(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050855 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01) *B29K 71/00* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075832

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-214775 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP
特願 2013-185847 2013 年 9 月 9 日(09.09.2013) JP

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

(72) 発明者: 北川 浩隆(KITAGAWA Hirotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 雄一郎(GOTO Yuichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 榎本 雄一郎(ENOMOTO Yuichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

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

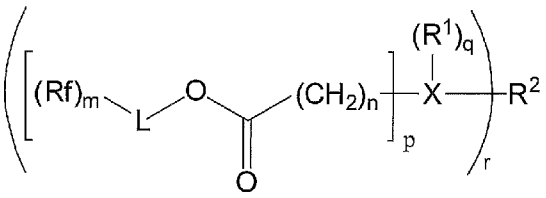
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION FOR OPTICAL IMPRINTING, PATTERN FORMING METHOD, FINE PATTERN, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 : 光インプリント用硬化性組成物、パターン形成方法、微細パターンおよび半導体デバイスの製造方法



(57) **Abstract**: Provided are: a curable composition for optical imprinting, which has excellent inkjet aptitude and mold releasability; and a pattern forming method. A curable composition for optical imprinting, which contains (A) a polymerizable compound, (B) a photopolymerization initiator and (C) a mold release agent, and which is characterized in that the mold release agent (C) is represented by general formula (I). (In general formula (I), Rf represents a fluorine-containing alkyl group having 1-8 carbon atoms and two or more fluorine atoms; m represents 1 or 2; L represents a single bond or a divalent linking group; n represents 1 or 2; X represents a single bond, an oxygen atom, a sulfur atom or a nitrogen atom; R^1 represents a substituent having 1-8 carbon atoms (excluding a polymerizable group); R^2 represents a hydrogen atom, a substituent having 1-8 carbon atoms or a divalent linking group; p represents 1 or 2; q represents 0 or 1; r represents 1 or 2; and R^1 and R^2 may combine with each other to form a ring.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/050855 A1

インクジェット適性および離型性に優れた光インプリント用硬化性組成物およびパターン形成方法の提供。　重合性化合物（Ａ）と、光重合開始剤（Ｂ）と、離型剤（Ｃ）とを含有し、離型剤（Ｃ）が、下記一般式（Ｉ）で表されることを特徴とする光インプリント用硬化性組成物。　（一般式（Ｉ）中、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。Ｌは単結合または２価の連結基を表す。ｎは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または窒素原子を表す。R^1は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）を表す。R^2は、水素原子、炭素数１～８の置換基、または２価の連結基を表す。ｐは１または２であり、ｑは０または１であり、ｒは１または２である。R^1およびR^2は、互いに結合して環を形成していても良い。）

明　細　書

発明の名称 ：

光インプリント用硬化性組成物、パターン形成方法、微細パターンおよび半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光インプリント用硬化性組成物に関する。より詳しくは、半導体集積回路、フラットスクリーン、マイクロ電気機械システム（ＭＥＭＳ）、センサ素子、光ディスク、高密度メモリーディスク等の磁気記録媒体、回折格子やレリーフホログラム等の光学部品、ナノデバイス、光学デバイス、フラットパネルディスプレイ製作のための光学フィルムや偏光素子、液晶ディスプレイの薄膜トランジタ、有機トランジスタ、カラーフィルタ、オーバーコート層、柱材、液晶配向用のリブ材、マイクロレンズアレイ、免疫分析チップ、ＤＮＡ分離チップ、マイクロリアクター、ナノバイオデバイス、光導波路、光学フィルター、フォトニック液晶、等の作製に用いられる光照射を利用した微細パターン形成のための光インプリント用硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] インプリント法は、光ディスク製作ではよく知られているエンボス技術を発展させ、凹凸のパターンを形成した金型原器（一般的にモールド、スタンパ、テンプレートと呼ばれる）を、レジストにプレスして力学的に変形させて微細パターンを精密に転写する技術である。モールドを一度作製すれば、ナノ構造等の微細構造が簡単に繰り返し成型できるため経済的であるため、近年、さまざまな分野への応用が期待されている。

[0003] インプリント法として、被加工材料として熱可塑性樹脂を用いる熱インプリント法（例えば、非特許文献１参照）と、硬化性組成物を用いる光インプリント法（例えば、非特許文献２参照）が提案されている。熱インプリント法は、ガラス転移温度以上に加熱した高分子樹脂にモールドをプレスした後

、ガラス転移温度以下に冷却してからモールドを離型することで微細構造を基板上の樹脂に転写するものである。この方法は、極めて簡便であり、多様な樹脂材料やガラス材料にも応用可能である。

[0004] 一方、光インプリント法は、光透過性モールドや光透過性基板を通して光照射して硬化性組成物を光硬化させた後、モールドを剥離することで微細パターンを光硬化物に転写するものである。この方法は、室温でのインプリントが可能になるため、半導体集積回路の作製などの超微細パターンの精密加工分野に応用できる。最近では、この両者の長所を組み合わせたナノキャスティング法や３次元積層構造を作製するリバーサルインプリント法などの新しい展開も報告されている。

[0005] このようなインプリント法においては、以下のような応用が提案されている。

第一の応用は、成型した形状（パターン）そのものが機能を持ち、ナノテクノロジーの要素部品、または構造部材として利用するものである。例としては、各種のマイクロ・ナノ光学要素や高密度の記録媒体、光学フィルム、フラットパネルディスプレイにおける構造部材などが挙げられる。

[0006] 第二の応用は、マイクロ構造とナノ構造との同時一体成型や、簡単な層間位置合わせにより積層構造を構築し、これをμ－ＴＡＳ（Micro - Total Analysis System）やバイオチップの作製に利用するものである。

[0007] 第三の応用は、形成されたパターンをマスクとし、エッチング等の方法により基板を加工する用途に利用するものである。かかる技術では、高精度な位置合わせと高集積化とにより、従来のリソグラフィ技術に代わって、高密度半導体集積回路の作製、液晶ディスプレイのトランジスタの作製、パターンドメディアと呼ばれる次世代ハードディスクの磁性体加工等に利用できる。これらの応用に関するインプリント法の実用化への取り組みが近年活発化している。

[0008] インプリント法は、モールドを剥離する工程を有するため、その離型性が当初より問題となっていた。離型性を向上させる方法として、パーフルオロ

基を有するシランカップリング剤等の離型剤で、モールド表面を離型処理する方法が公知である。この方法は、モールド表面の表面エネルギーを下げるために離型性の改良効果が高いが、インプリントを繰り返すにつれて離型剤が劣化するため、耐久性に問題があった。

[0009] 離型処理の耐久性を向上させる試みとして、パーフルオロ基を有するシランカップリング剤を硬化性組成物に含有させる方法が公知である（非特許文献３）。この方法は、シランカップリング剤が反応性を有するために、硬化性組成物の保存安定性が悪く、インプリントパターンの欠陥が増加する問題があった。

[0010] また、離形性を改良する試みとして、パーフルオロ基を有する界面活性剤を硬化性組成物に含有させる方法（特許文献１）や、２以上のフッ素原子を含むアルキル基を有する重合性化合物を硬化性組成物に含有させる方法（特許文献２）が公知である。これらの方法は、シランカップリング剤で問題となった硬化性組成物の保存安定性を確保することができる。

[0011] 近年、特に超微細パターンを高精度に形成する用途（例えば、半導体基板加工用エッチングレジスト用途）において、インクジェット法が注目されている（特許文献３）。インクジェット法は、パターンの粗密に応じて硬化組成物の量を調整できるため、残膜の厚みムラを低減できる。また、スピンコート法に較べて、材料の利用効率が高いという利点もある。一方で、インクジェト吐出が精度良く安定に行われないと、硬化性組成物の充填不良や残膜の厚みムラが発生してしまう問題が生じる。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：国際公開ＷＯ２００５／０００５５２号パンフレット

特許文献2：特開２０１０－２３９１２１号公報

特許文献3：特表２００８－５０２１５７号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：S. Chou et al., Appl. Phys. Lett. 67, 3114 (1995)

非特許文献2：M. Colbun et al., Proc. SPIE 3676, 379 (1999)

非特許文献3：M. Bender et al., Microelectronic Engineering 61-62, 407 (2002)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] ここで、本願発明者が従来技術について鋭意検討を行ったところ、パーフルオロ基を有する界面活性剤を硬化性組成物に含有させる方法や、２以上のフッ素原子を含むアルキル基を有する重合性化合物を硬化性組成物に含有させる方法は、硬化性組成物の表面張力を大幅に下げることが分かった。このような硬化性組成物は、特に、インクジェット吐出性を悪化してしまう。

[0015] 本発明の課題は、上記問題点を解決することであって、離型性に優れた光インプリント用硬化性組成物を提供することを目的とする。特に、インクジェット適性にも優れた光インプリント用硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] かかる状況のもと本願発明者が鋭意検討を行った結果、特定の構造を有する非重合性含フッ素化合物を離型剤として光インプリント用硬化性組成物中に含有させることにより、光インプリント用硬化性組成物のインクジェット適性および離型性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0017] 具体的には、以下の解決手段＜１＞により、好ましくは、＜２＞～＜１５＞により、上記課題は解決された。

＜１＞重合性化合物（Ａ）と、

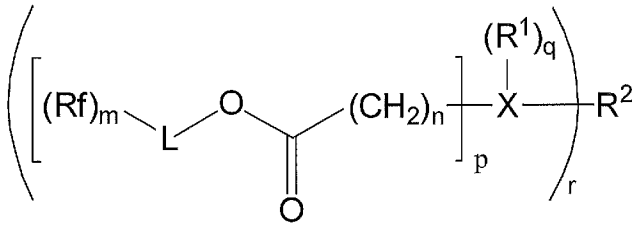
光重合開始剤（Ｂ）と、

離型剤（Ｃ）とを含有し、

前記離型剤（Ｃ）が、下記一般式（Ｉ）で表されることを特徴とする光インプリント用硬化性組成物。

一般式（Ｉ）

[化1]



（一般式（Ｉ）中、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。Ｌは単結合または２価の連結基を表す。ｎは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または窒素原子を表す。R^1は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）を表す。R^2は、水素原子、炭素数１～８の置換基、または２価の連結基を表す。ｐは１または２であり、ｑは０または１であり、ｒは１または２である。R^1およびR^2は、互いに結合して環を形成していても良い。）

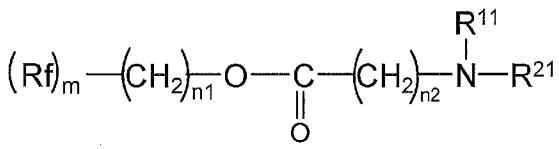
＜２＞一般式（Ｉ）において、分子内に一つ以上のエーテル基を有する、＜１＞に記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜３＞一般式（Ｉ）において、分子内に２以上のエーテル基を有するか、エーテル基とアミノ基とを有するか、エーテル基とスルフィド基とを有する、＜１＞または＜２＞に記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜４＞前記離型剤（Ｃ）が、下記一般式（ＩＩ）～（Ｖ）のいずれかで表されることを特徴とする＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

一般式（ＩＩ）

[化2]

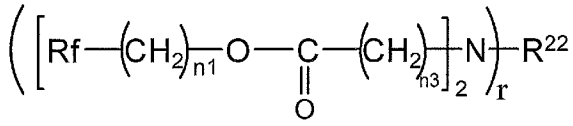


（一般式（ＩＩ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。ｎ１は、０～４

の整数を表す。ｎ２は、１または２を表す。Ｒ[11]およびＲ[21]は、炭素数１～８の置換基を表す（ただし、重合性基を含まない）。Ｒ[11]およびＲ[21]は、同じであっても、異なっていても、互いに結合して環を形成していても良い。）

一般式（ＩＩＩ）

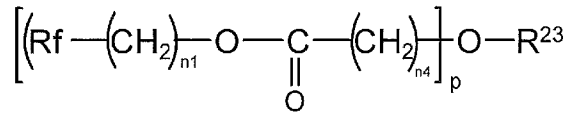
[化3]



（一般式（ＩＩＩ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ１は０～４の整数を表す。ｎ３は、１または２を表す。ｒは、１または２を表す。Ｒ[22]は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）、または２価の連結基を表す。）

一般式（ＩＶ）

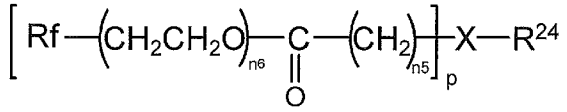
[化4]



（一般式（ＩＶ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ１は０～４の整数を表す。ｎ４は、１または２を表す。ｐは１または２を表す。Ｒ[23]は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）、または２価の連結基を表す。）

一般式（Ｖ）

[化5]



（一般式（Ｖ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ５は、１または２を表す。ｎ６は、１～１０の整数を表す。ｐは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫

黄原子、または、窒素原子を表す。R^{24}は、水素原子、または炭素数１～８の置換基、単結合を表す（ただし、重合性基を含まない））。

＜５＞一般式（Ｉ）において、Ｒｆの末端の構造が（CF_3－）または（HCF_2－）である、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜６＞一般式（Ｉ）において、Ｌが、単結合、炭素数１～１２のアルキレン基、またはポリオキシエチレン基である、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜７＞前記離型剤（Ｃ）が、下記一般式（ＩＶ）で表され、かつ、R^{23}が炭素数２～２０のポリオキシエチレン基である、＜４＞に記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜８＞前記重合性化合物（Ａ）が、（メタ）アクリレート化合物である、＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜９＞前記重合性化合物（Ａ）が、芳香族基を有する化合物である、＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜１０＞前記光インプリント用硬化性組成物が実質的に溶剤を含有しない、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜１１＞前記光インプリント用硬化性組成物が、２３℃において粘度１５ｍＰａ・ｓ以下かつ表面張力２５～３５ｍＮ／ｍである、＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物。

＜１２＞＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の光インプリント用硬化性組成物を、基材上または微細パターンを有するモールド上に塗布し、該光インプリント用硬化性組成物をモールドと基材とで挟んだ状態で光照射することを含むパターン形成方法。

＜１３＞光インプリント用硬化性組成物の基材上または微細パターンを有するモールド上に塗布する方法が、インクジェット法である＜１２＞に記載のパターン形成方法。

＜１４＞＜１２＞または＜１３＞に記載の方法で得られた微細パターン。

＜１５＞＜１４＞に記載の微細パターンをエッチングマスクとして用いる、半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、離型性に優れた光インプリント用硬化性組成物を提供することができる。さらに、インクジェット適性にも優れた光インプリント用硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0020] 本願明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートを表し、「（メタ）アクリルは、アクリルおよびメタクリルを表し、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本願明細書において、「単量体」と「モノマー」とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が１０００未満の化合物をいう。本願明細書において、「官能基」は、重合反応に関与する基をいう。また、本発明でいう「インプリント」は、好ましくは、１ｎｍ～１０ｍｍのサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、約１０ｎｍ～１００μｍのサイズ（ナノインプリント）のパターン転写をいう。

[0021] 本願明細書中の基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0022] 本発明の光インプリント用硬化性組成物

本発明の光インプリント用硬化性組成物（以下、単に「本発明の硬化性組成物」または「本発明の組成物」と称する場合もある）は、重合性化合物（Ａ）と、光重合開始剤（Ｂ）と、離型剤（Ｃ）とを含有する。

[0023] 重合性化合物（Ａ）

本発明の硬化性組成物に用いられる重合性化合物は、本発明の趣旨を逸脱しない限り特に限定されるものではないが、例えば、エチレン性不飽和結合を含有する基を１～６個有する重合性不飽和単量体；エポキシ化合物、オキセタン化合物；ビニルエーテル化合物；スチレン誘導体；プロペニルエーテル；ブテニルエーテル等を挙げることができる。

本発明では、重合性単量体として、エチレン性不飽和結合含有基を１つ有する単官能重合性不飽和単量体を用いることも好ましい。

本発明で好ましく用いることのできるエチレン性不飽和結合を含有する基を１つ有する重合性不飽和単量体の例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（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、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、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（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、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（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、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレー

ト、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、３－メチル－３－オキセタニル（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、２，２－ジメチル－４－（メタ）アクリロイルオキシメチルジオキソラン、２－エチル－２－メチル－４－（メタ）アクリロイルオキシメチルジオキソラン、２－イソブチル－２－メチル－４－（メタ）アクリロイルオキシメチルジオキソラン、２－シクロヘキシル－２－メチル－４－（メタ）アクリロイルオキシメチルジオキソラン、α－（メタ）アクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン、β－（メタ）アクリロイルオキシ－γ－ブチロラクトン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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、芳香環上に置換基を有するベンジル（メタ）アクリレート（好ましい置換基としては炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、シアノ基）、１－または２－ナフチル（メタ）アクリレート、１－または２－ナフチルメチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、クレゾール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ｐ－クミルフェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、ＥＯ変性トリブロモフェノール(メタ)アクリレート、２－（ｏ－フェニルフェノキシ）エチル（メタ）アクリレート、エトキシ化ｏ－フェニルフェノール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、アクリル酸

ダイマー、２－アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルフタル酸、ＥＯ変性コハク酸(メタ)アクリレート、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］（メタ）アクリルアミド、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルカルバゾールが例示される。

前記エチレン性不飽和結合を含有する単官能の重合性単量体の中でも、光硬化性の観点から、単官能（メタ）アクリレート化合物を用いることが好ましく、単官能アクリレート化合物がより好ましい。

また、前記単官能（メタ）アクリレート化合物の中でも、芳香族構造および／または脂環式炭化水素構造を有する単官能（メタ）アクリレートがドライエッチング耐性の観点で好ましく、芳香族構造を有する単官能（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

このような芳香族構造および／または脂環式炭化水素構造を有する単官能（メタ）アクリレートの中でも、ベンジル（メタ）アクリレート、芳香環上に置換基を有するベンジル（メタ）アクリレート（好ましい置換基としては炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、シアノ基）、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、１－または２－ナフチルメチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（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、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートがより好ましく、芳香環上に置

換基を有するベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、１－または２－ナフチルメチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

本発明では、重合性単量体として、エチレン性不飽和結合含有基を２つ以上有する多官能重合性不飽和単量体を用いることも好ましい。

本発明で好ましく用いることのできるエチレン性不飽和結合含有基を２つ有する２官能重合性不飽和単量体の例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリ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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（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、トリグリセロールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジアクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（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、１，３－アダマンタンジアクリレート、ｏ－，ｍ－，ｐ－ベンゼンジ（メタ）アクリレート、ｏ－，ｍ－，ｐ－キシリレンジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性（以後「ＥＯ変性」という。）１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレンオキシド変性（以後「ＰＯ変性」という。）ネオペンチルグリコールジアクリレート、ＥＯ変性トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＦジ（メタ）アクリレート、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、が例示される。

これらの中で特に、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、トリプロピレングリコールジ（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、ｏ－，ｍ－，ｐ－キシリレンジ（メタ）アクリレート、等の２官能（メタ）アクリレートが本発明に好適に用いられる。

エチレン性不飽和結合含有基を３つ以上有する多官能重合性不飽和単量体の例としては、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（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ポリ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

これらの中で特に、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレートが本発明に好適に用いられる。

前記エチレン性不飽和結合を２つ以上有する多官能の重合性不飽和単量体の中でも、本発明では多官能（メタ）アクリレートを用いることが、光硬化性の観点から好ましい。

本発明で用いることができる重合性単量体として、素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性単量体化合物を含有することも好ましい。

本発明におけるフッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する

重合性単量体単量体は、フッ素原子、シリコン原子、または、フッ素原子とシリコン原子の両方を有する基を少なくとも１つと、重合性官能基を少なくとも１つ有する化合物である。重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基またはエポキシ基が好ましい。

前記フッ素原子を有する基としては、含フッ素アルキル基および含フッ素ポリエーテル基から選ばれる含フッ素基が好ましい。

前記含フッ素アルキル基は、炭素数が２～１０の含フッ素アルキル基が好ましく、炭素数が４～８の含フッ素アルキル基より好ましい。好ましい含フッ素アルキル基の具体例としては、２，２，２－トリフルオロエチル基、１Ｈ，１Ｈ－ペンタフルオロプロピル基、２Ｈ－ヘキサフルオロ－２－プロピル基、１Ｈ，１Ｈ－ヘプタフルオロブチル基、２－（ペルフルオロブチル）エチル基、３－（ペルフルオロブチル）プロピル基、３－（ペルフルオロブチル）－２－ヒドロキシプロピル基、６－（ペルフルオロブチル）ヘキシル基、１Ｈ，１Ｈ－ウンデカフルオロヘキシル基、２－（ペルフルオロヘキシル）エチル基、３－（ペルフルオロヘキシル）プロピル基、３－（ペルフルオロヘキシル）－２－ヒドロキシプロピル基、６－（ペルフルオロヘキシル）ヘキシル基、１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－テトラフルオロプロピル基、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル基、１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオロヘプチル基、１Ｈ，１Ｈ，９Ｈ－ヘキサデカフルオロノニル基が挙げられる。

前記含フッ素アルキル基の末端は、トリフルオロメチル基構造を有することが好ましい。トリフロロメチル基構造を有することで、少ない添加量（例えば、５質量％以下）でも本発明の効果が発現するため、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが向上する。

前記含フッ素ポリエーテル基としては、繰返し単位として、トリフルオロプロピレンオキシド単位、ペルフルオロエチレンオキシド単位、またはペルフルオロプロピレンオキシド単位を含む含フッ素ポリエーテル基が挙げられる。前記含フッ素アルキル基の場合と同様に、トリフロロメチル基を有しているものが好ましく、ペルフルオロプロピレンオキシド単位および／または

末端がトリフロロメチル基を有する含フッ素ポリエーテル基が好ましい。

以下に、本発明の組成物で用いられる前記フッ素原子を有する重合性単量体の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前記フッ素原子を有する重合性単量体としては、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、２Ｈ－ヘキサフルオロ－２－プロピル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－ヘプタフルオロブチル（メタ）アクリレート、２－（ペルフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、３－（ペルフルオロブチル）プロピル（メタ）アクリレート、３－（ペルフルオロブチル）－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、６－（ペルフルオロブチル）ヘキシル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－ウンデカフルオロヘキシル（メタ）アクリレート、２－（ペルフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、３－（ペルフルオロヘキシル）プロピル（メタ）アクリレート、３－（ペルフルオロヘキシル）－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、６－（ペルフルオロヘキシル）ヘキシル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，９Ｈ－ヘキサデカフルオロノニル（メタ）アクリレート、２，２，３，３，４，４－ヘキサフルオロペンタン－１，５－ジオールジ（メタ）アクリレート、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサン－１，６－ジオールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートが好ましい。３－ペルフルオロブチル－１，２－エポキシプロパン、３－ペルフルオロヘキシル－１，２－エポキシプロパン、３－（１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチルオキシ）－１，２－エポキシプロパン、３－（１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオロヘプチルオキシ）－１，２－エポキシプロパン、３－（１Ｈ，１Ｈ，９Ｈ－ヘキサデカフルオロノニルオキシ）－１，２－エポキシプロパン、１，４－ビス（２’，３’－エポキシプロピル）ペルフルオロブタン、２，２，３，

３，４，４－ヘキサフルオロペンタン－１，５－ジオールジグリシジルエーテル、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサン－１，６－ジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物もまた好ましい。

これらの中でも、２－（ペルフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、３－（ペルフルオロヘキシル）プロピル（メタ）アクリレート、６－（ペルフルオロヘキシル）ヘキシル（メタ）アクリレートが、離型性と組成物への相溶性の観点で特に好ましい。

本発明のインプリント用硬化性組成物中におけるフッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性単量体の含有量は、特に制限はないが、離型性と相溶性の観点から、全重合性単量体中、０．１～２０質量％が好ましく、０．２～１５質量％がより好ましく、０．５～１０質量％がさらに好ましく、０．５～５質量％が特に好ましい。

重合性化合物（Ａ）の具体例としては、特開２０１１－２３１３０８号公報の段落番号００２０～００９８に記載のものが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0024] 本発明の硬化性組成物に用いられる重合性化合物としては、（メタ）アクリレート化合物が好ましく、特に、エッチング耐性の観点から、脂環炭化水素基および／または芳香族基を有する（メタ）アクリレート化合物がより好ましく、芳香族基を有する（メタ）アクリレート化合物がさらに好ましい。また、シリコン原子および／またはフッ素原子を有する重合性化合物を含有してもよい。しかしながら、本発明では、一般式（Ｉ）で表される化合物を配合することにより、シリコン原子および／またはフッ素原子を有する重合性化合物を実質的に含まない態様としても、低い離型力を達成することができる。実質的に含まないとは、例えば、一般式（Ｉ）で表される化合物の配合量の１質量％以下であることをいう。

[0025] 本発明の硬化性組成物に含まれる全重合性化合物の成分のうち、脂環炭化水素基および／または芳香族基を有する重合性化合物の合計が、全重合性化合物の、３０～１００質量％であることが好ましく、より好ましくは５０～

１００質量％、さらに好ましくは７０～１００質量％である。

[0026] 重合性化合物として芳香族基を含有する（メタ）アクリレート重合性化合物が、全重合性成分の３０～１００質量％であることが好ましく、５０～１００質量％であることがより好ましく、７０～１００質量％であることが特に好ましい。

重合性化合物は１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用するようにしてもよい。

[0027] 特に好ましい実施態様としては、下記重合性化合物（Ａ１）が、全重合性成分の０～８０質量％、好ましくは、０～５０質量％であり、下記重合性化合物（Ａ２）が、全重合性成分の２０～１００質量％、好ましくは、５０～１００質量％の場合である。

（Ａ１）芳香族基（好ましくはフェニル基、ナフチル基、さらに好ましくはナフチル基）と（メタ）アクリレート基を１つ有する重合性化合物

（Ａ２）芳香族基（好ましくはフェニル基、ナフチル基、さらに好ましくはフェニル基）を含有し、（メタ）アクリレート基を２つ有する重合性化合物

[0028] 光重合開始剤（Ｂ）

本発明の硬化性組成物には、光重合開始剤が含まれる。本発明に用いられる光重合開始剤は、光照射により上述の重合性化合物を重合する活性種を発生する化合物であれば、いずれのものでも用いることができる。光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤が好ましく、ラジカル重合開始剤がより好ましい。また、本発明において、光重合開始剤は複数種を併用してもよい。

[0029] 本発明で使用されるラジカル光重合開始剤としては、例えば、市販されている開始剤を用いることができる。これらの例としては、例えば、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載のものを好ましく採用することができる。特に、この中でもアセトフェノン系化合物、アシルホスフィンオキサイド系化合物、オキシムエステル系化合物が硬化感度、吸収特性の観点から好ましい。

[0030] なお、光重合開始剤を２種類以上併用して使用することも好ましく、２種類以上併用する場合は、ラジカル重合開始剤を２種以上併用することがより好ましい。具体的には、ダロキュア（登録商標）１１７３とイルガキュア（登録商標）９０７、ダロキュア１１７３とルシリン（登録商標）ＴＰＯ、ダロキュア１１７３とイルガキュア（登録商標）８１９、ダロキュア１１７３とイルガキュア（登録商標）ＯＸＥ０１、イルガキュア９０７とルシリンＴＰＯ、イルガキュア９０７とイルガキュア８１９との組み合わせが例示される。このような組み合わせとすることにより、露光マージンを拡げることができる。

光重合開始剤を併用する場合の好ましい比率（質量比）は、９：１～１：９であることが好ましく、８：２～２：８が好ましく、７：３～３：７であることがさらに好ましい。

[0031] なお、本発明において「光」には、紫外、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光や、電磁波だけでなく、放射線も含まれる。前記放射線には、例えばマイクロ波、電子線、ＥＵＶ、Ｘ線が含まれる。また２４８ｎｍエキシマレーザー、１９３ｎｍエキシマレーザー、１７２ｎｍエキシマレーザーなどのレーザー光も用いることができる。これらの光は、光学フィルターを通したモノクロ光（単一波長光）を用いてもよいし、複数の波長の異なる光(複合光)でもよい。

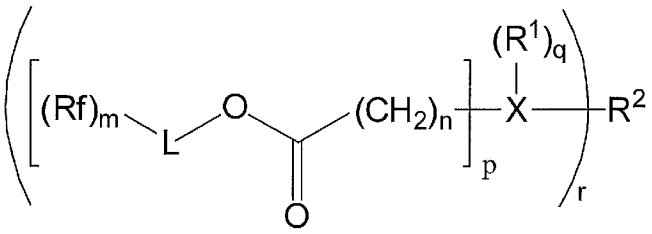
[0032] 本発明に用いられる光重合開始剤の含有量は、溶剤を除く全組成物中、例えば、０．０１～１５質量％であり、好ましくは０．１～１０質量％であり、さらに好ましくは０．５～７質量％である。２種類以上の光重合開始剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。光重合開始剤の含有量を０．０１質量％以上にすると、感度(速硬化性)、解像性、ラインエッジラフネス性、塗膜強度が向上する傾向にあり好ましい。また、光重合開始剤の含有量を１５質量％以下にすると、光透過性、着色性、取り扱い性などが向上する傾向にあり、好ましい。

[0033] 離型剤（Ｃ）

本発明の硬化性組成物には、下記一般式（Ｉ）で表される離型剤（Ｃ）が含まれる。このような離型剤を用いることにより、本発明の硬化性組成物のインクジェット適性および離型性を向上させることができる。

[0034] 一般式（Ｉ）

[化6]



（一般式（Ｉ）中、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。Ｌは単結合または２価の連結基を表す。ｎは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または窒素原子を表す。R^1は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）を表す。R^2は、水素原子、炭素数１～８の置換基、または２価の連結基を表す。ｐは１または２であり、ｑは０または１であり、ｒは１または２である。R^1およびR^2は、互いに結合して環を形成していても良い。）

[0035] 一般式（Ｉ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基であり、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよいが、直鎖または分岐のものが好ましい。Ｒｆの炭素数は、２～８がより好ましく、４～８がさらに好ましく、４～６が特に好ましい。Ｒｆは、末端の構造が（CF_3－）または（HCF_2－）であることが好ましい。Ｒｆのフッ素原子の置換率は、５０～１００％であることが好ましく、６０～１００％であることがより好ましく、８０～１００％であることがさらに好ましい。フッ素原子の置換率とは、炭素数１～８のアルキル基のうち、水素原子がフッ素原子に置換されている比率（％）をいう。

例えば、Ｒｆとしては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘ

キシル基、ジフルオロメチル基、２Ｈ－テトラフルオロエチル基、３Ｈ－ヘキサフルオロプロピル基、２Ｈ－ヘキサフルオロプロピル基、１Ｈ－ヘキサフルオロイソプロピル基、４Ｈ－オクタフルオロブチル基、６Ｈ－ドデカフルオロヘキシル基、８Ｈ－ヘキサデカフルオロオクチル基等が挙げられる。これらの中でも、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、１Ｈ－ヘキサフルオロイソプロピル基が好ましく、トリデカフルオロヘキシル基がより好ましい。

[0036] 一般式（Ｉ）において、Ｌは、単結合または２価の連結基を表す。

[0037] ２価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＲＣＯ－、－SO_2－等の２価の基、またはこれらの基の組み合わせからなる２価の基が挙げられる。ここで、Ｒは、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。

２価の連結基の具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、２－ヒドロキシ－１，３－プロピレン基、１，４－フェニレン基、１，４－ナフチレン基、４，４’－ビフェニレン基、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジイル基、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジイル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等が挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、ポリオキシエチレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。尚、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基とは、ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンの両末端の水酸基を除いた基を表す。

[0038] 一般式（Ｉ）において、Ｘは、単結合、Ｏ、Ｓ、またはＮを表し、ＯまたはＮが好ましい。ｍは、１または２を表し、１がより好ましい。ｐは、１または２を表し、１がより好ましい。ｑは、０または１を表し、０がより好ましい。ｒは、１または２を表し、２がより好ましい。

[0039] 一般式（Ｉ）において、R^1は、炭素数１～８の置換基を表す（ただし、重合性基を含まない）。

炭素数１～８の置換基としては、炭素数１～８の置換または無置換のアル

キル基、または、炭素数１～８の置換または無置換のアルキレン基と－Ｏ－との組み合わせからなる基であって、末端が水素原子である基が好ましい。特に、R^1は、末端がメチル基であることが好ましい。R^1は、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよいが、直鎖状のものが好ましい。

例えば、前記炭素数１～８の置換基は、直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。これらの基は、置換基を有していてもよく、アルコキシ基を有することが好ましい。R^1の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、２－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシプロピル基、２－メトキシエチル基、２－エトキシエチル基、２－（２－メトキシエトキシ）エチル基、メトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、４－メトキシフェニル基、４－メトキシベンジル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、２－メトキシエチル基または２－（２－メトキシエトキシ）エチル基が好ましく、２－メトキシエチル基がより好ましい。

[0040] 一般式（Ｉ）において、R^2は、水素、炭素数１～８の置換基または２価の連結基を表す（ただし、重合性基を含まない）。

炭素数１～８の置換基としては、例えば、炭素数１～８の置換または無置換のアルキル基、または、－（CH_2）$_t$－（ｔは１～８の整数）と、－Ｏ－および／または－Ｃ（＝Ｏ）－との組み合わせからなる基であって、末端が水素原子である基が好ましく、－（CH_2）$_t$－（ｔは１～８の整数）と、－Ｏ－および／または－Ｃ（＝Ｏ）－との組み合わせからなる基であって、末端が水素原子である基がさらに好ましい。特に、R^2は、末端がメチル基であることが好ましい。R^2は、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよいが、直鎖状のものが好ましい。

例えば、炭素数１～８の置換基としては、上述した一般式（Ｉ）における

R^1と同義であり、これらの中でも、２－メトキシエチル基、２－（２－メトキシエトキシ）エチル基またはメトキシカルボニルメチル基が好ましく、２－メトキシエチル基がより好ましい。

２価の連結基としては、例えば、上述した一般式（Ｉ）におけるＬと同義であり、これらの中でも、－Ｏ－、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジイル基、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジイル基またはポリオキシエチレン基が好ましく、ポリオキシエチレン基がより好ましい。

[0041] 一般式（Ｉ）において、R^1およびR^2は、それぞれ、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される１種以上の原子から構成されることが好ましい。

一般式（Ｉ）において、R^1およびR^2は、それぞれ、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される１種以上の原子から構成される、すなわち、炭素原子、酸素原子および水素原子以外を構成原子として含まないことが好ましい。R^1およびR^2は、互いに結合して環を形成することも好ましい。Ｘ、R^1、およびR^2で形成する環構造の例として、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基等が挙げられる。これらの中でも、モルホリニル基がより好ましい。

[0042] 一般式（Ｉ）において、R^1およびR^2は、重合性基を含まない。ここでいう重合性基とは、（メタ）アクリルエステル基、ビニルエーテル基、エポキシ基等である。R^1またはR^2が重合性基を含む場合、本発明の硬化性組成物のインクジェット適性および離型性が悪化してしまうため、好ましくない。

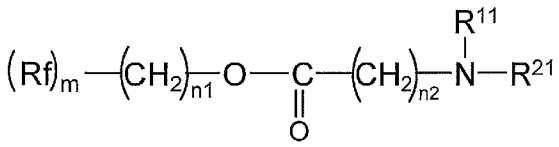
[0043] 離型剤（Ｃ）としては、分子内にエーテル基を１つ以上有することが好ましく、エーテル基を２つ以有するか、エーテル基とアミノ基とを有するか、エーテル基とスルフィド基とを有するものがより好ましい。一般式（Ｉ）において、Ｘが窒素原子で、R^1および／またはR^2がエーテル基を有することがさらに好ましく、Ｘ、R^1、およびR^2で構成する構造が、モルホリニル基であることが特に好ましい。

[0044] 以下、好ましい離型剤（Ｃ）の実施形態について説明する。第１の好まし

い離型剤（Ｃ）の実施の形態としては、下記一般式（ＩＩ）で表されるものである。

[0045] 一般式（ＩＩ）

[化7]



（一般式（ＩＩ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。ｎ１は、０～４の整数を表す。ｎ２は、１または２を表す。R^{11}およびR^{21}は、炭素数１～８の置換基を表す（ただし、重合性基を含まない）。R^{11}およびR^{21}は、同じであっても、異なっていても、互いに結合して環を形成していても良い。）

[0046] 一般式（ＩＩ）において、Ｒｆは、上述した一般式（Ｉ）におけるＲｆと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0047] 一般式（ＩＩ）において、ｍは１または２を表し、１がより好ましい。一般式（ＩＩ）において、ｎ１は、０～４の整数を表し、１または２が好ましい。一般式（ＩＩ）において、ｎ２は、１または２を表し、２が好ましい。

[0048] 一般式（ＩＩ）において、R^{11}は、炭素数１～８の置換基を表し、炭素数１～８の置換または無置換のアルキル基、または、－（CH_2）$_{t2}$－（ｔ２は１～８の整数、好ましくは１～４の整数）と、－Ｏ－および／または－Ｃ（＝Ｏ）－との組み合わせからなる基であって、末端が水素原子である基であることが好ましく、－（CH_2）$_{t2}$－（ｔ２は１～８の整数、好ましくは１～４の整数）と－Ｏ－との組み合わせからなる基であって、末端が水素原子である基であることがより好ましい。特に、R^{11}は、末端がメチル基であることが好ましい。R^{11}の具体例としては、上述した一般式（Ｉ）におけるR^{1}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0049] 一般式（ＩＩ）において、R^{21}は、炭素数１～８の置換基を表し、炭素数１～８の置換または無置換のアルキル基、または、－（CH_2）$_{t3}$－（ｔ３は１～

８の整数、好ましくは１～４の整数）と、－Ｏ－および／または－Ｃ（＝Ｏ）－との組み合わせからなる基であって、末端が水素原子である基が好ましい。特に、Ｒ[21]は、末端がメチル基であることが好ましい。Ｒ[21]は、直鎖、分岐および環状のいずれであってもよいが、直鎖状のものが好ましい。Ｒ[21]の具体例としては、上述した一般式（Ｉ）におけるＲ[2]と同義であり、好ましい範囲も同様である。

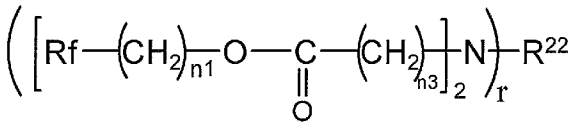
[0050] 一般式（ＩＩ）において、Ｒ[11]およびＲ[21]は、同じであっても、異なっていても、互いに結合して環を形成していても良いが、互いに結合して環を形成していることが好ましい。特に、Ｒ[11]およびＲ[21]が互いに結合して、Ｎと、Ｒ[11]と、Ｒ[21]とでモルホリニル基を形成していることが好ましい。

ただし、一般式（ＩＩ）において、上述した一般式（Ｉ）と同様に、Ｒ[11]およびＲ[21]が重合性基を含む場合を除く。

[0051] 第２の好ましい離型剤（Ｃ）の実施の形態としては、下記一般式（ＩＩＩ）で表されるものである。

[0052] 一般式（ＩＩＩ）

[化8]



（一般式（ＩＩＩ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ１は０～４の整数を表す。ｎ３は、１または２を表す。ｒは、１または２を表す。Ｒ[22]は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）、または２価の連結基を表す。）

[0053] 一般式（ＩＩＩ）において、Ｒｆ、ｒは、上述した一般式（Ｉ）におけるＲｆ、ｒと、それぞれ、同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0054] 一般式（ＩＩＩ）において、ｎ１は、０～４の整数を表し、０～２の整数が好ましい。一般式（ＩＩＩ）において、ｎ３は、１または２を表し、２が好ましい。

[0055] 一般式（ＩＩＩ）において、R^{22}は、炭素数１～８の置換基または２価の連結基を表す。

炭素数１～８の置換基としては、上述した一般式（Ｉ）におけるR^{2}と同義であり、例えば、２－メトキシエチル基、２－（２－メトキシエトキシ）エチル基またはメトキシカルボニルメチル基が好ましく、２－メトキシエチル基または２－（２－メトキシエトキシ）エチル基がより好ましい。

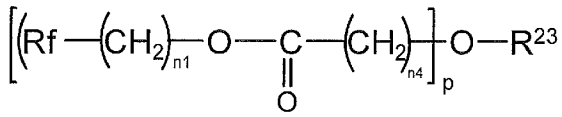
２価の連結基としては、上述した一般式（Ｉ）におけるＬと同義であり、例えば、－Ｏ－、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジイル基、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジイル基またはポリオキシエチレン基が好ましく、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジイル基がより好ましい。

[0056] ただし、一般式（ＩＩＩ）において、R^{22}が重合性基を含む場合を除く。

[0057] 第３の好ましい離型剤（Ｃ）の実施の形態としては、以下の一般式（ＩＶ）で表されるものである。

[0058] 一般式（ＩＶ）

[化9]



（一般式（ＩＶ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ１は０～４の整数を表す。ｎ４は、１または２を表す。ｐは１または２を表す。R^{23}は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）、または２価の連結基を表す。

[0059] 一般式（ＩＶ）において、Ｒｆは、上述した一般式（Ｉ）におけるＲｆと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0060] 一般式（ＩＶ）において、ｎ１は、０～４の整数を表し、０～２の整数が好ましく、１または２がより好ましく、２がさらに好ましい。一般式（ＩＶ）において、ｎ４は、１または２を表し、１が好ましい。一般式（ＩＶ）において、ｐは、１または２を表し、２が好ましい。

[0061] 一般式（ＩＶ）において、R^{23}は、炭素数１～８の置換基または２価の連結

基を表す。

炭素数１～８の置換基としては、上述した一般式（Ｉ）におけるR^2と同義であり、例えば、２－メトキシエチル基、２－（２－メトキシエトキシ）エチル基、メトキシカルボニルメチル基が好ましく、２－メトキシエチル基または２－（２－メトキシエトキシ）エチル基がより好ましい。

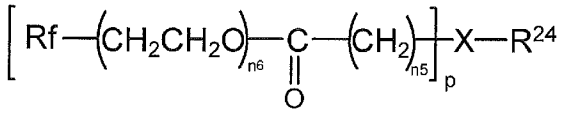
２価の連結基としては、例えば、上述した一般式（Ｉ）におけるＬと同義であり、例えば、－Ｏ－、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジイル基、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジイル基またはポリオキシエチレン基が好ましく、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジイル基またはポリオキシエチレン基がより好ましく、ポリオキシエチレン基が更に好ましい。ポリオキシエチレン基の繰返し単位の数は、２～２０が好ましく、５～１８がより好ましく、８～１５がさらに好ましく、１０～１３が特に好ましい。繰返し単位の数を２以上とすることにより、組成物の表面張力をより向上でき、インクジェット吐出性が向上する傾向にあり、また、モールドへの吸着性が向上し、離型力が低下する傾向にある。一方、繰返し単位の数を２０以下とすると、組成物の粘度を低下させることができ、インクジェット吐出性が向上する傾向にある。

[0062] ただし、一般式（ＩＶ）において、上述した一般式（Ｉ）～（ＩＩＩ）と同様に、R^{23}が重合性基を含む場合を除く。

[0063] 第４の好ましい離型剤（Ｃ）の実施の形態としては、以下の一般式（Ｖ）で表されるものである。

一般式（Ｖ）

[化10]



（一般式（Ｖ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ５は、１または２を表す。ｎ６は、１～１０の整数を表す。ｐは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫

黄原子、または、窒素原子を表す。R^{24}は、水素原子、２価の連結基または炭素数１～８の置換基を表す（ただし、重合性基を含まない）。

[0064] 一般式（Ｖ）において、Ｒｆは、上述した一般式（Ｉ）におけるＲｆと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0065] 一般式（Ｖ）において、ｎ５は、１または２を表し、１が好ましい。一般式（Ｖ）において、ｎ６は、１～１０の整数を表し、３～５の整数が好ましい。一般式（Ｖ）において、ｐは、１または２を表す。

[0066] 一般式（Ｖ）において、Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または、窒素原子を表し、単結合または酸素原子であることが好ましい。

[0067] 一般式（Ｖ）において、R^{24}は、水素原子、２価の連結基または炭素数１～８の置換基を表す。

２価の連結基としては、上述した一般式（Ｉ）におけるＬと同義であり、例えば、－Ｏ－、３，６－ジオキサオクタン－１，８－ジイル基、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジイル基またはポリオキシエチレン基が好ましく、－Ｏ－がより好ましい。

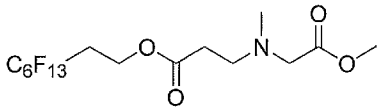
炭素数１～８の置換基としては、上述した一般式（Ｉ）におけるR^{2}と同義であり、例えば、メチル基、２－メトキシエチル基、２－（２－メトキシエトキシ）エチル基、メトキシカルボニルメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0068] ただし、一般式（Ｖ）において、上述した一般式（Ｉ）～（ＩＶ）と同様に、R^{24}が重合性基を含む場合を除く。

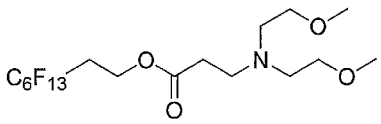
[0069] 離型剤（Ｃ）の好ましい具体例として、以下の化合物Ｃ－１～Ｃ－２４が挙げられるが、本発明で用いられる離型剤がこれらの化合物に限定されるものではない。

[0070]

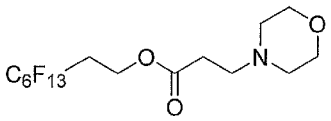
[化11]



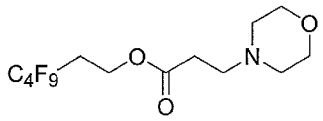
C−1



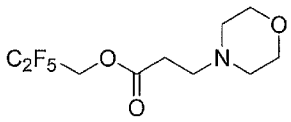
C−2



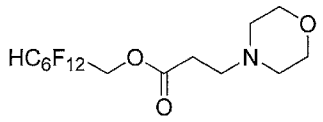
C−3



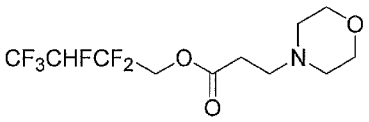
C−4



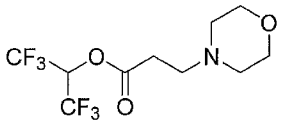
C−5



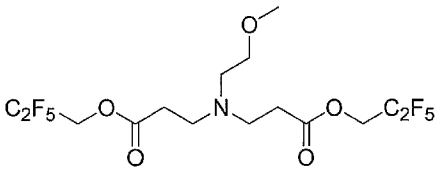
C−6



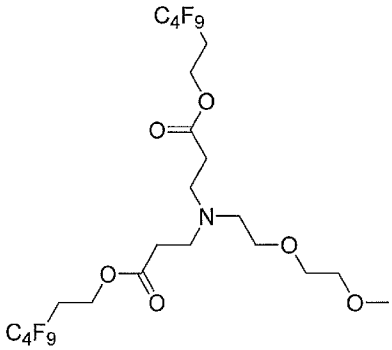
C−7



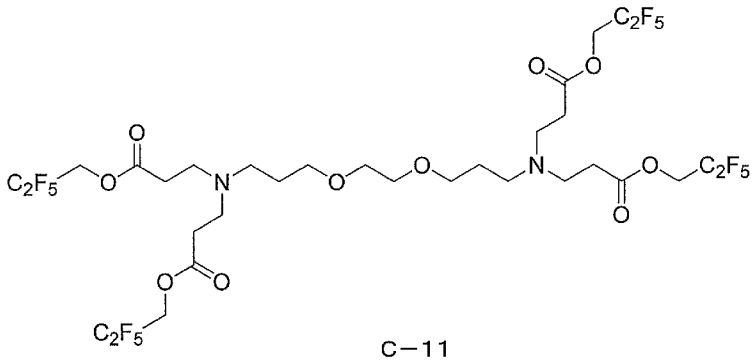
C−8



C−9



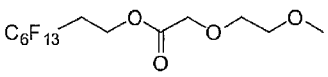
C−10



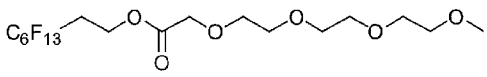
C−11

[0071]

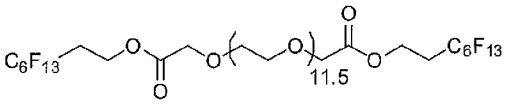
[化12]



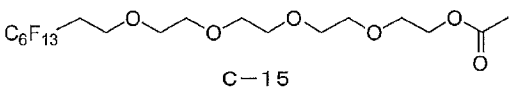
C－12



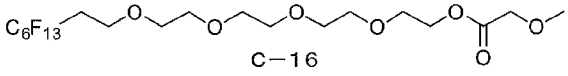
C－13



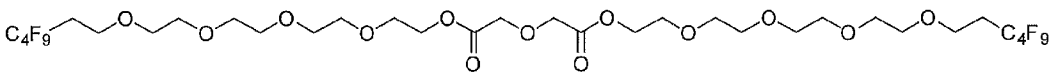
C－14



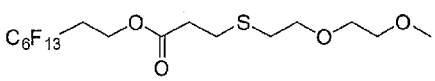
C－15



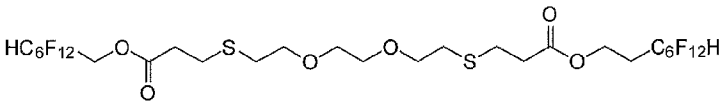
C－16



C－17



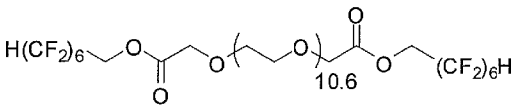
C－18



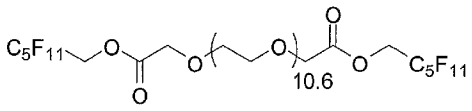
C－19

[0072]

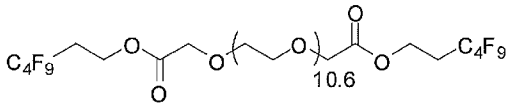
[化13]



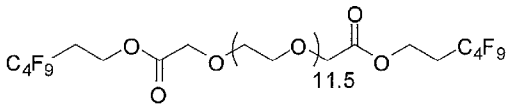
C－20



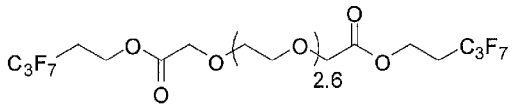
C－21



C－22



C－23



C－24

[0073] 離型剤（Ｃ）の分子量は、２０００以下であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましく、１０００以下であることがさらに好ましい。下限値は特に定めるものではないが、３００以上である。

[0074] 離型剤（Ｃ）は、本発明の硬化性組成物中に０．１～１０質量％含まれていることが好ましく、２～９質量％含まれていることがより好ましく、４～８質量％含まれていることが更に好ましい。離型剤（Ｃ）の含有量を０．１質量％以上にすると、離型性が向上する傾向にあり好ましい。また、離型剤（Ｃ）の含有量を１０質量％以下にすると、パターン形状が良化する傾向にあり好ましい。離型剤（Ｃ）は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用するようにしてもよい。

[0075] 重合禁止剤

本発明の硬化性組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤の含有量としては、全重合性単量体に対し、０．００１～１質量％であり、より好ましくは０．００５～０．５質量％、さらに好ましくは０．００８～０．０５質量％である、重合禁止剤を適切な量配合することで高い硬化感度を維持しつつ経時による粘度変化が抑制できる。重合禁止剤は重合性単量体の製造時に添加してもよいし、本発明の硬化性組成物に後から添加してもよい。重合禁止剤の具体例としては、特開２０１２－１６９４６２号公

報の段落番号０１２１に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

重合禁止剤は１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用するようにしてもよい。

[0076] 界面活性剤

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、界面活性剤を含有することができる。一般的に、界面活性剤とは、分子内に疎水部と親水部とを有し、少量の添加で界面の性質を著しく変化させる物質である。本発明における界面活性剤は、分子内に疎水部と親水部とを有し、少量の添加で硬化性組成物の表面張力を著しく低下させる物質であり、例えば、硬化性組成物に対して１質量％以下の添加量で、硬化性組成物の表面張力を４０ｍＮ／ｍから３０ｍＮ／ｍ以下に低下させる物質である。本発明の硬化性組成物に界面活性剤を含有させると、塗布の均一性を向上させる効果や離型性を向上させる効果が期待できる。本発明に用いられる界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤、Ｓｉ系界面活性剤およびフッ素・Ｓｉ系界面活性剤の少なくとも一種を含むことが好ましく、フッ素系非イオン性界面活性剤が最も好ましい。ここで、「フッ素・Ｓｉ系界面活性剤」とは、フッ素系界面活性剤およびＳｉ系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

[0077] 本発明で用いることのできるフッ素系非イオン性界面活性剤としては、商品名フロラード（住友スリーエム）、メガファック（ＤＩＣ）、サーフロン（ＡＧＣセイミケミカル）、ユニダイン（ダイキン工業）、フタージェント（ネオス）、エフトップ（三菱マテリアル電子化成）、ポリフロー（共栄社化学）、ＫＰ（信越化学工業）、トロイゾル（トロイケミカル）、ＰｏｌｙＦｏｘ（ＯＭＮＯＶＡ）、Ｃａｐｓｔｏｎｅ（ＤｕＰｏｎｔ）等が挙げられる。

本発明に用いられる界面活性剤の含有量は、全組成物中、例えば、０．００１～５質量％であり、好ましくは０．００２～４質量％であり、さらに好

ましくは、０．００５～３質量％である。二種類以上の界面活性剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。界面活性剤が本発明の硬化性組成物中０．００１～５質量％の範囲にあると、塗布の均一性の効果が良好であり、界面活性剤の過多によるモールド転写特性の悪化を招きにくい。

界面活性剤は１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用するようにしてもよい。

[0078] 本発明では、一般式（Ｉ）で表される化合物を配合することにより、界面活性剤を実質的に含まない態様としても、低い離型力を達成することができる。実質的に含まないとは、例えば、一般式（Ｉ）で表される化合物の配合量の１質量％以下であることをいう。

[0079] その他の成分

本発明の硬化性組成物には上述した成分の他に、必要に応じて、光増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、可塑剤、密着促進剤、熱重合開始剤、光塩基発生剤、着色剤、無機粒子、エラストマー粒子、塩基性化合物、光酸発生剤、光酸増殖剤、連鎖移動剤、帯電防止剤、流動調整剤、消泡剤、分散剤等を添加してもよい。このような成分の具体例としては、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９２～００９３、および段落番号０１１３～０１３７に記載のものが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0080] 本発明では、一般式（Ｉ）で表される化合物を配合することにより、パーフルオロ基を有するシランカップリング剤や、２以上のフッ素原子を含むアルキル基を有する重合性化合物を実質的に含まない態様としても、低い離型力を達成することができる。また、本発明では、パーフルオロ基を有するシランカップリング剤を実質的に含まないことにより、硬化性組成物の保存安定性が悪くなることを防止することができ、また、インプリントパターンの欠陥を抑制することができる。実質的に含まないとは、例えば、一般式（Ｉ）で表される化合物の配合量の１質量％以下であることをいう。

[0081] 溶剤

また、本発明の硬化性組成物には、溶剤を用いることもできるが、５質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましく、実質的に溶剤を含有しないことが特に好ましい。本発明の硬化性組成物をインクジェット法で基板上に塗布する場合、溶剤の配合量が少ないと、溶剤の揮発による組成物の粘度変化を抑制できるため、好ましい。

このように、本発明の硬化性組成物は、必ずしも、溶剤を含むものではないが、組成物の粘度を微調整する際などに、任意に添加してもよい。本発明の硬化性組成物に好ましく使用できる溶剤の種類としては、光インプリント用硬化性組成物やフォトレジストで一般的に用いられている溶剤であり、本発明で用いる化合物を溶解および均一分散させるものであればよく、かつ、これらの成分と反応しないものであれば特に限定されない。本発明で用いることができる溶剤の例としては、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００８８に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

溶剤は１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用するようにしてもよい。

[0082] 本発明の硬化性組成物は、上述の各成分を混合して調整することができる。本発明の硬化性組成物の混合・溶解は、通常、０℃～１００℃の範囲で行われる。また、前記各成分を混合した後、例えば、孔径０．００３μｍ～５．０μｍのフィルターで濾過することが好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過することもできる。濾過に使用するフィルターの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッソ樹脂、ナイロン樹脂などのものが使用できるが特に限定されるものではない。

[0083] 本発明の硬化性組成物は、２３℃において粘度１５ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、２３℃において粘度１２ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、パターン形成性を向上させることができる。本発明の硬化性組成物では、溶剤の配合量を少なくしつつ、

このように粘度を下げるために、重合性化合物（Ａ）として反応希釈剤として働くものを配合することが好ましい。反応希釈剤として働く重合性化合物としては、例えば、単官能（メタ）アクリレートが例示される。

また、本発明の硬化性組成物は、表面張力が、２５～３５ｍＮ／ｍの範囲にあることが好ましく、２７～３４ｍＮ／ｍの範囲にあることがより好ましい。このような範囲とすることにより、表面平滑性を向上させることができる。特に、本発明の硬化性組成物は、２３℃において粘度１５ｍＰａ・ｓ以下かつ表面張力２５～３５ｍＮ／ｍであることが好ましい。

[0084] パターン形成方法

以下において、本発明の硬化性組成物を用いたパターン形成方法（パターン転写方法）について具体的に述べる。本発明のパターン形成方法においては、まず、本発明の硬化性組成物を基材上または微細パターンを有するモールド上に塗布し、本発明の硬化性組成物をモールドと基材とで挟んだ状態で光照射する。

[0085] 本発明の硬化性組成物を基材上に塗布する方法としては、一般によく知られた塗布方法、例えば、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、スピンコート方法、スリットスキャン法、あるいはインクジェット法などを用いることで基材上に塗膜あるいは液滴を配置することができる。特に、本発明の硬化性組成物は、上述した一般式（Ｉ）で表される離型剤（Ｃ）を含有しているため、インクジェット法を用いた場合でも、インクジェット吐出性を良好にすることができる。

[0086] 露光に際しては、露光照度を１ｍＷ／ｃｍ^2～２００ｍＷ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが望ましい。１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上とすることにより、露光時間を短縮することができるため生産性が向上し、２００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下とすることにより、副反応が生じることによる硬化膜の特性の劣化を抑止できる傾向にあり好ましい。露光量は５ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが望ましい。５ｍＪ／ｃｍ^{2}未満では、露光マージンが狭くなり、光硬化が不十

分となりモールドへの未反応物の付着などの問題が発生しやすくなる。一方、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}を超えると組成物の分解による硬化膜の劣化の恐れが生じる。

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

[0087] 本発明のパターン形成方法においては、光照射によりパターン形成層（本発明の硬化性組成物からなる層）を硬化させた後、必要に応じて硬化させたパターンに熱を加えてさらに硬化させる工程を含んでいてもよい。光照射後に本発明の硬化性組成物を加熱硬化させる熱としては、１５０～２８０℃が好ましく、２００～２５０℃がより好ましい。また、熱を付与する時間としては、５～６０分間が好ましく、１５～４５分間がさらに好ましい。

パターン形成方法の具体例としては、特開２０１２－１６９４６２号公報の段落番号０１２５～０１３６に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0088] また、本発明のパターン形成方法は、基材上に下層膜組成物を塗布して下層膜を形成する工程、下層膜表面に本発明の硬化性組成物を塗布する工程、本発明の硬化性組成物と下層膜を、基材と微細パターンを有するモールドの間に挟んだ状態で光照射し、本発明の硬化性組成物を硬化する工程、モールドを剥離する工程を含んでいてもよい。さらに、基材上に下層膜組成物を塗布した後、熱または光照射によって、下層膜組成物の一部を硬化した後、本発明の硬化性組成物を塗布するようにしてもよい。

[0089] 下層膜組成物は、例えば、硬化性主剤を含む。硬化性主剤は、熱硬化性であっても光硬化性であってもよく、熱硬化性が好ましい。硬化性主剤の分子量は４００以上であることが好ましく、低分子化合物でもポリマーでもよいが、ポリマーが好ましい。硬化性主剤の分子量は、好ましくは５００以上であり、より好ましくは１０００以上でありさらに好ましくは３０００以上である。分子量の上限としては、好ましくは２０００００以下であり、より好

ましくは１００００００以下であり、さらに好ましくは５００００以下である。分子量を４００以上とすることで、成分の揮発をより効果的に抑制できる。例えば、特表２００９－５０３１３９号公報の段落番号００４０～００５６に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0090] 硬化性主剤の含有量は溶剤を除く全成分中３０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上がさらに好ましい。硬化性主剤は２種類以上であってもよく、この場合は、合計量が前記範囲となることが好ましい。

[0091] 下層膜組成物は、溶剤を含有していることが好ましい。好ましい溶剤としては、常圧における沸点が８０～２００℃の溶剤である。溶剤の種類としては下層膜組成物を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができるが、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１つ以上を有する溶剤である。具体的に、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルから選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する溶剤が塗布均一性の観点で最も好ましい。

下層膜組成物中における前記溶剤の含有量は、溶剤を除く成分の粘度、塗布性、目的とする膜厚によって最適に調整されるが、塗布性改善の観点から、全組成物中７０質量％以上の範囲で添加することができ、好ましくは９０質量％以上、より好ましくは９５質量％以上、さらに好ましくは９９質量％以上である。

[0092] 下層膜組成物は、他の成分として、界面活性剤、熱重合開始剤、重合禁止剤および触媒の少なくとも１種を含有していても良い。これらの配合量としては、溶剤を除く全成分に対し、５０質量％以下が好ましい。

[0093] 下層膜組成物は、上述の各成分を混合して調整することができる。また、上述の各成分を混合した後、例えば、孔径０．００３μｍ～５．０μｍのフ

ィルターで濾過することが好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過することもできる。濾過に使用するフィルターの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッソ樹脂、ナイロン樹脂などのものが使用できるが特に限定されるものではない。

[0094] 下層膜組成物は、基材上に塗布して下層膜を形成する。基材上に塗布する方法としては、例えば、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、スピンコート方法、スリットスキャン法、あるいはインクジェット法などにより基材上に塗膜あるいは液滴を配置することができる。膜厚均一性の観点から、より好ましくはスピンコート法である。その後、溶剤を乾燥する。好ましい乾燥温度は７０℃～１３０℃である。好ましくはさらに活性エネルギー（好ましくは熱および／または光）によって硬化を行う。好ましくは１５０℃～２５０℃の温度で加熱硬化を行うことである。溶剤を乾燥する工程と硬化する工程を同時に行っても良い。このように、下層膜組成物を塗布した後、熱または光照射によって、下層膜組成物の一部を硬化した後、本発明の硬化性組成物を塗布することが好ましい。このような手段を採用すると、本発明の硬化性組成物の光硬化時に、下層膜組成物も完全に硬化し、密着性がより向上する傾向にある。

[0095] 本発明の硬化性組成物からなる下層膜の膜厚は、使用する用途によって異なるが、０．１ｎｍ～１００ｎｍ程度であり、好ましくは０．５～２０ｎｍであり、さらに好ましくは１～１０ｎｍである。また、下層膜組成物を、多重塗布により塗布してもよい。得られた下層膜はできる限り平坦であることが好ましい。

[0096] 基材（基板または支持体）は、種々の用途によって選択可能であり、例えば、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｆｅなどの金属基材、紙、ＳＯＧ（Ｓｐｉｎ Ｏｎ Ｇｌａｓｓ）、ポリエステルフイルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ

イミドフィルム等のポリマー基材、ＴＦＴアレイ基材、ＰＤＰの電極板、ガラスや透明プラスチック基材、ＩＴＯや金属などの導電性基材、絶縁性基材、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材など特に制約されない。しかしながら、エッチング用途に用いる場合、後述するとおり、半導体作成基材が好ましい。

[0097] 微細パターン

上述のように本発明のパターン形成方法によって形成された微細パターンは、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）などに用いられる永久膜（構造部材用のレジスト）やエッチングレジストとして使用することができる。

また、本発明の硬化性組成物を用いたパターンは、耐溶剤性も良好である。本発明における硬化性組成物は多種の溶剤に対する耐性が高いことが好ましいが、一般的な基板製造工程時に用いられる溶剤、例えば、２５℃のＮ－メチルピロリドン溶媒に１０分間浸漬した場合に膜厚変動を起こさないことが特に好ましい。

本発明のパターン形成方法によって形成されたパターンは、エッチングレジストとしても有用である。本発明の硬化性組成物をエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基材として例えばSiO_2等の薄膜が形成されたシリコンウエハ等を用い、基材上に本発明のパターン形成方法によってナノオーダーの微細なパターンを形成する。その後、ウェットエッチングの場合にはフッ化水素等、ドライエッチングの場合にはCF_4等のエッチングガスを用いてエッチングすることにより、基材上に所望のパターンを形成することができる。本発明の硬化性組成物は、フッ化炭素等を用いるドライエッチングに対するエッチング耐性も良好であることが好ましい。

[0098] 半導体デバイスの製造方法

本発明の半導体デバイスの製造方法は、上述した微細パターンをエッチングマスクとして用いることを特徴とする。上述した微細パターンをエッチングマスクとして、基材に対して処理を施す。例えば、微細パターンをエッチングマスクとしてドライエッチングを施し、基材の上層部分を選択的に除去

する。基材に対してこのような処理を繰り返すことにより、半導体デバイスを得ることができる。半導体デバイスは、例えば、ＬＳＩ（large scale integrated circuit：大規模集積回路）である。

実施例

[0099] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0100] ＜光インプリント用硬化性組成物の調製＞

下記表１に示す割合で、重合性化合物（Ａ）、光重合開始剤（Ｂ）および離型剤（Ｃ）を混合し、さらに重合禁止剤として４－ヒドロキシー２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカル（東京化成社製）を、硬化性組成物に対して２００ｐｐｍ（０．０２質量％）となるように加えた。これを０．１μｍのＰＴＦＥ製フィルターでろ過し、本発明の光インプリント用硬化性組成物Ｘ１～Ｘ１０、および比較用硬化性組成物Ｒ１～Ｒ５を調製した。尚、表１は、重量比で示した。調整した硬化性組成物の２３℃における粘度および表面張力を測定した。測定した粘度および表面張力の結果を表に示す。

[0101] 実施例および比較例で用いた、重合性化合物（Ａ）、光重合開始剤（Ｂ）および離型剤（Ｃ）の詳細は、下記のとおりである。

[0102] ＜重合性化合物（Ａ）＞

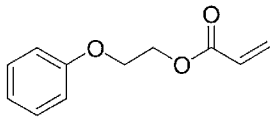
Ａ－１：２－フェノキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業製、ビスコート＃１９２）

Ａ－２：２－ブロモメチルナフタレンとアクリル酸より合成

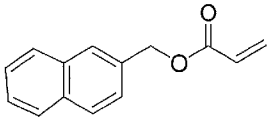
Ａ－３：ネオペンチルグリコールジアクリレート（共栄社化学製、ライトアクリレートＮＰ－Ａ）

Ａ－４：α，α’－ジクロロ－ｍ－キシレンとアクリル酸より合成

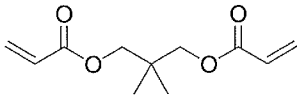
[化14]



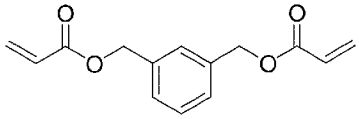
A-1



A-2



A-3



A-4

[0103] ＜光重合開始剤（Ｂ）＞

Ｂ－１：イルガキュア　８１９（ＢＡＳＦ社製）

Ｂ－２：ルシリン　ＴＰＯ（ＢＡＳＦ社製）

Ｂ－３：ダロキュア　１１７３（ＢＡＳＦ社製）

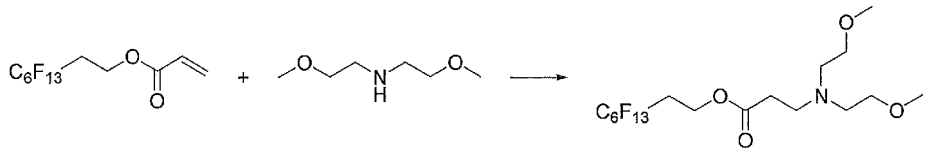
Ｂ－４：イルガキュア　ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）

[0104] ＜離型剤（Ｃ）＞

離型剤（Ｃ）として、Ｃ－２～Ｃ－４、Ｃ－６、Ｃ－１２、Ｃ－１５、Ｃ－２０、Ｃ－２２を合成した。また、離型剤（Ｃ）の比較用化合物（Ｓ）として、Ｓ－４を合成した。

（離型剤（Ｃ－２）の合成）

[化15]



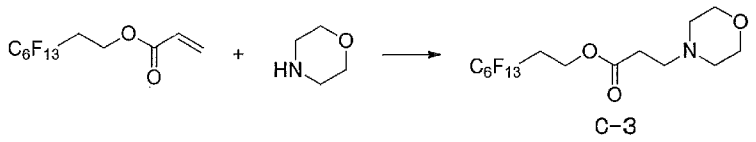
C-2

アクリル酸３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル２０．９ｇと、ジ（２－メトキシエチル）アミン８．１ｇとを混合し、５０℃で２４時間反応させた。得られた反応混合物に、酢酸エチル１５０ｍＬと、水１５０ｍＬとを加え、分液抽出を行った。有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－２）を得た。離型剤（Ｃ－２）

の収量は２７．０ｇ、離型剤（Ｃ－２）の収率は９８％であった。

[0105] （離型剤（Ｃ－３）の合成）

[化16]

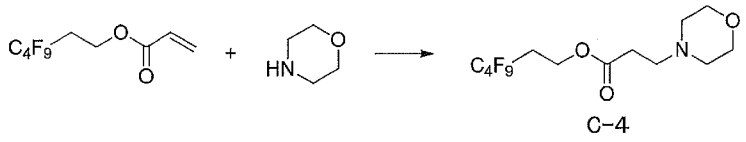


C-3

アクリル酸３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル２０．９ｇと、酢酸エチル２０ｇの混合溶液に、モルホリン４．８ｇを１０分間かけて滴下した。その後、４０℃で２時間反応させた。得られた反応混合物に、酢酸エチル１５０ｍＬと、水１５０ｍＬとを加え、分液抽出を行った。有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－３）を得た。離型剤（Ｃ－３）の収量は２４．８ｇ、離型剤（Ｃ－３）の収率は９８％であった。

[0106] （離型剤（Ｃ－４）の合成）

[化17]

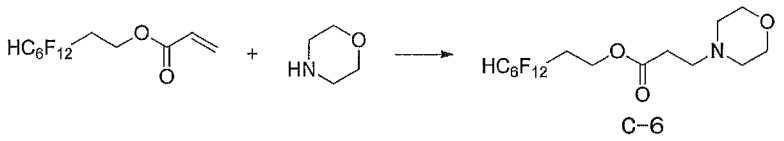


C-4

アクリル酸３，３，４，４，５，５，６，６，６－ノナフルオロヘキシル１５．９ｇと、酢酸エチル２０ｇの混合溶液に、モルホリン４．８ｇを１０分間かけて滴下した。その後、４０℃で２時間反応させた。得られた反応混合物に、酢酸エチル１５０ｍＬと、水１５０ｍＬとを加え、分液抽出を行った。有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－４）を得た。離型剤（Ｃ－４）の収量は２０．１ｇ、離型剤（Ｃ－４）の収率は９９％であった。

[0107] （離型剤（Ｃ－６）の合成）

[化18]

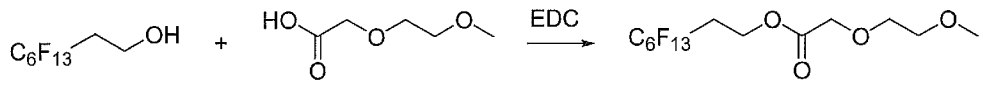


C-6

アクリル酸３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８－ドデカフルオロオクチル１９．３ｇと、酢酸エチル２０ｇの混合溶液に、モルホリン４．８ｇを１０分間かけて滴下した。その後、４０℃で２時間反応させた。得られた反応混合物に、酢酸エチル１５０ｍＬと、水１５０ｍＬとを加え、分液抽出を行った。有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－６）を得た。離型剤（Ｃ－６）の収量は２２．２ｇ、離型剤（Ｃ－６）の収率は９４％であった。

[0108] （離型剤（Ｃ－１２）の合成）

[化19]

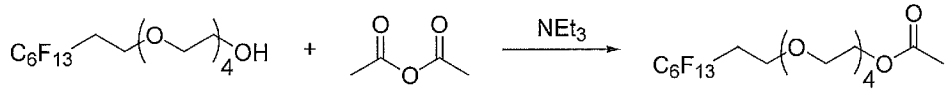


C-12

３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロ－１－オクタノール３６．４ｇ、２－（２－メトキシエトキシ）酢酸１４．８ｇ、酢酸エチル３００ｍＬの混合溶液に、縮合剤として、Ｎ－エチル－Ｎ’－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド（ＥＤＣ）１７．１ｇを加え、室温で６時間反応させた。得られた反応混合物を、希塩酸水３００ｍＬ、次いで、重曹水３００ｍＬ、最後に水３００ｍＬで分液抽出を行った。その後、有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－１２）を得た。離型剤（Ｃ－１２）の収量は４６．１ｇ、離型剤（Ｃ－１２）の収率は９６％であった。

[0109] （離型剤（Ｃ－１５）の合成）

[化20]

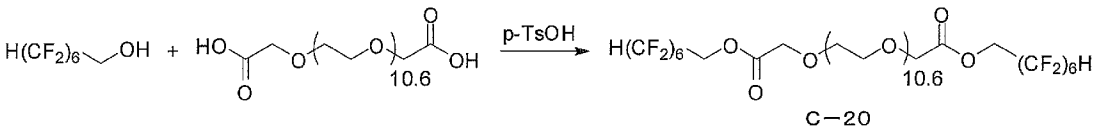


C-15

メガファックＦ－４４４（ＤＩＣ）２７．０ｇ、無水酢酸１０．２ｇ、酢酸エチル３００ｍＬの混合溶液に、トリエチルアミン（ＮＥｔ$_3$）１０．１ｇを滴下した後、室温で２４時間反応させた。得られた反応混合物を、希塩酸水３００ｍＬ、次いで、重曹水３００ｍＬ、最後に水３００ｍＬで分液抽出を行った。その後、有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－１５）を得た。離型剤（Ｃ－１５）の収量は３０．５ｇ、離型剤（Ｃ－１５）の収率は８８％であった。

[0110] （離型剤（Ｃ－２０）の合成）

[化21]

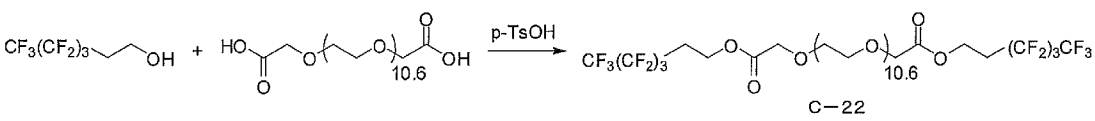


C－20

１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－パーフルオロヘプタノール３３．２ｇ、ポリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル（アルドリッチ製、Ｍｎ＝６００）３０．０ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物１．０ｇ、トルエン３０ｍＬを混合し、加熱還流下、ディーンスターク器具を用いて水を除きながら６時間反応を行った。得られた反応混合物に、クロロホルム３００ｍＬを加え、重曹水３００ｍＬで分液抽出した後、水３００ｍＬで洗浄した。その後、有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－２０）を得た。離型剤（Ｃ－２０）の収量は５５．３ｇ、収率は９０％であった。

[0111] （離型剤（Ｃ－２２）の合成）

[化22]



C－22

１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロヘキサノール２６．４ｇ、ポリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル（アルドリッチ製、Ｍｎ＝６００）３０．０ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物１．０ｇ、トルエン３０ｍＬを混合し、加熱還流下、ディーンスターク器具を用いて水を除きながら６時間反応を行った。得られた反応混合物に、クロロホルム３００ｍＬを加え、重曹水３００ｍＬで分液抽出した後、水３００ｍＬで洗浄した。その後、有機層を減圧濃縮することで、目的の離型剤（Ｃ－２２）を得た。離型剤（Ｃ－２２）の収量は５０．３ｇ、収率は９２％であった。

[0112] ＜比較用化合物（Ｓ）＞

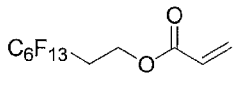
Ｓ－１：ＺＯＮＹＬ　ＦＳＯ－１００（ＤＵＰＯＮＴ社製）：Ｓ－１は、R^1 R^2の一般構造を有し、R^1＝Ｆ（CF_2CF_2）$_y$であり、ｙは１～７であり、R^2＝CH_2CH_2O（CH_2CH_2O）$_x$Ｈであり、ｘは０～１５である。

Ｓ－２：ＦＬＵＯＲＡＤ　ＦＣ４４３０（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）

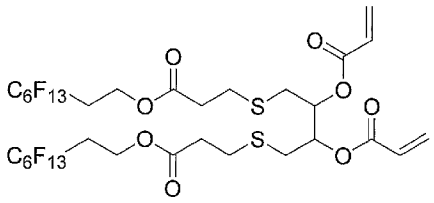
Ｓ－３：Ｒ－１６２０（ダイキン工業製）

Ｓ－４：特開２０１０－２３９１２１号公報の[００８５]～[００８７]の記載に従い合成した。

[0113] [化23]



S-3



S-4

[0114]

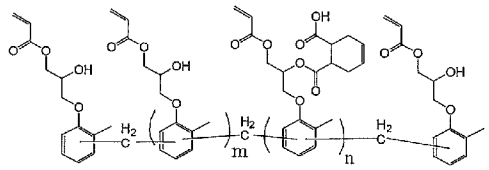
[表1]

	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
A-1							48												
A-2								48											
A-3	23	23	23	23	23	23			22	23	22	23	22	22	23	23	23	23	24
A-4	73	73	73	73	73	73	48	48	72	73	72	73	71	68	73	73	73	73	74
B-1	2	2	2	2	2	2	2	2			2	2	2	2	2	2	2	2	2
B-2									2										
B-3									2										
B-4										2									
C-2	2																		
C-3		2					2	2	2	2									
C-4			2				2	2											
C-6				2															
C-12					2														
C-15						2													
C-20											2								
C-22												2	5	8					
S-1															2				
S-2																2			
S-3											2						2		
S-4																		2	
粘度(mPa･s)	10	10	10	10	10	10	11	12	10	10	10	10	10	11	10	10	10	10	10
表面張力(mN/m)	27	30	34	33	28	32	30	30	29	31	30	33	31	30	20	23	31	18	39

[0115] ＜下層膜組成物の調製＞

ＮＫオリゴ　ＥＡ－７１４０／ＰＧＭＡｃ（新中村化学工業社製）３ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート９９７ｇに溶解させた後、０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して下層膜組成物を得た。

[化24]



ＮＫオリゴ　ＥＡ－７１４０／ＰＧＭＡｃ　（固形分７０％）

平均ｍ＋ｎ＝４、平均ｎ／（ｍ＋ｎ）＝０．５

[0116] （評価）

得られた各実施例および比較例のインプリント用硬化性組成物について以下の評価を行った。結果を下記表２に示す。

[0117] ＜インクジェット吐出位置精度＞

シリコンウェハ上に、２３℃に温度調整した光インプリント用硬化性組成物を、インクジェットプリンターＤＭＰ－２８３１（富士フイルムダイマティックス製）を用いて、ノズルあたり１ｐｌの液滴量で吐出して、シリコンウェハ上に液滴が１００μｍ間隔の正方配列となるように塗布した。

塗布された基板の５ｍｍ角の２５００ドッドを観察し、正方配列からのずれを測定し、標準偏差σを算出した。インクジェット吐出位置精度は、以下の通りＡ～Ｄで評価した。

Ａ：σ＜３μｍ

Ｂ：３μｍ≦σ＜５μｍ

Ｃ：５μｍ≦σ＜１０μｍ

Ｄ：１０μｍ≦σ

[0118] ＜離型力評価＞

シリコンウエハ上に下層膜組成物をスピンコートし、１００℃のホットプ

レート上で１分間加熱して溶剤を乾燥した。さらに、２２０℃のホットプレート上で５分間加熱することで、下層膜組成物を硬化させて下層膜を形成した。硬化後の下層膜の膜厚は、３ｎｍであった。

前記シリコンウェハ上の下層膜の表面に、２３℃に温度調整した光インプリント用硬化性組成物を、インクジェットプリンターＤＭＰ－２８３１（富士フイルムダイマティックス製）を用いて、ノズルあたり１ｐｌの液滴量で吐出して、下層膜上に液滴が約１００μｍ間隔の正方配列となるように塗布した。

下層膜上に塗布した光硬化性組成物に対して、０．１気圧の減圧下、石英モールド（ライン／スペース＝１／１、線幅３０ｎｍ、溝深さ６０ｎｍ、ラインエッジラフネス３．０ｎｍ）を接触させ、石英モールド側から高圧水銀ランプを用いて１００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光した。露光後、石英モールドを離し、そのときの離型力（Ｆ）を測定した。離型力（Ｆ）は、特開２０１１－２０６９７７号公報の[０１０２]～[０１０７]に記載の比較例に記載の方法に準じて測定を行った。離型力（Ｆ）は、以下の通りＡ～Ｅで評価した。

Ｓ：Ｆ＜１２Ｎ

Ａ：１２Ｎ≦Ｆ＜１３Ｎ

Ｂ：１３Ｎ≦Ｆ＜１５Ｎ

Ｃ：１５Ｎ≦Ｆ＜２０Ｎ

Ｄ：２０Ｎ≦Ｆ＜３０Ｎ

Ｅ：３０Ｎ≦Ｆ

[0119]

[表2]

	光インプリント用硬化性組成物	インクジェット吐出位置精度	剥離力
実施例1	X－1	B	A
実施例2	X－2	A	A
実施例3	X－3	B	A
実施例4	X－4	B	A
実施例5	X－5	B	B
実施例6	X－6	B	B
実施例7	X－7	A	A
実施例8	X－8	A	A
実施例9	X－9	A	A
実施例10	X－10	A	A
実施例11	X－11	A	S
実施例12	X－12	B	S
実施例13	X－13	A	S
実施例14	X－14	A	S
比較例1	R－1	D	B
比較例2	R－2	D	C
比較例3	R－3	B	D
比較例4	R－4	C	C
比較例5	R－5	D	E

[0120] 表の結果から明らかな通り、実施例１～１４で得られた光インプリント用硬化性組成物は、インクジェット吐出位置精度および離型力の評価が優れていた。

[0121] 一方、比較例１～５で得られた光インプリント用硬化性組成物は、上述した一般式（Ｉ）で表される離型剤（Ｃ）を含有していないため、インクジェット吐出位置精度および離型力の評価が良好ではなかった。

[0122] このように、本発明によれば、光インプリント用硬化性組成物に、重合性化合物（Ａ）と、光重合開始剤（Ｂ）と、上述した一般式（Ｉ）で表される離型剤（Ｃ）とを含有させることによって、インクジェット適性および離型性に優れた光インプリント用硬化性組成物を提供できることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 重合性化合物（Ａ）と、

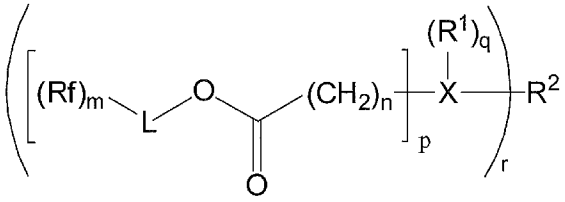
光重合開始剤（Ｂ）と、

離型剤（Ｃ）とを含有し、

前記離型剤（Ｃ）が、下記一般式（Ｉ）で表されることを特徴とする光インプリント用硬化性組成物。

一般式（Ｉ）

[化1]



（一般式（Ｉ）中、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。Ｌは単結合または２価の連結基を表す。ｎは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または窒素原子を表す。R^1は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）を表す。R^2は、水素原子、炭素数１～８の置換基、または２価の連結基を表す。ｐは１または２であり、ｑは０または１であり、ｒは１または２である。R^1およびR^2は、互いに結合して環を形成していても良い。）

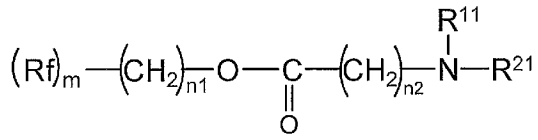
[請求項2] 一般式（Ｉ）において、分子内に一つ以上のエーテル基を有する、請求項１に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項3] 一般式（Ｉ）において、分子内に２以上のエーテル基を有するか、エーテル基とアミノ基とを有するか、エーテル基とスルフィド基とを有する、請求項１または２に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項4] 前記離型剤（Ｃ）が、下記一般式（ＩＩ）～（Ｖ）のいずれかで表されることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

一般式（ＩＩ）

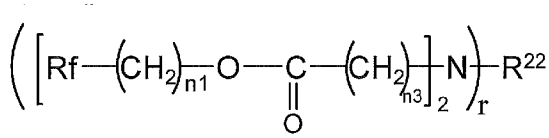
[化2]



（一般式（ＩＩ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。ｎ１は、０～４の整数を表す。ｎ２は、１または２を表す。R^{11}およびR^{21}は、炭素数１～８の置換基を表す（ただし、重合性基を含まない）。R^{11}およびR^{21}は、同じであっても、異なっていても、互いに結合して環を形成していても良い。）

一般式（ＩＩＩ）

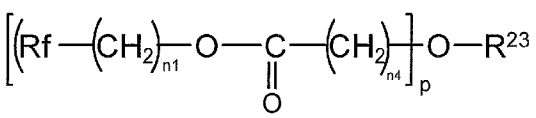
[化3]



（一般式（ＩＩＩ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ１は０～４の整数を表す。ｎ３は、１または２を表す。ｒは、１または２を表す。R^{22}は、炭素数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）、または２価の連結基を表す。）

一般式（ＩＶ）

[化4]

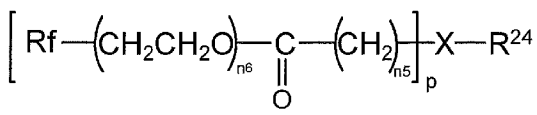


（一般式（ＩＶ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ１は０～４の整数を表す。ｎ４は、１または２を表す。ｐは１または２を表す。R^{23}は、炭素

数１～８の置換基（ただし、重合性基を含まない）、または２価の連結基を表す。）

一般式（Ｖ）

[化5]



（一般式（Ｖ）において、Ｒｆは、フッ素原子を２つ以上有する炭素数１～８の含フッ素アルキル基を表す。ｎ５は、１または２を表す。ｎ６は、１～１０の整数を表す。ｐは、１または２を表す。Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または、窒素原子を表す。R^{24}は、水素原子、または炭素数１～８の置換基、単結合を表す（ただし、重合性基を含まない））。

[請求項5] 一般式（Ｉ）において、Ｒｆの末端の構造が（CF_3－）または（HCF_2－）である、請求項１～４のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項6] 一般式（Ｉ）において、Ｌが、単結合、炭素数１～１２のアルキレン基、またはポリオキシエチレン基である、請求項１～５のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項7] 前記離型剤（Ｃ）が、下記一般式（ＩＶ）で表され、かつ、R^{23}が炭素数２～２０のポリオキシエチレン基である、請求項４に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項8] 前記重合性化合物（Ａ）が、（メタ）アクリレート化合物である、請求項１～７のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項9] 前記重合性化合物（Ａ）が、芳香族基を有する化合物である、請求項１～８のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項10] 前記光インプリント用硬化性組成物が実質的に溶剤を含有しない、請求項１～９のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

[請求項11] 前記光インプリント用硬化性組成物が、２３℃において粘度１５ｍＰ

ａ・ｓ以下かつ表面張力２５～３５ｍＮ／ｍである、請求項１～１０のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物。

［請求項12］ 請求項１～１１のいずれか１項に記載の光インプリント用硬化性組成物を、基材上または微細パターンを有するモールド上に塗布し、該光インプリント用硬化性組成物をモールドと基材とで挟んだ状態で光照射することを含むパターン形成方法。

［請求項13］ 光インプリント用硬化性組成物の基材上または微細パターンを有するモールド上に塗布する方法が、インクジェット法である請求項１２に記載のパターン形成方法。

［請求項14］ 請求項１２または１３に記載の方法で得られた微細パターン。

［請求項15］ 請求項１４に記載の微細パターンをエッチングマスクとして用いる、半導体デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/027(2006.01)i, *B29C59/02*(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *B29K67/00*(2006.01)n, *B29K71/00*(2006.01)n

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, B29C59/02, C08F2/44, B29K67/00, B29K71/00

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-079782 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0086] to [0087], [0121] (Family: none)	1-14
A	JP 2010-106062 A (Fujifilm Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraph [0112] (Family: none)	1-14
A	WO 2011/002042 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0048], [0097] & EP 2450724 A1 & CN 102472855 A & TW 201109160 A & KR 10-2012-0106923 A	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 October, 2013 (09.10.13)	22 October, 2013 (22.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７５８３２

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, C08F2/44(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K71/00(2006.01)n

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, B29C59/02, C08F2/44, B29K67/00, B29K71/00

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

CAplus/REGISTRY(STN)

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
A	JP 2012-079782 A（大日本印刷株式会社）2012.04.19, 【００８６】－【００８７】、【０１２１】（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2010-106062 A（富士フイルム株式会社）2010.05.13, 【０１１２】（ファミリーなし）	1-14
A	WO 2011/002042 A1（旭硝子株式会社）2011.01.06, 【００４８】、【００９７】 & EP 2450724 A1 & CN 102472855 A & TW 201109160 A & KR 10-2012-0106923 A	1-14

☐　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	国際調査報告の発送日
０９．１０．２０１３	２２．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｍ　４８４１
関口　英樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７４