

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

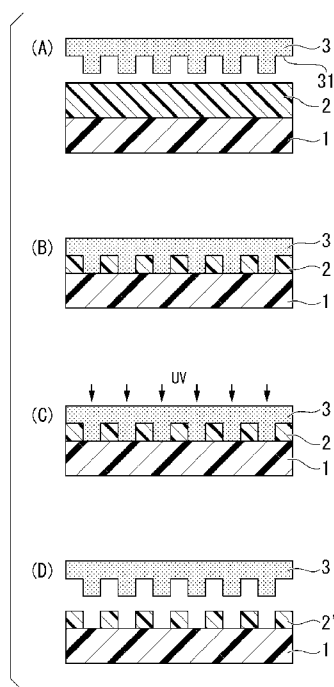
WO 2022/196408 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01) B29C 59/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009681
- (22) 国際出願日: 2022年3月7日(07.03.2022)
- (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 2021-042612 2021年3月16日(16.03.2021) JP
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 昆野 健理 (KONNO Kenri); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 森莉紗子 (MORI Risako); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION AND PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物及びパターン形成方法

[図1]



(57) Abstract: A photocurable composition that contains metal oxide nanoparticles (X) and a photopolymerizable sulfur compound (C).

(57) 要約: 金属酸化物ナノ粒子 (X) と、光重合性硫黄化合物 (C) と、を含有する光硬化性組成物。

WO 2022/196408 A1

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：光硬化性組成物及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性組成物及びパターン形成方法に関する。

本願は、2021年3月16日に日本に出願された、特願2021-042612号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リソグラフィ技術は、半導体デバイスの製造プロセスにおけるコアテクノロジーであり、近年の半導体集積回路（IC）の高集積化に伴い、さらなる配線の微細化が進行している。微細化手法としては、より短波長の光源、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV（極端紫外光）、EB（電子線）、X線等を用いる光源波長の短波長化や、露光装置のレンズの開口数（NA）の大口径化（高NA化）等が一般的である。

[0003] このような中、半導体の微細パターン形成方法として、所定のパターンを有するモールドを、基板上に形成された硬化性膜に押圧して、当該硬化性膜に前記モールドのパターンを転写する、ナノインプリントリソグラフィが生産性等の点から期待されている。

ナノインプリントリソグラフィでは、光（紫外線、電子線）で硬化する光硬化性化合物を含有する光硬化性組成物が用いられている。かかる場合、所定のパターンを有するモールドを、光硬化性化合物を含む硬化性膜に押圧し、次いで、光を照射して光硬化性化合物を硬化させ、その後、硬化膜からモールドを剥離することにより転写パターン（構造体）が得られる。

[0004] ナノインプリントリソグラフィに用いられる光硬化性組成物には、要求される特性として、スピン塗布などにより基板上に塗布する際の塗布性、加熱や露光による硬化性が挙げられる。基板への塗布性が悪いと、基板上に塗布された光硬化性組成物の膜厚にばらつきが生じて、モールドを硬化性膜に押

圧した際にパターン転写性の低下を招きやすい。また、硬化性は、モールド押圧により形成されたパターンを所望の寸法に維持する上で重要な特性である。加えて、光硬化性組成物には、硬化膜からモールドを剥離する際のモールド離型性が良いことも求められる。

[0005] 近年、自動運転用の3DセンサーやAR（拡張現実）ガラスのAR導波路の高機能化のために、ナノインプリントリソグラフィを適用することが検討されている。3DセンサーやARガラスにおいては、デバイスの一部を構成する永久膜材料の高屈折率化が求められている。

[0006] ナノインプリント材料の高屈折率化の一つの手段として、金属酸化物ナノ粒子を添加することが知られている。例えば、特許文献1には、酸化チタン又は酸化ジルコニウム等の金属酸化物ナノ粒子を配合することにより高屈折率化を図った光硬化性樹脂組成物が記載されている。

[0007] また、ナノインプリント材料の高屈折率化の手段として、例えば特許文献2には、ビフェニル骨格を有し、かつ重合性基を有する化合物及び光重合開始剤を用いることにより高屈折率化を図った光硬化性樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2013-191800号公報

特許文献2：特開2013-95833号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ナノインプリント材料のさらなる高屈折率化のために、金属酸化物ナノ粒子の含有量を増加させたり、金属酸化物ナノ粒子の粒径を大きくしたりすることが考えられている。しかしながら、金属酸化物ナノ粒子の過剰添加により光硬化性樹脂組成物の粘度が上昇し、ナノインプリントパターンの充填性が劣化するという問題がある。

また、本発明者らが検討した結果、特許文献2に記載されているようなビフェニル骨格を有し、かつ重合性基を有する化合物を用いた場合、ナノインプリントパターン of 充填性が劣化する傾向があることが分かった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高屈折率で且つ微細パターンの転写性が良好な、光硬化性組成物、及びパターン形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第1の態様は、金属酸化物ナノ粒子(X)と、光重合性硫黄化合物(C)と、を含有する光硬化性組成物である。

[0011] 本発明の第2の態様は、基板上に、前記第1の態様に係る光硬化性組成物を用いて光硬化性膜を形成する工程と、凹凸パターンを有するモールドを、前記光硬化性膜に押圧して、前記光硬化性膜に前記凹凸パターンを転写する工程と、前記モールドを前記光硬化性膜に押圧しつつ、前記凹凸パターンが転写された光硬化性膜を露光して、硬化膜を形成する工程と、前記硬化膜から前記モールドを剥離する工程と、を有する、パターン形成方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高屈折率で且つ微細パターンの転写性が良好な、光硬化性組成物、及びパターン形成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]ナノインプリントパターン形成方法の一実施形態を説明する概略工程図である。

[図2]任意工程の一例を説明する概略工程図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。

「置換基を有していてもよい」と記載する場合、水素原子(-H)を1価の基で置換する場合と、メチレン基(-CH₂-)を2価の基で置換する場合との両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

[0015] (光硬化性組成物)

本発明の第1の態様の光硬化性組成物は、金属酸化物ナノ粒子(X)と、光重合性硫黄化合物(C)と、を含有する。

[0016] <(X)成分>

(X)成分は、金属酸化物ナノ粒子である。

「ナノ粒子」とは、ナノメートルオーダー(1000nm未満)の体積平均一次粒子径を有する粒子を意味する。金属酸化物ナノ粒子とは、ナノメートルオーダーの平均一次粒子径を有する金属酸化物粒子である。

[0017] (X)成分の体積平均一次粒子径は、100nm以下であることが好ましい。(X)成分の体積平均一次粒子径は、0.1~100nmであることが好ましく、1~60nmであることがより好ましく、1~50nmであることがさらに好ましく、1~45nmであることがさらにより好ましく、1~40nmであることが特に好ましい。(X)成分の体積平均一次粒子径は、5~30nm、5~25nm、又は5~30nmであることがさらに好ましい。(X)成分の金属ナノ粒子の体積平均一次粒子径が上記好ましい範囲内であることにより、光硬化性組成物中において金属酸化物ナノ粒子が良好に分散する。また、屈折率が良好となる。前記体積平均一次粒子径は、動的光散乱法により測定した値である。

[0018] (X)成分としては、市販の金属酸化物ナノ粒子を用いることができる。

金属酸化物としては、例えば、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn) 又はマグネシウム (Mg) の酸化物粒子が挙げられる。なかでも、(X) 成分としては、屈折率の観点から、チタニア (TiO₂) ナノ粒子又はジルコニア (ZrO₂) ナノ粒子が好ましい。

[0019] 本実施形態において、(X) 成分としては、市販の金属酸化物ナノ粒子を用いることができる。

市販のチタニアナノ粒子としては、例えば石原産業 (株) 製 TTO シリーズ (TTO-51 (A)、TTO-51 (C) など)、TTO-S、V シリーズ (TTO-S-1、TTO-S-2、TTO-V-3 など)、石原産業 (株) 製チタニアゾル LDB-014-35、テイカ (株) 製 MT シリーズ (MT-01、MT-05、MT-100SA、MT-500SA など)、日記触媒化成 (株) 製 ELECOM V-9108、堺化学工業 (株) 製 STR-100A-LP などが挙げられる。

市販のジルコニアナノ粒子としては、例えば、UEP (第一稀元素化学工業 (株) 製)、PCS (日本電工 (株) 製)、JS-01、JS-03、JS-04 (日本電工 (株) 製)、UEP-100 (第一稀元素化学工業 (株) 製) などが挙げられる。

[0020] 本実施形態の光硬化性組成物中、(X) 成分は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 本実施形態の光硬化性組成物における (X) 成分の含有量は、(X) 成分と後述の (C) 成分との合計 100 質量部に対して、60~99 質量部とすることができる。本実施形態の光硬化性組成物における (X) 成分の含有量は、(X) 成分と後述の (C) 成分との合計 100 質量部に対して、65~95 質量部が好ましく、65~90 質量部がより好ましく、65~80 質量部がさらに好ましく、65~75 質量部が特に好ましい。

(X) 成分の含有量が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、光硬化性組成物を用いた形成した硬化膜の光学特性がより良好となる。一方、(

X) 成分の含有量が、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、光硬化性組成物の、モールドへの充填性が良好になる。

[0022] また、本実施形態の光硬化性組成物が後述する (B) 成分を含有する場合、(X) 成分の含有量は、(X) 成分と後述の (C) 成分と後述の (B) 成分との合計 100 質量部に対して、10~99 質量部とすることができる。本実施形態の光硬化性組成物における (X) 成分の含有量は、(X) 成分と後述の (C) 成分との合計 100 質量部に対して、60~90 質量部が好ましく、60~85 質量部がより好ましく、60~80 質量部がさらに好ましく、60~75 質量部が特に好ましい。

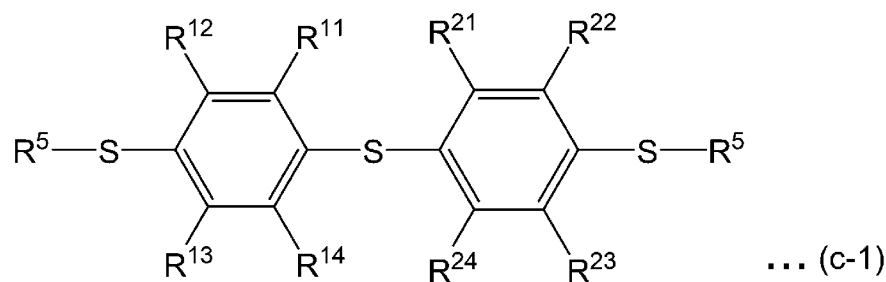
(X) 成分の含有量が、前記の好ましい範囲の下限値以上であると、光硬化性組成物を用いた形成した硬化膜の光学特性がより良好となる。一方、(X) 成分の含有量が、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、光硬化性組成物の、モールドへの充填性が良好になる。

[0023] < (C) 成分 >

(C) 成分は、光重合性硫黄化合物である。「光重合性硫黄化合物」とは、分子中に硫黄原子を含む光重合性モノマーである。すなわち、光重合性硫黄化合物は、硫黄原子を含み、且つ重合性官能基を有するモノマーである。

[0024] (C) 成分としては、例えば、ジアリールスルフィド骨格を有する化合物（以下、「(C1) 成分」ともいう。）が挙げられる。(C1) 成分としては、例えば、下記一般式 (c-1) で表される化合物が挙げられる。

[0025] [化1]



[式中、R¹¹~R¹⁴及びR²¹~R²⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表し、R⁵は、重合性官能基を表す。]

[0026] 前記式 (c-1) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

前記アルキル基は、炭素数 1~10 が好ましく、炭素数 1~6 がより好ましく、炭素数 1~4 がさらに好ましく、炭素数 1~3 が特に好ましい。

前記アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよい。前記アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。

直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。

分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

中でも、前記アルキル基は、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0027] 前記 $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $R^{21} \sim R^{24}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。前記ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

[0028] $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $R^{21} \sim R^{24}$ は、水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

[0029] 前記式 (c-1) 中、 R^5 は、重合性官能基を表す。

重合性官能基としては、前記で挙げたものと同様のものが挙げられる。中でも、重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましく、アクリロイル基、メタクリロイル基がより好ましい。

R^5 は、アクリロイル基、又はメタクリロイル基が好ましい。

[0030] (C) 成分としては、例えば、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビス(4-アクリロイルチオフェニル)スルフィド、が挙げられる。中でも、(C) 成分としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィドが好ましい。

[0031] 本実施形態の光硬化性組成物中、(C) 成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] (C)成分の含有量は、前記(X)成分と(C)成分との合計100質量部に対して、1~40質量部とすることができる。(C)成分の含有量は、前記(X)成分と(C)成分との合計100質量部に対して、1~35質量部が好ましく、5~35質量部がより好ましく、10~35質量部が更に好ましく、20~35質量部が更に好ましく、25~35質量部が特に好ましい。

(C)成分の含有量が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、光硬化性組成物を用いた形成した硬化膜の屈折率がより向上する。一方、一方、(C)成分の含有量が、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、(X)成分の光硬化性組成物中の分散性が良好となる。

[0033] また、本実施形態の光硬化性組成物が後述する(B)成分を含有する場合、(C)成分の含有量は、前記(X)成分と(C)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、1~40質量部が好ましく、3~30質量部がより好ましく、5~25質量部が更に好ましく、5~20質量部が更に好ましく、5~15質量部が特に好ましい。

(C)成分の含有量が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、光硬化性組成物を用いた形成した硬化膜の屈折率がより向上する。一方、一方、(C)成分の含有量が、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、(X)成分の光硬化性組成物中の分散性が良好となる。

[0034] <任意成分>

本実施形態の光硬化性組成物には、(X)成分及び(C)成分に加えて、他の成分を含有してもよい。任意成分としては、例えば、(C)成分以外の重合性官能基を有する光重合性モノマー((B)成分)、光重合開始剤((D)成分)、溶剤((S)成分)、混和性のある添加剤(例えば、劣化防止剤、離型剤、希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、難燃剤、可塑剤、及び界面活性剤、その他硬化膜の特性を改良するための添加剤等)等が挙げられる。

[0035] <(B)成分>

(B)成分は、前記(C)成分以外の重合性官能基を有する光重合性モノ

マーである。

「重合性官能基」とは、化合物同士がラジカル重合等により重合することを可能とする基であり、例えばエチレン性二重結合などの炭素原子間の多重結合を含む基をいう。

本実施形態の光硬化性組成物が（B）成分を含有する場合、架橋性が向上し、耐熱性等の特性が向上しやすい。

[0036] 重合性官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フルオロビニル基、ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基、ジフルオロトリフルオロメチルビニル基、トリフルオロアリル基、パーフルオロアリル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ノニルフルオロブチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、含フッ素ビニルエーテル基、アリルエーテル基、含フッ素アリルエーテル基、スチリル基、ビニルナフチル基、含フッ素スチリル基、含フッ素ビニルナフチル基、ノルボルニル基、含フッ素ノルボルニル基、シリル基等が挙げられる。これらの中でも、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましく、アクリロイル基、メタクリロイル基がより好ましい。

[0037] 1つの重合性官能基を有する光重合性モノマー（単官能モノマー）としては、例えば、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）アクリレート等の脂肪族多環構造を含む（メタ）アクリレート（以下「（B1）成分」という）；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等の脂肪族単環構造を含む（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、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）アクリレート等の鎖状構造を含む（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（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）アクリレート等の芳香族環構造を含む（メタ）アクリレート（以下「(B2)成分」という）；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレング

リコール（メタ）アクリレート；ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3，7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド；片末端メタクリルシロキサンモノマー等が挙げられる。

[0038] 当該単官能モノマーの市販品としては、例えば、アロニックスM101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、TO-1317、M120、M150、M156（以上、東亜合成株式会社製）；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、大阪有機化学工業株式会社製）；ライトアクリレートBO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、HOA(N)、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、IB-XA、エポキシエステルM-600A（以上、共栄社化学株式会社製）；KAYARAD TC110S、R-564、R-128H（以上、日本化薬株式会社製）；NKエステルAMP-10G、AMP-20G（以上、新中村化学工業株式会社製）；FA-511A、FA-512A、FA-513A、FA-BZA（以上、日立化成株式会社製）；PHE、CEA、PHE-2、PHE-4、BR-31、BR-31M、BR-32（以上、第一工業製薬株式会社製）；VP（BASF製）；ACMO、DMAA、DMAPAA（以上、株式会社興人製）；X-22-2404（信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0039] 2つの重合性官能基を有する光重合性モノマー（2官能モノマー）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、エチレンジ

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、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0040] 当該2官能モノマーの市販品としては、例えば、ライトアクリレート3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EAL、BP-4PA（以上、共栄社化学株式会社製）等が挙げられる。

[0041] 3つ以上の重合性官能基を有する光重合性化合物としては、光重合性シロキサン化合物、光重合性シルセスキオキサン化合物、3つ以上の重合性官能基を有する多官能モノマー等が挙げられる。

[0042] 光重合性シロキサン化合物としては、例えば、分子内にアルコキシシリル基と重合性官能基とを有する化合物が挙げられる。

当該光重合性シロキサン化合物の市販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製の製品名「KR-513」、「X-40-9296」、「KR-511」、「X-12-1048」、「X-12-1050」等が挙げられる。

[0043] 光重合性シルセスキオキサン化合物としては、主鎖骨格がSi-O結合からなる、次の化学式： $[(RSiO_{3/2})_n]$ （式中、Rは有機基を表し、nは自然数を表す。）で表される化合物が挙げられる。

Rは、1価の有機基を示し、1価の有機基としては、置換基を有してもよい1価の炭化水素基が挙げられる。この炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~20のアルキル基が挙げられ、炭素数1~12のA

ルキル基が好ましい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、トリル基、スチリル基等の炭素数6～20の芳香族炭化水素基が挙げられる。

1価の炭化水素基が有してもよい置換基としては、(メタ)アクリロイル基、ヒドロキシ基、スルファニル基、カルボキシ基、イソシアナト基、アミノ基、ウレイド基等が挙げられる。また、1価の炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、カルボニル基等に置き換わっていてもよい。

但し、光重合性シルセスキオキサン化合物は、3つ以上の重合性官能基を有する。ここでの重合性官能基としては、ビニル基、アリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基等が挙げられる。

[0044] 化学式： $[(RSiO_{3/2})_n]$ で表される化合物は、カゴ型、ハシゴ型又はランダム型のいずれでもよい。カゴ型のシルセスキオキサン化合物は、完全なカゴ型であってもよいし、カゴの一部が開いているような不完全なカゴ型でもよい。

[0045] 当該光重合性シルセスキオキサン化合物の市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の製品名「MAC-SQ LP-35」、「MAC-SQ TM-100」、「MAC-SQ SI-20」、「MAC-SQ HDM」等が挙げられる。

[0046] 3つ以上の重合性官能基を有する多官能モノマーとしては、例えば、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(15)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(20)トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、プロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(5,5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレー

ト、プロポキシ化（６）トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリスー（２－ヒドロキシエチル）－イソシアヌレートトリアクリレート、トリスー（２－ヒドロキシエチル）－イソシアヌレートトリメタクリレート、 ϵ －カプロラクトン変性トリスー（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、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）アクリレート等の３官能モノマー；ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、エトキシ化（４）ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の４官能モノマー；ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の５官能以上のモノマー等が挙げられる。

[0047] 当該多官能モノマーの市販品としては、例えば、新中村化学工業株式会社製の製品名「A-9300-1CL」、「AD-TMP」、「A-9550」、「A-DPH」、日本化薬株式会社製、製品名「KAYARAD DPHA」、共栄社化学株式会社製、製品名「ライトアクリレートTMP-A」等が挙げられる。

[0048] （B）成分の含有量は、前記（X）成分と（C）成分と（B）成分との合計100質量部に対して、5～80質量部とすることができる。（B）成分の含有量は、前記（X）成分と（B）成分との合計100質量部に対して、5～40質量部が好ましく、10～35質量部がより好ましく、10～30質量部さらに好ましく、10～25質量部が特に好ましい。

（B）成分の含有量が、前記の好ましい範囲の下限值以上であると、光硬化性組成物を用いた形成した樹脂硬化膜の硬化性や流動性が良好になる。一方、（B）成分の含有量が、前記の好ましい範囲の上限值以下であると、（X）成分の光硬化性組成物中の分散性が良好となる。

[0049] <（D）成分>

(D) 成分は光重合開始剤である。

(D) 成分には、露光により前記 (B) 成分の重合を開始させ、又は重合を促進させる化合物が用いられる。(D) 成分としては、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0050] (D) 成分としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、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、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、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾル-3-イル]-1-(α -アセチルオキシム)、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、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、 α -ベンゾイル安息香酸メチル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン

、 2, 3-ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、*p*, *p*'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾイル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、*p*-ジメチルアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、*p*-*t e r t*-ブチルアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-*t e r t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、*p*-*t e r t*-ブチルジクロロアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、*p*-メトキシトリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]

] -4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブromo-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブromo-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブromo-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブromo-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン；メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；イソブチリルパーオキサイド、ビス(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；p-メンタンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのジアルキルパーオキサイド類；1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類；t-ブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルパーオキシネオデカノエートなどのパーオキシエステル類；ジn-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物類等が挙げられる。

[0051] 上記のなかでも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、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、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、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンが好ましい。

[0052] (D) 成分には、市販品を入手して用いることができる。

(D) 成分の市販品としては、BASF社製の製品名「IRGACURE 907」、BASF社製の製品名「IRGACURE 369」、BASF社製、製品名「IRGACURE 819」、IGM Resins B.V.社製、製品名「Omni rad 184」、「Omni rad 651」、「Omni rad 819」、「Omni rad 184」等が挙げられる。

[0053] (D) 成分は、分子量が小さい方が好ましい。(D) 成分の分子量が小さいと、ヘイズがより低減される傾向がある。(D) 成分の分子量は、例えば、500以下が好ましく、400以下がより好ましく、350以下がさらに好ましく、300以下が特に好ましい。(D) 成分の分子量の下限値は、特に限定されないが、100以上、150以上、又は200以上が挙げられる。(D) 成分に分子量は、例えば、100~500とすることができ、150~500が好ましく、150~400がより好ましく、150~350がさらに好ましく、150~300が特に好ましい。

[0054] 本実施形態の光硬化性組成物中、(D) 成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 本実施形態の光硬化性組成物において、(D) 成分の含有量は、前記(X)成分と前記(C)成分と前記(B)成分との合計100質量部に対して、1~20質量部であることが好ましく、2~15質量部がより好ましく、5~15質量部がさらに好ましい。上記の範囲内とすることで、(D) 成分の含有量が、前記の好ましい範囲内であると、光硬化性がより向上する。

[0056] <<溶剤：(S)成分>>

本実施形態の光硬化性組成物は、溶剤((S)成分)を含有していてもよい。(S)成分は、上記(X)成分、(C)成分、及び所望の任意成分を溶解又は分散させ、混合するために用いられる。

[0057] (S) 成分としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、*s*-ペンチルアルコール、*t*-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2-エチルブタノール、ネオペンチルアルコール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-プロパノール、*n*-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、5-メチル-1-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等の鎖状構造のアルコール類；シクロペンタンメタノール、1-シクロペンチルエタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール、シクロヘキサンエタノール、1, 2, 3, 6-テトラヒドロベンジルアルコール、*exo*-ノルボルネオール、2-メチルシクロヘキサノール、シクロヘプタノール、3, 5-ジメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ターピオネール等の環状構造を有するアルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体 [これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) が好ましい] などが挙げられる。

[0058] 本実施形態の光硬化性組成物中、(S) 成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記のなかでも、(S)成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0059] (S)成分の使用量は、特に限定されず、光硬化性組成物の塗布膜厚に応じて適宜設定すればよい。例えば、前記(X)成分と前記(B)成分との合計100質量部に対して、100~500質量部程度となるように用いることができる。

[0060] <<界面活性剤：(E)成分>>

本実施形態の光硬化性組成物は、塗布性等を調整するため、界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては、例えば、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が挙げられる。シリコン系界面活性剤には、例えばBYK-077、BYK-085、BYK-300、BYK-301、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-335、BYK-341、BYK-344、BYK-345、BYK-346、BYK-348、BYK-354、BYK-355、BYK-356、BYK-358、BYK-361、BYK-370、BYK-371、BYK-375、BYK-380、BYK-390(以上、BYK Chemie社製)等を用いることができる。フッ素系界面活性剤としては、例えばF-114、F-177、F-410、F-411、F-450、F-493、F-494、F-443、F-444、F-445、F-446、F-470、F-471、F-472SF、F-474、F-475、F-477、F-478、F-479、F-480SF、F-482、F-483、F-484、F-486、F-487、F-172D、MCF-350SF、TF-1025SF、TF-1117SF、TF-1026SF、TF-1128、TF-1127、TF-1129、TF-1126、TF-1130、TF-1116SF、TF-1131、

TF-1132、TF-1027SF、TF-1441、TF-1442（以上、DIC株式会社製）；ポリフォックスシリーズのPF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520（以上、オムノバ社製）等を用いることができる。

[0061] 本実施形態の光硬化性組成物中、界面活性剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本実施形態の光硬化性組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、前記（X）成分と前記（B）成分との合計100質量部に対して、0.01～3質量部であることが好ましく、0.02～1質量部がより好ましく、0.03～0.5質量部がさらに好ましい。

界面活性剤の含有量が、前記の好ましい範囲内であると、光硬化性組成物の塗布性が良好となる。

[0062] 本実施形態の光硬化性組成物により形成される硬化膜は、通常、波長530nmにおける屈折率が1.86以上である。本実施形態の光硬化性組成物は、良好なパターン転写性を維持しつつ、前記のような高い屈折率の硬化膜を形成できるため、3DセンサーやAR（拡張現実）ガラスのAR導波路等の高屈折率化が要求される用途にも好適に用いることができる。硬化膜の屈折率は、分光エリプソメーターにより測定することができる。

[0063] 以上説明した本実施形態の光硬化性組成物は、（X）成分及び（C）成分を含有する。（C）成分は硫黄を含む。（C）成分中の炭素-硫黄結合（C-S結合）は、分極しているため、（X）成分のバインダーとして機能し、光硬化性組成物中の（X）成分の分散性が良好となっていると推測される。

このため、本実施形態の光硬化性組成物によれば、光硬化性組成物を用いて形成した樹脂硬化膜の光学特性（高屈折率、ヘイズ等）が優れ、かつ、良好なパターン転写性が得られると推測される。

[0064] かかる光硬化性組成物は、インプリント技術で基板上に微細パターンを形成する材料として有用であり、光インプリントリソグラフィ用として特に好

適なものである。特に、自動運転用の3DセンサーやAR（拡張現実）ガラスのAR導波路等の高屈折率化が要求される用途において有利な効果を奏する。

また、本実施形態の光硬化性組成物は、例えば反射防止膜の材料としても有用である。

[0065] (パターン形成方法)

本発明の第2の態様のパターン形成方法は、基板上に、上述した第1の態様の光硬化性組成物を用いて光硬化性膜を形成する工程（以下「工程（i）」という）と、凹凸パターンを有するモールドを、前記光硬化性膜に押圧して、前記光硬化性膜に前記凹凸パターンを転写する工程（以下「工程（ii）」という）と、前記モールドを前記光硬化性膜に押圧しつつ、前記凹凸パターンが転写された光硬化性膜を露光して、硬化膜を形成する工程（以下「工程（iii）」という）と、前記硬化膜から前記モールドを剥離する工程（以下「工程（iv）」という）と、を有する。

[0066] 図1は、パターン形成方法の一実施形態を説明する概略工程図である。

[0067] [工程（i）]

工程（i）では、基板上に、上述した第1の態様の光硬化性組成物を用いて光硬化性膜を形成する。

図1（A）に示すように、基板1に、上述した第1の態様の光硬化性組成物を塗布し、光硬化性膜2を形成する。尚、図1（A）においては、光硬化性膜2の上空にモールド3が配置されている。

[0068] 基板1は、種々の用途によって選択可能であり、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等が挙げられる。より具体的には、シリコン、窒化シリコン、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が挙げられる。

また、基板1の形状は、特に限定されるものではなく、板状でもよいし、ロール状でもよい。また、基板1としては、モールドとの組み合わせ等に応

じて、光透過性、又は非光透過性のものを選択することができる。

[0069] 基板 1 に光硬化性組成物を塗布する方法としては、スピコート法、スプレー法、インクジェット法、ロールコート法、回転塗布法等が挙げられる。光硬化性膜 2 は、その後に行われてもよい基板 1 のエッチング工程でマスクとして機能するため、基板 1 に塗布されたときの膜厚が均一であることが好ましい。この点から、基板 1 に光硬化性組成物を塗布する際には、スピコート法が好適である。

光硬化性膜 2 の膜厚は、用途によって適宜選択すればよく、例えば、0.05～30 μm 程度とすればよい。

[0070] [工程 (i i)]

工程 (i i) では、凹凸パターンを有するモールドを、前記光硬化性膜に押圧して、前記光硬化性膜に前記凹凸パターンを転写する。

図 1 (B) に示すように、光硬化性膜 2 が形成された基板 1 に、表面に微細な凹凸パターンを有するモールド 3 を、光硬化性膜 2 に対向して押し当てる。これにより、光硬化性膜 2 を、モールド 3 の凹凸構造に合わせて変形させる。

[0071] モールド 3 の押圧時の光硬化性膜 2 に対する圧力は、10 MPa 以下が好ましく、5 MPa 以下がより好ましく、1 MPa 以下が特に好ましい。

モールド 3 を光硬化性膜 2 に押圧することにより、モールド 3 の凸部に位置する光硬化性組成物がモールド 3 の凹部の側に容易に押しつけられ、モールド 3 の凹凸構造が光硬化性膜 2 に転写される。

[0072] モールド 3 が有する凹凸パターンは、例えば、フォトリソグラフィや電子線描画法等によって、所望する加工精度に応じて形成できる。

モールド 3 は、光透過性モールドが好ましい。光透過性モールドの材料は、特に限定されないが、所定の強度、耐久性を有するものであればよい。具体的には、ガラス、石英、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート樹脂などの光透明性樹脂膜、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサンなどの柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が例示される。

[0073] [工程 (i i i)]

工程 (i i i) では、前記モールドを前記光硬化性膜に押圧しつつ、前記凹凸パターンが転写された光硬化性膜を露光して、樹脂硬化膜を形成する。

図 1 (C) に示すように、モールド 3 を光硬化性膜 2 に押圧した状態で、凹凸パターンが転写された光硬化性膜 2 に露光を行う。具体的には、紫外線 (U V) などの電磁波が光硬化性膜 2 に照射される。露光により、モールド 3 が押圧された状態で光硬化性膜 2 が硬化し、モールド 3 の凹凸パターンが転写された硬化膜 (硬化パターン) が形成される。なお、図 1 (C) におけるモールド 3 は、電磁波に対して透過性を有する。

[0074] 光硬化性膜 2 を硬化させるために用いられる光は、特に限定されず、例えば、高エネルギー電離放射線、近紫外線、遠紫外線、可視光線、赤外線等の領域の波長の光又は放射線が挙げられる。放射線には、例えばマイクロ波、E U V、L E D、半導体レーザー光、または 2 4 8 n m の K r F エキシマレーザー光もしくは 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザーなどの半導体の微細加工で用いられているレーザー光も好適に用いることができる。これらの光は、モノクロ光を用いてもよいし、複数の波長の異なる光 (ミックス光) でもよい。

[0075] [工程 (i v)]

工程 (i v) では、前記硬化膜から前記モールドを剥離する。

図 1 (D) に示すように、硬化膜からモールド 3 を剥離する。これにより、凹凸パターンが転写された硬化膜からなるパターン 2 ' (硬化パターン) が基板 1 上にパターンニングされる。

[0076] 以上説明した本実施形態のパターン形成方法においては、上述した (X) 成分、(T) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有する光硬化性組成物を用いる。かかる光硬化性組成物を用いるため、高屈折率を有し、且つ耐光性に優れたパターンを形成することができる。

[0077] 本実施形態においては、モールド 3 の光硬化性膜 2 と接する面 3 1 に、離型剤を塗布してもよい (図 1 (A)) 。これにより、モールドと硬化膜との

離型性を高められる。

ここでの離型剤としては、例えば、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。これらの中でも、フッ素系離型剤が好ましい。例えば、ダイキン工業株式会社製のオプツールDSX等の市販の塗布型離型剤を好適に用いることができる。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もよい。

[0078] また、本実施形態においては、基板1と光硬化性膜2との間に有機物層を設けてもよい。これにより、光硬化性膜2及び有機物層をマスクとして基板1をエッチングすることで、基板1上に所望のパターンを簡便かつ確実に形成することができる。有機物層の膜厚は、基板1が加工（エッチング）される深さに応じて適宜調整すればよく、例えば0.02～2.0 μm が好ましい。有機物層の材料は、光硬化性組成物に比べて酸素系ガスに対するエッチング耐性が低く、かつ、基板1よりもハロゲン系ガスに対するエッチング耐性が高いものが好ましい。有機物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えばスパッタ法やスピコート法が挙げられる。

[0079] 第2の態様のパターン形成方法は、工程(i)～(iv)に加えて、さらに、その他の工程（任意工程）を有してもよい。

任意工程としては、エッチング工程（工程(v)）、エッチング処理後の硬化膜（硬化パターン）除去工程（工程(vi)）等が挙げられる。

[0080] [工程(v)]

工程(v)では、例えば、上述の工程(i)～(iv)で得られたパターン2'をマスクとして基板1をエッチングする。

図2(E)に示すように、パターン2'が形成された基板1に対して、プラズマおよび反応性イオンの少なくとも一方を照射すること（矢印で図示）により、パターン2'側に露出した基板1部分を、所定深さまでエッチングにより除去する。

工程(v)で使用されるプラズマまたは反応性イオンのガスは、ドライエ

ッティング分野で通常用いられているガスであれば、特に限定されるものではない。

[0081] [工程 (v i)]

工程 (v i) では、工程 (v) におけるエッチング処理後に残存する硬化膜を除去する。

図 2 (F) に示すように、基板 1 のエッチング処理後、基板 1 上に残存する硬化膜 (パターン 2') を除去する工程である。

基板 1 上に残存する硬化膜 (パターン 2') を除去する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、硬化膜が溶解する溶液を用いて基板 1 を洗浄する処理等が挙げられる。

実施例

[0082] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0083] <光硬化性組成物の調製>

表 1 ~ 2 に示す各成分を配合して、各例の光硬化性組成物をそれぞれ調製した。

[0084]

[表1]

	金属酸化物 ナノ粒子	光重合性 モノマー	光重合性 硫黄化合物	光重合 開始剤	界面活性剤	溶剤
	(X)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分
実施例1	(X)-1 [70]	-	(C)-1 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-1 [245]
実施例2	(X)-1 [70]	(B)-1 [15]	(C)-1 [15]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-1 [245]
実施例3	(X)-2 [60]	-	(C)-1 [40]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例4	(X)-2 [65]	-	(C)-1 [35]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例5	(X)-2 [70]	-	(C)-1 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例6	(X)-2 [65]	(B)-2 [11.7]	(C)-1 [23.3]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例7	(X)-2 [70]	(B)-2 [29]	(C)-1 [1]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例8	(X)-2 [70]	(B)-2 [27]	(C)-1 [3]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例9	(X)-2 [70]	(B)-2 [25]	(C)-1 [5]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例10	(X)-2 [70]	(B)-2 [25]	(C)-1 [10]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例11	(X)-2 [65]	(B)-2 [25]	(C)-1 [10]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例12	(X)-2 [65]	(B)-2 [23.3]	(C)-1 [11.7]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
実施例13	(X)-3 [70]	-	(C)-1 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]

[0085]

[表2]

	金属酸化物 ナノ粒子	光重合性 モノマー	光重合性 芳香族化合物	光重合 開始剤	界面活性剤	溶剤
	(X)成分	(B)成分	(Z)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分
比較例1	(X)-1 [70]	(B)-1 [30]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-1 [245]
比較例2	(X)-1 [80]	(B)-1 [20]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-1 [245]
比較例3	(X)-2 [65]	(B)-1 [35]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例4	(X)-2 [70]	(B)-1 [30]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例5	(X)-2 [70]	(B)-2 [30]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例6	(X)-2 [75]	(B)-1 [25]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例7	(X)-2 [75]	-	(Z)-1 [25]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例8	(X)-2 [75]	-	(Z)-2 [25]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例9	(X)-2 [70]	-	(Z)-1 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例10	(X)-2 [70]	-	(Z)-2 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例11	(X)-2 [70]	(B)-1 [15]	(Z)-1 [15]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例12	(X)-2 [70]	(B)-1 [15]	(Z)-2 [15]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例13	(X)-3 [70]	-	(Z)-1 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例14	(X)-3 [70]	-	(Z)-2 [30]	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]
比較例15	(X)-3 [75]	(B)-1 [25]	-	(D)-1 [5]	(E)-1 [0.25]	(S)-2 [245]

[0086] 表1～2中、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。[]内の数値は配合量（質量部）である。

[0087] ・（X）成分（金属酸化物ナノ粒子）

（X）-1：チタニア粒子、テイカ株式会社製、製品名「NS405」。体積平均一次粒子径15nm。

（X）-2：チタニア粒子、石原産業株式会社製、製品名「LDB-014-35」。体積平均一次粒子径15nm。

（X）-3：ジルコニア粒子、第一稀元素化学工業株式会社製、製品名「UEP-100」。体積平均一次粒子径15nm。

[0088] ・（B）成分（光重合性モノマー）

（B）-1：多官能アクリレート、日本化薬株式会社製、製品名「KAYA

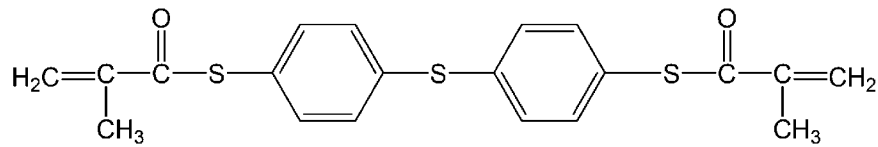
RAD DPHA」。

(B) - 2 : トリメチロルプロパントリアクリレート、共栄社化学株式会社製、製品名「ライトアクリレートTMP-A」。

[0089] ・ (C) 成分 (光重合性硫黄化合物)

(C) - 1 : ビス (4-メタクリロイルチオフェニル) スルフィド、東京化成工業株式会社製。

[0090] [化2]



(C)-1

[0091] ・ (Z) 成分 (光重合性芳香族化合物)

(Z) - 1 : ビスフェノールA型エポキシアクリレート、新中村化学工業株式会社製、製品名「NKオリゴEA-1010NT2」。

[0092] (Z) - 2 : p-フェニルベンジルアクリレート、新中村化学工業株式会社製、製品名「NKエステルA-BPML」。

[0093] ・ (D) 成分 (光重合開始剤)

(D) - 1 : 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、IGM Resins B. V. 社製、製品名「OmniRad 651」。分子量 256.3。

[0094] ・ (E) 成分

(E) - 1 : フッ素系界面活性剤、OMNOVA社製、製品名「PolyFlox PF656」。

[0095] ・ (S) 成分 (溶剤)

(S) - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)。

(S) - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)。

[0096] <評価>

各例の光硬化性組成物について、以下に示す各方法により、インプリント転写性、屈折率及びヘイズを評価した。これらの結果を表3～4に示す。

[0097] [インプリント転写性]

光硬化性組成物をシリコン基板上に膜厚600nmになるように調整してスピコート塗布した。次いで、プレベークを100℃で1分間行い、東芝機械社製インプリント装置ST-200を用いて、転写圧力0.5MPa、転写時間30秒、露光量1J/cm²（真空200Pa雰囲気下）で転写試験を行い、微細パターンの転写性、及び、充填性を下記基準に従って評価した。モールドは綜研化学社製標準フィルムモールドLSP70-140（70nm Line & Space）を使用した。

良好：95%以上（SEMで確認した場合、モールドに100%充填できていて、パターンが転写できているもの）

不良：95%未満

[0098] [屈折率]

光硬化性組成物をシリコン基板上に膜厚600nmになるように調整してスピコート塗布した。次いで、プレベークを100℃で1分間行い、東芝機械社製インプリント装置ST-200を用いて、露光量1J/cm²（真空200Pa雰囲気下）で光硬化処理を行い、硬化膜を得た。得られた硬化膜について、J. A. Woollam社製分光エリプソメーターM2000を用いて、波長530nmにおける屈折率を測定した。

[0099]

[表3]

	インプリント 転写性	屈折率 (波長530nm)
実施例1	良好	1.90
実施例2	良好	1.86
実施例3	良好	1.89
実施例4	良好	1.91
実施例5	良好	1.94
実施例6	良好	1.88
実施例7	良好	1.86
実施例8	良好	1.87
実施例9	良好	1.87
実施例10	良好	1.90
実施例11	良好	1.86
実施例12	良好	1.87
実施例13	良好	1.87

[0100] [表4]

	インプリント 転写性	屈折率 (波長530nm)
比較例1	良好	1.76
比較例2	不良	1.81
比較例3	良好	1.81
比較例4	良好	1.84
比較例5	良好	1.85
比較例6	不良	1.89
比較例7	不良	1.91
比較例8	不良	1.9
比較例9	不良	1.86
比較例10	不良	1.86
比較例11	良好	1.85
比較例12	良好	1.85
比較例13	不良	1.84
比較例14	不良	1.83
比較例15	不良	1.79

[0101] 表3～4の結果から、本願発明を適用した実施例1～13の光硬化性組成物は、インプリント性が良好で、かつ、屈折率が1.86以上であり、高い屈折率を有していた。一方、比較例1、3～5、11及び12の光硬化性組成物は、インプリント性は良好であったが、屈折率が1.85以下であった。また、比較例2、6～10及び13～15の光硬化性組成物は、屈折率が1.86以上であったが、インプリント性が不良であった。

これらの結果から、実施例の光硬化性組成物は、インプリント性が良好で

、かつ、高い屈折率の樹脂硬化膜が得られることが確認された。

[0102] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

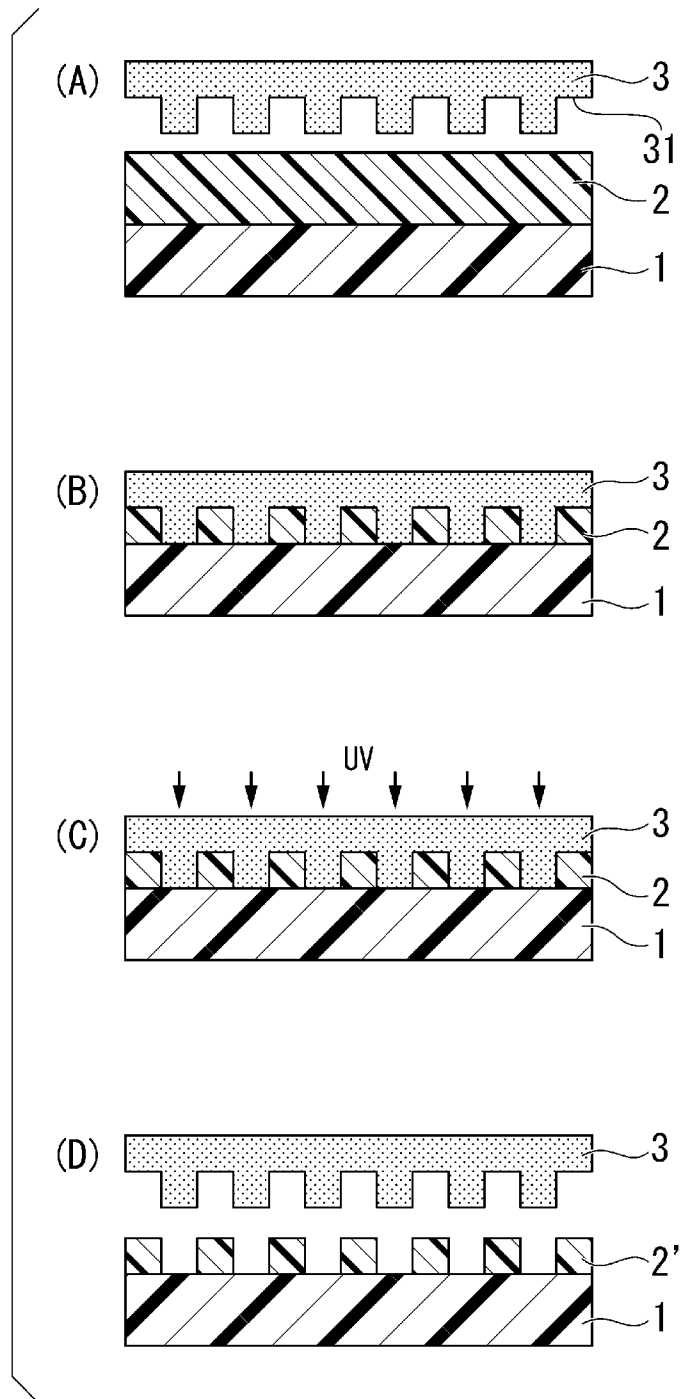
符号の説明

[0103] 1 基板、 2 光硬化性膜、 3 モールド

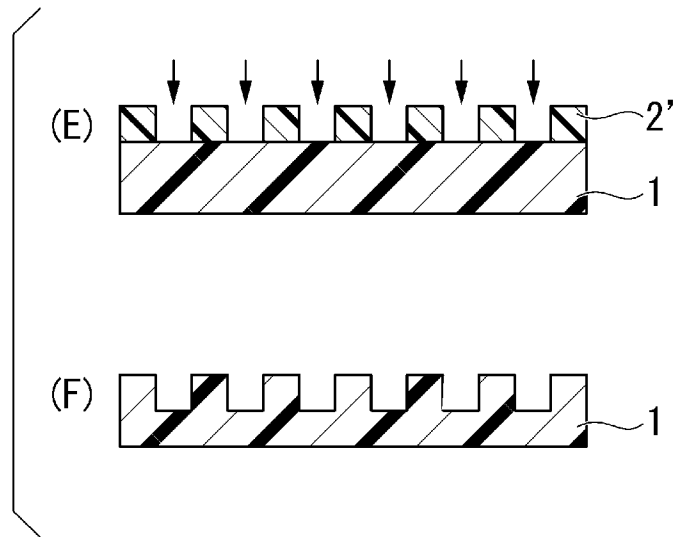
請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物ナノ粒子（X）と、
光重合性硫黄化合物（C）と、
を含有する光硬化性組成物。
- [請求項2] 前記光重合性硫黄化合物（C）成分が、ジアリールスルフィド骨格を有する化合物（C1）を含有する、請求項1に記載の光硬化性組成物。
- [請求項3] 前記金属酸化物ナノ粒子（X）の体積平均一次粒子径が100nm以下である、請求項1又は2に記載の光硬化性組成物。
- [請求項4] 前記金属酸化物ナノ粒子（X）及び前記光重合性硫黄化合物（C）の合計含有量100質量部に対し、前記光重合性硫黄化合物（C）の含有量が1～40質量部である、請求項1～3のいずれか一項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項5] 前記光硬化性組成物を用いて形成した樹脂硬化膜の、波長530nmにおける屈折率が1.86以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項6] 光インプリントリソグラフィ用である、請求項1～5のいずれか一項に記載の光硬化性組成物。
- [請求項7] 基板上に、請求項1～6のいずれか一項に記載の光硬化性組成物を用いて光硬化性膜を形成する工程と、
凹凸パターンを有するモールドを、前記光硬化性膜に押圧して、前記光硬化性膜に前記凹凸パターンを転写する工程と、
前記モールドを前記光硬化性膜に押圧しつつ、前記凹凸パターンが転写された光硬化性膜を露光して、硬化膜を形成する工程と、
前記硬化膜から前記モールドを剥離する工程と、
を有する、パターン形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/46</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i; <i>B29C 59/02</i> (2006.01)i FI: C08F2/46; B29C59/02 Z; C08F2/44 A; H01L21/30 502D		
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) C08F2/44; C08F2/46; H01L21/027; B29C59/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	JP 2008-105414 A (FUJIFILM CORP.) 08 May 2008 (2008-05-08) claims, paragraphs [0122], [0123]	1, 3-7
Y		1-7
X	JP 2020-132760 A (O-WELL CORP.) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, paragraphs [0019], [0034], examples	1, 3-7
A		2
X	JP 2021-31669 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 01 March 2021 (2021-03-01) claims, paragraphs [0038], [0062], examples	1-7
X	JP 2004-176006 A (SUMITOMO SEIKA CHEM. CO., LTD.) 24 June 2004 (2004-06-24) claims, paragraphs [0032], [0033], examples	1-5
A		6-7
X	JP 2009-102550 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 14 May 2009 (2009-05-14) claims, paragraph [0053], examples	1-5
A		6-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 25 March 2022		Date of mailing of the international search report 19 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009681

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-318313 A (TORAY IND., INC.) 07 November 2003 (2003-11-07) claims, paragraph [0045], examples	1-5
A		6-7
Y	JP 2012-216655 A (JSR CORP.) 08 November 2012 (2012-11-08) claims, paragraph [0133]	1-7
A	JP 2011-187824 A (FUJIFILM CORP.) 22 September 2011 (2011-09-22) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/009681

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2008-105414	A	08 May 2008	CN	101154042	A	
				KR	10-2008-0028786	A	
				TW	200833498	A	
JP	2020-132760	A	31 August 2020	(Family: none)			
JP	2021-31669	A	01 March 2021	WO	2021/039783	A1	
JP	2004-176006	A	24 June 2004	(Family: none)			
JP	2009-102550	A	14 May 2009	(Family: none)			
JP	2003-318313	A	07 November 2003	(Family: none)			
JP	2012-216655	A	08 November 2012	(Family: none)			
JP	2011-187824	A	22 September 2011	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/46(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; B29C 59/02(2006.01)i FI: C08F2/46; B29C59/02 Z; C08F2/44 A; H01L21/30 502D		
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）） C08F2/44; C08F2/46; H01L21/027; B29C59/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
X	JP 2008-105414 A（富士フイルム株式会社）08.05.2008（2008-05-08） 特許請求の範囲，[0122]-[0123]	1, 3-7
Y		1-7
X	JP 2020-132760 A（オーウェル株式会社）31.08.2020（2020-08-31） 特許請求の範囲，[0019]，[0034]，実施例	1, 3-7
A		2
X	JP 2021-31669 A（東京応化工業株式会社）01.03.2021（2021-03-01） 特許請求の範囲，[0038]，[0062]，実施例	1-7
X	JP 2004-176006 A（住友精化株式会社）24.06.2004（2004-06-24） 特許請求の範囲，[0032]-[0033]，実施例	1-5
A		6-7
X	JP 2009-102550 A（三菱化学株式会社）14.05.2009（2009-05-14） 特許請求の範囲，[0053]，実施例	1-5
A		6-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 25.03.2022	国際調査報告の発送日 19.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2003-318313 A (東レ株式会社) 07.11.2003 (2003 - 11 - 07)	1-5
A	特許請求の範囲, [0045], 実施例	6-7
Y	JP 2012-216655 A (J S R株式会社) 08.11.2012 (2012 - 11 - 08)	1-7
	特許請求の範囲, [0133]	
A	JP 2011-187824 A (富士フイルム株式会社) 22.09.2011 (2011 - 09 - 22)	1-7
	全文	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/009681

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2008-105414	A	08.05.2008	CN	101154042	A	
				KR	10-2008-0028786	A	
				TW	200833498	A	
JP	2020-132760	A	31.08.2020	(ファミリーなし)			
JP	2021-31669	A	01.03.2021	WO	2021/039783	A1	
JP	2004-176006	A	24.06.2004	(ファミリーなし)			
JP	2009-102550	A	14.05.2009	(ファミリーなし)			
JP	2003-318313	A	07.11.2003	(ファミリーなし)			
JP	2012-216655	A	08.11.2012	(ファミリーなし)			
JP	2011-187824	A	22.09.2011	(ファミリーなし)			