(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
2020年12月10日(10.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/246405 A1

(51) 国際特許分類:
B82Y 40/00 (2011.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/021513

(22) 国際出願日： 2020年6月1日(01.06.2020)

(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 2019-107130 2019年6月7日(07.06.2019) JP

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

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

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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, 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)）

WO 2020/246405 A1

(54) **Title:** PATTERN-FORMING COMPOSITION, CURED FILM, LAMINATE, PATTERN-PRODUCING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称： パターン形成用組成物、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a pattern-forming composition which is for imprinting and contains (A) a polymerizable compound that contains an aromatic ring but does not contain a hydroxyl group, (B) a photopolymerization initiator that contains an aromatic ring but does not contain a hydroxyl group, and (C) a photopolymerization initiator that has a specific structure containing a hydroxyl group, wherein the viscosity at 23 ° C of a component obtained by removing a solvent from the pattern-forming composition is at most 300 mPa · s; a cured film to which the pattern-forming composition is applied; a laminate; a pattern-producing method; and a method for manufacturing a semiconductor element.

(57) 要約：（Ａ）芳香環を含有し水酸基を含有しない重合性化合物と、（Ｂ）芳香環を含有し水酸基を含有しない光重合開始剤と、（Ｃ）水酸基を含有する特定構造を有する光重合開始剤とを含むインプリント用のパターン形成用組成物であって、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の２３℃における粘度が３００ｍＰａ・ｓ以下である、パターン形成用組成物、上記パターン形成用組成物を応用した硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ：

パターン形成用組成物、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、インプリント用のパターン形成用組成物、硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] インプリント法とは、パターンが形成された金型（一般的にモールドまたはスタンパとも呼ばれる。）を押し当てることにより、可塑性材料に微細パターンを転写する技術である。インプリント法を用いることで簡易に精密な微細パターンの作製が可能なことから、近年さまざまな分野での応用が期待されている。特に、ナノオーダーレベルの微細パターンを形成するナノインプリント技術が注目されている。

[0003] インプリント法は、その転写方法から熱インプリント法および光インプリント法に大別される。熱インプリント法では、ガラス転移温度（以下、「Ｔｇ」ということがある。）以上に加熱した熱可塑性樹脂にモールドを押し当て、冷却後にモールドを離型することにより微細パターンを形成する。この方法では、多様な材料を選択できること等の利点があるが、プレス時に高圧を要すること、および、パターンサイズが微細になるほど、熱収縮等により寸法精度が低下しやすいこと等の問題点もある。一方、光インプリント法では、光硬化性のパターン形成用組成物にモールドを押し当てた状態で光硬化させた後、モールドを離型する。この方法では、高圧付加や高温加熱の必要はなく、硬化前後で寸法変動が小さいため、微細なパターンを精度よく形成できるという利点がある。

[0004] 光インプリント法では、基板上にパターン形成用組成物を塗布後、石英等の光透過性素材で作製されたモールドを押し当てる（特許文献１）。モール

ドを押し当てた状態で光照射によりそのパターン形成用組成物を硬化し、その後モールドを離型することで、目的のパターンが転写された硬化物が作製される。

[0005] パターン形成用組成物を硬化させるための照射光としては、通常、紫外線が使用され、その紫外線を放射する光源ランプとしては、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプおよび紫外線ＬＥＤ（light emitting diode）などが使用される。

[0006] 転写したインプリントパターンをマスクとして、ウェハ等の基板に微細加工を行う方法は、ナノインプリントリソグラフィー(ＮＩＬ)と呼ばれ、次世代リソグラフィー技術として開発が進められている。ＮＩＬに用いられるパターン形成用組成物には、インプリント適性に加え、加工対象とのエッチング選択比が高いこと（高エッチング耐性）や、超微細かつ高アスペクト比のパターンが形成できること（高解像性）が要求される。

[0007] また、光に対する反応性を確保するため、光重合開始剤がパターン形成用組成物に添加されることがある（特許文献１～４）。光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤などが使用されるが、スループット（生産性）の観点からは、反応性が高くより短時間で硬化反応が進行するラジカル重合開始剤が選ばれることが多い。さらに、より反応を促進させるため、増感剤の添加なども検討されている（特許文献５～７）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表２００７－５２３２４９号公報

特許文献2：特開２０１５－０７０１４５号公報

特許文献3：国際公開第２０１６／１５２５９７号

特許文献4：特許第６０９２２００号公報

特許文献5：特開２００８－２３８４１７号公報

特許文献6：特開２０１５－１７９８０７号公報

特許文献7：特開２０１７－０８５１４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] インプリント法において、パターンのより高い解像性が要求される中、パターンが微細化すると、パターンのアスペクト比が大きくなるため、不充分な硬化によるパターンの倒れ（倒れ欠陥）の問題が顕著となる。また、パターン形成用組成物中に残存する未反応の重合性化合物がモールド表面に付着することで、パターンの倒れ欠陥が誘発される場合があることが今回見出された。

[0010] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、高解像性のパターン形成においても、倒れ欠陥の発生を抑制できるパターン形成用組成物の提供を目的とする。

[0011] また、本発明は、上記パターン形成用組成物を応用した硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題は、特定の構造を有する重合性化合物と、それぞれ特定の構造を有する２種類の光重合開始剤とを使用することにより、解決できた。具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは＜２＞以降の手段により、上記課題は解決された。

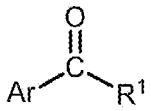
＜１＞

（Ａ）芳香環を含有し水酸基を含有しない重合性化合物と、（Ｂ）芳香環を含有し水酸基を含有しない光重合開始剤と、（Ｃ）式（Ｉｎ－１）で表される光重合開始剤とを含むインプリント用のパターン形成用組成物であって、

パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の２３℃における粘度が３００ｍＰａ・ｓ以下である、パターン形成用組成物；

式（Ｉｎ－１）：

[化1]



式（Ｉｎ－１）において、

Ａｒは、少なくとも１つの置換基で置換された芳香環を有する芳香環含有基を表し、上記置換基の少なくとも１つは電子供与性基であり、上記置換基の少なくとも１つに芳香環に直結した－Ｏ－が含まれ、上記置換基の少なくとも１つに水酸基が含まれ、

Ｒ[1]は、少なくとも１つの水酸基で置換された脂肪族炭化水素基を表す。

＜２＞

（Ｃ）の光重合開始剤の含有量Ｃｃに対する（Ｂ）の光重合開始剤の含有量Ｃｂの質量比であるＣｂ／Ｃｃが、０．５～５である、

＜１＞に記載のパターン形成用組成物。

＜３＞

（Ｂ）の光重合開始剤の含有量が、（Ａ）の重合性化合物に対して０．５～８質量％である、

＜１＞または＜２＞に記載のパターン形成用組成物。

＜４＞

（Ｃ）の光重合開始剤の含有量が、（Ａ）の重合性化合物に対して０．５～５質量％である、

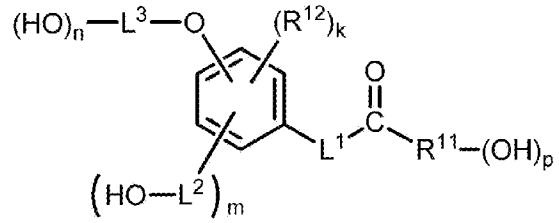
＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜５＞

（Ｃ）の光重合開始剤として、下記式（Ｉｎ－２）で表される化合物を含む、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物；

式（Ｉｎ－２）：

[化2]



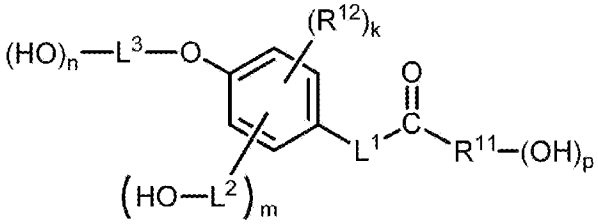
式（Ｉｎ－２）において、Ｌ[1]およびＬ[2]はそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、Ｌ[3]はｎ＋１価の連結基を表し、Ｒ[11]はｐ＋１価の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ[12]は１価の置換基を表し、ｋ、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは１～３であり、ｋ＋ｍ＋ｎは１～５であり、ｐは１～３の整数を表す。

＜６＞

（Ｃ）の光重合開始剤として、下記式（Ｉｎ－３）で表される化合物を含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物；

式（Ｉｎ－３）：

[化3]



式（Ｉｎ－３）において、Ｌ[1]およびＬ[2]はそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、Ｌ[3]はｎ＋１価の連結基を表し、Ｒ[11]はｐ＋１価の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ[12]は１価の置換基を表し、ｋ、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは１～３であり、ｋ＋ｍ＋ｎは１～５であり、ｐは１～３の整数を表す。

＜５＞に記載のパターン形成用組成物。

＜７＞

（Ｃ）の光重合開始剤の分子量が１７０～３３０である、

＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜８＞

（Ｂ）の光重合開始剤と（Ｃ）の光重合開始剤の間のハンセン溶解度パラメータ距離ΔＨＳＰが４以上である、

＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜９＞

（Ｂ）の光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキサイド系化合物を含む、

＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１０＞

（Ａ）の重合性化合物の含有量が、全重合性化合物に対し３０～９０質量％である、＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１１＞

パターン形成用組成物中の全固形分の含有量が、パターン形成用組成物全体に対し９０質量％以上である、

＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１２＞

実質的に溶剤を含まない、

＜１１＞に記載のパターン形成用組成物。

＜１３＞

さらに、（Ｄ）離型剤を含む、

＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１４＞

離型剤が、水酸基を含有する化合物を含む、

＜１３＞に記載のパターン形成用組成物。

＜１５＞

離型剤が、水酸基を含有しない化合物を含む、

＜１３＞または＜１４＞に記載のパターン形成用組成物。

＜１６＞

＜１＞～＜１５＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物から形成された硬化膜。

＜１７＞

＜１＞～＜１５＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物からなる層状膜と、層状膜を形成するための基板とを含む積層体。

＜１８＞

＜１＞～＜１５＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物を、基板上またはモールド上に適用し、パターン形成用組成物を、モールドと基板で挟んだ状態で光照射することを含むパターンの製造方法。

＜１９＞

＜１８＞に記載の製造方法を工程として含む、半導体素子の製造方法。

＜２０＞

パターンをマスクとして基板のエッチングを行うことを含む、

＜１９＞に記載の半導体素子の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明のパターン形成用組成物により、高解像性のパターン形成においても、倒れ欠陥の発生を抑制できる。そして、本発明の硬化膜、積層体、パターンの製造方法および半導体素子の製造方法により、半導体素子を効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の代表的な実施形態について説明する。各構成要素は、便宜上、この代表的な実施形態に基づいて説明されるが、本発明は、そのような実施形態に限定されるものではない。

[0015] 本明細書において「～」という記号を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0016] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成できる限りにおいて、他の工程と明確に区別できない

工程も含む意味である。

[0017] 本明細書における基（原子団）の表記について、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に、置換基を有するものをも包含する意味である。例えば、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）、および、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）の両方を包含する意味である。また、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、鎖状でも環状でもよく、鎖状の場合には、直鎖でも分岐でもよい意味である。

[0018] 本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた描画のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む意味である。描画に用いられるエネルギー線としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）およびＸ線などの活性光線、ならびに、電子線およびイオン線などの粒子線が挙げられる。

[0019] 本明細書において、「光」には、紫外、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光や、電磁波だけでなく、放射線も含まれる。放射線には、例えばマイクロ波、電子線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線が含まれる。また２４８ｎｍエキシマレーザー、１９３ｎｍエキシマレーザー、１７２ｎｍエキシマレーザーなどのレーザー光も用いることができる。これらの光は、光学フィルターを通したモノクロ光（単一波長光）を用いてもよいし、複数の波長を含む光（複合光）でもよい。

[0020] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」および「メタクリレート」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の両方、または、いずれかを意味する。

[0021] 本明細書において、組成物中の固形分は、溶剤を除いた成分を意味し、組成物中の固形分の濃度は、特に述べない限り、その組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率によって表される。

[0022] 本明細書において、特に述べない限り、温度は２３℃、気圧は１０１３２５Ｐａ（１気圧）である。

[0023] 本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ測定）に従い、ポリスチレン換算値として示される。この重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ３０００およびＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。また、特に述べない限り、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、特に述べない限り、ＧＰＣ測定における検出には、ＵＶ線（紫外線）の波長２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

[0024] 本明細書において、積層体を構成する各層の位置関係について、「上」または「下」と記載したときには、注目している複数の層のうち基準となる層の上側または下側に他の層があればよい。すなわち、基準となる層と上記他の層の間に、さらに第３の層や要素が介在していてもよく、基準となる層と上記他の層は接している必要はない。また、特に断らない限り、基材に対し層が積み重なっていく方向を「上」と称し、または、感光層がある場合には、基材から感光層へ向かう方向を「上」と称し、その反対方向を「下」と称する。なお、このような上下方向の設定は、本明細書中における便宜のためであり、実際の態様においては、本明細書における「上」方向は、鉛直上向きと異なることもありうる。

[0025] 本明細書において、「インプリント」は、好ましくは、１ｎｍ～１０ｍｍのサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、およそ１０ｎｍ～１００μｍのサイズのパターン転写（ナノインプリント）をいう。

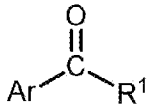
[0026] ＜パターン形成用組成物＞

本発明のパターン形成用組成物は、（Ａ）芳香環を含有し水酸基を含有し

ない重合性化合物（以下、「重合性化合物（Ａ）」ともいう。）と、（Ｂ）芳香環を含有し水酸基を含有しない光重合開始剤（以下、「光重合開始剤（Ｂ）」ともいう。）と、（Ｃ）式（Ｉｎ－１）で表される光重合開始剤（以下、「光重合開始剤（Ｃ）」ともいう。）とを含み、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の２３℃における粘度が３００ｍＰａ・ｓ以下である。

[0027] 式（Ｉｎ－１）：

[化4]



[0028] 式（Ｉｎ－１）において、

Ａｒは、少なくとも１つの置換基で置換された芳香環を有する芳香環含有基を表し、上記置換基の少なくとも１つは電子供与性基であり、上記置換基の少なくとも１つに芳香環に直結した－Ｏ－が含まれ、上記置換基の少なくとも１つに水酸基が含まれ、

Ｒ[1]は、少なくとも１つの水酸基で置換された脂肪族炭化水素基を表す。

[0029] 本発明では、パターン形成用組成物が、上記重合性化合物（Ａ）、光重合開始剤（Ｂ）および光重合開始剤（Ｃ）を含有することにより、パターンの倒れ欠陥発生が抑制できる。その理由は定かではないが、重合性化合物（Ａ）が、水酸基を含有しないことにより、重合性化合物のモールド表面への付着が抑制されると考えられる。また、光重合開始剤（Ｂ）が、重合性化合物（Ａ）と同様の部分構造（芳香環を含有し水酸基を含有しない構造）を有することにより、光重合開始剤（Ｂ）と重合性化合物（Ａ）との相溶性が良好となり、パターン形成用組成物の全体的な硬化が促進されると考えられる。さらに、光重合開始剤（Ｃ）が、特定の親水性部位を有することにより、光重合開始剤（Ｃ）がパターン形成用組成物の表面近傍に偏在しやすくなり、かつ、芳香環含有基が電子供与性基を有することにより、光重合開始剤（Ｃ）から露光時にラジカル等の活性種が効率よく発生するようになって、モー

ルド表面近傍のパターン形成用組成物の硬化が促進されると考えられる。その結果、パターン形成用組成物中における重合反応を効率よく進行させ、かつ、未反応の重合性化合物のモールドへの付着も抑制できるため、高解像性のパターン形成においても、倒れ欠陥の発生を抑制できると考えられる。

[0030] 以下、本発明のパターン形成用組成物の各成分について、詳しく説明する。

[0031] ＜＜重合性化合物（Ａ）＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、重合性基を有する重合性化合物であって、芳香環を含有し水酸基を含有しない重合性化合物（重合性化合物（Ａ））を含む。この重合性化合物（Ａ）は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。重合性化合物（Ａ）が、芳香環を有することでインプリントリソグラフィー時のエッチング耐性が向上し、水酸基を含有しないことで、親水性の傾向があるモールド表面への重合性化合物（Ａ）の付着が抑制される。一方、重合性化合物（Ａ）は、水酸基を含有しなければ、炭化水素基（例えば、アルキル基およびアリール基など）やハロゲン原子などの置換基を有することができる。以下詳細に説明する。

[0032] 重合性化合物（Ａ）が有する芳香環は、単環であっても、多環であってもよく、多環である場合には、複数の環が縮合していてもよい。この芳香環は、炭化水素環骨格の芳香環であっても、Ｎ、ＯおよびＳなどのヘテロ原子を含むヘテロ環骨格の芳香環であってもよく、炭化水素環骨格の芳香環が好ましい。炭化水素環骨格の芳香環について、炭素数は６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。炭化水素環骨格の芳香環は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環またはフルオレン環などであることが好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。また、ヘテロ環骨格の芳香環は、例えば、チオフェン環、フラン環またはジベンゾフラン環などであることが好ましい。

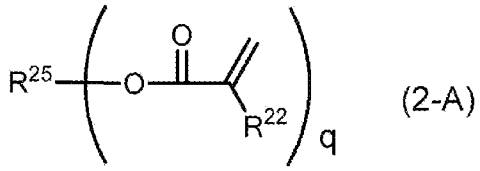
[0033] 重合性化合物（Ａ）は、重合性基を１つ有する単官能重合性化合物でも、

重合性基を２つ以上有する多官能重合性化合物でもよい。本発明において、パターン形成用組成物は、多官能の重合性化合物（Ａ）を含むことが好ましく、多官能の重合性化合物（Ａ）と単官能の重合性化合物（Ａ）の両方を含むことがより好ましい。多官能の重合性化合物（Ａ）は、二官能重合性化合物および三官能重合性化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、二官能重合性化合物を含むことがより好ましい。

[0034] 重合性化合物（Ａ）が有する重合性基は、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基などのエチレン性不飽和結合含有基であることが好ましい。重合性基は、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基が好ましく、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基がより好ましい。

[0035] 重合性化合物（Ａ）は、下記式（２－Ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[0036] [化5]



(2-A)

[0037] 式中、Ｒ^{25}は、芳香環を有するｑ価の有機基であり、Ｒ^{22}は水素原子またはメチル基であり、ｑは１以上の整数である。つまり、ｑが１のとき、重合性化合物（Ａ）は単官能重合性化合物であり、ｑが２以上であるとき、重合性化合物（Ａ）は多官能重合性化合物となる。

[0038] 重合性化合物（Ａ）の分子量は、２０００未満であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましく、１０００以下であることが一層好ましく、８００以下、さらには５００以下であってもよい。下限値は、１００以上であることが好ましい。

[0039] 重合性化合物（Ａ）は、ケイ素原子を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。ケイ素原子を含有する重合性化合物は、例えば、シリコーン

骨格を有する重合性化合物である。シリコーン骨格を有する重合性化合物としては、信越化学工業社製、シリコーンアクリレートＸ－２２－１６０２が例示される。

[0040] 重合性化合物（Ａ）の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し４０～９０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、８５質量％以下であることがより好ましく、８０質量％以下であることがさらに好まししい。また、この数値範囲の下限は、４５質量％以上であることがより好ましく、５０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0041] 重合性化合物（Ａ）の含有量は、全重合性化合物に対し３０～９５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、９０質量％以下であることがより好ましく、８５質量％以下であることがさらに好ましく、８０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、５０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることがさらに好ましく、７０質量％以上であることが特に好ましい。

[0042] パターン形成用組成物は、重合性化合物（Ａ）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0043] ＜＜＜多官能の重合性化合物（Ａ）＞＞＞

多官能の重合性化合物（Ａ）が有する重合性基の数は、２以上であり、２～７が好ましく、２～４がより好ましく、２または３がさらに好ましく、２が一層好ましい。

[0044] 多官能の重合性化合物（Ａ）の２３℃での粘度は、２００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１５０ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、８０ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましい。多官能の重合性化合物（Ａ）の２３℃での粘度を上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の粘度を低減でき、充填性が向上する。下限値については、特に定めるものではないが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。

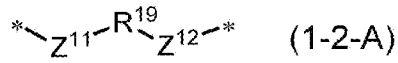
[0045] 多官能の重合性化合物（Ａ）は、上記式（２－Ａ）を満たすことが好ましい。そのような化合物を用いることにより、インプリントにおいて密着性、離型性および経時安定性のバランスがよくなり、パターン形成用組成物が総合的により扱いやすくなる。

[0046] 多官能の重合性化合物（Ａ）が上記式（２－Ａ）を満たす場合、ｑは２以上７以下の整数が好ましく、２以上４以下の整数がより好ましく、２または３がさらに好ましく、２が一層好ましい。

[0047] R^{25}は、芳香環を有する２～７価の有機基であることが好ましく、２～４価の有機基であることがより好ましく、２または３価の有機基であることがさらに好ましく、２価の有機基であることが一層好ましい。R^{25}は、芳香環を有する炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましい。

[0048] R^{25}が２価の有機基であるとき、R^{25}は下記式（１－２－Ａ）で表される有機基であることが好ましい。

[0049] [化6]



(1-2-A)

[0050] 式中、Z^{11}およびZ^{12}はそれぞれ独立に、単結合、－Ｏ－、－Ａｌｋ－、または－Ａｌｋ－Ｏ－であることが好ましい。Ａｌｋはアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）を表し、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。置換基としては、下記置換基Ｔ（このうち、水酸基を含む基を除く。）が挙げられる。本明細書において、化学式中のアスタリスクは結合手を表す。

[0051] 本明細書において、置換基Ｔは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、ヘテロアリール基、－ＯＲｔ^{1}、－ＣＯＲｔ^{1}、－ＣＯＯＲｔ^{1}、－ＯＣＯＲｔ^{1}、－ＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＲｔ^{1}、－ＣＯＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＯＲｔ^{1}、－ＳＲｔ^{1}、－SO_2Ｒｔ^{1}、－

SO_2ORt^1、$-NHSO_2Rt^1$および$-SO_2NRt^1Rt^2$から選択される１種の基である。ここで、Rt^1およびRt^2は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基またはヘテロアリール基を表す。Rt^1とRt^2が炭化水素基である場合には、これらが互いに結合して環を形成してもよい。

[0052] 上記置換基Ｔについて、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１または２がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルケニル基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２または３が特に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルキニル基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～５がより好ましい。アルキニル基は直鎖および分岐のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アリール基の炭素数は、６～１０が好ましく、６～８がより好ましく、６～７がさらに好ましい。ヘテロアリール基は、単環であってもよく、多環であってもよい。ヘテロアリール基は、単環または環数が２～４の多環が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。ヘテロアリール基の環を構成する炭素原子の数は３～１０が好ましく、３～８がより好ましく、３～５がより好ましい。

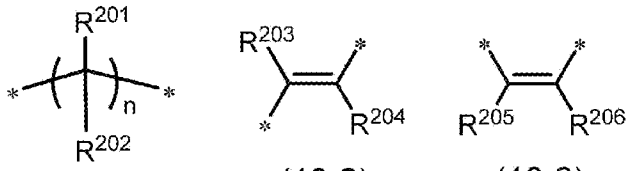
[0053] 置換基Ｔとしての炭化水素基およびヘテロアリール基は、さらに別の置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。ここでの更なる置換基としては、上述した置換基Ｔが挙げられる。

[0054] Z^{11}およびZ^{12}が有する置換基は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ナフチル基、チエニル基およびフリル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基およびフェニル基であることが好ましい。また、フェニル基、

ナフチル基、チエニル基およびフリル基は、炭素数１～３のアルキレン基を介して結合してもよい。

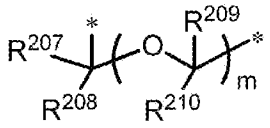
[0055] Ｒ[19]は、芳香環を有する２価の連結基である。この連結基は、下記の式（１０－１）～（１０－９）から選ばれる連結基またはその組み合わせが好ましい。中でも、Ｒ[19]は、式（１０－７）の連結基であることがより好ましい。

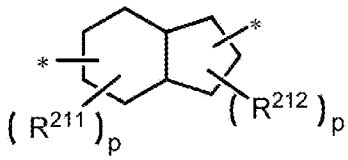
[0056] [化7]

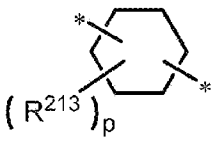

(10-1)

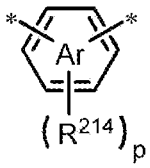
(10-2)

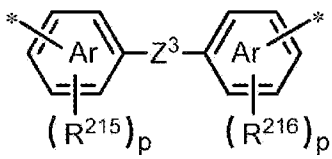
(10-3)

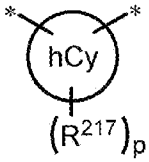

(10-4)


(10-5)


(10-6)


(10-7)


(10-8)


(10-9)

[0057] Ｒ[201]～Ｒ[217]は任意の置換基である。ただし、Ｒ[201]およびＲ[202]の少なくとも１つ、Ｒ[203]およびＲ[204]の少なくとも１つ、Ｒ[205]およびＲ[206]の少なくとも１つ、Ｒ[207]からＲ[210]の少なくとも１つ、Ｒ[211]およびＲ[212]の少なくとも１つ、ならびに、Ｒ[213]は芳香環を有する基である。これらの置換基は、それぞれ独立して、例えば、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アリールアルキル基（炭素数７～２１が好ましく、７～１５がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好まし

く、６～１０がさらに好ましい）、チエニル基、フリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基（アルキル基は炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい）が好ましい。R^{201}とR^{202}、R^{203}とR^{204}、R^{205}とR^{206}、R^{207}とR^{208}、R^{209}とR^{210}、複数あるときのR^{211}、複数あるときのR^{212}、複数あるときのR^{213}、複数あるときのR^{214}、複数あるときのR^{215}、複数あるときのR^{216}、複数あるときのR^{217}は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0058] Ａｒはアリーレン基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）であり、具体的には、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、フルオレンジイル基が挙げられる。

[0059] ｈＣｙはヘテロアリール基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、２～５がさらに好ましい）であり、５員環または６員環がより好ましい。ｈＣｙを構成するヘテロ環の具体例としては、チオフェン環、フラン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、インドール環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環、ピロール環、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロリドン環、モルホリン環が挙げられ、中でも、チオフェン環、フラン環、ジベンゾフラン環が好ましい。

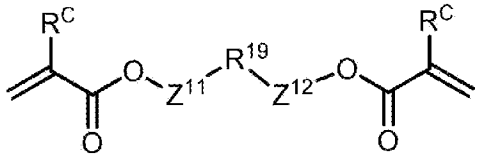
[0060] Z^{3}は単結合または連結基である。連結基としては、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子が置換してもよいアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）が挙げられる。

[0061] ｎおよびｍは１００以下の自然数であり、１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい。

[0062] ｐは０以上で、各環に置換可能な最大数以下の整数である。上限値は、それぞれの場合で独立に、置換可能最大数の半分以下であることが好ましく、４以下であることがより好ましく、２以下であることがさらに好ましい。

[0063] 多官能の重合性化合物（Ａ）は、下記式（２－１－Ａ）で表されることが好ましい。

[0064] [化8]



(2-1-A)

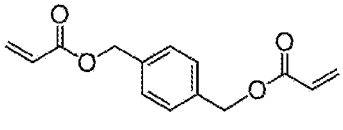
[0065] 式（２－１－Ａ）中、R^Cは水素原子またはメチル基である。また、R^{19}、Z^{11}およびZ^{12}は、それぞれ、式（１－２－Ａ）におけるR^{19}、Z^{11}およびZ^{12}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0066] 本発明で用いる多官能の重合性化合物（Ａ）を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

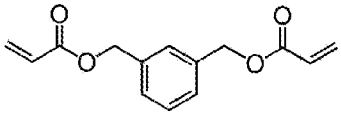
[0067] 本発明で好ましく用いられる多官能の重合性化合物（Ａ）としては、下記化合物が挙げられる。また、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物も使用でき、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0068]

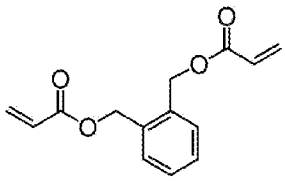
[化9]



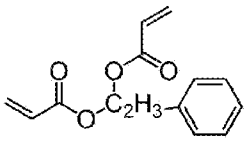
化合物B-51



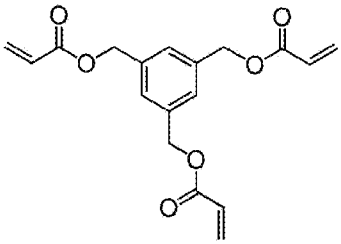
化合物B-52



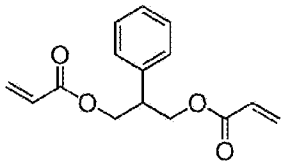
化合物B-53



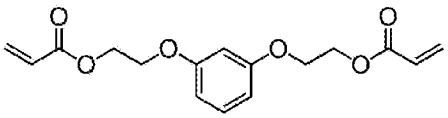
化合物B-54



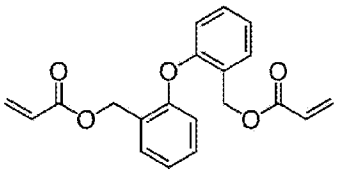
化合物B-55



化合物B-56



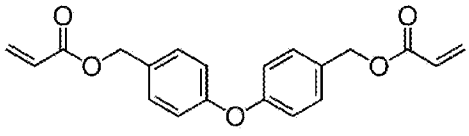
化合物B-57



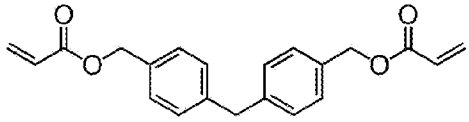
化合物B-58

[0069]

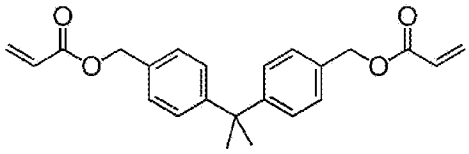
[化10]



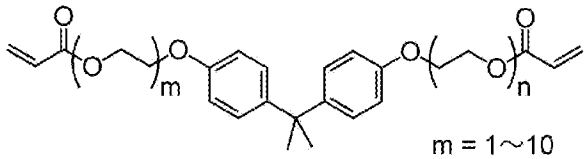
化合物Ｂ-59



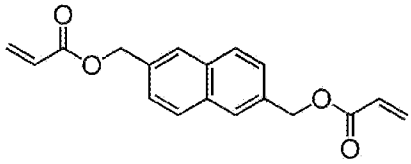
化合物Ｂ-60



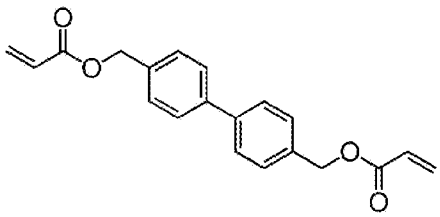
化合物Ｂ-61



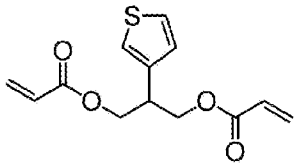
化合物Ｂ-62



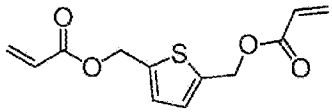
化合物Ｂ-63



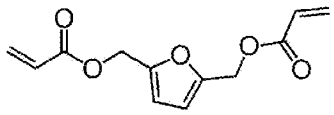
化合物Ｂ-64



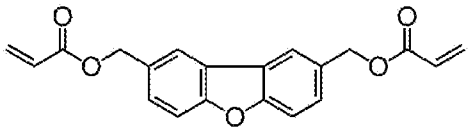
化合物Ｂ-65



化合物Ｂ-66



化合物Ｂ-67



化合物Ｂ-68

[0070] 多官能の重合性化合物（Ａ）の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し２０～６０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５５質量％以下であることがより好ましく、５０質量％以下であることがさらに好

ましく、４５質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、２５質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることがさらに好ましく、３５質量％以上であることが特に好ましい。

[0071] 多官能の重合性化合物（Ａ）の含有量は、全重合性化合物に対し２５～６５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、６０質量％以下であることがより好ましく、５５質量％以下であることがさらに好ましく、５０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、３０質量％以上であることがより好ましく、３５質量％以上であることがさらに好ましく、４０質量％以上であることが特に好ましい。

[0072] パターン形成用組成物は、多官能の重合性化合物（Ａ）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0073] ＜＜＜単官能の重合性化合物（Ａ）＞＞＞

本発明で用いることができる単官能の重合性化合物（Ａ）は、２３℃で液体であることが好ましい。本発明において、２３℃で液体である化合物とは、２３℃で流動性を有する化合物を意味し、例えば２３℃での粘度が１０００００ｍＰａ・ｓ以下である化合物である。単官能の重合性化合物（Ａ）として２３℃で液体の化合物を用いることにより、パターン形成用組成物に使用する溶剤の量を減らすことができる。

[0074] 単官能の重合性化合物（Ａ）の２３℃での粘度は、１００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、８ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、６ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましい。単官能の重合性化合物（Ａ）の２３℃での粘度を上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の粘度を低減でき、充填性が向上する。下限値については、特に定めるものではないが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。

[0075] 単官能の重合性化合物（Ａ）は、単官能（メタ）アクリルモノマーであることが好ましい。さらに、単官能の重合性化合物（Ａ）は、上記式（２－Ａ

）においてｑが１である単官能（メタ）アクリレートであることがより好ましく、Ｒ^{22}が水素原子である単官能アクリレートであることがさらに好ましい。

[0076] 単官能の重合性化合物（Ａ）を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

[0077] 単官能の重合性化合物（Ａ）は、可塑構造を有することが好ましい。例えば、単官能の重合性化合物（Ａ）は、その少なくとも１種が、以下の（１－Ａ）の基を含むことが好ましい。

（１－Ａ）アルキル鎖およびアルケニル鎖の少なくとも一方と、芳香環とを含み、かつ、合計炭素数が７以上である基（以下、単に「（１－Ａ）の基」ともいう）。

このような構成とすることにより、パターン形成用組成物中に含まれる単官能の重合性化合物（Ａ）の添加量を減らしつつ、硬化膜の弾性率を効率良く低下させることが可能になる。さらに、モールドとの界面エネルギーが低減し、離型力の低減効果（離型性の向上効果）を大きくすることができる。

[0078] 上記（１－Ａ）の基における、アルキル鎖およびアルケニル鎖は、直鎖、分岐、または環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐状であることが好ましい。また、上記（１－Ａ）の基は、上記アルキル鎖および／またはアルケニル鎖を単官能の重合性化合物（Ａ）の末端に、すなわち、アルキル基および／またはアルケニル基として有することが好ましい。このような構造とすることにより、離型性をより向上させることができる。

[0079] アルキル鎖およびアルケニル鎖は、それぞれ独立に、鎖中にエーテル基（－Ｏ－）を含んでいてもよいが、エーテル基を含んでいない方が離型性向上の観点から好ましい。

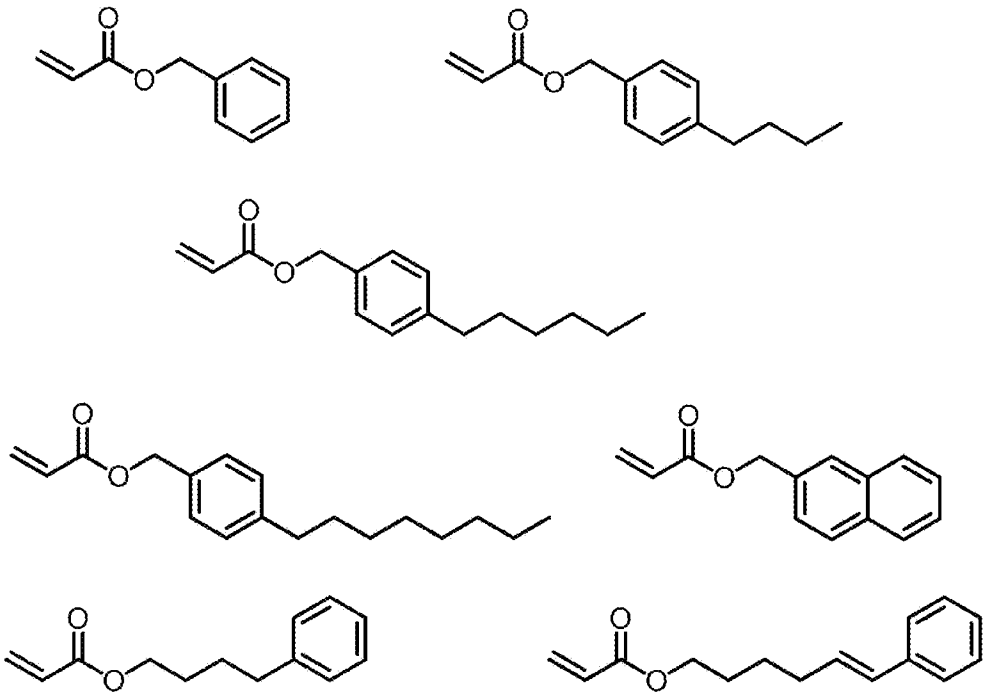
[0080] 上記（１－Ａ）の基における合計炭素数は３５以下であることが好ましく、１０以下であることがより好ましい。

[0081] 上記（１－Ａ）の基中の芳香環としては、３～８員環の単環または多環が好ましく、単環であることが好ましい。上記多環を構成する環の数は、２つまたは３つが好ましい。芳香環は、６員環であることが好ましい。（１－Ａ）の基における芳香環としては、ベンゼン環およびナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

[0082] 本発明で用いる単官能の重合性化合物（Ａ）は、上記（１－Ａ）の基と重合性基とが、直接にまたは連結基を介して結合している化合物であることが好ましく、上記（１－Ａ）の基と重合性基とが直接に結合している化合物であることがより好ましい。連結基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＣＨ$_2$－、－ＮＨ－またはこれらの組み合わせが例示される。さらに、単官能の重合性化合物（Ａ）は、上記式（２－Ａ）中のＲ^{25}として、上記（１－Ａ）の基を有することが好ましい。

[0083] 単官能の重合性化合物（Ａ）の具体例は、下記のとおりである。しかしながら、本発明において、単官能の重合性化合物（Ａ）は、下記の化合物に限定されない。例えば、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物も使用でき、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0084] [化11]



[0085] 単官能の重合性化合物（Ａ）の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し０～５０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、４５質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることがさらに好ましく、３５質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、５質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがさらに好ましく、２０質量％以上であることが特に好ましい。

[0086] 単官能の重合性化合物（Ａ）の含有量は、全重合性化合物に対し０～５５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５０質量％以下であることがより好ましく、４５質量％以下であることがさらに好ましく、４０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１０質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることがさらに好ましく、２５質量％以上であることが特に好ましい。

[0087] パターン形成用組成物は、単官能の重合性化合物（Ａ）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0088] ＜＜他の重合性化合物＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、芳香環を含有しない重合性化合物および水酸基を含有する重合性化合物など、重合性化合物（Ａ）以外の重合性化合物（以下、単に「他の重合性化合物」ともいう。）を含むこともできる。これにより、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の粘度およびその組成物中の固形分の粘度の調整などが容易となる。

[0089] 他の重合性化合物は、芳香環を有していてもよい。他の重合性化合物が有する芳香環は、単環であっても、多環であってもよく、多環である場合には、複数の環が縮合していてもよい。その他、この芳香環は、重合性化合物（Ａ）が有する芳香環と同様であり、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環またはフルオレン環などであることが好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。

[0090] 本発明において、上記他の重合性化合物が芳香環を有する場合とは、同時に水酸基を有する場合であることが想定される。しかしながら、前述のとおり、モールド表面への重合性化合物の付着を抑制する観点から、上記他の重合性化合物は水酸基を含有しないことが好ましい。したがって、本発明のパターン形成用組成物において、水酸基を含有する重合性化合物の含有量は、重合性化合物の全量に対し５質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましく、０．１質量％以下であることが特に好ましい。この含有量の下限は、ゼロであることが好ましく、０．０５質量％程度でもよい。また、水酸基を含有しかつ芳香環を含有する重合性化合物の含有量は、重合性化合物の全量に対し５質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましく、０．１質量％以下であることが特に好ましい。この含有量の下限は、ゼロであることが好ましく、０．０５質量％程度でもよい。また、水酸基を含有しかつ芳香環を含有しない重合性化合物の含有量は、重合性化合物の全量に対し５質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％以下であることがさらに好ましく、０．１質量％以下であることが特に好ましい。この含有量の下限は、ゼロであることが好ましく、０．０５質量％程度でもよい。

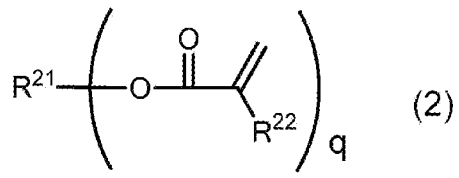
[0091] 他の重合性化合物は、重合性基を１つ有する単官能重合性化合物でも、重合性基を２つ以上有する多官能重合性化合物でもよい。本発明において、パターン形成用組成物は、多官能の他の重合性化合物を含む態様でもよく、多官能の他の重合性化合物と単官能の他の重合性化合物の両方を含む態様でもよい。多官能の他の重合性化合物は、二官能重合性化合物および三官能重合性化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、二官能重合性化合物を含むことがより好ましい。

[0092] 他の重合性化合物が有する重合性基は、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ

）アクリロイルアミノ基などのエチレン性不飽和結合含有基であることが好ましい。重合性基は、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基が好ましく、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基がより好ましい。

[0093] 他の重合性化合物は、下記式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0094] [化12]



(2)

[0095] 式中、Ｒ^{21}は、ｑ価の有機基であり、Ｒ^{22}は水素原子またはメチル基であり、ｑは１以上の整数である。つまり、ｑが１のとき、他の重合性化合物は単官能重合性化合物であり、ｑが２以上であるとき、他の重合性化合物は多官能重合性化合物となる。

[0096] 他の重合性化合物の分子量は、２０００未満であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましく、１０００以下であることが一層好ましく、８００以下、さらには５００以下であってもよい。下限値は、１００以上であることが好ましい。

[0097] 他の重合性化合物は、ケイ素原子を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。ケイ素原子を含有する重合性化合物は、例えば、シリコーン骨格を有する重合性化合物である。シリコーン骨格を有する重合性化合物としては、信越化学工業社製、シリコーンアクリレートＸ－２２－１６０２が例示される。

[0098] 他の重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し５～７０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５０質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることがさらに好ましく、３０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１０質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがさらに

好ましく、１８質量％以上であることが特に好ましい。

[0099] 他の重合性化合物の含有量は、全重合性化合物に対し３０～９５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、９０質量％以下であることがより好ましく、８５質量％以下であることがさらに好ましく、８０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、５０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることがさらに好ましく、７０質量％以上であることが特に好ましい。

[0100] パターン形成用組成物は、他の重合性化合物を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0101] ＜＜＜多官能の他の重合性化合物＞＞＞

多官能の他の重合性化合物が有する重合性基の数は、２以上であり、２～７が好ましく、２～４がより好ましく、２または３がさらに好ましく、２が一層好ましい。

[0102] 多官能の他の重合性化合物の２３℃での粘度は、２００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１５０ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、８０ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましい。多官能の他の重合性化合物の２３℃での粘度を上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の粘度を低減でき、充填性が向上する。下限値については、特に定めるものではないが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。

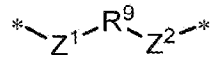
[0103] 多官能の他の重合性化合物は、上記式（２）を満たすことが好ましい。そのような化合物を用いることにより、インプリントにおいて密着性、離型性および経時安定性のバランスがよくなり、パターン形成用組成物が総合的により扱いやすくなる。

[0104] 多官能の他の重合性化合物が上記式（２）を満たす場合、ｑは２以上７以下の整数が好ましく、２以上４以下の整数がより好ましく、２または３がさらに好ましく、２が一層好ましい。

[0105] R^{21}は、２～７価の有機基であることが好ましく、２～４価の有機基であることがより好ましく、２または３価の有機基であることがさらに好ましく、２価の有機基であることが一層好ましい。R^{21}は、炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましい。

[0106] R^{21}が２価の有機基であるとき、R^{21}は下記式（１－２）で表される有機基であることが好ましい。

[0107] [化13]



(1-2)

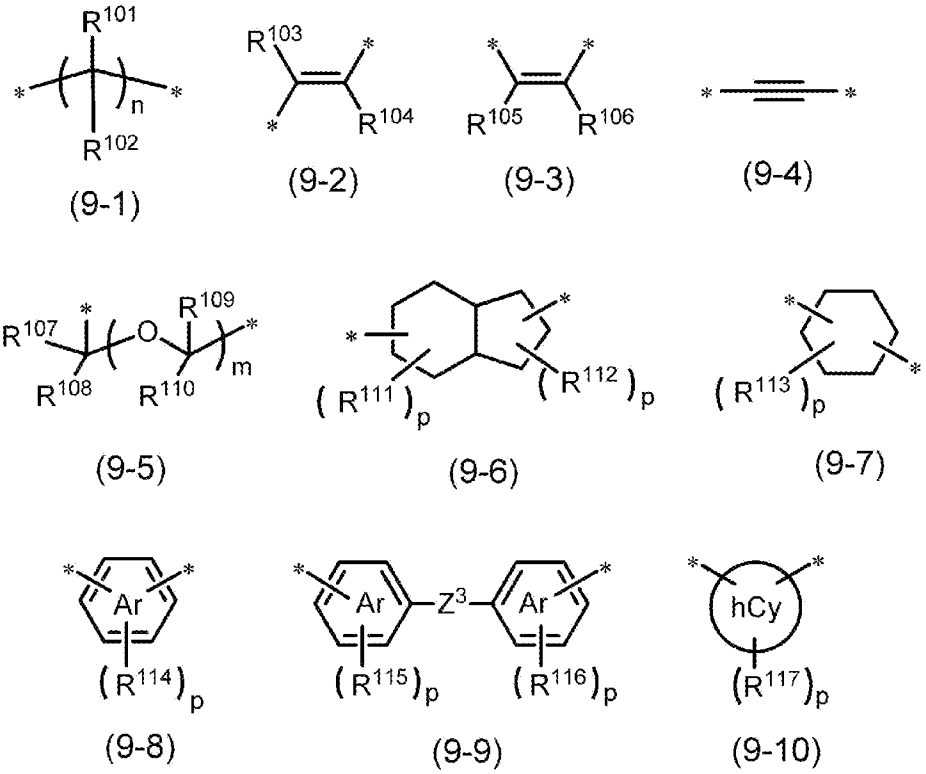
[0108] 式中、Z^1およびZ^2はそれぞれ独立に、単結合、－Ｏ－、－Ａｌｋ－、または－Ａｌｋ－Ｏ－であることが好ましい。Ａｌｋはアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）を表し、本発明の効果を損ねない範囲で、置換基を有していてもよいが、無置換であることが好ましい。置換基としては、上記置換基Ｔが挙げられる。

[0109] Z^1およびZ^2が有する置換基は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ナフチル基、チエニル基およびフリル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基およびフェニル基であることが好ましい。また、フェニル基、ナフチル基、チエニル基およびフリル基は、炭素数１～３のアルキレン基を介して結合してもよい。

[0110] R^9は、２価の連結基である。この連結基は、下記の式（９－１）～（９－１０）から選ばれる連結基またはその組み合わせが好ましい。中でも、式（９－１）～（９－３）、（９－７）、および（９－８）から選ばれる連結基であることが好ましい。

[0111]

[化14]



[0112] R^{101}～R^{117}は任意の置換基である。これらの置換基は、それぞれ独立して、例えば、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アリールアルキル基（炭素数７～２１が好ましく、７～１５がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、チエニル基、フリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基（アルキル基は炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい）が好ましい。R^{101}とR^{102}、R^{103}とR^{104}、R^{105}とR^{106}、R^{107}とR^{108}、R^{109}とR^{110}、複数あるときのR^{111}、複数あるときのR^{112}、複数あるときのR^{113}、複数あるときのR^{114}、複数あるときのR^{115}、複数あるときのR^{116}、および、複数あるときのR^{117}は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0113] Ａｒはアリーレン基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好まし

く、６～１０がさらに好ましい）であり、具体的には、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、フルオレンジイル基が挙げられる。

[0114] ｈＣｙはヘテロアリール基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、２～５がさらに好ましい）であり、５員環または６員環がより好ましい。ｈＣｙを構成するヘテロ環の具体例としては、チオフェン環、フラン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、インドール環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環、ピロール環、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロリドン環、モルホリン環が挙げられ、中でも、チオフェン環、フラン環、ジベンゾフラン環が好ましい。

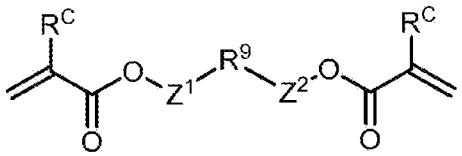
[0115] Z^3は単結合または連結基である。連結基としては、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子が置換してもよいアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）が挙げられる。

[0116] ｎおよびｍは１００以下の自然数であり、１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい。

[0117] ｐは０以上で、各環に置換可能な最大数以下の整数である。上限値は、それぞれの場合で独立に、置換可能最大数の半分以下であることが好ましく、４以下であることがより好ましく、２以下であることがさらに好ましい。

[0118] 多官能の他の重合性化合物は、下記式（２－１）で表されることが好ましい。

[0119] [化15]



(2-1)

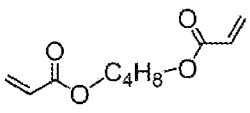
[0120] 式（２－１）中、R^Cは水素原子またはメチル基である。また、R^9、Z^1およびZ^2は、それぞれ、式（１－２）におけるR^9、Z^1およびZ^2と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0121] 本発明で用いる多官能の他の重合性化合物を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

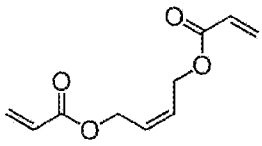
[0122] 本発明で好ましく用いられる多官能の他の重合性化合物としては、下記化合物が挙げられる。また、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物も使用でき、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0123]

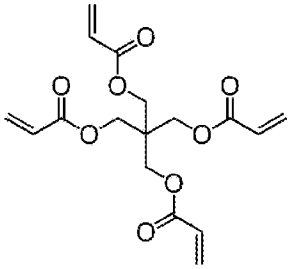
[化16]



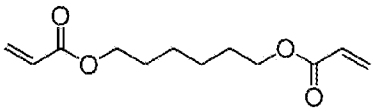
化合物B-1



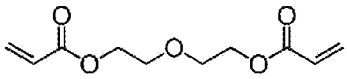
化合物B-2



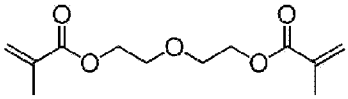
化合物B-3



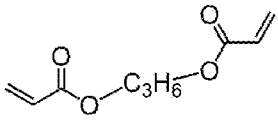
化合物B-4



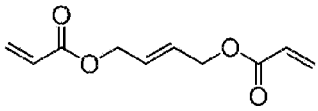
化合物B-5



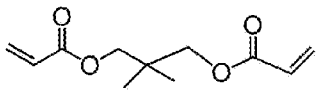
化合物B-6



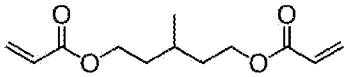
化合物B-7



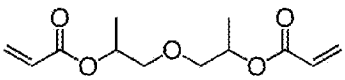
化合物B-8



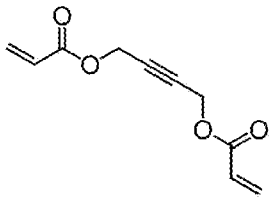
化合物B-9



化合物B-10



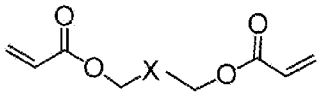
化合物B-11



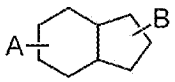
化合物B-12

[0124]

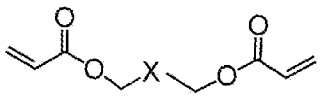
[化17]



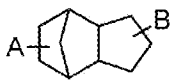
X = A-B or B-Aで連結



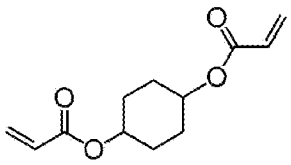
化合物B-13



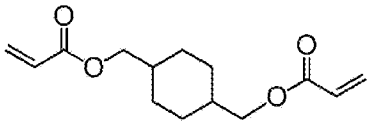
X = A-B or B-Aで連結



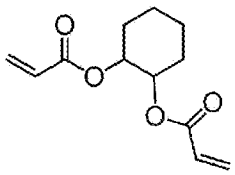
化合物B-14



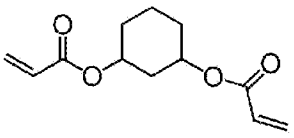
化合物B-15



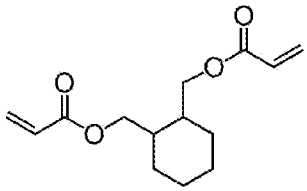
化合物B-16



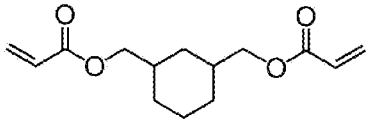
化合物B-17



化合物B-18



化合物B-19



化合物B-20

[0125] 多官能の他の重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し０～５０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、４５質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることがさらに好ましく、３５質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、５質量％以上でもよく、１０質量％以上でもよい。

[0126] 多官能の他の重合性化合物の含有量は、全重合性化合物に対し０～５５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５０質量％以下であることがより好ましく、４５質量％以下であることがさらに好ましく、４０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、５質量％以上でもよく、１０質量％以上でもよい。

[0127] パターン形成用組成物は、多官能の他の重合性化合物を１種のみ含んでい

てもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0128] ＜＜＜単官能の他の重合性化合物＞＞＞

本発明で用いることができる単官能の他の重合性化合物は、２３℃で液体であることが好ましい。単官能の他の重合性化合物として２３℃で液体の化合物を用いることにより、パターン形成用組成物に使用する溶剤の量を減らすことができる。

[0129] 単官能の他の重合性化合物の２３℃での粘度は、１００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、８ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、６ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましい。単官能の他の重合性化合物の２３℃での粘度を上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の粘度を低減でき、充填性が向上する。下限値については、特に定めるものではないが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。

[0130] 単官能の他の重合性化合物は、単官能（メタ）アクリルモノマーであることが好ましい。さらに、単官能の他の重合性化合物は、上記式（２）においてｑが１である単官能（メタ）アクリレートであることがより好ましく、R^2 ^{2}が水素原子である単官能アクリレートであることがさらに好ましい。

[0131] 単官能の他の重合性化合物を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびハロゲン原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子から選択される原子のみで構成されることがより好ましい。

[0132] 単官能の他の重合性化合物は、可塑構造を有することが好ましい。例えば、単官能の他の重合性化合物は、その少なくとも１種が、以下の（１）～（３）からなる群から選択される１つの基を含むことが好ましい。

（１）アルキル鎖およびアルケニル鎖の少なくとも一方と、脂環構造および芳香環構造の少なくとも一方とを含み、かつ、合計炭素数が７以上である基（以下、「（１）の基」ということがある）；

（２）炭素数４以上のアルキル鎖を含む基（以下、「（２）の基」ということがある）；ならびに

（３）炭素数４以上のアルケニル鎖を含む基（以下、「（３）の基」ということがある）；

このような構成とすることにより、パターン形成用組成物中に含まれる単官能の他の重合性化合物の添加量を減らしつつ、硬化膜の弾性率を効率良く低下させることが可能になる。さらに、モールドとの界面エネルギーが低減し、離型力の低減効果（離型性の向上効果）を大きくすることができる。

[0133] 上記（１）～（３）の基における、アルキル鎖およびアルケニル鎖は、直鎖、分岐、または環状のいずれであってもよく、それぞれ独立に、直鎖状または分岐状であることが好ましい。また、上記（１）～（３）の基は、上記アルキル鎖および／またはアルケニル鎖を単官能重合性化合物の末端に、すなわち、アルキル基および／またはアルケニル基として有することが好ましい。このような構造とすることにより、離型性をより向上させることができる。

[0134] アルキル鎖およびアルケニル鎖は、それぞれ独立に、鎖中にエーテル基（－Ｏ－）を含んでいてもよいが、エーテル基を含んでいない方が離型性向上の観点から好ましい。

[0135] ・（１）の基

上記（１）の基における合計炭素数は３５以下であることが好ましく、１０以下であることがより好ましい。

[0136] 環状構造としては、３～８員環の単環または多環が好ましい。上記多環を構成する環の数は、２つまたは３つが好ましい。環状構造は、５員環または６員環がより好ましく、６員環がさらに好ましい。また、単環がより好ましい。（１）の基における環状構造としては、シクロヘキサン環、ベンゼン環およびナフタレン環がより好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。また、環状構造は、芳香環構造の方が好ましい。

[0137] （１）の基における環状構造の数は、１つであっても、２つ以上であって

もよいが、１つまたは２つが好ましく、１つがより好ましい。

[0138] ・（２）の基

上記（２）の基は、炭素数４以上のアルキル鎖を含む基であり、炭素数４以上のアルキル鎖のみからなる基（すなわち、アルキル基）であることが好ましい。アルキル鎖の炭素数は、７以上であることが好ましく、９以上であることがより好ましい。アルキル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものでは無いが、例えば、２５以下とすることができる。なお、アルキル鎖の一部の炭素原子がケイ素原子に置き換わった化合物も単官能の他の重合性化合物として例示できる。

[0139] ・（３）の基

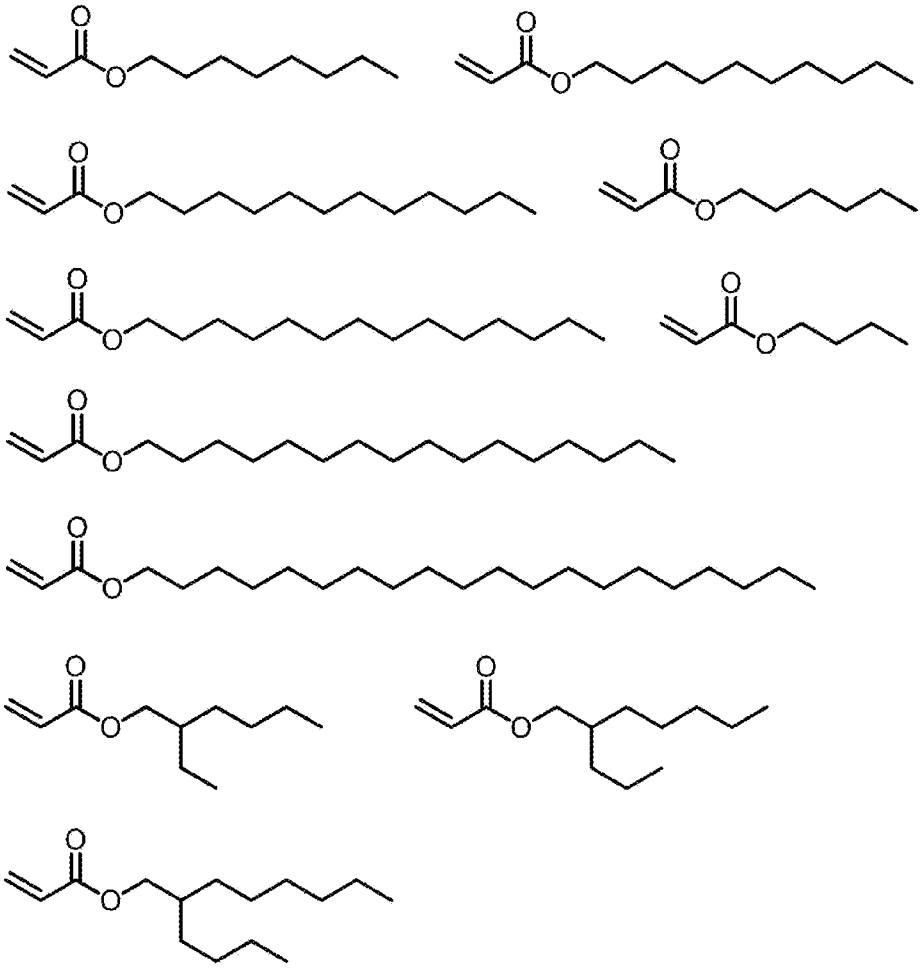
上記（３）の基は、炭素数４以上のアルケニル鎖を含む基であり、炭素数４以上のアルケニル鎖のみからなる基（すなわち、アルキレン基）であることが好ましい。アルケニル鎖の炭素数は、７以上であることが好ましく、９以上であることがより好ましい。アルケニル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものでは無いが、例えば、２５以下とすることができる。

[0140] 本発明において、単官能の他の重合性化合物は、上記（１）～（３）の基のいずれか１つ以上と重合性基とが、直接にまたは連結基を介して結合している化合物であることが好ましく、上記（１）～（３）の基のいずれか１つと重合性基とが直接に結合している化合物であることがより好ましい。連結基としては、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－CH_2－、－ＮＨ－またはこれらの組み合わせが例示される。さらに、単官能の他の重合性化合物は、上記式（２）中のR^{21}として、上記（１）～（３）の基のいずれか１つ以上を有することが好ましい。

[0141] 単官能の他の重合性化合物の具体例は、下記のとおりである。しかしながら、本発明において、単官能の他の重合性化合物は、下記の化合物に限定されない。例えば、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物も使用でき、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0142]

[化18]



[0143] 単官能の他の重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し５～４０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、３５質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることがさらに好ましく、２５質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１０質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがさらに好ましく、２５質量％以上であることが特に好ましい。

[0144] 単官能の他の重合性化合物の含有量は、全重合性化合物に対し１０～４０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、３５質量％以下であることがより好ましく、３５質量％以下であることがさらに好ましく、３０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１０質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがさらに

好ましく、２０質量％以上であることが特に好ましい。

[0145] パターン形成用組成物は、単官能の他の重合性化合物を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0146] ＜＜全重合性化合物＞＞

[0147] 本発明のパターン形成用組成物において、上記重合性化合物（Ａ）および上記他の重合性化合物を合計した全重合性化合物は、多官能重合性化合物のみからなってもよく、単官能重合性化合物のみからなってもよいが、多官能重合性化合物および単官能重合性化合物の両方を含有することが好ましい。

[0148] 全重合性化合物中の多官能重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し２５～９０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下であることが特に好ましく、５０質量％以下であることが一層好ましい。また、この数値範囲の下限は、３０質量％以上であることがより好ましく、３５質量％以上であることがさらに好ましく、４０質量％以上であることが特に好ましい。

[0149] 全重合性化合物中の多官能重合性化合物の含有量は、全重合性化合物に対し２５～９０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下であることが特に好ましく、５０質量％以下であることが一層好ましい。また、この数値範囲の下限は、３０質量％以上であることがより好ましく、３５質量％以上であることがさらに好ましく、４０質量％以上であることが特に好ましい。

[0150] 全重合性化合物中の単官能重合性化合物の含有量は、パターン形成用組成物全体に対し５～７０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、６５質量％以下であることがより好ましく、６０質量％以下であることがさらに好ましく、５５質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１０質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以

上であることがさらに好ましく、４０質量％以上であることが特に好ましく、４５質量％以上であることが一層好ましい。

[0151] 全重合性化合物中の単官能重合性化合物の含有量は、全重合性化合物に対し５～７０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、６５質量％以下であることがより好ましく、６０質量％以下であることがさらに好ましく、５５質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１０質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることがさらに好ましく、４０質量％以上であることが特に好ましく、４５質量％以上であることが一層好ましい。

[0152] 本発明のパターン形成用組成物は、各種の重合性化合物を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0153] 全重合性化合物において、単官能の重合性化合物（Ａ）を含む場合には、多官能重合性化合物の含有量Ｄａに対する単官能重合性化合物の含有量Ｄｂの質量比であるＤｂ／Ｄａは、０．７～１．５であることが好ましい。この数値範囲の上限は、１．４以下であることがより好ましく、１．３以下であることがさらに好ましく、１．２以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．８以上であることがより好ましく、０．９以上であることがさらに好ましく、１．０以上であることが特に好ましい。一方、単官能の重合性化合物（Ａ）を含まない場合には、Ｄｂ／Ｄａは、０．０５～０．６であることが好ましい。この数値範囲の上限は、０．５以下であることがより好ましく、０．４以下であることがさらに好ましく、０．３以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．０６以上であることがより好ましく、０．０８以上であることがさらに好ましく、０．１以上であることが特に好ましい。これにより、高解像性のパターン形成において、倒れ欠陥の発生をより抑制できる。

[0154] パターン形成用組成物において、重合性化合物の好ましい配合例は、例えば、下記のとおりである。これにより、高解像性のパターン形成において、

倒れ欠陥の発生をより抑制できる。

・配合例１（単官能の重合性化合物（Ａ）を含む場合）

・・多官能の重合性化合物（Ａ）　　３０～５０質量％

・・単官能の重合性化合物（Ａ）　　２０～４０質量％

・・単官能の他の重合性化合物　　１０～３０質量％

・配合例２（単官能の重合性化合物（Ａ）を含まない場合）

・・多官能の重合性化合物（Ａ）　　４０～６０質量％

・・多官能の他の重合性化合物　　２０～４０質量％

・・単官能の他の重合性化合物　　５～２０質量％

[0155] 本発明のパターン形成用組成物では、本発明の趣旨を逸脱しない限り、上記単官能重合性化合物以外の単官能重合性化合物を用いてもよく、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物のうち、単官能重合性化合物が例示され、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0156] ＜＜光重合開始剤＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、芳香環を含有し水酸基を含有しない光重合開始剤（光重合開始剤（Ｂ））と、上記式（Ｉｎ－１）で表される光重合開始剤（光重合開始剤（Ｃ））とを含む。光重合開始剤（Ｂ）は、その構造の重合性化合物（Ａ）との共通性から、重合性化合物（Ａ）との相溶性に優れ、パターン形成用組成物中で均一に分布しやすい。その結果、主に組成物全体の硬化促進に寄与すると考えられる。一方、光重合開始剤（Ｃ）は、水酸基を含有することにより、パターン形成用組成物の表面に偏在しやすいため、主にモールド表面近傍の組成物の硬化に寄与すると考えられる。

[0157] さらに、本発明のパターン形成用組成物は、光重合開始剤（Ｂ）および光重合開始剤（Ｃ）以外の光重合開始剤（以下、単に「他の光重合開始剤」ともいう。）を含むこともできる。パターンの倒れ欠陥の発生を抑制する観点からは、パターン形成用組成物は、そのような他の光重合開始剤を含まないことが好ましい。

[0158] 本発明のパターン形成用組成物において、光重合開始剤全体の含有量は、

パターン形成用組成物中の全固形分量に対し０．０１～１０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、７．０質量％以下であることが好ましく、５．５質量％以下であることがより好ましく、４．５質量％以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１．０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0159] ＜＜＜光重合開始剤（Ｂ）＞＞＞

光重合開始剤（Ｂ）は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、光照射により上述の重合性化合物を重合する活性種を発生する化合物であれば、特に制限されない。このような光重合開始剤の具体的な例としては、例えば、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載の化合物が挙げられる。

[0160] 光重合開始剤（Ｂ）の分子量は、１７０～６００であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５００以下であることがより好ましく、４５０以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、２００以上であることがより好ましく、２５０以上であることがさらに好ましい。

[0161] 光重合開始剤（Ｂ）が有する芳香環は、重合性化合物（Ａ）が有する芳香環と同一であっても、異なっていてもよい。光重合開始剤（Ｂ）の溶解性或いは相溶性を向上させる観点からは、光重合開始剤（Ｂ）が有する芳香環は、重合性化合物（Ａ）が有する芳香環と同一であることが好ましい。光重合開始剤（Ｂ）が有する芳香環は、例えば、重合性化合物（Ａ）が有する芳香環と同様の環構造であり、単環であっても多環であってもよく、多環である場合には縮合していてもよい。光重合開始剤（Ｂ）が有する芳香環は、Ｎ、ＯおよびＳなどのヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよいが、炭化水素環骨格を有することが好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。光重合開始剤（Ｂ）が有する芳香環の数は、単環を単位として、１～５個であることが好ましく、１～４であることがより好ましく、２または３個であることがさらに好

ましい。

[0162] 本発明のパターン形成用組成物は、硬化感度、吸収特性の観点から、光重合開始剤（Ｂ）として、アセトフェノン系化合物（アセトフェノン骨格を有する化合物）、アシルフォスフィンオキサイド系化合物（アシルフォスフィンオキサイド骨格を有する化合物）およびオキシムエステル系化合物（オキシムエステル骨格を有する化合物）の少なくとも１種を含むことが好ましく、アシルフォスフィンオキサイド系化合物およびオキシムエステル系化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましく、アシルフォスフィンオキサイド系化合物を含むことがさらに好ましい。

[0163] 光重合開始剤（Ｂ）として好ましい開始剤の例としては、例えば、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ０１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ０２、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ０４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＴＰＯ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＴＰＯ－Ｌ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３６９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３６９Ｅ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３７９ＥＧ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ６５１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ８１９（以上、ＢＡＳＦ社製）、ならびに、Ｏｍｎｉｒａｄ ＴＰＯ－Ｈ、Ｏｍｎｉｒａｄ ＴＰＯ－Ｌ、Ｏｍｎｉｒａｄ ３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ ３６９Ｅ、Ｏｍｎｉｒａｄ ３７９ＥＧ、Ｏｍｎｉｒａｄ ６５１、Ｏｍｎｉｒａｄ ８１９（以上、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ社製）等が挙げられる。

[0164] また、本発明では、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１０－２６２０２８号公報に記載の化合物、特表２０１４－５００８５２号公報に記載の化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報に記載の化合物（Ｃ－３）などが挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0165] 光重合開始剤（Ｂ）の波長３００～５００ｎｍにおける最大の吸光係数は、０．１～１，０００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）であることが好ましい。この数値範囲の上限は、１，０００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることが好ましく、５００Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることがより好ましく、１００Ｌ／（ｇ・ｃｍ

）以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．１Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上であることが好ましく、１．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上であることがより好ましく、１０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上であることがさらに好ましい。

[0166] また、本発明において、光重合開始剤（Ｂ）の含有量は、パターン形成用組成物中の全固形分量に対し０．０１～１０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、７．０質量％以下であることがより好ましく、５．０質量％以下であることがさらに好ましく、３．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．５質量％以上であることがより好ましく、１．０質量％以上であることがさらに好ましく、１．５質量％以上であることが特に好ましい。

[0167] また、本発明において、光重合開始剤（Ｂ）の含有量は、全重合性化合物に対し０．３～１２質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、９．０質量％以下であることがより好ましく、６．０質量％以下であることがさらに好ましく、３．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．８質量％以上であることがより好ましく、１．６質量％以上であることがさらに好ましく、１．８質量％以上であることが特に好ましい。

[0168] また、本発明において、光重合開始剤（Ｂ）の含有量は、重合性化合物（Ａ）に対し０．５～１５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、１０質量％以下であることがより好ましく、７．０質量％以下であることがさらに好ましく、４．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１．０質量％以上であることがより好ましく、２．０質量％以上であることがさらに好ましく、２．５質量％以上であることが特に好ましい。

[0169] 本発明のパターン形成用組成物は、光重合開始剤（Ｂ）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0170] ＜＜＜光重合開始剤（Ｃ）＞＞＞

上記式（Ｉｎ－１）で表される光重合開始剤（Ｃ）は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、光照射により上述の重合性化合物を重合する活性種を発生する化合物であれば、特に制限されない。このような光重合開始剤の具体的な例としては、例えば、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載の化合物が挙げられる。

[0171] 光重合開始剤（Ｃ）の分子量は、１７０～３３０であることが好ましい。この数値範囲の上限は、３２０以下であることがより好ましく、３１０以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、１８０以上であることがより好ましく、１９０以上であることがさらに好ましい。

[0172] 式（Ｉｎ－１）における芳香環含有基が有する芳香環は、単環であっても、多環であってもよく、多環である場合には、複数の環が縮合していてもよい。この芳香環は、炭化水素環骨格の芳香環であっても、Ｎ、ＯおよびＳなどのヘテロ原子を含むヘテロ環骨格の芳香環であってもよい。炭化水素環骨格の芳香環について、炭素数は６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。炭化水素環骨格の芳香環は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環またはフルオレン環であることが好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。また、ヘテロ環骨格の芳香環は、例えば、チオフェン環、フラン環またはジベンゾフラン環であることが好ましい。

[0173] また、式（Ｉｎ－１）における上記芳香環が有する上記置換基について、前述したとおり、その少なくとも１つは電子供与性基であり、この置換基の少なくとも１つに芳香環に直結した－Ｏ－が含まれ、この置換基の少なくとも１つに水酸基が含まれる。上記電子供与性基は、光重合開始剤（Ｃ）からラジカル等の活性種を発生させることができれば、特段限定されないが、上記電子供与性基が、芳香環に直結した－Ｏ－を有することが好ましい。芳香

環が有する置換基に含まれる「芳香環に直結した－Ｏ－」の数は、１～３であることが好ましく、１または２であることがより好ましく、１であることがさらに好ましい。芳香環が有する置換基に含まれる水酸基の数は、１～４であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、１でも２でもよい。

[0174] 上記電子供与性基は、例えば、下記式（Ｓ－１）で表される基であることが好ましい。

[0175] 式（Ｓ－１）：

[化19]

[0176] 式（Ｓ－１）において、L^3はｎ＋１価の連結基を表し、ｎは０～２の整数を表す。なお、ｎが０のときは、L^3の一方の末端は水素原子となる。上記式中、アスタリスク「＊」は、芳香環との結合手を表す。

[0177] 上記連結基L^3は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルケニレン基、アリーレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましい。

[0178] L^3としての上記アルキレン基の炭素数は、１～３であることがより好ましく、１または２であることがさらに好ましい。上記アルケニレン基の炭素数は、２または３であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリーレン基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。

[0179] 具体的には、上記連結基L^3は、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、フェニレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－および－Ｃ（＝Ｏ）－から選択される１種または２

種以上の組み合わせの基であることがより好ましく、メチレン基またはエチレン基であることがさらに好ましい。なお、上記連結基L^3について、同じ構成要素が複数選択されてもよい。また、上記連結基L^3は、例えば上述した置換基Ｔなどの置換基を有することができ、無置換であってもよい。

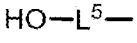
[0180] 式（Ｓ－１）において、ｎは１または２であることが好ましく、１であることが好ましい。

[0181] 電子供与性基が複数存在する場合には、各電子供与性基は、互いに同一であっても異なっていてもよい。式（Ｉｎ－１）における上記電子供与性基の数は、１～３であることが好ましく、１または２であることがより好ましく、１であることがさらに好ましい。

[0182] 式（Ｉｎ－１）における上記芳香環が有する上記置換基について、芳香環に直結した－Ｏ－を有する基以外の置換基が水酸基を有していてもよい。例えば、式（Ｉｎ－１）における芳香環は、置換基として、下記式（Ｓ－２）で表される基を有していてもよい。

[0183] 式（Ｓ－２）：

[化20]



[0184] 式（Ｓ－２）において、L^5は単結合、または、芳香環に直結した－Ｏ－を含有しない２価の連結基を表す。式中、アスタリスク「＊」は、芳香環との結合手を表す。

[0185] 上記連結基L^5は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルケニレン基、アリーレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましい。特に、上記連結基L^2の芳香環と結合する末端部分は、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基であることが好ましい。

[0186] L^5としての上記アルキレン基の炭素数は、１～３であることがより好ましく、１または２であることがさらに好ましい。上記アルケニレン基の炭素数

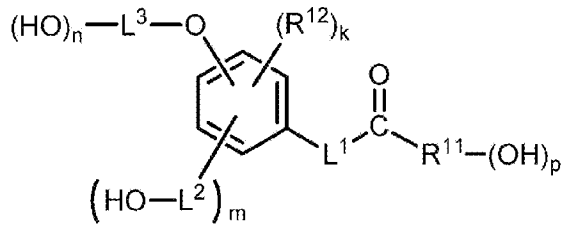
は、２または３であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリーレン基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。

[0187] 具体的には、上記連結基Ｌ^{5}は、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、フェニレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－および－Ｃ（＝Ｏ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることがより好ましく、メチレン基またはエチレン基であることがさらに好ましい。なお、上記連結基Ｌ^{5}について、同じ構成要素が複数選択されてもよい。また、上記連結基Ｌ^{5}は、例えば上述した置換基Ｔなどの置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0188] 本発明のパターン形成用組成物は、光重合開始剤（Ｃ）として、アセトフェノン系化合物であることが好ましく、下記式（Ｉｎ－２）で表される化合物を含むことがより好ましい。

[0189] 式（Ｉｎ－２）：

[化21]



[0190] 式（Ｉｎ－２）において、Ｌ^{1}およびＬ^{2}はそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、Ｌ^{3}はｎ＋１価の連結基を表し、Ｒ^{11}はｐ＋１価の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ^{12}は１価の置換基を表し、ｋ、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは１～３であり、ｋ＋ｍ＋ｎは１～５であり、ｐは１～３の整数を表す。式（Ｉｎ－２）において、（ＨＯ）$_{n}$－Ｌ^{3}－Ｏ－の基が、本発明における電子供与性基として機能することが好ましい

。

[0191] Ｌ[1]～Ｌ[3]としての連結基は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルケニレン基、アリーレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましい。

[0192] 式（Ｉｎ－２）において、上記連結基について、上記アルキレン基の炭素数は、１～３であることがより好ましく、１または２であることがさらに好ましい。上記アルケニレン基の炭素数は、２または３であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリーレン基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。特に、上記連結基Ｌ[2]の芳香環と結合する末端部分は、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基であることが好ましい。

[0193] 具体的には、上記連結基は、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、フェニレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－Ｃ（＝Ｓ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、－ＣＨ＝Ｎ－、－ＮＨ－、－Ｏ－および－Ｃ（＝Ｏ）－から選択される１種または２種以上の組み合わせの基であることがより好ましく、メチレン基またはエチレン基であることがさらに好ましい。なお、上記連結基について、同じ構成要素が複数選択されてもよい。また、上記連結基は、例えば上述した置換基Ｔなどの置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0194] Ｒ[11]について、２価の脂肪族炭化水素基は、直鎖または分岐で炭素数が１～１０のアルキレン基であることが好ましく、直鎖または分岐で炭素数が１～５のアルキレン基であることがより好ましく、直鎖または分岐で炭素数が１～３のアルキレン基であることがさらに好ましい。具体的には、Ｒ[11]は、メチレン基、エチレン基または直鎖もしくは分岐のプロピレン基であることが好ましく、分岐のプロピレン基であることがより好ましい。また、Ｒ[11]は

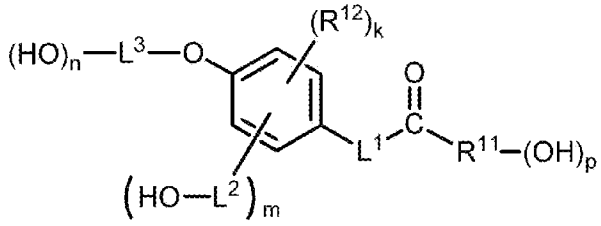
、例えば上述した置換基Ｔなどの置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0195] 式（Ｉｎ－２）において、ｋは、０または１であることが好ましく、０であることがより好ましい。ｍは、１でも２でもよいが、０であることがより好ましい。ｎは、１または２であることが好ましく、１であることがより好ましい。ｐは、１または２であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0196] また、パターン形成用組成物は、光重合開始剤（Ｃ）として、下記式（Ｉｎ－３）で表される化合物を含むことも好ましい。これにより、光重合開始剤からラジカル等の活性種がより効率よく発生する。

[0197] 式（Ｉｎ－３）：

[化22]

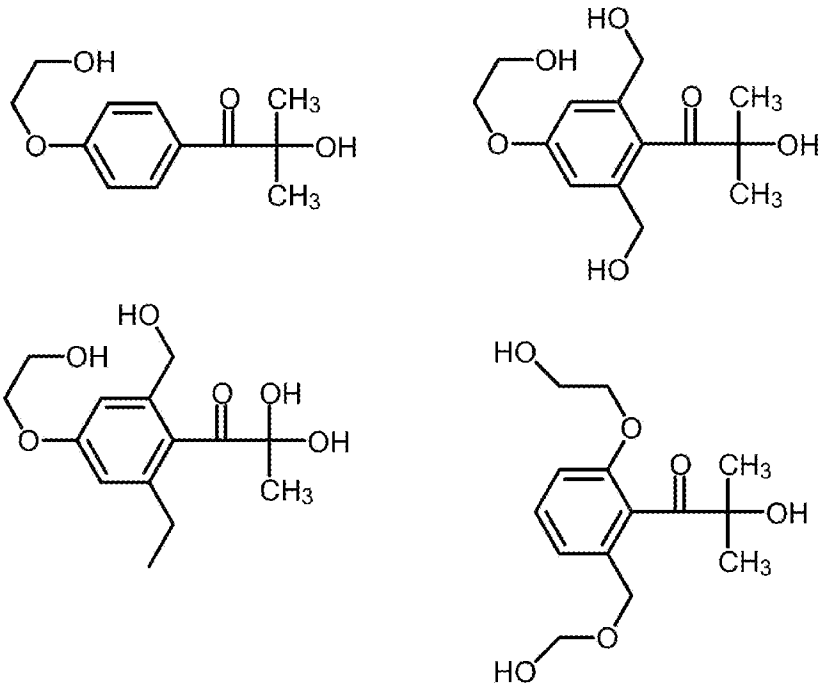


[0198] 式（Ｉｎ－３）において、Ｌ^{1}、Ｌ^{2}、Ｌ^{3}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、ｋ、ｍ、ｎおよびｐは、式（Ｉｎ－２）中の符号とそれぞれ同義である。

[0199] 式（Ｉｎ－２）または式（Ｉｎ－３）で表される光重合開始剤（Ｃ）の好ましい態様は下記のとおりである。

[0200]

[化23]



[0201] 光重合開始剤（Ｃ）として好ましい市販の開始剤の例としては、例えば、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　２９５９（ＢＡＳＦ社製）、および、Ｏｍｎｉｒａｄ２９５９（ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）等が挙げられる。

[0202] また、本発明において、光重合開始剤（Ｃ）の含有量は、パターン形成用組成物中の全固形分量に対し０．０１～８．０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５．０質量％以下であることがより好ましく、４．０質量％以下であることがさらに好ましく、３．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．５質量％以上であることがより好ましく、１．０質量％以上であることがさらに好ましく、１．５質量％以上であることが特に好ましい。

[0203] また、本発明において、光重合開始剤（Ｃ）の含有量は、全重合性化合物に対し０．２～９．０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、７．０質量％以下であることがより好ましく、５．０質量％以下であることがさらに好ましく、３．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．８質量％以上であることがより好ましく、１．６質量％以上であることがさらに好ましく、１．８質量％以上であることが

特に好ましい。

[0204] また、本発明において、光重合開始剤（Ｃ）の含有量は、重合性化合物（Ａ）に対し０．５～１０質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、８質量％以下であることがより好ましく、６．０質量％以下であることがさらに好ましく、４．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１．０質量％以上であることがより好ましく、２．０質量％以上であることがさらに好ましく、２．５質量％以上であることが特に好ましい。

[0205] また、本発明において、光重合開始剤（Ｃ）の含有量Ｃｃに対する光重合開始剤（Ｂ）の含有量Ｃｂの質量比であるＣｂ／Ｃｃは、０．１～８．０であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５．０質量％以下であることがより好ましく、４．０質量％以下であることがさらに好ましく、２．０質量％以下であることが特に好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．５質量％以上であることがより好ましく、０．６質量％以上であることがさらに好ましく、０．７質量％以上であることが特に好ましい。

[0206] 本発明のパターン形成用組成物は、光重合開始剤（Ｃ）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0207] ＜＜＜光重合開始剤（Ｂ）および（Ｃ）間のΔＨＳＰ＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物において、光重合開始剤（Ｂ）と光重合開始剤（Ｃ）の間のハンセン溶解度パラメータ距離ΔＨＳＰは４以上であることが好ましい。これにより、光重合開始剤（Ｃ）のパターン形成用組成物表面への偏在を効率よく生じさせることができる。ΔＨＳＰは、５以上であることがより好ましく、６以上であることがさらに好ましい。上記ΔＨＳＰの上限は、特段制限されないが、２０以下が実際的であり、１５以下でもよい。ΔＨＳＰは下記数式（１）により導かれる。

$$\Delta HSP = [4.0 \times (\Delta D^2 + \Delta P^2 + \Delta H^2)]^{0.5} \quad \text{数式（１）}$$

[0208] 数式（１）において、ΔＤ、ΔＰおよびΔＨはそれぞれ次のとおりである

。

ΔＤ：光重合開始剤（Ｂ）のハンセン溶解度パラメータベクトルの分散項成分（ｄ成分１）と、光重合開始剤（Ｃ）のハンセン溶解度パラメータベクトルの分散項成分（ｄ成分２）との差（ｄ成分１－ｄ成分２）。

ΔＰ：光重合開始剤（Ｂ）のハンセン溶解度パラメータベクトルの極性項成分（ｐ成分１）と、光重合開始剤（Ｃ）のハンセン溶解度パラメータベクトルの極性項成分（ｐ成分２）との差（ｐ成分１－ｐ成分２）。

ΔＨ：光重合開始剤（Ｂ）のハンセン溶解度パラメータベクトルの水素結合項成分（ｈ成分１）と、光重合開始剤（Ｃ）のハンセン溶解度パラメータベクトルの水素結合項成分（ｈ成分２）との差（ｈ成分１－ｈ成分２）。

[0209] ＜＜＜他の光重合開始剤＞＞＞

他の光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、光照射により上述の重合性化合物を重合する活性種を発生する化合物であれば、特に制限されない。このような光重合開始剤の具体的な例としては、例えば、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載の化合物が挙げられる。

[0210] 他の光重合開始剤の分子量は、１００～６００であることが好ましい。この数値範囲の上限は、５５０以下であることがより好ましく、５５０以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、１３０以上であることがより好ましく、１５０以上であることがさらに好ましい。

[0211] 他の光重合開始剤は、硬化感度、吸収特性の観点から、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物またはオキシムエステル系化合物であることが好ましい。他の光重合開始剤として使用できる市販の開始剤の例としては、例えば、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　１２７、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　１１７３（ＢＡＳＦ社製）、および、Ｏｍｎｉｒａｄ　１２７、Ｏｍｎｉｒａｄ　１１７３（ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）等が挙げられる。

[0212] ＜＜増感剤＞＞

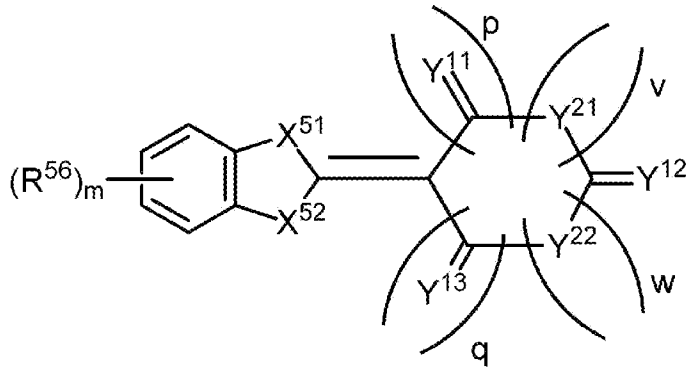
本発明のパターン形成用組成物は、増感剤を含むことができる。本発明に

おける増感剤の分子量は、２０００未満であることが好ましく、１０００以下であることがより好ましく、８００以下であることがさらに好ましく、６００以下であることが一層好ましく、５５０以下であることが特に好ましく、５００以下であってもよい。下限値は、１００以上であることが好ましく、２００以上であることがより好ましく、２５０以上であることがさらに好ましい。

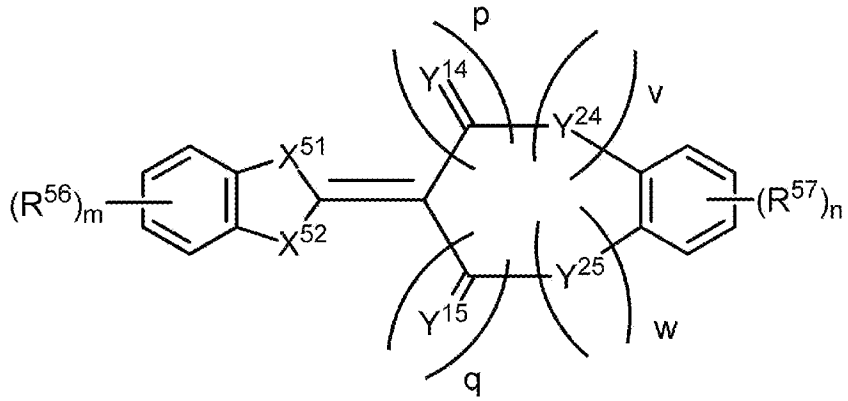
[0213] 増感剤は、例えば、下記式（ＰＳ－３ａ）または下記式（ＰＳ－３ｂ）で表される化合物であることが好ましい。これにより、パターンの欠陥をより抑制することができる。

[0214] [化24]

式（ＰＳ－３ａ）：



式（ＰＳ－３ｂ）：



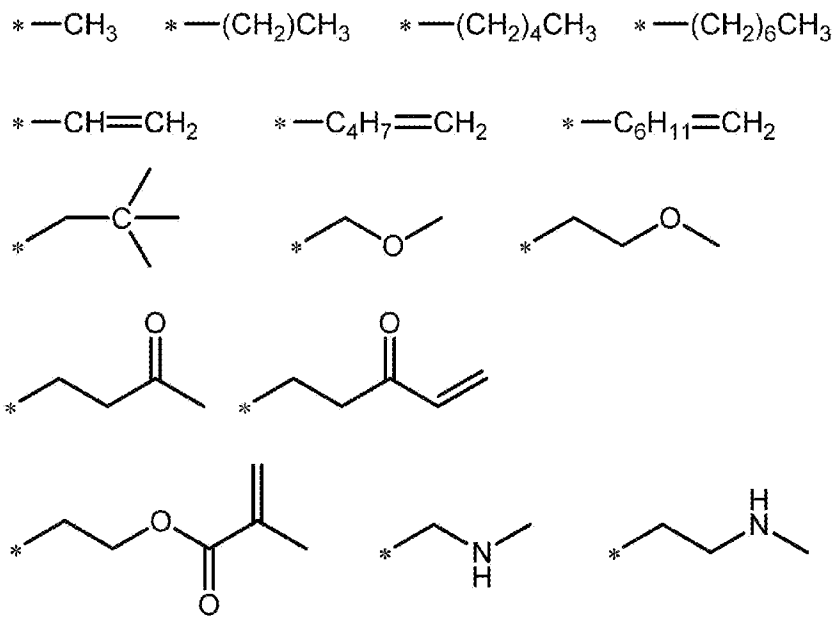
[0215] 上記式（ＰＳ－３ａ）および上記式（ＰＳ－３ｂ）において、X^{51}およびX^{52}は、それぞれ独立して－Ｓ－または－ＮＲ^{55}－を表し、R^{55}は、水素原子または１価の置換基を表し、R^{56}は、１価の置換基を表し、ｍは、０～４

の整数を表す。

[0216] X^{51}およびX^{52}は、その少なくとも一方が－Ｓ－であることが好ましく、両方が－Ｓ－であることがより好ましい。また、X^{51}およびX^{52}において、一方が－Ｓ－であり、他方が－ＮＲ^{55}－であってもよい。

[0217] R^{55}としての１価の置換基は、例えば、上記置換基Ｔであることが好ましく、下記に示す置換基であることがより好ましい。

[化25]



[0218] R^{56}は、例えば、上記置換基Ｔであることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数１０以下のアリール基または環員数１０以下のヘテロアリール基であることがより好ましい。

[0219] R^{56}としての上記アルキル基の炭素数は、１～５であることが好ましく、２～４であることがより好ましい。特に、上記アルキル基は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基またはｔ－ブチル基であることが好ましく、イソプロピル基、ｎ－ブチル基またはｔ－ブチル基であることがより好ましく、ｔ－ブチル基であることがさらに好ましい。また、上記アルキル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0220] 上記アルケニル基の炭素数は、２～５であることが好ましく、２～４であ

ることがより好ましい。特に、アルケニル基は、例えば、エテニル（ビニル）基、ｎ－プロペニル基、イソプロペニル基、ｎ－ブテニル基またはｔ－ブテニル基であることが好ましく、エテニル基、ｎ－プロペニル基またはイソプロペニル基であることがより好ましく、イソプロペニル基であることがさらに好ましい。また、上記アルケニル基は、置換基を有することができ、無置換であってもよい。

[0221] 上記アリール基は、単環でも多環でもよく、単環または２環であることが好ましく、単環であることがより好ましい。上記アリール基を構成する１つの環は、６員環であることが好ましい。特に、アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

[0222] また、上記式（ＰＳ－３ａ）および上記式（ＰＳ－３ｂ）において、Y^{11}、Y^{12}、Y^{13}、Y^{14}およびY^{15}は、それぞれ独立して、酸素原子または硫黄原子であり、Y^{21}、Y^{22}、Y^{24}およびY^{25}は、それぞれ独立して、－$CR^{70}R^{71}$－、－Ｏ－、－NR^{72}－または－Ｓ－であり、R^{70}～R^{72}は水素原子または１価の置換基を表し、R^{57}は１価の置換基を表し、ｎは０～４の整数を表し、ｐおよびｑはそれぞれ０または１で、ｐ＋ｑは１または２を満たし、ｖおよびｗはそれぞれ０または１で、ｖ＋ｗは１または２を満たす。さらに、式（ＰＳ－３ａ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは３または４であり、式（ＰＳ－３ｂ）においてｐ＋ｑ＋ｖ＋ｗは２または３である。

[0223] 上記式（ＰＳ－３ａ）において、ｐ＋ｑは１でも２でもよいが、２であることが好ましい。ｖ＋ｗは１でも２でもよいが、２であることが好ましい。

[0224] そして、Y^{11}、Y^{12}およびY^{13}のうち、少なくとも１つは酸素原子であることが好ましく、少なくとも２つは酸素原子であることがより好ましく、Y^{11}およびY^{13}が酸素原子であることがさらに好ましい。特に、Y^{11}、Y^{12}およびY^{13}について、Y^{11}、Y^{12}およびY^{13}のすべてが酸素原子である態様、または、Y^{11}およびY^{13}が酸素原子でありY^{12}が硫黄原子である態様が好ましい。

[0225] Y^{21}およびY^{22}は、－Ｏ－、－NR^{72}－または－Ｓ－であることが好まし

く、－Ｏ－または－ＮＲ^{72}－であることがより好ましく、－ＮＲ^{72}－であることがさらに好ましい。Ｒ^{70}～Ｒ^{72}としての１価の置換基は、上記Ｒ^{55}としての１価の置換基と同様である。特に、Ｒ^{70}～Ｒ^{72}は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

[0226] 上記式（ＰＳ－３ｂ）において、ｐ＋ｑは１でも２でもよいが、２であることが好ましい。ｖ＋ｗは１でも２でもよいが、１であることが好ましい。

[0227] そして、Ｙ^{14}およびＹ^{15}のうち、少なくとも１つは酸素原子であることが好ましく、その両方が酸素原子であることがより好ましい。

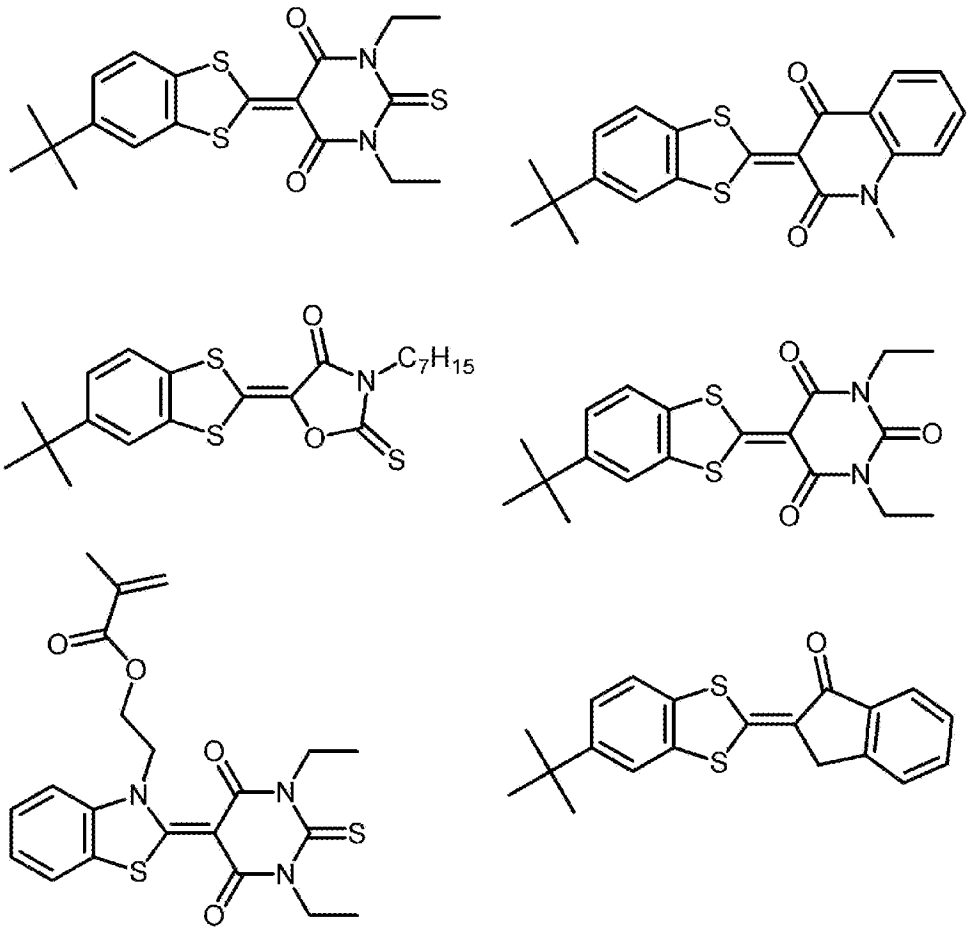
[0228] Ｙ^{24}およびＹ^{25}は、Ｙ^{21}およびＹ^{22}の場合と同様に、－Ｏ－、－ＮＲ^{72}－または－Ｓ－であることが好ましく、－Ｏ－または－ＮＲ^{72}－であることがより好ましく、－ＮＲ^{72}－であることがさらに好ましい。Ｒ^{70}～Ｒ^{72}については、式（ＰＳ－３ａ）の場合と同様である。

[0229] 式（ＰＳ－３ｂ）中のＲ^{57}は、Ｒ^{56}と同様に、上記置換基Ｔであることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数１０以下のアリール基または環員数１０以下のヘテロアリール基であることがより好ましい。Ｒ^{57}の具体的な内容も、Ｒ^{56}と同様である。式（ＰＳ－３ｂ）中のｎは、０～３であることが好ましく、０または１であることがより好ましく、０でもよい。ｎが２以上である場合には、複数のＲ^{57}は、同一であっても、異なっていてもよい。

[0230] 以下に、本発明のパターン形成用組成物に係る増感剤として、好ましい態様を示す。

[0231]

[化26]



[0232] 増感剤は、４００ｎｍ以上の波長域において、２５．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上の吸光係数を示すことが好ましい。つまり、増感剤の吸光スペクトル特性について、２５．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以上の吸光係数を示す波長域λ_{25}が存在し、波長域λ_{25}の少なくとも一部は４００ｎｍ以上の波長域にあることが好ましい。これにより、４００ｎｍ以上の光を増感剤が効率よく吸収でき、パターンの欠陥をより抑制することができる。この波長域λ_{25}の下限波長は、４４５ｎｍ以下であることが好ましく、４４０ｎｍ以下であることがより好ましい。また、この波長域λ_{25}の下限波長は、３８０ｎｍ以上であることが好ましく、３９０ｎｍ以上であることがより好ましく、４００ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

[0233] 本発明のパターン形成用組成物において、増感剤の含有量は、全固形分量に対し０．０００１～３質量％であることが好ましい。この含有量は、１．

５質量％以下であることがより好ましく、１．０質量％以下であることがさらに好ましく、０．８質量％以下であることが特に好ましい。また、この含有量は、０．００１質量％以上であることがより好ましく、０．０１質量％以上であることがさらに好ましく、０．０５質量％以上であることが特に好ましい。さらに、光重合開始剤全体の含有量Ｃｉに対する増感剤の含有量Ｃｓの質量比であるＣｓ／Ｃｉは、０．０００２～１．５であることが好ましい。この質量比Ｃｓ／Ｃｉは、１．０以下であることがより好ましく、０．５以下であることがさらに好ましく、０．３以下であることが特に好ましい。また、この質量比は、０．０００５以上であることがより好ましく、０．００２以上であることがさらに好ましく、０．０１以上であることが一層好ましく、０．０２以上であることが特に好ましい。増感剤は、１種単独または複数の組み合わせで使用され、２種以上の増感剤が使用される場合には、それらの合計量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0234] ＜＜離型剤＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、離型剤を含んでいてもよい。

[0235] 本発明に用いる離型剤の種類は、本発明の趣旨を逸脱しない限り特に定めるものではない。好ましくは、離型剤は、モールドとの界面に偏析し、モールドとの分離を促進する機能を有する添加剤である。本発明のパターン形成用組成物は、離型剤として、（ａ）界面活性剤、（ｂ）末端に少なくとも１つの水酸基を有するか、または、水酸基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有する非重合性化合物（以下、「離型性を有する非重合性化合物」ともいう。）、および、（ｃ）フッ素原子を有する重合性化合物の少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0236] パターン形成用組成物中の離型剤は、１種のみでもよく、２種以上でもよい。また、離型剤を含む場合、その含有量は、全固形分に対し、合計で０．１～２０質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましく、１～５質量％がさらに好ましい。２種以上の離型剤が使用される場合には、それらの合計量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0237] ＜＜＜（ａ）界面活性剤＞＞＞

離型剤用の界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤のいずれを使用してもよい。そして、界面活性剤は、他の成分との相溶性や離型性の点から、ノニオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤の少なくとも１種を含むことが好ましく、ノニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。

[0238] ノニオン性界面活性剤とは、少なくとも一つの疎水部と少なくとも一つのノニオン性親水部を有する化合物である。疎水部と親水部は、それぞれ、分子の末端にあっても、内部にあってもよい。疎水部は、炭化水素基、含フッ素基、含Ｓｉ基から選択される疎水基で構成され、疎水部の炭素数は、１～２５が好ましく、２～１５がより好ましく、４～１０がさらに好ましく、５～８が一層好ましい。ノニオン性親水部は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、エーテル基（好ましくはポリオキシアルキレン基、環状エーテル基）、アミド基、イミド基、ウレイド基、ウレタン基、シアノ基、スルホンアミド基、ラクトン基、ラクタム基、シクロカーボネート基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を有することが好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、炭化水素系、フッ素系、Ｓｉ系、またはフッ素およびＳｉ系のいずれかのノニオン性界面活性剤であってもよいが、フッ素系またはＳｉ系がより好ましく、フッ素系がさらに好ましい。ここで、「フッ素およびＳｉ系界面活性剤」とは、フッ素系界面活性剤およびＳｉ系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

[0239] フッ素系ノニオン性界面活性剤の市販品としては、住友スリーエム（株）製フロラードＦＣ－４４３０、ＦＣ－４４３１、ＡＧＣセイミケミカル製サーフロンＳ－２４１、Ｓ－２４２、Ｓ－２４３、Ｓ－６５０、三菱マテリアル電子化成（株）製エフトップＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０３、ＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０４、ＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０５、ＥＦ－ＰＮ３１Ｍ－０６、ＭＦ－１００、ＯＭＮＯＶＡ社製Ｐｏｌｙｆｏｘ　ＰＦ－６３６、ＰＦ－６３２０、ＰＦ－６５６、ＰＦ－６５２０、（株）ネオス製フタージェント２５０、２５１

、２２２Ｆ、２１２Ｍ、ＤＦＸ－１８、ダイキン工業（株）製ユニダインＤＳ－４０１、ＤＳ－４０３、ＤＳ－４０６、ＤＳ－４５１、ＤＳＮ－４０３Ｎ、ＤＩＣ（株）製メガファックＦ－４３０、Ｆ－４４４、Ｆ－４７７、Ｆ－５５３、Ｆ－５５６、Ｆ－５５７、Ｆ－５５９、Ｆ－５６２、Ｆ－５６５、Ｆ－５６７、Ｆ－５６９、Ｒ－４０、ＤｕＰｏｎｔ社製Ｃａｐｓｔｏｎｅ　ＦＳ－３１００、Ｚｏｎｙｌ　ＦＳＯ－１００が挙げられる。

[0240] また、アニオン性界面活性剤の例としては、アルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルアルコールリン酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルアルコール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。カチオン界面活性剤の例としては、テトラアルキルアンモニウムハライド、アルキルピリジニウムハライド、アルキルイミダゾリンハライド等が挙げられる。両性界面活性剤としては、アルキルベタインおよびレシチン等が挙げられる。

[0241] 本発明のパターン形成用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、組成物中の全固形分量に対し、０．１～１０質量％が好ましく、０．２～５質量％がより好ましく、０．５～５質量％がさらに好ましい。パターン形成用組成物は、界面活性剤を１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲内となることが好ましい。

[0242] ＜＜＜（ｂ）離型性を有する非重合性化合物＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物において、離型性を有する非重合性化合物は、末端に少なくとも１つの水酸基を有するか、または、水酸基がエーテル化されたポリアルキレングリコール構造を有していれば、特に制限されないが、さらに、フッ素原子およびケイ素原子を実質的に含有しないことが好ましい。ここで、非重合性化合物とは、重合性基を持たない化合物をいう。また、非重合性化合物について、フッ素原子およびケイ素原子を実質的に含有しないとは、例えば、フッ素原子およびケイ素原子の合計含有率が１質量％

以下であることを表し、フッ素原子およびケイ素原子を全く有していないことが好ましい。フッ素原子およびケイ素原子を有さないことにより、重合性化合物との相溶性が向上し、特に溶剤を実質的に含有しないパターン形成用組成物において、塗布均一性、インプリント時のパターン形成性、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが良好となる。

[0243] 離型性を有する非重合性化合物が有するポリアルキレングリコール構造としては、炭素数１～６のアルキレン基を含むポリアルキレングリコール構造が好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、ポリブチレングリコール構造、またはこれらの混合構造がより好ましく、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、またはこれらの混合構造がさらに好ましく、ポリプロピレングリコール構造が一層好ましい。

[0244] さらに、非重合性化合物は、末端の置換基を除き実質的にポリアルキレングリコール構造のみで構成されていてもよい。ここで実質的にとは、ポリアルキレングリコール構造以外の構成要素が全体の５質量％以下であることをいい、好ましくは１質量％以下であることをいう。特に、離型性を有する非重合性化合物として、実質的にポリプロピレングリコール構造のみからなる化合物を含むことが好ましい。

[0245] ポリアルキレングリコール構造としてはアルキレングリコール構成単位を３～１００個有していることが好ましく、４～５０個有していることがより好ましく、５～３０個有していることがさらに好ましく、６～２０個有していることが一層好ましい。

[0246] 離型性を有する非重合性化合物は、末端に少なくとも１つの水酸基を有するかまたは水酸基がエーテル化されていることが好ましい。末端に少なくとも１つの水酸基を有するかまたは水酸基がエーテル化されていれば、残りの末端は水酸基であってもよく、末端水酸基の水素原子が置換されているものであってもよい。末端水酸基の水素原子が置換されていてもよい基としてはアルキル基（すなわちポリアルキレングリコールアルキルエーテル）、アシ

ル基（すなわちポリアルキレングリコールエステル）が好ましい。連結基を介して複数（好ましくは２または３本）のポリアルキレングリコール鎖を有している化合物も好ましく用いることができる。

[0247] 離型性を有する非重合性化合物の好ましい具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（例えば、富士フイルム和光純薬製）、これらのモノまたはジメチルエーテル、モノまたはジブチルエーテル、モノまたはジオクチルエーテル、モノまたはジセチルエーテル、モノステアリン酸エステル、モノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、これらのトリメチルエーテルである。

[0248] 離型性を有する非重合性化合物の重量平均分子量としては１５０～６０００が好ましく、２００～３０００がより好ましく、２５０～２０００がさらに好ましく、３００～１２００が一層好ましい。

[0249] また、本発明で用いることができる離型性を有する非重合性化合物の市販品としては、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業社製）、Ｂｒｉｊ３５（キシダ化学社製）等が例示される。

[0250] 本発明のパターン形成用組成物が離型性を有する非重合性化合物を含有する場合、離型性を有する非重合性化合物の含有量は、全固形分中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上がさらに好ましく、２質量％以上が一層好ましい。上記含有量は、また、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。

[0251] パターン形成用組成物は、離型性を有する非重合性化合物を１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0252] ＜＜＜（ｃ）フッ素原子を有する重合性化合物＞＞＞

本発明における離型剤としての、フッ素原子を有する重合性化合物は、重合性基と、フッ素原子を含む官能基を有することが好ましい。

[0253] 重合性基の種類は、特に限定されないが、例えば、エチレン性不飽和結合含有基およびエポキシ基等が好ましく、エチレン性不飽和結合含有基が好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、上記同様に例えば、ビニル基、エチニル基、（メタ）アクリロイル基または（メタ）アクリロイルオキシ基等が好ましく、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましく、アクリロイル基およびアクリロイルオキシ基がさらに好ましい。

[0254] フッ素原子を含む官能基としては、フルオロアルキル基およびフルオロアルキルエーテル基から選ばれる含フッ素基が好ましい。

[0255] フルオロアルキル基としては、炭素数が２以上のフルオロアルキル基であることが好ましく、４以上のフルオロアルキル基であることがより好ましく、炭素数の上限値としては特に定めるものではないが、２０以下が好ましく、８以下がより好ましく、６以下がさらに好ましい。最も好ましくは炭素数４～６のフルオロアルキル基である。具体的には、フルオロアルキル基は、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ヘプタデカフルオロオクチル基であることが好ましい。さらに、フルオロアルキル基は、末端または側鎖にトリフルオロメチル基を有することも好ましい。

[0256] フルオロアルキルエーテル基は、例えば、パーフルオロエチレンオキシ基またはパーフルオロプロピレンオキシ基であることが好ましい。また、フルオロアルキルエーテル基は、フルオロアルキル基の場合と同様に、トリフルオロメチル基を末端に、または、－（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ）－のようにトリフルオロメチル基を側鎖に有していることも好ましい。

[0257] フッ素原子を有する重合性化合物については、特開２０１１－１２４５５４号公報の段落００２１－００４３にも記載されており、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0258] 本発明のパターン形成用組成物が、フッ素原子を有する重合性化合物を含

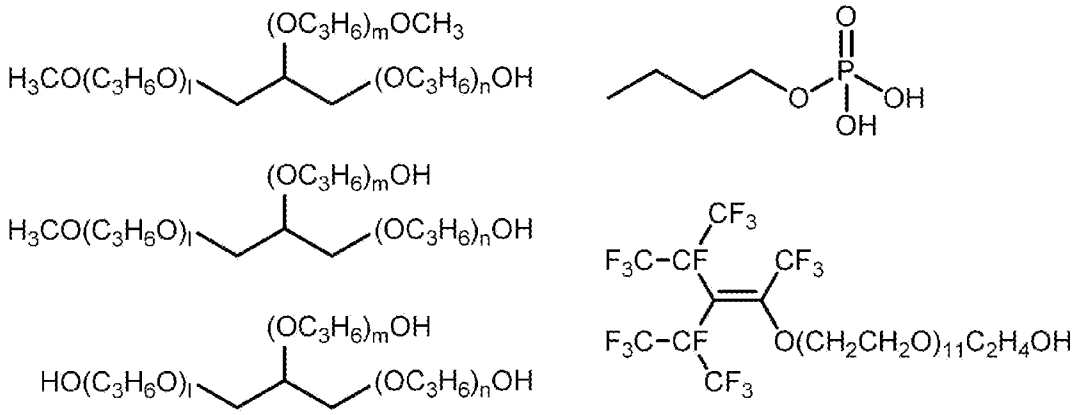
有する場合、フッ素原子を有する重合性化合物の含有量は、全固形分中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上がさらに好ましく、２質量％以上が一層好ましい。また、上記含有量は、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。パターン形成用組成物は、フッ素原子を有する重合性化合物を１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0259] ＜＜＜水酸基を含有する離型剤＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物では、離型剤は特に制限されず、水酸基を含有する離型剤と水酸基を含有しない離型剤とをそれぞれ別々に使用してもよく、これらの両方を組み合わせて使用してもよい。例えば、水酸基を含有する離型剤を使用した場合には、水酸基を含有する離型剤がパターン形成用組成物の表面に偏在しやすくなり、モールドを押し当てる際にモールド表面に接触しやすくなる。その結果、モールド表面に光重合開始剤（Ｃ）が過剰に偏在することにより、モールド表面で必要以上に硬化が進行し、モールドの離型がかえって妨げられることを抑制することができる。つまり、水酸基を含有する離型剤を偏在させることで、モールド表面近傍におけるパターン形成用組成物の硬化度合を調整することができる。このような硬化度合の調整に際し、離型剤として、水酸基を含有する離型剤および水酸基を含有しない離型剤を併用し、それぞれの添加量を調整することが好ましい。なお、パターン形成用組成物は、水酸基を含有する離型剤を実質的に含まない態様でもよい。ここで、「実質的に含まない」とは、パターン形成用組成物に対する水酸基を含有する離型剤の含有量が０．１質量％以下であることをいう。水酸基を含有する離型剤の含有量は、パターン形成用組成物に対し８質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。

[0260] 水酸基を含有する離型剤の具体例は、下記のとおりである。下記構造式において、ｌ＋ｍ＋ｎ＝７～１５の整数である。なお、本発明において、水酸基を含有する離型剤は、下記の化合物に限定されない。

[0261] [化27]



[0262] ＜＜その他の成分＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、上記の成分のほか、増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、ポリマー等を含んでいてもよい。パターン形成用組成物中のこれらの化合物は、それぞれ、１種のみでもよく、２種以上でもよい。これらの詳細については、特開２０１４－１７０９４９号公報の段落００６１～００６４の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0263] ＜＜＜溶剤＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物は溶剤を含んでいてもよい。溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが例示される。溶剤を含む場合、その含有量は、組成物の１～２０質量％であることが好ましい。溶剤は１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本発明では、パターン形成用組成物が実質的に溶剤を含まない構成とすることもできる。パターン形成用組成物が溶剤を実質的に含まないとは、パターン形成用組成物に対する溶剤の含有量が５質量％以下であることをいう。溶剤の含有量は、パターン形成用組成物に対し３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましい。

[0264] ＜＜＜ポリマー＞＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、ポリマーを含んでいてもよい。ポリマーとは、例えば、重量平均分子量が２０００以上の成分であり、２０００超の成分であることが好ましい。

[0265] また、本発明では、実質的にポリマーを含まない構成とすることもできる。ポリマーを実質的に含まないとは、ポリマーの含有量が５質量％以下であることをいい、３質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましい。

[0266] ＜パターン形成用組成物の特性＞

本発明のパターン形成用組成物において、その組成物から溶剤を除いた成分の２３℃における粘度は、５０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。さらに、この粘度は、２５ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、２０ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、１５ｍＰａ・ｓ以下であることが特に好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下であることが一層好ましい。粘度の下限値としては、特に定めるものでは無いが、例えば、５ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。このような範囲とすることにより、本発明のパターン形成用組成物がモールド内に入り込みやすくなり、モールド充填時間を短くできる。

[0267] 粘度の測定方法は、特に限定されず、既知の方法から適宜選択される。粘度は、例えば、東機産業（株）製のＥ型回転粘度計ＲＥ８５Ｌ、標準コーン・ロータ（１°３４’×Ｒ２４）を用い、サンプルカップを２３℃に温度調節して適切な回転数で測定することができる。上記の標準コーン・ロータを使用する場合の適切な回転数としては、後述の実施例に記載の条件を用いることができる。粘度の単位は、ｍＰａ・ｓで示す。測定に関するその他の詳細はＪＩＳＺ８８０３：２０１１に準拠する。１水準につき２つの試料を作製し、それぞれ３回測定する。合計６回の算術平均値を評価値として採用する。

[0268] また、さらに、パターン形成性およびスループットを向上させることも可能になる。本発明のパターン形成用組成物において、その組成物から溶剤を

除いた成分の２３℃における表面張力は２５～４０ｍＮ／ｍであることが好ましい。この表面張力は、３８ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましく、３６ｍＮ／ｍ以下であることがさらに好ましく、３５ｍＮ／ｍ以下であることが特に好ましい。また、この表面張力は、２７ｍＮ／ｍ以上であることがより好ましく、２８ｍＮ／ｍ以上であることがさらに好ましい。

[0269] 本発明のパターン形成用組成物において、その組成物から溶剤を除いた成分の大西パラメータは、４．０以下が好ましく、３．９以下がより好ましく、３．８以下がさらに好ましく、３．６以下が一層好ましく、３．５以下が特に好ましい。大西パラメータの下限値は、特に定めるものでは無いが例えば、２．８以上とすることができる。大西パラメータを４．０以下とすることにより、エッチング加工特性、特に、エッチング後のパターン断線をより効果的に抑制できる。

[0270] 本発明のパターン形成用組成物において、４００ｎｍ以上５００ｎｍ以下の波長域における、その組成物から溶剤を除いた成分の最大吸光係数は、１．０Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることが好ましい。この最大吸光係数は、さらに０．８Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることが好ましく、０．６Ｌ／（ｇ・ｃｍ）以下であることがより好ましいこれにより、パターン形成用組成物の深部にまで光が届き、パターンの倒れ欠陥をより抑制できる。

[0271] 本発明のパターン形成用組成物から形成される硬化膜の弾性率は、３．５ＧＰａ以下であることが好ましく、３．０ＧＰａ以下であることがより好ましく、２．５ＧＰａ以下であることがさらに好ましい。弾性率の下限値は、１．０ＧＰａ以上であることが好ましく、１．５ＧＰａ以上であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、離型性の向上とパターン倒れの抑制とをより両立することができる。

[0272] 本発明のパターン形成用組成物から形成される硬化膜のガラス転移温度Ｔｇは、９０℃以上であることが好ましく、９５℃以上であることがより好ましく、１００℃以上であることがさらに好ましい。Ｔｇの上限値は、特に定めるものではないが、２００℃程度以下であることが実際的である。このよ

うな範囲とすることにより、本発明の上記効果がより効果的に発揮されると共に、エッチング後のパターン断線をより効果的に抑制できる。

[0273] ＜パターン形成用組成物の製造方法＞

本発明のパターン形成用組成物は、原料（上記で説明した各材料）を所定の割合となるように配合して調製される。原料を混合した後、フィルターを用いて濾過処理を行うことが好ましい。フィルターによる濾過はパターン形成用組成物の原料を混合した後に実施することが好ましい。

[0274] 濾過は１段階のフィルターによる濾過でも効果を発揮するが、２段階以上のフィルターによる濾過の方がより好ましい。２段階以上のフィルターによる濾過とは、２つ以上のフィルターを直列に配置して濾過することをいう。本発明では、１～４段階のフィルターによる濾過が好ましく、２～４段階のフィルターによる濾過がより好ましい。

[0275] フィルターの材料を構成する成分（材料成分）は、樹脂を含むことが好ましい。樹脂としては特に制限されず、フィルターの材料として公知のものが使用できる。フィルターの材料を構成する成分（材料成分）の好ましい一実施形態として、中性基の少なくとも１種がグラフト化したポリマー（グラフト化したポリマー）が挙げられる。中性基は、水酸基、カルボキシ基から選択される少なくとも１種であることが好ましく、水酸基であることがより好ましい。グラフト化ポリマーは、グラフト化ポリオレフィンであることが好ましく、グラフト化ポリエチレンであることがより好ましい。グラフト化ポリマーの記載は、国際公開第２０１６／０８１７２９号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0276] 本発明で用いるフィルターの孔径としては１００ｎｍ以下が好ましく、２０ｎｍ以下がより好ましく、１２ｎｍ以下がさらに好ましく、８ｎｍ以下が一層好ましく、５ｎｍ以下であってもよい。フィルターの孔径を１００ｎｍ以下とすることにより、不純物をより効果的に減らすことができる。また、フィルターの孔径の下限値は特に定めるものではないが、例えば１ｎｍ以上が好ましい。フィルターの孔径を１ｎｍ以上とすることにより、濾過時に必

要以上に大きな圧力が印加されず、生産性が向上し、フィルターの破壊を効果的に抑制できる。濾過を段階的に行う場合、１段階目の濾過は、孔径が１００～７ｎｍのフィルター（好ましくは孔径が２０～７ｎｍのフィルター）を用い、２段階目の濾過は、孔径が７ｎｍ未満のフィルター（好ましくは孔径が７ｎｍ未満１ｎｍ以上のフィルター）を用いることができる。また、１段階目と２段階目、２段階目と３段階目等、直前の段階との孔径の差は、１～８ｎｍであることが好ましい。

[0277] ＜収容容器＞

本発明のパターン形成用組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を６種６層の樹脂で構成された多層ボトルや、６種の樹脂を７層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開２０１５－１２３３５１号公報に記載の容器が挙げられる。

[0278] ＜パターン製造方法＞

本発明のパターン形成用組成物は、基板上に層状に適用されて層状膜となり、その後、後述する露光により硬化され硬化物となる。ここで、上記基板と、硬化前の上記層状膜とを含む積層体が本発明の積層体に相当し、上記硬化物が本発明の硬化膜に相当する。上記層状膜は、例えばスピンコート法で形成されたような連続膜でもよく、例えばインクジェット法で形成されたような不連続膜でもよい。本発明のパターン形成用組成物は、光インプリント法によるパターン状の硬化物（以下、単に「パターン」ともいう。）の製造に用いられる。

[0279] 本発明のパターン製造方法は、本発明のパターン形成用組成物を基板上またはモールド上に適用し、パターン形成用組成物をモールドと基板で挟んだ状態で、パターン形成用組成物に光照射することを含む。基板上またはモールド上へのパターン形成用組成物を適用する方法は、特に限定されない。この適用方法について、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は

、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落０１０２の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。本発明では、適用方法として、スピンコート法やインクジェット法が好ましい。

[0280] 本発明において、基板は、特に限定されない。基板について、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落０１０３の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。具体的には、シリコン基板、ガラス基板、サファイア基板、シリコンカーバイド（炭化ケイ素）基板、窒化ガリウム基板、金属アルミニウム基板、アモルファス酸化アルミニウム基板、多結晶酸化アルミニウム基板、ＧａＡｓＰ、ＧａＰ、ＡｌＧａＡｓ、ＩｎＧａＮ、ＧａＮ、ＡｌＧａＮ、ＺｎＳｅ、ＡｌＧａＩｎＰ、または、ＺｎＯから構成される基板が挙げられる。なお、ガラス基板の具体的な材料例としては、アルミノシリケートガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラスが挙げられる。本発明では、基板として、シリコン基板が好ましい。

[0281] 本発明において、モールドは、特に限定されない。モールドについて、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落０１０５～０１０９の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。本発明では、モールドとして、石英モールドが好ましい。本発明で用いるモールドのパターン（線幅）は、サイズが５０ｎｍ以下であることが好ましい。また、モールドのパターン凹部（パターン形成用組成物が充填される領域）のアスペクト比（深さ／幅）は、特に制限されず、本発明のパターン形成用組成物を適用すれば、アスペクト比が２．５以上、さらには５以上のパターンであっても、パターン欠陥を抑制しながら効率よくパターンを形成することができる。

[0282] ついで、パターン形成用組成物を、モールドと基板で挟んだ状態で光照射する。基板またはモールドと圧接させる工程は、希ガス雰囲気下、減圧雰囲気下、または減圧した希ガス雰囲気下で好ましく行うことができる。ここで、減圧雰囲気とは大気圧（１０１３２５Ｐａ）よりも低い圧力でみたされた

空間内の状態を意味し、１０００Ｐａ以下が好ましく、１００Ｐａ以下がより好ましく、１Ｐａ以下がさらに好ましい。希ガスを使用する場合、ヘリウムが好ましい。露光量は５ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが望ましい。

[0283] 本発明のパターン形成用組成物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、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光または放射線が挙げられる。高エネルギー電離放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、バンデグラーフ型加速器、リニヤーアクセラレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射されるγ線、Ｘ線、α線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線螢光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。放射線には、例えばマイクロ波、ＥＵＶが含まれる。また、ＬＥＤ、半導体レーザー光、あるいは２４８ｎｍのＫｒＦエキシマレーザー光や１９３ｎｍＡｒＦ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本発明に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。

[0284] 露光に際して用いることができる光は、例えば２００～４５０ｎｍの波長の光である。具体的には、露光の際の照射光としては、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）等の紫外線が挙げられる。ｉ線を使用する露光は、韓国公開特許第１０－２０１７－０１２２１３０号公報に記載されているように、３００ｎｍよりも短い波長の光をカットしながら行ってもよい。

[0285] 露光に際しては、露光照度を１ｍＷ／ｃｍ^2～１００００ｍＷ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが好ましい。１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上とすることにより、露光時間を短縮することができるため生産性が向上し、１００００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下とす

ることにより、副反応が生じることによる永久膜の特性の劣化を抑制できる。露光量は５ｍＪ／ｃｍ^2～１００００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲にすることが好ましい。５ｍＪ／ｃｍ^{2}未満では、露光マージンが狭くなり、光硬化が不十分となりモールドへの未反応物の付着などの問題が発生しやすくなる。一方、１００００ｍＪ／ｃｍ^{2}を超えると組成物の分解による永久膜の劣化の恐れが生じる。

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

[0286] 本発明のパターン形成方法においては、光照射により、パターン形成用組成物からなる層状膜を硬化させた後、必要に応じて硬化させたパターンに熱を加えてさらに硬化させる工程を含んでいてもよい。光照射後に本発明の組成物を加熱硬化させる際の温度は、例えば、１５０～２８０℃が好ましく、２００～２５０℃がより好ましい。また、熱を付与する時間としては、５～６０分間が好ましく、１５～４５分間がさらに好ましい。

[0287] また、露光に際して、光を連続的に照射して露光してもよく、パルス的に照射して露光（パルス露光）してもよい。なお、パルス露光とは、短時間（例えば、ミリ秒レベル以下）のサイクルで光の照射と休止を繰り返して露光する方式の露光方法のことである。パルス露光の場合、パルス幅は、１００ナノ秒（ｎｓ）以下であることが好ましく、５０ナノ秒以下であることがより好ましく、３０ナノ秒以下であることがさらに好ましい。パルス幅の下限は、特に限定はないが、１フェムト秒（ｆｓ）以上とすることができ、１０フェムト秒以上とすることもできる。周波数は、１ｋＨｚ以上であることが好ましく、２ｋＨｚ以上であることがより好ましく、４ｋＨｚ以上であることがさらに好ましい。周波数の上限は５０ｋＨｚ以下であることが好ましく、２０ｋＨｚ以下であることがより好ましく、１０ｋＨｚ以下であることがさらに好ましい。最大瞬間照度は、５０００Ｗ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、１００００Ｗ／ｃｍ^{2}以上であることがより好ましく、２００００Ｗ／

ｃｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。また、最大瞬間照度の上限は、１０００００Ｗ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、８００００Ｗ／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましく、５００００Ｗ／ｃｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。なお、パルス幅とは、パルス周期における光が照射されている時間のことである。また、周波数とは、１秒あたりのパルス周期の回数のことである。また、最大瞬間照度とは、パルス周期における光が照射されている時間内での平均照度のことである。また、パルス周期とは、パルス露光における光の照射と休止を１サイクルとする周期のことである。

[0288] 本発明のパターン形成用組成物は、下層膜形成用組成物や液膜形成用組成物を用いて、基板とパターン形成用組成物層の間に下層膜や液膜を設けてもよい。すなわち、パターン形成用組成物（ひいては、本発明のパターン）は、基板またはモールドの表面に直接に設けてもよいし、基板またはモールドの上に、一層以上の層を介して設けてもよい。下層膜および液膜については、後に詳細に説明する。

[0289] 上記の他、パターン製造方法の詳細は、特開２０１０－１０９０９２号公報（対応米国出願は、米国特許出願公開第２０１１／０１９９５９２号明細書）の段落番号０１０３～０１１５の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0290] 本発明のパターン製造方法は、光インプリント法（より好ましくは、光ナノインプリント法）により微細なパターンを低コスト且つ高い精度で形成することが可能である。このため、従来のフォトリソグラフィ技術を用いて形成されていたものをさらに高い精度且つ低コストで形成することができる。一例として、半導体素子の製造に用いられる。すなわち、本発明では、本発明のパターン製造方法を含む、半導体素子の製造方法も開示する。より具体的には、本発明のパターンは、エッチングレジスト（エッチングマスク）として好ましく用いられる。特に、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）などに用いられる、オーバーコート層や絶縁膜などの永久膜や、半導体集積回路、記録材料、あるいはフラットパネルディスプレイなどのエッチングレジストとして

適用することも可能である。特に本発明のパターン製造方法により得られたパターンは、エッチング耐性にも優れ、フッ化炭素等を用いるドライエッチングのエッチングレジストとしても好ましく用いることができる。

[0291] ＜パターン＞

上述のように本発明のパターン製造方法によって形成されたパターン（すなわち、パターン形成用組成物を用いて形成した硬化膜）は、ＬＣＤなどに用いられる永久膜や、半導体加工用のエッチングレジストとして使用することができる。また、本発明のパターンを利用してＬＣＤのガラス基板にグリッドパターンを形成し、反射や吸収が少なく、大画面サイズ（例えば５５インチ、６０インチ超）の偏光板を安価に製造することが可能である。例えば、特開２０１５－１３２８２５号公報や国際公開第２０１１／１３２６４９号に記載の偏光板が製造できる。なお、１インチは２５．４ｍｍである。

[0292] また、パターン形成用組成物は、製造後にガロン瓶やコート瓶などの容器にボトリングし、輸送、保管されるが、この場合に、劣化を防ぐ目的で、容器内を不活性な窒素、またはアルゴンなどで置換しておいてもよい。また、輸送、保管に際しては、常温でもよいが、よりパターン形成用組成物の変質を防ぐため、－２０℃から０℃の範囲に温度制御してもよい。勿論、反応が進行しないレベルで遮光することが好ましい。

[0293] 本発明のパターンは、具体的には、磁気ディスク等の記録媒体、固体撮像素子等の受光素子、ＬＥＤや有機ＥＬ等の発光素子、ＬＣＤ等の光デバイス、回折格子、レリーフホログラム、光導波路、光学フィルター、マイクロレンズアレイ等の光学部品、薄膜トランジスタ、有機トランジスタ、カラーフィルター、反射防止膜、偏光板、偏光素子、光学フィルム、柱材等のフラットパネルディスプレイ用部材、ナノバイオデバイス、免疫分析チップ、デオキシリボ核酸（ＤＮＡ）分離チップ、マイクロリアクター、フォトニック液晶、ブロックコポリマーの自己組織化を用いた微細パターン形成（ｄｉｒｅｃｔｅｄ　ｓｅｌｆ－ａｓｓｅｍｂｌｙ、ＤＳＡ）のためのガイドパターン等の作製に好ましく用いることができる。

[0294] 本発明のパターン製造方法によって形成されたパターンは、エッチングレジスト（リソグラフィ用マスク）としても有用である。パターンをエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基板として例えばSiO_2等の薄膜が形成されたシリコン基板（シリコンウェハ等）等を用い、基板上に本発明のパターン製造方法によって、例えば、ナノまたはマイクロオーダーの微細なパターンを形成する。本発明では特にナノオーダーの微細パターンを形成でき、さらにはサイズが、１００ｎｍ以下、さらには５０ｎｍ以下、特には３０ｎｍ以下のパターンも形成できる点で有益である。本発明のパターン製造方法で形成するパターンのサイズの下限値については特に定めるものでは無いが、例えば、１ｎｍ以上とすることができる。パターンの形状は特に定めるものではないが、例えば、ライン、ホールおよびピラーの少なくとも１つの形状を含む形態が例示される。

[0295] その後、ウェットエッチングの場合にはフッ化水素等、ドライエッチングの場合にはCF_4等のエッチングガスを用いてエッチングすることにより、基板上に所望のパターンを形成することができる。パターンは、特にドライエッチングに対するエッチング耐性が良好である。すなわち、本発明の製造方法で得られたパターンは、エッチング用マスクとして好ましく用いられる。また、本発明では、本発明の製造方法で得られたパターンをマスクとしてエッチングを行う半導体素子の製造方法についても開示する。

[0296] ＜下層膜形成用組成物＞

上記のとおり、基板とパターン形成用組成物層の間に下層膜を設けることにより、基板とパターン形成用組成物層の密着性が向上するなどの効果が得られる。本発明において、下層膜は、パターン形成用組成物と同様の手法により、下層膜形成用組成物を基板上に適用し、その後、組成物を硬化することにより得られる。以下、下層膜形成用組成物の各成分について説明する。

[0297] 本発明の下層膜形成用組成物は、硬化性成分を含む。硬化性成分とは、下層膜を構成する成分であり、高分子成分（例えば、分子量１０００超）や低分子成分（例えば、分子量１０００未満）のいずれであってもよい。具体的

には、樹脂および架橋剤などが例示される。これらは、それぞれ、１種のみ用いられていてもよいし、２種以上用いられていてもよい。

[0298] 下層膜形成用組成物における硬化性成分の合計含有量は、特に限定されないが、全固形分中では５０質量％以上であることが好ましく、全固形分中で７０質量％以上であることがより好ましく、全固形分中で８０質量％以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、９９．９質量％以下であることが好ましい。

[0299] 硬化性成分の下層膜形成用組成物中（溶剤を含む）での濃度は、特に限定されないが、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、０．１質量％以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、１質量％以下であることがさらに好ましく、１質量％未満であることが一層好ましい。

[0300] ＜＜樹脂＞＞

下層膜形成用組成物中の樹脂は、公知の樹脂を広く用いることができる。本発明で用いる樹脂は、ラジカル重合性基および極性基の少なくとも一方を有することが好ましく、ラジカル重合性基および極性基の両方を有することがより好ましい。

[0301] ラジカル重合性基を有することにより、強度に優れた下層膜が得られる。また、極性基を有することにより、基板との密着性が向上する。また、架橋剤を配合する場合は、硬化後に形成される架橋構造がより強固となり、得られる下層膜の強度を向上させることができる。

[0302] ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和結合含有基を含むことが好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、（メタ）アクリロイル基（好ましくは、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基）、ビニル基、ビニルオキシ基、アリル基、メチルアリル基、プロペニル基、ブテニル基、ビニルフェニル基、シクロヘキセニル基が挙げられ、（メタ）アクリロイル基、ビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好まし

く、（メタ）アクリロイルオキシ基がさらに好ましい。ここで定義するエチレン性不飽和結合含有基をＥｔと称する。

[0303] また、極性基は、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、リン酸基、カルボキシ基および水酸基の少なくとも１種であることが好ましく、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基およびカルボキシ基の少なくとも１種であることがより好ましく、アルコール性水酸基またはカルボキシ基であることがさらに好ましい。ここで定義する極性基を極性基Ｐｏと称する。極性基は、非イオン性の基であることが好ましい。

[0304] 下層膜形成用組成物中の樹脂は、さらに、環状エーテル基を含んでいてもよい。環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基が例示され、エポキシ基が好ましい。ここで定義する環状エーテル基を環状エーテル基Ｃｙｔと称する。

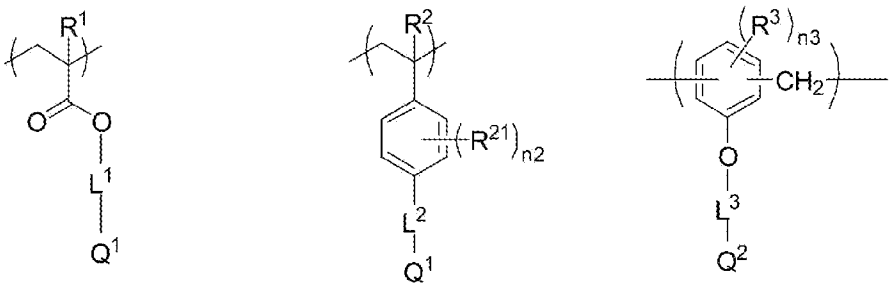
[0305] 上記樹脂は、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂が例示され、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂およびノボラック樹脂の少なくとも１種であることが好ましい。

[0306] 上記樹脂の重量平均分子量は、４０００以上であることが好ましく、６０００以上であることがより好ましく、８０００以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０００００以下であることが好ましく、５０００００以下であってもよい。

[0307] 上記樹脂は下記の式（１）～（３）の少なくとも１つの構成単位を有することが好ましい。

[0308]

[化28]



(1) (2) (3)

[0309] 式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。R^{21}およびR^3はそれぞれ独立に置換基である。L^1、L^2およびL^3は、それぞれ独立に、単結合または連結基である。ｎ２は０～４の整数である。ｎ３は０～３の整数である。Q^1はエチレン性不飽和結合含有基または環状エーテル基である。Q^2はエチレン性不飽和結合含有基、環状エーテル基または極性基である。

[0310] R^1およびR^2は、メチル基が好ましい。

[0311] R^{21}およびR^3はそれぞれ独立に上記置換基Ｔが好ましい。

[0312] R^{21}が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成してもよい。本明細書において連結とは結合して連続する態様のほか、一部の原子を失って縮合（縮環）する態様も含む意味である。また特に断らない限り、連結する環状構造中に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）を含んでいてもよい。形成される環状構造としては、脂肪族炭化水素環（以下に例示するものを環Ｃｆと称する）（例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等）、芳香族炭化水素環（以下に例示するものを環Ｃｒと称する）（ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等）、含窒素ヘテロ環（以下に例示するものを環Ｃｎと称する）（例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピロリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環等）、含酸素ヘテロ環（以下に例

示するものを環Ｃｏと称する）（フラン環、ピラン環、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジオキサン環等）、含硫黄ヘテロ環（以下に例示するものを環Ｃｓと称する）（チオフェン環、チイラン環、チエタン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロチオピラン環等）などが挙げられる。

[0313] Ｒ^{3}が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成してもよい。形成される環状構造としては、Ｃｆ、環Ｃｒ、環Ｃｎ、環Ｃｏ、環Ｃｓなどが挙げられる。

[0314] Ｌ^{1}、Ｌ^{2}、Ｌ^{3}はそれぞれ独立に単結合または後述する連結基Ｌであることが好ましい。中でも、単結合、または連結基Ｌで規定されるアルキレン基もしくは（オリゴ）アルキレンオキシ基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。連結基Ｌは、極性基Ｐｏを置換基として有することが好ましい。また、アルキレン基が水酸基を置換基として有する態様も好ましい。本明細書において、「（オリゴ）アルキレンオキシ基」は、構成単位である「アルキレンオキシ」を１以上有する２価の連結基を意味する。構成単位中のアルキレン鎖の炭素数は、構成単位ごとに同一であっても異なっていてもよい。

[0315] ｎ２は０または１であることが好ましく、０がより好ましい。ｎ３は０または１であることが好ましく、０がより好ましい。

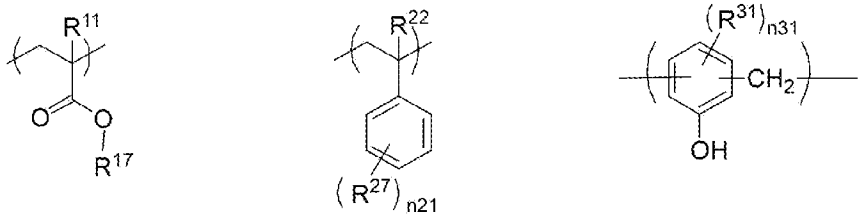
[0316] Ｑ^{1}はエチレン性不飽和結合含有基Ｅｔが好ましい。

[0317] Ｑ^{2}は、極性基が好ましく、アルコール性水酸基を有するアルキル基が好ましい。

[0318] 上記の樹脂は、さらに、下記構成単位（１１）、（２１）および（３１）の少なくとも１つの構成単位を含んでいてもよい。特に、本発明に含まれる樹脂は、構成単位（１１）が構成単位（１）と組み合わせられることが好ましく、構成単位（２１）が構成単位（２）と組み合わせられることが好ましく、構成単位（３１）が構成単位（３）と組み合わせられることが好ましい。

[0319]

[化29]



(11) (21) (31)

[0320] 式中、R^{11}およびR^{22}は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。R^{17}は置換基である。R^{27}は置換基である。ｎ２１は０～５の整数である。R^{31}は置換基であり、ｎ３１は０～３の整数である。

[0321] R^{11}およびR^{22}は、メチル基が好ましい。

[0322] R^{17}は極性基を含む基または環状エーテル基を含む基であることが好ましい。R^{17}が極性基を含む基である場合、上述の極性基Ｐｏを含む基であることが好ましく、上述の極性基Ｐｏであるか、上述の極性基Ｐｏで置換された置換基Ｔであることがより好ましい。R^{17}が環状エーテル基を含む基である場合、上述の環状エーテル基Ｃｙｔを含む基であることが好ましく、上述の環状エーテル基Ｃｙｔで置換された置換基Ｔであることがより好ましい。

[0323] R^{27}は置換基であり、R^{27}の少なくとも１つは、極性基であることが好ましい。上記置換基は、置換基Ｔが好ましい。ｎ２１は０または１が好ましく、０がより好ましい。R^{27}が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成していてもよい。形成される環状構造としては、環Ｃｆ、環Ｃｒ、環Ｃｎ、環Ｃｏ、環Ｃｓの例が挙げられる。

[0324] R^{31}は置換基Ｔが好ましい。ｎ３１は０～３の整数であり、０または１が好ましく、０がより好ましい。R^{31}が複数あるとき、互いに連結して環状構造を形成してもよい。形成される環状構造としては、環Ｃｆ、環Ｃｒ、環Ｃｎ、環Ｃｏ、環Ｃｓの例が挙げられる。

[0325] 連結基Ｌとしては、アルキレン基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい）、アルケニレン基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、（オ

リゴ）アルキレンオキシ基（１つの構成単位中のアルキレン基の炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；繰り返し数は１～５０が好ましく、１～４０がより好ましく、１～３０がさらに好ましい）、アリーレン基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮＲᴺ－、およびそれらの組み合わせにかかる連結基が挙げられる。アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシ基は上記置換基Ｔを有していてもよい。例えば、アルキレン基が水酸基を有していてもよい。

[0326] 連結基Ｌの連結鎖長は、１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６がさらに好ましい。連結鎖長は連結に関与する原子団のうち最短の道程に位置する原子数を意味する。例えば、－CH_2－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－であると３となる。

[0327] なお、連結基Ｌで規定されるアルキレン基、アルケニレン基、（オリゴ）アルキレンオキシ基は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。

[0328] 連結基Ｌを構成する原子としては、炭素原子と水素原子、必要によりヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子から選ばれる少なくとも１種等）を含むものであることが好ましい。連結基中の炭素原子の数は１～２４個が好ましく、１～１２個がより好ましく、１～６個がさらに好ましい。水素原子は炭素原子等の数に応じて定められればよい。ヘテロ原子の数は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、それぞれ独立に、０～１２個が好ましく、０～６個がより好ましく、０～３個がさらに好ましい。

[0329] 上記樹脂の合成は常法によればよい。例えば、式（１）の構成単位を有する樹脂は、オレフィンの付加重合に係る公知の方法により適宜合成することができる。式（２）の構成単位を有する樹脂は、スチレンの付加重合に係る公知の方法により適宜合成することができる。式（３）の構成単位を有する樹脂は、フェノール樹脂の合成に係る公知の方法により適宜合成することができる。

[0330] 上記の樹脂は１種を用いても複数のものを用いてもよい。

[0331] 硬化性成分としての樹脂は、上述の他、国際公開第２０１６／１５２６００号の段落００１６～００７９の記載、国際公開第２０１６／１４８０９５号の段落００２５～００７８の記載、国際公開第２０１６／０３１８７９号の段落００１５～００７７の記載、国際公開第２０１６／０２７８４３号の００１５～００５７に記載のものを用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0332] ＜＜架橋剤＞＞

下層膜形成用組成物中の架橋剤は、架橋反応により硬化を進行させるものであれば、特に限定はない。本発明では、架橋剤は、樹脂が有する極性基との反応によって、架橋構造を形成するものが好ましい。このような架橋剤を用いることにより、樹脂がより強固に結合し、より強固な膜が得られる。

[0333] 架橋剤としては、例えば、エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）、オキセタニル化合物（オキセタニル基を有する化合物）、アルコキシメチル化合物（アルコキシメチル基を有する化合物）、メチロール化合物（メチロール基を有する化合物）、ブロックイソシアネート化合物（ブロックイソシアネート基を有する化合物）などが挙げられ、アルコキシメチル化合物（アルコキシメチル基を有する化合物）が低温で強固な結合形成が可能であるため好ましい。

[0334] ＜＜他の成分＞＞

本発明の下層膜形成用組成物は、上記成分に加え、他の成分を含んでいてもよい。

[0335] 具体的には、溶剤、熱酸発生剤、アルキレングリコール化合物、重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、レベリング剤、増粘剤、界面活性剤等を１種または２種以上含んでいてもよい。上記成分について、特開２０１３－０３６０２７号公報、特開２０１４－０９０１３３号公報、特開２０１３－１８９５３７号公報に記載の各成分を用いることができる。含有量等についても、上記公報の記載を参酌できる。

[0336] ＜＜＜溶剤＞＞＞

本発明では、下層膜形成用組成物は、特に、溶剤（以下、「下層膜用溶剤」ともいう。）を含むことが好ましい。溶剤は例えば、２３℃で液体であって沸点が２５０℃以下の化合物が好ましい。下層膜形成用組成物は、下層膜用溶剤を９９．０質量％以上含むことが好ましく、９９．２質量％以上含むことがより好ましく、９９．４質量％以上であってもよい。すなわち、下層膜形成用組成物は、全固形分濃度が１質量％以下であることが好ましく、０．８質量％以下であることがより好ましく、０．６質量％以下であることがさらに好ましい。また、下限値は、０質量％超であることが好ましく、０．００１質量％以上であることがより好ましく、０．０１質量％以上であることがさらに好ましく、０．１質量％以上であることが一層好ましい。溶剤の割合を上記の範囲とすることで、膜形成時の膜厚を薄く保ち、エッチング加工時のパターン形成性が向上する。

[0337] 溶剤は、下層膜形成用組成物に、１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。２種以上含む場合には、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0338] 下層膜用溶剤の沸点は、２３０℃以下であることが好ましく、２００℃以下であることがより好ましく、１８０℃以下であることがさらに好ましく、１６０℃以下であることが一層好ましく、１３０℃以下であることがより一層好ましい。下限値は２３℃であることが実際的であるが、６０℃以上であることがより実際的である。沸点を上記の範囲とすることにより、下層膜から溶剤を容易に除去でき好ましい。

[0339] 下層膜用溶剤は、有機溶剤が好ましい。溶剤は、好ましくはエステル基、カルボニル基、水酸基およびエーテル基のいずれか１つ以上を有する溶剤である。なかでも、非プロトン性極性溶剤を用いることが好ましい。

[0340] 下層膜用溶剤として中でも好ましい溶剤としては、アルコキシアルコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコ

キシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、およびアルキレンカーボネートが挙げられ、プロピレングリコールモノアルキルエーテルおよびラクトンが特に好ましい。

[0341] ＜＜＜熱酸発生剤＞＞＞

熱酸発生剤は、加熱によって酸が発生し、酸の作用によって架橋を進行させる化合物である。上記架橋剤と併用することにより、より強度の高い下層膜を得ることができる。

熱酸発生剤としては、通常はカチオン成分とアニオン成分とが対になった有機オニウム塩化合物が用いられる。上記カチオン成分としては、例えば、有機スルホニウム、有機オキソニウム、有機アンモニウム、有機ホスホニウムや有機ヨードニウムを挙げることができる。また、上記アニオン成分としては、例えば、BF^{4-}、$B(C_6F_5)^{4-}$、SbF^{6-}、AsF^{6-}、PF^{6-}、$CF_3SO_3^-$、$C_4F_9SO_3^-$や$(CF_3SO_2)_3C^-$を挙げることができる。

[0342] 具体的には、特開２０１７－２２４６６０号公報の段落０２４３～０２５６および特開２０１７－１５５０９１号公報の段落００１６の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0343] 熱酸発生剤の含有量は、架橋剤１００質量部に対し、０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。熱酸発生剤は１種のみ用いてもよく、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合には、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0344] ＜＜＜重合開始剤＞＞＞

下層膜形成用組成物は、重合開始剤を含んでいてもよく、熱重合開始剤および光重合開始剤の少なくとも１種を含むことが好ましい。重合開始剤を含むことにより、下層膜形成用組成物に含まれる重合性基の反応が促進し、密着性が向上する。パターン形成用組成物との架橋反応性を向上させる観点から光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤が好ましく、ラジカル重合開始剤がより好ましい。また、本発明において、光重合開始剤は複数種を併用してもよい。

[0345] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0346] アシルフォスフィン化合物としては、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などが挙げられる。

[0347] また、上記光重合開始剤として、市販されている開始剤を使用することもできる。このような開始剤の例は、例えば、パターン形成用組成物に使用できる開始剤として例示された市販の開始剤と同様である。

[0348] 上記下層膜形成用組成物に用いられる光重合開始剤の含有量は、配合する場合、全固形分中、例えば、０．０００１～５質量％であり、好ましくは０．０００５～３質量％であり、さらに好ましくは０．０１～１質量％である。２種以上の光重合開始剤を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となる。

[0349] ＜液膜形成用組成物＞

また、本発明において、２３℃、１気圧で液体であるラジカル重合性化合物を含む液膜形成用組成物を用いて、下層膜の上に液膜を形成することも好ましい。本発明において、液膜は、パターン形成用組成物と同様の手法により、液膜形成用組成物を基板上に適用し、その後、組成物を乾燥させることにより得られる。このような液膜を形成することにより、基板とパターン形成用組成物との密着性がさらに向上し、パターン形成用組成物の基板上での

濡れ性も向上するという効果がある。以下、液膜形成用組成物について説明する。

[0350] 液膜形成用組成物の粘度は、１０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、８００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、５００ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以下であることが一層好ましい。上記粘度の下限値としては、特に限定されるものでは無いが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。粘度の測定方法は、特に限定されず既知の方法から適宜選択され、例えば、前述した方法に従って測定される。

[0351] ＜＜ラジカル重合性化合物Ａ＞＞

液膜形成用組成物は、２３℃、１気圧で液体であるラジカル重合性化合物（重合性化合物Ａ）を含有する。

[0352] ラジカル重合性化合物Ａの２３℃における粘度は、１～１００００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。下限は、５ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、１１ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましい。上限は、１０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、６００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましい。

[0353] ラジカル重合性化合物Ａは、一分子中にラジカル重合性基を１つのみ有する単官能のラジカル重合性化合物であってもよく、一分子中にラジカル重合性基を２つ以上有する多官能のラジカル重合性化合物であってもよい。単官能のラジカル重合性化合物と多官能のラジカル重合性化合物とを併用してもよい。なかでも、パターン倒れ抑制という理由から液膜形成用組成物に含まれるラジカル重合性化合物Ａは多官能のラジカル重合性化合物を含むことが好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２～５つ含むラジカル重合性化合物を含むことがより好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２～４つ含むラジカル重合性化合物を含むことがさらに好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２つ含むラジカル重合性化合物を含むことが特に好ましい。

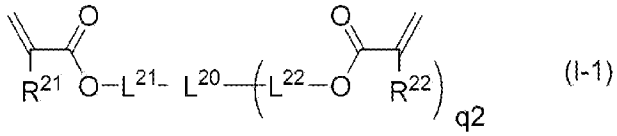
[0354] また、ラジカル重合性化合物Ａは、芳香族環（炭素数６～２２が好ましく

、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）および脂環（炭素数３～２４が好ましく、３～１８がより好ましく、３～６がさらに好ましい）の少なくとも一方を含むことが好ましく、芳香族環を含むことがさらに好ましい。芳香族環はベンゼン環が好ましい。また、ラジカル重合性化合物Ａの分子量は１００～９００が好ましい。

[0355] ラジカル重合性化合物Ａが有するラジカル重合性基は、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合含有基が挙げられ、（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。

[0356] ラジカル重合性化合物Ａは、下記式（Ｉ－１）で表される化合物であることも好ましい。

[0357] [化30]



(I-1)

[0358] Ｌ^{20}は、１＋ｑ２価の連結基であり、例えば、１＋ｑ２価の、アルカン構造の基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アルケン構造の基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリール構造の基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、ヘテロアリール構造の基（炭素数１～２２が好ましく、１～１８がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる、５員環、６員環、７員環が好ましい）、またはこれらを組み合わせた基を含む連結基が挙げられる。アリール基を２つ組み合わせた基としてはビフェニルやジフェニルアルカン、ビフェニレン、インデンなどの構造を有する基が挙げられる。ヘテロアリール構造の基とアリール構造の基を組合せたものとしては、インドール、ベンゾイミダゾール、キノキサリン、カルバゾールなどの構造を有する基が挙げられる。

[0359] Ｌ^{20}は、アリール構造の基およびヘテロアリール構造の基から選ばれる少

なくとも１種を含む連結基であることが好ましく、アリール構造の基を含む連結基であることがより好ましい。

[0360] R^{21}およびR^{22}はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

[0361] L^{21}およびL^{22}はそれぞれ独立に単結合または上記連結基Ｌを表し、単結合またはアルキレン基であることが好ましい。

[0362] L^{20}とL^{21}またはL^{22}は連結基Ｌを介してまたは介さずに結合して環を形成していてもよい。L^{20}、L^{21}およびL^{22}は上記置換基Ｔを有していてもよい。置換基Ｔは複数が結合して環を形成してもよい。置換基Ｔが複数あるときは互いに同じでも異なっていてもよい。

[0363] ｑ２は０～５の整数であり、０～３の整数が好ましく、０～２の整数がより好ましく、０または１がさらに好ましく、１が特に好ましい。

[0364] ラジカル重合性化合物Ａとしては、特開２０１４－０９０１３３号公報の段落００１７～００２４および実施例に記載の化合物、特開２０１５－００９１７１号公報の段落００２４～００８９に記載の化合物、特開２０１５－０７０１４５号公報の段落００２３～００３７に記載の化合物、国際公開第２０１６／１５２５９７号の段落００１２～００３９に記載の化合物を用いることもできる。

[0365] 液膜形成用組成物中におけるラジカル重合性化合物Ａの含有量は、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、０．１質量％以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、１質量％以下であることがさらに好ましい。

[0366] 液膜形成用組成物の固形分中におけるラジカル重合性化合物Ａの含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。上限としては、１００質量％であってもよい。ラジカル重合性化合物Ａは、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0367] また、液膜形成用組成物の固形分は実質的にラジカル重合性化合物Ａのみからなることも好ましい。液膜形成用組成物の固形分は実質的にラジカル重合性化合物Ａのみからなる場合とは、液膜形成用組成物の固形分中におけるラジカル重合性化合物Ａの含有量が９９．９質量％以上であることを意味し、９９．９９質量％以上であることがより好ましく、重合性化合物Ａのみからなることがさらに好ましい。

[0368] ＜＜溶剤＞＞

液膜形成用組成物は溶剤（以下、「液膜用溶剤」ということがある）を含むことが好ましい。液膜用溶剤としては、上述した下層膜用溶剤の項で説明したものが挙げられ、これらを用いることができる。液膜形成用組成物は、液膜用溶剤を９０質量％以上含むことが好ましく、９９質量％以上含むことがより好ましく、９９．９９質量％以上であってもよい。

[0369] 液膜用溶剤の沸点は、２３０℃以下であることが好ましく、２００℃以下であることがより好ましく、１８０℃以下であることがさらに好ましく、１６０℃以下であることが一層好ましく、１３０℃以下であることがより一層好ましい。下限値は２３℃であることが実際的であるが、６０℃以上であることがより実際的である。沸点を上記の範囲とすることにより、液膜から溶剤を容易に除去でき好ましい。

[0370] ＜＜ラジカル重合開始剤＞＞

液膜形成用組成物はラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。ラジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤および光ラジカル重合開始剤が挙げられ、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルフォスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、アセトフェノン化合物、アゾ化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物

、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。この中でもアセトフェノン化合物、アシルフォスフィン化合物、オキシム化合物が好ましい。

[0371] また、上記ラジカル重合開始剤として、市販されている開始剤を使用することもできる。このような開始剤の例は、例えば、パターン形成用組成物に使用できる開始剤として例示された市販の開始剤と同様である。

[0372] ラジカル重合開始剤は、含有する場合、液膜形成用組成物の固形分の０．１～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％であることがより好ましく、２～５質量％であることがさらに好ましい。２種以上のラジカル重合開始剤を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0373] ＜＜その他の成分＞＞

液膜形成用組成物は、上記の他、重合禁止剤、酸化防止剤、レベリング剤、増粘剤、界面活性剤等を１種または２種以上含んでいてもよい。

[0374] ＜キット＞

本発明のキットは、インプリント用のパターン（硬化膜）を形成するための上記パターン形成用組成物と、インプリント用の下層膜を形成するための下層膜形成用組成物との組み合わせを含む。本発明のキットを使用することにより、離型性に優れるインプリントを実施することが可能となる。下層膜形成用組成物は、特に、ラジカル重合性基を有する上記樹脂と、有機溶剤を含むことが好ましい。さらに、本発明のキットは、２３℃、１気圧で液体である重合性化合物を含む液膜形成用組成物を含むことが好ましい。

実施例

[0375] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「％」は特に述べない限り、質量基準である。

[0376] ＜パターン形成用組成物の調製＞

下記表１～３中の実施例および比較例について、各表に示す成分を、各表に示す配合割合で混合し、さらに重合禁止剤として４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシルフリーラジカル（東京化成社製）を重合性化合物全体に対して２００質量ｐｐｍ（０．０２質量％）となるように加えることにより、組成物を調製した。そして、孔径０．１μｍのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製フィルター、孔径０．０２μｍナイロン製フィルターおよび孔径０．００３μｍＰＴＦＥ製フィルターをこの順に連結した複合フィルターを用いて、上記組成物のそれぞれを濾過し、パターン形成用組成物を調製した。なお、表中の重合性化合物、光重合開始剤、離型剤および増感剤の配合割合の単位は、質量部である。また、表中の「Ｃｂ／Ｃｃ」は、光重合開始剤（Ｃ）の含有量Ｃｃに対する光重合開始剤（Ｂ）の含有量Ｃｂの質量比である。

[0377]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
重合性化合物	A-1	43	43	43	44	40	43.6	41	43	25	85
	A-2										
	A-3	30	30	30	30	28	30	29	30		
	Ab-1									48	
	Ab-2										
	Ab-3										
	Ab-4	20	20	20	20.6	18	21	19	20	20	8
	Ab-5										
	Ab-6										
	Ab-7										
光重合開始剤	B-1	2	1	6	0.4	9	2	2		2	2
	B-2										
	B-3										
	B-4								2		
	C-1	2	3	1	2	2	0.4	6	2	2	2
	C-2										
	C-3										
	D-1										
	D-2										
	D-3										
離型剤	E-1	3	3		3	3	3	3	3	3	3
	E-2										
	E-3										
	E-4										
	E-5										
増感剤	F-1										
	F-2										
溶剤	PGMEA										
合計（質量部）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度：mPa・s		9.0	9.0	11.0	9.0	13.0	9.0	11.0	9.0	7.0	20.0
Ｃｂ／Ｃｃ		1.0	0.3	6.0	0.2	4.5	5.0	0.3	1.0	1.0	1.0
ΔＨＳＰ		7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	11.0	7.1	7.1
倒れ欠陥抑制の評価		A	B	B	B	B	B	B	B	B	A
反応性の評価		A	B	B	B	B	B	B	B	B	B
充填性の評価		A	A	B	A	B	A	B	A	A	C
離型性の評価		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
欠陥増加率の評価		A	B	A	B	A	B	A	B	B	B

[0378]

[表2]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
重合性化合物	A-1	43	43	43	44	43					
	A-2						50	60	40	50	60
	A-3	30	30	30	31	30			35		
	Ab-1						30				
	Ab-2										
	Ab-3							20		30	20
	Ab-4	20	20	20	21	20			18		
	Ab-5						13	13		13	13
	Ab-6										
	Ab-7										
光重合開始剤	B-1	2	2	2	2			2	2	2	
	B-2					2					
	B-3						2				2
	B-4										
	C-1		2	2	2		2	2		1.9	1.9
	C-2					2			2		
	C-3	2									
	D-1										
	D-2										
	D-3										
離型剤	E-1	3				3		3			
	E-2			3							
	E-3						3				
	E-4		3						3		3
	E-5									3	
増感剤	F-1									0.1	
	F-2										0.1
溶剤	PGMEA										
合計（質量部）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度：mPa・s		9.0	9.0	9.0	8.0	9.0	5.0	7.0	4.0	6.0	7.0
Ｃｂ／Ｃｃ		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
ΔＨＳＰ		9.3	7.1	7.1	7.1	10.9	6.6	7.1	11.0	7.1	6.6
倒れ欠陥抑制の評価		B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
反応性の評価		B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
充填性の評価		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
離型性の評価		A	B	A	C	A	A	A	A	A	A
欠陥増加率の評価		B	B	B	A	A	A	A	A	A	A

[0379]

[表3]

		実施例21	実施例22	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
重合性化合物	A-1	1.29		43	43	43	43				43
	A-2		1.5								
	A-3	0.9		30	30	30	30				30
	Ab-1		0.9					43	23	20	
	Ab-2								20	30	
	Ab-3								30		
	Ab-4	0.6		20	20	20	20	20			20
	Ab-5		0.39							23	
	Ab-6							30			
	Ab-7									20	
光重合開始剤	B-1	0.06		2	2		4	2	2	2	2
	B-2										
	B-3		0.06								
	B-4										
	C-1	0.06	0.06			4		2		2	
	C-2								2		
	C-3										
	D-1			2							
	D-2				2						
	D-3										2
離型剤	E-1	0.09		3	3	3	3	3			3
	E-2									3	
	E-3		0.09								
	E-4										
	E-5								3		
増感剤	F-1										
	F-2										
溶剤	PGMEA	97	97								
合計（質量部）		100	100	100	100	100	100	100	80	100	100
粘度：mPa・s		9.0	5.0	9.0	9.0	9.0	9.0	11.0	13.0	60.0	9.0
Ｃｂ／Ｃｃ		1.0	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	—
ΔＨＳＰ		7.1	6.6	3.5	1.9	—	—	7.1	11.0	7.1	3.1
倒れ欠陥抑制の評価		A	A	D	C	D	C	C	C	C	D
反応性の評価		A	A	C	C	D	C	B	B	B	C
充填性の評価		A	A	A	A	A	A	B	A	D	A
離型性の評価		A	A	A	A	A	A	A	C	C	A
欠陥増加率の評価		A	A	C	C	D	C	C	C	C	C

[0380] ＜原料＞

各原料の仕様は、下記のとおりである。

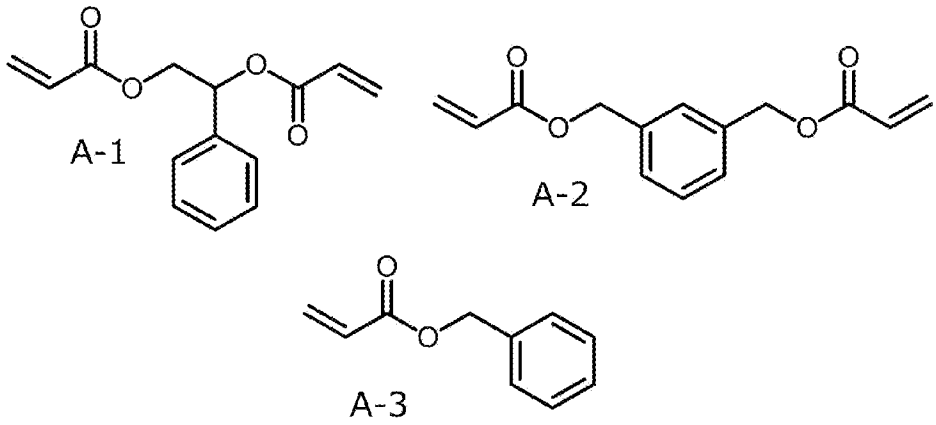
[0381] ＜＜（Ａ）芳香環を含有し水酸基を含有しない重合性化合物＞＞

Ａ－１：フェニルエチレングリコールジアクリレート（分子量２４６）。

Ａ－２：下記構造を有する化合物（分子量２４６）。

Ａ－３：ベンジルアクリレート（分子量１６２）。

[0382] [化31]



＜＜（Ａｂ）他の重合性化合物＞＞

Ａｂ－１：ネオペンチルグリコールジアクリレート（分子量２１２）。

Ａｂ－２：下記構造を有する化合物（分子量２６２）。

Ａｂ－３：下記構造を有する化合物（分子量１９６）。

Ａｂ－４：イソボルニルアクリレート（分子量２０８）。

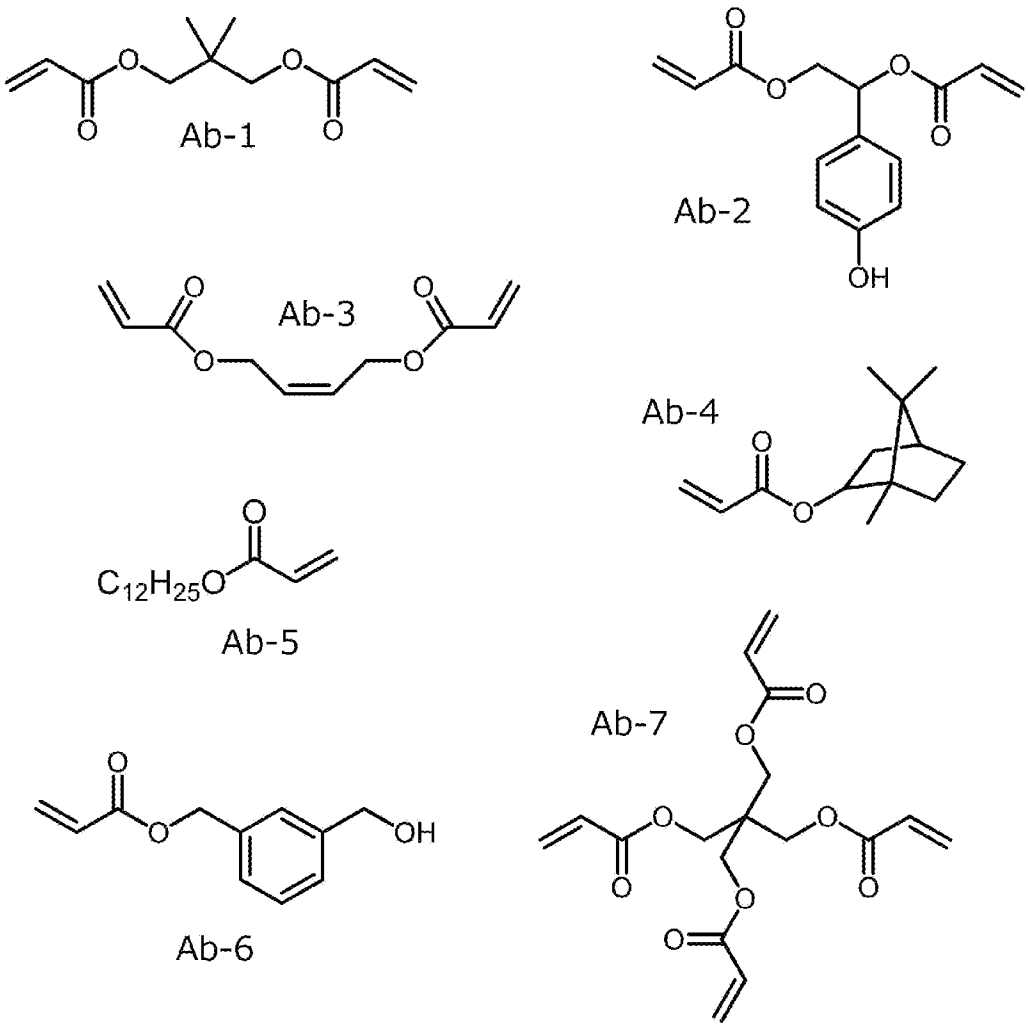
Ａｂ－５：下記構造を有する化合物（分子量２４０）。

Ａｂ－６：下記構造を有する化合物（分子量１９２）。

Ａｂ－７：ペンタエリスリトールテトラアクリレート（分子量３５２）。

[0383]

[化32]



[0384] ＜＜（Ｂ）芳香環を含有し水酸基を含有しない光重合開始剤＞＞

Ｂ－１：下記構造を有する化合物（分子量４１８、ｄ成分１９．７、ｐ成分８．６、ｈ成分６．１、Ｏｍｎｉｒａｄ　８１９、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）。

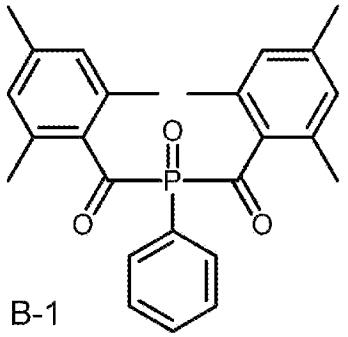
Ｂ－２：下記構造を有する化合物（分子量３４８、ｄ成分２０、ｐ成分９．３、ｈ成分６．２、Ｏｍｎｉｒａｄ　ＴＰＯ、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）。

Ｂ－３：下記構造を有する化合物（分子量３１６、ｄ成分１９．３、ｐ成分９．１、ｈ成分６．２、Ｏｍｎｉｒａｄ　ＴＰＯ－Ｌ、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）。

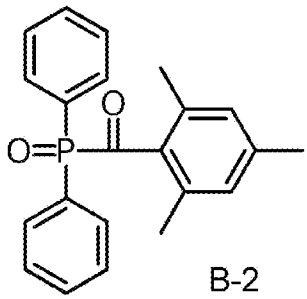
Ｂ－４：下記構造を有する化合物（分子量４４５、ｄ成分１８．７、ｐ成分

８．５、ｈ成分１．７、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０１、ＢＡＳＦ社製）。

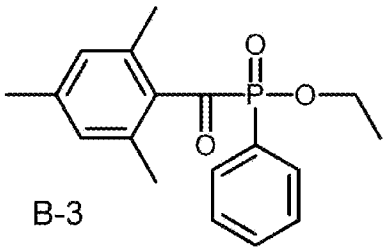
[0385] [化33]



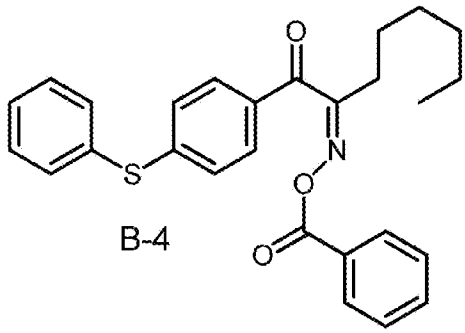
B-1



B-2



B-3



B-4

[0386] ＜＜（Ｃ）式（Ｉｎ－１）で表される光重合開始剤＞＞

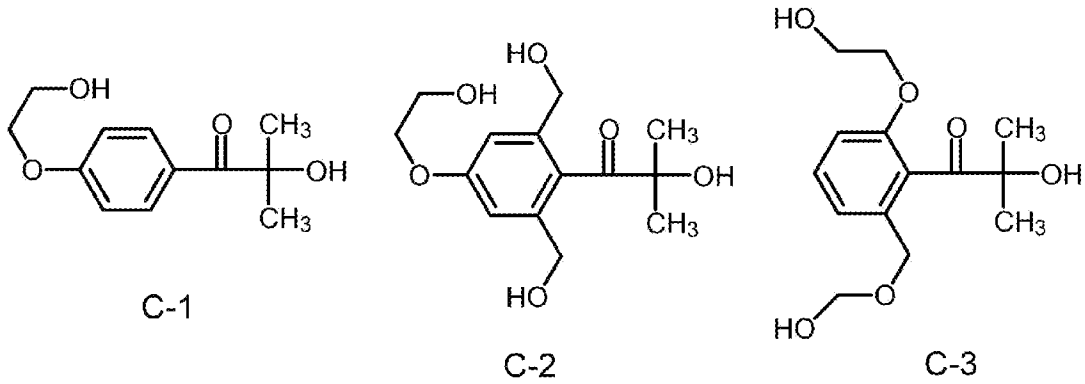
Ｃ－１：下記構造を有する化合物（分子量２２４、ｄ成分１８．７、ｐ成分１０．８、ｈ成分１２．５、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　２９５９、ＢＡＳＦ社製）。

Ｃ－２：下記構造を有する化合物（分子量２８４、ｄ成分１８．３、ｐ成分１２．８、ｈ成分１５．９）。

Ｃ－３：下記構造を有する化合物（分子量２８４、ｄ成分１８．２、ｐ成分１２．６、ｈ成分１３．９）。

[0387]

[化34]



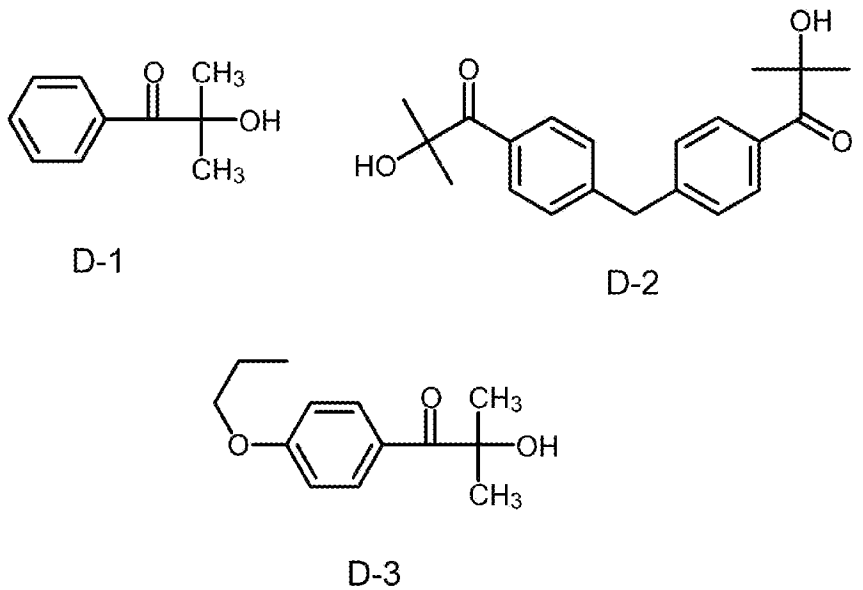
[0388] ＜＜（Ｄ）他の光重合開始剤＞＞

Ｄ－１：下記構造を有する化合物（分子量１６４、ｄ成分１８．４、ｐ成分７．５、ｈ成分８．１、Ｏｍｎｉｒａｄ　１１７３、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）。

Ｄ－２：下記構造を有する化合物（分子量３４０、ｄ成分１９．２、ｐ成分９．５、ｈ成分７．４、Ｏｍｎｉｒａｄ　１２７、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社製）。

Ｄ－３：下記構造を有する化合物（分子量２２２、ｄ成分１８．３、ｐ成分７．８、ｈ成分７．１）。

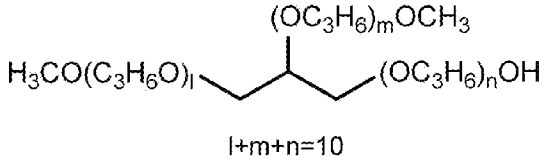
[0389] [化35]



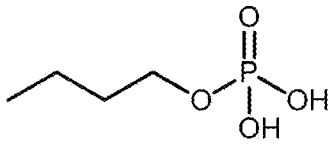
[0390] ＜＜（Ｅ）離型剤＞＞

Ｅ－１～Ｅ－５：下記構造を有する化合物。

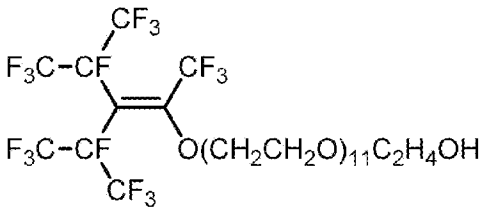
[0391] [化36]



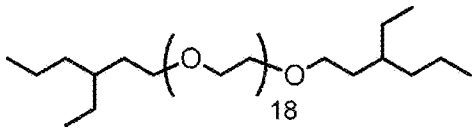
E-1



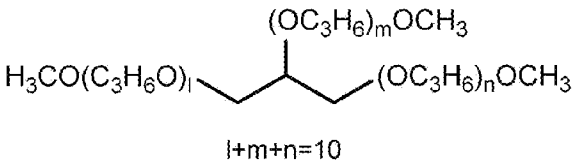
E-2



E-3



E-4

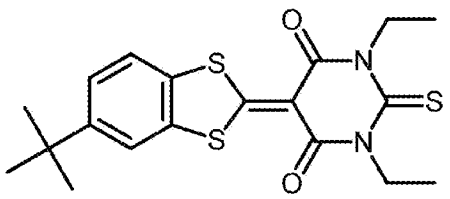


E-5

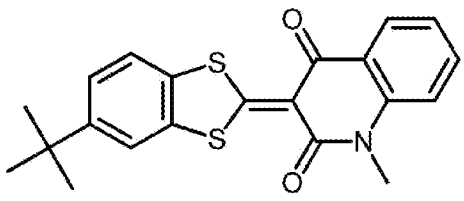
[0392] ＜＜（Ｆ）増感剤＞＞

Ｆ－１，Ｆ－２：下記構造を有する化合物

[0393] [化37]



F-1



F-2

[0394] ＜測定＞

各原料ならびに実施例および比較例の各パターン形成用組成物について、必要に応じて、下記特性の測定を行った。

[0395] ＜＜粘度＞＞

実施例１～２０および比較例１～８の各パターン形成用組成物について、東機産業（株）製のＲＥ－８０Ｌ型回転粘度計を用い、２３±０．２℃の温度条件下で、硬化前のパターン形成用組成物の粘度（単位：ｍＰａ・ｓ）を測定した。なお、実施例２１および２２におけるパターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の粘度は、それぞれ実施例１および１６の組成物の粘度測定値によって代用した。測定時の回転速度は、粘度に応じて下記表４のとおり調整した。

[0396] [表4]

粘度 [ｍＰａ・ｓ]	適正回転数 [ｒｐｍ]
0.001以上6.077未満	100
6.077以上12.16未満	50
12.16以上30.39未満	20
30.39以上60.77未満	10
60.77以上121.6未満	5
121.6以上303.9未満	2
303.9以上607.7未満	1
607.7以上1216未満	0.5
1216以上2025未満	0.3

[0397] ＜＜ハンセン溶解度パラメータ距離（ΔＨＳＰ）の算出＞＞

実施例および比較例に係る光重合開始剤（Ｂ）と（Ｃ）について、ハンセン溶解度パラメータおよび沸点をＨＳＰ計算ソフトＨＳＰｉＰにて計算した。具体的には、まず、各光重合開始剤の分子式をＳＭＩＬＥＳ形式にて上記ソフトに入力することで、ハンセン溶解度パラメータベクトルの各成分を算出した。次に、ハンセン溶解度パラメータ距離（ΔＨＳＰ）については、各化合物のハンセン溶解度パラメータの各成分（ｄ成分、ｐ成分、ｈ成分）からそれぞれΔＤ、ΔＰ、ΔＨを求め、上記した数式（１）にあてはめることで算出した。また、同ソフトにより計算した沸点を考慮して、下層膜形成の際の温度条件を設定した。なお、比較例１および２については、光重合開始

剤（Ｃ）のハンセン溶解度パラメータに代えて、他の光重合開始剤のハンセン溶解度パラメータを使用したΔＨＳＰを算出した。

[0398] ＜評価＞

上記実施例および比較例の各パターン形成用組成物について、下記項目の評価を行った。なお、超高圧水銀ランプの照度は、ウシオ電機社製の紫外線積算光量計ＵＩＴ－２５０を用いて測定した。

[0399] ＜＜パターンの倒れ欠陥の抑制の評価＞＞

シリコンウェハ上に、特開２０１４－０２４３２２号公報の実施例６に示された密着層形成用組成物をスピンコートし、２２０℃のホットプレートを用いて１分間加熱し、厚さ５ｎｍの密着層を形成した。そして、実施例１～２０および比較例１～８については、インクジェット装置（ＦＵＪＩＦＩＬＭ　Ｄｉｍａｔｉｘ社製インクジェットプリンター　ＤＭＰ－２８３１）を用いて、上記パターン形成用組成物を上記密着層上に適用した。また、実施例２１および２２については、スピンコート装置を用いて上記パターン形成用組成物を上記密着層上に１５００ｒｐｍで塗布し、その後、ホットプレートを用いて６０℃で３０秒間加熱することで、適用を行なった。その後、ヘリウム雰囲気下で、上記パターン形成用組成物側からインプリント用モールドをシリコンウェハに押し当てた。使用したモールドは、線幅１３ｎｍ、深さ４０ｎｍおよびピッチ２６ｎｍのライン／スペースを有する石英モールドである。その後、モールド面から超高圧水銀ランプを用いて露光し、モールドを離型することにより、パターン形成用組成物の硬化物からなるパターンを得た。露光条件については、波長３１３ｎｍでの照度が５００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、露光時間が０．１秒である。

[0400] 欠陥レビュー分類装置（日立ハイテク社製　ＲＳ－５５００）を使用して、上記硬化物からなるパターンのライン／スペースエリア内の５００箇所について、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）観察を実施した。そして、パターンの倒れ欠陥が発生している割合（欠陥発生率）Ｒ（％）を下記式により導出し、その値に応じて下記の評価基準により、パターンの欠陥抑制の度合を評価

した。

・欠陥発生率Ｒ（％）＝

［ＳＥＭ観察の結果、パターンの倒れ欠陥が確認された場所の総数］

／［ＳＥＭ観察を行った場所の総数（本実施例の場合には５００）］

×１００

・評価基準

・・Ａ：Ｒ＝０（つまり、パターン倒れ欠陥は確認されなかった。）

・・Ｂ：０％＜Ｒ≦１％

・・Ｃ：１％＜Ｒ≦１０％

・・Ｄ：１０％＜Ｒ

[0401] ＜＜反応性の評価＞＞

ＲａｐｉｄＳｃａｎ機能を有するＦＴ－ＩＲ（ＴｈｅｒｍｏＦｉｓｈｅｒ製ＮｉｃｏｌｅｔｉＳ５０Ｒ）を用いて全反射測定法（ＡＴＲ）により、パターン形成用組成物の硬化の反応速度（露光後０．５秒時の反応率）を測定した。まず、パターン形成用組成物をダイヤモンド製プリズム上に１μＬ滴下し、スライドガラスをパターン形成用組成物の上からプリズム上にかぶせた。その後、超高圧水銀ランプを用いて、パターン形成用組成物に紫外線を当てて露光した。露光条件については、波長３１３ｎｍでの照度が５００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、露光時間が０．１秒である。

[0402] そして、その露光の際、パターン形成用組成物中の重合性化合物が有する重合性基について、露光後０．５秒時の反応率を上記ＦＴ－ＩＲ装置を用いて測定した。上記反応率は、ビニル基のＣ＝Ｃ伸縮振動による赤外吸収ピーク（１６３０ｃｍ$^{-1}$付近）の減少に注目し、下記の式にて定義した。下記式中、「ピーク面積」は、１６５０～１６００ｃｍ$^{-1}$の領域でのＦＴ－ＩＲスペクトルのピーク面積を表す。そして、その反応率に応じて下記の評価基準により、反応性を評価した。

・反応率（％）＝

［（露光前のピーク面積）－（露光後０．５秒時のピーク面積）］

／［露光前のピーク面積］×１００

・ＦＴ－ＩＲ装置による測定の条件

・・測定波数範囲：３５００～４００ｃｍ$^{-1}$

・・波数分解能：３２ｃｍ$^{-1}$

・・高速スキャン回数：１００スペクトル／秒

・評価基準

・・Ａ：９０％≦反応率

・・Ｂ：８５％≦反応率＜９０％

・・Ｃ：７５％≦反応率＜８５％

・・Ｄ：反応率＜７５％

[0403] ＜＜充填性の評価＞＞

上記倒れ欠陥抑制の評価の場合と同様の方法により、シリコンウェハ上に、密着層を形成し、上記パターン形成用組成物を上記密着層上に適用し、上記パターン形成用組成物側からインプリント用モールドをシリコンウェハに押し当てた。ただし、使用したモールドは、開口部の半径が１μｍの円で深さが２μｍの凹型ピラー構造を有する石英モールドである。

上記モールドの凹部内におけるパターン形成用組成物の充填の様子をカメラにて観察し、充填の完了に要する時間を測定した。そして、その時間に応じて下記のとおり、充填性を評価した。

・Ａ：３秒未満

・Ｂ：３秒以上５秒未満

・Ｃ：５秒以上１０秒未満

・Ｄ：１０秒以上

[0404] ＜＜離型性の評価＞＞

上記倒れ欠陥抑制の評価の場合と同様の方法により、シリコンウェハ上に、密着層を形成し、各パターン形成用組成物を上記密着層上に適用した。その後、ヘリウム雰囲気下で、上記パターン形成用組成物側からインプリント用モールドをシリコンウェハに押し当てた。使用したモールドは、線幅２０

ｎｍ、深さ５０ｎｍおよびピッチ４０ｎｍのライン／スペースを有する石英モールドである。その後、モールド面から超高圧水銀ランプを用いて露光し、モールドを離型することにより、パターン形成用組成物の硬化物からなるパターンを得た。露光条件は、３１３ｎｍでの照度が５００ｍＷ／ｃｍ^{2}で露光時間は０．１秒とした。

上記パターン形成において、石英モールドをパターンから離型する際の離型に必要な力（離型力Ｆ、単位：Ｎ）を測定し、その測定値に応じて下記のとおり離型性を評価した。離型力の測定は、特開２０１１－２０６９７７号公報の段落番号０１０２～０１０７に記載の比較例の方法に準じて行った。

・Ａ：Ｆ≦１５Ｎ

・Ｂ：１５Ｎ＜Ｆ≦１８Ｎ

・Ｃ：１８Ｎ＜Ｆ≦２０Ｎ

[0405] ＜＜欠陥増加率（組成物のモールドへの親和性）の評価＞＞

上記倒れ欠陥抑制の評価の場合と同様の方法により、シリコンウェハ上に、密着層を形成し、各パターン形成用組成物を上記密着層上に適用した。その後、ヘリウム雰囲気下で、パターン形成用組成物にインプリント用モールドを押し当てた。使用したモールドは、線幅３０ｎｍ、深さ７５ｎｍおよびピッチ６０ｎｍのライン／スペースを有する石英モールドである。その後、モールド面から超高圧水銀ランプを用いて、露光量１００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光し、モールドを離型することにより、パターン形成用組成物の硬化物からなるパターン（以下、サンプルともいう。）を得た。上記インクジェットによる塗布から離型までの一連の工程を、上記シリコンウェハ上で場所を変えて２０回繰り返し実施した。

[0406] 欠陥検査装置（ＫＬＡ２８３５、ＫＬＡテンコール社製）を用いて１回目と２０回目のサンプルの欠陥数を測定し、欠陥数Ｄ（単位：個）を確認した。そして、２０回目の欠陥数から１回目の欠陥数を引いた差ΔＤを下記の基準で評価した。なお、通常ΔＤは正の値となるが、ΔＤが負の値となったときは、実質的なゼロとして扱う。

・Ａ：ΔＤ＝０個（欠陥増加なし）

・Ｂ：１個≦ΔＤ＜３個

・Ｃ：３個≦ΔＤ＜１０個

・Ｄ：１０個≦ΔＤ

[0407] ＜評価結果＞

各実施例および比較例の評価結果を上記表１～３に示す。この結果から、本発明のパターン形成用組成物を用いることにより、高解像性のパターン形成においても、欠陥の発生が抑制されたインプリント法を実施できることがわかった。

[0408] また、シリコンウェハ上に、各実施例に係るパターン形成用組成物を用いて、半導体回路に対応する所定のパターンを形成した。そして、このパターンをエッチングマスクとして、シリコンウェハをそれぞれドライエッチングし、そのシリコンウェハを用いて半導体素子をそれぞれ作製した。いずれの半導体素子も、性能に問題はなかった。

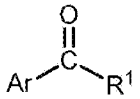
請求の範囲

[請求項1] （Ａ）芳香環を含有し水酸基を含有しない重合性化合物と、（Ｂ）芳香環を含有し水酸基を含有しない光重合開始剤と、（Ｃ）式（Ｉｎ－１）で表される光重合開始剤とを含むインプリント用のパターン形成用組成物であって、

前記パターン形成用組成物から溶剤を除いた成分の２３℃における粘度が３００ｍＰａ・ｓ以下である、パターン形成用組成物；

式（Ｉｎ－１）：

[化1]



式（Ｉｎ－１）において、

Ａｒは、少なくとも１つの置換基で置換された芳香環を有する芳香環含有基を表し、前記置換基の少なくとも１つは電子供与性基であり、前記置換基の少なくとも１つに前記芳香環に直結した－Ｏ－が含まれ、前記置換基の少なくとも１つに水酸基が含まれ、

Ｒ[1]は、少なくとも１つの水酸基で置換された脂肪族炭化水素基を表す。

[請求項2] 前記（Ｃ）の光重合開始剤の含有量Ｃｃに対する前記（Ｂ）の光重合開始剤の含有量Ｃｂの質量比であるＣｂ／Ｃｃが、０．５～５である、

請求項１に記載のパターン形成用組成物。

[請求項3] 前記（Ｂ）の光重合開始剤の含有量が、前記（Ａ）の重合性化合物に対して０．５～８質量％である、

請求項１または２に記載のパターン形成用組成物。

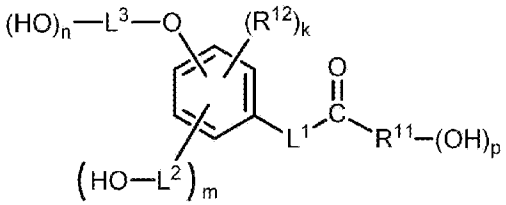
[請求項4] 前記（Ｃ）の光重合開始剤の含有量が、前記（Ａ）の重合性化合物に対して０．５～５質量％である、

請求項１～３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項5] 前記（Ｃ）の光重合開始剤として、下記式（Ｉｎ－２）で表される化合物を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物；

式（Ｉｎ－２）：

[化2]

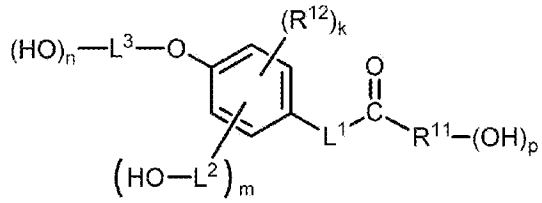


式（Ｉｎ－２）において、Ｌ[1]およびＬ[2]はそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、Ｌ[3]はｎ＋１価の連結基を表し、Ｒ[11]はｐ＋１価の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ[12]は１価の置換基を表し、ｋ、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは１～３であり、ｋ＋ｍ＋ｎは１～５であり、ｐは１～３の整数を表す。

[請求項6] 前記（Ｃ）の光重合開始剤として、下記式（Ｉｎ－３）で表される化合物を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物；

式（Ｉｎ－３）：

[化3]



式（Ｉｎ－３）において、Ｌ[1]およびＬ[2]はそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、Ｌ[3]はｎ＋１価の連結基を表し、Ｒ[11]はｐ＋１価の脂肪族炭化水素基を表し、Ｒ[12]は１価の置換基を表し、ｋ、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０～２の整数を表し、ｍ＋ｎは１～３であり、ｋ＋ｍ＋ｎは１～５であり、ｐは１～３の整数を表す。

請求項５に記載のパターン形成用組成物。

[請求項7] 前記（Ｃ）の光重合開始剤の分子量が１７０～３３０である、

請求項１～６のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項8] 前記（Ｂ）の光重合開始剤と前記（Ｃ）の光重合開始剤の間のハンセン溶解度パラメータ距離ΔＨＳＰが４以上である、

請求項１～７のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項9] 前記（Ｂ）の光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキサイド系化合物を含む、

請求項１～８のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項10] 前記（Ａ）の重合性化合物の含有量が、全重合性化合物に対し３０～９０質量％である、請求項１～９のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項11] 前記パターン形成用組成物中の全固形分の含有量が、前記パターン形成用組成物全体に対し９０質量％以上である、

請求項１～１０のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項12] パターン形成用組成物に対する溶剤の含有量が５質量％以下である

請求項１１に記載のパターン形成用組成物。

[請求項13] さらに、（Ｄ）離型剤を含む、

請求項１～１２のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項14] 前記離型剤が、水酸基を含有する化合物を含む、

請求項１３に記載のパターン形成用組成物。

[請求項15] 前記離型剤が、水酸基を含有しない化合物を含む、

請求項１３または１４に記載のパターン形成用組成物。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物から形成された硬化膜。

[請求項17] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物からなる層状膜と、前記層状膜を形成するための基板とを含む積層体。

[請求項18] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物を、

基板上またはモールド上に適用し、前記パターン形成用組成物を、前記モールドと前記基板で挟んだ状態で光照射することを含むパターンの製造方法。

[請求項19] 請求項１８に記載の製造方法を工程として含む、半導体素子の製造方法。

[請求項20] 前記パターンをマスクとして前記基板のエッチングを行うことを含む、

請求項１９に記載の半導体素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/021513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B82Y40/00(2011.01)i, C08F2/50(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i
FI: H01L21/30502D, B82Y40/00, C08F2/50

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. B82Y40/00, C08F2/50, 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-170949 A (FUJIFILM CORPORATION) 18.09.2014 (2014-09-18), claims 1, 2, 3, paragraphs [0020]-[0024], [0051]-[0053], [0071], [0084], table 1	1, 3-4, 9, 12-15 2, 16-20
Y	JP 2015-70145 A (FUJIFILM CORPORATION) 13.04.2015 (2015-04-13), paragraphs [0038]-[0042]	2
Y	JP 2013-225625 A (TOKUYAMA CORPORATION) 31.10.2013 (2013-10-31), paragraphs [0127]-[0140]	16-20
A	JP 2013-179159 A (FUJIFILM CORPORATION) 09.09.2013 (2013-09-09), paragraphs [0122]-[0124]	1-20
A	JP 2008-105414 A (FUJIFILM CORPORATION) 08.05.2008 (2008-05-08), paragraphs [0089]-[0091]	1-20

☐ 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
22.07.2020	04.08.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/021513

JP 2014-170949 A	18.09.2014	US 2010/0009287 A1 claims 1, 2, 3, paragraphs [0055]-[0059], [0089]-[0092], [0119], [0138], table 1 KR 10-2010-0007737 A
JP 2015-70145 A	13.04.2015	US 2016/0211143 A1 paragraphs [0078]-[0089] WO 2015/046134 A1 TW 201518434 A KR 10-2016-0048174 A
JP 2013-225625 A	31.10.2013	(Family: none)
JP 2013-179159 A	09.09.2013	(Family: none)
JP 2008-105414 A	08.05.2008	CN 101154042 A KR 10-2008-0028786 A TW 200833498 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/021513

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B82Y 40/00(2011.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: H01L21/30 502D; B82Y40/00; C08F2/50

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））

B82Y40/00; C08F2/50; 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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	JP 2014-170949 A (富士フイルム株式会社) 18.09.2014 (2014-09-18) [請求項1], [請求項2], [請求項3],段落 [0020] - [0024], [0051] - [0053], [0071], [0084],表1	1,3-4,9,12-15
Y		2,16-20
Y	JP 2015-70145 A (富士フイルム株式会社) 13.04.2015 (2015-04-13) 段落 [0038] - [0042]	2
Y	JP 2013-225625 A (株式会社トクヤマ) 31.10.2013 (2013-10-31) 段落 [0127] - [0140]	16-20
A	JP 2013-179159 A (富士フイルム株式会社) 09.09.2013 (2013-09-09) 段落 [0122] - [0124]	1-20
A	JP 2008-105414 A (富士フイルム株式会社) 08.05.2008 (2008-05-08) 段落 [0089] - [0091]	1-20

☐ 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	国際調査報告の発送日
22.07.2020	04.08.2020

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）
植木　隆和 2G 3706
電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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/JP2020/021513

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-170949 A	18.09.2014	US 2010/0009287 A1 [請求項1]，[請求項2]，[請求項3]，段落［0055］-［0059］，［0089］-［0092］，［0119］，［0138］，表1 KR 10-2010-0007737 A	
JP 2015-70145 A	13.04.2015	US 2016/0211143 A1 段落［0078］-［0089］ WO 2015/046134 A1 TW 201518434 A KR 10-2016-0048174 A	
JP 2013-225625 A	31.10.2013	（ファミリーなし）	
JP 2013-179159 A	09.09.2013	（ファミリーなし）	
JP 2008-105414 A	08.05.2008	CN 101154042 A KR 10-2008-0028786 A TW 200833498 A	