蒸気圧 0.14MPa 、沸点 15°C ）、トリクロロフルオロメタン（ 23°C での蒸気圧 0.1056MPa 、沸点 24°C ）、及びペンタフルオロエチルメチルエーテルが好ましい。さらに、安全性が優れるという観点から、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが特に好ましい。

[0101] 凝縮性ガスは、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。またこれら凝縮性ガスは、空気、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の非凝縮性ガスと混合して用いてもよい。凝縮性ガスと混合する非凝縮性ガスとしては、充填性の観点から、ヘリウムが好ましい。ヘリウムはモールド205を透過することができる。そのため、型接触工程でモールド205上に形成された微細パターンの凹部に硬化性組成物（A1）202及び／または硬化性組成物（A2）203と一緒に雰囲気中のガス（凝縮性ガス及びヘリウム）が充填されたとき、凝縮性ガスが液化するとともにヘリウムはモールド205を透過する。

[0102] <光照射工程（4）>

次に、図2（f）に示すように、硬化性組成物（A1）202及び硬化性組成物（A2）203が部分的に混合してなる混合層に対し、モールド205を介して照射光206を照射する。より詳細には、モールド205の微細

パターンに充填された硬化性組成物（A 1） 2 0 2 及び／または硬化性組成物（A 2） 2 0 3 に、モールド 2 0 5 を介して照射光 2 0 6 を照射する。これにより、モールド 2 0 5 の微細パターンに充填された硬化性組成物（A 1） 2 0 2 及び／または硬化性組成物（A 2） 2 0 3 は、照射される照射光 2 0 6 によって硬化してパターン形状を有する硬化膜 2 0 7 となる。

[0103] ここで、モールド 2 0 5 の微細パターンに充填された硬化性組成物（A 1） 2 0 2 及び／または硬化性組成物（A 2） 2 0 3 に照射する照射光 2 0 6 は、硬化性組成物（A 1） 2 0 2 及び硬化性組成物（A 2） 2 0 3 の感度波長に応じて選択される。具体的には、硬化性組成物（A 1） 2 0 2 が硬化しない光、つまり、波長 3 5 0 n m 以下を含まない光を適宜選択して使用することが好ましく、3 6 5 n m や 3 7 5 n m の単一波長光がさらに好ましい。

これらの中でも、照射光 2 0 6 は、紫外光が特に好ましい。これは、硬化助剤（光重合開始剤）として市販されているものは、紫外光に感度を有する化合物が多いからである。ここで紫外光を発する光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、D e e p - U V ランプ、炭素アーク灯、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、K r F エキシマレーザ、A r F エキシマレーザ、F₂ エキシマレーザ、レーザーダイオード（例えば L 3 7 5 P 7 0 M L D（T H O R L A B S 製））等が挙げられるが、超高圧水銀灯が特に好ましい。また使用する光源の数は 1 つでもよいしまたは複数であってもよい。また、光照射を行う際には、モールド 2 0 5 の微細パターンに充填された硬化性組成物（A 1） 2 0 2 及び／または硬化性組成物（A 2） 2 0 3 の全面に行ってもよく、一部領域にのみ行ってもよい。

[0104] また、光照射は、基板 2 0 1 上の全領域に断続的に複数回行ってもよいし、全領域に連続照射してもよい。さらに、第一の照射過程で一部領域 A を照射し、第二の照射過程で領域 A とは異なる領域 B を照射してもよい。

[0105] 光照射工程（4）においては、前述のように漏れ光、つまり当該ショット領域外への光の拡散が、モールド 2 0 5 及び装置のコストの制約上不可避で

ある。

本発明においては、重合開始剤成分（b 1）を実質的に含有しない（0.1重量％未満）ため、硬化性組成物（A 1）202は単独では光照射によって硬化しない。このため、当該ショットから発生した漏れ光によって隣接ショット領域上の硬化性組成物（A 1）202が硬化することはない。このため、隣接ショットにおいてもその全域で短い充填時間で未充填欠陥の少ないパターンを形成することができるのである。

[0106] 一方で、当該ショットにおいては、前述のように硬化性組成物（A 1）202及び硬化性組成物（A 2）203の部分的な混合の結果、硬化性組成物（A 2）203の光重合開始剤である成分（b 2）が硬化性組成物（A 1）202にも移行し、硬化性組成物（A 1）202が光反応性を得るため、硬化性組成物（A 1）202及び硬化性組成物（A 2）203はいずれも、照射される照射光206によって硬化してパターン形状を有する硬化膜207となるのである。

[0107] <離型工程（5）>

次に、パターン形状を有する硬化膜207とモールド205と引き離す。本工程（離型工程）では、図2（g）に示すように、パターン形状を有する硬化膜207とモールド205とを引き離し、工程（4）（光照射工程）において、モールド205上に形成された微細パターンの反転パターンとなるパターン形状を有する硬化膜207が自立した状態で得られる。なお、パターン形状を有する硬化膜207の凹凸パターンの凹部にも硬化膜が残存するが、この膜のことを残膜108（図1（f a）参照）と呼ぶこととする。

[0108] なお、型接触工程を凝縮性ガス雰囲気下で行った場合、離型工程でパターン形状を有する硬化膜207とモールド205とを引き離す際に、パターン形状を有する硬化膜207とモールド205とが接触する界面の圧力が低下することに伴って凝縮性ガスが気化する。これにより、パターン形状を有する硬化膜207とモールド205とを引き離すために必要な力である離型力を低減させる効果を奏する傾向がある。

[0109] パターン形状を有する硬化膜 207 とモールド 205 とを引き離す方法としては、引き離す際にパターン形状を有する硬化膜 207 の一部が物理的に破損しなければ特に限定されず、各種条件等も特に限定されない。例えば、基板 201（被加工基板）を固定してモールド 205 を基板 201 から遠ざかるように移動させて剥離してもよい。もしくは、モールド 205 を固定して基板 201 をモールド 205 から遠ざかるように移動させて剥離してもよい。あるいは、これらの両方を正反対の方向へ引っ張って剥離してもよい。

[0110] 以上の工程（１）～工程（５）を有する一連の工程（製造プロセス）によって、所望の凹凸パターン形状（モールド 205 の凹凸形状に因むパターン形状）を、所望の位置に有する硬化膜を得ることができる。

本実施形態のパターン形状を有する膜の製造方法では、工程（１）で基板 201 表面の大部分に硬化性組成物（A1）202を一括して積層し、工程（２）～工程（５）からなる繰り返し単位（ショット）を、同一基板上で繰り返して複数回行うことができる。また、工程（１）～工程（５）を同一基板上で繰り返して複数回行ってよい。工程（１）～工程（５）あるいは工程（２）～工程（５）からなる繰り返し単位（ショット）を複数回繰り返すことで、基板 201（被加工基板）の所望の位置に複数の所望の凹凸パターン形状（モールド 205 の凹凸形状に因むパターン形状）を有する硬化膜を得ることができる。

[0111] 工程（１）～工程（５）を経て得られた、パターン形状を有する硬化膜 207 をマスクとして、基板 201（被加工基板）あるいは基板 201（被加工基板）上の被加工層をエッチングなどの加工手段を用いてパターン状に加工し、加工基板を得ることができる。また、パターン形状を有する硬化膜 207 上にさらに被加工層を成膜した後に、エッチングなどの加工手段を用いてパターン転写を行っても良い。このようにして、パターン形状を有する硬化膜 207 のパターン形状に基づく回路構造を基板 201 上に形成することができる。これにより、半導体素子等で利用される回路基板を製造することができる。また、この回路基板と回路基板の回路制御機構などとを接続する

ことにより、ディスプレイ、カメラ、医療装置などの電子機器を形成することもできる。ここでいう半導体素子とは、例えば、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM、NANDフラッシュ等が挙げられる。

[0112] 工程（１）～工程（５）を経て得られた、パターン形状を有する硬化膜２０７を回折格子や偏光板などの光学部材（光学部材の一部材として用いる場合を含む）として利用し、光学部品を得ることもできる。このような場合、少なくとも、基板２０１と、この基板２０１上のパターン形状を有する硬化膜２０７と、を有する光学部品とすることができる。

[0113] また、基板２０１として石英基板を用いて、工程（１）～工程（５）を経てパターン形状を有する硬化膜２０７を作製し、エッチングなどの加工手段を用いてパターン転写を行って石英インプリントモールドの石英レプリカ（モールドレプリカ）を作製することもできる。

[0114] [インプリント前処理コーティング材料、及びインプリントレジストのセット]

上述した本発明の別の側面は、基板上に前処理コーティングとなる液膜を形成し、液膜に対しインプリントレジストの液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりを促進するインプリント前処理コーティング材料を提供するものである。

すなわち、本発明は、基板上に前処理コーティングとなる液膜を形成し、前記液膜に対し硬化性組成物（Ａ２）からなる液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりを促進する硬化性組成物（Ａ１）からなるインプリント前処理コーティング材料であって、重合性化合物である成分（ａ１）を少なくとも有し、前記光重合開始剤である成分（ｂ１）含有量が、前記重合性化合物である成分（ａ１）１００重量部に対して０重量部以上０．１重量部未満であり、照度１．００ｍＷ／ｃｍ^２、露光時間１００．０秒の条件で露光した際に前記重合性化合物である成分（ａ１）の重合転化率が５０％未満である、ことを特徴とするインプリント前処理コーティング材料を、包含す

る。

- [0115] 特に、溶剤を除くインプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除くインプリントレジストの成分の組成物の表面張力より高いことが好ましい。

これにより、液膜に対し液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりが増進され、好適なインプリントを実現することができる。

- [0116] 特に、インプリントレジストと、インプリント前処理コーティング材料とを組み合わせたセットとして提供されることが好ましい。

すなわち、溶剤を除く前記インプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除く前記インプリントレジストの成分の組成物の表面張力より高い、という関係で組み合わせたセットとして提供することで、好適なインプリントを実現する。

- [0117] さらに、溶剤を除くインプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力と、溶剤を除くインプリントレジストの成分の組成物の表面張力の差が、 1 mN/m 以上 25 mN/m 以下である組み合わせのセットであるとより好ましい。

- [0118] また、本発明の別の側面は、インプリント前処理コーティング材料を基板上にコーティングすることで、インプリントを行うための好適な基板の前処理方法をも提供するものである。

- [0119] 加えて本発明は、基板上にパターンを形成するためのパターン形成方法をも包含するものである。インプリント前処理コーティング材料がコーティングされた基板上にレジストを不連続に滴下する工程を有することで、レジスト成分の基板面方向の広がりが促進され、インプリントに要する時間を短縮することができる。

実施例

- [0120] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下に説明する実施例に限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は特に示さない限りすべて重量基準である。

[0121] (実施例 1)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 1) の調製

下記に示される成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、成分 (d 1)、成分 (e 1) を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 1 の硬化性組成物 (A 1 - 1) を調製した。

(1 - 1) 成分 (a 1) : 合計 100 重量部

トリメチロールプロパントリアクリレート (アルドリッチ製、略称 TMP TA) : 100 重量部

(1 - 2) 成分 (b 1) : 合計 0 重量部

成分 (b 1) は添加しなかった。

(1 - 3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分 (c 1) は添加しなかった。

(1 - 4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分 (d 1) は添加しなかった。

(1 - 5) 成分 (e 1) : 合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、略称 PGMEA) : 33000 重量部

[0122] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 1) の重合転化率の評価

溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1) の成分の組成物、すなわち成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、及び成分 (d 1) の混合物、を調製した。その組成物を約 10 μ L とり、これを減衰全反射赤外分光装置上のダイヤモンド ATR 結晶上に滴下して塗布膜を形成した。次に、厚さ 1 mm の石英ガラスを、形成した塗布膜上にかぶせた。

[0123] 次に、石英ガラス上から、超高圧水銀ランプを備えた UV 光源から出射された光を塗布膜に照射した。なお、UV 光源から出射された光は、塗布膜に到達するまでに、後述する干渉フィルタと、石英ガラスと、をこの順で通過した。干渉フィルタとして VPF-25C-10-15-36500 (シグマ光機製) を使用し、照射光である紫外光の波長を 365 nm の単一波長光

とし、照度を 1.0 mW/cm^2 とした。さらに、この光照射の際に、硬化性組成物 (A 1) を構成する上記成分 (a 1) に含まれるアクリル基の減少速度 (成分 (a) の重合反応の反応速度) を、以下に示す方法で評価した。

- [0124] 塗布膜への光照射を開始したのと同時に、減衰全反射赤外分光スペクトルの測定を開始し、光照射を続けながら 1 秒あたり 2.7 回測定しデータを取得した。ここで成分 (a 1) のアクリル基に由来する 810 cm^{-1} のピークの面積強度は、露光時間 100.0 秒において、光照射開始直後の初期値の 50% より大きい、つまり、重合転化率が 50% 未満である (半減露光量が 100 mJ/cm^2 より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1-1) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1-1) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

- [0125] (3) 硬化性組成物 (A 1-1) の粘度の測定

円錐平板方式回転型粘度計 RE-85L (東機産業製) を用いて、溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-1) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $84.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

- [0126] (4) 硬化性組成物 (A 1-1) の表面張力の測定

自動表面張力計 DY-300 (協和界面化学製) を用い、白金プレートを用いたプレート法により、 25°C における溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-1) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 35.5 mN/m であった。なお、測定は、測定回数 5 回、白金プレートのプリウエット浸漬距離 0.35 mm の条件で行った。1 回目の測定値を除いて、2 回目から 5 回目の測定値の平均値を表面張力とした。

- [0127] (5) 硬化性組成物 (A 2-1) の調製

下記に示される成分 (a 2)、成分 (b 2)、成分 (c 2)、成分 (d 2)、成分 (e 2) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 1 の硬化性組成物 (A 2-1) を調製した。

(5-1) 成分 (a 2) : 合計 94 重量部

イソボルニルアクリレート (共栄社化学製、商品名 : IB-XA) : 9 重

量部

ベンジルアクリレート（大阪有機化学工業製、商品名：V # 1 6 0）：3
8重量部

ネオペンチルグリコールジアクリレート（共栄社化学製、商品名：NP -
A）：4 7重量部

（5 - 2）成分（b 2）：合計3重量部

I r g a c u r e 6 5 1（B A S F製）：3重量部

（5 - 3）成分（c 2）：合計0重量部

成分（c 2）は添加しなかった。

（5 - 4）成分（d 2）：合計0重量部

成分（d 2）は添加しなかった。

（5 - 5）成分（e 2）：合計0重量部

成分（e 2）は添加しなかった。

[0128] （6）硬化性組成物（A 2 - 1）の重合転化率の評価

硬化性組成物（A 1 - 1）と同様の方法で硬化性組成物（A 2 - 1）の重合転化率を評価した。露光時間8. 9秒で重合転化率が5 0 %以上となる（半減露光量が8. 9 m J / c m ²）ことがわかった。

[0129] （7）硬化性組成物（A 2 - 1）の表面張力の測定

硬化性組成物（A 1 - 1）と同様の方法で硬化性組成物（A 2 - 1）の表面張力の測定を行ったところ、3 3. 4 m N / mであった。

[0130] （8）光ナノインプリントプロセス

スピンコーターを用いて硬化性組成物（A 1 - 1）をシリコン基板上に塗布することで、5 ~ 1 0 n m程度の厚さの硬化性組成物（A 1 - 1）の膜を得ることができる。

[0131] 硬化性組成物（A 1 - 1）の膜の上に、インクジェット法を用いて硬化性組成物（A 2 - 1）の1 p Lの液滴を離散的に配置することができる。液滴量は、例えば、硬化膜の平均膜厚が5 0 n m程度になる量とする。このとき、下層に配置されている硬化性組成物（A 1 - 1）の表面張力は、その上層

に滴下される硬化性組成物（A 2 - 1）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A 2 - 1）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

[0132] 第二積層工程及び型接触工程において、硬化性組成物（A 1 - 1）と硬化性組成物（A 2 - 1）が混合し、硬化性組成物（A 2 - 1）から光重合開始剤成分（b 2）が硬化性組成物（A 1 - 1）に移行することで硬化性組成物（A 1 - 1）も光重合性を獲得する。そして光照射工程において硬化性組成物（A 1 - 1）と硬化性組成物（A 2 - 1）の混合物は良好に硬化するのである。

[0133] また、硬化性組成物（A 1 - 1）の照度 1.00 mW/cm^2 、露光時間 100.0 秒の条件で露光した際の重合転化率が 50% 未満であることから、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物（A 1 - 1）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0134] （実施例 2）

（1）～（4）硬化性組成物（A 1 - 2）について

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物（A 1 - 2）として用いた。

[0135] （5）硬化性組成物（A 2 - 2）の調製

下記に示される成分（a 2）、成分（b 2）、成分（c 2）、成分（d 2）、成分（e 2）を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 2 の硬化性組成物（A 2 - 1）を調製した。

（5 - 1）成分（a 2）：合計 94 重量部

実施例 1 と同様とした。

（5 - 2）成分（b 2）：合計 3 重量部

I r g a c u r e 9 0 7 （B A S F 製）：3 重量部

（5 - 3）成分（c 2）：合計 0 重量部

実施例 1 と同様とした。

(5-4) 成分 (d 2) : 合計 0 重量部

実施例 1 と同様とした。

(5-5) 成分 (e 2) : 合計 0 重量部

実施例 1 と同様とした。

[0136] (6) 硬化性組成物 (A 2-2) の重合転化率の評価

実施例 1 と同様に硬化性組成物 (A 2-2) の重合転化率を評価した。露光時間 8.3 秒で重合転化率が 50% 以上となる (半減露光量が $8.3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$) ことがわかった。

[0137] (7) 硬化性組成物 (A 2-2) の表面張力の測定

実施例 1 と同様に硬化性組成物 (A 2-2) の表面張力の測定を行ったところ、 $33.4 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0138] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1-2) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2-2) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2-2) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0139] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1-2) と硬化性組成物 (A 2-2) の混合物は良好に硬化する。

[0140] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物 (A 1-2) の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0141] (実施例 3)

(1) ~ (4) 硬化性組成物 (A 1-3) について

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 1-3) として用いた。

[0142] (5) 硬化性組成物 (A 2-3) の調製

下記に示される成分 (a 2)、成分 (b 2)、成分 (c 2)、成分 (d 2)、成分 (e 2) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製

フィルタでろ過し、実施例3の硬化性組成物（A2-3）を調製した。

（5-1）成分（a2）：合計94重量部

実施例1と同様とした。

（5-2）成分（b2）：合計3重量部

Irgacure 369（BASF製）：3重量部

（5-3）成分（c2）：合計0重量部

実施例1と同様とした。

（5-4）成分（d2）：合計0重量部

実施例1と同様とした。

（5-5）成分（e2）：合計0重量部

実施例1と同様とした。

[0143] （6）硬化性組成物（A2-3）の重合転化率の評価

実施例1と同様に硬化性組成物（A2-3）の重合転化率を評価した。露光時間2.4秒で重合転化率が50%以上となる（半減露光量が2.4 mJ/cm²）ことがわかった。

[0144] （7）硬化性組成物（A2-3）の表面張力の測定

実施例1と同様に硬化性組成物（A2-3）の表面張力の測定を行ったところ、33.4 mN/mであった。

[0145] （8）光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物（A1-3）の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物（A2-3）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A2-3）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

[0146] 実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物（A1-3）と硬化性組成物（A2-3）の混合物は良好に硬化する。

[0147] 実施例1と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物（A1-3）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様

の生産性と精度で実施することが可能である。

[0148] (実施例4)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 4) の調製

下記に示される成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、成分 (d 1)、成分 (e 1) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例4の硬化性組成物 (A 1 - 4) を調製した。

(1 - 1) 成分 (a 1) : 合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート (新中村化学製、略称 D C P D A) : 100 重量部

(1 - 2) 成分 (b 1) : 合計 0 重量部

成分 (b 1) は添加しなかった。

(1 - 3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分 (c 1) は添加しなかった。

(1 - 4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分 (d 1) は添加しなかった。

(1 - 5) 成分 (e 1) : 合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、略称 P G M E A) : 33000 重量部

[0149] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 4) の重合転化率の評価

実施例1と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 4) の重合転化率の評価を行った。重合転化率が50%未満である (半減露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 4) はUV光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 4) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0150] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 4) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 4) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0151] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 4) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 4) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 39.2 mN/m であった。

[0152] (5) 硬化性組成物 (A 2 - 4) の調製

下記に示される成分 (a 2)、成分 (b 2)、成分 (c 2)、成分 (d 2)、成分 (e 2) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 1 の硬化性組成物 (A 2 - 1) を調製した。

(5 - 1) 成分 (a 2) : 合計 94 重量部

イソボルニルアクリレート (共栄社化学製、商品名 : IB-XA) : 9 重量部

ベンジルアクリレート (大阪有機化学工業製、商品名 : V # 160) : 38 重量部

ネオペンチルグリコールジアクリレート (共栄社化学製、商品名 : NP-A) : 47 重量部

(5 - 2) 成分 (b 2) : 合計 3 重量部

Darocur (登録商標) TPO (BASF 製、略称 TPO) : 3 重量部

(5 - 3) 成分 (c 2) : 合計 0 重量部

成分 (c 2) は添加しなかった。

(5 - 4) 成分 (d 2) : 合計 0 重量部

成分 (d 2) は添加しなかった。

(5 - 5) 成分 (e 2) : 合計 0 重量部

成分 (e 2) は添加しなかった。

[0153] (6) 硬化性組成物 (A 2 - 4) の重合転化率の評価

実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物 (A 2 - 4) の重合転化率を評価した。露光時間 3.7 秒で重合転化率が 50% 以上となる (半減露光量が 3.7 mJ/cm^2) ことがわかった。

[0154] (7) 硬化性組成物 (A 2-4) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で硬化性組成物 (A 2-4) の表面張力の測定を行ったところ、 33.4 mN/m であった。

[0155] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1-4) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2-4) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2-4) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0156] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1-4) と硬化性組成物 (A 2-4) の混合物は良好に硬化する。

[0157] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物 (A 1-4) の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0158] (実施例 5)

(1) 硬化性組成物 (A 1-5) の調製

下記に示される成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、成分 (d 1)、成分 (e 1) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 5 の硬化性組成物 (A 1-5) を調製した。

(1-1) 成分 (a 1) : 合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート (新中村化学製、略称 DC PDA) : 100 重量部

(1-2) 成分 (b 1) : 合計 0 重量部

成分 (b 1) は添加しなかった。

(1-3) 成分 (c 1) : 合計 0.5 重量部

7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン (東京化成工業、略称 EAMC) : 合計 0.5 重量部

(1-4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分（d 1）は添加しなかった。

（1－5）成分（e 1）：合計 3 3 0 0 0 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 P G M E A）：3 3 0 0 0 重量部

[0159] （2）硬化性組成物（A 1－5）の重合転化率の評価

（2－1）隣接ショットにおける光硬化性評価

実施例 1 と同様に硬化性組成物（A 1－5）の重合転化率の評価を行った。ただし、露光時間は、3. 2 秒及び 1 0 0. 0 秒の 2 通りを行った。露光時間 3. 2 秒では、重合転化率は 3 % 未満であることがわかった。このことにより、E A M C は硬化性組成物（A 1－5）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0160] また、露光時間 1 0 0. 0 秒では、重合転化率が 5 0 % 未満である（半減露光量が 1 0 0 m J / c m² より大きい）ことがわかった。このことから、硬化性組成物（A 1－5）は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物（A 1－5）は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0161] （2－2）当該ショットにおける増感効果の評価

増感効果の評価は、以下に示す模擬硬化性組成物（A 1'）及び模擬硬化性組成物（A 1''）の重合転化率を比較評価することで行った。

模擬硬化性組成物（A 1'）：増感剤である成分（c 1）を有する前記硬化性組成物（A 1－5）から溶剤である成分（e 1）を除き前記重合性化合物である成分（a 1）1 0 0 重量部に対して光重合開始剤である成分（b 2）として T P O O. 5 重量部を添加した。

模擬硬化性組成物（A 1''）：前記硬化性組成物（A 1－5）から増感剤である成分（c 1）と溶剤である成分（e 1）を除き前記重合性化合物である成分（a 1）1 0 0 重量部に対して光重合開始剤である成分（b 2）として T P O O. 5 重量部を添加した。

[0162] 硬化性組成物（A 1'）の重合転化率から硬化性組成物（A 1''）の重合転化率を引いた値を増感効果の値とした。なお増感効果の値が正の方向に

大きくなることは、増感作用がより強く働いていることを意味する。

[0163] なお、光重合開始剤である成分（b 2）の添加は、硬化性組成物（A 1）及び（A 2）が積層された際の硬化性組成物（A 2）から硬化性組成物（A 1）への光重合開始剤である成分（b 2）の移行を模擬している。

[0164] 実施例 1 と同様に硬化性組成物（A 1'）及び（A 1''）の重合転化率の評価を行った。ただし、露光時間は、3. 2 秒で行った。硬化性組成物（A 1'）の重合転化率は 25 % であり、硬化性組成物（A 1''）の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 25 ポイントであった。このことにより、E A M C が硬化性組成物（A 1 - 5）において増感効果を有することが確認された。

[0165] （3）硬化性組成物（A 1 - 5）の粘度の測定

硬化性組成物（A 1 - 1）と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 5）の成分の組成物の 25 °C における粘度を測定したところ、126 mPa・s であった。

[0166] （4）硬化性組成物（A 1 - 5）の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 5）の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、39. 2 mN/m であった。

[0167] （5）～（7）硬化性組成物（A 2 - 5）について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物（A 2 - 5）として用いた。

[0168] （8）光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物（A 1 - 5）の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物（A 2 - 5）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A 2 - 5）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

[0169] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物（A 1 - 5）と硬化性組成物（A 2 - 5）の混合物は良好に硬化する。

[0170] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1－5）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0171] （実施例 6）

（1）硬化性組成物（A 1－6）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 6 の硬化性組成物（A 1－6）を調製した。

（1－1）成分（a 1）：合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（新中村化学製、略称 DCPDA）：100 重量部

（1－2）成分（b 1）：合計 0 重量部

成分（b 1）は添加しなかった。

（1－3）成分（c 1）：合計 0.5 重量部

4, 4'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（東京化成工業、略称 EAB）：0.5 重量部

（1－4）成分（d 1）：合計 0 重量部

成分（d 1）は添加しなかった。

（1－5）成分（e 1）：合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 PGMEA）：33000 重量部

[0172] （2）硬化性組成物（A 1－6）の重合転化率の評価

（2－1）隣接ショットにおける光硬化性の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物（A 1－6）の重合転化率の評価を行った。露光時間 3.2 秒では、重合転化率は 3% 未満であることがわかった。このことにより、EAB は硬化性組成物（A 1－6）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0173] また、露光時間 100.0 秒では、重合転化率が 50% 未満である（半減

露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 6) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 6) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0174] (2 - 2) 当該ショットにおける増感効果の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 6) に含有される増感剤の増感効果の評価を行った。模擬硬化性組成物 (A 1') の重合転化率は 28 % であり、模擬硬化性組成物 (A 1'') の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 28 ポイントであった。このことにより、EAB が硬化性組成物 (A 1 - 6) において増感効果を有することが確認された。

[0175] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 6) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 6) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0176] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 6) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 6) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0177] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 6) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 6) として用いた。

[0178] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 6) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 6) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 6) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0179] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 6) と硬化性組成物 (A 2 - 6) の混合物は良好に硬化する。

[0180] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1－6）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0181] （実施例 7）

（1）硬化性組成物（A 1－7）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 7 の硬化性組成物（A 1－7）を調製した。

（1－1）成分（a 1）：合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（新中村化学製、略称 DCPDA）：100 重量部

（1－2）成分（b 1）：合計 0 重量部

成分（b 1）は添加しなかった。

（1－3）成分（c 1）：合計 0.5 重量部

2－イソプロピルチオキサントン（東京化成工業、略称 ITX）：0.5 重量部

（1－4）成分（d 1）：合計 0 重量部

成分（d 1）は添加しなかった。

（1－5）成分（e 1）：合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 PGMEA）：33000 重量部

[0182] （2）硬化性組成物（A 1－7）の重合転化率の評価

（2－1）隣接ショットにおける光硬化性の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物（A 1－7）の重合転化率の評価を行った。露光時間 3.2 秒では、重合転化率は 3% 未満であることがわかった。このことにより、ITX は硬化性組成物（A 1－7）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0183] また、露光時間 100.0 秒では、重合転化率が 50% 未満である（半減

露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 7) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 7) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0184] (2 - 2) 当該ショットにおける増感効果の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 7) に含有される増感剤の増感効果の評価を行った。模擬硬化性組成物 (A 1') の重合転化率は 26 % であり、模擬硬化性組成物 (A 1'') の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 26 ポイントであった。このことにより、ITX が硬化性組成物 (A 1 - 7) において増感効果を有することが確認された。

[0185] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 7) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 7) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0186] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 7) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 7) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0187] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 7) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 7) として用いた。

[0188] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 7) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 7) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 7) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0189] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 7) と硬化性組成物 (A 2 - 7) の混合物は良好に硬化する。

[0190] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1－7）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0191] （実施例 8）

（1）硬化性組成物（A 1－8）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 8 の硬化性組成物（A 1－8）を調製した。

（1－1）成分（a 1）：合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（新中村化学製、略称 DCPDA）：100 重量部

（1－2）成分（b 1）：合計 0 重量部

成分（b 1）は添加しなかった。

（1－3）成分（c 1）：合計 1 重量部

7－ジエチルアミノ－4－メチルクマリン（東京化成工業、略称 EAMC）：1 重量部

（1－4）成分（d 1）：合計 0 重量部

成分（d 1）は添加しなかった。

（1－5）成分（e 1）：合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 PGMEA）：33000 重量部

[0192] （2）硬化性組成物（A 1－8）の重合転化率の評価

（2－1）隣接ショットにおける光硬化性の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物（A 1－8）の重合転化率の評価を行った。露光時間 3.2 秒では、重合転化率は 3% 未満であることがわかった。このことにより、EAMC は硬化性組成物（A 1－8）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0193] また、露光時間 100.0 秒では、重合転化率が 50% 未満である（半減

露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 8) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 8) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0194] (2 - 2) 当該ショットにおける増感効果の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 8) に含有される増感剤の増感効果の評価を行った。模擬硬化性組成物 (A 1') の重合転化率は 26 % であり、模擬硬化性組成物 (A 1'') の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 26 ポイントであった。このことにより、EAMC が硬化性組成物 (A 1 - 8) において増感効果を有することが確認された。

[0195] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 8) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 8) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0196] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 8) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 8) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0197] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 8) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 8) として用いた。

[0198] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 8) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 8) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 8) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0199] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 8) と硬化性組成物 (A 2 - 8) の混合物は良好に硬化する。

[0200] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1－8）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0201] （実施例 9）

（1）硬化性組成物（A 1－9）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 9 の硬化性組成物（A 1－9）を調製した。

（1－1）成分（a 1）：合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（新中村化学製、略称 DCPDA）：100 重量部

（1－2）成分（b 1）：合計 0 重量部

成分（b）は添加しなかった。

（1－3）成分（c 1）：合計 3 重量部

7－ジエチルアミノ－4－メチルクマリン（東京化成工業、略称 EAMC）：3 重量部

（1－4）成分（d 1）：合計 0 重量部

成分（d）は添加しなかった。

（1－5）成分（e 1）：合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 PGMEA）：33000 重量部

[0202] （2）硬化性組成物（A 1－9）の重合転化率の評価

（2－1）隣接ショットにおける光硬化性の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物（A 1－9）の重合転化率の評価を行った。露光時間 3.2 秒では、重合転化率は 3% 未満であることがわかった。このことにより、EAMC は硬化性組成物（A 1－9）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0203] また、露光時間 100.0 秒では、重合転化率が 50% 未満である（半減

露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 9) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 9) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0204] (2 - 2) 当該ショットにおける増感効果の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 9) に含有される増感剤の増感効果の評価を行った。模擬硬化性組成物 (A 1') の重合転化率は 28 % であり、模擬硬化性組成物 (A 1'') の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 28 ポイントであった。このことにより、EAMC が硬化性組成物 (A 1 - 9) において増感効果を有することが確認された。

[0205] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 9) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 9) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0206] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 9) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 9) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0207] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 9) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 9) として用いた。

[0208] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 9) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 9) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 9) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0209] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 9) と硬化性組成物 (A 2 - 9) の混合物は良好に硬化する。

[0210] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1－9）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0211] （実施例 10）

（1）硬化性組成物（A 1－10）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 10 の硬化性組成物（A 1－10）を調製した。

（1－1）成分（a 1）：合計 100 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（新中村化学製、略称 DCPDA）：100 重量部

（1－2）成分（b 1）：合計 0 重量部

成分（b 1）は添加しなかった。

（1－3）成分（c 1）：合計 0.1 重量部

4, 4'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（東京化成工業、略称 EAB）：0.1 重量部

（1－4）成分（d 1）：合計 0 重量部

成分（d 1）は添加しなかった。

（1－5）成分（e 1）：合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 PGMEA）：33000 重量部

[0212] （2）硬化性組成物（A 1－10）の重合転化率の評価

（2－1）隣接ショットにおける光硬化性の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物（A 1－10）の重合転化率の評価を行った。露光時間 3.2 秒では、重合転化率は 3% 未満であることがわかった。このことにより、EAB は硬化性組成物（A 1－10）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0213] また、露光時間 100.0 秒では、重合転化率が 50% 未満である（半減

露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 1 0) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 1 0) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0214] (2 - 2) 当該ショットにおける増感効果の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 1 0) に含有される増感剤の増感効果の評価を行った。模擬硬化性組成物 (A 1') の重合転化率は 25 % であり、模擬硬化性組成物 (A 1'') の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 25 ポイントであった。このことにより、E A B が硬化性組成物 (A 1 - 1 0) において増感効果を有することが確認された。

[0215] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 1 0) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1 0) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0216] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 1 0) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1 0) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0217] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 1 0) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 1 0) として用いた。

[0218] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 1 0) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 1 0) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 1 0) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0219] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 1 0) と硬化性組成物 (A 2 - 1 0) の混合物は良好に硬化する。

[0220] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1 - 1 0）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0221] （実施例 1 1）

（1）硬化性組成物（A 1 - 1 1）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを 0. 2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例 1 1 の硬化性組成物（A 1 - 1 1）を調製した。

（1 - 1）成分（a 1）：合計 1 0 0 重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（新中村化学製、略称 D C P D A）：1 0 0 重量部

（1 - 2）成分（b 1）：合計 0 重量部

成分（b 1）は添加しなかった。

（1 - 3）成分（c 1）：合計 0. 0 5 重量部

4, 4' - ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（東京化成工業、略称 E A B）：合計 0. 0 5 重量部

（1 - 4）成分（d 1）：合計 0 重量部

成分（d 1）は添加しなかった。

（1 - 5）成分（e 1）：合計 3 3 0 0 0 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業製、略称 P G M E A）：3 3 0 0 0 重量部

[0222] （2）硬化性組成物（A 1 - 1 1）の重合転化率の評価

（2 - 1）隣接ショットにおける光硬化性の評価

実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物（A 1 - 1 1）の重合転化率の評価を行った。露光時間 3. 2 秒では、重合転化率は 3 % 未満であることがわかった。このことにより、E A B は硬化性組成物（A 1 - 1 1）において実質的に光重合を開始する能力を有さないことが確認された。

[0223] また、露光時間 1 0 0. 0 秒では、重合転化率が 5 0 % 未満である（半減

露光量が $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きい) ことがわかった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 1 1) は UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1 - 1 1) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0224] (2 - 2) 当該ショットにおける増感効果の評価

実施例 4 と同様の方法で硬化性組成物 (A 1 - 1 1) に含有される増感剤の増感効果の評価を行った。模擬硬化性組成物 (A 1') の重合転化率は 9 % であり、模擬硬化性組成物 (A 1'') の重合転化率は 0 % であった。この結果から増感効果を計算したところ + 9 ポイントであった。このことにより、E A B が硬化性組成物 (A 1 - 1 1) において増感効果を有することが確認された。

[0225] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 1 1) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1 1) の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $126 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0226] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 1 1) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1 1) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0227] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 1 1) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 1 1) として用いた。

[0228] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 1 1) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 1 1) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 1 1) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0229] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 1 1) と硬化性組成物 (A 2 - 1 1) の混合物は良好に硬化する。

[0230] 実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による

隣接部分の硬化性組成物（A 1 - 1 1）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0231] （実施例 1 2）

（1）硬化性組成物（A 1 - 1 2）の調製

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物（A 1 - 1 2）として用いた。

[0232] （2）硬化性組成物（A 1 - 1 2）の波長 3 6 5 n m での露光量評価

溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 1 2）の成分の組成物を調製した。この組成物を約 1 0 μ L とり、これを減衰全反射赤外分光装置上のダイヤモンド A T R 結晶上に滴下して塗布膜を形成した。次に、厚さ 1 m m の石英ガラスを、形成した塗布膜上にかぶせた。

[0233] 次に、石英ガラス上から、超高压水銀ランプを備えた U V 光源から出射された光を塗布膜に照射した。なお、U V 光源から出射された光は、塗布膜に到達するまでに、後述する干渉フィルタと、石英ガラスと、をこの順で通過した。干渉フィルタとして H G O 3 6 5（朝日分光株式会社）を使用し、照射光である紫外光の波長を 3 6 5 n m の単一波長光とし、照度を 1 1 4 . 0 m W / c m ² とした。さらに、この光照射の際に、硬化性組成物（A 1）を構成する上記成分（a 1）に含まれるアクリル基の減少速度（成分（a 1）の重合反応の反応速度）を、以下に示す方法で評価した。

[0234] 塗布膜への光照射を開始したのと同時に、減衰全反射赤外分光スペクトルの測定を開始し、光照射を続けながら 1 秒あたり 2 . 7 回測定しデータを取得した。ここで成分（a 1）のアクリル基に由来する 8 1 0 c m ⁻¹ のピークの面積強度から、重合転化率が 3 % となるのに必要な露光量は 1 4 0 0 0 m J / c m ² 以上であった、つまり、重合反応が実質的に進行しないことが確認された。このことから、硬化性組成物（A 1 - 1 2）は 3 6 5 n m の U V 光に対する反応性が低く、硬化性組成物（A 1 - 1 2）は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0235] （3）硬化性組成物（A 1 - 1 2）の粘度の測定

硬化性組成物（A 1 - 1）と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 1 2）の成分の組成物の25℃における粘度を測定したところ、84.7 mPa・sであった。

[0236] （4）硬化性組成物（A 1 - 1 2）の表面張力の測定

実施例1と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 1 2）の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、35.5 mN/mであった。

[0237] （5）～（7）硬化性組成物（A 2 - 1 2）について

実施例4と同様の組成物を硬化性組成物（A 2 - 1 2）として用いた。

[0238] （8）光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物（A 1 - 1 2）の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物（A 2 - 1 2）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A 2 - 1 2）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

[0239] 実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物（A 1 - 1 2）と硬化性組成物（A 2 - 1 2）の混合物は良好に硬化する。

[0240] 実施例1と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物（A 1 - 1 2）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0241] （実施例1 3）

（1）硬化性組成物（A 1 - 1 3）の調製

実施例4と同様の組成物を硬化性組成物（A 1 - 1 3）として用いた。

[0242] （2）硬化性組成物（A 1 - 1 3）の波長365 nmでの露光量評価

実施例1 2と同様に溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 1 3）の成分の組成物の波長365 nmでの露光量を評価した。

[0243] 重合転化率が3%となるのに必要な露光量は14000 mJ/cm²以上であった。つまり、重合反応が実質的に進行しないことが確認された。このこ

とから、硬化性組成物（A 1 - 1 3）は365nmのUV光に対する反応性が低く、硬化性組成物（A 1 - 1 3）は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0244] （3）硬化性組成物（A 1 - 1 3）の粘度の測定

硬化性組成物（A 1 - 1）と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 1 3）の成分の組成物の25℃における粘度を測定したところ、126mPa・sであった。

[0245] （4）硬化性組成物（A 1 - 1 3）の表面張力の測定

実施例1と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1 - 1 3）の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、39.2mN/mであった。

[0246] （5）～（7）硬化性組成物（A 2 - 1 3）について

実施例4と同様の組成物を硬化性組成物（A 2 - 1 3）として用いた。

[0247] （8）光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物（A 1 - 1 3）の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物（A 2 - 1 3）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A 2 - 1 3）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

[0248] 実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物（A 1 - 1 3）と硬化性組成物（A 2 - 1 3）の混合物は良好に硬化する。

[0249] 実施例1と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物（A 1 - 1 3）の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0250] （実施例14）

（1）硬化性組成物（A 1 - 1 4）の調製

下記に示される成分（a 1）、成分（b 1）、成分（c 1）、成分（d 1）、成分（e 1）を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製

フィルタでろ過し、実施例 14 の硬化性組成物 (A 1 - 1 4) を調製した。

(1 - 1) 成分 (a 1) : 合計 1 0 0 重量部

ポリエチレングリコール # 2 0 0 ジアクリレート (新中村工業株式会社、
略称 4 E G D A) : 1 0 0 重量部

(1 - 2) 成分 (b 1) : 合計 0 重量部

成分 (b 1) は添加しなかった。

(1 - 3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分 (c 1) は添加しなかった。

(1 - 4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分 (d 1) は添加しなかった。

(1 - 5) 成分 (e 1) : 合計 3 3 0 0 0 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、
略称 P G M E A) : 3 3 0 0 0 重量部

[0251] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 1 4) の波長 3 6 5 n m での露光量評価

実施例 1 2 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 -
1 4) の成分の組成物の波長 3 6 5 n m での露光量を評価した。

[0252] 重合転化率が 3 % となるのに必要な露光量は 1 4 0 0 0 m J / c m² 以上であ
った。つまり、重合反応が実質的に進行しないことが確認された。このこ
とから、硬化性組成物 (A 1 - 1 4) は 3 6 5 n m の U V 光に対する反応性
が低く、硬化性組成物 (A 1 - 1 4) は単独では漏れ光では硬化しないこと
がわかった。

[0253] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 1 4) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く
硬化性組成物 (A 1 - 1 4) の成分の組成物の 2 5 °C における粘度を測定し
たところ、1 7 . 7 m P a · s であった。

[0254] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 1 4) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A
1 - 1 4) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、3 9 . 7 m N

／mであった。

[0255] (5)～(7)硬化性組成物(A2-14)について

実施例4と同様の組成物を硬化性組成物(A2-14)として用いた。

[0256] (8)光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物(A1-14)の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物(A2-14)の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物(A2-14)の液滴の拡大(プレスプレッド)は速やかである。

[0257] 実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物(A1-14)と硬化性組成物(A2-14)の混合物は良好に硬化する。

[0258] 実施例1と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物(A1-14)の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0259] (実施例15)

(1)硬化性組成物(A1-15)の調製

下記に示される成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)、成分(d1)、成分(e1)を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、実施例15の硬化性組成物(A1-15)を調製した。

(1-1)成分(a1)：合計100重量部

ポリエチレングリコール#200ジアクリレート(新中村化学製、略称4EGDA)：75重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(新中村化学製、略称DCPDA)：25重量部

(1-2)成分(b1)：合計0重量部

成分(b1)は添加しなかった。

(1-3)成分(c1)：合計0重量部

成分(c1)は添加しなかった。

(1-4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分 (d 1) は添加しなかった。

(1-5) 成分 (e 1) : 合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、略称 P G M E A) : 33000 重量部

[0260] (2) 硬化性組成物 (A 1-15) の波長 365 nm での露光量評価

実施例 12 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-15) の成分の組成物の波長 365 nm での露光量を評価した。

[0261] 重合転化率が 3% となるのに必要な露光量は $14000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上であった。つまり、重合反応が実質的に進行しないことが確認された。このことから、硬化性組成物 (A 1-15) は 365 nm の UV 光に対する反応性が低く、硬化性組成物 (A 1-15) は単独では漏れ光では硬化しないことがわかった。

[0262] (3) 硬化性組成物 (A 1-15) の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1-1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-15) の成分の組成物の 25℃ における粘度を測定したところ、 $22.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0263] (4) 硬化性組成物 (A 1-15) の表面張力の測定

実施例 1 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-15) の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $39.2 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

[0264] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2-15) について

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2-15) として用いた。

[0265] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1-15) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2-15) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2-15) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0266] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 1 5) と硬化性組成物 (A 2 - 1 5) の混合物は良好に硬化する。

実施例 1 と同様に、当該インプリントショットから発生した漏れ光による隣接部分の硬化性組成物 (A 1 - 1 5) の硬化が進まない。つまり、隣接ショット領域においても光ナノインプリントプロセスを当該ショット領域と同様の生産性と精度で実施することが可能である。

[0267] (比較例 0)

(1) ~ (3) 硬化性組成物 (A 1 - 0') について

比較例 0 において、硬化性組成物 (A 1) は使用しなかった。

[0268] (4) ~ (6) 硬化性組成物 (A 2 - 0')

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 0') として用いた。

[0269] (7) 光ナノインプリントプロセス

硬化性組成物 (A 2 - 0') を固体表面である基板表面に直接滴下するとマランゴニ効果は発現しない。つまり、プレスプレッドの促進効果が得られず、硬化性組成物 (A 2 - 0') の液滴の拡大は、本発明の実施例と比較して遅い。

[0270] 固体表面である基板表面は UV 光に対する反応性はないため、当該インプリントショットから発生した漏れ光による影響を受けずに、隣接部分においても光ナノインプリントプロセスを同様の精度で実施することが可能である。

[0271] (比較例 1)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 1') の調製

下記に示される成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、成分 (d 1)、成分 (e 1) を配合し、これを 0.2 μ m の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例 1 の硬化性組成物 (A 1 - 1') を調製した。

(1 - 1) 成分 (a 1) : 合計 100 重量部

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (大阪有機化学製、略称 HDO DA) : 100 重量部

(1-2) 成分 (b 1) : 合計 3 重量部

I r g a c u r e 3 6 9 (B A S F 製) : 3 重量部

(1-3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分 (c 1) は添加しなかった。

(1-4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分 (d 1) は添加しなかった。

(1-5) 成分 (e 1) : 合計 3 3 0 0 0 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、略称 P G M E A) : 3 3 0 0 0 重量部

[0272] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 1') の重合転化率の評価

実施例 1 と同様に硬化性組成物 (A 1 - 1') の重合転化率を評価した。
露光時間 0. 6 秒で重合転化率が 5 0 % 以上となる (半減露光量が 0. 6 m J / c m²) ことがわかった。

[0273] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 1') の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1') の成分の組成物の 2 5 °C における粘度を測定したところ、5. 9 1 m P a · s であった。

[0274] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 1') の表面張力の測定

実施例 1 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 1') の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、3 4. 9 m N / m であった。

[0275] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 1')

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 1') として用いた。

[0276] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 1') の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 1') の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 1') の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0277] 実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物(A1-1')と硬化性組成物(A2-1')の混合物は良好に硬化する。

[0278] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物(A1-1')が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物(A1-1')が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物(A2-1')に対してマランゴニ効果が発現せず、液滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び／または精度が低い。

[0279] (比較例2)

(1) 硬化性組成物(A1-2')の調製

下記に示される成分(a1)、成分(b1)、成分(c1)、成分(d1)、成分(e1)を配合し、これを0.2μmの超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例2の硬化性組成物(A1-2')を調製した。

(1-1) 成分(a1) : 合計100重量部

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学製、略称HDOA) : 100重量部

(1-2) 成分(b1) : 合計3重量部

Irgacure 907 (BASF製) : 3重量部

(1-3) 成分(c1) : 合計0重量部

成分(c1)は添加しなかった。

(1-4) 成分(d1) : 合計0重量部

成分(d1)は添加しなかった。

(1-5) 成分(e1) : 合計33000重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(東京化成工業製、略称PGMEA) : 33000重量部

[0280] (2) 硬化性組成物(A1-2')の重合転化率の評価

実施例 1 と同様に硬化性組成物 (A 1 - 2') の重合転化率を評価した。露光時間 1.2 秒で重合転化率が 50% 以上となる (半減露光量が 1.2 mJ/cm²) ことがわかった。

[0281] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 2') の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 2') の成分の組成物の 25℃における粘度を測定したところ、5.91 mPa·s であった。

[0282] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 2') の表面張力の測定

実施例 1 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 2') の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、34.9 mN/m であった。

[0283] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 2')

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 2') として用いた。

[0284] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 2') の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 2') の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 2') の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0285] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 2') と硬化性組成物 (A 2 - 2') の混合物は良好に硬化する。

[0286] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物 (A 1 - 2') が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物 (A 1 - 2') が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物 (A 2 - 2') に対してマランゴニ効果が発現せず、液滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び／または精度が低い。

[0287] (比較例3)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 3') の調製

下記に示される成分 (a 1)、成分 (b 1)、成分 (c 1)、成分 (d 1)、成分 (e 1) を配合し、これを $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタでろ過し、比較例3の硬化性組成物 (A 1 - 3') を調製した。

(1-1) 成分 (a 1) : 合計 100 重量部

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (大阪有機化学製、略称 HDO DA) : 100 重量部

(1-2) 成分 (b 1) : 合計 3 重量部

I r g a c u r e 6 5 1 (B A S F 製) : 3 重量部

(1-3) 成分 (c 1) : 合計 0 重量部

成分 (c 1) は添加しなかった。

(1-4) 成分 (d 1) : 合計 0 重量部

成分 (d 1) は添加しなかった。

(1-5) 成分 (e 1) : 合計 33000 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業製、略称 P G M E A) : 33000 重量部

[0288] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 3') の重合転化率の評価

実施例1と同様に硬化性組成物 (A 1 - 3') の重合転化率を評価した。露光時間 7.5 秒で重合転化率が 50% 以上となる (半減露光量が $7.5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$) ことがわかった。

[0289] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 3') の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 3') の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $5.91 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0290] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 3') の表面張力の測定

実施例1と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 3') の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 $34.9 \text{ mN} / \text{m}$ で

あった。

[0291] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 3 ´)

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 3 ´) として用いた。

[0292] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 3 ´) の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 3 ´) の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 3 ´) の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0293] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 3 ´) と硬化性組成物 (A 2 - 3 ´) の混合物は良好に硬化する。

[0294] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物 (A 1 - 3 ´) が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物 (A 1 - 3 ´) が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物 (A 2 - 3 ´) に対してマランゴニ効果が発現せず、液滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び／または精度が低い。

[0295] (比較例 4)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 4 ´) の調製

実施例 1 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 1 - 4 ´) として用いた。

[0296] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 4 ´) の波長 313 nm での露光量評価

干渉フィルタを HGO313 (朝日分光株式会社) に変更し波長を 313 nm にし、照度を 74.0 mW/cm² に変更した以外は、実施例 12 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 4 ´) の成分の組成物の露光量を評価した。

[0297] 塗布膜への光照射を開始したのと同時に、減衰全反射赤外分光スペクトルの測定を開始し、光照射を続けながら 1 秒あたり 2.7 回測定しデータを取

得した。ここで成分（a 1）のアクリル基に由来する 810 cm^{-1} のピークの面積強度から、重合転化率が3%となるのに必要な露光量は 13320 mJ/cm^2 であり 14000 mJ/cm^2 以下であった。このことから、硬化性組成物（A 1-4'）は、 365 nm と比較して、 313 nm のUV光に対する反応性が高く、硬化性組成物（A 1-4'）は単独で漏れ光により硬化する可能性が高いことがわかった。

[0298] （3）硬化性組成物（A 1-4'）の粘度の測定

硬化性組成物（A 1-1）と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1-4'）の成分の組成物の 25°C における粘度を測定したところ、 $84.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0299] （4）硬化性組成物（A 1-4'）の表面張力の測定

実施例1と同様の方法で溶剤である成分（e 1）を除く硬化性組成物（A 1-4'）の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 35.5 mN/m であった。

[0300] （5）～（7）硬化性組成物（A 2-4'）について

比較例0と同様の組成物を硬化性組成物（A 2-4'）として用いた。

[0301] （8）光ナノインプリントプロセス

実施例1と同様に、下層に配置されている硬化性組成物（A 1-4'）の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物（A 2-4'）の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物（A 2-4'）の液滴の拡大（プレスプレッド）は速やかである。

[0302] 実施例1と同様に、光照射工程において硬化性組成物（A 1-4'）と硬化性組成物（A 2-4'）の混合物は良好に硬化する。

[0303] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物（A 1-4'）が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物（A 1-4'）が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物（A 2-4'）に対してマランゴニ効果が発現せず、液

滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び／または精度が低い。

[0304] (比較例 5)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 5') の調製

実施例 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 1 - 5') として用いた。

[0305] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 5') の高照度露光評価

比較例 4 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 5') の成分の組成物の波長 313 nm で露光量を評価した。

[0306] 塗布膜への光照射を開始したのと同時に、減衰全反射赤外分光スペクトルの測定を開始し、光照射を続けながら 1 秒あたり 2.7 回測定しデータを取得した。ここで成分 (a 1) のアクリル基に由来する 810 cm^{-1} のピークの面積強度から、重合転化率が 3% となるのに必要な露光量は 5120 mJ/cm^2 であり 14000 mJ/cm^2 以下であった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 5') は、365 nm と比較して、313 nm の UV 光に対する反応性が高く、硬化性組成物 (A 1 - 5') は単独で漏れ光により硬化する可能性が高いことがわかった。

[0307] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 5') の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 5') の成分の組成物の 25℃ における粘度を測定したところ、 $126\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0308] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 5') の表面張力の測定

実施例 4 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 5') の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 39.2 mN/m であった。

[0309] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 5') について

比較例 0 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 5') として用いた。

[0310] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 5') の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 5') の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 5') の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0311] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 5') と硬化性組成物 (A 2 - 5') の混合物は良好に硬化する。

[0312] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物 (A 1 - 5') が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物 (A 1 - 5') が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物 (A 2 - 5') に対してマランゴニ効果が発現せず、液滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び／または精度が低い。

[0313] (比較例 6)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 6') の調製

実施例 1 4 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 1 - 6') として用いた。

[0314] (2) 硬化性組成物 (A 1 - 6') の高照度露光評価

比較例 4 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 6') の成分の組成物の波長 313 nm で露光量を評価した。

[0315] 塗布膜への光照射を開始したのと同時に、減衰全反射赤外分光スペクトルの測定を開始し、光照射を続けながら 1 秒あたり 2.7 回測定しデータを取得した。ここで成分 (a 1) のアクリル基に由来する 810 cm^{-1} のピークの面積強度から、重合転化率が 3% となるのに必要な露光量は $6134\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり $14000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下であった。このことから、硬化性組成物 (A 1 - 6') は、365 nm と比較して、313 nm の UV 光に対する反応性が高く、硬化性組成物 (A 1 - 6') は単独で漏れ光により硬化することがわかった。

[0316] (3) 硬化性組成物 (A 1 - 6') の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1 - 1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 6') の成分の組成物の 25℃における粘度を測定したところ、17.7 mPa・sであった。

[0317] (4) 硬化性組成物 (A 1 - 6') の表面張力の測定

実施例 4 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1 - 6') の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、39.7 mN/mであった。

[0318] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2 - 6') について

比較例 0 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2 - 6') として用いた。

[0319] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1 - 6') の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2 - 6') の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2 - 6') の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0320] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1 - 6') と硬化性組成物 (A 2 - 6') の混合物は良好に硬化する。

[0321] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物 (A 1 - 6') が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物 (A 1 - 6') が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物 (A 2 - 6') に対してマランゴニ効果が発現せず、液滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び/または精度が低い。

[0322] (比較例 7)

(1) 硬化性組成物 (A 1 - 7') の調製

実施例 15 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 1 - 7') として用いた。

[0323] (2) 硬化性組成物 (A 1-7') の高照度露光評価

比較例 4 と同様に溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-7') の成分の組成物の波長 313 nm で露光量を評価した。

[0324] 塗布膜への光照射を開始したのと同時に、減衰全反射赤外分光スペクトルの測定を開始し、光照射を続けながら 1 秒あたり 2.7 回測定しデータを取得した。ここで成分 (a 1) のアクリル基に由来する 810 cm^{-1} のピークの面積強度から、重合転化率が 3% となるのに必要な露光量は 5212 mJ/cm^2 であり 14000 mJ/cm^2 以下であった。このことから、硬化性組成物 (A 1-7') は、365 nm と比較して、313 nm の UV 光に対する反応性が高く、硬化性組成物 (A 1-7') は単独で漏れ光により硬化することがわかった。

[0325] (3) 硬化性組成物 (A 1-7') の粘度の測定

硬化性組成物 (A 1-1) と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-7') の成分の組成物の 25℃ における粘度を測定したところ、 $22.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0326] (4) 硬化性組成物 (A 1-7') の表面張力の測定

実施例 4 と同様の方法で溶剤である成分 (e 1) を除く硬化性組成物 (A 1-7') の成分の組成物の表面張力の測定を行ったところ、 39.2 mN/m であった。

[0327] (5) ~ (7) 硬化性組成物 (A 2-7') について

比較例 0 と同様の組成物を硬化性組成物 (A 2-7') として用いた。

[0328] (8) 光ナノインプリントプロセス

実施例 1 と同様に、下層に配置されている硬化性組成物 (A 1-7') の表面張力は、その上層に滴下される硬化性組成物 (A 2-7') の表面張力より高いので、マランゴニ効果が発現し、硬化性組成物 (A 2-7') の液滴の拡大 (プレスプレッド) は速やかである。

[0329] 実施例 1 と同様に、光照射工程において硬化性組成物 (A 1-7') と硬化性組成物 (A 2-7') の混合物は良好に硬化する。

[0330] 本比較例においては、当該インプリントショットから発生した漏れ光により、隣接部分の硬化性組成物（A 1－7'）が硬化する。つまり、隣接ショットにおいてインプリントを行う場合、隣接部分の漏れ光が照射された部分は硬化性組成物（A 1－7'）が固体の膜となっているため、その上に配置される硬化性組成物（A 2－7'）に対してマランゴニ効果が発現せず、液滴の拡大が遅い。このため、漏れ光の影響を受けた隣接ショットは場所によって充填時間が長い部分があり、光ナノインプリントプロセスの生産性及び／または精度が低い。

[0331] （実施例及び比較例のまとめ）

実施例 1 ～ 15 及び比較例 0 ～ 7 の組成表を表 1 及び表 2 に、実施例及び比較例の結果を表 3 から表 5 にまとめて示す。

[0332]

[表1]

硬化性組成物（A1）の組成表（重量部）及び粘度（mPa・s）

	成分（a 1）	成分（b 1）	成分（c 1）	成分（d 1）	成分（e 1）	粘度（mPa・s）			
実施例 1	TMPTA （100）	なし	なし	なし	PGMEA （33000）	84.7			
実施例 2									
実施例 3									
実施例 4	DCPDA （100）					EAMC （0.5）		126	
実施例 5									
実施例 6									EAB （0.5）
実施例 7									ITX （0.5）
実施例 8									EAMC （1.0）
実施例 9									EAMC （3.0）
実施例 10									EAB （0.1）
実施例 11									EAB （0.05）
実施例 12									TMPTA （100）
実施例 13	DCPDA （100）	126							
実施例 14	4EGDA （100）	17.7							
実施例 15	4EGDA （75）、 DCPDA （25）	22.5							
比較例 0	（硬化性組成物（A1）不使用）								
比較例 1	HDODA （100）	I.369（3）	なし	なし	PGMEA （33000）	5.91			
比較例 2		I.907（3）							
比較例 3		I.651（3）							
比較例 4	TMPTA （100）	なし				84.7			
比較例 5	DCPDA （100）					126			
比較例 6	4EGDA （100）					17.7			
比較例 7	4EGDA （75）、 DCPDA （25）					22.5			

[表2]

硬化性組成物（A 2）の組成表（重量部）及び粘度（m P a ・ s）

	成分 (a 2)	成分 (b 2)	成分 (c 2)	成分 (d 2)	成分 (e 2)	粘度 (m P a ・ s)
実施例 1	I B - X A	I . 6 5 1 (3)	なし	なし	なし	3 . 9 0
実施例 2	(9)、	I . 9 0 7 (3)				
実施例 3	V # 1 6 0	I . 3 6 9 (3)				
実施例 4	(38)、	T P O (3)				
実施例 5	N P - A	T P O (3)				
実施例 6	(47)	T P O (3)				
実施例 7		T P O (3)				
実施例 8		T P O (3)				
実施例 9		T P O (3)				
実施例 10		T P O (3)				
実施例 11		T P O (3)				
実施例 12		T P O (3)				
実施例 13		T P O (3)				
実施例 14		T P O (3)				
実施例 15		T P O (3)				
比較例 0		I . 6 5 1 (3)				
比較例 1		I . 6 5 1 (3)				
比較例 2		I . 6 5 1 (3)				
比較例 3		I . 6 5 1 (3)				
比較例 4		I . 6 5 1 (3)				
比較例 5		I . 6 5 1 (3)				
比較例 6		I . 6 5 1 (3)				
比較例 7		I . 6 5 1 (3)				

[0334]

[表3]

実施例及び比較例の結果 1

	組成物 (A1)		組成物 (A2)		露光条件		プレスプレッド	隣接ショットへの影響
	表面張力 (mN/m)	半減露光量 (mJ/cm ²)	表面張力 (mN/m)	半減露光量 (mJ/cm ²)	照度 (mW/cm ²)	波長 (nm)		
実施例 1	35.5	>100	33.4	8.9	1.0	365	速い	なし
実施例 2							速い	なし
実施例 3							速い	なし
実施例 4	39.2		33.4	3.7			速い	なし
実施例 5							速い	なし
実施例 6							速い	なし
実施例 7							速い	なし
実施例 8							速い	なし
実施例 9							速い	なし
実施例 10							速い	なし
実施例 11							速い	なし
比較例 0	(組成物 (A1) 不使用)		33.4	8.9	1.0		基準	なし
比較例 1	34.9	0.6					速い	あり
比較例 2		1.2					速い	あり
比較例 3		7.5					速い	あり

[0335] [表4]

実施例及び比較例の結果 2

	組成物 (A 1)		組成物 (A 2)		露光条件			重合転化率 3 % と なる露光量 (mJ / cm^2)	プレスブレード	隣接シヨット への影響
	表面張力 (mN / m)	表面張力 (mN / m)	半減露光量 (mJ / cm^2)	表面張力 (mN / m)	照度 (mW / cm^2)	波長 (nm)				
実施例 1 2	3 5 . 5		3 3 . 4	3 . 7	1 1 4	3 6 5	> 1 4 0 0 0	速い	なし	
実施例 1 3	3 9 . 2						> 1 4 0 0 0	速い	なし	
実施例 1 4	3 9 . 7						> 1 4 0 0 0	速い	なし	
実施例 1 5	3 9 . 2						> 1 4 0 0 0	速い	なし	
比較例 4	3 5 . 5		3 3 . 4	8 . 9	7 4	3 1 3	1 3 3 2 0	速い	あり	
比較例 5	3 9 . 2						5 1 2 0	速い	あり	
比較例 6	3 9 . 7						6 1 3 4	速い	あり	
比較例 7	3 9 . 2						5 2 1 2	速い	あり	

[0336] [表5]

硬化性組成物（A 1）に含有される増感剤である成分（c 1）の増感効果

	成分（c 1）	増感効果
実施例 5	E A M C（0. 5）	+ 2 5
実施例 6	E A B（0. 5）	+ 2 8
実施例 7	I T X（0. 5）	+ 2 6
実施例 8	E A M C（1. 0）	+ 2 6
実施例 9	E A M C（3. 0）	+ 2 8
実施例 1 0	E A B（0. 1）	+ 2 5
実施例 1 1	E A B（0. 0 5）	+ 9

[0337] 表 3 において、プレスプレッドの評価は比較例 0 を基準とした相対評価とした。つまり、比較例 0 より速い速度であれば「速い」とし、比較例 0 と同程度あるいは比較例 0 より遅い速度であれば「遅い」とした。実施例 1 ～ 1 1 及び比較例 1 ～ 3 のプレスプレッドは、比較例 0、つまり硬化性組成物（A 1）を使用しない場合よりも、マランゴニ効果のため速い。

[0338] 実施例 1 ～ 1 1、比較例 0 では隣接ショットへの漏れ光の影響はない。比較例 1 ～ 3 では影響があり、未充填欠陥が多い、充填時間が長いなどの問題が生じる。

以上のように、実施例 1 ～ 1 1 において、高速なプレスプレッドを隣接ショットへの影響なしに得られることが示された。

[0339] また、表 5 において硬化性組成物（A 1）に増感剤である成分（c 1）を添加した実施例 5 ～ 1 1 については、増感剤である成分（c 1）を除いた組成と比較した場合に重合転化率が高くなることが示された。

表 4 において実施例 1 2 ～ 1 5、比較例 4 ～ 7 ついて実施例 1 ～ 1 1 と同様にプレスプレッド及び隣接ショットへの影響を評価した。実施例 1 2 ～ 1 5 では、プレスプレッド及び隣接ショットへの影響も良好であることが示された。対して比較例 4 ～ 7 は、プレスプレッドは良好ながら、隣接ショットへの漏れ光の影響があることが示された。

[0340] 以上、本実施形態の方法を用いることで、高スループットかつ高い精度で

光ナノインプリントパターンを形成できることが示された。

[0341] この出願は2016年3月31日に出願された米国特許出願番号62／315，730及び2017年3月8日に出願された米国特許出願番号15／453，504からの優先権を主張するものであり、それらの内容を引用してこの出願の一部とするものである。

符号の説明

- [0342] 101 基板
102 レジスト
104 液滴の広がる方向を示す矢印
105 モールド
106 照射光
107 パターン形状を有する硬化膜
108 残膜
201 基板（被加工基板）
202 硬化性組成物（A1）
203 硬化性組成物（A2）
204 液滴の広がる方向を示す矢印
205 モールド
206 照射光
207 パターン形状を有する硬化膜
301 基板
302 硬化性組成物（A1）
303 硬化性組成物（A2）
304 ショット領域
305 隣接ショット領域
306 照射光
307 漏れ光
308 モールド

- 309 漏れ光で硬化した硬化性組成物（A1）
- 310 漏れ光で硬化した硬化性組成物（A1）上に滴下された硬化性組成物（A2）の液滴
- 400 減衰全反射赤外分光測定装置
- 401 赤外光
- 402 検出器
- 403 ダイヤモンドATR結晶
- 404 硬化性組成物
- 405 石英ガラス
- 406 エバネッセント波
- 407 照射光

請求の範囲

- [請求項1] 基板の表面に、少なくとも重合性化合物である成分（a 1）を含む硬化性組成物（A 1）からなる層を積層する第一積層工程（1）、
- 前記硬化性組成物（A 1）からなる層上に、少なくとも重合性化合物である成分（a 2）及び光重合開始剤である成分（b 2）を含む硬化性組成物（A 2）の液滴を離散的に滴下する第二積層工程（2）、
- パターンを有するモールドと前記基板の間に前記硬化性組成物（A 1）及び前記硬化性組成物（A 2）が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチする型接触工程（3）、
- 前記混合層を前記モールド側から光を照射することにより硬化させる光照射工程（4）、
- 前記モールドを硬化後の前記混合層から引き離す離型工程（5）、
- を該順に有するパターン形成方法であって、
- 前記モールドと前記混合層とが接触する領域の周囲にも前記硬化性組成物（A 1）が積層されており、
- 前記硬化性組成物（A 1）の光重合開始剤である成分（b 1）の含有量が、前記重合性化合物である成分（a 1）100重量部に対して0重量部以上0.1重量部未満であり、
- 照度1.00mW/cm²、露光時間100.0秒の条件で露光した際に前記重合性化合物である成分（a 1）の重合転化率が50%以下である、
- ことを特徴とするパターン形成方法。
- [請求項2] 前記硬化性組成物（A 1）が少なくとも増感剤である成分（c 1）を含む、または少なくとも非重合性化合物である成分（d 1）として水素供与体を含むことを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。
- [請求項3] 溶剤である成分（e 1）を除く前記硬化性組成物（A 1）の成分の組成物の重合転化率が、照度1.00mW/cm²、露光時間3.2

秒の露光条件で露光した際に、3%以下であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 前記硬化性組成物(A1)が、前記増感剤である成分(c1)として、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、からなる群より選択される少なくとも1種類の増感剤を含有することを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記硬化性組成物(A1)が、前記増感剤である成分(c1)として、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントンから選択される少なくとも1種類の増感剤を含有することを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記増感剤である成分(c1)を有する前記硬化性組成物(A1)において溶剤である成分(e1)を除き前記重合性化合物である成分(a1)100重量部に対して前記光重合開始剤である成分(b2)0.5重量部を添加した硬化性組成物(A1')と、前記硬化性組成物(A1)において前記増感剤である成分(c1)と前記溶剤である(e1)を除き前記重合性化合物である成分(a1)100重量部に対して前記光重合開始剤である成分(b2)0.5重量部を添加した硬化性組成物(A1'')の重合転化率が、照度1.00mW/cm²、露光時間3.2秒で露光した際に、硬化性組成物(A1')の重合転化率から硬化性組成物(A1'')の重合転化率を引いた値が正の値となることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 溶剤である成分(e1)を除く前記硬化性組成物(A1)の成分の合計重量に対して、前記増感剤である成分(c1)の配合割合が0.01重量%以上3重量%以下であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

[請求項8] 基板の表面に、少なくとも重合性化合物である成分(a1)を含む硬化性組成物(A1)からなる層を積層する第一積層工程(1)、

前記硬化性組成物（A 1）からなる層上に、少なくとも重合性化合物である成分（a 2）及び光重合開始剤である成分（b 2）を含む硬化性組成物（A 2）の液滴を離散的に滴下する第二積層工程（2）、

モールドと前記基板の間に前記硬化性組成物（A 1）及び前記硬化性組成物（A 2）が部分的に混合してなる混合層をサンドイッチする型接触工程（3）、

前記混合層を前記モールド側から光を照射することにより硬化させる光照射工程（4）、

前記モールドを硬化後の前記混合層から引き離す離型工程（5）、を該順に有するパターン形成方法であって、

前記モールドと前記混合層とが接触する領域の周囲にも前記硬化性組成物（A 1）が積層されており、

前記硬化性組成物（A 1）中の前記光重合開始剤である成分（b 1）の含有量が、前記重合性化合物である成分（a 1）100重量部に対して0重量部以上0.1重量部未満であり、

前記光照射工程（4）において照射される前記光が波長350nm以下の光を含まないことを特徴とするパターン形成方法。

[請求項9] 前記光が波長365nmまたは375nmの単一波長光であることを特徴とする請求項8に記載のパターン形成方法。

[請求項10] 前記重合性化合物である成分（a 1）の重合転化率が3%となる露光量が14000mJ/cm²以上となることを特徴とする請求項8に記載のパターン形成方法。

[請求項11] 前記重合性化合物である成分（a 1）が、少なくとも単官能性（メタ）アクリルモノマー及び多官能性（メタ）アクリルモノマーのいずれか一方であることを特徴とする請求項8～10に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 溶剤である成分（e 1）を除く前記硬化性組成物（A 1）の成分の組成物の表面張力が、溶剤である成分（e 2）を除く前記硬化性組成

物（A 2）の成分の組成物の表面張力より高いことを特徴とする請求項 1 から 1 1 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項13] 溶剤である成分（e 1）を除く前記硬化性組成物（A 1）の成分の組成物の粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ、溶剤である成分（e 2）を除く前記硬化性組成物（A 2）の成分の組成物の粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から 1 2 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項14] 前記モールドの表面の材質が石英であることを特徴とする請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項15] 前記型接触工程が、凝縮性ガスを含む雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項 1 から 1 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項16] 請求項 1 から 1 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を有することを特徴とする加工基板の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 から 1 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を有することを特徴とする光学部品の製造方法。

[請求項18] 請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載のパターン形成方法を有することを特徴とする石英モールドレプリカの製造方法。

[請求項19] 前記パターンが、前記硬化性組成物（A 1）及び（A 2）の混合物の光硬化物によるナノサイズの凹凸パターンである、請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項20] 基板上に前処理コーティングとなる液膜を形成し、前記液膜に対し液滴を付与することで液滴成分の基板面方向の広がりを促進するインプリント前処理コーティング材料であって、

重合性化合物である成分（a 1）を少なくとも有し、

前記光重合開始剤である成分（b 1）の含有量が、前記重合性化合物である成分（a 1）100重量部に対して0重量部以上0.1重量

部未満であり、

照度 1.00 mW/cm^2 、露光時間 100.0 秒の条件で露光した際に前記重合性化合物 (a1) の重合転化率が 50% 以下である、ことを特徴とするインプリント前処理コーティング材料。

[請求項21] 前記インプリント前処理コーティング材料が、増感剤として、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、からなる群より選択される少なくとも1種類の増感剤を含有することを特徴とする請求項20に記載のインプリント前処理コーティング材料。

[請求項22] 前記インプリント前処理コーティング材料が、増感剤として、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントンから選択される少なくとも1種類の増感剤を含有することを特徴とする請求項20に記載のインプリント前処理コーティング材料。

[請求項23] 請求項20から22のいずれか1項に記載のインプリント前処理コーティング材料と、インプリント前処理コーティング材料でコーティングされた基板に滴下するためのインプリントレジストと、を有するセット。

[請求項24] 溶剤を除く前記インプリント前処理コーティング材料の成分の組成物の表面張力が、溶剤を除く前記インプリントレジストの成分の組成物の表面張力より高いことを特徴とする請求項23に記載のセット。

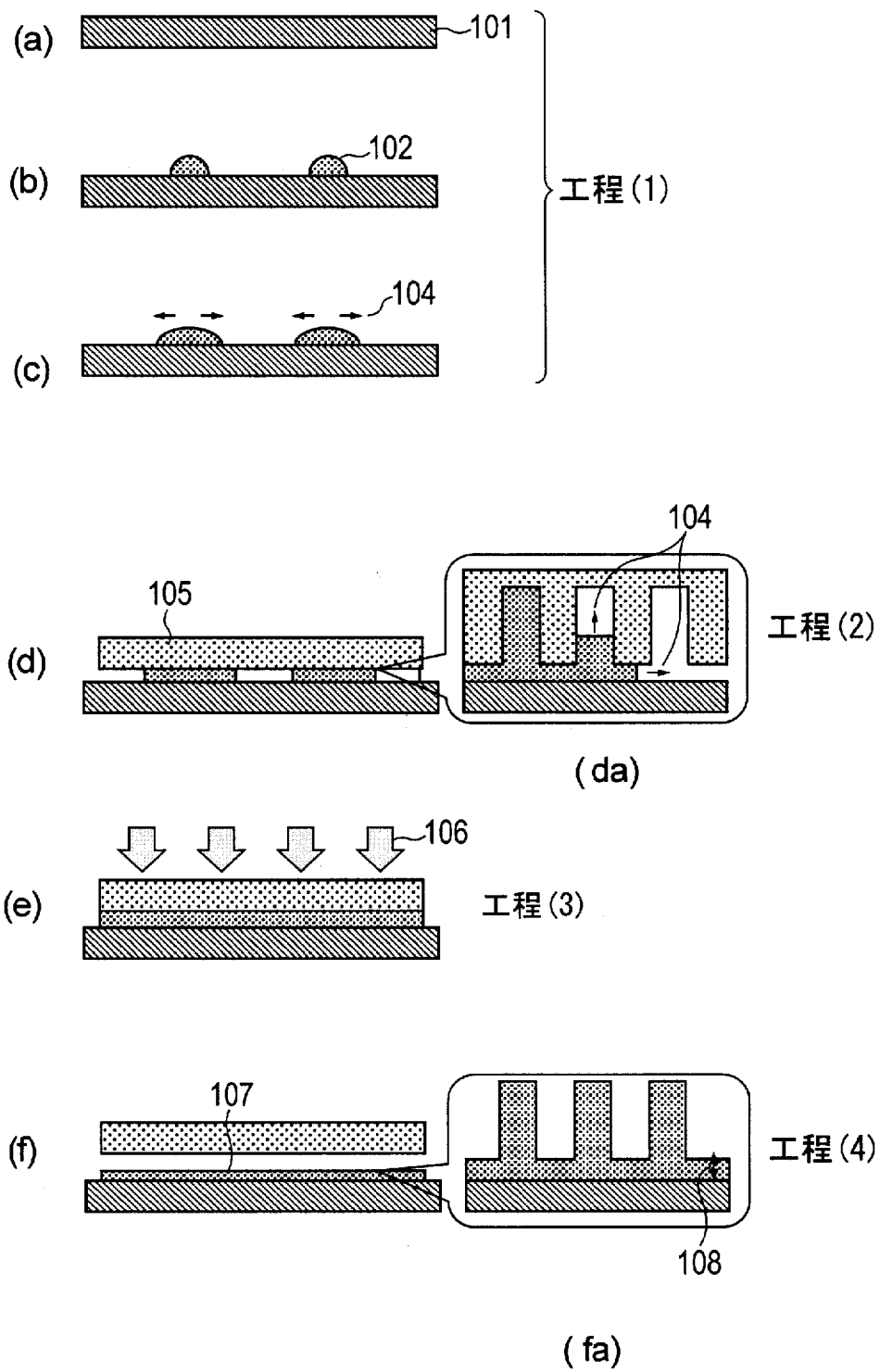
[請求項25] 請求項23または24のセットに用いるインプリントレジスト。

[請求項26] 基板上に硬化性組成物を配置してインプリントを行うための前処理方法であって、請求項20から22のいずれか1項に記載のインプリント前処理コーティング材料を基板上にコーティングすることを特徴とする基板の前処理方法。

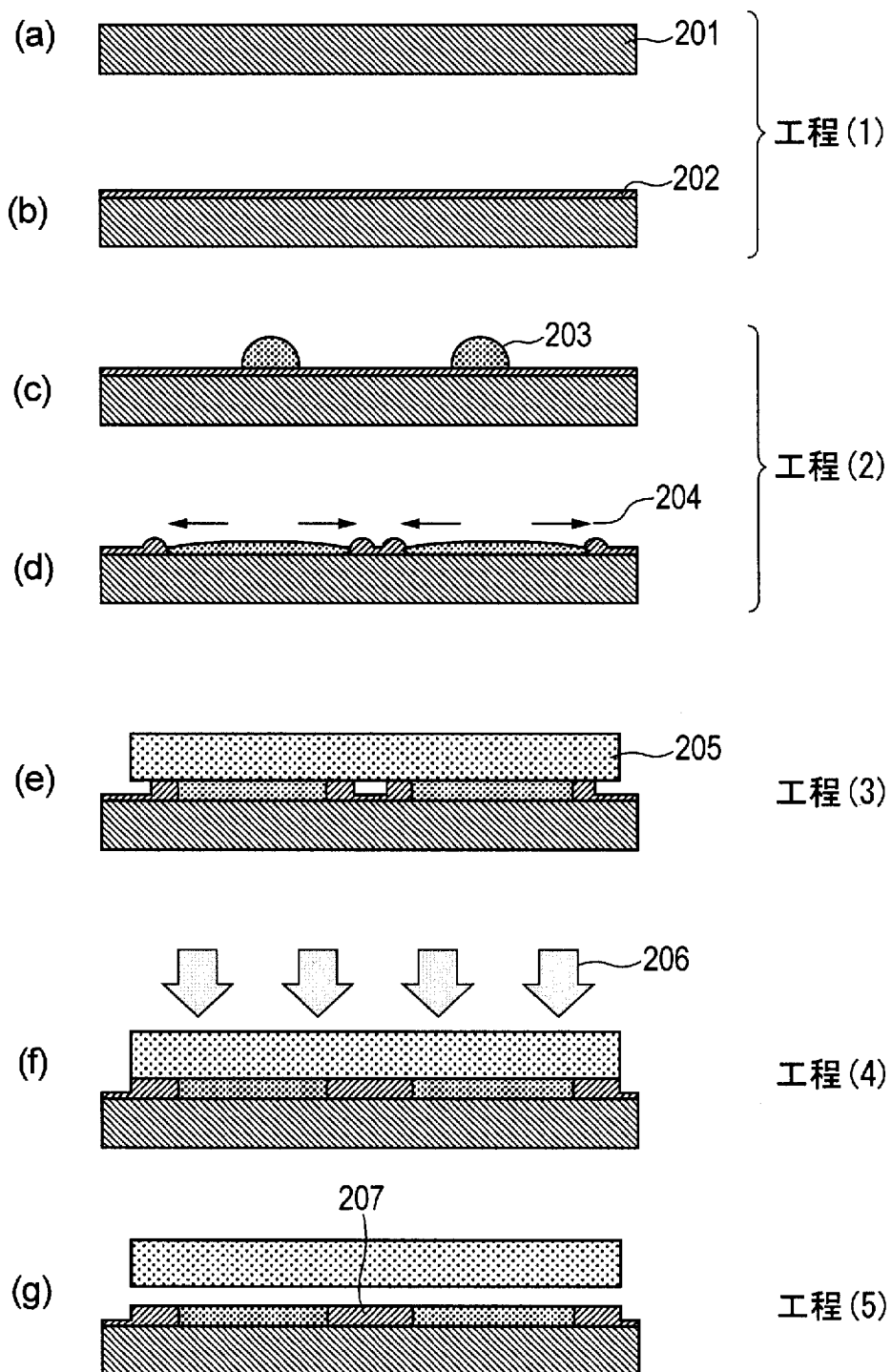
[請求項27] 基板上にパターンを形成するためのパターン形成方法であって、請求項20から22のいずれか1項に記載のインプリント前処理コーティング材料がコーティングされた基板上にレジストを不連続に滴下す

る工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

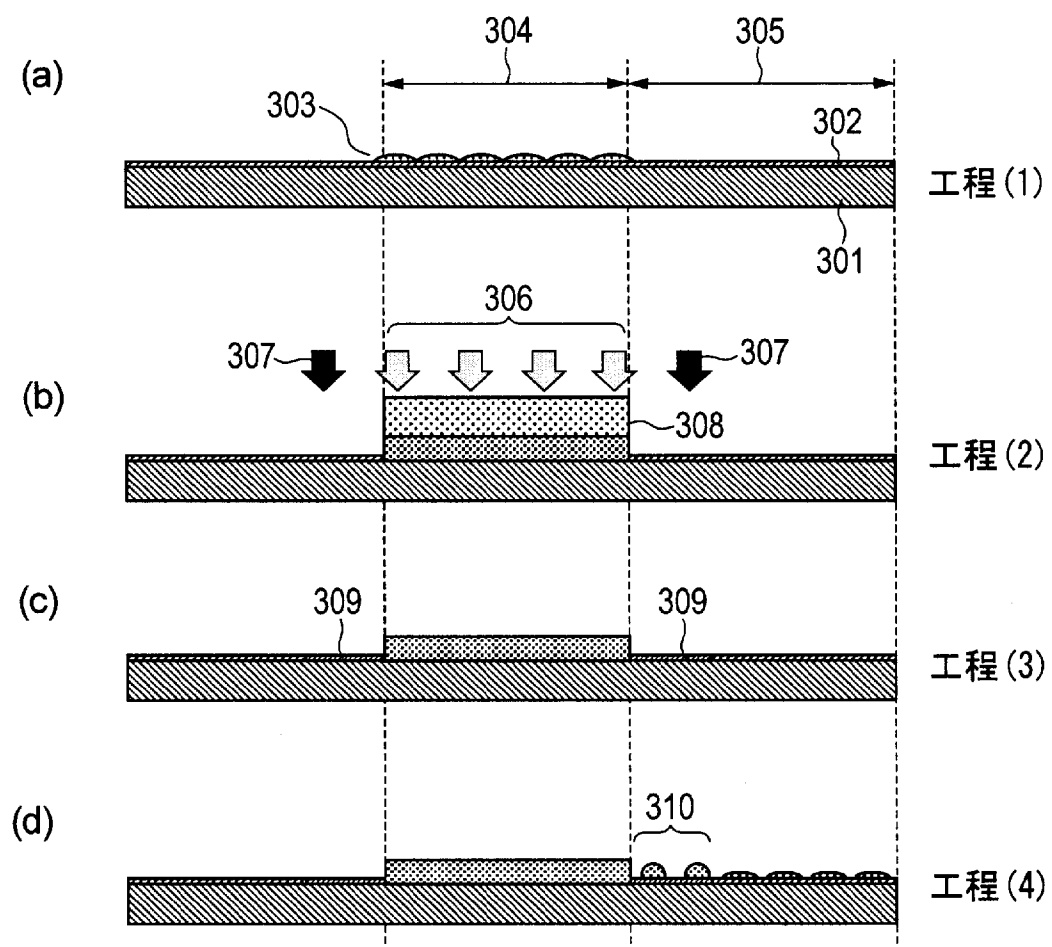
[図1]



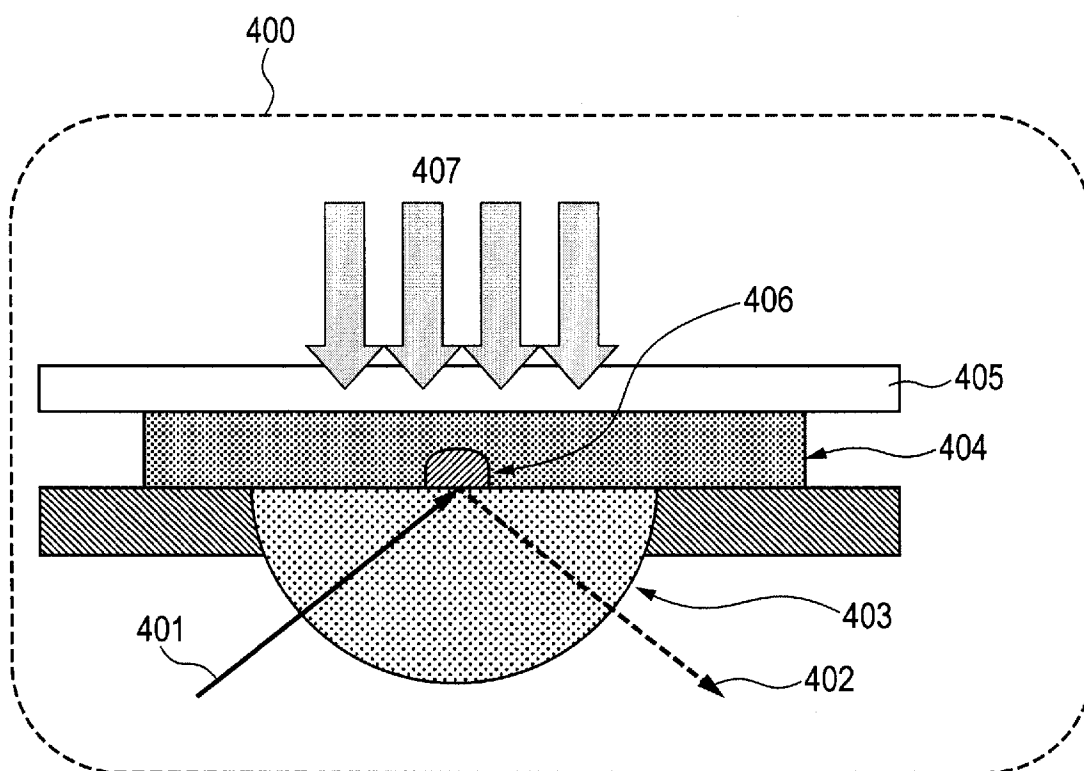
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/027, H01L21/30, G03F7/00, B29C59/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-93552 A (Fujifilm Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraphs [0009] to [0010], [0018] to [0019], [0028] to [0029], [0045], [0047] to [0048], [0147], [0151] to [0158], [0160] to [0162], [0166]; tables 1 to 5 & US 2014/0220353 A1 paragraphs [0013] to [0014], [0052] to [0060], [0073] to [0075], [0106], [0110] to [0116], [0292], [0297] to [0303], [0306] to [0308], [0311]; tables 1 to 5 & WO 2013/051735 A1 & TW 201325876 A & KR 10-2014-0072192 A	1 8-9, 11, 13-19 2-7, 10, 12, 20-27

☒ 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
31 May 2017 (31.05.17)

Date of mailing of the international search report
04 July 2017 (04.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012880

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-156357 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraph [0135] (Family: none)	8-9, 11, 13-19 1-7, 10, 12, 20-27
Y A	JP 2011-159881 A (Fujifilm Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), paragraph [0112] (Family: none)	8-9, 11, 13-19 1-7, 10, 12, 20-27
Y A	JP 2013-110383 A (Canon Inc.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0124] to [0127] & US 2015/0050426 A1 paragraphs [0181] to [0188] & WO 2013/062068 A1 & EP 2758987 A1 & TW 201328853 A & CN 103907174 A & KR 10-2014-0080542 A	8-9, 11, 13-19 1-7, 10, 12, 20-27
Y A	JP 2016-28419 A (Canon Inc.), 25 February 2016 (25.02.2016), paragraphs [0012], [0015] to [0022], [0028] to [0034], [0040] to [0041], [0103], [0115], [0120] & WO 2016/006190 A1 paragraphs [0012], [0032] to [0033], [0111], [0116] & EP 3158578 A1 & TW 201602284 A & CN 106537557 A & KR 10-2017-0030579 A	15-19 1-14, 20-27
Y A	JP 2015-26740 A (Toshiba Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), paragraphs [0008] to [0011]; fig. 1 to 2 & US 2015/0028524 A1 paragraphs [0008] to [0011]; fig. 1	15-19 1-14, 20-27
Y A	JP 2013-56440 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraph [0006] (Family: none)	15-19 1-14, 20-27
A	JP 2014-93385 A (Fujifilm Corp.), 19 May 2014 (19.05.2014), paragraphs [0028] to [0029], [0055] to [0056], [0061] to [0066] & US 2015/0228498 A1 paragraphs [0089] to [0098] & WO 2014/069552 A1 & TW 201422754 A & KR 10-2015-0060883 A	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012880

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-508680 A (Molecular Imprints, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0033] to [0041], [0057], [0060]; fig. 7 & US 2009/0155583 A1 paragraphs [0048] to [0051], [0078], [0081]; fig. 7 & JP 5406204 B2 & JP 2009-503139 A & JP 5084728 B2 & JP 2010-526426 A & JP 5399374 B2 & US 2009/0155583 A1	1-27
A	WO 2011/155602 A1 (Hoya Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraphs [0029] to [0033], [0040] to [0042], [0046] to [0058], [0072], [0074], [0078] to [0080]; fig. 1 & US 2013/0126472 A1 paragraphs [0088] to [0092], [0104] to [0109], [0114] to [0128], [0143], [0145], [0150] to [0154]; fig. 1 & JP 5871324 B2 & JP 2016-54317 A & SG 186226 A & KR 10-2013-0087494 A & TW 201209520 A & US 2007/0021520 A1 & US 2007/0017631 A1 & US 2007/0212494 A1 & US 2014/0034229 A1 & WO 2009/085090 A1 & WO 2007/050133 A2 & WO 2008/127835 A1 & EP 2217968 A1 & EP 2136933 A1 & KR 10-2010-0099205 A & TW 200931175 A & KR 10-2008-0038338 A & CN 101228013 A & SG 163605 A & TW 200710566 A & KR 10-2009-0128473 A & CN 101702886 A & TW 200903146 A & MY 153677 A	1-27
A	JP 2010-508662 A (The Board of Trustees of the University of Illinois), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0180] to [0181]; fig. 25 & US 2008/0055581 A1 paragraphs [0226] to [0227]; fig. 25 & JP 2008-507114 A & US 2005/0238967 A1 & WO 2008/055054 A2 & WO 2005/104756 A2 & KR 10-2009-0077836 A & CN 101573665 A & TW 200848956 A & KR 10-2007-0007852 A & CN 101427182 A & IL 178725 D & CN 102004393 A & KR 10-1185613 B1	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027, H01L21/30, G03F7/00, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X Y A	JP 2013-93552 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.16, [0009] - [0010] 段落、[0018] - [0019] 段落、 [0028] - [0029] 段落、[0045] 段落、 [0047] - [0048] 段落、[0147] 段落、 [0151] - [0158] 段落、[0160] - [0162] 段落、 [0166] 段落、[表1] - [表5] & US 2014/0220353 A1、[0013] - [0014] 段落、[0052] - [0060] 段落、 [0073] - [0075] 段落、[0106] 段落、[0110] - [0116] 段落、 [0292] 段落、[0297] - [0303] 段落、[0306] - [0308] 段落、	1 8-9, 11, 13-19 2-7, 10, 12, 20-27

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2017

国際調査報告の発送日

04.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 彰

2 G

5703

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	[0311]段落、TABLEs1-5 & WO 2013/051735 A1 & TW 201325876 A & KR 10-2014-0072192 A	
Y A	JP 2012-156357 A (旭硝子株式会社) 2012. 08. 16, [0135] 段落 (ファミリーなし)	8-9, 11, 13-19 1-7, 10, 12, 20-27
Y A	JP 2011-159881 A (富士フイルム株式会社) 2011. 08. 18, [0112] 段落 (ファミリーなし)	8-9, 11, 13-19 1-7, 10, 12, 20-27
Y A	JP 2013-110383 A (キヤノン株式会社) 2013. 06. 06, [0124] - [0127] 段落 & US 2015/0050426 A1、[0181]-[0188]段落 & WO 2013/062068 A1 & EP 2758987 A1 & TW 201328853 A & CN 103907174 A & KR 10-2014-0080542 A	8-9, 11, 13-19 1-7, 10, 12, 20-27
Y A	JP 2016-28419 A (キヤノン株式会社) 2016. 02. 25, [0012] 段落、[0015] - [0022] 段落、 [0028] - [0034] 段落、[0040] - [0041] 段落、 [0103] 段落、[0115] 段落、[0120] 段落 & WO 2016/006190 A1、[0012]段落、[0032]-[0033]段落、 [0111]段落、[0116]段落 & EP 3158578 A1 & TW 201602284 A & CN 106537557 A & KR 10-2017-0030579 A	15-19 1-14, 20-27
Y A	JP 2015-26740 A (株式会社東芝) 2015. 02. 05, [0008] - [0011] 段落、図1 - 2 & US 2015/0028524 A1、[0008]-[0011]段落、FIG. 1	15-19 1-14, 20-27
Y A	JP 2013-56440 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013. 03. 28, [0006] 段落 (ファミリーなし)	15-19 1-14, 20-27
A	JP 2014-93385 A (富士フイルム株式会社) 2014. 05. 19, [0028] - [0029] 段落、[0055] - [0056] 段落、 [0061] - [0066] 段落 & US 2015/0228498 A1、[0089]-[0098]段落 & WO 2014/069552 A1 & TW 201422754 A & KR 10-2015-0060883 A	1-27

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-508680 A (モレキュラー・インプリンツ・インコーポレーテッド) 2011.03.17, [0033] - [0041] 段落、[0057] 段落、 [0060] 段落、図7 & US 2009/0155583 A1、[0048] - [0051] 段落、[0078] 段落、 [0081] 段落、FIG. 7 & JP 5406204 B2 & JP 2009-503139 A & JP 5084728 B2 & JP 2010-526426 A & JP 5399374 B2 & US 2009/0155583 A1	1-27
A	WO 2011/155602 A1 (HOYA株式会社) 2011.12.15, [0029] - [0033] 段落、[0040] - [0042] 段落、[0046] - [0058] 段落、 [0072] 段落、[0074] 段落、[0078] - [0080] 段落、図1 & US 2013/0126472 A1、[0088] - [0092] 段落、[0104] - [0109] 段落、 [0114] - [0128] 段落、[0143] 段落、[0145] 段落、 [0150] - [0154] 段落、FIG. 1 & JP 5871324 B2 & JP 2016-54317 A & SG 186226 A & KR 10-2013-0087494 A & TW 201209520 A & US 2007/0021520 A1 & US 2007/0017631 A1 & US 2007/0212494 A1 & US 2014/0034229 A1 & WO 2009/085090 A1 & WO 2007/050133 A2 & WO 2008/127835 A1 & EP 2217968 A1 & EP 2136933 A1 & KR 10-2010-0099205 A & TW 200931175 A & KR 10-2008-0038338 A & CN 101228013 A & SG 163605 A & TW 200710566 A & KR 10-2009-0128473 A & CN 101702886 A & TW 200903146 A & MY 153677 A	1-27
A	JP 2010-508662 A (ザ ボード オブ トラスティーズ オブ ザ ユニヴァーシティー オブ イリノイ) 2010.03.18, [0180] - [0181] 段落、図25 & US 2008/0055581 A1、[0226] - [0227] 段落、FIG. 25 & JP 2008-507114 A & US 2005/0238967 A1 & WO 2008/055054 A2 & WO 2005/104756 A2 & KR 10-2009-0077836 A & CN 101573665 A & TW 200848956 A & KR 10-2007-0007852 A & CN 101427182 A & IL 178725 D & CN 102004393 A & KR 10-1185613 B1	1-27