(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-77110
(P2014-77110A)
(43)公開日　平成26年5月1日(2014.5.1)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 2/48	***(2006.01)***	C08F 2/48		4J011
C08F 2/44	***(2006.01)***	C08F 2/44	B	4J026
C08F 283/06	***(2006.01)***	C08F 283/06		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 30 頁）

(21)出願番号　特願2013-28701(P2013-28701)
(22)出願日　平成25年2月18日(2013.2.18)
(31)優先権主張番号　特願2012-205551(P2012-205551)
(32)優先日　平成24年9月19日(2012.9.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

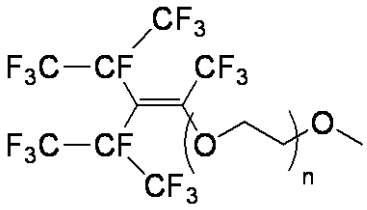
(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100096828
弁理士　渡辺　敬介
(74)代理人　100110870
弁理士　山口　芳広
(72)発明者　伊藤　俊樹
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　三原　知恵子
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

最終頁に続く

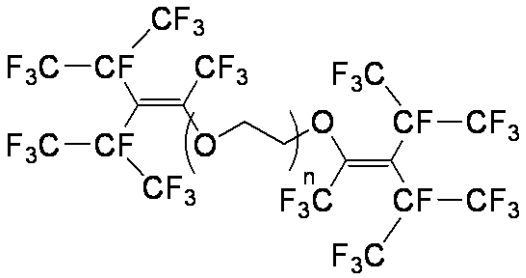
(54)【発明の名称】光硬化性組成物及びこれを用いた膜の製造方法

(57)【要約】
【課題】充填性が高く光インプリント方法を利用して膜を作製する際に離型力を小さくすることができる光硬化組成物及びこの光硬化組成物を用いた膜の製造方法を提供する。
【解決手段】下記成分（Ａ）乃至成分（Ｃ）を有することを特徴とする、光硬化性組成物及びこの光硬化性組成物を用いた膜の製造方法。
（Ａ）重合性化合物
（Ｂ）光重合開始剤
（Ｃ）下記一般式（１）に示される界面活性剤
Rf_1-Rc-X　（１）
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記成分（Ａ）乃至成分（Ｃ）を有することを特徴とする、光硬化性組成物。
（Ａ）重合性化合物
（Ｂ）光重合開始剤
（Ｃ）下記一般式（１）に示される界面活性剤
Rf_1-Rc-X （１）
（一般式（１）において、Rf_1は、フッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基であり、Ｒｃは、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド又はアルキレン基であり、Ｘは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基又はフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である。尚、Ｘがアルコキシ基又はフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である場合、Rf_1及びＸは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよい。）
【請求項２】
前記界面活性剤が、下記一般式（２）又は（３）に示される化合物であることを特徴とする、請求項１記載の光硬化性組成物。
【化１】



(2)



(3)

（一般式（２）及び（３）において、ｎは、１以上の整数である。）
【請求項３】
前記重合開始剤（Ｂ）が、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノンであることを特徴とする請求項１又は２に記載の光硬化性組成物。
【請求項４】
請求項１乃至３のいずれか一項に記載の光硬化性組成物から製造される膜であって、
表面の水接触角が７４°以下であることを特徴とする、膜。
【請求項５】
基板上に、請求項１乃至３に記載の光硬化性組成物を配置する配置工程と、
前記光硬化性組成物とモールドとを接触させる型接触工程と、
前記光硬化性組成物に光を照射する光照射工程と、
前記光照射工程の後、前記光硬化性組成物と前記モールドとを引き離す離型工程と、
を有し、
前記基板上に、所定のパターン形状を有する膜を得ることを特徴とする、膜の製造方法。
【請求項６】
前記光硬化性組成物と接する前記モールドの表面が石英であることを特徴とする、請求

項５に記載の膜の製造方法。
【請求項７】
前記光照射工程が、前記モールドを介して前記光硬化性組成物に光を照射する工程であり、
前記モールドが、表面に凹凸を有することを特徴とする、請求項５又は６に記載の膜の製造方法。
【請求項８】
請求項５乃至７のいずれか一項に記載の膜の製造方法により得られた膜のパターン形状に基づいてエッチング又はイオン注入を行い、前記パターン形状に基づいて前記基板に回路構造を形成することを特徴とする、回路付基板の製造方法。
【請求項９】
基板と、前記基板の上に配置される膜と、を有し、
前記膜が、請求項５乃至７のいずれか一項に記載の膜の製造方法によって製造される膜であることを特徴とする、光学部材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光硬化性組成物及びこれを用いた膜の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
光ナノインプリント法は、被加工基材等の基板上に、所定のパターン形状を有するレジスト膜を作製する方法の１つであり、例えば、下記（ａ）乃至（ｄ）の製造プロセスを有している。
（ａ）レジスト（光硬化性組成物）を配置する配置工程
（ｂ）光硬化性組成物と表面に微細凹凸パターンが形成された型（モールド）とを接触させる型接触工程
（ｃ）光硬化性組成物に光を照射する光照射工程
（ｄ）光照射工程の後、光硬化性組成物とモールドとを引き離す離型工程
【０００３】
尚、上記（ａ）乃至（ｄ）の製造プロセスを経て作製されるレジスト膜が有するパターン形状は、モールドの凹凸を基板上に配置されているレジスト膜に転写することによって形成される。
【０００４】
ところで光ナノインプリント方法を利用する際には、離型工程（工程（ｄ））においてモールドをレジスト硬化物から引き離す（離型する）ために要する力、即ち、離型力を低減させることが重要な課題となっている。離型力が大きいと、パターンに欠陥が生じたり、基板がステージから浮き上がって位置合わせ精度が低下したりする等の課題が発生するためである。
【０００５】
また離型工程の前に行われる型接触工程（工程（ｂ））においては、モールドと基板との隙間及びモールド表面に形成された凹凸パターンへ光硬化性組成物が充填される。ただしこの型接触工程においては、光硬化性組成物を充填させるのに長い時間を要したり、光硬化組成物が所定の空間に完全に充填しないことで生じる欠陥が生じたりするといった、光硬化性組成物の充填性に関する課題が発生している。
【０００６】
一方で、光ナノインプリント法で用いられる光硬化性組成物としては、例えば、特許文献１に開示されている少なくとも１種の重合性化合物と、重合開始剤と、フッ素系界面活性剤と、からなる組成物がある。また特許文献１には、フッ素系界面活性剤として、パーフロロアルキル鎖に炭化水素鎖が結合した化合物や、パーフロロアルキル鎖にエトキシ鎖やメトキシ鎖、シロキサンが結合した構造を有する化合物が用いられることも開示されて

いる。
【０００７】
他方で、特許文献２には、フッ素系界面活性剤として、パーフロロポリエーテル構造を有する化合物が用いられることが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２００７－０８４６２５号公報
【特許文献２】特開２００６－８０４４７号公報
【特許文献３】国際公開第２００６／１１４９５８号
【非特許文献】
【０００９】
【非特許文献１】Ｍｉｃｒｏｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ，Ｖｏｌ．８２，Ｐ．６０～７０，２００５年
【非特許文献２】Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｖｏｌ．５８，２３６，１９５４年
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
上述したように、従来から光ナノインプリント法において、光硬化性組成物にフッ素系界面活性剤を添加してモールドとの離型力を低減させる技術は以前から知られている。しかし、フッ素系界面活性剤を添加したのみでは、依然としてモールドとの離型力が大きかった。
【００１１】
また非特許文献１に開示されているように、表面張力が高いほど、あるいはモールド及び基板への接触角が小さいほど光硬化性組成物の充填性が高くなる傾向にある。しかしながら、光硬化性組成物にフッ素系界面活性剤を添加すると表面張力が低くなったりモールドへの接触角が大きくなったりする傾向があった。
【００１２】
本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、充填性が高く光インプリント方法を利用して膜を作製する際に離型力を小さくすることができる光硬化組成物及びこの光硬化組成物を用いた膜の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明の光硬化性組成物は、下記成分（Ａ）乃至成分（Ｃ）を有することを特徴とする。
（Ａ）重合性化合物
（Ｂ）光重合開始剤
（Ｃ）下記一般式（１）に示される界面活性剤
Rf_1-Rc-X （１）
（一般式（１）において、Rf_1は、フッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基であり、Ｒｃは、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド又はアルキレン基であり、Ｘは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基又はフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である。尚、Ｘがアルコキシ基又はフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である場合、Rf_1及びＸは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよい。）
【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、充填性が高く光インプリント方法を利用して膜を作製する際に離型力

を小さくすることができる光硬化組成物及びこの光硬化組成物を用いた膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】型形成工程から離型工程までのプロセスにおける界面活性剤の配置態様を示す断面模式図である。

【図２】型形成工程から離型工程までのプロセスにおける界面活性剤の配置態様を示す断面模式図である。

【図３】本発明の膜の製造方法における実施形態の例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下、本発明の実施形態について適宜図面を参照しながら詳細に説明する。ただし本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。また本発明においては、その趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下に説明する実施形態に対して適宜変更、改良等が加えられたものについても本発明の範囲に含まれる。

【００１７】

また後述する本発明に係る膜の製造方法は、例えば、光インプリント方法を利用した膜の作製方法である。ここで光インプリント方法を利用する際には、好ましくは、１ｎｍ乃至１０ｍｍのサイズのパターンを有する膜の形成方法である。より好ましくは、およそ１０ｎｍ乃至１００μｍのサイズのパターンを有する膜の形成方法である。一般に、光を利用してナノサイズ（１ｎｍ乃至１００ｎｍ）のパターン（凹凸構造）を有する膜を作製するパターン形成技術は、光ナノインプリント法と呼ばれている。本発明は、光ナノインプリント法を利用している。

【００１８】

［光硬化組成物］

本発明の光硬化性組成物は、下記成分（Ａ）乃至成分（Ｃ）を有している。

（Ａ）重合性化合物

（Ｂ）光重合開始剤

（Ｃ）下記一般式（１）に示される界面活性剤

$$Rf_1-Rc-X \qquad (1)$$

【００１９】

以下、各成分について、詳細に説明する。

【００２０】

＜重合性化合物（成分（Ａ））＞

本発明において、重合性化合物（成分（Ａ））は、光重合開始剤（成分（Ｂ））から発生した重合因子（ラジカル、カチオン等）と反応する化合物である。また重合性化合物（成分（Ａ））は、上記重合因子と反応した後、連鎖反応（重合反応）により高分子化合物からなる膜を形成する。

【００２１】

本発明の光硬化性組成物を構成する重合性化合物として、例えば、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物が挙げられる。

【００２２】

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が好ましい。カチオン重合性化合物としては、ビニルエーテル基、エポキシ基又はオキセタニル基を１つ以上有する化合物が好ましい。

【００２３】

（重合性化合物（Ａ）－ラジカル重合性成分）

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、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ｔ－オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、７－アミノ－３，７－ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２４】

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、東亞合成製）、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、ＤＭＡＰＡＡ（以上、興人製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２５】
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、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、トリス（２－ヒドキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロイルオキシ）イソシアヌレート、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性２，２－ビス（４－（（メタ）アクリロキシ）フェニル）プロパン、ＰＯ変性２，２－ビス（４－（（メタ）アクリロキシ）フェニル）プロパン、ＥＯ，ＰＯ変性２，２－ビス（４－（（メタ）アクリロキシ）フェニル）プロパン等が挙げられるが、これらに限定されない。

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

【００２７】
以上列挙したラジカル重合性化合物は、一種類を単独で用いてもよいし二種類以上を組み合わせて用いてもよい。尚、上述した化合物群において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びそれに対応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、アクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。ＥＯは、エチレンオキサイドを示し、ＥＯ変性された化合物とは、エチレンオキサイド基のブロック構造を有する化合物をいう。また、ＰＯは、プロピレンオキサイドを示し、ＰＯ変性された化合物とは、プロピレンオキサイド基のブロック構造を有する化合物をいう。

【００２８】
（重合性化合物（Ａ）－カチオン重合性成分）
ビニルエーテル基を１つ有する化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｎ－ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、４－メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、２－ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、４

－ヒドロキシブチルビニルエーテル、４－ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２９】

ビニルエーテル基を２つ以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールＦアルキレンオキサイドジビニルエーテル等のジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３０】

エポキシ基を１つ有する化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、１，２－ブチレンオキサイド、１，３－ブタジエンモノオキサイド、１，２－エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、１，２－エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、３－メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、３－アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、３－ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３１】

エポキシ基を２つ以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－メタ－ジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、４－ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリ

グリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、１，１，３－テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、１，２，７，８－ジエポキシオクタン、１，２，５，６－ジエポキシシクロオクタン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３２】

オキセタニル基を１つ有する化合物としては、例えば、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－（メタ）アリルオキシメチル－３－エチルオキセタン、（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチルベンゼン、４－フルオロ－〔１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、４－メトキシ－〔１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、〔１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）エチル〕フェニルエーテル、イソブトキシメチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－エチルヘキシル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、エチルジエチレングリコール（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンタジエン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラヒドロフルフリル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－テトラブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－トリブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシプロピル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ブトキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタクロロフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３３】

オキセタニル基を２つ以上有する化合物としては、例えば、３，７－ビス（３－オキセタニル）－５－オキサ－ノナン、３，３’－（１，３－（２－メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス－（３－エチルオキセタン）、１，４－ビス〔（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、１，２－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エタン、１，３－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］プロパン、エチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、１，４－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ブタン、１，６－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ポリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリト

ールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性ビスフェノールＦ（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル等の多官能オキセタン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３４】

以上列挙したカチオン重合性化合物は、一種類を単独で用いてもよいし二種類以上を組み合わせて用いてもよい。尚、上述した化合物群において、ＥＯは、エチレンオキサイドを示し、ＥＯ変性された化合物とは、エチレンオキサイド基のブロック構造を有する化合物を示す。またＰＯは、プロピレンオキサイドを示し、ＰＯ変性された化合物とは、プロピレンオキサイド基のブロック構造を有する化合物を示す。また水添とは、ベンゼン環等のＣ＝Ｃ二重結合に対して水素原子を付加させることをいう。

【００３５】

＜光重合開始剤（成分（Ｂ））＞

本発明において、光重合開始剤（成分（Ｂ））は、所定の波長の光を感知して上記重合因子（ラジカル、カチオン等）を発生させるための化合物である。具体的には、光重合開始剤（成分（Ｂ））は、成分（Ａ）である重合性化合物がラジカル重合性化合物の場合では、光（赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、Ｘ線、電子線等の荷電粒子線等、放射線）によりラジカルを発生する重合開始剤である。一方、成分（Ａ）である重合性化合物がカチオン重合性化合物の場合では、光により酸を発生する重合開始剤である。

【００３６】

ラジカル発生剤として挙げられる化合物として、例えば、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、２－（ｏ－フルオロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－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；ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、Ｎ，Ｎ’－テトラエチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４－メトキシ－４’－ジメチルアミノベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１，２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノ－プロパノン－１－オン等の芳香族ケトン誘導体；２－エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、１，２－ベンズアントラキノン、２，３－ベンズアントラキノン、２－フェニルアントラキノン、２，３－ジフェニルアントラキノン、１－クロロアントラキノン、２－メチルアントラキノン、１，４－ナフトキノン、９，１０－フェナンタラキノン、２－メチル－１，４－ナフトキノン、２，３－ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル誘導体；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；９－フェニルアクリジン、１，７－ビス（９，９’－アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体；Ｎ－フェニルグリシン等のＮ－フェニルグリシン誘導体；アセトフェノン、３－メチルアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；チオキサントン、ジエチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体：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－２－メチルプロパン－１－オン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、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－（２，６－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シド等が挙げられるが、これらに限定されない。尚、列挙した化合物は、一種類を単独で用いてもよいし二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【００３７】

上記光ラジカル発生剤の市販品として、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４、３６９、６５１、５００、８１９、９０７、７８４、２９５９、ＣＧＩ－１７００、－１７５０、－１８５０、ＣＧ２４－６１、Ｄａｒｏｃｕｒ　１１１６、１１７３（以上、チバ・ジャパン製）、Ｌｕｃｉｒｉｎ　ＴＰＯ、ＬＲ８８９３、ＬＲ８９７０（以上、ＢＡＳＦ製）、ユベクリルＰ３６（ＵＣＢ製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３８】

光により酸を発生する重合開始剤として用いられる化合物としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。本発明においては、これら化合物のうちオニウム塩化合物を用いるのが好ましい。

【００３９】

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムｎ－オクタンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムパーフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムピレンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムｐ－トルエンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムベンゼンスルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニル（４－ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムｎ－オクタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムパーフルオロ－ｎ－

ブタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムピレンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムベンゼンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウム１０－カンファースルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムｎ－オクタンスルホネート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４０】

スルホン化合物としては、例えば、β－ケトスルホン、β－スルホニルスルホンや、これらのα－ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、４－トリスフェナシルスルホン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４１】

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、α－メチロールベンゾインパーフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、α－メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、α－メチロールベンゾイン２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４２】

スルホンイミド化合物の具体例としては、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２

．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（２－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニル）フタルイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４３】

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニルｐ－トルエンスルホニルジアゾメタン、（シクロヘキシルスルホニル）（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４４】

これらの光酸発生剤のうち、オニウム塩化合物が好ましい。特に好ましくは、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノンである。本発明において、光酸発生剤は、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。

【００４５】

成分（Ｂ）である重合開始剤の配合割合は、成分（Ａ）である重合性化合物の全量に対して、０．０１重量％以上１０重量％以下であり、好ましくは、０．１重量％以上７重量％以下である。重合開始剤の配合割合が０．０１重量％未満であると、硬化速度が低下して反応効率が低くなることがある。一方、重合開始剤の配合割合が１０重量％を超えると、光硬化性組成物の硬化物の機械的特性の点で劣ることがある。

【００４６】

＜界面活性剤（成分（Ｃ））＞

本発明において、界面活性剤（成分（Ｃ））は、下記一般式（１）に示される化合物である。

【００４７】

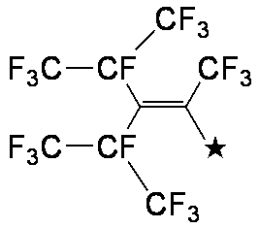
Rf_1-Rc-X　　（１）

【００４８】

一般式（１）において、Rf_1は、フッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である。Rf_1で表わされる置換基として、例えば、下記に示す置換基が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００４９】

【化１】



【００５０】

（★は、Ｒｃとの結合手を表す。）

一般式（１）において、Ｒｃは、２価の置換基であって、具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド又はアルキレン基である。

【００５１】

Ｒｃで表されるポリエチレンオキサイドは、具体的には、下記式で表される２価の置換基である。

【００５２】

－（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_a$－

（ａは、１以上の整数であり、好ましくは、１以上２５以下の整数である。）

【００５３】

Ｒｃで表されるポリプロピレンオキサイドは、具体的には、下記の２つ式で表されるいずれかの２価の置換基である。

【００５４】

－（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$））$_b$－

（ｂは、１以上の整数であり、好ましくは、１以上２５以下の整数である。）

－（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_b$－

（ｂは、１以上の整数であり、好ましくは、１以上２５以下の整数である。）

Ｒｃで表されるアルキレン基は、具体的には、下記式で表される２価の置換基である。

【００５５】

－（ＣＨ$_2$）$_c$－

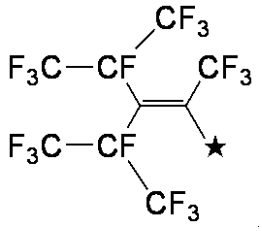
（ｃは、１以上の整数であり、好ましくは、１以上２５以下の整数である。）

【００５６】

一般式（１）において、Ｘは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基又はフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である。ここでＸがフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である場合、Ｘで表わされる置換基として、例えば、下記に示す置換基が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００５７】

【化２】



【００５８】

（★は、Ｒｃとの結合手を表す。）

【００５９】

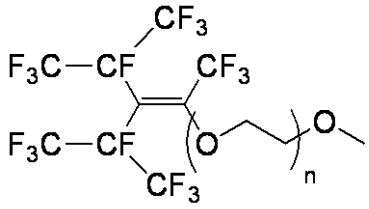
尚、Ｘがアルコキシ基又はフッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である場合、Ｒｆ$_1$及びＸは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよい。

【００６０】

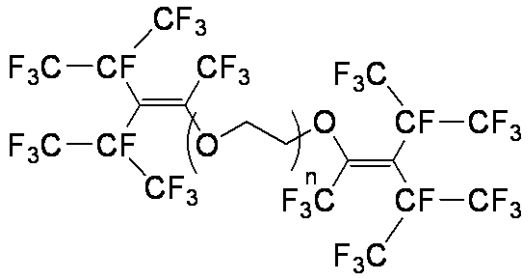
本発明において、成分（Ｃ）である界面活性剤は、好ましくは、下記式（２）又は（３）に示される化合物である。

【００６１】

【化３】



(2)



(3)

【００６２】
（一般式（２）及び（３）において、ｎは、１以上の整数を表す。好ましくは、１以上２５以下の整数である。）

【００６３】
本発明の発明者らは、鋭意検討の結果、本発明の光硬化性組成物を用いることで、光照射後にモールドを光硬化性組成物から離す際に生じる離型力を小さくすることができることを見出した。本発明の光硬化性組成物を用いることで、モールドの離型時に生じる離型力を小さくすることができる理由について、本発明の発明者らは以下のように考察している。

【００６４】
図１は、型形成工程から離型工程までのプロセスにおける界面活性剤の配置態様を示す断面模式図である。尚、図１は、式（１）中のＸが、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基又はアルコキシ基である界面活性剤を用いたときの界面活性剤の配置態様を示す図でもある。

【００６５】
図１（ａ）に示されるように、成分（Ｃ）である界面活性剤１０は、型接触工程及び光照射工程においては、光硬化性組成物１とモールド３との界面に偏析している。このとき界面活性剤１０を構成する骨格のうち、極性置換基であるｘは、図２（ａ）に示されるように、光硬化性組成物１又はモールド３に接近するように配置される。一方、フッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基Ｒｆ１は、図１（ａ）に示されるように、なるべく光硬化性組成物１やモールド３から離れるように配置される。このため図１（ａ）に示されるように、光硬化性組成物１とモールド３との間に存在する界面活性剤１０は、骨格Rf_1を対向させた状態で２分子ラメラ構造１０ａを形成しているものと考えられる。

【００６６】
型接触工程及び光照射工程において形成されている２分子ラメラ構造１０ａは、図１（ｂ）に示されるように、離型工程において、骨格Rf_1が対向している部位から解体される。ところで、トリフロロメチル基は、フッ化アルキル化合物の中でも特に臨界表面張力が低いことが知られている（非特許文献２）。本発明の光硬化性組成物に含まれる界面活性剤（Ｃ）は、骨格Rf_1（フッ素原子含有部位）にトリフロロメチル基が複数存在する。このため、隣接する分子間における骨格Rf_1間のファンデルワールス力がより小さくなり、２分子ラメラ構造における界面結合力が低減されると考えられる。

【００６７】
図２は、型形成工程から離型工程までのプロセスにおける界面活性剤の配置態様を示す

断面模式図である。尚、図２は、式（１）中のＸが、フッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である界面活性剤を用いたときの界面活性剤の配置態様を示す図でもある。式（１）中のＸが、フッ素原子及び炭素原子のみで構成され、かつトリフロロメチル基を２つ以上有する置換基である界面活性剤である場合、Ｘ及びRf_1は、図２（ａ）に示されるように、なるべく光硬化性組成物１やモールド３から離れるように配置される。このため図２（ａ）に示されるように、骨格Rf_1（又は置換基ｘ）を対向させた２分子ラメラ構造１０ａを形成しているものと考えられる。尚、図２（ａ）に示される２分子ラメラ構造１０ａは、図２（ｂ）に示されるように、離型工程において、骨格Rf_1又は置換基Ｘが対向している部位から解体される。

【００６８】

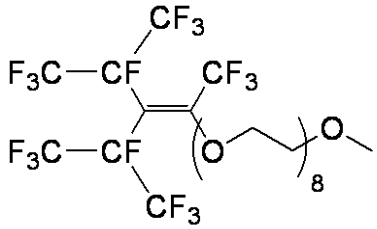
また、本発明の発明者らは、鋭意検討の結果、本発明の光硬化性組成物が高い充填性を示すことを見出した。その理由は明らかではないが、後述する実施例に示すように、本発明の光硬化性組成物は、フッ素系界面活性剤を含有する他の光硬化性組成物と比較して、表面張力が高く、石英モールドや基板に対して低い接触角を示している。このことから、表面張力の高さや石英モールドや基板に対する接触角の低さは本発明の光硬化性組成物の充填性に深く関わっているといえる。

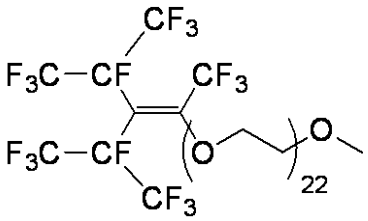
【００６９】

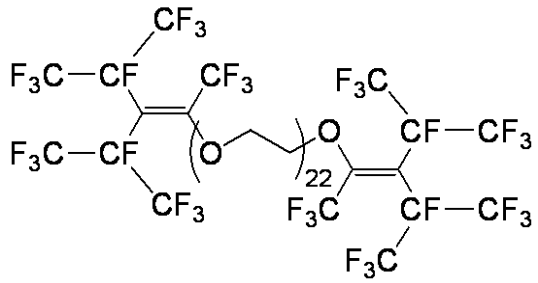
以下に、成分（Ｃ）である界面活性剤となる化合物の具体例を示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００７０】

【化４】







【００７１】

本発明の光硬化性組成物において、成分（Ｃ）である界面活性剤は、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。

【００７２】

また、本発明の光硬化性組成物は、主として成分（Ｃ）の添加量を適宜調整するのが好ましい。具体的には、光硬化性組成物を硬化させて得られる光硬化膜の表面の水接触角が

７４°以下となるように、成分（Ｃ）の添加量を調整することが好ましい。
【００７３】
従来では、例えば、特許文献３に示されるように、光硬化膜の撥水性が大きい方が好ましいと考えられていた。具体的には、光硬化膜（の表面）の水接触角は７５°乃至９８°といった高い値が好ましいとされていた。
【００７４】
本発明の光硬化性組成物より得られる膜（光硬化膜）の水接触角を７４°以下にすることで低い離型力を実現する理由は明らかではない。考えられる理由として、例えば、得られた膜の表面に成分（Ｃ）が偏析し、成分（Ｃ）中のＲｃ部位が膜上に多く存在することによって膜表面において親水性を発現していることが考えられる。そして、このＲｃ部位がモールド表面と結合を形成することで、モールド－レジスト間の界面に成分（Ｃ）の薄膜が形成され、これにより離型力が低減されているのではないかと本発明者らは考えている。
【００７５】
本発明の光硬化性組成物において、成分（Ｃ）である界面活性剤の配合割合は、成分（Ａ）である重合性化合物の全量に対して、例えば、０．００１重量％乃至１０重量％である。好ましくは、０．００２重量％乃至５重量％であり、さらに好ましくは、０．００５重量％乃至３重量％である。配合割合が０．００１重量％未満であると、本発明の効果を十分に発揮することができない。配合割合が１０重量％を超えると、表面張力が低くなったり、モールドや基板に対する接触角が高くなったりするため、光硬化性組成物自体の充填性が低くなる。
【００７６】
＜その他添加成分＞
また本発明の光硬化性組成物は、上述した成分（Ａ）乃至成分（Ｃ）の他にさらに添加成分を含有していてもよい。即ち、本発明の光硬化性組成物は、重合性化合物（成分（Ａ））、重合開始剤（成分（Ｂ））、界面活性剤（成分（Ｃ））の他に、種々の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、増感剤、酸化防止剤、溶剤、ポリマー成分等の添加成分を含ませてもよい。
【００７７】
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、水素供与体、増感色素等が挙げられる。
【００７８】
水素供与体は、成分（Ｂ）である重合開始剤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させるための化合物である。水素供与体は、重合開始剤として光ラジカル発生剤を用いた場合に添加するのが好ましい。
【００７９】
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－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－フェニルグリシン等のアミン化合物、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が挙げられるが、これらに限定されない。
【００８０】
増感色素は、特定の波長の光を吸収することにより励起され、成分（Ｂ）である重合開始剤へ相互作用する化合物である。尚、ここでいう相互作用とは、励起状態の増感色素から成分（Ｂ）である重合開始剤へのエネルギー移動や電子移動等である。
【００８１】
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、チオキサントン誘導体、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、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００８２】

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。

【００８３】

本発明の光硬化性組成物において、増感剤は、成分（Ａ）である重合性化合物の全量に対して、好ましくは、０乃至２０重量％であり、より好ましくは、０．１重量％乃至５．０重量％であり、さらに好ましくは、０．２重量％乃至２．０重量％である。増感剤の含量が少なくとも０．１重量％以上含まれていれば、増感剤の効果をより効果的に発現することができる。また増感剤の含量を５．０重量％以下とすることにより、作製される光硬化物を構成する高分子化合物の分子量が十分に高くなると共に、溶解不良や保存安定性の劣化を抑えることができる。

【００８４】

＜光硬化性組成物の配合時の温度＞

試薬、溶媒を混合・溶解させることによって光硬化性組成物を調製する際には所定の温度条件下で行う。具体的には、０℃乃至１００℃の範囲で行う。

【００８５】

＜光硬化性組成物の粘度＞

本発明の光硬化性組成物の粘度は、溶剤を除く成分の混合物について２３℃での粘度が、好ましくは、１ｃＰ～１００ｃＰであり、より好ましくは、５ｃＰ～５０ｃＰであり、さらに好ましくは、６ｃＰ～２０ｃＰである。光硬化性組成物の粘度が１００ｃＰより高いと、光硬化性組成物をモールド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組成物が充填するのに長い時間が必要となったり、充填不良によるパターン欠陥が生じたりすることがある。一方、粘度が１ｃＰより低いと、光硬化性組成物を塗布する際に塗りムラを生じたり、光硬化性組成物をモールドに接触する際に、モールドの端部から光硬化性組成物が流出したりする恐れがある。

【００８６】

＜光硬化性組成物の表面張力＞

本発明の光硬化性組成物の表面張力は、溶剤を除く成分の混合物について２３℃での表面張力が、好ましくは、５ｍＮ／ｍ～７０ｍＮ／ｍであり、より好ましくは、７ｍＮ／ｍ～３５ｍＮ／ｍであり、さらに好ましくは、１０ｍＮ／ｍ～３２ｍＮ／ｍである。ここで表面張力が５ｍＮ／ｍより低いと、光硬化性組成物をモールド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組成物が充填するのに長い時間が必要となる。一方、表面張力が７０ｍＮ／ｍより高いと、表面平滑性が低くなる。

【００８７】

＜光硬化性組成物に混入しているパーティクル等の不純物＞

本発明の光硬化性組成物は、できる限り不純物を取り除くのが望ましい。例えば、光硬化性組成物に混入したパーティクルによって光硬化物に不用意に凹凸が生じてパターンの欠陥が発生するのを防止するためにパーティクル等の不純物を取り除くのが望ましい。具体的には、光硬化性組成物に含まれる各成分を混合した後、例えば、孔径０．００１μｍ～５．０μｍのフィルタで濾過することが好ましい。フィルタを用いた濾過を行う際には、多段階で行ったり、多数回繰り返したりすることがさらに好ましい。また、濾過した液を再度濾過してもよい。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。

【００８８】

尚、本発明の光硬化性組成物を、半導体集積回路を製造するために使用する場合、製品の動作を阻害しないようにするため、組成物中に金属不純物が混入するのを極力避けることが好ましい。このため、本発明の光硬化性組成物において、組成物中に含まれる金属不純物の濃度としては、１０ｐｐｍ以下が好ましく、１００ｐｐｂ以下にすることがさらに好ましい。

【００８９】

［膜の形成方法］

次に、本発明の膜の形成方法について説明する。図３は、本発明の膜の製造方法における実施形態の例を示す断面模式図である。図３に示される製造プロセスは、下記［１］乃至［５］あるいは［６］に示される工程からなる製造プロセスである。

［１］配置工程（塗布工程、図３（ａ））
［２］型接触工程（図３（ｂ１）、（ｂ２））
［３］光照射工程（図３（ｃ））
［４］離型工程（図３（ｄ））
［５］残膜除去工程（図３（ｅ））
［６］基板加工工程（図３（ｆ））

【００９０】

上記製造プロセスにおいて、残膜除去工程（図３（ｅ））は、離型工程（図３（ｄ））の後に、光硬化性組成物の凹部に残った膜（残膜）をエッチングにより取り除き、パターン凹部において被加工基材である基板２の表面を露出させる工程である。上記製造プロセスを利用して光学素子や電子部品を作製する際には、残膜除去工程（図３（ｅ））を行うのが望ましい。

【００９１】

本発明において、接触工程において光硬化性組成物と接するモールドの表面は、好ましくは、石英である。石英は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ヒドロキシル基等の極性置換基との親和性が良好であるため、図１や図２に示される２分子ラメラ構造を形成しやすくなる。

【００９２】

また本発明において、光照射工程は、好ましくは、モールドを介して光硬化性組成物に光を照射する工程であり、使用されるモールドが、表面に凹凸を有している。このモールドを使用することにより、モールド表面に備える凹凸に対応したパターン形状を有する膜を形成することができる。

【００９３】

以上［１］乃至［６］に示される工程（あるいは［１］乃至［５］に示される工程）を経ることで、光硬化性組成物１から光硬化物１２、及び光硬化物１２を有する電子部品（電子デバイス）あるいは光学部品を得ることができる。以下、各工程の詳細について説明する。

【００９４】

＜配置工程（図３（ａ））＞

まず光硬化性組成物１を基板２上に配置（塗布）して塗布膜を形成する（図３（ａ））。ここでいう光硬化性組成物とは、本発明の光硬化性組成物である。

【００９５】

基板２に相当する被加工基板としては、通常、シリコンウエハが用いられるが、これに限定されるものではない。シリコンウエハ以外にも、アルミニウム、チタン－タングステン合金、アルミニウム－ケイ素合金、アルミニウム－銅－ケイ素合金、酸化ケイ素、窒化ケイ素等の半導体デバイス用基板として知られているものの中からも任意に選んで用いることができる。尚、使用される基板（被加工基板）には、シランカップリング処理、シラザン処理、有機薄膜の成膜、等の表面処理により光硬化性組成物との密着性を向上させた基板を被加工基板として用いてもよい。

【００９６】

本発明の光硬化性組成物を被加工基板上に配置する方法としては、例えば、インクジェット法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコード法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート法、スリットスキャン法等を用いることができる。尚、被形状転写層（塗布膜）の膜厚は、使用する用途によっても異なるが、例えば、０．０１μｍ乃至１００．０μｍである。

【００９７】

＜型接触工程（図３（ｂ１）、（ｂ２））＞

次に、前工程（配置工程）で形成された光硬化性組成物１からなる塗布膜にモールドを接触させる工程（型接触工程、図３（ｂ１）、図３（ｂ２））を行う。尚、モールド３は印章と見立てることができるので、この工程は、押印工程とも呼ばれる。本工程で、光硬化性組成物１（被形状転写層）にモールド３を接触させる（図３（ｂ１））と、モールド３上に形成された微細パターンの凹部に塗布膜（の一部）１１が充填される（図３（ｂ２））。

【００９８】

型接触工程で使用されるモールド３は、次の工程（光照射工程）を考慮して光透過性の材料で構成される必要がある。モールド３の構成材料として、具体的には、ガラス、石英、ＰＭＭＡ、ポリカーボネート樹脂等の光透明性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサン等の柔軟膜、光硬化膜、金属膜等を挙げることができる。ただしモールド３の構成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１に含まれる溶媒に溶解しない樹脂を選択する必要がある。また成分（Ｃ）である界面活性剤に含まれる置換基であるＲｃやＸとの極性結合が形成され易くなる理由から、光硬化性組成物と接するモールドの表面は親水性であることが好ましく、表面が石英であることが特に好ましい。

【００９９】

本発明の光硬化物の製造方法において用いられるモールド３は、光硬化性組成物１とモールド３の表面との剥離性を向上させるための表面処理を行ったものを用いてもよい。表面処理の方法としては、型接触工程を行う前に、モールドの表面に離型剤を塗布して離型剤層を形成する方法が挙げられる。ここでモールドの表面に塗布する離型剤としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。例えば、ダイキン工業（株）製のオプツール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。尚、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、フッ素系の離型剤が特に好ましい。

【０１００】

型接触工程において、図３（ｂ１）に示されるように、モールド３を光硬化性組成物１に接触する際に、光硬化性組成物１に加わる圧力は特に限定されないが、通常、０．１ＭＰａ乃至１００ＭＰａである。その中でも０．１ＭＰａ乃至５０ＭＰａであることが好ましく、０．１ＭＰａ乃至３０ＭＰａであることがより好ましく、０．１ＭＰａ乃至２０ＭＰａであることがさらに好ましい。また接触工程においてモールド３を被形状転写層１に接触させる時間は、特に限定されないが、通常、１秒乃至６００秒であり、１秒乃至３００秒であることが好ましく、１秒乃至１８０秒であることがより好ましく、１秒乃至１２０秒であることが特に好ましい。

【０１０１】

また型接触工程を行う際には、大気雰囲気下、減圧雰囲気下、不活性ガス雰囲気下のいずれの条件下でも行うことができる。酸素や水分による光硬化反応への影響を防ぐことができるため、減圧雰囲気や不活性ガス雰囲気が好ましい。不活性ガス雰囲気下で接触工程を行う場合、使用される不活性ガスの具体例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、各種フロンガス等、あるいはこれらの混合ガスが挙げられる。大気雰囲気下を含めて特定のガスの雰囲気下で本工程（接触工程）を行う場合、好ましい圧力は、０．０００１気圧乃至１０気圧である。尚、酸素や水分による光硬化反応への影響を防ぐことができる理由から、減圧雰囲気や不活性ガス雰囲気にするのが好ましい。

【０１０２】
＜光照射工程（図３（ｃ））＞
次に、モールド３を介して塗布膜１１に光を照射する（図３（ｃ））。この工程において、塗布膜１１は、照射される光によって硬化して光硬化物１２を形成する。
【０１０３】
ここで、塗布膜１１を構成する光硬化性組成物１に照射する光は、光硬化性組成物１の感度波長に応じて選択されるが、具体的には、１５０ｎｍ乃至４００ｎｍ程度の波長の紫外光や、Ｘ線、電子線等を適宜選択して使用することが好ましい。ここで硬化助剤（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。このことから、光硬化性組成物１に照射する光（照射光４）は、紫外光が特に好ましい。ここで紫外光を発する光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、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エキシマレーザ等が挙げられるが、超高圧水銀灯が特に好ましい。また使用する光源の数は１つでもよいし又は複数であってもよい。また、光照射を行う際には、光硬化性組成物１の全面に行ってもよく、一部領域にのみ行ってもよい。
【０１０４】
また、熱によっても被形状転写層が硬化する場合は、加熱硬化を更に行ってもよい。熱硬化を行う場合、加熱雰囲気及び加熱温度等は特に限定されない。例えば、不活性雰囲気下又は減圧下では、４０℃乃至２００℃の範囲で光硬化性組成物１を加熱することができる。また被形状転写層１を加熱する際には、ホットプレート、オーブン、ファーネス等を用いることができる。
【０１０５】
＜離型工程（図３（ｄ））＞
次に、光硬化物１２からモールド３を離し、基板２上に所定のパターン形状を有する硬化膜を形成する工程（離型工程、図３（ｄ））を行う。この工程（離型工程）は、光硬化物１２からモールド３を剥離する工程であり、前の工程（光照射工程）において、モールド３上に形成された微細パターンの反転パターンが、光硬化物１２のパターンとして得られる。
【０１０６】
光硬化物１２からモールド３を剥離する方法としては、剥離の際に光硬化物１２の一部が物理的に破損しなければ特に限定されず、各種条件等も特に限定されない。例えば、被加工基板（基板２）を固定してモールド３を被加工基板から遠ざかるように移動させて剥離してもよく、モールド３を固定して被加工基板をモールドから遠ざかるように移動させて剥離してもよく、これらの両方を正反対の方向へ引っ張って剥離してもよい。
【０１０７】
＜残膜除去工程（図３（ｅ））＞
上記離型工程を行ったときに得られる硬化膜は、特定のパターン形状を有するものの、このパターン形状が形成される領域以外の領域においても膜の一部が残膜として存在することがある。そこで上記パターン形状のうち、光硬化物を除去すべき領域について残存する光硬化膜（残膜）を除去する工程（残膜除去工程、図３（ｅ））を行う。
【０１０８】
ここで残膜を除去する方法としては、例えば、光硬化物１２の凹部に残った膜（残膜）をエッチングにより取り除き、パターン凹部において基板２の表面を露出させる方法が挙げられる。
【０１０９】
エッチングを利用する場合、その具体的な方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法、例えば、ドライエッチングを行うことで形成することができる。ドライエッチングには、従来公知のドライエッチング装置を用いることができる。そして、ドライエッチング時のソースガスは、被エッチ膜の元素組成によって適宜選択されるが、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、$Ｃｌ_2$、$ＢＣｌ_3$等の塩素系ガス、$Ｈ_2$、$ＮＨ_3$のガス等を使用することができる。尚、これらのガスは混合して用いることもできる。

【０１１０】

上記［１］乃至［５］の製造プロセスによって、所望の凹凸パターン形状（モールド３の凹凸形状に因むパターン形状）を有する光硬化物１２を得ることができる。ここでこの光硬化物１２を利用して、基板２を加工する場合は、さらに後述する基板の加工工程を行うことがある。

【０１１１】

一方、得られた光硬化物１２を光学部材（光学部材の一部材として用いる場合を含む。）として利用することもできる。係る場合、少なくとも、基板２と、この基板２の上に配置された光硬化物１２と、を有する光学部材として提供することができる。

【０１１２】

＜基板加工工程（図３（ｆ）＞

本発明の製造方法によって得られる所望の凹凸パターン形状を有する光硬化物１２は、例えば、ＬＳＩ、システムＬＳＩ、ＤＲＡＭ、ＳＤＲＡＭ、ＲＤＲＡＭ、Ｄ－ＲＤＲＡＭ等の半導体素子に代表される電子部品に含まれる層間絶縁膜用膜として利用可能である。一方、この光硬化物１２は、半導体素子製造時におけるレジスト膜として利用することもできる。

【０１１３】

光硬化物１２をレジスト膜として利用する場合、具体的には、図３（ｆ）で示すように、エッチング工程にて表面が露出した基板の一部分（符号２０の領域）に対して、エッチング又はイオン注入等を行う。尚、このとき光硬化物１２は、マスクとして機能する。これにより、光硬化物１２のパターン形状に基づく回路構造（不図示）を基板２に形成することができる。これにより、半導体素子等で利用される回路付基板を製造することができる。尚、この回路付基板に電子部材を設けることにより電子部品が形成される。

【０１１４】

尚、回路付基板や電子部品を作製する場合、最終的には、加工された基板から光硬化物のパターンを除去してもよいが、素子を構成する部材として残す構成も好ましい。

【実施例】

【０１１５】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【０１１６】

［実施例１］

（１）光硬化性組成物

まず下記に示される成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を配合することで混合溶液を得た。

【０１１７】

（１－１）成分（Ａ）：合計１００重量部

＜Ａ－１＞イソボルニルアクリレート（共栄社化学製、商品名：ＩＢ－ＸＡ）：６１．６重量部

＜Ａ－２＞（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチルアクリレート（大阪有機化学工業製、商品名：ＭＥＤＯＬ－１０）：１０重量部

＜Ａ－３＞ヘキサンジオールジアクリレート（大阪有機化学工業製、商品名：ビスコート＃２３０）：２２．４重量部、

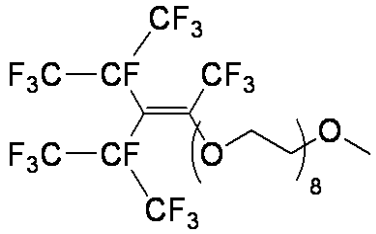
【０１１８】

（１－２）成分（Ｂ）：合計５重量部

＜Ｂ－１＞Ｉｒｇａｃｕｒｅ９０７（チバ・ジャパン製）：１重量部

＜Ｂ－２＞ＤａｒｏｃｕｒＴＰＯ（チバ・ジャパン製）：２重量部

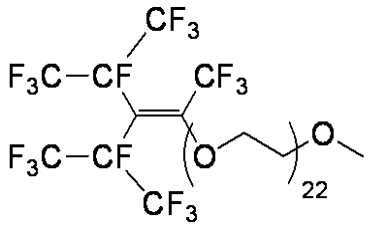
＜Ｂ－３＞Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３（チバ・ジャパン製）：２重量部
【０１１９】
（１－３）成分（Ｃ）：２重量部
下記式（Ｃ－１）に示される界面活性剤ＦＴＥＲＧＥＮＴ２５１（ネオス製）：２重量部
【０１２０】
【化５】



（Ｃ－１）

【０１２１】
次に、得られた混合溶液を、フィルタの目の粗さが５ｎｍの超高分子量ポリエチレン製フィルタにてろ過した。これにより、本実施例（実施例１）の光硬化性組成物（ａ－１）を調製した。
【０１２２】
（１－４）レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定
自動表面張力計ＣＢＶＰ－Ａ３（協和界面化学製）を用いて、光硬化性組成物（ａ－１）の表面張力を測定したところ、３０．４ｍＮ／ｍであった。この値は、後述する比較例２にて調製した光硬化性組成物（ｂ－２）より高い値であった。
【０１２３】
（１－５）レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定
石英基板上に上記光硬化性組成物（ａ－１）を１μＬ滴下して得た液滴について、全自動接触角計ＣＡ－Ｗ（協和界面化学製）を用いて接触角を測定した。その結果、接触核は１０．８°であった。後述する比較例２にて調製した光硬化性組成物（ｂ－２）よりも低い値であった。
【０１２４】
次に、下記に示される方法により、光硬化物を作製した。
【０１２５】
（２）配置工程
インクジェット法により、密着層として厚さ３ｎｍの密着促進層が形成された３００ｍｍシリコンウエハ上に、光硬化性組成物（ａ－１）の液滴（液滴１個当たり１１ｐＬ）を合計１４４０滴滴下した。尚、各液滴をそれぞれ滴下する際に、縦２６ｍｍ、横３３ｍｍの領域に各液滴の間隔がほぼ均等になるように滴下した。
【０１２６】
（３）型接触工程、光照射工程
次に、上記シリコンウエハ上に、表面処理がされておらず、パターンも形成されていない石英モールド（縦２６ｍｍ、横３３ｍｍ）を接触させた。
【０１２７】
次に、石英モールドを接触させてから３０秒後に、超高圧水銀ランプを用いて、石英モールド越しにＵＶ光を光硬化性組成物に照射した。尚、ＵＶ光を照射する際には、ＵＶ光源と石英モールドとの間に、波長３１３±５ｎｍを選択的に透過する干渉フィルタを配した。また石英モールド直下におけるＵＶ光の照度は、波長３１３ｎｍにおいて３８．５ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。以上の条件下で、ＵＶ光の照射を５秒行った。
【０１２８】
（４）離型工程
次に、石英モールドを、０．５ｍｍ／ｓの条件で引き上げて光硬化物からモールドを離

した。
【０１２９】
以上の工程により、光硬化物を得た。
【０１３０】
（５）光硬化物の評価
次に、得られた光硬化物について以下に説明する測定を行い、その物性を評価した。
【０１３１】
（５－１）離型力測定
ロードセルを用いて、離型に要した力を測定した。実際に測定を行なう際は、同一条件で離型力測定を３回行い、各回の測定データから平均値を算出した。測定の結果、平均離型力は４８．０Ｎであり、後述する比較例１にて光硬化性組成物（ｂ－１）から作製した光硬化物よりも低い値であった。
【０１３２】
［実施例２］
実施例１において、Ｃ成分を、式（Ｃ－１）で示される界面活性剤に代えて下記式（Ｃ－２）で表わされる界面活性剤ＦＴＥＲＧＥＮＴ２５０（ネオス製）を２．０重量部使用したこと以外は実施例１と同様の方法により光硬化性組成物（ａ－２）を調製した。
【０１３３】
【化６】



（Ｃ－２）

【０１３４】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－２）の表面張力を測定したところ、３１．１ｍＮ／ｍであった。この値は、後述する比較例２にて調製した光硬化性組成物（ｂ－２）よりも高い値であった。
【０１３５】
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ａ－２）の接触角を測定したところ、１２．８°であった。この値は、後述する比較例２にて調製した光硬化性組成物（ｂ－２）よりも低い値であった。
【０１３６】
［光硬化膜の水接触角の評価］
スピンコート法により、シリコンウエハ上に、光硬化性組成物（ａ－２）を塗布して、約１μｍ厚の膜を形成した。次に、窒素雰囲気下において、光硬化性組成物（ａ－２）の膜に照射し、光硬化膜を得た。尚、光源として、２５０Ｗ超高圧水銀ランプを備えたＵＶ光源ＥＸ２５０（ＨＯＹＡ　ＣＡＮＤＥＯ　ＯＰＴＲＯＮＩＣＳ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ社製）を用いた。また光を照射する際に、光源と膜との間に干渉フィルタ（ＶＰＦ－５０Ｃ－１０－２５－３６５００、シグマ光機製）を介して膜上における照度が波長３６５ｎｍにおいて２５ｍＷ／ｃｍ^{2}となるように調整し、光照射時間は１００秒とした。次に、全自動接触角計（ＣＡ－Ｗ、協和界面化学製）を用いて、光硬化性組成物（ａ－２）を硬化して得た膜に１μｌの純水を滴下した時の水接触角を測定した。測定の結果、水接触角は、２６．２°であった。
【０１３７】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ａ－２）

を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。

【０１３８】

［離型力測定］

実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－２）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４６．８Ｎであった。この値は、後述する比較例１にて光硬化性組成物（ｂ－１）から作製した光硬化物よりも低い値であった。

【０１３９】

［実施例３］

実施例１において、Ｂ成分を、Ｉｒｇａｃｕｒｅ６５１（チバ・ジャパン製）３重量部のみとしたこと以外は、実施例１と同様の方法により光硬化性組成物（ａ－３）を調製した。

【０１４０】

［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］

実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－３）の表面張力を測定したところ、３１．１ｍＮ／ｍであった。この値は、後述する比較例３にて調製した光硬化性組成物（ｂ－３）よりも高い値であった。

【０１４１】

［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］

実施例２と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ａ－３）の接触角を測定したところ、８．６°であった。この値は、後述する比較例３にて調製した光硬化性組成物（ｂ－３）よりも低い値であった。

【０１４２】

［光硬化膜の水接触角の評価］

実施例２と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－３）から膜（光硬化膜）を作製した。また実施例２と同様の方法により、得られた膜について水接触角を測定したところ、６．２°であった。

【０１４３】

［光硬化物の作製］

実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ａ－３）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。

【０１４４】

［離型力測定］

実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－３）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４５．７Ｎであった。この値は、後述する比較例４にて光硬化性組成物（ｂ－４）から作製した光硬化物よりも低い値であった。

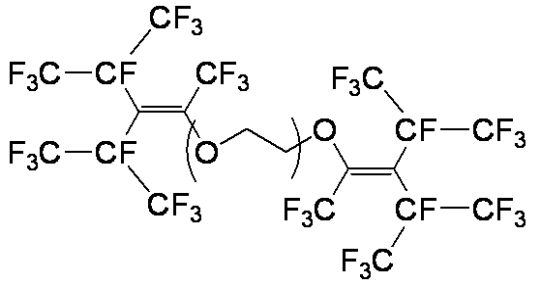
【０１４５】

［実施例４］

実施例３において、Ｃ成分として、下記式（Ｃ－３）に示される界面活性剤ＦＴＥＲＧＥＮＴ２２２Ｆ（ネオス製）を用いたこと以外は、実施例３と同様の方法により光硬化性組成物（ａ－４）を調製した。

【０１４６】

【化７】



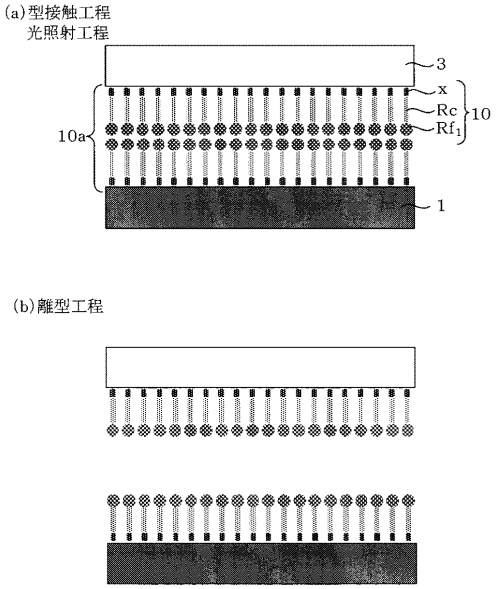
（Ｃ－３）

【０１４７】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－４）の表面張力を測定したところ、２８．２ｍＮ／ｍであった。この値は、後述する比較例３にて調製した光硬化性組成物（ｂ－３）よりも高い値であった。
【０１４８】
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ａ－３）の接触角を測定したところ、２２．８°であった。
【０１４９】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ａ－４）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。
【０１５０】
［離型力測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－４）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４６．１Ｎであった。この値は、後述する比較例４にて光硬化性組成物（ｂ－４）から作製した光硬化物よりも低い値であった。
【０１５１】
［実施例５］
実施例３において、Ｃ成分を、式（Ｃ－２）に示された化合物１重量部のみとしたこと以外は、実施例３と同様の方法により光硬化性組成物（ａ－５）を調製した。
【０１５２】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－５）の表面張力を測定したところ、３０．８ｍＮ／ｍであった。この値は、後述する比較例３にて調製した光硬化性組成物（ｂ－３）よりも高い値であった。
【０１５３】
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ａ－５）の接触角を測定したところ５．３°であった。この値は、後述する比較例３にて調製した光硬化性組成物（ｂ－３）よりも低い値であった。
【０１５４】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ａ－５）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。
【０１５５】
［離型力測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ａ－４）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４６．３Ｎであった。この値は、後述する比較例４にて光硬化性組成物（ｂ－４）から作製した光硬化物よりも低い値であった。
【０１５６】
［比較例１］
実施例１において、Ｃ成分（界面活性剤）を添加しなかったこと以外は、実施例１と同様の方法により光硬化性組成物（ｂ－１）を調製した。
【０１５７】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－１）の表面張力を測定したところ、３０．７ｍＮ／ｍであった。
【０１５８】

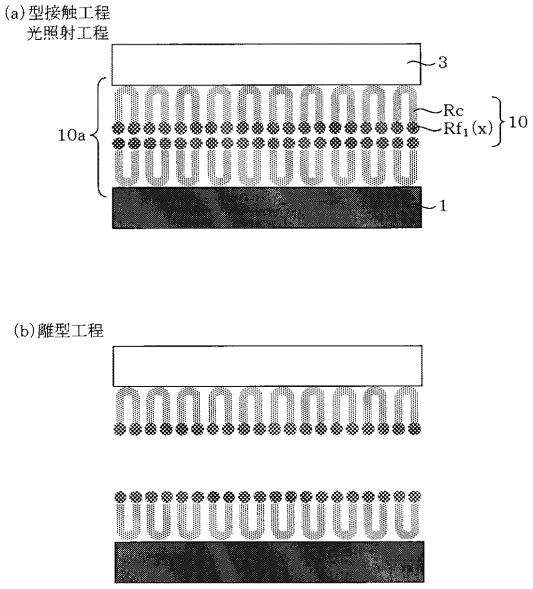
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ｂ－１）の接触角を測定したところ３．６°であった。
【０１５９】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ｂ－１）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。
【０１６０】
［離型力測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－１）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４９．８Ｎであった。
【０１６１】
［比較例２］
実施例１において、Ｃ成分（界面活性剤）として、式（Ｃ－１）の化合物の代わりに、下記に示されるペンタデカエチレングリコールモノ１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルエーテル（ＤＩＣ製）１．１重量部を添加した。
$F(CF_2)_6CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{15}OH$
【０１６２】
これ以外は、実施例１と同様の方法により光硬化性組成物（ｂ－２）を調製した。
【０１６３】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－２）の表面張力を測定したところ、２４．０ｍＮ／ｍであった。
【０１６４】
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ｂ－２）の接触角を測定したところ２０．３°であった。
【０１６５】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ｂ－２）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。
【０１６６】
［離型力測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－２）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４６．９Ｎであった。
【０１６７】
［比較例３］
実施例３において、Ｃ成分（界面活性剤）として、式（Ｃ－１）の化合物の代わりに、下記に示されるペンタデカエチレングリコールモノ１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルエーテル（ＤＩＣ製）１．１重量部を添加した。
$F(CF_2)_6CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{15}OH$
【０１６８】
これ以外は、実施例１と同様の方法により光硬化性組成物（ｂ－３）を調製した。
【０１６９】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－３）の表面張力を測定したところ、２６．１ｍＮ／ｍであった。
【０１７０】
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ｂ－３）の接触角

を測定したところ１７．９°であった。
【０１７１】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ｂ－３）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。
【０１７２】
［離型力測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－３）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４５．４Ｎであった。
【０１７３】
［比較例４］
実施例３において、Ｃ成分（界面活性剤）を添加しなかったこと以外は、実施例３と同様の方法により光硬化性組成物（ｂ－４）を調製した。
【０１７４】
［レジスト（光硬化組成物）の表面張力の測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－４）の表面張力を測定したところ、２８．１ｍＮ／ｍであった。
【０１７５】
［レジスト（光硬化組成物）の接触角の測定］
実施例１と同様の方法により、石英基板上に対する光硬化性組成物（ｂ－４）の接触角を測定したところ３．６°であった。
【０１７６】
［光硬化膜の水接触角の評価］
実施例２と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－４）から膜（光硬化膜）を作製した。また得られた膜について水接触角を測定したところ、９３．５°であった。
【０１７７】
［光硬化物の作製］
実施例１において、光硬化性組成物（ａ－１）の代わりに、光硬化性組成物（ｂ－４）を用いたことを除いては、実施例１と同様の方法により光硬化物を得た。
【０１７８】
［離型力測定］
実施例１と同様の方法により、光硬化性組成物（ｂ－４）から得られた光硬化物の平均離型力を測定したところ、平均離型力は４８．３Ｎであった。
【符号の説明】
【０１７９】
１：光硬化性組成物、２：基板、３：モールド、１０：界面活性剤、１１：塗布膜、１２：光硬化物

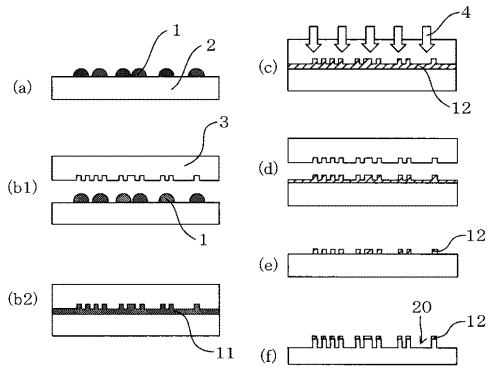
【図１】


(a)型接触工程
光照射工程
3
x
Rc
Rf1
10
10a
1
(b)離型工程

【図２】


(a)型接触工程
光照射工程
3
Rc
Rf1(x)
10
10a
1
(b)離型工程

【図３】


(a)
1
2
(b1)
3
1
(b2)
11
(c)
4
12
(d)
(e)
12
(f)
20
12

フロントページの続き

(72)発明者　川▲崎▼　陽司
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

Ｆターム(参考) 4J011 AA01 AA05 AC04 PA26 PA90 PB40 QA03 QA08 QA13 QA23
QA24 QC09 SA02 SA16 SA20 SA21 SA31 SA44 SA48 SA62
SA63 SA64 SA82 SA83 SA87 UA01 UA03 UA04 VA01 WA01
4J026 AB20 BA15 BA27 BA28 BB01 DB02 DB36 FA05 GA07 GA08