

(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
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092713 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 201/02 (2006.01) **C09D 5/00** (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01) **C09D 7/12** (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) **H01L 21/027** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040737

(22) 国際出願日: 2017年11月13日(13.11.2017)

(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:

特願 2016-223346 2016年11月16日(16.11.2016) JP

(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: 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).
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).

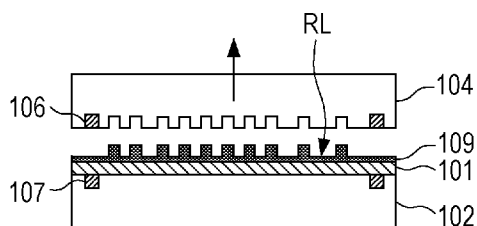
(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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.

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

(54) Title: ADHESION LAYER-FORMING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING ARTICLE

(54) 発明の名称: 密着層形成組成物および物品製造方法



(57) Abstract: The present invention pertains to an adhesion layer-forming composition for closely adhering a substrate and a photocurable composition to each other, the adhesion layer-forming composition at least comprising: a curable main agent (A) having at least one functional group that binds to a base material and at least one radical-polymerizable functional group; a polymerization inhibitor (B); and an organic solvent (C), wherein the contained amount of the polymerization inhibitor (B) is 0.1-10 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the curable main agent (A).

(57) 要約: 基板と光硬化性組成物とを密着させるための密着層形成組成物に係り、前記密着層形成組成物は、基材と結合する少なくとも1つの官能基と少なくとも1つのラジカル重合性官能基とを有する硬化性主剤(A)と、重合禁止剤(B)と、有機溶剤(C)と、を少なくとも含有し、前記重合禁止剤(B)の含有量が前記硬化性主剤(A)100重量部に対して0.1重量部以上かつ10重量部以下である。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：密着層形成組成物および物品製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、密着層形成組成物および物品製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスやMEMS等のような微細構造を有する物品を製造するための技術として、光インプリント技術が注目されている。光インプリント技術によるパターン形成方法は、配置工程、接触工程、硬化工程、分離工程（離型工程）を含みうる。配置工程では、基材上のパターン形成領域に光硬化性組成物が配置される。接触工程では、パターンが形成されたモールドを用いて光硬化性組成物が成形される。硬化工程では、光硬化性組成物に光を照射することによって光硬化性組成物が硬化されて硬化物が形成される。分離工程では、光硬化性組成物の硬化物からモールドが分離される。これにより、基材上に、モールドのパターンが転写される硬化物が得られる。

[0003] 光インプリント技術によるパターン形成方法では、光硬化性組成物と基材との間の密着性が重要である。これは、光硬化性組成物と基材との間の密着性が低いと、分離工程において光硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する際に、硬化物の一部が基材から引きはがされてしまい、これによってパターンの一部が欠落してしまうからである。

[0004] 従来、光硬化性組成物と基材との間の密着性を向上させる技術として、光硬化性組成物と基材との間に、光硬化性組成物と基材とを密着させるための層である密着層を形成する技術が提案されている（特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5084728号公報

特許文献2：特開2016-28419号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 密着層が配置された基板上にパーティクルが存在すると、これらのパーティクルに由来して、インプリント技術によって形成されたパターンに未充填欠陥や膜厚不均一性が生じうる。未充填欠陥は、モールドのパターンを構成する凹部に十分に光硬化性組成物が充填されない状態で光硬化性組成物が硬化されることによって起こりうる。膜厚不均一性は、光硬化性組成物の硬化物における膜厚の不均一性を意味し、例えば、パーティクルの存在によって基材とモールドとが平行にならないことや、モールドが変形することによって生じうる。また、基板上のパーティクルがモールドに付着すると、モールドの形状が恒久的に変形したり、破損したりする可能性がある。
- [0007] 基材の上に密着層を形成する際に、密着層を形成するための密着層溶液（密着層組成物）中において、密着層を形成する成分が自発的に重合反応することによってパーティクルが発生する可能性がある。
- [0008] 本発明は、自発的な重合反応によってパーティクルが発生することを低減するために有利な密着層組成物を提供する。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の1つの側面は、基板と光硬化性組成物とを密着させるための密着層形成組成物に係り、前記密着層形成組成物は、基材と結合する少なくとも1つの官能基と少なくとも1つのラジカル重合性官能基とを有する硬化性主剤（A）と、重合禁止剤（B）と、有機溶剤（C）と、を少なくとも含有し、前記重合禁止剤（B）の含有量が前記硬化性主剤（A）100重量部に対して0.1重量部以上かつ10重量部以下であることを特徴とする。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、自発的な重合反応によってパーティクルが発生することを低減するために有利な密着層組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]硬化性主剤（A）を例示する図。

[図2]硬化性主剤（A）を例示する図。

[図3A]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3B]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3C]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3D]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3E]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3F]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3G]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3H]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図3I]パターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する図。

[図4]光照射部を備えた減衰全反射赤外分光測定装置の概略図。

[図5]重合開始剤量とパーティクル発生相対速度との関係を例示する図。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施の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。

[0013] まず、図3を参照しながら本発明の一実施形態のパターン形成方法あるいは物品製造方法を説明する。このパターン形成方法あるいは物品製造方法では、インプリント技術によってパターンが形成される。図3A、図3Bには、密着層形成工程が模式的に示されている。まず、図3Aに示された塗布工程では、半導体基板の基材102の上に密着層形成組成物100が塗布（配置）される。基材102は、マーク107を有する。次いで、図3Bに示された加熱工程では、密着層形成組成物100を加熱し硬化させることによって密着層101が形成される。

[0014] 次いで、図3Cに示された配置工程では、密着層101の上に光硬化性組成物103が配置される。次いで、図3Dに示された接触工程では、光硬化

性組成物 103 にモールド 104 が接触させられる。モールド 104 のパターン領域には、凹部によってパターンが形成されている。光硬化性組成物 103 にモールド 104 のパターン領域が接触すると、光硬化性組成物 103 がモールド 104 のパターンを構成する凹部および凸部のうち凹部に充填されるとともに密着層 101 とモールド 104 との間で広がる。この工程は、モールド 104 により光硬化性組成物 103 を成形する工程である。

[0015] 次いで、図 3 E に示された硬化工程では、光硬化性組成物 103 に光が照射されることによって光硬化性組成物 103 が硬化して硬化物 109 が形成される。次いで、図 3 F に示された分離工程（離型工程）では、硬化物 109 からモールド 104 が分離される。硬化物 109 は、モールド 104 のパターンを構成する凹部および凸部に従った凸部および凹部を有する。より具体的には、硬化物 109 は、モールド 104 のパターンを構成する凹部に対応する凸部と、モールド 104 のパターンを構成する凸部に対応する凹部とを有する。

[0016] 次いで、図 3 G に示された残膜除去工程では、硬化物 109 の凹部の下の密着層 101 が露出し、更に基材 102 が露出するように、硬化物 109 および密着層 101 がエッチングされる。これにより、硬化物 109 の凸部に対応する硬化物パターン 111 およびその下の密着層 101 が残る。このようにして、硬化物パターン 111 を有する物品が製造されうる。

[0017] 更に、図 3 H に模式的に示される処理工程において、硬化物パターン 111 をマスクとして使って基材 102 がエッチングされてもよいし、基材 102 にイオンが注入されてもよい。基材 102 がエッチングされる例において、基材 102 のうちエッチングされる部分は、半導体基板であってもよいし、半導体基板の上に配置された導体層または絶縁層等の層であってもよい。基材 102 がエッチングされることによってパターン構造 113 が形成される。

[0018] 図 3 H に示された処理工程の後に更に基材 102 が処理されて、少なくとも 1 つの半導体チップを有する半導体装置基板が形成され、該半導体装置基

板がダイシングされることによって半導体チップが形成されうる。該半導体チップは、PCB等の配線基板に搭載され、これによって電子機器が製造されうる。

[0019] 密着層形成組成物100は、基材102と光硬化性組成物103とを密着させる密着層101を形成させるための組成物である。密着層形成組成物100は、基材102と結合する少なくとも1つの官能基と少なくとも1つのラジカル重合性官能基とを有する硬化性主剤(A)と、重合禁止剤(B)と、有機溶剤(C)と、を少なくとも含む。重合禁止剤(B)の含有量は、硬化性主剤(A)100重量部に対して0.1重量部以上かつ20重量部以下である。好ましくは0.2重量部以上かつ10重量部以下である。

[0020] 密着層形成組成物100は、基材102の上に配置された後に硬化されることによって密着層101を形成する。基材102と、基材102の上で密着層形成組成物100を硬化させて形成される密着層101と、を有する積層体は、該積層体の上に光硬化性組成物103を配置した硬化物109を得るために有用である。密着層形成組成物100は、インプリント技術によってパターンを形成するための(インプリント用の)硬化性組成物、特に光硬化性組成物103の下地材として有用である。

[0021] 以下、本実施形態に係る密着層形成組成物100が有する各成分について、詳細に説明する。

[0022] <硬化性主剤(A)>

本実施形態に係る硬化性主剤(A)は、基材102と結合する少なくとも1つの官能基と、光硬化性組成物103と結合する少なくとも1つのラジカル重合性官能基を有しうる。ここで「結合する官能基」とは、共有結合、イオン結合、水素結合、分子間力などの化学結合を生じる官能基をいう。

[0023] 硬化性主剤(A)は、基材102と結合する官能基として、水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基、エポキシ基、(ブロック)イソシアネート基のいずれかから選ばれる少なくとも1つの官能基を有しうる。

[0024] 硬化性主剤(A)は、ラジカル重合性官能基として、エチレン性不飽和基

を有しうる。エチレン性不飽和基の種類は、光硬化性組成物 103 と結合する官能基であれば特に限定はされず、光硬化性組成物 103 の組成によって適宜選択することができる。硬化性主剤 (A) のエチレン性不飽和基としては、光硬化性組成物 103 と共有結合を形成しやすいものが選択されることが好ましい。これにより、密着層 101 と光硬化性組成物 103 との間に強固な結合を形成することができる。

[0025] このようなエチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、などが挙げられる。本明細書において、(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。

[0026] 硬化性主剤 (A) は、密着層 101 を形成するために密着層形成組成物 100 を加熱する工程において、基材 102 の表面に存在する官能基により、共有結合、イオン結合、水素結合、分子間力などのいずれかの化学結合を生じうる。この結果、密着層 101 と基材 102 との間の密着性を向上させることができる。硬化性主剤 (A) は、光硬化性組成物 103 を硬化させて硬化物 109 を形成する工程において、ラジカル反応を生じて、光硬化性組成物 103 中の重合性化合物と共有結合を生じうる。これにより、密着層 101 と光硬化性組成物 103 との間に結合を形成することができる。この結果、密着層 101 と、光硬化性組成物 103 を硬化させた硬化物 109 との間の密着性を向上させることができる。

[0027] 硬化性主剤 (A) として用いられうる物質の例が図 1 および図 2 に A-1 ~ A-14 として示されている。

[0028] <重合禁止剤 (B)>

本実施形態に係る重合禁止剤 (B) は、硬化性主剤 (A) で発生したラジカルが成長反応を起こす前に、そのラジカルをトラップする能力をもつ化合物である。これにより、重合禁止剤 (B) は、硬化性主剤 (A) の重合を阻害するように作用する。

[0029] 重合禁止剤 (B) は、ヒドロキノン類、カテコール類、フェノチアジン、

フェノキサジンのいずれかでありうる。重合禁止剤（B）の具体例としては、4-メトキシフェノール、4-メトキシ-1-ナフトール、4-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、ヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノンなどのフェノール系化合物を挙げることができる。重合禁止剤（B）の具体例としては、ナフトキノン、ベンゾキノンなどのキノン系化合物を挙げることにもできる。重合禁止剤（B）の具体例としては、フェノチアジン、フェノキサジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどのアミン系化合物を挙げることにもできる。重合禁止剤（B）の具体例としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルなどのN-オキシル系化合物を挙げることにもできる。ここで挙げた化合物は例示に過ぎず、重合禁止剤（B）は、他の化合物であってもよい。

[0030] 重合禁止剤（B）は、室温で保存されている間は密着層形成組成物100中から揮発せずに、密着層形成工程における加熱工程（例えば、140℃以上250℃以下）で揮発するものが好ましい。

[0031] <有機溶剤（C）>

本実施形態に係る密着層形成組成物100は、有機溶剤（C）を含有する。密着層形成組成物100が有機溶剤（C）を含有することによって、密着層形成組成物100の粘度を低下させることができる。その結果、基材102に対する密着層形成組成物100の塗布性を向上させることができる。

[0032] 有機溶剤（C）は、硬化性主剤（A）および重合禁止剤（B）が溶解する溶剤であれば、特に限定はされないが、常圧における沸点が80～200℃の有機溶剤であることが好ましい。また、有機溶剤（C）は、水酸基、エーテル構造、エステル構造、ケトン構造のいずれかを少なくとも1つ有する有機溶剤であることが好ましい。これらの有機溶剤は、硬化性主剤（A）およ

び重合禁止剤（B）の溶解性や、基材102に対する濡れ性などに優れる。

[0033] 有機溶剤（C）の具体例としては、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール系溶剤を挙げることができる。有機溶剤（C）の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤を挙げることができる。有機溶剤（C）の具体例としては、ブチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブ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アセテート、乳酸エチルなどのエステル系溶剤を挙げることができる。メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトンなどのケトン系溶剤を挙げることができる。有機溶剤（C）は、上記の選択肢から選ばれる2以上の有機溶剤の混合物であってもよい。上記の選択肢の中でも、有機溶剤（C）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またはその混合溶液であることが、塗布性の観点で特に好ましい。

[0034] 密着層形成組成物100における有機溶剤（C）の配合割合は、硬化性主剤（A）および重合禁止剤（B）の粘度や塗布性、形成すべき密着層101の膜厚などによって適宜調整することができる。密着層形成組成物100における有機溶剤（C）の配合割合は、密着層形成組成物100の全重量に対して70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上が更に好ましい。密着層形成組成物100における有機溶剤（C）の配合割合が大きいほど、形成すべき密着層101の膜厚を薄くできるため、インプリント用の密着層形成組成物として好ましい。なお、密着層形成組成物100における有機溶剤（C）の配合割合が70質量%未満である場合には、十分な塗布性が得られない場合がある。

[0035] <架橋剤（D）>

本実施形態に係る密着層形成組成物 100 は、架橋剤 (D) を含有してもよい。架橋剤 (D) は、加熱条件下において硬化性主剤 (A) 同士を結合させる (硬化性主剤 (A) を架橋させる) 架橋反応を起こさせて架橋構造を形成する物質である。架橋剤 (D) は、密着層形成工程における加熱工程で重合禁止剤 (B) と反応し、重合禁止剤 (B) の重合禁止作用を消失させる機能も有することが好ましい。

[0036] 架橋剤 (D) は、密着層形成工程における加熱工程において、硬化性主剤 (A) を架橋させることができる物質であればよく、特に限定はされない。架橋剤 (D) としては、ペンタメトキシメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、(ヒドロキシメチル)ペンタキス(メトキシメチル)メラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンなどのメラミン系化合物を挙げることができる。架橋剤 (D) としては、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、4,5-ジメトキシ-1,3-ビス(メトキシメチル)イミダゾリジン-2-オン、テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、テトラキス(エトキシメチル)グリコールウリル、テトラキス(イソプロポキシメチル)グリコールウリル、テトラキス(アミルオキシメチル)グリコールウリル、テトラキス(ヘキソキシメチル)グリコールウリルなどのメチル化されたウレア系化合物などを挙げることができる。

[0037] <その他の成分 (E)>

本実施形態に係る密着層形成組成物 100 は、硬化性主剤 (A)、重合禁止剤 (B) および溶剤 (C)、架橋剤 (D) の他に、種々の目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、別の添加成分 (E) を含有していてもよい。このような添加成分としては、界面活性剤、触媒ポリマー成分、酸化防止剤等を挙げることができる。

[0038] <密着層形成組成物の粘度>

本実施形態に係る密着層形成組成物 100 の 23℃における粘度は、硬化性主剤 (A)、重合禁止剤 (B) および溶剤 (C) などの各成分の種類や配

合割合によって異なるが、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に好ましくは $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

[0039] 密着層形成組成物 100 の粘度を $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下とすることにより、基材 102 に対する密着層形成組成物 100 の塗布性を良好にし、基材 102 上における密着層形成組成物 100 の膜厚の調整などを容易に行うことができる。

[0040] <密着層形成組成物に混入している不純物>

本実施形態に係る密着層形成組成物 100 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、前述した硬化性主剤 (A)、重合禁止剤 (B)、溶剤 (C)、架橋剤 (D) およびその他の成分 (E) 以外のものを意味する。

[0041] したがって、本実施形態に係る密着層形成組成物 100 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。フィルタを用いた濾過では、具体的には、硬化性主剤 (A)、重合禁止剤 (B)、溶剤 (C) および必要に応じて添加される架橋剤 (D)、その他の成分 (E) を混合した後、例えば、孔径 $0.001 \mu\text{m}$ 以上かつ $5.0 \mu\text{m}$ 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更に好ましい。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。

[0042] このような精製工程を経ることで、密着層形成組成物 100 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、密着層形成組成物 100 を塗布した後に得られる密着

層 101 に意図しない欠陥が発生することを防止することができる。

[0043] なお、密着層形成組成物 100 を半導体集積回路などの、半導体素子で利用される回路基板を製造するために使用する場合、密着層形成組成物 100 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。これは、金属などの不純物によって回路基板の動作を阻害しないようにするためである。このような場合、密着層形成組成物 100 に含まれる金属不純物の濃度としては、10 ppm 以下にすることが好ましく、100 ppb 以下にすることが更に好ましい。

[0044] したがって、密着層形成組成物 100 は、その製造工程において、金属に接触させずに調製されることが好ましい。すなわち、硬化性主剤（A）、重合禁止剤（B）、溶剤（C）および必要に応じて添加される架橋剤（D）、その他の成分（E）の各原料を秤量する際や、配合して攪拌する際には、金属製の秤量器具、容器などを使用しないことが好ましい。また、前述した精製工程において、更に金属不純物除去フィルタを用いて濾過することが好ましい。金属不純物除去フィルタとしては、セルロース及び珪藻土製、イオン交換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。これらの金属不純物除去フィルタは洗浄してから用いることが好ましい。洗浄方法としては、超純水による洗浄、アルコールによる洗浄、密着層形成組成物 100 による共洗いの順で実施することが好ましい。

[0045] <光硬化性組成物>

本実施形態に係る密着層形成組成物 100 から形成された密着層 101 と一緒に用いられる光硬化性組成物 103 は、通常、重合性化合物である成分（F）と、光重合開始剤である成分（G）と、を含有しうる。

[0046] [成分（F）：重合性化合物]

成分（F）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（成分（G））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（重合体）を形成する化合物である。成分（F）は、一種類の重合性化合物で構成されていて

もよいし、複数種類の重合性化合物で構成されていてもよい。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。ラジカル重合性化合物としては、アクリロイル基又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。

[0047] したがって、成分(F)である重合性化合物は、(メタ)アクリル化合物を含むことが好ましい。また、成分(F)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、(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(F)の主成分が(メタ)アクリル化合物であるとは、成分(F)の90重量%以上が(メタ)アクリル化合物であることを示す。

[0048] ラジカル重合性化合物が、アクリロイル基又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)アクリレートモノマーと多官能(メタ)アクリレートモノマーを含むことが好ましい。これは、単官能(メタ)アクリレートモノマーと多官能(メタ)アクリレートモノマーを組み合わせることで、強度が強い硬化物が得られるからである。

[0049] アクリロイル基又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、1-ナフチルメチル（メタ）アクリレート、2-ナフチルメチル（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、 ϵ -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、これらに限定はされない。

[0050] 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、IBXA、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 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、DMAPA（以上、興人製）等が挙げられるが、これらに限定はされない。

[0051] アクリロイル基又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、1，3－アダマンタンジメタノールジアクリレート、o－キシリレンジ（メタ）アクリレート、m－キシリレンジ（メタ）アクリレート、p－キシリレンジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジアクリレート、1，10－デカンジオールジアクリレート、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、これらに限定はされない。

[0052] 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）、A-DCP、A-HD-N、A-NOD-N、A-DO-D-N（以上、新中村化学工業製）、KAYARAD PET-30、TMP TA、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M208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400（以上、東亜合成製）、リポキシVR-77、VR-60、VR-90（以上、昭和電工製）等が挙げられるが、これらに限定はされない。

[0053] 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。

[0054] [成分（G）：光重合開始剤]

成分（G）は、光重合開始剤である。ここで、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、放射線等）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。より具体的には、例えば、150nm以上400nm以下の波長の光によりラジカルを発生する重合開始剤である。成分（G）は、一種類の光重合開始剤で構成されていてもよいし、複数種類の光重合開始剤で構成されていてもよい。

[0055] ラジカル発生剤としては、例えば、2-（オクロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（オクロロフェニル）-4,5-ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（オフルオロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-又は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を挙げることができる。

ラジカル発生剤としては、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を挙げることもできる。ラジカル発生剤としては、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を挙げることもできる。ラジカル発生剤としては、2-エチルアントラキノ、フェナントレンキノ、2-*t*-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェンタラキノ、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ等のキノン類を挙げることもできる。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を挙げることもできる。ラジカル発生剤としては、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を挙げることもできる。ラジカル発生剤としては、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体を挙げることもできる。ラジカル発生剤としては、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を挙げることもできる。N-フェニルグリシン等のN-フェニルグリシン誘導体を挙げることもできる。ラジカル発生剤としては、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を挙げることできる。ラジカル発生剤としては、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等のアシルフォスフィンオキサイド誘導体を挙げることできる。ラジカル発生剤としては、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を挙げることできる。ラジカル発生剤としては、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、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-ヒドロキシー-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等を挙げることできる。ラジカル発生剤は、以上の化合物に限定されず、他の化合物であってもよい。

[0056] 利用可能な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 TPO、LR8893、LR8970（以上、BASF製）、ユベクリルP36（UCB製）等が挙げられるが、これらに限定はされない。

[0057] 成分（G）の光硬化性組成物103における配合割合は、成分（F）の全量に対して、0.01重量%以上かつ10重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以上かつ7重量%以下であることがより好ましい。

[0058] 光硬化性組成物103における成分（G）の配合割合を成分（F）の全量に対して0.01重量%以上とすることにより、光硬化性組成物103の硬化速度が速くなり、反応効率を高めることができる。また、成分（F）の全

量に対する成分（G）の配合割合を10.0重量%以下とすることにより、得られる硬化物109の機械的強度の劣化を抑制しうる。

[0059] [その他の添加成分（H）]

光硬化性組成物103は、前述した、成分（F）、成分（G）の他に、種々の目的に応じて、更なる添加成分（H）を含有していてもよい。このような添加成分（H）としては、増感剤、水素供与体、内添型離型剤、界面活性剤、酸化防止剤、揮発性溶剤、ポリマー成分、前記成分（G）でない重合開始剤、等を挙げることができる。

[0060] 増感剤は、重合反応促進や反応転化率の向上を目的として、適宜添加される化合物である。増感剤として、例えば、増感色素等が挙げられる。増感剤は、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。

[0061] 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（G）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（G）へのエネルギー移動や電子移動等である。増感色素の具体例としては、アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体、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、カンファキノン誘導体、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、スチリルキノリン系色素、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、オキシノール系色素、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を挙げることができるが、これらに限定はされない。

[0062] 水素供与体は、成分（G）から発生した開始ラジカルや、重合生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。成分（G）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。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、トリ-*n*-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、*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、トリエチルアミン、ジエチルアミ

ノエチルメタクリレート、トリエチレンテトラミン、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、ペンチルー
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、等を挙げる
ことができるが、これらに限定はされない。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。水素供与体は、増感剤
としての機能を有してもよい。

[0063] 光硬化性組成物 103 が、その他の添加成分（H）として増感剤や水素供
与体を含む場合、これらの含有量はそれぞれ、成分（F）の全量に対して、
好ましくは0.1重量%以上かつ20重量%以下である。また、より好まし
くは0.1重量%以上かつ5.0重量%以下であり、更に好ましくは0.2
重量%以上かつ2.0重量%以下である。成分（F）の全量に対して、増感
剤が0.1重量%以上含まれていれば、重合促進効果をより効果的に発現す
ることができる。また、増感剤もしくは水素供与体の含量を5.0重量%以
下とすることにより、作製される硬化物を構成する高分子化合物の分子量を
十分に高くすることができる。更に、これらの成分の光硬化性組成物 103
に対する溶解不良や光硬化性組成物 103 の保存安定性の低下を抑制するこ
とができる。

[0064] 光硬化性組成物 103 を硬化させて得られる硬化物 109 とモールド 10
4 との間の界面結合力の低減、すなわち分離工程における分離力（離型力）
の低減を目的として、光硬化性組成物 103 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、光硬化性組成物 103 の配置工
程の前に予め光硬化性組成物 103 に添加されていることを意味する。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。

[0065] 内添型離型剤としては、シリコーン系界面活性剤、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。本実施形態において、内添型離型剤は、重合性を有さない。

[0066] フッ素系界面活性剤は、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）付加物等の付加物を含みうる。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。

[0067] 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 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 S-382（AGC製）、EFFTOP 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、OMNIVA Solutions製）、ユニダイン DS-401、DS-403、DS-451（以上、ダイキン工業製）、フタージェント 250、251、222F、208G（以上、ネオス製）等を挙げることができるが、これらに限定はされない。

[0068] 内添型離型剤は、例えば、炭化水素系界面活性剤を含みうる。炭化水素系界面活性剤は、例えば、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が付加され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を含みうる。

[0069] 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を挙げることができる。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はされない。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変換されていてもよい。

[0070] 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（Pluriol 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）等を挙げることができるが、これらに限定はされない。

[0071] 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。

[0072] 光硬化性組成物 103 がその他の添加成分 (H) として内添型離型剤を含む場合、この内添型離型剤の含有量は、成分 (F) の全量に対して、例えば、0.001 重量%以上かつ 10 重量%以下であることが好ましい。より好ましくは 0.01 重量%以上かつ 7 重量%以下であり、更に好ましくは、0.05 重量%以上かつ 5 重量%以下である。少なくとも 0.001 重量%以上かつ 10 重量%以下とすることで、離型力低減効果及び充填性に優れる。

[0073] また、光硬化性組成物 103 はその他の添加成分 (H) として、揮発性溶剤を含有していてもよいが、揮発性溶剤を実質的に含まない方が好ましい。ここで、実質的に溶剤を含まないとは、不純物等、意図せずに含まれてしまう揮発性溶剤以外の揮発性溶剤を含まないことを言う。すなわち、例えば、揮発性溶剤の光硬化性組成物 103 における含有量は光硬化性組成物 103 全体に対して 3 重量%以下であることが好ましく、1 重量%以下であることが更に好ましい。なお、ここで言う揮発性溶剤とは、光硬化性組成物 103 やフォトレジストで一般的に用いられている揮発性溶剤を指す。すなわち揮発性溶剤の種類は、光硬化性組成物 103 を構成する各化合物を溶解し均一分散させるもので、かつ該化合物と反応しないものであれば特に限定はされない。

[0074] [光硬化性組成物の配合時の温度]

本実施形態に係る光硬化性組成物 103 を調製する際には、少なくとも成分 (F) と、成分 (G) とを、所定の温度条件下で混合し、溶解させる。具体的には、0℃以上 100℃以下の範囲で行う。その他の添加成分 (H) を含有する場合も同様である。

[0075] [光硬化性組成物の粘度]

本実施形態に係る光硬化性組成物 103 のうち、揮発性溶剤を除く各成分の混合物の 23℃での粘度は、1 mPa・s 以上かつ 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 以上かつ 50 m

$\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に好ましくは $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

[0076] 光硬化性組成物 103 の粘度を $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下とすることにより、光硬化性組成物 103 をモールド 104 に接触する際に、モールド上の微細パターンのうち凹部に光硬化性組成物 103 が充填するのにかかる時間が長時間とならずに済む。また、充填不良によるパターン欠陥が生じにくい。

[0077] また、粘度を $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上とすることにより、光硬化性組成物 103 を基材 102 上に塗布する際に塗りムラが生じにくくなり、光硬化性組成物 103 をモールド 104 に接触する際に、モールド 104 の端部から光硬化性組成物 103 が流出しにくくなる。

[0078] [光硬化性組成物の表面張力]

本実施形態に係る光硬化性組成物 103 の表面張力は、溶剤を除く各成分の混合物の 23°C での表面張力が、 5 mN/m 以上かつ 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 以上かつ 35 mN/m 以下であり、更に好ましくは 10 mN/m 以上かつ 32 mN/m 以下である。ここで、表面張力を 5 mN/m 以上とすることにより、光硬化性組成物 103 をモールド 104 に接触させる際にモールド 104 上の微細パターンのうち凹部に光硬化性組成物 103 が充填するのにかかる時間が長時間とならずに済む。

[0079] また、表面張力を 70 mN/m 以下とすることにより、光硬化性組成物 103 を光硬化して得られる硬化物 109、が表面平滑性を有する硬化膜となる。

[0080] [重合抑制効果の評価]

本発明で用いる重合抑制効果は、例えば、図 4 に示されるような光照射部を備えた減衰全反射赤外分光測定装置 200 を用いて測定される重合転化率によって評価されうる。ここで、重合転化率は、光重合反応に伴う硬化性主剤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。

[0081] 図4の減衰全反射赤外分光測定装置200において、硬化性組成物204は、図4の減衰全反射赤外分光測定装置200に備えるダイヤモンドATR結晶203と石英ガラス205との間に挟まれた態様で配置される。そして、石英ガラス205から硬化性組成物204へ向けて照射光207が照射されることにより硬化性組成物204が硬化される。ここで、ダイヤモンドATR結晶203に向けて赤外光201を照射する。そして、検出器202によりダイヤモンドATR結晶203上に数 μm の範囲に生じるエバネッセント波206を検出して、硬化性組成物204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。尚、任意の露光量における硬化性組成物の重合転化率(%)は、下記式(1)に従って計算することができる。

[0082] 〔重合転化率(%)〕 = $100 \times (1 - P2/P1)$ (1)

(式(1)において、P1は、光照射開始直後における硬化性主剤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硬化性主剤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。)

本明細書においては、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、重合抑制効果が大きいことを意味する。また、密着層溶液中で自発的に発生するゲルパーティクルはラジカル重合生成物であると仮定した上で、ゲルパーティクル発生速度は、硬化性主剤の熱ラジカル重合速度に比例し、更に硬化性主剤の光ラジカル重合速度にも比例すると仮定した。この仮定において、重合禁止剤による重合抑制効果を、光重合速度の変化により評価することができる。つまり、光ラジカル重合性組成物に重合禁止剤を添加し、半減露光量を測定することで、重合抑制効果を定量的に評

価できる。

[0083] [光硬化性組成物に混入している不純物]

本実施形態に係る光硬化性組成物 103 は、密着層形成組成物 100 と同様に、できる限り不純物を含まないことが好ましい。したがって、光硬化性組成物 103 は、密着層形成組成物 100 と同様に、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。

[0084] 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（F）、成分（G）および必要に応じて添加するその他の添加成分（H）を混合した後、例えば、孔径 0.001 μm 以上かつ 5.0 μm 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更に好ましい。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。

[0085] このような精製工程を経ることで、光硬化性組成物 103 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光硬化性組成物 103 を光硬化した後に得られる硬化物 109 に意図せず凹凸が生じて、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。

[0086] なお、光硬化性組成物 103 を半導体集積回路などの、半導体素子で利用される回路基板を製造するために使用する場合、光硬化性組成物 103 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。これは、密着層形成組成物 100 に混入している不純物と同様に、金属などの不純物によって回路基板の動作を阻害しないようにするためである。このような場合、光硬化性組成物 103 に含まれる金属不純物の濃度としては、10 ppm 以下にすることが好ましく、100 ppb 以下にする

ことが更に好ましい。

[0087] したがって、光硬化性組成物 103 は、その製造工程において、金属に接触させずに調製されることが好ましい。すなわち、成分 (F)、成分 (G)、および添加成分 (H) の各原料を秤量する際や、配合して攪拌する際には、金属製の秤量器具、容器などを使用しないことが好ましい。また、前述した精製工程において、更に金属不純物除去フィルタを用いて濾過することが好ましい。金属不純物除去フィルタとしては、セルロース及び珪藻土製、イオン交換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。これらの金属不純物除去フィルタは洗浄してから用いることが好ましい。洗浄方法としては、超純水による洗浄、アルコールによる洗浄、光硬化性組成物 103 による共洗いの順で実施することが好ましい。

[0088] <パターン形成方法（物品製造方法）>

図 3 を再度参照しながら本発明の一実施形態のパターン形成方法あるいは物品製造方法をより具体的な例を説明する。このパターン形成方法によれば、例えば、1 nm 以上かつ 100 nm 以下のサイズを有するパターンを硬化物によって形成することができる。

[0089] 以下、各工程について具体例を挙げながら説明する。

[0090] [密着層形成工程]

図 3 A、図 3 B には、密着層形成工程が模式的に示されている。密着層形成工程では、密着層形成組成物 100 を用いて、高分子化合物（重合体）を主成分とする密着層 101 が基材 102 の上に形成される。

[0091] 基材 102 は、基板または支持体であり、種々の目的によって任意の基材を選択することができる。例えば、シリコンウエハ、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や、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、ポリエステルフィルム、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、P

D Pの電極板、プラスチック基材、ITOや金属などの導電性基材、絶縁性基材等を用いることができる。しかしながら、図3Hに示される処理工程において基材102をエッチング等により加工する場合には、シリコンウエハなどの半導体デバイス用基板を用いることが好ましい。基材102は、上述の基板上にスピン・オン・ガラス、有機物、金属、酸化物、窒化物など、1種類あるいは複数種類の膜を有するものでもよく、半導体製造プロセスでは、通常は、このような基材102の上に密着層101が形成される。

[0092] 基材102としては、特に、表面にシラノール基(SiOH基)などの水酸基(OH基)を有する基材が用いられることが好ましい。これらの基材としては、例えば、シリコンウエハ、石英、ガラスなどを挙げることができる。表面に水酸基を有する基材を用いることで、加熱工程において、基材102が表面に有する水酸基と硬化主剤(A)とが容易に化学結合を形成すると考えられる。

[0093] 図3Aに示された工程では、基材102上に密着層形成組成物100が塗布(配置)される。密着層形成組成物100の塗布には、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採用しうる。これらの方法の中でも、塗布性、特に膜厚均一性の観点から、スピンコート法が特に好ましい。

[0094] 密着層形成組成物100を基材102の上に塗布した後は、重合禁止剤(B)を揮発させながら、有機溶剤(C)を乾燥させるために、図3Bに示された加熱工程が行われる。加熱工程によって、重合禁止剤(B)の揮発および有機溶剤(C)の乾燥と同時に、基材102と硬化主剤(A)とが反応して結合が形成される。また、硬化性主剤(A)は、架橋剤(D)によって架橋反応が進行する。また、加熱工程において、重合禁止剤(B)と架橋剤(D)とが反応して重合禁止剤の重合禁止作用を消失される。例えば、加熱工程において重合禁止剤(B)と架橋剤(D)とが反応することによって密着層101における重合禁止剤(B)の濃度が0.1重量部未満となる。

[0095] 加熱工程における好ましい温度は、硬化性主剤（A）と基材102との反応性、硬化性主剤（A）、重合禁止剤（B）および有機溶剤（C）の沸点、重合禁止剤（B）と架橋剤（D）との反応性に依じて適宜選択されうる。加熱工程における温度は、例えば、70℃以上280℃以下であり、より好ましくは100℃以上かつ265℃以下であり、更に好ましくは140℃以上かつ250℃以下である。また、有機溶剤（C）の乾燥、重合禁止剤（B）の揮発、基材102と硬化性主剤（A）との反応、重合禁止剤（B）と架橋剤（D）との反応を別々の温度で行ってもよい。

[0096] 加熱工程を経て形成される密着層101の膜厚は、使用する用途によっても異なるが、例えば、0.1nm以上かつ100nm以下であり、より好ましくは0.5nm以上かつ60nm以下であり、更に好ましくは1nm以上かつ10nm以下である。

[0097] 密着層形成組成物100を基材102上に適用して密着層101を形成する際には、1層目の密着層101の上に更に密着層形成組成物100を用いて2層目の密着層が形成されてもよい。このような方法は、多重塗布と呼ばれうる。密着層101の表面はできる限り平坦であることが好ましく、表面の粗さが1nm以下であることが好ましい。

[0098] [配置工程]

図3Cには、配置工程が模式的に示されている。配置工程では、光硬化性組成物103が基材102上の密着層101上に配置（塗布）される。光硬化性組成物103の配置には、例えば、インクジェット法、ディップコート法、エアークナイフコート法、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採用しうる。これらの方法の中でも、光インプリント法においては、インクジェット法が特に好ましい。光硬化性組成物103の膜厚は、用途に応じて異なるが、例えば、0.01μm以上かつ100.0μm以下である。

[0099] [接触工程]

図3Dには、接触工程が模式的に示されている。接触工程では、配置工程で基材102の上に密着層101を介して配置された光硬化性組成物103にモールド104のパターン領域を接触させる。これにより、モールド104のパターン領域のパターンを構成する凸部および凹部のうち凹部に光硬化性組成物103が充填されるとともに、密着層101とモールド104のパターン領域との間で光硬化性組成物103が広がって塗布膜105となる。

[0100] モールド104としては、次の硬化工程を考慮して光透過性の材料で構成されたモールドが使用されうる。モールド104を構成する材料としては、具体的には、ガラスまたは石英が好ましい。モールド104を構成する材料は、PMMA、ポリカーボネート樹脂等の光透明性樹脂であってもよいし、透明金属蒸着膜であってもよいし、ポリジメチルシロキサン等の柔軟膜であってもよいし、光硬化膜であってもよいし、金属膜であってもよい。ただし、モールド104の構成する材料として光透明性樹脂を使用する場合は、光硬化性組成物103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104を構成する材料は、石英であることが特に好ましい。

[0101] モールド104が表面に有する微細なパターンは、4nm以上かつ200nm以下のパターン高さおよび1以上かつ10以下のアスペクト比を有することが好ましい。

[0102] 光硬化性組成物103とモールド104の表面との剥離性を向上させるために、光硬化性組成物103とモールド104との接触工程の前に、モールド104に対して表面処理が施されてもよい。表面処理の方法としては、モールド104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、離型剤としては、シリコーン系離型剤、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を挙げることができる。例えば、ダイキン工業（株）製のオブツール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、フッ素系および炭化水素系の離型剤が特に好ましい。

[0103] 接触工程において、モールド104と光硬化性組成物103とを接触させる際に光硬化性組成物103に加える圧力（モールド圧力）は特に限定されない。通常、0MPa以上かつ100MPa以下である。その中でも0MPa以上かつ50MPa以下であることが好ましく、0MPa以上かつ30MPa以下であることがより好ましく、0MPa以上かつ20MPa以下であることが更に好ましい。

[0104] また、接触工程においてモールド104を光硬化性組成物103に接触させる時間は、特に限定はされない。通常、0.1秒以上かつ600秒以下であり、0.1秒以上かつ300秒以下であることが好ましく、0.1秒以上かつ180秒以下であることがより好ましく、0.1秒以上かつ120秒以下であることが特に好ましい。

[0105] 接触工程は、大気雰囲気、減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気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ために、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接触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気体が挙げることができる。大気雰囲気下を含めて特定のガスの雰囲気下で接触工程を行う場合、好ましい圧力は、0.0001気圧以上かつ10気圧以下である。

[0106] 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、充填時の圧力により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。凝縮性ガスは、具体的には、モールド104上に形成されたパターンの凹部、およびモールド104と基材102または密着層101との間隙に塗布膜105と一緒に雰囲気中のガスが充填されたときに凝縮して液化する。凝縮性ガスは、接触工程で光硬化性組成物103とモールド104とが接触する前は、雰

囲気中に気体として存在する。凝縮性ガス雰囲気下で接触工程を行うと、モールド104のパターンの凹部に充填されたガスが液化することで気泡が消滅するため、充填性が向上する。凝縮性ガスは、光硬化性組成物103中に溶解してもよい。

[0107] 凝縮性ガスの沸点は、接触工程の雰囲気温度以下であれば制限がないが、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 23^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $10^{\circ}\text{C}\sim 23^{\circ}\text{C}$ である。この範囲であれば、充填性が更に優れる。凝縮性ガスの接触工程の雰囲気温度での蒸気圧は、接触工程でモールド104に加えられる圧力以下であれば制限がないが、 $0.1\sim 0.4\text{ MPa}$ が好ましい。この範囲であれば、充填性が更に優れる。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、インプリント装置の構成が複雑になりうる。接触工程の雰囲気温度は特に制限はないが、 $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0108] 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ることができるが、これらに限定はされない。

[0109] これらのうち、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(23°C での蒸気圧 0.14 MPa 、沸点 15°C)、トリクロロフルオロメタン(23°C での蒸気圧 0.1056 MPa 、沸点 24°C)、およびペンタフルオロエチルメチルエーテルが好ましい。これらは、接触工程において、雰囲気温度が $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ での充填性が優れている。更に、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。

[0110] 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た混合ガスを用いてもよい。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104を透過することができる。そのため、接触工程でモールド104のパターンの凹部に塗布膜105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がモールド104を透過する。そのため、上述の非凝縮性ガスとしてヘリウムを用いると、充填性が優れる。

[0111] [位置合わせ工程]

接触工程の実施前および／または実施中において、モールド106のマークと基材102のマーク107とを用いて基材102とモールド106とが位置合わせされうる。ただし、高い精度が要求されない場合には、予め計測によって得られた基材102とモールド106との相対位置に基づいて、基材102とモールド106が位置合わせされてもよい。

[0112] [硬化工程]

図3Eには、硬化工程が模式的に示されている。硬化工程では、光硬化性組成物103（塗布膜105）にモールド104のパターン領域が接触した状態で、モールド104を介して光硬化性組成物103（塗布膜105）に光108が照射される。これにより、光硬化性組成物103（塗布膜105）が硬化した硬化物109のパターンが形成される。

[0113] 光硬化性組成物103（塗布膜105）に照射する光108は、光硬化性組成物103が感度を有する波長に応じて選択される。具体的には、光108は、例えば、150nm以上かつ400nm以下の波長を有する紫外光でありうる。光108は、X線、電子線等であってもよい。

[0114] 典型的には、光108は、紫外光である。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。紫外光の光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、Deep-UV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、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F₂エキシマレーザ等を採用しうる。これらの中で超高圧水銀灯が特に好ましい。使用する光源の数は1つでもよいし、複数であってもよい。光照射を行う際には、モールド104のパターンに充填された塗布膜105の全域に行ってもよいし、一部の領域にのみ行ってもよい。光照射は、断続的に複数回にわたって行ってもよいし、連続的に行ってもよい。更に、第一の照射過程で一部の領域Aに光108を照射し、第二の照射過程で領域Aとは異なる領域Bに光108を照射してもよい。光硬化性組成物103の露光量は、90mJ/cm²以下であることが好ましく、30mJ/cm²以下であることがより好ましい。

[0115] [分離工程]

図3Fには、分離工程（離型工程）が模式的に示されている。分離工程では、硬化物109とモールド104とが分離される。硬化物109には、モールド104のパターンが転写されている。

[0116] 接触工程が凝縮性ガス雰囲気下で行われた場合、分離工程で硬化物109とモールド104とを分離する際に、硬化物109とモールド104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、硬化物109とモールド104とを分離するために必要な力である分離力（離型力）が低減されうる。

[0117] 硬化物109とモールド104とを分離する方法および条件は、特定のものに限定されない。例えば、基材102を固定してモールド104を基材102から遠ざかるように移動させてもよいし、モールド104を固定して基材102をモールド104から遠ざかるように移動させてもよいし、両方を反対の方向に移動させてもよい。

[0118] 以上の工程を経て、基材102の上に密着層101を介して硬化物109が配置された構造体（物品）を得ることができる。該構造体は、例えば、フレネルレンズや回折格子などの光学部品の全体または一部分として利用されうる。

[0119] 密着層形成工程、配置工程、接触工程、硬化工程および分離工程のうち少なくとも接触工程、硬化工程および分離工程を含む工程は、基材102の複数のショット領域に対して個別に実施されうる。密着層形成工程および配置工程は、基材102の複数のショット領域に対して一括してなされてもよいし、個別になされてもよい。密着層形成工程は、基材102の複数のショット領域に対して一括してなされ、配置工程は基材の複数のショット領域に対して個別になされてもよい。

[0120] [残膜除去工程]

分離工程の後に基材102の上に残る硬化物109は、モールド104のパターンに対応する構造を有するが、凹部の下に残膜RLを有しうる。図3Gには、残膜RLを除去する残膜除去工程が模式的に示されている。残膜除去工程では、硬化物109の凹部の下の密着層101が露出し、更に基材102が露出するように、硬化物109および密着層101がエッチングされる。これにより、硬化物109の凸部に対応する硬化物パターン111およびその下の密着層101が残る。このようにして、硬化物パターン111を有する物品が製造されうる。

[0121] 残膜RLおよびその下の密着層101を除去する方法としては、例えば、残膜RLおよびその下の密着層101が除去されるように硬化物109の全域をエッチングする方法が使用されうる。硬化物109の凹部の下の残膜RLおよびその下にある密着層101をエッチングにより除去する方法は特に限定されないが、例えば、ドライエッチングを用いることができる。ドライエッチングには、ドライエッチング装置を用いることができる。ドライエッチングのためのソースガスは、エッチング対象の硬化物109の元素組成によって適宜選択されうる。該ソースガスとしては、例えば、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、 CBrF_3 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 、 Cl_2 等のハロゲン系ガスを挙げることができる。該ソースガスとしては、 O_2 、 CO 、 CO_2 等の酸素原子を含むガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス、 H_2 、 NH_3 のガス等を挙げることにもできる。これらのソースガスは、混合し

て用いられてもよい。

[0122] 以上の工程を経て、基材 102 の上に密着層 101 を介して硬化物パターン 111 が配置された構造体（物品）を得ることができる。該構造体は、例えば、回折格子や偏光板などの光学部品の全体または一部分として利用される。

[0123] [処理工程]

残膜除去処理を経た構造体には、更に処理工程が施されうる。図 3 H には、処理工程が模式的に示されている。硬化物パターン 111 は、半導体デバイス等の電子部品における層間絶縁膜として利用されうる。この場合、該層間絶縁膜の上に更に導電膜および絶縁膜等の膜が形成されうる。硬化物パターン 111 は、基材 102 を処理するためのマスクとして利用されてもよい。例えば、硬化物パターン 111 をマスクとして使って基材 102 がエッチングされてもよいし、基材 102 にイオンが注入されてもよい。基材 102 がエッチングされる例において、基材 102 のうちエッチングされる部分は、半導体基板であってもよいし、半導体基板の上に配置された導体層または絶縁層等の層であってもよい。基材 102 がエッチングされることによってパターン構造 113 が形成されうる。半導体デバイスは、例えば、LSI、システム LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM 等でありうるが、これらに限定はされない。

[0124] 図 3 H に示された処理工程の後に更に基材 102 が処理されて、少なくとも 1 つの半導体チップを有する半導体装置基板が形成され、該半導体装置基板がダイシングされることによって半導体チップが形成されうる。該半導体チップは、PCB 等の配線基板に搭載され、これによって電子機器（例えば、ディスプレイ、カメラ、医療機器）が製造されうる。

することもできる。

[0125] また、硬化物パターン 111 をマスクとして利用して、基材 102 に対してエッチング又はイオン注入等を行い、光学部品、マイクロフルイディクスの流路構造、パターンドメディア等を得ることもできる。

[0126] 硬化物パターン 1 1 1 は、製造工程において全部または一部分が除去されてもよいし、残されてもよい。

実施例

[0127] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の技術的範囲は以下の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」および「%」は、特に示さない限り、重量基準である。

[0128] < (1) 重合禁止剤による重合抑制効果の評価 >

以下に示す方法により、重合禁止剤による重合抑制効果を評価した。

[0129] (1-1) ラジカル重合性組成物の調製

以下に示す化合物 (a)、化合物 (g) および重合禁止剤 (B) を混合した。表 1 に示されるように、化合物 (a) に対して添加される重合禁止剤 (B) の種類と濃度を変えた組成物を調製した。ここで、重合禁止剤 (B) の濃度が 10 重量部を超えると均一に溶解せず、加熱によって基材と硬化主剤 (A) とが結合して形成される密着層が形成されない箇所を生じる問題が発生する。よって、重合禁止剤 (B) の濃度は 10 重量部を上限とした。

[0130] なお、(メタ) アクリレート化合物のようなラジカル重合性化合物は、原材料メーカーから出荷される際、予め 100 ppm 程度の重合禁止剤 (4-メトキシフェノールなど) が添加されていることが一般的である。(メタ) アクリレート化合物を本発明の化合物 (a) として使用するにあたっては、前記添加済み重合禁止剤は除去せずに用いる。

[0131] (化合物 (a)) : 合計 100 重量部

(a-1) ベンジルアクリレート (大阪有機化学工業製、商品名 : V # 160)

(a-2) イソボニルアクリレート (共栄社化学製、商品名 : ライトアクリレート I B-XA)

(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、商品名 : ライトアクリレート NP-A)

(化合物 (g)) : 0.1 重量部

(g-1) Lucirin TPO (BASF製)

(重合禁止剤 (B))

(B-1) 4-メトキシフェノール (東京化成工業製、略称MEHQ)

(B-2) フェノチアジン (東京化成工業製、略称PTZ)

[0132] [表1]

	化合物 (a)		重合禁止剤 (B)	
	物質	重量部	物質	重量部
組成物 1	a-1 a-2 a-3 の混合物	100	なし	0
組成物 2			B-1	0.1
組成物 3			B-1	0.2
組成物 4			B-1	1
組成物 5			B-1	10
組成物 6			B-2	0.1
組成物 7			B-2	0.2
組成物 8			B-2	1
組成物 9			B-2	2
組成物 10			B-2	5

[0133] (1-2) 重合抑制効果の評価

(1-1) で調整した組成物 1～組成物 10 のそれぞれについて、上述の光照射部を備えた減衰全反射赤外分光測定装置 200 を用いて半減露光量を測定した。ゲルパーティクル発生速度は、半減露光量の逆数に比例すると考えることができる。そこで、組成物 1～10 の半減露光量の逆数を、組成物 1 の半減露光量の逆数を 100 とする相対値 (相対パーティクル発生速度) に換算し、表 2、図 5 に示す。

[0134] [表2]

	重合禁止剤 (B)		相対パーティクル発生速度
	物質	重量部	
組成物 1	なし	0	100
組成物 2	B-1	0.1	90
組成物 3	B-1	0.2	73
組成物 4	B-1	1	55
組成物 5	B-1	10	22
組成物 6	B-2	0.1	49
組成物 7	B-2	0.2	43
組成物 8	B-2	1	30
組成物 9	B-2	2	12
組成物 10	B-2	5	6

[0135] 組成物 1 は、重合禁止剤（B）が添加されていない組成物である。組成物 2～組成物 5 は、重合禁止剤（B）として B-1 を用いた組成物である。これらの結果から、組成物中の B-1 の量が多いほど、重合抑制効果があり、パーティクル発生速度が低下すると推測される。また、B-1 が 0.1 重量部である組成物 2 でも、組成物 1 に対して、約 10% のパーティクル発生速度の低減化効果がみられる。換言すると、0.1 重合部未満ではパーティクル発生速度の明確な低減効果はない。すなわち、B-1 の含有量が化合物（A）100 重量部に対して 0.1 重量部以上である場合に、パーティクル発生を抑制する効果がある。

[0136] また、表 2 と図 5 の結果から、B-1 が 2 重合部以上であれば、パーティクル発生速度を 50% 以下に抑制する効果がある。

[0137] 組成物 6～組成物 10 は、重合禁止剤（B）として B-2 を用いた組成物である。これらの結果から、組成物中の B-2 の量が多いほど、重合抑制効果があり、パーティクル発生速度が低下すると推測される。また、B-1 に比べて B-2 の方が重合禁止剤添加による効果が大きい。B-2 の含有量が硬化性主剤（A）100 重量部に対して 0.1 重量部以上であれば、パーティクル発生を約 50% 以下に抑制する効果がある。

[0138] <（2）密着層形成組成物の作成>

（2-1）密着層形成組成物の調整

以下に示す硬化性主剤（A）および重合禁止剤（B）、有機溶剤（C）、架橋剤（D）、その他の成分（E）を混合することで密着層形成組成物を得る。

[0139] 表 3 に示すように、重合禁止剤（B）の種類と濃度を変えた密着層組成物を調製する。次に、得られた各密着層形成組成物を、孔径 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルタにてろ過する。これにより、表 3 に示すような組成物 11～組成物 20 を調製する。

[0140] （硬化性主剤（A））

（A-3）多官能性化合物（Schenectady International

onal, Inc.、商品名: Isorad 501)

(重合禁止剤 (B))

(B-1) 4-メトキシフェノール (東京化成工業製)

(B-2) フェノチアジン (東京化成工業製)

(溶剤 (C))

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)

(架橋剤 (D))

ヘキサメトキシメチルメラミン (Cytec Industries, Inc.、商品名: Cymel 303 ULF)

(その他の成分 (E))

触媒 (Cytec Industries, Inc.、商品名: Cycat 4040)

[0141] [表3]

	重合禁止剤 (B)	
	物質	重量部
組成物 1 1	なし	0
組成物 1 2	B-1	0. 1
組成物 1 3	B-1	0. 2
組成物 1 4	B-1	1
組成物 1 5	B-1	1 0
組成物 1 6	B-2	0. 1
組成物 1 7	B-2	0. 2
組成物 1 8	B-2	1
組成物 1 9	B-2	2
組成物 2 0	B-2	5

[0142] 組成物 1 1 は、比較例。組成物 1 2 ~ 組成物 2 0 においても、重合禁止剤による重合抑制効果によって、ゲルパーティクル生成の速度が低減されることが期待される。

[0143] < (3) 硬化性の評価 >

以下に示す方法により、密着層形成組成物の硬化性を評価する。

[0144] (3-1) 密着層の形成

(2-1) で調製した組成物 11～組成物 20 のそれぞれを、シリコンウエハ上にスピコートによって塗布する。スピコートの条件としては、3000 rpm、30 秒とする。その後、ホットプレート上においてそれぞれの組成物の加熱を行い、密着層を形成する。

[0145] (3-2) 硬化性評価

(3-1) で形成した密着層の表面を、アセトンを染み込ませたベンコットで拭きとることにより、密着層の溶解や剥がれを目視により確認して硬化性を評価する。いずれの組成物でも良好な結果となる。

[0146] <(4) 密着性の評価>

次に、以下に示す方法により、基材と光硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜との密着性を評価する。

[0147] (4-1) 光硬化性組成物の調製

以下に示す成分 (F) (重合性化合物)、成分 (G) (光重合開始剤) およびその他の添加成分 (H) を配合して混合溶液を得る。

[0148] 次に、得られた混合溶液を、フィルタの孔径が $0.2 \mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン製フィルタにて濾過する。これにより、光硬化性組成物を調製する。

[0149] (成分 (F) : 重合性化合物)

(F-1) イソボルニルアクリレート (共栄社化学製、商品名 : IB-XA)

(F-2) ベンジルアクリレート (大阪有機化学工業製、商品名 : V#160)

(F-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、商品名 : NP-A)

(F-4) ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート (共栄社化学製、商品名 : DCP-A)

[0150] (成分 (G) : 光重合開始剤)

(G-1) Lucirin TPO (BASF製)

[0151] (その他の成分(H))

(H-1) 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(東京化成工業製)

(H-2) ポリオキシエチレンステアリルエーテル エマルゲン320P(花王製)

[0152] (4-2) 密着層の形成

(2-1)で調製した組成物11～組成物20のそれぞれを、シリコンウエハ上にスピンコートによって塗布する。スピンコートの条件としては、3000rpm、30秒とする。その後、ホットプレート上においてそれぞれの組成物の加熱を行い、密着層を形成する。これにより、膜厚10nm以下の密着層を、それぞれ形成する。

[0153] (4-3) 光硬化性組成物の硬化

(4-2)でシリコンウエハ上に形成された密着層上に、(4-1)で調製した光硬化性組成物を2μL滴下して配置する。更にその上から、厚さ1mmの石英ガラスを被せ、35mm×25mmの領域を光硬化性組成物で充填させる。

[0154] 次に、超高圧水銀ランプを備えたUV光源から出射された光を、後述する干渉フィルタを通した上で石英ガラスを通して200秒照射する。これにより、光硬化性組成物を硬化させて硬化膜を得る。なお、光照射の際に使用した干渉フィルタはVPF-25C-10-15-31300(シグマ光機製)である。また、使用照射光は、313±5nmの単一波長光の紫外光とし、照度を1mW/cm²とする。

[0155] (4-4) 密着性評価

光硬化後、石英ガラスを引き剥がし、基材側からの硬化膜の剥がれの有無を、目視で確認する。本実施例においては、いずれも、35mm×25mmの領域全面で硬化膜の剥がれが生じない。

[0156] すなわち、密着層形成組成物に化合物(A)成分100重量部に対して重

合禁止剤を0.1重量部以上含有していても、組成物の加熱を行って密着層形成することで、密着性に悪影響を与えない。

[0157] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0158] 本願は、2016年11月16日提出の日本国特許出願特願2016-223346を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 基板と光硬化性組成物とを密着させるための密着層形成組成物であって、
- 基材と結合する少なくとも1つの官能基と少なくとも1つのラジカル重合性官能基とを有する硬化性主剤（A）と、
- 重合禁止剤（B）と、
- 有機溶剤（C）と、を少なくとも含有し、
- 前記重合禁止剤（B）の含有量が前記硬化性主剤（A）100重量部に対して0.1重量部以上かつ20重量部以下であることを特徴とする密着層形成組成物。
- [請求項2] 前記重合禁止剤（B）がフェノール系化合物、キノン系化合物、N-オキシル系化合物およびアミン系化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の密着層形成組成物。
- [請求項3] 前記重合禁止剤（B）がヒドロキノン類、カテコール類、フェノチアジン、フェノキサジンのいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の密着層形成組成物。
- [請求項4] 前記重合禁止剤（B）の含有量が前記硬化性主剤（A）100重量部に対して2重量部以上かつ10重量部以下であることを特徴とする請求項3に記載の密着層形成組成物。
- [請求項5] 70℃以上かつ280℃以下、好ましくは100℃以上かつ265℃以下、より好ましくは140℃以上かつ250℃以下の加熱条件下において前記硬化性主剤（A）と反応し、前記硬化性主剤（A）同士を結合させて架橋構造を形成する架橋剤（D）を更に含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の密着層形成組成物。
- [請求項6] 前記架橋剤（D）が70℃以上かつ280℃以下、好ましくは100℃以上かつ265℃以下、より好ましくは140℃以上かつ250℃以下の加熱条件下において前記重合禁止剤（B）とも反応し、前記

重合禁止剤（Ｂ）の重合禁止作用を消失させることを特徴とする請求項５に記載の密着層形成組成物。

[請求項7] 前記架橋剤（Ｄ）がメラミン系化合物およびウレア系化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項５又は６に記載の密着層形成組成物。

[請求項8] 前記密着層形成組成物が光インプリントに用いられることを特徴とする請求項１乃至７のいずれか１項に記載の密着層形成組成物。

[請求項9] 請求項１乃至８のいずれか１項に記載の密着層形成組成物を基材の上に配置し密着層を形成する第１の工程と、

前記密着層が形成された前記基材の上に光硬化性組成物を配置する第２の工程と、

前記光硬化性組成物と、パターンを有するモールドとを接触させる第３の工程と、

前記光硬化性組成物に光を照射することによって硬化物を形成する第４の工程と、

前記硬化物と前記モールドとを分離する第５の工程と、
を有する物品製造方法。

[請求項10] 前記第１の工程が、表面に水酸基を有する基材の上に前記密着層形成組成物を配置する工程であることを特徴とする請求項９に記載の物品製造方法。

[請求項11] 前記第１の工程は、加熱工程を含み、前記加熱工程において前記重合禁止剤（Ｂ）と架橋剤（Ｄ）とが反応することによって前記密着層における重合禁止剤（Ｂ）の濃度が０．１重量部未満となることを特徴とする請求項９又は１０に記載の物品製造方法。

[請求項12] 前記第２の工程が、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９乃至１１のいずれか１項に記載の物品製造方法。

[請求項13] 前記硬化物を含む光学部品を製造することを特徴とする請求項９乃至１２のいずれか１項に記載の物品製造方法。

[請求項14] 前記硬化物をマスクとして用いて前記基材に対してエッチング又はイオン注入を行う処理工程を更に含むことを特徴とする請求項9乃至12のいずれか1項に記載の物品製造方法。

[請求項15] 前記処理工程の後に前記基材を更に処理することにより半導体チップを得る工程と、
前記半導体チップを配線基板に搭載する工程と、
を更に含むことを特徴とする請求項14に記載の物品製造方法。

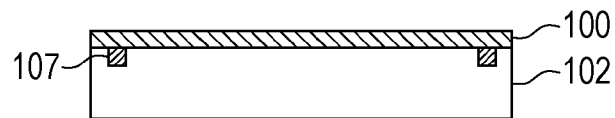
[図1]

	硬化性主剤(A)	商品名供給元
A-1		β-CEA UCB Chemicals
A-2		Ebecryl3605 UCB Chemicals
A-3		Isorad501 Schenectady International, Inc
A-4		Irgacure2959 Ciba Specialty Chemicals
A-5	ポリエチレングリコール	和光純薬工業
A-6		
A-7		
A-8		
A-9		NKオリゴ EA-6320 新中村化学工業

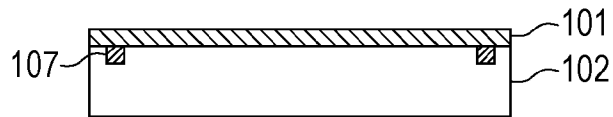
[図2]

	硬化性主剤(A)	商品名供給元
A-10	平均 $m+n \cong 2$ 平均 $n/(m+n) \cong 0.5$	NKオリゴ EA-6340 新中村化学工業
A-11	$n \cong 4$	NKオリゴ EA-7120 新中村化学工業
A-12	平均 $m+n \cong 2$ 平均 $n/(m+n) \cong 0.5$	NKオリゴ EA-7140/ 新中村化学工業
A-13	$n \cong 11$	NKオリゴ EA-7420/ 新中村化学工業
A-14	平均 $m+n \cong 11$ 平均 $n/(m+n) \cong 0.5$	NKオリゴ EA-7440/ 新中村化学工業

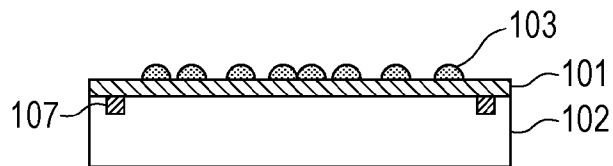
[図3A]



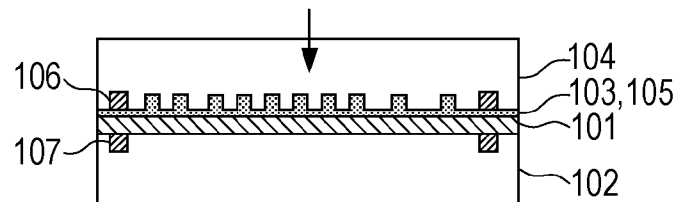
[図3B]



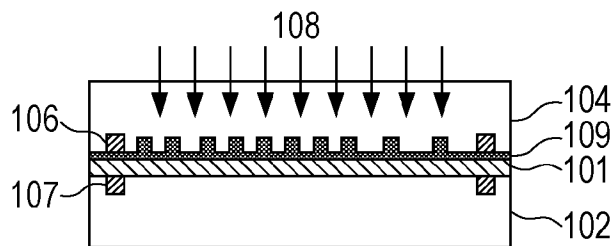
[図3C]



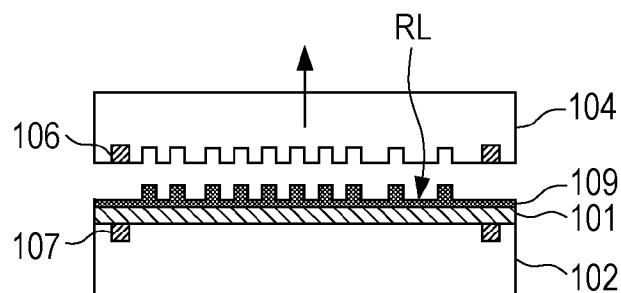
[図3D]



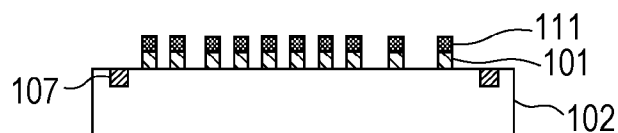
[図3E]



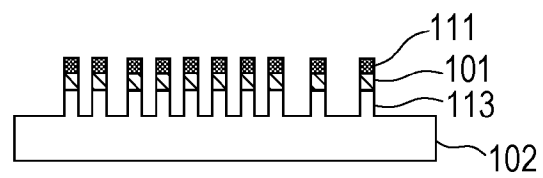
[図3F]



[図3G]



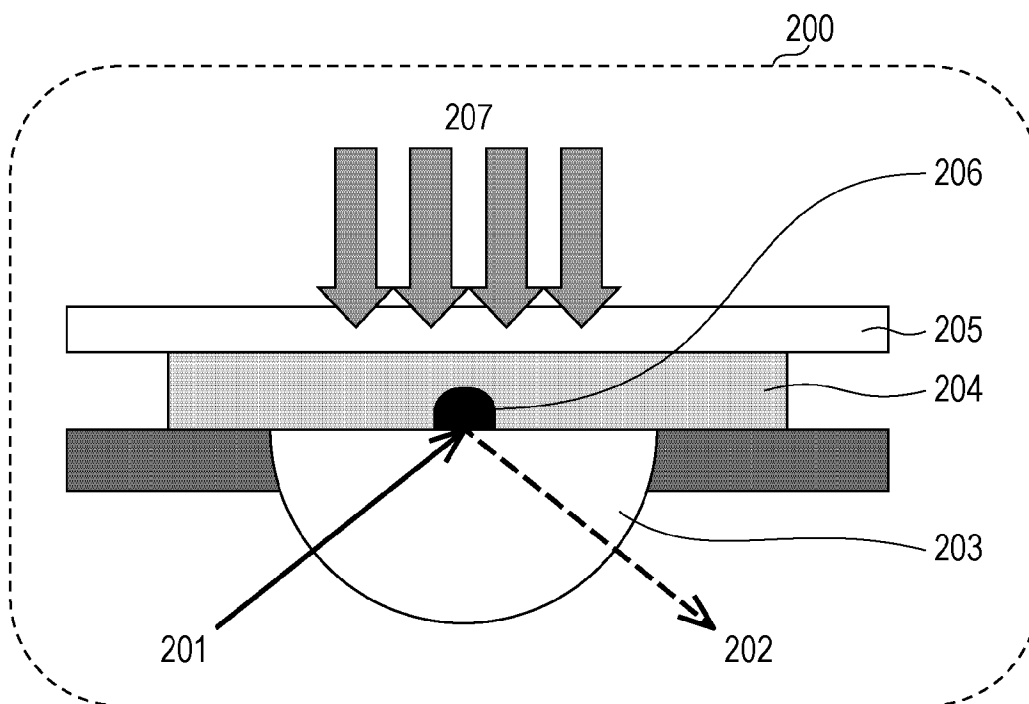
[図3H]



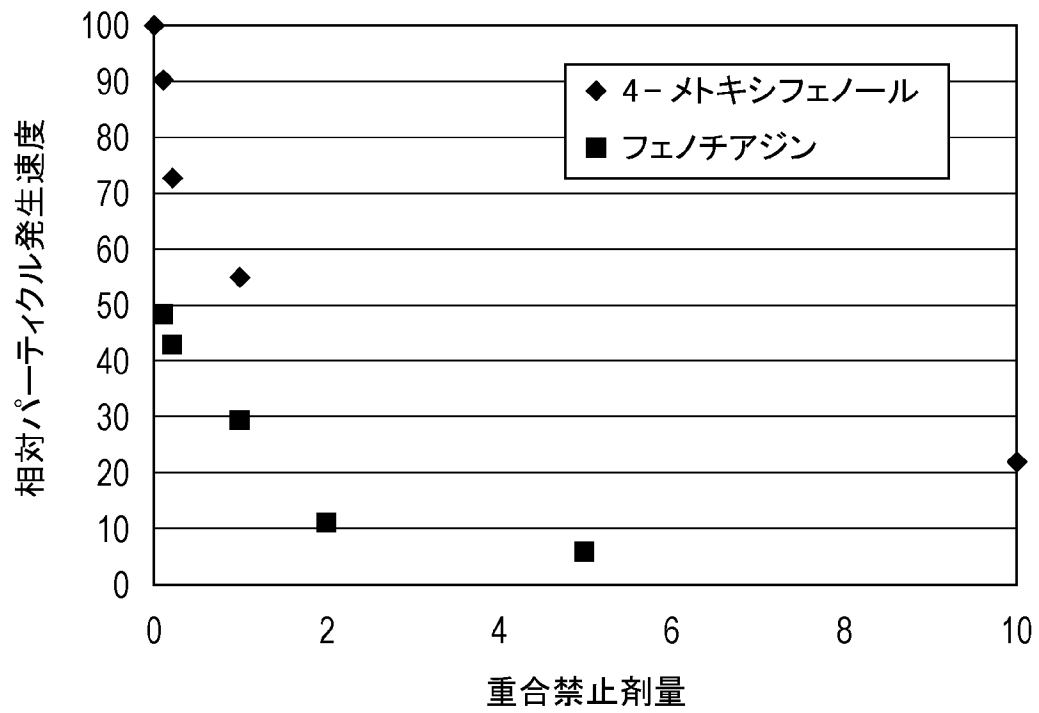
[図3I]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D201/02 (2006.01) i, B29C59/02 (2006.01) i, B32B27/16 (2006.01) i, C09D5/00 (2006.01) i, C09D7/12 (2006.01) i, H01L21/027 (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)

Int. Cl. C09D201/02, B29C59/02, B32B27/16, C09D5/00, C09D7/12, H01L21/027

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 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 A	JP 2013-043894 A (DNP FINE CHEMICALS CO LTD.) 04 March 2013, claims, paragraphs [0007], [0020], embodiments (Family: none)	1-3 4-15



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

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/JP2017/040737

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 2013-202982 A (FUJIFILM CORP.) 07 October 2013, paragraph [0036] & US 2015/0014819 A1, paragraphs [0068]-[0070] & WO 2013/145829 A1 & TW 201343745 A & KR 10-2014-0146632 A	1-15
A	JP 2016-115921 A (CANON INC.) 23 June 2016, paragraph [0059] & WO 2016/098314 A1, paragraph [0059] & TW 201623526 A & KR 10-2017-0095282 A	1-15
A	JP 2016-028419 A (CANON INC.) 25 February 2016, paragraph [0032] & US 2017/0184959 A1, paragraph [0042] & WO 2016/006190 A1 & EP 3158578 A1 & TW 201602284 A & CN 106537557 A & KR 10-2017-0030579 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D201/02(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, H01L21/027(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. C09D201/02, B29C59/02, B32B27/16, C09D5/00, C09D7/12, H01L21/027

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 A	JP 2013-043894 A (株式会社DNPファインケミカル) 2013.03.04, 特許請求の範囲、段落 [0007]、[0020]、 実施例 (ファミリーなし)	1-3 4-15

☑ 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

29.11.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

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)

松原 宜史

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

4162

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 2013-202982 A (富士フイルム株式会社) 2013.10.07, 段落 [0036] & US 2015/0014819 A1 , 段落 [0068] - [0070] & WO 2013/145829 A1 & TW 201343745 A & KR 10-2014-0146632 A	1-15
A	JP 2016-115921 A (キヤノン株式会社) 2016.06.23, 段落 [0059] & WO 2016/098314 A1 , 段落 [0059] & TW 201623526 A & KR 10-2017-0095282 A	1-15
A	JP 2016-028419 A (キヤノン株式会社) 2016.02.25, 段落 [0032] & US 2017/0184959 A1 , 段落 [0042] & WO 2016/006190 A1 & EP 3158578 A1 & TW 201602284 A & CN 106537557 A & KR 10-2017-0030579 A	1-15