(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10月1日(01.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/195994 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/10 (2006.01) *B29C 59/02* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/011328

(22) 国際出願日： 2020年3月16日(16.03.2020)

(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 2019-054557 2019年3月22日(22.03.2019) 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). 下重 直也(**SHIMOJU Naoya**); 〒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)）

(54) Title: PATTERN FORMING COMPOSITION, KIT, PATTERN MANUFACTURING METHOD, PATTERN, AND SEMICONDUCTOR ELEMENT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称：パターン形成用組成物、キット、パターンの製造方法、パターン、および、半導体素子の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a pattern forming composition that has a suppressed effect on metals and that has excellent temporal stability with respect to imprints on which molds are repeatedly used. This pattern forming composition contains a polymerizable compound, a photoinitiator, and an organic halogen compound including at least one atom selected from the group consisting of chlorine, bromine, and iodine atoms. The organic halogen compound is a compound stable against light from a mercury lamp. The contained amount of the organic halogen compound with respect to the total solid content in the pattern forming composition is 0.001-1.0 mass%.

(57) 要約：モールドを繰り返し使用するインプリントに対しても経時安定性に優れ、かつ金属への影響も抑制されたパターン形成用組成物の提供を目的とする。パターン形成用組成物は、重合性化合物と、光重合開始剤と、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群より選択される少なくとも１つの原子を含む有機ハロゲン化合物とを含有し、有機ハロゲン化合物が、水銀ランプの光に対し安定な化合物であり、有機ハロゲン化合物の含有量が、パターン形成用組成物中の全固形分に対し０．００１～１．０質量％である。

WO 2020/195994 A1

明　細　書

発明の名称 ：

パターン形成用組成物、キット、パターンの製造方法、パターン、および、半導体素子の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、インプリント法におけるパターン形成用組成物に関し、さらに、この組成物を応用したキット、パターンの製造方法、パターン、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、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、基板上にインプリント用の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。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] インプリント用のパターン形成用組成物においては、反応速度が速い等の利点があるため、例えば、ラジカル重合性化合物が使用される(特許文献１および２)。しかしながら、このラジカル重合性化合物（代表例では、（メタ）アクリレート化合物）は、経時により変質しやすいという問題点もある。その要因の１つは、水分との反応による加水分解であることが知られており、パターン形成用組成物の経時安定性を向上させるために、水分量を調整することや（特許文献３）、パターン形成用組成物の保存用の収容容器に乾燥剤を入れるなどの工夫がなされている（特許文献４）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２００７－５２３２４９号公報

特許文献2：国際公開第２０１６／１５２５９７号

特許文献3：特開２０１４－１４６８１２号公報

特許文献4：特開２０１６－１６４９６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、重合性化合物の種類にかかわらず、水分の影響以外にも、モールドを繰り返し使用してインプリントを実施していると、モールドの離型性が低下しやすいという問題が見いだされた。したがって、モールドを繰り返し使用した場合であっても、モールドの離型性を充分に確保できる、経時安定性に優れたパターン形成用組成物が望まれる。

[0008] また、インプリント法においてパターン形成用組成物を塗布する場合に、インクジェット装置等の金属製機器が使用されることもあり、パターン形成

用組成物の金属への影響（腐食など）はより小さいことが望まれる。

[0009] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、モールドを繰り返し使用するインプリントに対しても経時安定性に優れ、かつ金属への影響も抑制されたパターン形成用組成物の提供を目的とする。

[0010] また、本発明は、上記パターン形成用組成物を含むインプリント用のキット、上記パターン形成用組成物を使用したパターンの製造方法、および、上記パターン形成用組成物から形成されたパターンの提供を目的とする。さらに、本発明は、上記パターンの製造方法を工程として含む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

[0011] 上記課題は、インプリント用のパターン形成用組成物に所定の有機ハロゲン化合物を所定範囲の量で添加することにより、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＞

重合性化合物と、光重合開始剤と、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群より選択される少なくとも１つの原子を含む有機ハロゲン化合物とを含有するパターン形成用組成物であって、

有機ハロゲン化合物が、水銀ランプの光に対し安定な化合物であり、

有機ハロゲン化合物の含有量が、パターン形成用組成物中の全固形分に対し０．００１～１．０質量％である、インプリント用のパターン形成用組成物。

＜２＞

塩化物イオン、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンから選択される少なくとも１つのハロゲン化物イオンを含み、

上記ハロゲン化物イオンの合計の含有量が、パターン形成用組成物の全固形分に対し０．０５～１０００質量ｐｐｍである、

＜１＞に記載のパターン形成用組成物。

＜３＞

有機ハロゲン化合物の分子量が、１３０～５５０である、

＜１＞または＜２＞に記載のパターン形成用組成物。

＜４＞

さらに、パターン形成用組成物に対し０．０１～１．０質量％の割合で水分を含有する、

＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜５＞

有機ハロゲン化合物が、塩素原子を含む、

＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜６＞

上記少なくとも１つの原子が、有機ハロゲン化合物中のアルキレン基に結合している、

＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜７＞

上記少なくとも１つの原子が、上記アルキレン基を介して環構造またはオレフィン構造に連結している、

＜６＞に記載のパターン形成用組成物。

＜８＞

有機ハロゲン化合物が、環構造を有する、

＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

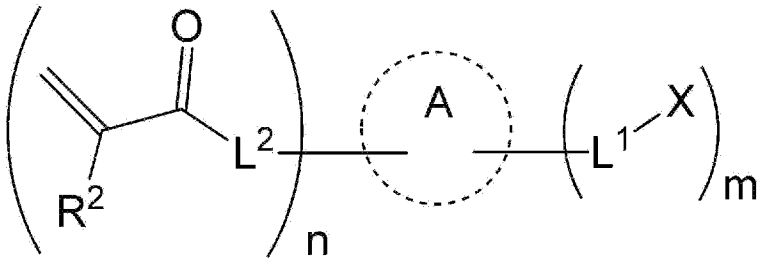
＜９＞

有機ハロゲン化合物として、下記式（Ｄ１）で表される化合物を含む、

＜８＞に記載のパターン形成用組成物；

式（Ｄ１）：

[化1]



式（Ｄ１）において、Ａは環構造を表し、L^1は、それぞれ独立して、環構造ＡとＸを結ぶ単結合または２価の連結基を表し、Ｘは、それぞれ独立して、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、ｍは１～４の整数を表し、L^2は、炭素原子と環構造Ａとを結ぶ単結合または２価の連結基を表し、R^2は、水素原子またはメチル基を表し、ｎは０～４の整数を表す。

＜１０＞

有機ハロゲン化合物が、重合性基を有する、

＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１１＞

重合性化合物が、有機ハロゲン化合物からハロゲン原子を除いた部分構造を含む、

＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１２＞

重合性化合物が、（メタ）アクリロイル基を有する、

＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１３＞

水以外の溶剤を実質的に含まない、

＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１４＞

さらに、親水性基を有する離型剤を含有する、

＜１＞～＜１３＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物。

＜１５＞

＜１＞～＜１４＞のいずれか１つに記載の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を、組み合わせの構成物として含むキット。

＜１６＞

＜１＞～＜１４＞のいずれか１つに記載のパターン形成用組成物を用いて形成したパターン。

＜１７＞

＜１＞～＜１４＞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。

＜１８＞

＜１７＞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。

＜１９＞

上記パターンをマスクとしてエッチングを行うことを含む、

＜１８＞に記載の半導体素子の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明のインプリント用のパターン形成用組成物により、モールドを繰り返し使用するインプリントに対しても、より優れた経時安定性が発揮され、かつ金属への影響も抑制される。そして、本発明の上記パターン形成用組成物により、本発明のキット、パターンの製造方法、パターン、および、半導体素子の製造方法の提供が可能となる。

発明を実施するための形態

[0013] 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 本明細書において、組成物中の固形分は、溶剤を除く他の成分を意味し、組成物中の全固形分の含有量あるいは濃度は、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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022]　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。

[0023]　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。

[0024] ＜パターン形成用組成物＞

本発明のインプリント用のパターン形成用組成物は、重合性化合物と、光重合開始剤と、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群より選択される少なくとも１つの原子を含む有機ハロゲン化合物とを含有し、有機ハロゲン化合物は、水銀ランプの光に対し安定な化合物であり、有機ハロゲン化

合物の含有量は、パターン形成用組成物中の全固形分に対し０．００１～１．０質量％である。

[0025] 本発明では、パターン形成用組成物が、所定の有機ハロゲン化合物を所定範囲の量で含有することにより、パターン形成用組成物の経時安定性（経時液を使用した際の離型性など）が向上する。その理由は定かではないが、有機ハロゲン化合物中のハロゲン原子が有する極性や、有機ハロゲン化合物からの遊離等で存在する微量のハロゲン化物イオンが、モールドの繰り返し使用によりモールド表面に発生する活性点を不活性化させることにより、パターン形成用組成物がモールドに付着することを抑制するためと推定される。ここで、「活性点」とは、パターン形成用組成物の硬化時に照射する紫外光やパターン形成用組成物との離型によりモールド最表面に発生する極性を持った基を指す。

[0026] 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。

[0027] ＜＜有機ハロゲン化合物＞＞

本発明のパターン形成用組成物が含有する有機ハロゲン化合物は、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群より選択される少なくとも１つの原子を含む有機化合物である。有機ハロゲン化合物は、イオンの状態、つまり、有機ハロゲン化合物からハロゲン化物イオンが遊離した状態で存在してもよい。ハロゲン原子は、塩素原子および臭素原子の少なくとも１つを含むことが好ましく、塩素原子を含むことがより好ましい。塩素原子および臭素原子は、有機ハロゲン化合物中において極性を持ちやすく、さらに、有機ハロゲン化合物から安定に遊離しやすいためである。これにより、有機ハロゲン化合物からハロゲン化物イオンが効率的に遊離し、パターン形成用組成物の経時安定性がより向上する。

[0028] 上記有機ハロゲン化合物中のハロゲン原子は、アルキレン基および後述する環構造から選択される少なくとも１種に結合していることが好ましく、アルキレン基に結合していることがより好ましい。上記ハロゲン原子がアルキ

レン基に結合している態様の例としては、例えば、上記ハロゲン原子がアルキレン基を介して環構造に連結している態様（第１の態様）、および、上記ハロゲン原子がアルキレン基を介してオレフィン構造に連結している態様（第２の態様）が挙げられ、特に、上記第１の態様が好ましい。上記アルキレン基の炭素数は、１～２０であることが好ましく、１～１０であることがより好ましく、１～５であることがさらに好ましい。特に、アルキレン基は、メチレン基またはエチレン基であることが好ましく、メチレン基であることがより好ましい。上記ハロゲン原子の個数は、１分子あたり１～５個であることが好ましい。この数値範囲の上限は、４個以下であることがより好ましく、３個以下であることがさらに好ましい。特に好ましくは、上記ハロゲン原子の個数は、１分子あたり１または２個である。上記ハロゲン原子の個数が上記範囲内であることにより、経時安定性の向上と金属への影響抑制をより両立しやすい。

[0029] 有機ハロゲン化合物の分子量は、１００～１０００であることが好ましい。この数値範囲の上限は、８００以下であることがより好ましく、６５０以下であることがさらに好ましく、５５０以下であることが特に好ましく、４５０以下であることが一層好ましい。この数値範囲の下限は、１２０以上であることがより好ましく、１３０以上であることがさらに好ましく、１４０以上であることが特に好ましく、１５０以上であることが一層好ましい。有機ハロゲン化合物の分子量が上記範囲内であることにより、有機ハロゲン化合物中においてハロゲン原子が極性を持ちやすくなり、かつ、有機ハロゲン化合物の分散性が向上する。

[0030] 有機ハロゲン化合物は、環構造を有することが好ましい。これにより、有機ハロゲン化合物の揮発が抑制され、安定してパターン形成用組成物中に存在しやすくなる。また、重合性化合物も環構造を有する場合に、この重合性化合物との相溶性が向上し、パターン形成用組成物の均質性も向上する。

[0031] 有機ハロゲン化合物の環構造は、脂肪族環、芳香族環および複素環（芳香族性および非芳香族性の両方を含む）のいずれでもよく、脂肪族環または芳

香族環であることがより好ましく、芳香族環であることがさらに好ましい。ここで、脂肪族環は、シクロアルカンまたはシクロアルケンであることが好ましく、シクロアルカンであることがより好ましい。芳香族環は、単環でも多環でもよく、単環または縮合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。また、１分子中の環の数は、特に限定されないが、５つ以下であることが好ましく、３つ以下であることがより好ましく２つ以下であることが特に好ましく、１つでもよい。環構造の具体例は、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、ビフェニル構造、ジフェニルメタン構造、ジフェニルエーテル構造、または、９，９－ビスフェニルフルオレン構造等である。その中でも、環構造は、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、ビフェニル構造、ジフェニルメタン構造またはジフェニルエーテル構造であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。このような環構造を採用することにより、有機ハロゲン化合物からハロゲン化物イオンがより遊離しやすくなる。

[0032] また、上記環構造は、置換基を有していてもよく、置換基は次の置換基Ｔであることが好ましい。置換基Ｔは、例えば、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$_{2}$Ｒｔ^{1}、－ＳＯ$_{2}$ＯＲｔ^{1}、－ＮＨＳＯ$_{2}$Ｒｔ^{1}または－ＳＯ$_{2}$ＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}である。Ｒｔ^{1}およびＲｔ^{2}は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基または複素環基を表す。Ｒｔ^{1}とＲｔ^{2}が結合して環を形成してもよい。

[0033] 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、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く、分岐がより好ましい。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、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または７がさらに好ましい。複素環基は、単環であってもよく、多環であってもよい。複素環基は、単環または環の数が２～４の多環が好ましく、単環または環の数が２～４の多環が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。複素環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。複素環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。

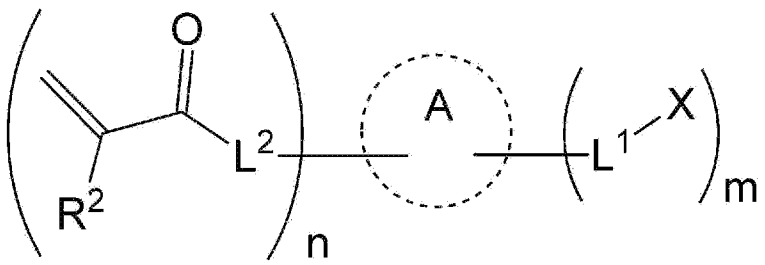
[0034] 炭化水素基および複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。ここでの置換基としては、上述した置換基Ｔが挙げられる。

[0035] 有機ハロゲン化合物は、重合性基を有することも好ましい。これにより、パターン形成用組成物のメイン成分である重合性化合物との相溶性が向上する。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を有する基（以下、「エチレン性不飽和結合含有基」ともいう。）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、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。なお、本発明において、「有機ハロゲン化合物」が重合性基を有する場合には、その化合物は本発明における「重合性化合物」として扱わない。

[0036] さらに、本発明のパターン形成用組成物は、有機ハロゲン化合物として、下記式（Ｄ１）で表される化合物を含むことも好ましい。

[0037] 式（Ｄ１）：

[化2]



[0038] 式（Ｄ１）において、Ａは環構造を表し、L^1は、それぞれ独立して、環構造ＡとＸを結ぶ単結合または２価の連結基を表し、Ｘは、それぞれ独立して、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、ｍは１～４の整数を表す。また、L^2は、炭素原子と環構造Ａとを結ぶ単結合または２価の連結基を表し、R^2は、水素原子またはメチル基を表し、ｎは０～４の整数を表す。

[0039] 環構造Ａは、上記で説明した環構造であり、特に、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、ビフェニル構造、ジフェニルメタン構造、ジフェニルエーテル構造、または、ビスフェニルフルオレン等の環構造であることが好ましい。環構造Ａは、前述した置換基Ｔを有していてもよい。

[0040] 連結基としてのL^1は、直鎖または分岐の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、炭化水素鎖の中に、－Ｏ－、－Ｓ－、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮR^N－（R^Nは水素原子または１価の置換基である。）を有していてもよい。具体的には、連結基としてのL^1は、例えば、アルキレン基（炭素数１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５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。）、－Ｏ－、－Ｓ－、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮR^N－、および、それらの組み合わせに係る炭化水素基である。それらの組み合わせに係る炭化水素基は、例えば、アルキレンオキシ基（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。）、アルキレンスルフィド基（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。）、および、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２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２または３がさらに好ましい。）等である。連結基としてのＬ^{1}は、上記のような酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含む構造を有することなく、炭化水素鎖のみから構成されることが好ましい。連結基としてのＬ^{1}は、前述した置換基Ｔを有していてもよい。

[0041] Ｌ^{1}は、単結合であるか、直鎖もしくは分岐のアルキレン基、または、直鎖もしくは分岐のアルケニレン基であることが好ましい。より好ましくは、Ｌ^{1}は、単結合であるか、直鎖もしくは分岐で炭素数１～５のアルキレン基、または、直鎖もしくは分岐で炭素数２～６のアルケニレン基である。特に、Ｌ^{1}は、単結合または直鎖もしくは分岐で炭素数１～５のアルキレン基であることが好ましく、単結合または直鎖もしくは分岐で炭素数１～３のアルキレン基であることがより好ましく、単結合、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く、メチレン基であることがとりわけ好ましい。

[0042] Ｘは、塩素原子または臭素原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましい。ｍ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でもよい。ｍが２以上である場合には、ｍ個のＬ^{1}は、それぞれ互いに独立しており、同一であっても異なっていてもよく、ｍ個のＸは、それぞれ互いに独立しており、同一であっても異なっていてもよい。

[0043] ｎが付された括弧内は、エチレン性不飽和結合含有基として（メタ）アクリロイル基を有する部分構造を表すともいえる。このエチレン性不飽和結合含有基は、（メタ）アクリロイルオキシ基を含有することが好ましい。また、Ｒ^{2}は、水素原子であることが好ましい。

[0044] ｎは、０～３であることが好ましく、０～２であることがより好ましく、０または１でもよい。ｎが１以上である場合には、パターン形成用組成物中における重合性化合物との相溶性がより向上するという効果がある。また、

ｍ＋ｎは、１～５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であることがさらに好ましい。ｍ＋ｎがこの範囲内であることにより化合物を適度な分子量に設計可能となり、揮発性が低く室温で安定に存在でき、かつパターン形成用組成物中に溶解した際の粘度上昇を抑えられるという効果がある。

[0045] Ｌ^{2}は、２価の連結基であることが好ましく、例えば、Ｌ^{1}について説明した２価の連結基と同様の連結基であることがより好ましい。つまり、連結基としてのＬ^{2}は、例えば、アルキレン基（炭素数１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５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。）、－Ｏ－、－Ｓ－、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮＲ^{N}－、および、それらの組み合わせに係る炭化水素基である。それらの組み合わせに係る炭化水素基は、例えば、アルキレンオキシ基（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。）、アルキレンスルフィド基（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。）、および、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２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２または３がさらに好ましい。）等である。連結基としてのＬ^{2}が酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含む場合には、ｎが付された括弧内のエチレン性不飽和結合含有基は（メタ）アクリロイルオキシ基となることが好ましい。連結基としてのＬ^{2}は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含む構造を有することなく、炭化水素鎖のみから構成されていてもよい。連結基としてのＬ^{2}は、前述した置換基Ｔを有していてもよい。

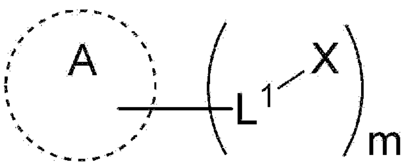
[0046] 特に、Ｌ^{2}は、単結合であるか、直鎖もしくは分岐のアルキレン基、直鎖もしくは分岐のアルケニレン基、直鎖もしくは分岐のアルキレンオキシ基、または、直鎖もしくは分岐のオリゴアルキレンオキシ基であることが好ましい。連結基としてのＬ^{2}は、直鎖もしくは分岐で炭素数１～５のアルキレン基、

直鎖もしくは分岐で炭素数２～６のアルケニレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数１～５のアルキレンオキシ基、または、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１～３であり、繰り返し数は２または３である。）であることがより好ましい。その中でも、連結基としてのＬ²は、直鎖もしくは分岐で炭素数１～３のアルキレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数２もしくは３のアルケニレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数１～３のアルキレンオキシ基、または、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または２であり、繰り返し数は２である。）であることが好ましく、メチレン基、エチレン基またはメチレンオキシ基であることがより好ましい。

[0047] 上記式（Ｄ１）において、ｎ＝０であることも好ましい。つまり、本発明のパターン形成用組成物は、有機ハロゲン化合物として、下記式（Ｄ２）で表される化合物を含むことも好ましい。

[0048] 式（Ｄ２）：

[化3]



[0049] 式（Ｄ２）におけるＡ、Ｌ¹、Ｘおよびｍは、上記式（Ｄ１）におけるＡ、Ｌ¹、Ｘおよびｍとそれぞれ同義である。

[0050] つまり、式（Ｄ２）においても、環構造Ａは、脂肪族環または芳香族環であることが好ましく、芳香族環であることがより好ましい。その中でも環構造Ａは、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、ビフェニル構造、ジフェニルメタン構造、ジフェニルエーテル構造、または、ビスフェニルフルオレン等の環構造であることが好ましい。環構造Ａは、前述した置換基Ｔを有していてもよい。また、Ｌ¹は、単結合または直鎖もしくは分岐で炭素数１～５のアルキレン基であることが好ま

しく、単結合または直鎖もしくは分岐で炭素数１～３のアルキレン基であることがより好ましく、単結合、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。Ｘは、塩素原子または臭素原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましい。ｍ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でもよい。ｍが２以上である場合には、ｍ個のＬ^{1}は、それぞれ互いに独立しており、同一であっても異なっていてもよく、ｍ個のＸは、それぞれ互いに独立しており、同一であっても異なっていてもよい。

[0051] また、本発明のパターン形成用組成物は、有機ハロゲン化合物として、下記式（Ｄ３）で表される化合物を含むことも好ましい。

[0052] 式（Ｄ３）：

[化4]

$$R^{D}-(X)_{m}$$

[0053] 式（Ｄ３）において、Ｒ^{D}は、直鎖または分岐でｍ価の有機基を表し、Ｘは、それぞれ独立して、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、ｍは１～４の整数を表す。

[0054] 上記有機基Ｒ^{D}は、直鎖または分岐の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、炭化水素鎖の中に、－Ｏ－、－Ｓ－、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮＲ^{N}－（Ｒ^{N}は水素原子または１価の置換基である。）を有していてもよい。具体的には、上記有機基Ｒ^{D}は、例えば、アルキル基（炭素数１～２０が好ましく、３～１８がより好ましく、５～１５がさらに好ましい。）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、アルキニル基（炭素数２～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、アルキレン基（炭素数１～２０が好ましく、３～１８がより好ましく、５～１５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、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、アルキニレン基（

炭素数２～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、－Ｏ－、－Ｓ－、スルホニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、－ＮＲ^{N}－、および、それらの組み合わせに係る炭化水素基である。それらの組み合わせに係る炭化水素基は、例えば、アルコキシ基（炭素数は１～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、アルケニルオキシ基（炭素数は１～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、アルキレンオキシ基（炭素数は１～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、アルキレンスルフィド基（炭素数は１～１２が好ましく、３～１０がより好ましく、４～８がさらに好ましい。）、および、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２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２または３がさらに好ましい。）等である。上記有機基Ｒ^{D}は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含む構造を有することなく、炭化水素鎖のみから構成されることが好ましい。また、上記有機基Ｒ^{D}は、前述した置換基Ｔを有していてもよい。

[0055] 特に、上記有機基Ｒ^{D}は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、直鎖もしくは分岐のアルケニル基、直鎖もしくは分岐のアルキニル基、直鎖もしくは分岐のアルキレン基、直鎖もしくは分岐のアルケニレン基、直鎖もしくは分岐のアルキニレン基、直鎖もしくは分岐のアルキレンオキシ基、または、直鎖もしくは分岐のオリゴアルキレンオキシ基であることが好ましい。上記有機基Ｒ^{D}は、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１８のアルキル基、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１０のアルケニル基、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１０のアルキニル基、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１８のアルキレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１０のアルケニレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１０のアルキニレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数３～１０のアルキレンオキシ基、または、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１～３であり、繰り返し数は２または３である。）であるこ

とがより好ましい。その中でも、上記有機基R^Dは、直鎖もしくは分岐で炭素数４～１５のアルキル基、直鎖もしくは分岐で炭素数４～８のアルケニル基、直鎖もしくは分岐で炭素数４～１５のアルキレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数４～８のアルケニレン基、直鎖もしくは分岐で炭素数４～８のアルキレンオキシ基、または、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１～３であり、繰り返し数は２である。）であることが好ましく、直鎖で炭素数４～１０のアルキル基、直鎖で炭素数４～８のアルケニル基、直鎖で炭素数４～１０のアルキレン基、直鎖で炭素数４～８のアルケニレン基、直鎖で炭素数４～８のアルキレンオキシ基、または、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１～３であり、繰り返し数は２である。）であることがさらに好ましい。

[0056] 本発明における有機ハロゲン化合物は、水銀ランプの光（例えば、波長３００～４５０ｎｍの光）に対し安定である。「水銀ランプの光に対し安定である」とは、水銀ランプの光の照射に起因してイオンやラジカルを発生したりする分解を起こしにくいことをいう。本発明において、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに代表される有機溶剤に有機ハロゲン化合物を溶解させて０．１質量％溶液を調製し、その溶液を光路長１ｃｍの石英製光学セルに入れ、至近から超高圧水銀ランプの光を６０秒間照射した場合に、上記有機ハロゲン化合物の分解率は１％未満となる。分解率は、例えば吸光スペクトルの変化量などから見積もることができる。これにより、モールドを繰り返し使用する場合に、モールド表面に発生する活性点を効率よく不活性化させることができる。有機ハロゲン化合物は、少なくとも露光量１ｍＪ／ｃｍ^{2}の光に対して安定であることが好ましく、露光量２ｍＪ／ｃｍ^{2}以上の光に対して安定であることがより好ましく、露光量５ｍＪ／ｃｍ^{2}以上の光に対して安定であることがさらに好ましい。また、有機ハロゲン化合物は、実際的には露光量１０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下の光に対して安定であれば充分である。

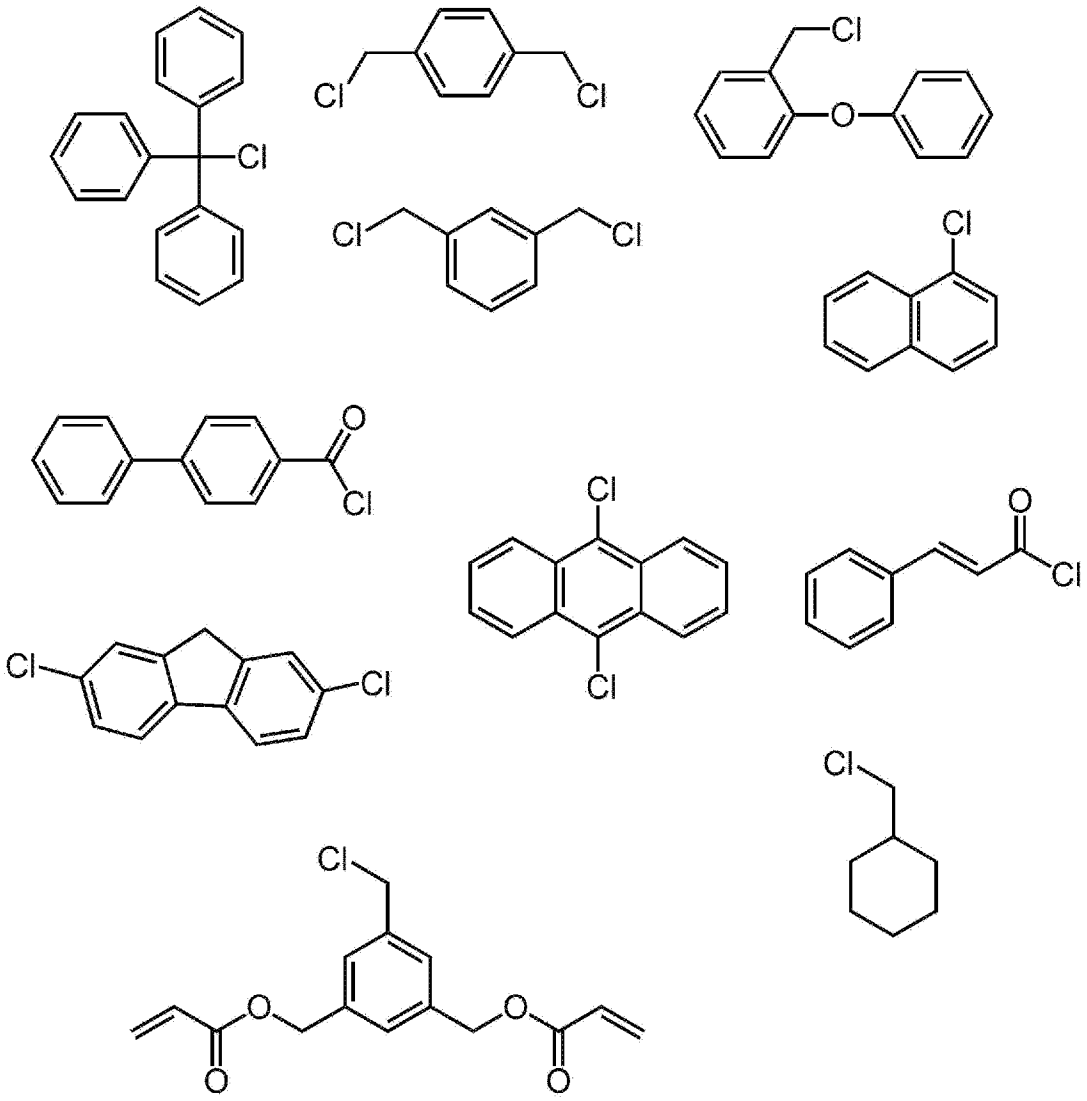
[0057] 本発明における有機ハロゲン化合物は、元素周期表における第３周期以降

の原子のうち塩素原子（Ｃｌ）、臭素原子（Ｂｒ）およびヨウ素原子（Ｉ）以外の原子を含まないことが好ましく、炭素原子、水素原子、酸素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群より選択される原子のみから構成されることがより好ましい。特に、本発明における有機ハロゲン化合物は、シロキシ基を有しないことが好ましい。有機ハロゲン化合物がシロキシ基を有しないことにより、シロキシ基がモールド表面に結合し、モールド表面の付着物が増えること、および、形成したパターンをマスクとしてドライエッチングを行う際に残渣欠陥が発生することなど、を抑制できる。

[0058] 有機ハロゲン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、有機ハロゲン化合物は下記に示す化合物に限定されない。

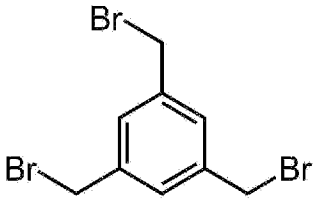
[0059]

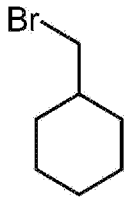
[化5]

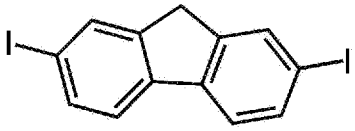


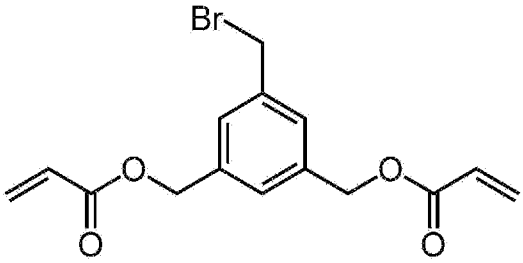
[0060]

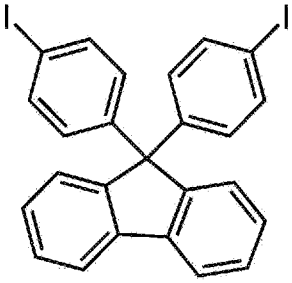
[化6]

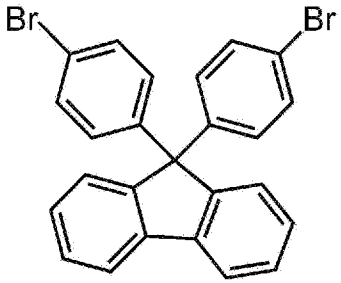




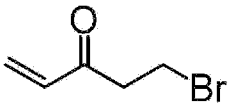


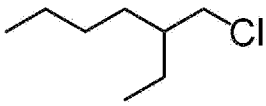


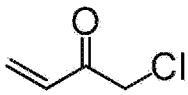


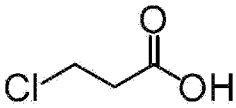


[0061] [化7]









[0062] 有機ハロゲン化合物（イオンの状態の有機ハロゲン化合物も含む。）の含有量は、パターン形成用組成物中の全固形分に対して０．００１～１．０質

量％である。この数値範囲の上限は、０．８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、０．０５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、０．００５質量％以上であることがより好ましく、０．００８質量％以上であることがさらに好ましく、０．０１質量％以上であることが特に好ましい。有機ハロゲン化合物の含有量が上記範囲内であることにより、組成物中において、極性を持ったハロゲン原子またはハロゲン化物イオンを充分に確保することができ、パターン形成用組成物の経時安定性がより向上する。さらに、有機ハロゲン化合物の含有量が上記範囲内であることにより、ハロゲン化物イオンの存在によってインプリント装置内の配管やインプリントヘッド等のインプリント用の機器および機材が腐食する等の影響もより抑制できる。

[0063] 有機ハロゲン化合物は、１種単独で使用されてもよく、２種以上の組み合わせで使用されてもよい。２種以上の有機ハロゲン化合物が併用される場合には、それらの合計量が上記範囲内となることが好ましい。

[0064] ＜＜ハロゲン化物イオン＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、所定のハロゲン化物イオンを含むことが好ましい。本発明におけるハロゲン化物イオンは、塩化物イオン（Cl^-）、臭化物イオン（Br^-）およびヨウ化物イオン（I^-）から選択される少なくとも１つのハロゲン化物イオンを含むことが好ましい。これにより、インプリント用のパターン形成用組成物の経時安定性がより向上する。ハロゲン化物イオンは、例えば、上記有機ハロゲン化合物から遊離することで得られる。また、塩化物イオン、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンの合計の含有量は、組成物中の全固形分に対し０．００５～１１００質量ｐｐｍであることが好ましい。この数値範囲の上限は、１０００質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、５００質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましく、１００質量ｐｐｍ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、０．０５質量ｐｐｍ以上であることがより好ましく、１質量ｐｐｍ以上であることがさらに好ましく、１０質量ｐｐｍ以上であることが特に好ましい

。上記ハロゲン化物イオンの合計の含有量が上記下限以上であることにより、パターン形成用組成物の経時安定性がより向上する。さらに、ハロゲン化物イオンの含有量が上記上限以下であることにより、インプリント用機器内の配管やインクジェットヘッド内の金属部品とパターン形成用組成物が接触した場合であっても、金属部品表面に形成されたバリアー層の点状欠損から腐食が陥入する孔食（ピッティングコロージョン）が生じにくくなり、金属部品の腐食がより効果的に抑制される。

[0065] ハロゲン化物イオンは、１種単独で使用されてもよく、２種以上の組み合わせで使用されてもよい。２種以上のハロゲン化物イオンが併用される場合には、それらの合計量が上記範囲内となることが好ましい。

[0066] ＜＜水分＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、水分を含むことが好ましい。組成物中に水分が存在することにより、有機ハロゲン化合物からハロゲン化物イオンがより遊離しやすい環境が形成される。水分の含有量は、パターン形成用組成物の全量に対して、０．００１～１．５質量％であることが好ましい。この数値範囲の上限は、１．０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。また、この数値範囲の下限は、０．０１質量％以上であることがより好ましく、０．０３質量％以上であることがさらに好ましく、０．０４質量％以上であることが特に好ましい。水分の含有量が上記範囲内であることにより、パターン形成用組成物の経時安定性がより向上する。さらに、水分の含有量が上記範囲内であることにより、ハロゲン化物イオンの存在によって、インプリント装置内の配管やインプリントヘッド等のインプリント用の機器および機材が腐食する等の影響もより抑制できる。水分の含有量が上記範囲内であることにより、パターン形成用組成物中に僅かに含まれる金属イオンが析出することを抑制でき、パターンをマスクとしたエッチング加工時にパターンの欠陥が誘発することを抑制できる。

[0067] 水分量を調整する方法は、特に限定されない。例えば、水分を含む雰囲気

中でパターン形成用組成物を撹拌する方法や、原料として純水をパターン形成用組成物に添加する方法などにより、水分量を調整できる。

[0068] ＜＜重合性化合物＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、上記のとおり、重合性基を有する重合性化合物を含む。この重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。

[0069] 重合性化合物は、重合性基が１つである単官能重合性化合物でも、重合性基が２つ以上である多官能重合性化合物でもよい。本発明のパターン形成用組成物は、多官能重合性化合物を含むことが好ましく、多官能重合性化合物と単官能重合性化合物の両方を含むことがより好ましい。多官能重合性化合物は、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の少なくとも１種を含むことがより好ましい。

[0070] 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が挙げられる。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。

[0071] 本発明における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以下であってもよい。下限値は、１００以上であることが好ましい。

[0072] 本発明における重合性化合物は、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。このような実施形態として、重合性化合物がシリコーン骨格を有する重合性化合物である場合が例示される。また、他の一実施形態として、重合性化合物がケイ素原子を含有しない重合性化合物である場合が例示される。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。

[0073] 本発明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、４０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましく、８０質量％以上であることが特に好ましく、９０質量％以上であることが一層好ましい。また、本発明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、９９．９質量％以下であることが好ましく、９９質量％以下であることがより好ましく、９８質量％以下であることがさらに好ましい。

[0074] 本発明のパターン形成用組成物は、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。

[0075] 重合性化合物は、有機ハロゲン化合物からハロゲン原子を除いた部分構造を含むことが好ましい。これにより、重合性化合物と有機ハロゲン化合物との相溶性がより向上する。

[0076] 本発明のパターン形成用組成物において、重合性化合物は、経時とともに、樹脂の加水分解等によって分解することもある。本発明のパターン形成用組成物では、その使用時において重合性化合物の分解物の含有量が、パターン形成用組成物に対して５００質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、２００質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１００質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。この数値範囲の下限は、特に制限されないが、例えば１質量ｐｐｍ以上である。重合性化合物の分解物の含有量は、例えば、重合性化合物が（メタ）アクリロイル基および（メタ）アクリロイルオキシ基を有する場合には、（メタ）アクリル酸の含有量によって、見積もることができる。

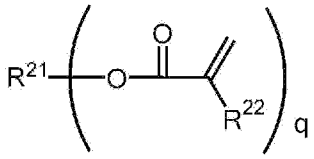
[0077] ＜＜＜多官能重合性化合物＞＞＞

本発明において、パターン形成用組成物が重合性化合物として多官能重合性化合物を含む場合には、多官能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。

[0078] 本発明において、多官能重合性化合物は、下記式（２）で表される化合物を含むことが好ましい。このような多官能重合性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優れる傾向にある。

[0079] [化8]



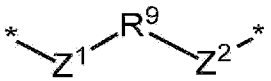
(2)

[0080] 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２以上の整数である。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。

[0081] 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}は直鎖、分岐および環状の少なくとも１つの構造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。

[0082] 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。

[0083] [化9]



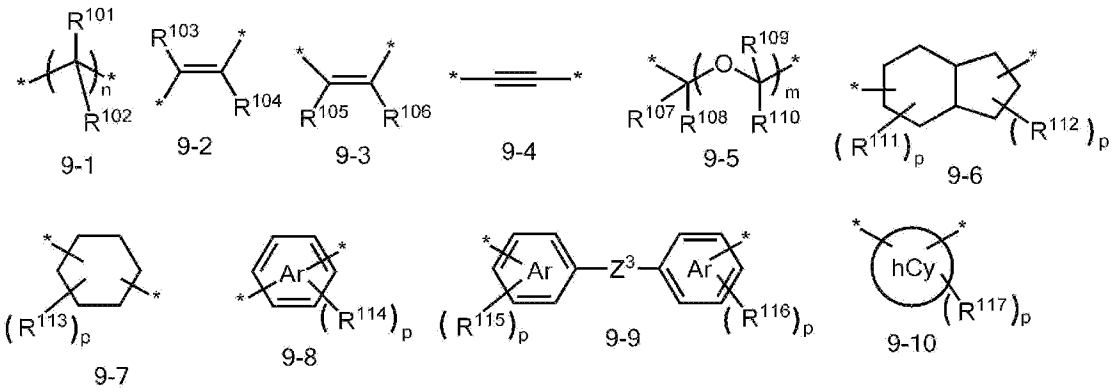
(1-2)

[0084] 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。置換基としては、例えば前述した置換基Ｔ（塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子

を含む置換基を除く。）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。

[0085] R^9は、単結合または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。

[0086] [化10]



[0087] R^{101}～R^{117}は任意の置換基である。中でも、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}、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。

[0088] 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。

[0089] ｈＣｙはヘテロ環基（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。

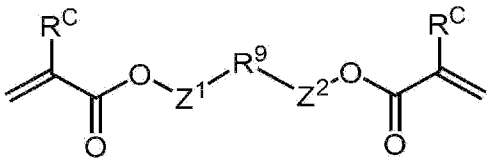
[0090] Z^3は単結合または連結基である。連結基としては、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子が置換してもよいアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）が挙げられる。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 多官能重合性化合物は、下記式（２－１）で表されることが好ましい。

[0094] [化11]



(2-1)

[0095] 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。

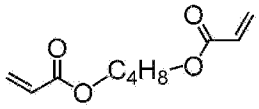
[0096] 本発明で用いる多官能重合性化合物を構成する原子の種類は特に定めるものでは無いが、炭素原子、酸素原子、水素原子およびフッ素原子から選択さ

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。特に、フッ素原子を有することで離型性を有する多官能重合性化合物は、後述する離型剤としても機能する。

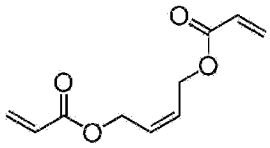
[0097] 本発明で好ましく用いられる多官能重合性化合物としては、下記化合物が挙げられる。また、特開２０１４－１７０９４９号公報に記載の重合性化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に含まれる。

[0098]

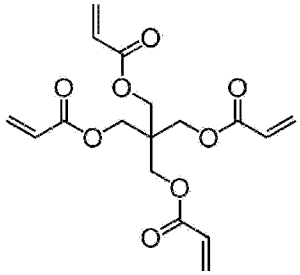
[化12]



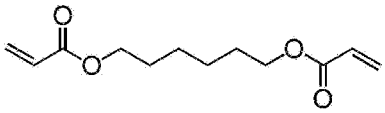
化合物B-1



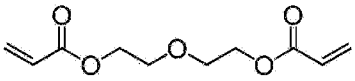
化合物B-2



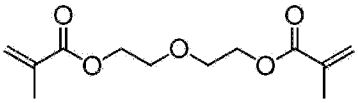
化合物B-3



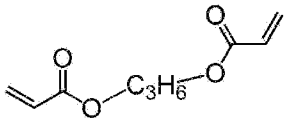
化合物B-4



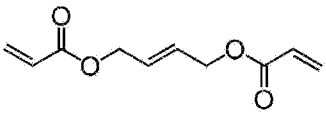
化合物B-5



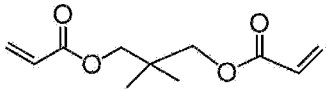
化合物B-6



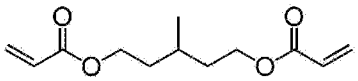
化合物B-7



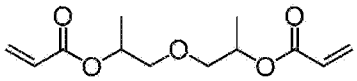
化合物B-8



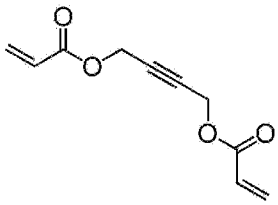
化合物B-9



化合物B-10



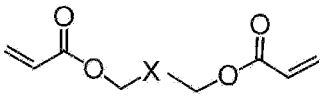
化合物B-11



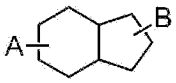
化合物B-12

[0099]

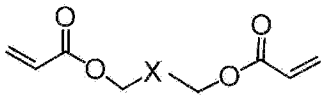
[化13]



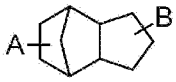
X = A-B or B-Aで連結



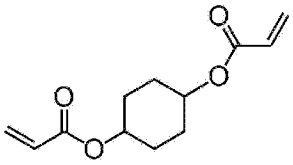
化合物B-13



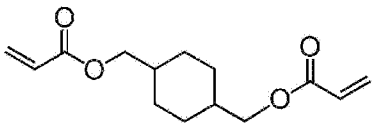
X = A-B or B-Aで連結



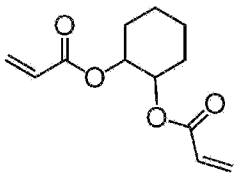
化合物B-14



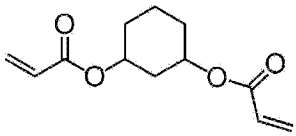
化合物B-15



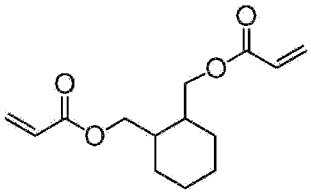
化合物B-16



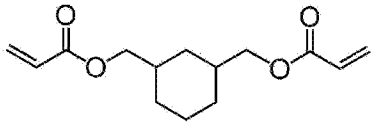
化合物B-17



化合物B-18



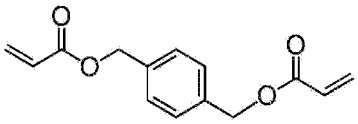
化合物B-19



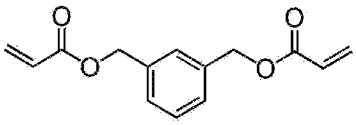
化合物B-20

[0100]

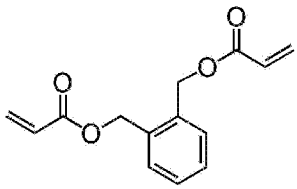
[化14]



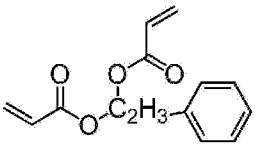
化合物B-21



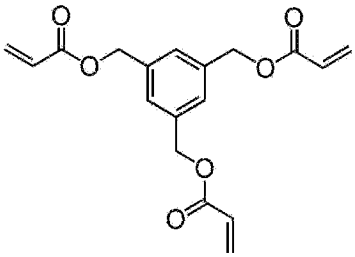
化合物B-22



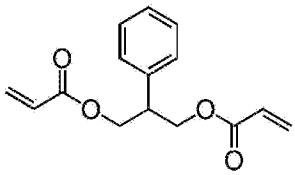
化合物B-23



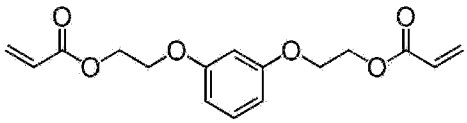
化合物B-24



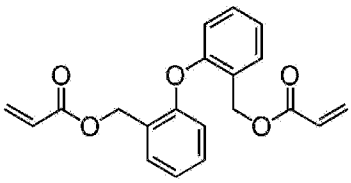
化合物B-25



化合物B-26



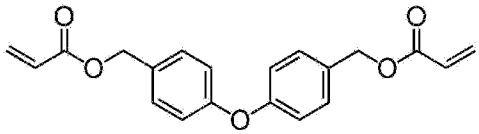
化合物B-27



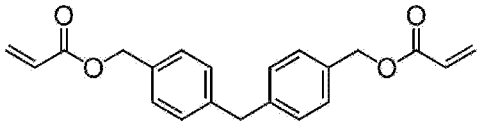
化合物B-28

[0101]

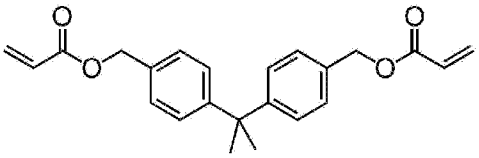
[化15]



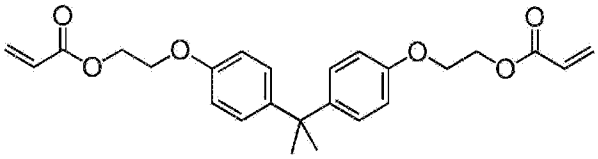
化合物Ｂ-29



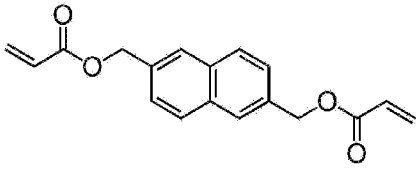
化合物Ｂ-30



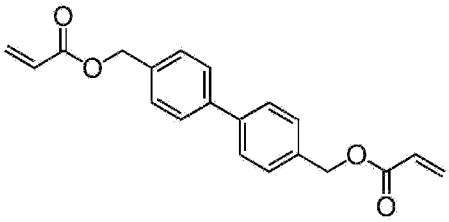
化合物Ｂ-31



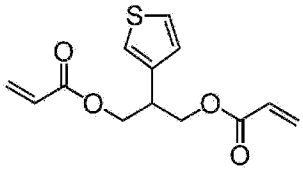
化合物Ｂ-32



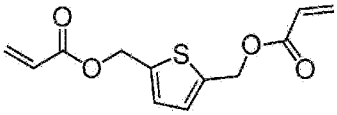
化合物Ｂ-33



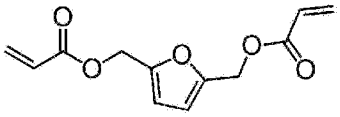
化合物Ｂ-34



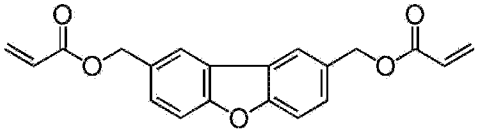
化合物Ｂ-35



化合物Ｂ-36



化合物Ｂ-37



化合物Ｂ-38

[0102]　本発明で用いる多官能重合性化合物の含有量は、組成物中の重合性化合物全体に対して、３０～９９質量％であることが好ましく、５０～９５質量％であることがより好ましく、７５～９０質量％であることがさらに好ましく

、８０～９０質量％であってもよい。パターン形成用組成物は、多官能重合性化合物を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。

[0103] ＜＜＜単官能重合性化合物＞＞＞

本発明において、パターン形成用組成物が重合性化合物として単官能重合性化合物を含む場合には、単官能重合性化合物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。本発明で用いる単官能重合性化合物は、環状構造を有するか、炭素数４以上の直鎖または分岐の炭化水素鎖を有することが好ましい。本発明では単官能重合性化合物を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。

[0104] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、２５℃で液体であることが好ましい。

[0105] 本発明において、２５℃で液体である化合物とは、２５℃で流動性を有する化合物であって、例えば、２５℃での粘度が、１～１００００００ｍＰａ・ｓである化合物を意味する。単官能重合性化合物の２５℃での粘度は、例えば、１０～２００００ｍＰａ・ｓがより好ましく、１００～１５０００ｍＰａ・ｓが一層好ましい。

[0106] ２５℃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が溶剤を実質的に含まない構成とすることができる。ここで、溶剤を実質的に含まないとは、例えば、本発明の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。

[0107] 本発明で用いる単官能重合性化合物の２５℃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。単官能重合性化合物の２５℃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の粘度を低減でき、充填性が向上する傾向がある。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。

[0108] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、単官能（メタ）アクリルモノマーであることが好ましく、単官能アクリレートであることがより好ましい。

[0109] 本発明で用いる単官能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、水素原子およびフッ素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。特に、フッ素原子を有することで離型性を有する単官能重合性化合物は、後述する離型剤としても機能する。

[0110] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、可塑構造を有することが好ましい。例えば、本発明で用いる単官能重合性化合物は、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。

[0111] 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アルケニル鎖の少なくとも１種を単官能重合性化合物の末

端に、すなわち、アルキル基およびアルケニル基の少なくとも１種をその末端に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。

[0112] 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。

[0113] ・（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。

[0114] 環状構造としては、３～８員環の単環、またはそれらの単環が組み合わされた多環が好ましい。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。

[0115] （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。尚、縮合環の場合は、縮合環を１つの環状構造として考える。

[0116] ・（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重合性化合物として例示できる。

[0117] ・（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

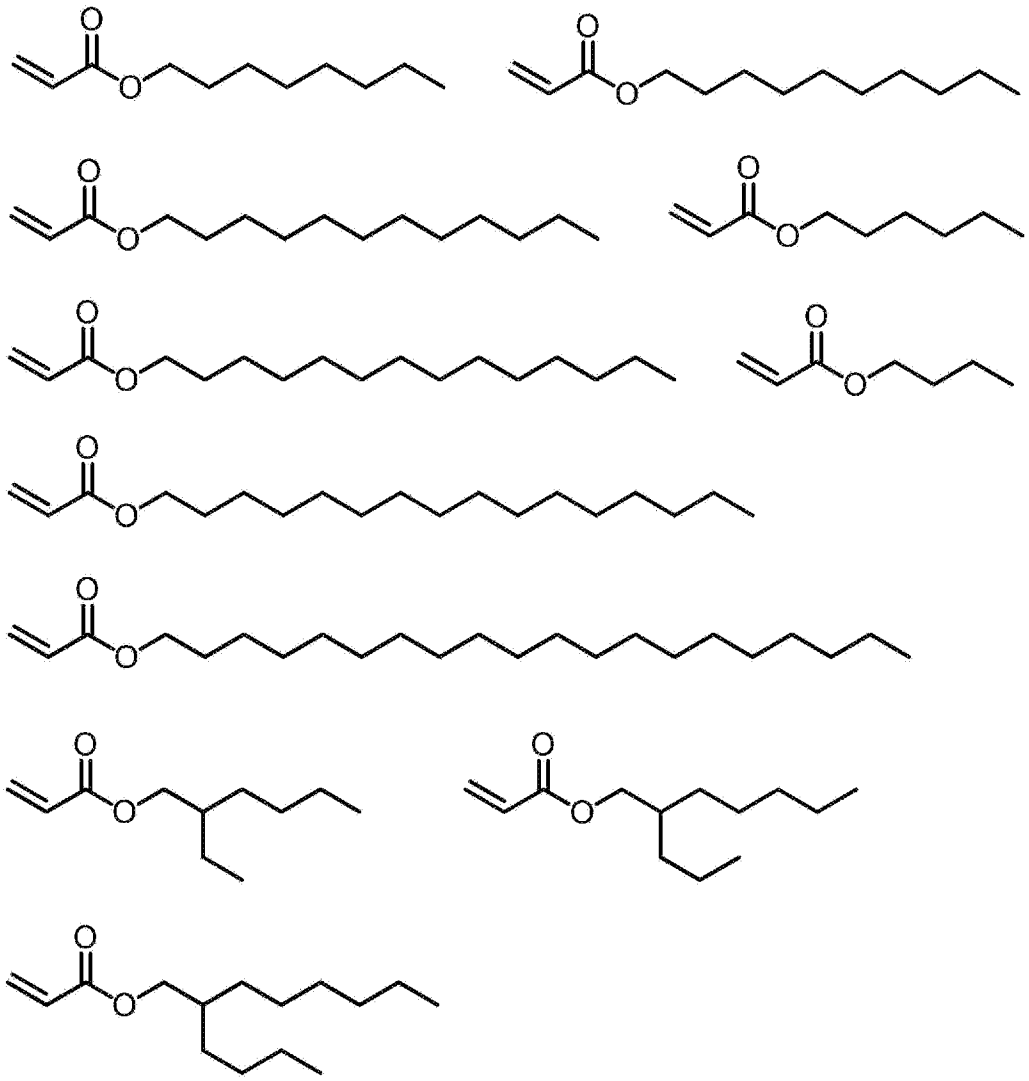
４以上のアルケニル鎖のみからなる基（すなわち、アルキレン基）であることが好ましい。アルケニル鎖の炭素数は、７以上であることが好ましく、９以上であることがより好ましい。アルケニル鎖の炭素数の上限値については、特に限定されるものでは無いが、例えば、２５以下とすることができる。

[0118] 本発明で用いる単官能重合性化合物は、上記（１）～（３）の基のいずれか１つ以上と、重合性基が、直接にまたは連結基を介して結合している化合物が好ましく、上記（１）～（３）の基のいずれか１つと、重合性基が直接に結合している化合物がより好ましい。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。

[0119] 単官能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、単官能重合性化合物は、下記の化合物に限定されない。

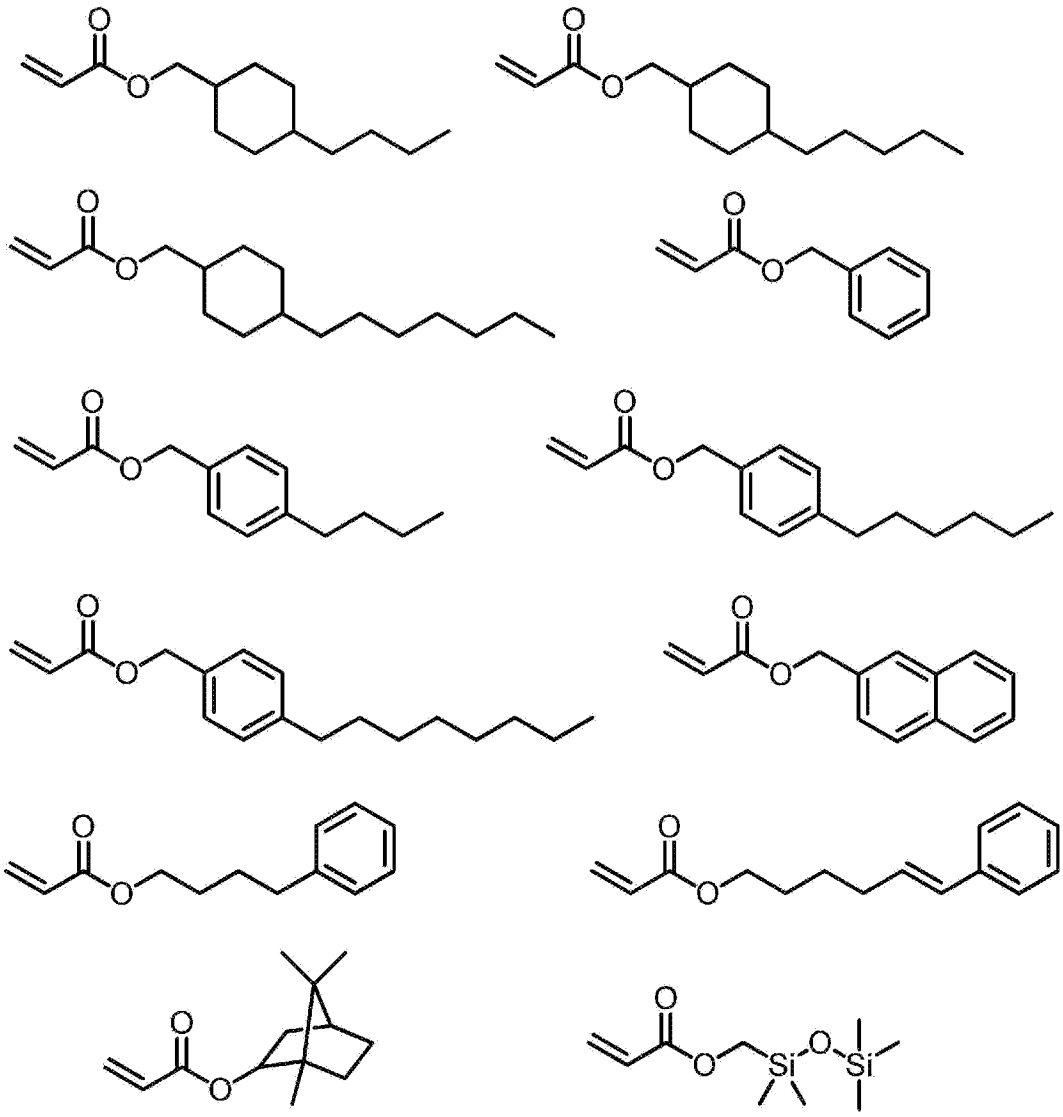
[0120]

[化16]



[0121]

[化17]



[0122] パターン形成用組成物中の全重合性化合物に対する単官能重合性化合物の量としては、下限値は、１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上がさらに好ましく、７質量％以上が一層好ましい。また、上限値は、２９質量％以下が好ましく、２７質量％以下がより好ましく、２５質量％以下がさらに好ましく、２０質量％以下が一層好ましく、１５質量％以下がより一層好ましい。全重合性化合物に対して、単官能重合性化合物の量を上記下限値以上とすることで、離型性を向上することができ、モールド離型時にパターンの欠陥やモールドの破損を抑制できる。また、上記上限値以下とすることで、パターン形成用組成物の硬化膜のＴｇを高くするこ

とができ、エッチング加工耐性、特に、エッチング時のパターンのうねりを抑制できる。

[0123] 本発明では、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。

[0124] ＜＜重合開始剤＞＞

本発明のパターン形成用組成物は、光重合開始剤を含む。さらに、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。本発明で用いられる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いずれのものでも用いることができる。

[0125] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、市販されている開始剤を用いることができる。これらの例としては、例えば、特開２００８－１０５４１４号公報の段落番号００９１に記載のものを好ましく採用することができる。この中でもアセトフェノン系化合物、アシルホスフィンオキサイド系化合物、オキシムエステル系化合物が硬化感度、吸収特性の観点から好ましい。市販品としては、イルガキュア（登録商標）１１７３、イルガキュア１８４、イルガキュア２９５９、イルガキュア１２７、イルガキュア９０７、イルガキュア３６９、イルガキュア３７９、ルシリン（登録商標）ＴＰＯ、イルガキュア８１９、イルガキュアＯＸＥ－０１、イルガキュアＯＸＥ－０２、イルガキュア６５１、イルガキュア７５４等（以上、ＢＡＳＦ社製）、Ｏｍｎｉｒａｄ ３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ ６５１（以上、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．製）、Ｖ－６０１（富士フイルム和光純薬社製）が挙げられる。

[0126] 本発明は、光ラジカル重合開始剤として、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２０１３－１

６４４７１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。

[0127] 光ラジカル重合開始剤は、１種単独で用いてもよいが、２種以上を併用して用いることも好ましい。具体的には、ダロキュア１１７３とイルガキュア９０７、ダロキュア１１７３とルシリンＴＰＯ、ダロキュア１１７３とイルガキュア８１９、ダロキュア１１７３とイルガキュアＯＸＥ０１、イルガキュア９０７とルシリンＴＰＯ、イルガキュア９０７とイルガキュア８１９との組み合わせが例示される。このような組み合わせとすることにより、露光マージンを拡げることができる。

[0128] 本発明のパターン形成用組成物は、その０．０１～１０質量％が光ラジカル重合開始剤であることが好ましく、より好ましくは０．１～５質量％であり、さらに好ましくは０．５～３質量％である。パターン形成用組成物は、光重合開始剤を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、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0129] ＜＜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。

[0130] 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」ということがある。）、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。

[0131] 本発明においては、パターン形成用組成物に適度に水分を留めておくため、離型剤は親水性基を有することが好ましい。具体的な親水性基としては、ポリアルキレングリコール構造、ポリアルキレングリコールエーテル構造、ポリアルキレングリコールエステル構造、水酸基、アミン構造、リン酸エス

テル基、スルホニル基および硫酸エステル基、チオール基などが挙げられる。このような親水性基は、良好な離型性と適度な水分量を確保するという観点で、ポリアルキレングリコール構造であることがより好ましい。このような親水性基を有する化合物としては、例えば、後述する「離型性を有する非重合性化合物」が挙げられる。

[0132] 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。

[0133] <<<（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が好ましい。一方、界面活性剤は、フッ素原子以外のハロゲン原子（特に、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）を含む化合物（例えば、塩素原子を含むシランカップリング剤など）でないことが好ましい。

[0134] 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Ｓ

ｉ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。

[0135] 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。

[0136] 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、溶剤を除く全組成物中、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となることが好ましい。

[0137] ＜＜＜（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。

[0138] 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。

[0139] 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特に好ましい。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] ＜＜＜（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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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を含有することが好ましい。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_2O）－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。

[0152] 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。

[0153] 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。

＜＜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。

[0154] 一方、本発明のパターン形成用組成物は、シランカップリング剤を含まない態様とすることもできる。これにより、シランカップリング剤がモールド表面に結合し、モールド表面の付着物が増えることを抑制できる。

[0155] ＜＜＜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、実質的に水以外の溶剤を含まない構成とすることもできる。溶剤を実質的に含まないとは、溶剤の含有量が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。

[0156] ＜＜＜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。

[0157] 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全固形分に対し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。

[0158] ＜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は、２５℃における粘度が、１２ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、１１ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましく、９ｍＰａ・ｓ以下が一層好ましく、８ｍＰａ・ｓ以下がより一層好ましい。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。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。

[0159] 本発明のパターン形成用組成物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。

[0160] ＜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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] ＜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。

[0165] ＜パターン製造方法＞

本発明のパターン形成用組成物は、硬化物として用いられる。より具体的には、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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] ここで、本発明のパターン形成用組成物は、光照射後にさらに加熱して硬化させることが好ましい。また、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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] ＜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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] ＜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。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] ＜＜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。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 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。

[0186] 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。

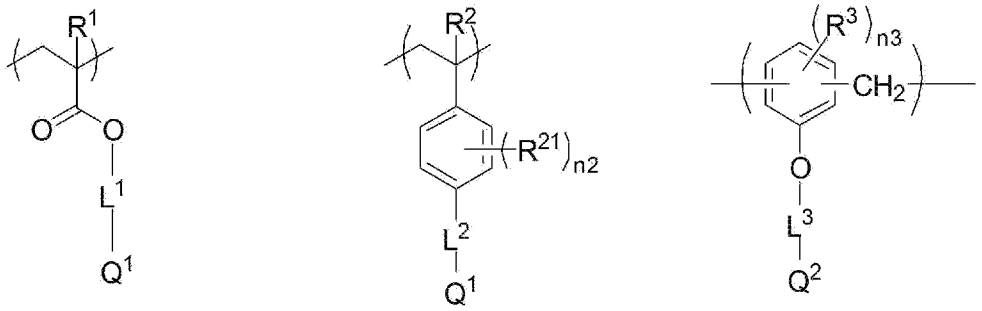
[0187] 上記樹脂は、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂が例示され、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂およびノボラック樹脂の少なく

とも１種であることが好ましい。

[0188] 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、１０００００００以下であることが好ましく、５０００００以下であってもよい。

[0189] 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。

[0190] [化18]



(1) (2) (3)

[0191] 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。

[0192] R^1およびR^2は、メチル基が好ましい。

[0193] 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。

[0194] 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）、含窒素複素環（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）、含酸素複素環（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）、含硫黄複素環（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。

[0195] 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。

[0196] 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。

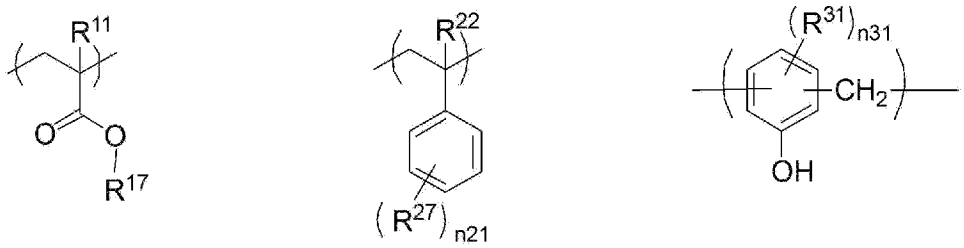
[0197] ｎ２は０または１であることが好ましく、０がより好ましい。ｎ３は０または１であることが好ましく、０がより好ましい。

[0198] Q^1はエチレン性不飽和結合含有基Ｅｔが好ましい。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] [化19]



(11) (21) (31)

[0202] 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。

[0203] R^{11}およびR^{22}は、メチル基が好ましい。

[0204] 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。

[0205] 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。

[0206] 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。

[0207] 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、－NR^N－、およびそれらの組み合わせに係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。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] ＜＜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。

[0215] 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。

[0216] ＜＜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。

[0217] 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。

[0218] ＜＜＜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傾向にある。

[0219] 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、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0220] 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。

[0221] 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。

[0222] 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。

[0223] <<<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。

[0224] 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。

[0225] 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、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0226] <<<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、密着性が向上する傾向にある。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。

[0227] 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）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、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。

[0228] アシルホ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－ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＩＲＧＡＣＵＲＥ１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ製）を用いることができる。

[0229] 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。

[0230] ＜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。

[0231] 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。粘度は、下記の方法に従って測定される。

[0232] 粘度は、東機産業（株）製のＥ型回転粘度計ＲＥ８５Ｌ、標準コーン・ローター（１°３４’×Ｒ２４）を用い、サンプルカップを２３℃に温度調節して測定する。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。

[0233] ＜＜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。

[0234] ラジカル重合性化合物Ａの２３℃における粘度は、１～１０００００ｍＰａ・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。

[0235] 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

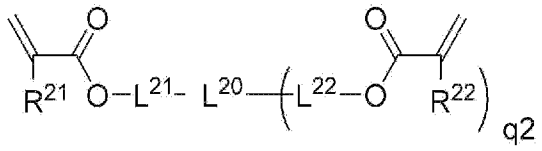
る単官能のラジカル重合性化合物であってもよく、一分子中にラジカル重合性基を２つ以上有する多官能のラジカル重合性化合物であってもよい。単官能のラジカル重合性化合物と多官能のラジカル重合性化合物とを併用してもよい。なかでも、パターン倒れ抑制という理由から液膜形成用組成物に含まれるラジカル重合性化合物Ａは多官能のラジカル重合性化合物を含むことが好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２～５つ含むラジカル重合性化合物を含むことがより好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２～４つ含むラジカル重合性化合物を含むことが更に好ましく、一分子中にラジカル重合性基を２つ含むラジカル重合性化合物を含むことが特に好まし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

[0236] 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。

[0237] 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。

[0238] 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。

[0239] [化20]



(I-1)

[0240] 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６～２

２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。

[0241] 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。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 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、０．０

１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。

[0248] 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。

[0249] 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更に好ましい。

[0250] ＜＜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。

[0251] 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。

[0252] ＜＜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）、アシルホスフィン化合物、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、アシルホスフィン化合物、オキシム化合物が好ましい。市販品としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－７５４、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－６５１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＴＰＯ、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１１７３等（以上、ＢＡＳＦ社製）、Ｏｍｎｉｒａｄ １８４、Ｏｍｎｉｒａｄ ＴＰＯ Ｈ、Ｏｍｎｉｒａｄ ８１９、Ｏｍｎｉｒａｄ １１７３（以上、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．製）が挙げられる。

[0253] 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％であることが更に好ましい。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。

[0254] ＜＜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。

[0255] ＜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、組み合わせの構成物として、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

[0256] 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。本実施例において、特に述べない限り、各種処理は２３℃の環境の下で行った。

[0257] ＜パターン形成用組成物の調製＞

各実施例および各比較例について、下記表に示す重合性化合物、光重合開始剤、増感剤、離型剤および有機ハロゲン化合物を下記表に示す配合比で混合し、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）を重合性化合物に対して１００～３００質量ｐｐｍ（０．０１～０．０３質量%）となるように加えることにより、組成物を調製した。また、水分含有量を調整するため、一部の組成物には、超純水（富士フイルム和光純薬株式会社製）を添加した。孔径０．０２μｍの高分子量ポリエチレン（ＵＰＥ）製フィルター、孔径０．００５μｍナイロン製フィルターおよび孔径０．００１μｍＵＰＥ製フィルターを用いて、上記組成物のそれぞれを多段階で濾過し、インプリント用の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、離型剤および有機ハロゲン化合物の配合比の単位は、質量部である。

[0258] ＜ハロゲン化物イオン濃度の測定＞

ハロゲン化物イオン濃度の測定は、イオンクロマト法を用いて測定した。具体的には次のとおりである。実施例および比較例のそれぞれについて、１ｍＬのパターン形成用組成物を秤量し、ＭＩＢＫ（メチルイソブチルケトン）６ｍＬに溶解した。その後、ＭｉｌｌｉＱ水７ｍＬを加え、分液抽出を行った。次いで、水層を取り出し、フィルター濾過を実施し、その後、イオンクロマトグラフィーシステム（ＤＩＯＮＥＸ社製ＩＣ－３２０）を用いて下記条件にて塩化物イオン（Cl^-）、臭化物イオン（Br^-）およびヨウ化物イオン（I^-）の合計の濃度を定量した。

・カラム：ＩｏｎＰａｃＡＳ１１－ＨＣ

・溶離液：ＫＯＨ

・流量：１．５ｍＬ／ｍｉｎ

・注入量：２０μＬ

・カラム温度：３５℃

[0259] ＜水分含有量の測定＞

調製した各パターン形成用組成物の水分含有量は、カールフィッシャー水分測定装置を用いて測定した。

[0260] ＜パターン形成用組成物の強制経時（加速劣化）処理、および、アクリル酸分解物の測定＞

実施例および比較例の各パターン形成用組成物を脱アルカリ処理ガラス瓶（容量１００ｍＬ）に１００ｍＬ充填し、６０±２℃に設定した恒温槽内で３０日間放置することにより、各パターン形成用組成物を強制的に経時させた。

[0261] この強制経時により発生したアクリル酸分解物は、液体クロマトグラフィー質量分析（ＬＣＣ／ＭＳ）法を用いて定量した。具体的には次のとおりである。強制経時したパターン形成用組成物にメタノールを加え１０質量％溶

液を作製し、０．２０μｍＰＴＦＥフィルターを通して、下記条件にてＬＣ／ＭＳ装置に注入した。そして、ネガイオンＳＩＭ＝７１の選択イオンクロマトのピーク面積からアクリル酸分解物の量を算出した。

・カラム：Ｍｉｇｈｔｙｓｉｌ ＲＰ－１８ＧＰ

・溶離液：１０ｍＭ酢酸アンモニウムメタノール溶液／１０ｍＭ酢酸アンモニウム水溶液

・流量：０．２ｍＬ／ｍｉｎ

・注入量：２μＬ

[0262]

[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
A-1	59	59		59	59	59	59	59
A-2		20						
A-3	20		50	20	20	20	20	20
A-4								
A-5			35					
A-6			8					
A-7	14	14		14	14	14	14	14
A-8								
B-1	2	2		2	2	2	2	2
B-2			2					
B-3	2	2	2	2	2	2	2	2
B-4								
B-5								
C-1		2.998						
C-2	2.99		2.1	2.99	2.99	2.99	2.99	
C-3								2.99
C-4								
C-5								
C-6								
D-1	0.01	0.002				0.01	0.01	
D-2			0.9					
D-3								
D-4								
D-5				0.01				
D-6								0.01
D-7								
D-8								
D-9					0.01			
D-10								
PGMEA								
水分含有量［質量%］	0.05	0.01	0.7	0.03	0.3	0.009	1.1	0.05
ハロゲン化物イオンの濃度［質量ｐｐｍ］	30	0.11	1001	6	213	10	101	10
アクリル酸分解物含有量［質量ｐｐｍ］	<10	<10	40	<10	<10	<10	110	<10
経時液使用時の欠陥の評価	A	A	B	A	A	A	B	B
経時液使用時の離型性の評価	A	B	A	B	A	B	A	B
金属の腐食性の評価	A	A	B	A	B	A	B	A

[0263] [表2]

	実施例９	実施例１０	実施例１１	実施例１２	実施例１３	実施例１４	実施例１５	実施例１６
A-1		59	59	59	59		49	
A-2	38							45
A-3		20	20	20	20		29	
A-4	38							
A-5	17							38
A-6								10
A-7		14	14	14	14		15	
A-8						3.6		
B-1	2	2	2	2	2	0.1	2	2
B-2								
B-3	2	2	2	2	2	0.1	2	2
B-4								
B-5								
C-1		2.95				0.199	2.99	
C-2	2.5							
C-3			2.99					
C-4								2.3
C-5				2.99				
C-6					2.99			
D-1				0.01	0.01	0.001	0.01	0.7
D-2								
D-3								
D-4			0.01					
D-5								
D-6								
D-7	0.5							
D-8		0.05						
D-9								
D-10								
PGMEA						96		
水分含有量［質量%］	0.1	0.03	0.05	0.01	0.01	0.03	0.03	0.003
ハロゲン化物イオンの濃度［質量ｐｐｍ］	10	5	15	0.1	0.1	0.005	10	99
アクリル酸分解物含有量［質量ｐｐｍ］	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
経時液使用時の欠陥の評価	B	B	A	A	A	A	A	A
経時液使用時の離型性の評価	B	B	B	B	B	B	A	A
金属の腐食性の評価	A	A	A	A	A	A	A	A

[0264] [表3]

	実施例１７	実施例１８	実施例１９	実施例２０	実施例２１	比較例１	比較例２	比較例３
A-1	50		59	60	59	59	59	59
A-2				20				
A-3	29	45	20		20	20	20	20
A-4								
A-5		38						
A-6		10						
A-7	14		14	14.5	14	14	14	14
A-8								
B-1	2		2	4		2		2
B-2		2			2		2	
B-3	1.99	1.5	2		2	2	2	2
B-4	0.01							
B-5		0.5						
C-1				1.44			3	1.9
C-2	2.995				2.8	3		
C-3		2.4						
C-4			2.6					
C-5								
C-6								
D-1		0.3	0.2	0.02	0.1			1.1
D-2	0.005	0.3		0.02				
D-3			0.2	0.02				
D-4								
D-5					0.1			
D-6								
D-7								
D-8								
D-9								
D-10								
PGMEA								
水分含有量［質量%］	0.02	0.28	0.28	0.15	0.08	0.05	0.05	0.05
ハロゲン化物イオンの濃度［質量ｐｐｍ］	0.09	98	50	76	83	0.01	0.02	1069
アクリル酸分解物含有量［質量ｐｐｍ］	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
経時液使用時の欠陥の評価	A	A	A	A	A	B	B	B
経時液使用時の離型性の評価	A	A	A	A	A	D	D	A
金属の腐食性の評価	A	A	A	A	A	A	A	D

[0265] [表4]

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
A-1	59	50		50		50	59	59
A-2		28	45			28		
A-3	20			20			20	20
A-4					76			
A-5			33					
A-6			15					
A-7	14	15		23	18	15	14	14
A-8								
B-1	2	2	2		2	2	2	2
B-2				2				
B-3	2	1.95	2	2	2	1.95	2	2
B-4		0.05				0.05		
B-5								
C-1								
C-2		2.9995				2.9995	2.99	2.99
C-3	1.8		2.9995					
C-4				1.1	1.9995			
C-5								
C-6								
D-1								
D-2								
D-3	1.2							
D-4								
D-5		0.0005				0.0005		
D-6				1.9				
D-7					0.0005			
D-8			0.0005					
D-9								
D-10							0.01	0.01
PGMEA								
水分含有量 [質量%]	0.1	0.05	0.08	0.1	0.13	1.1	0.05	1.1
ハロゲン化物イオンの濃度 [質量ｐｐｍ]	1033	0.04	0.1	561	8	0.06	15	21
アクリル酸分解物含有量 [質量ｐｐｍ]	<10	<10	<10	<10	<10	100	<10	95
経時液使用時の欠陥の評価	B	A	B	C	B	D	C	D
経時液使用時の離型性の評価	A	D	C	A	D	D	D	D
金属の腐食性の評価	D	A	A	C	A	B	A	A

[0266] ＜原料＞

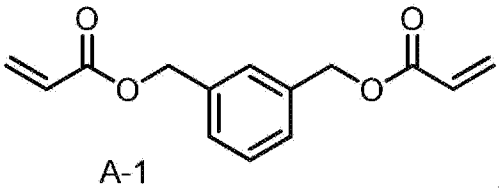
各原料の仕様は、下記のとおりである。

[0267] ＜＜重合性化合物＞＞

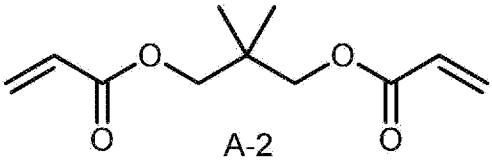
Ａ－１～Ａ－７：下記構造を有する化合物。

Ａ－８：シリコーン樹脂Ｘ－４０－９２２５(信越化学工業社製)と２－ヒドロキシエチルアクリレートより合成したシリコーンアクリレート樹脂。重量平均分子量は２５００であり、重合性基当量は２５０である。

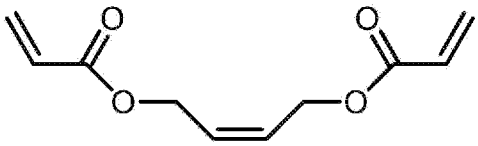
[化21]



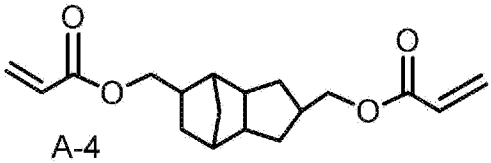
A-1



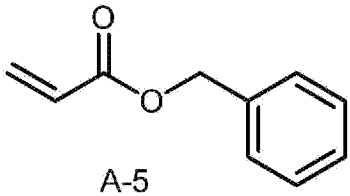
A-2



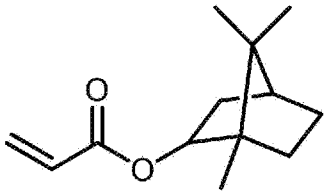
A-3



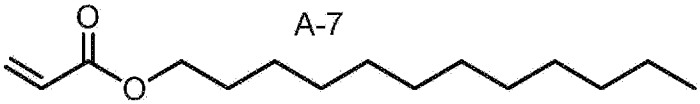
A-4



A-5



A-6



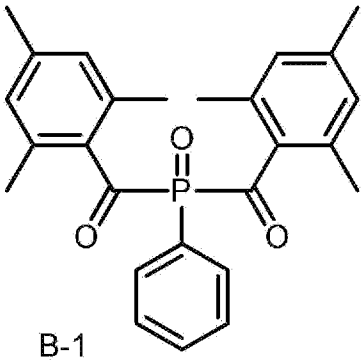
A-7

[0268] ＜＜光重合開始剤または増感剤＞＞

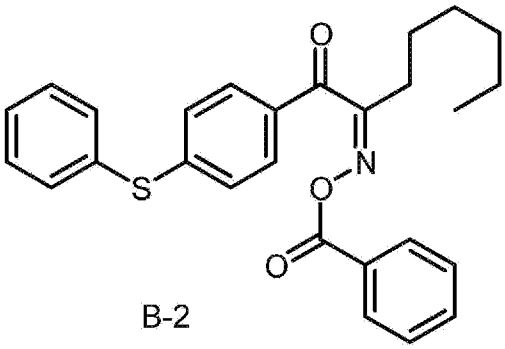
Ｂ－１～Ｂ－３：下記構造を有する化合物（光重合開始剤）。

Ｂ－４またはＢ－５：下記構造を有する化合物（増感剤）。

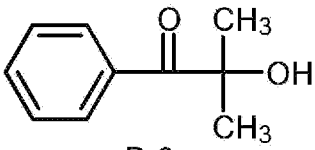
[化22]



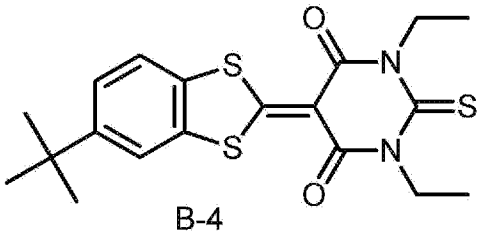
B-1



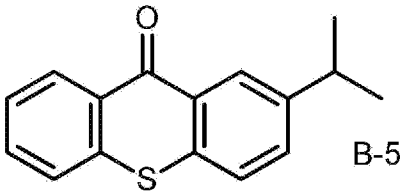
B-2



B-3



B-4

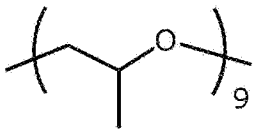


B-5

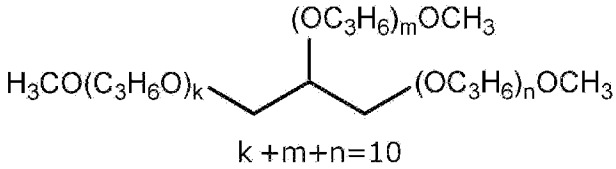
[0269] <<離型剤>>

Ｃ－１～Ｃ－６：下記構造を有する化合物。

[化23]

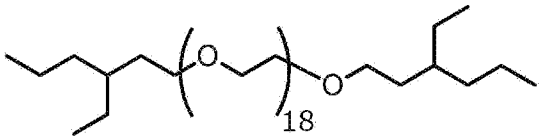


C-1

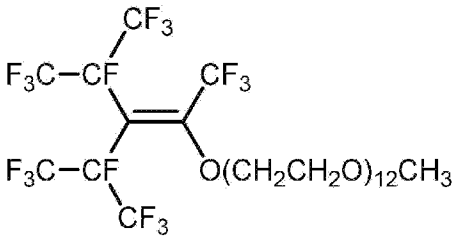


k +m+n=10

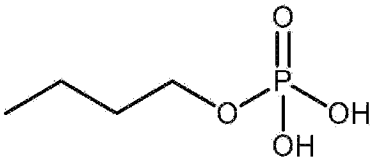
C-2



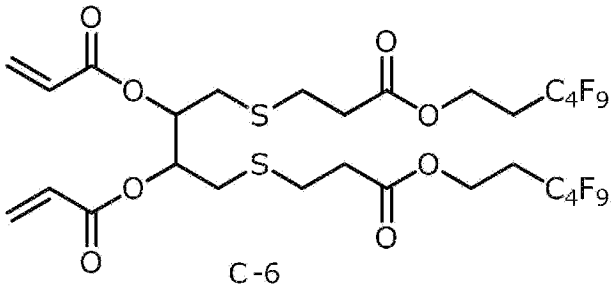
C-3



C-4



C-5

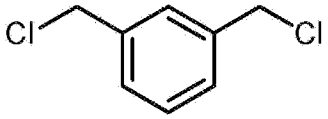


C-6

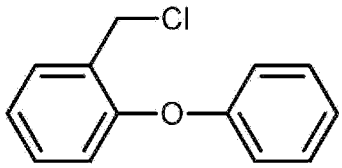
[0270] <<有機ハロゲン化合物>>

Ｄ－１～Ｄ－１０：下記構造を有する化合物。

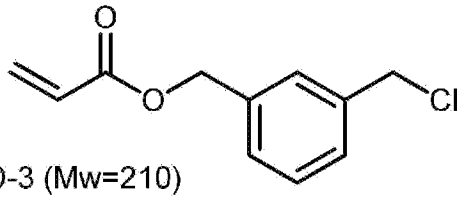
[化24]



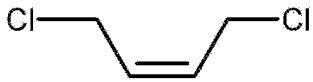
D-1 (Mw=174)



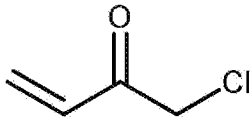
D-2 (Mw=218)



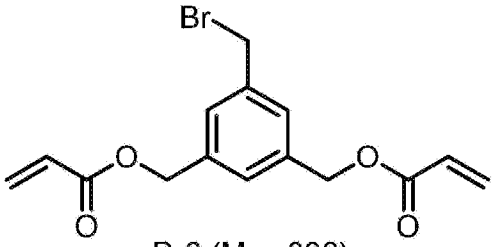
D-3 (Mw=210)



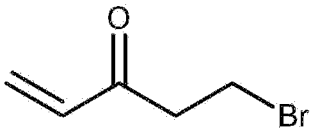
D-4 (Mw=124)



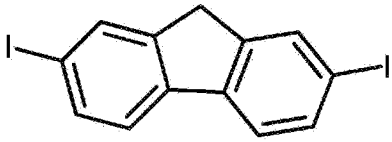
D-5 (Mw=104)



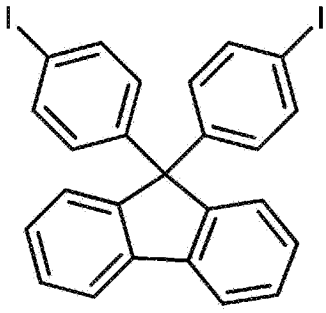
D-6 (Mw=338)



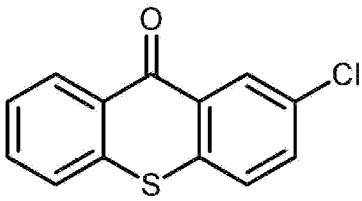
D-7 (Mw=162)



D-8 (Mw=418)



D-9 (Mw=569)



D-10 (Mw=246)

[0271] <<溶剤>>

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0272] <評価>

実施例および比較例の各パターン形成用組成物の経時安定性を評価するために、まず、上記のとおり、各パターン形成用組成物に強制的な経時を付与

した。次に、その経時液を使用して形成したパターンの欠陥、経時液の離型性、および、経時液が金属に及ぼす腐食性の各項目について、下記のとおり評価した。そして、これらの項目を総合的に考慮し、全ての項目においてＣおよびＤの評価がないパターン形成用組成物について、インプリント用機器の基材となる金属への影響が少なく、経時安定性に優れていると評価した。

[0273] ＜＜経時液使用時の欠陥の評価＞＞

シリコンウェハ上に、特開２０１４－０２４３２２号公報の実施例６に示す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。上記密着層上に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、強制経時後のパターン形成用組成物をインクジェット法により適用した。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・アンド・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。

[0274] ２０回目にインプリントしたサンプルを欠陥検査装置（ＫＬＡ２９３０、ＫＬＡテンコール社製）に導入し、欠陥数ＤＤ（Ｄｅｆｅｃｔ　Ｄｅｎｓｉｔｙ、単位：個／ｃｍ^2）を確認した。そして、欠陥数ＤＤを下記の基準で評価した。

・Ａ：ＤＤ＜１個／ｃｍ^2

・Ｂ：１個／ｃｍ^2≦ＤＤ＜５０個／ｃｍ^2

・Ｃ：５０個／ｃｍ^2≦ＤＤ＜１００個／ｃｍ^2

・Ｄ：１００個／ｃｍ^2≦ＤＤ

[0275] ＜＜経時液使用時の離型性の評価＞＞

シリコンウェハ上に、特開２０１４－０２４３２２号公報の実施例６に示す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。上記密着層上に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、強制経時後のパターン形成用組成物をインクジェット法により適用した。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１５ｎｍ、深さ３０ｎｍおよびピッチ６０ｎｍのライン・アンド・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。

[0276] 上記パターン形成において、石英モールドを離型する際に必要な力（離型力Ｆ、単位：Ｎ）を各回で測定し、下記式により離型力の上昇率を算出した。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。

離型力の上昇率＝

［１５～２０回目の離型力の平均値］／［１～５回目の離型力の平均値］

・Ａ：離型力の上昇率≦５．０％

・Ｂ：５．０％＜離型力の上昇率≦１０％

・Ｃ：１０％＜離型力の上昇率≦２０％

・Ｄ：２０％＜離型力の上昇率

[0277] ＜＜金属の腐食性の評価＞＞

上記インプリント用パターン形成用組成物を脱アルカリ処理ガラス瓶（容量１００ｍＬ）に１００ｍＬ充填し、１ｃｍ四方のステンレス片（ＳＵＳ３

０４）を入れて６０±２℃に設定した恒温槽にて３０日間放置した。その後、ステンレス片を取り出し、アセトンで洗浄した。洗浄後のステンレス片について、腐食の度合を光学顕微鏡にて確認し、その状態に応じて下記のとおり金属の腐食性を評価した。光学顕微鏡による観察は、１０００μｍ四方の視野で１００カ所において行った。

・Ａ：金属の腐食が確認されなかった。

・Ｂ：金属表面の１％未満の領域に金属の腐食が確認された。

・Ｃ：金属表面の１％以上５％未満の領域に金属の腐食が確認された。

・Ｄ：金属表面の５％以上の領域に金属の腐食が確認された。

[0278] ＜＜評価結果＞＞

各項目の評価結果は、上記表１～４のとおりである。これらの結果から、本発明のパターン形成用組成物は、所定の有機ハロゲン化合物を含有することにより、モールドを繰り返し使用するインプリントに対しても経時安定性が向上することが分かった。

[0279] また、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] 重合性化合物と、光重合開始剤と、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群より選択される少なくとも１つの原子を含む有機ハロゲン化合物とを含有するパターン形成用組成物であって、

前記有機ハロゲン化合物が、水銀ランプの光に対し安定な化合物であり、

前記有機ハロゲン化合物の含有量が、パターン形成用組成物中の全固形分に対し０．００１～１．０質量％である、インプリント用のパターン形成用組成物。

[請求項2] 塩化物イオン、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンから選択される少なくとも１つのハロゲン化物イオンを含み、

前記ハロゲン化物イオンの合計の含有量が、パターン形成用組成物の全固形分に対し０．０５～１０００質量ｐｐｍ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] 前記有機ハロゲン化合物の分子量が、１３０～５５０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] さらに、前記パターン形成用組成物に対し０．０１～１．０質量％の割合で水分を含有する、

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] 前記有機ハロゲン化合物が、塩素原子を含む、

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。

[請求項6] 前記少なくとも１つの原子が、前記有機ハロゲン化合物中のアルキレン基に結合している、

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。

[請求項7] 前記少なくとも１つの原子が、前記アルキレン基を介して環構造またはオレフィン構造に連結している、

請求項６に記載のパターン形成用組成物。

[請求項8] 前記有機ハロゲン化合物が、環構造を有する、

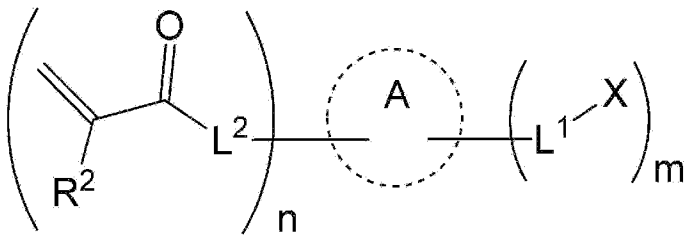
請求項１～７のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項9] 前記有機ハロゲン化合物として、下記式（Ｄ１）で表される化合物を含む、

請求項８に記載のパターン形成用組成物；

式（Ｄ１）：

[化1]



式（Ｄ１）において、Ａは環構造を表し、L^1は、それぞれ独立して、環構造ＡとＸを結ぶ単結合または２価の連結基を表し、Ｘは、それぞれ独立して、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、ｍは１～４の整数を表し、L^2は、炭素原子と環構造Ａとを結ぶ単結合または２価の連結基を表し、R^2は、水素原子またはメチル基を表し、ｎは０～４の整数を表す。

[請求項10] 前記有機ハロゲン化合物が、重合性基を有する、

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] 前記重合性化合物が、前記有機ハロゲン化合物からハロゲン原子を除いた部分構造を含む、

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] 前記重合性化合物が、（メタ）アクリロイル基を有する、

請求項１～１１のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項13] 水以外の溶剤を実質的に含まない、

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] さらに、親水性基を有する離型剤を含有する、

請求項１～１３のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれか１項に記載の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を、組み合わせの構成物として含むキット。

[請求項16] 請求項１～１４のいずれか１項に記載のパターン形成用組成物を用いて形成したパターン。

[請求項17] 請求項１～１４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18] 請求項１７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19] 前記パターンをマスクとしてエッチングを行うことを含む、請求項１８に記載の半導体素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/011328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08F20/10(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i
FI: H01L21/30 502D, B29C59/02 Z, C08F20/10

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. H01L21/027, H01L21/30, B29C39/26-39/36, B29C41/38-41/44, B29C43/36-43/42, B29C43/50, B29C45/26-45/44, B29C45/64-45/68, B29C45/73, B29C53/0-53/84, B29C57/00-59/18

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.
A	JP 2007-69301 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 22 March 2007, entire text, all drawings	1-19
A	WO 2013/154112 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 October 2013, entire text, all drawings	1-19
A	JP 2015-112781 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 22 June 2015, entire text, all drawings	1-19
A	JP 2017-73512 A (ASAHI KASEI CORP.) 13 April 2017, entire text, all drawings	1-19
A	JP 2011-187824 A (FUJIFILM CORP.) 22 September 2011, entire text, all drawings	1-19

☐ 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
13.05.2020

Date of mailing of the international search report
26.05.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011328

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-69301 A	22.03.2007	(Family: none)	
WO 2013/154112 A1	17.10.2013	US 2015/0064909 A1 entire text, all drawings CN 104220224 A KR 10-2014-0133929 A	
JP 2015-112781 A	22.06.2015	(Family: none)	
JP 2017-73512 A	13.04.2017	(Family: none)	
JP 2011-187824 A	22.09.2011	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/011328

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 20/10(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; B29C 59/02(2006.01)i
FI: H01L21/30 502D; B29C59/02 Z; C08F20/10

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））

H01L21/027; H01L21/30; B29C39/26-39/36; B29C41/38-41/44; B29C43/36-43/42; B29C43/50; B29C45/26-45/44; B29C45/64-45/68; B29C45/73; B29C53/0-53/84; B29C57/00-59/18

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
A	JP 2007-69301 A (日本電信電話株式会社) 22.03.2007 (2007-03-22) 全文、全図	1-19
A	WO 2013/154112 A1 (ダイキン工業株式会社) 17.10.2013 (2013-10-17) 全文、全図	1-19
A	JP 2015-112781 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 22.06.2015 (2015-06-22) 全文、全図	1-19
A	JP 2017-73512 A (旭化成株式会社) 13.04.2017 (2017-04-13) 全文、全図	1-19
A	JP 2011-187824 A (富士フイルム株式会社) 22.09.2011 (2011-09-22) 全文、全図	1-19

☐ 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
13.05.2020	26.05.2020

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）

今井　彰 2G 5703

電話番号 03-3581-1101 内線 3225

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/JP2020/011328

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-69301 A	22.03.2007	（ファミリーなし）	
WO 2013/154112 A1	17.10.2013	US 2015/0064909 A1 全文、全図 CN 104220224 A KR 10-2014-0133929 A	
JP 2015-112781 A	22.06.2015	（ファミリーなし）	
JP 2017-73512 A	13.04.2017	（ファミリーなし）	
JP 2011-187824 A	22.09.2011	（ファミリーなし）	