

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069552 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *B29C 59/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079492
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)
- (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 2012-242404 2012 年 11 月 2 日(02.11.2012) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 服部 昭子(HATTORI Akiko); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 大松 禎(OOMATSU Tadashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 北川 浩隆(KITAGAWA Hirotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 榎本 雄一郎(ENOMOTO Yuichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ADHESION FILM FOR IMPRINTING AND PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: インプリント用密着膜の製造方法およびパターン形成方法

(57) Abstract: To obtain a pattern which has a good pattern shape after etching. A method for producing an adhesion film for imprinting according to the present invention comprises a step wherein an adhesion composition for imprinting is rinsed after being applied onto a base.

(57) 要約: エッチング後のパターン形状が良好なパターンを得る。本発明のインプリント用密着膜の製造方法は、インプリント用密着組成物を基材上に適用した後、インプリント用密着組成物にリンス処理を行うことを含む。



WO 2014/069552 A1

明 細 書

発明の名称：

インプリント用密着膜の製造方法およびパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、インプリント用硬化性組成物（以下、単に、「硬化性組成物」ということがある）と基板との接着性を向上させるためのインプリント用密着膜（以下、単に、「密着膜」ということがある）の製造方法に関する。また、該密着膜を用いたパターン形成方法に関する。さらに、該密着膜を用いた半導体デバイスの製造方法および半導体デバイスに関する。

背景技術

[0002] インプリント法は、光ディスク製作ではよく知られているエンボス技術を発展させ、凹凸のパターンを形成した金型原器（一般的にモールド、スタンパ、テンプレートと呼ばれる）を、レジストにプレスして力学的に変形させて微細パターンを精密に転写する技術である。モールドを一度作製すれば、ナノ構造等の微細構造が簡単に繰り返して成型できるため経済的であるとともに、有害な廃棄・排出物が少ないナノ加工技術であるため、近年、さまざまな分野への応用が期待されている。

[0003] インプリント法は、光透過性モールドや光透過性基板を通して光照射して硬化性組成物を光硬化させた後、モールドを剥離することで微細パターンを光硬化物に転写するものである。この方法は、室温でのインプリントが可能になるため、半導体集積回路の作製などの超微細パターンの精密加工分野に応用できる。最近では、この両者の長所を組み合わせたナノキャストイング法や3次元積層構造を作製するリバーサルインプリント法などの新しい展開も報告されている。

[0004] このようなインプリント法においては、以下のような応用が提案されている。

第一の応用は、成型した形状（パターン）そのものが機能を持ち、ナノテ

クノロジーの要素部品、または構造部材として利用するものである。例としては、各種のマイクロ・ナノ光学要素や高密度の記録媒体、光学フィルム、フラットパネルディスプレイにおける構造部材などが挙げられる。

第二の応用は、マイクロ構造とナノ構造との同時一体成型や、簡単な層間位置合わせにより積層構造を構築し、これを μ -TAS (Micro - Total Analysis System) やバイオチップの作製に利用するものである。

第三の応用は、形成されたパターンをマスクとし、エッチング等の方法により基板を加工する用途に利用するものである。かかる技術では高精度な位置合わせと高集積化とにより、従来のリソグラフィ技術に代わって高密度半導体集積回路の作製や、液晶ディスプレイのトランジスタへの作製、パターンドメディアと呼ばれる次世代ハードディスクの磁性体加工等に利用できる。これらの応用に関するインプリント法の実用化への取り組みが近年活発化している。

[0005] ここで、インプリント法の活発化に伴い、基板とインプリント用硬化性組成物との間の接着性が問題視されるようになってきた。すなわち、インプリント法は、基板の表面にインプリント用硬化性組成物を塗布し、その表面にモールドを接触させた状態で光照射してインプリント用硬化性組成物を硬化させた後、モールドを剥離するが、このモールドを剥離する工程で、硬化物が基板から剥れてモールドに付着してしまう場合がある。これは、基板と硬化物との接着性が、モールドと硬化物との接着性よりも低いことが原因と考えられる。かかる問題を解決するための、基板と硬化物との接着性を向上させるインプリント用密着組成物を用いたインプリント用密着膜が検討されている（特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2009-503139号公報

特許文献2：特表2011-508680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、特許文献1および特許文献2に記載の技術では、材料や膜厚によっては、インプリント用密着膜に凝集物が発生してしまうことが分かった。この凝集物の存在は、インプリント用密着膜の膜厚を不均一にすることが分かった。インプリント用密着膜が不均一になると、レジストの膜厚が不均一になり、最終的に得られるエッチング後のパターン形状が損なわれてしまう場合がある。

本発明の課題は、上記従来の問題点を解決することであって、エッチング後のパターン形状が良好なパターンを得ることができるインプリント用密着膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] かかる状況のもと本願発明者が鋭意検討を行った結果、インプリント用密着組成物にリンス処理を行うことにより、インプリント用密着膜に凝集物が発生してしまうことを抑制し、エッチング後のパターン形状が良好なパターンが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 具体的には、以下の解決手段<1>により、好ましくは、<2>~<18>により、上記課題は解決された。

<1>インプリント用密着組成物を基材上に適用した後、前記インプリント用密着組成物にリンス処理を行うことを含むインプリント用密着膜の製造方法。

<2>前記リンス処理後にベイク処理を行う<1>に記載のインプリント用密着膜の製造方法。

<3>前記リンス処理をスピコートで行う<1>または<2>に記載のインプリント用密着膜の製造方法。

<4>前記リンス処理は、前記リンス処理の開始から終了までの時間をTとしたとき、前記リンス処理の開始から0.005T~0.3T後までの間の方が、前記リンス処理の終了までの0.6T~0.95Tの間よりも前記基材を回転させる回転数(rpm)を小さくする、<3>に記載のインプリン

ト用密着膜の製造方法。

＜5＞前記リンス処理を沸点が50～180℃である溶剤を用いて行う、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜6＞前記リンス処理をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて行う、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜7＞前記インプリント用密着組成物を基材上に適用後1時間以内に前記リンス処理を開始する、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜8＞前記インプリント用密着組成物が重合性化合物と溶剤とを含む、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜9＞前記インプリント用密着組成物に含まれる重合性化合物が水酸基またはカルボキシル基を有する、＜8＞に記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜10＞前記基材の形状が角型形状である、＜1＞～＜9＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜11＞前記基材の表面エネルギーが60 mJ/m²未満である、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜12＞前記インプリント用密着組成物の基材への適用をスピコートで行う、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法。

＜13＞膜厚が1.3 nm未満であるインプリント用密着膜。

＜14＞前記インプリント用密着膜が＜1＞～＜12＞のいずれかに記載のインプリント用密着膜の製造方法で製造されたものである、＜13＞に記載のインプリント用密着膜。

＜15＞前記インプリント用密着膜の表面粗さがRa 0.6 nm以下である、＜13＞または＜14＞に記載のインプリント用密着膜。

＜16＞基材上に＜1＞～＜12＞のいずれかに記載のインプリント用密着

膜の製造方法によりインプリント用密着膜を形成する工程、前記インプリント用密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用する工程、前記インプリント用硬化性組成物と前記インプリント用密着膜を、基材と微細パターンを有するモールドの間に挟んだ状態で光照射し、インプリント用硬化性組成物を硬化する工程、モールドを剥離する工程を含むパターン形成方法。

<17><16>に記載のパターン形成方法を含む半導体デバイスの製造方法。

<18><17>に記載の半導体デバイスの製造方法により製造された半導体デバイス。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、エッチング後のパターン形状が良好なパターンを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]インプリント用硬化性組成物を用いて、基材をエッチングする製造プロセスの一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0013] 本願明細書において、「(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を表し、「(メタ)アクリルは、アクリルおよびメタクリルを表し、「(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を表す。また、本願明細書において、「単量体」と「モノマー」とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が1000未満の化合物をいう。本願明細書において、「官能基」は、重合反応に関与する基をいう。また、本発明でいう「インプリント

」は、好ましくは、1 nm～10 mmのサイズのパターン転写をいい、より好ましくは、約10 nm～100 μmのサイズ（ナノインプリント）のパターン転写をいう。

[0014] 本願明細書中の基（原子団）の表記において、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ものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0015] [インプリント用密着膜の製造方法]

本発明のインプリント用密着膜の製造方法は、インプリント用密着組成物（以下、単に、「密着組成物」ということがある）を基材上に適用した後、インプリント用密着組成物にリンス処理を行うことを含むことを特徴とする。

[0016] リンス処理

本発明のリンス処理とは、密着組成物の余剰分を除去するために行う処理のことをいう。かかるリンス処理を行うことにより、密着組成物の余剰分を除去することができるため、得られる密着膜の膜厚をより均一にすることができる。そのため、このような密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用し、このインプリント用硬化性組成物を硬化させた場合、レジスト形状に悪影響を与えず、エッチング後のパターン形状が良好なパターンを得ることができる。

[0017] 本発明のリンス処理の方法としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート方法、スリットスキャン法などが挙げられ、密着膜の膜厚をより均一にする観点から、スピンコート法が好ましい。

[0018] 本発明のリンス処理では、密着組成物を溶解可能なリンス用組成物を用い、このリンス用組成物を密着組成物上に適用することが好ましい。

リンス用組成物としては、密着組成物を溶解可能な組成物であれば特に限定されないが、溶剤を含むことが好ましく、実質的に溶剤のみを含むことがより好ましい。ここで、実質的に溶剤のみを含むとは、リンス用組成物中の溶剤の量が90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは99質量%以上であることをいう。また、リンス用組成物中の溶剤の量の上限は、特に限定されないが、100質量%である。また、リンス用組成物には、後掲の界面活性剤を添加してもよい。

リンス処理で用いられる溶剤としては、例えば、常圧における沸点が50～180℃の溶剤を用いることが好ましく、常圧における沸点が80～160℃の溶剤を用いることがより好ましい。このような沸点の溶剤を用いることにより、リンス後の乾燥性が良好となり膜厚を均一にすることができる。溶剤の種類としては、エステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有するものが、密着組成物を除去しやすい観点から好ましい。

[0019] 具体的に、好ましい溶剤としては、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、MIBC（メチルイソブチルカルビノール）、酢酸ブチルから選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、特に好ましく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である。また、リンス処理で用いられる溶剤としては、後述する密着組成物に用いられる溶剤と同じものを用いることが好ましい。また、溶剤は、一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を併用するようにしてもよい。

リンス用組成物を密着組成物上に適用する方法としては、一般によく知られた塗布方法や滴下方法で密着組成物上にリンス用組成物を配置する方法が挙げられ、密着組成物上にリンス用組成物を滴下する方法が好ましい。

[0020] リンス処理において、密着組成物上に適用するリンス用組成物の量としては、特に限定されないが、例えば、適用した密着処理液量の10～100%

とすることが好ましい。このような構成とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0021] 本発明のリンス処理は、リンス処理の開始から終了までの間、上記スピコート等の処理を行うことが好ましい。ここで、リンス処理の開始とは、上述したリンス用組成物を密着組成物上に適用し、スピコート等の処理を開始したときのことをいう。また、リンス処理の終了とは、スピコート等の処理を終了させたときをいう。

[0022] 本発明のリンス処理は、スピコート法で行う場合、リンス処理の開始から終了までの時間を T としたとき、リンス開始直後の方が、リンス処理終了直前よりも基材を回転させる回転数（rpm）を小さくすることが好ましい。

例えば、リンス処理の開始から $0.005T \sim 0.3T$ 後、好ましくはリンス処理の開始から $0.02T \sim 0.2T$ 後までの間の方が、リンス処理の終了までの $0.6T \sim 0.95T$ の間、好ましくはリンス処理の終了までの $0.8T \sim 0.9T$ の間よりも基材を回転させる回転数（rpm）を小さくすることが好ましい。

[0023] リンス処理の開始から $0.005T \sim 0.3T$ 後までの間（第1のステップ）は、余剰の密着組成物をリンス用組成物中に溶解させるため、低回転（例えば $50 \sim 150$ rpm）で基板を回転させることが好ましい。また、 $0.1T \sim 0.9T$ の間（第2のステップ）に、余剰の密着組成物を含んだリンス用組成物をより効率的に除去するため、基材を高速回転（例えば $4000 \sim 6000$ rpm）させることが好ましい。さらに、リンス処理の終了までの $0.6 \sim 0.95T$ の間（第3のステップ）は、基材表面を乾燥させるため、上記第1のステップよりも基材を回転させる回転数（rpm）を大きくする（例えば $1000 \sim 2000$ rpm）ことが好ましい。

[0024] 例えば、本発明のリンス処理では、リンス処理の開始から $0.5 \sim 2$ 秒後までの間（上記第1のステップの間）は、 $50 \sim 150$ rpmで基材を回転させ、上記第1のステップの後から $3 \sim 8$ 秒後までの間（上記第2のステッ

プの間)は、4000～6000rpmで基材を回転させ、上記第2のステップの後から20～40秒後までの間(上記第3のステップの間)は、1000～2000rpmで基材を回転させることが好ましい。

[0025] 本発明のリンス処理を行う際の温度は、特に限定されず、例えば10～40℃で行うことができ、常温でも本発明の効果を十分に達成することができる。

[0026] また、本発明のリンス処理では、必要に応じて、リンス用組成物を変更して2回目以降のリンス処理を同様の方法で行ってもよい。また、例えば、塗布後の乾燥性が良好なフッ素系溶剤でリンス処理の仕上げを行なうようにしてもよい。このようなフッ素系溶剤としては、例えば、常圧における沸点が40～70℃の溶剤を用いることが好ましい。例えば、ハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、パーフルオロカーボン(PFC)、などを用いることができ、特に、HFCまたはHFEを用いることが好ましい。具体的には、三井デュポン・フロロケミカル株式会社のバートレルXFE-UP、バートレルスープリオン、住友スリーエム株式会社のHFE-7100DLなどが好ましい。

[0027] 本発明のリンス処理は、密着組成物を基材上に適用後1時間以内に行うことが好ましく、40分以内に行うことがより好ましく、30分以内に行うことがさらに好ましく、10分以内に行うことが特に好ましい。このように、密着組成物を基材上に適用後1時間以内にリンス処理を行うことにより、例えば密着組成物中の溶剤が揮発してしまう前に密着組成物の余剰分を除去することができるため、得られる密着膜の膜厚をより均一にすることができる。

[0028] 密着組成物

本発明で用いる密着組成物は、重合性化合物(A)と溶剤(B)とを含むことが好ましい。

[0029] 重合性化合物(A)

本発明で用いる重合性化合物（A）としては、例えば、エチレン性不飽和基（P）と親水性基（Q）を有する（メタ）アクリル樹脂が好ましい。

エチレン性不飽和基（P）としては、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基、マレイミド基、アリル基、ビニル基が挙げられる。

親水性基（Q）としては、アルコール性水酸基、カルボキシル基、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）、アミノ基、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、シクロカーボネート基などが挙げられる。親水性基がウレタン基である場合、ウレタン基に隣接する基が酸素原子、例えば、 $-O-C(=O)-NH-$ として樹脂中に存在することが好ましい。

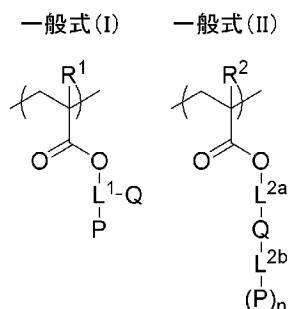
[0030] アクリル樹脂は、エチレン性不飽和基（P）を含む繰り返し単位を20～100モル%の割合で含むことが好ましい。アクリル樹脂は、親水性基（Q）を含む繰り返し単位を20～100モル%の割合で含むことが好ましい。

エチレン性不飽和基（P）と親水性基（Q）は、同一の繰り返し単位に含まれていてもよいし、別々の繰り返し単位に含まれていてもよい。

さらに、アクリル樹脂は、エチレン性不飽和基（P）および親水性基（Q）の両方を含まない、他の繰り返し単位を含んでいてもよい。アクリル樹脂中における他の繰り返し単位の割合は、50モル%以下であることが好ましい。

[0031] アクリル樹脂は、下記一般式（I）で表される繰り返し単位および／または一般式（II）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0032] [化1]



(一般式 (I) および (I I) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子、メチル基、または、ヒドロキシメチル基を表し、 L^1 は、3 価の連結基を表し、 L^{2a} は、単結合または 2 価の連結基を表し、 L^{2b} は、単結合、2 価の連結基、または 3 価の連結基を表し、 P は、エチレン性不飽和基を表し、 Q は親水性基を表し、 n は 1 または 2 である。)

[0033] R^1 および R^2 は、各々独立に、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基を表し、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0034] L^1 は、3 価の連結基を表し、脂肪族基、脂環族基、芳香族基、またはこれらを組み合わせた 3 価の基であり、エステル結合、エーテル結合、スルフィド結合、および窒素原子を含んでいても良い。3 価の連結基の炭素数は 1 ~ 9 が好ましい。

[0035] L^{2a} は、単結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、またはこれらを組み合わせた 2 価の基であり、エステル結合、エーテル結合、およびスルフィド結合を含んでいてもよい。2 価の連結基の炭素数は 1 ~ 8 が好ましい。

[0036] L^{2b} は、単結合、2 価の連結基、または 3 価の連結基を表す。 L^{2b} が表す 2 価の連結基としては、 L^{2a} が表す 2 価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。 L^{2b} が表す 3 価の連結基としては、 L^1 が表す 3 価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0037] P は、エチレン性不飽和基を表し、上記例示したエチレン性不飽和基と同義であり、好ましいエチレン性不飽和基も同様である。

Q は、親水性基を表し、上記例示した親水性基と同義であり、好ましい親水性基も同様である。

[0038] n は 1 または 2 であり、1 が好ましい。

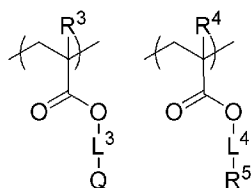
[0039] 尚、 L^1 、 L^{2a} および L^{2b} は、エチレン性不飽和基、親水性基を含まない。

[0040] アクリル樹脂は、さらに、下記一般式 (I I I) および / または一般式 (I V) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0041]

[化2]

一般式(III) 一般式(IV)



(一般式(III)および(IV)において、R³およびR⁴は、それぞれ、水素原子、メチル基、または、ヒドロキシメチル基を表し、L³およびL⁴は、それぞれ、単結合または2価の連結基を表し、Qは親水性基を表し、R⁵は、炭素数1～12の脂肪族基、炭素数3～12の脂環族基、または炭素数6～12の芳香族基を表す。)

[0042] R³およびR⁴は、それぞれ、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基を表し、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0043] L³およびL⁴は、それぞれ、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、式(1)中のL^{2a}が表す2価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0044] Qは親水性基を表し、上記例示した親水性基と同義であり、好ましい親水性基も同様である。

[0045] R⁵は、炭素数1～12の脂肪族基、脂環族基、芳香族基を表す。

炭素数1～12の脂肪族基としては、例えば、炭素数1～12のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3,3,5-トリメチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基などが挙げられる。

炭素数3～12の脂環族基としては、炭素数3～12のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基)などが挙げられる。

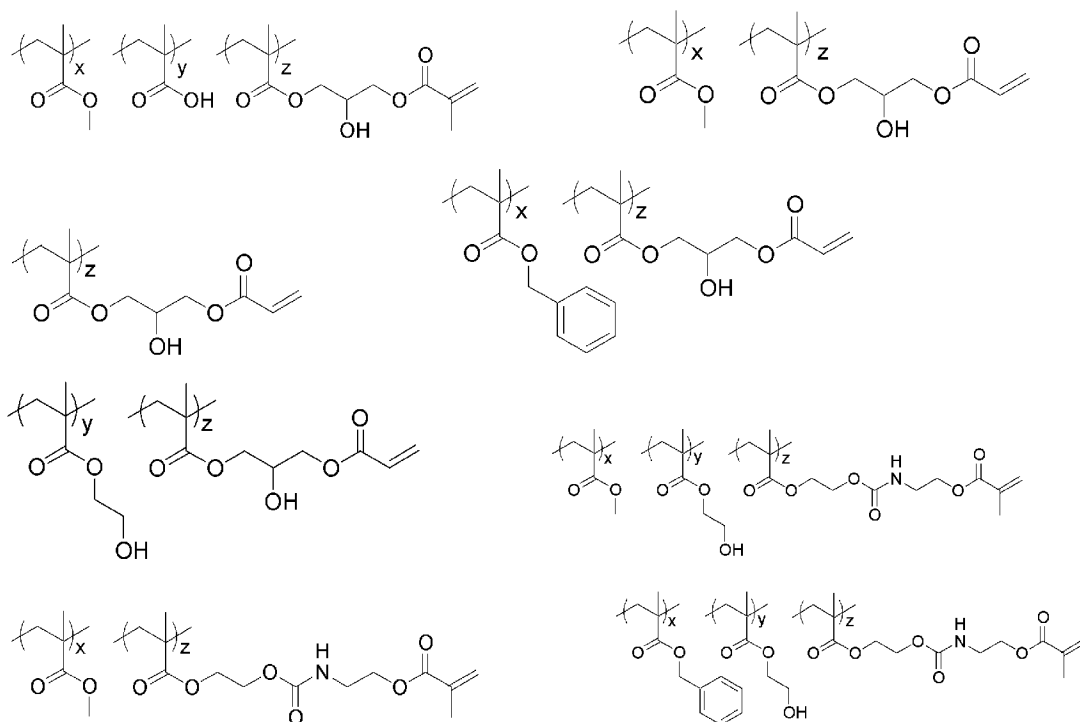
炭素数6～12の芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、

ビフェニル基などが挙げられる。中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

脂肪族基、脂環族基および芳香族基は、置換基を有していてもよい。

[0046] 以下、本発明で用いられるアクリル樹脂の具体例を以下に示す。なお、下記具体例中、 x は 0～50 mol % を表し、 y は、0～50 mol % を表し、 z は 20～100 mol % を表す。

[0047] [化3]



[0048] また、本発明で用いる重合性化合物（A）としては、主鎖が芳香環を含むものを用いることもできる。かかる重合性化合物（A）としては、主鎖が芳香環とアルキレン基からなり、主鎖がベンゼン環とメチレン基が交互に結合した構造であるものを例示できる。

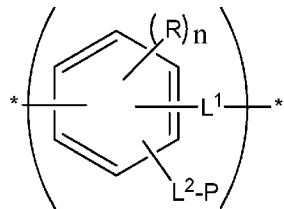
また、本発明で用いる重合性化合物（A）は、側鎖に反応性基を有することが好ましく、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有することがより好ましく、側鎖にアクリロイル基を有することがより好ましい。

[0049] さらに、本発明で用いる重合性化合物（A）は、下記一般式（A）で表される構成単位を主成分とするポリマーを用いることができ、下記一般式（A

) で表される構成単位が90モル%以上を占めるポリマーであることがより好ましい。

一般式 (A)

[化4]



(一般式 (A) において、Rはアルキル基であり、L¹およびL²は、それぞれ、2価の連結基であり、Pは重合性基である。nは0～3の整数である。)

Rは炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

L¹は、アルキレン基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキレン基であることがより好ましく、-CH₂-であることがより好ましい。

L²は、-CH₂-、-O-、-CHR (Rは置換基)-、およびこれらの2以上の組み合わせからなる2価の連結基であることが好ましい。RはOH基が好ましい。

Pは、(メタ)アクリロイル基が好ましく、アクリロイル基がより好ましい。

nは0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。

[0050] 本発明で用いる重合性化合物 (A) の具体例としては、エポキシ (メタ) アクリレートポリマーが挙げられる。

[0051] その他、重合性化合物 (A) としては、例えば、特表2009-503139号公報の段落番号0040～0056に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0052] 上述した重合性化合物 (A) の中でも、基材との吸着性が高い官能基を有するものが好ましい。基材との吸着性が高い官能基としては、水酸基、カル

ボキシル基、アミノ基、シランカップリング基などが好ましく、水酸基またはカルボキシル基が特に好ましい。

また、本発明で用いる重合性化合物（A）は、環状構造、例えば芳香環構造を含んでいてもよいが、環状構造を実質的に含まないことが好ましい。環状構造を実質的に含まないとは、重合性化合物（A）中における環状構造の割合が重合性化合物（A）の全成分の1質量%以下であることをいう。重合性化合物（A）が環状構造を実質的に含まないことにより、分子同士の相互作用が強くなりすぎず、リンス処理の効果を十分に発現させることができる。

[0053] 重合性化合物（A）の分子量は、通常1000以上であり、低分子化合物でもポリマーでもよいが、ポリマーが好ましい。より好ましくは、重合性化合物（A）の分子量は、3000以上であり、さらに好ましくは7500以上である。重合性化合物（A）の分子量の上限は、好ましくは20000以下であり、より好ましくは100000以下であり、さらに好ましくは50000以下である。このような分子量とすることにより、重合性化合物（A）の揮発を抑制することができる。

[0054] 本発明で用いる密着組成物における重合性化合物（A）の含有量は、溶剤を除く密着組成物の全成分中30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。

[0055] 溶剤（B）

本発明の密着組成物は、溶剤を含有していることが好ましい。溶剤の種類としては、上述した重合性化合物（A）を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができるが、好ましくはエステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有する溶剤である。具体的に、好ましい溶剤としては、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、乳酸エチルから選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、特に好ましく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で

ある。

好ましい溶剤としては、常圧における沸点が80～200℃の溶剤であり、より好ましくは常圧における沸点が50～180℃の溶剤である。

密着組成物中における溶剤の含有量は、溶剤を除く成分の粘度、塗布性、目的とする膜厚によって最適に調整されるが、塗布性改善の観点から、全組成物中70質量%以上の範囲で添加することができ、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上である。また、密着組成物中における溶剤の含有量の上限は、特に限定されないが、100質量%以下である。

[0056] 他の成分

本発明で用いる密着組成物は、他の成分として、架橋剤、触媒、界面活性剤、熱重合開始剤、重合禁止剤の少なくとも1種を含有していても良い。

これらの他の成分の配合量としては、溶剤を除く全成分に対し、50質量%以下が好ましい。特に、本発明で用いる密着組成物は、実質的に重合性化合物(A)と溶剤のみからなることが好ましい。ここで、実質的に重合性化合物(A)と溶剤のみとは、本発明の効果に影響を与えるレベルで、重合性化合物(A)と溶剤以外の他の成分が含まれていないことをいい、例えば、他の成分が全成分の2質量%以下であることをいい、他の成分が全成分の1質量%以下であることがより好ましく、全成分の0質量%であることがさらに好ましい。

[0057] 密着組成物の調整方法

本発明の密着組成物は、上述の各成分を混合して調整することができる。また、前記各成分を混合した後、例えば、孔径0.003 μm ～5.0 μm のフィルターで濾過することが好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過してもよい。濾過に使用するフィルターの材質は、特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂などを使用することができる。

[0058] 基材

本発明の密着組成物を塗布するための基材（基板や支持体）は、種々の用途によって選択可能であり、特に制約されるものではない。例えば、基材としては、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、金属基材（例えば、Ni、Cu、Cr、Fe）、紙、SOG（Spin On Glass）、ポリマー基材（例えば、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム）、TFTアレイ基材、PDPの電極板、ガラスや透明プラスチック基材、導電性基材、絶縁性基材（例えば、ITOや金属）、半導体作製基材（例えば、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコン）等が挙げられる。本発明の基材のように、エッチング用途に用いる場合、半導体作成基材が好ましい。

基材の形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、板状やロール状でもよいし、丸型形状や角型形状であってもよい。また、基材としては、後述するようにモールドとの組み合わせ等に応じて、光透過性または非光透過性を有するものを選択することができる。

[0059] ここで、角型形状の基材、例えば四角形状の基板や四角形状のメサを含む基板は、低表面エネルギー（例えば、表面エネルギーが 60 mJ/m^2 未満）であるため、塗布性が悪く、基板の四隅において密着組成物が余剰に存在しやすく、密着膜の膜厚分布が大きくなってしまい、レジスト形状を損なうおそれがあった。そのため、角型形状の基材においては、密着膜の厚さが 1.3 nm 未満となるように薄膜塗布することが難しかった。また、インプリント時に基材とモールドとを接触させる際に、四角形状の基板の四隅における密着膜の膜厚が厚くなると、基板の四隅において、コンタクト不良が起きるおそれがあった。

[0060] 本発明の密着膜の製造方法では、上述したリンス処理を行うことにより、表面エネルギーが 60 mJ/m^2 未満の基材、例えば角型形状の基板を用いた場合にも、基板の四隅において密着組成物が余剰に存在することを抑制して、密着膜の膜厚分布が大きくなるようにすることができる。そのため、

本発明の密着膜の製造方法では、レジスト形状に悪影響を与えず、密着膜の厚さが1.3 nm未満となるように薄膜塗布することができる。

[0061] 密着組成物の適用方法

密着組成物を基材上に適用する方法としては、基材上に密着組成物を塗布する方法が好ましい。例えば、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート方法、スリットスキャン法、あるいはインクジェット法などにより基材上に密着組成物を塗膜あるいは液滴を配置することができる。これらの方法の中では、密着膜の膜厚を均一にする観点から、スピンコート法が好ましい。

密着組成物を基材上に適用する量としては、特に限定されないが、例えば、得られる密着膜の膜厚が1.3 nm未満となる量が好ましい。また、密着組成物を基材上に適用する量の下限は、特に限定されないが、例えば、得られる密着膜の膜厚が0.1 nm以上となる量が好ましい。

密着組成物を基材上に適用する回数は、1回でも2回以上であってもよい。

[0062] バイク処理

本発明の密着膜の製造方法においては、リンス処理後にバイク処理（乾燥処理）を行うことが好ましい。バイク処理は、リンス処理後の密着組成物中に存在する溶剤を乾燥させるために行う処理である。バイク処理の好ましい温度は、70～130℃である。また、バイク処理においては、さらに活性エネルギー（好ましくは熱および／または光）によってリンス処理後の密着組成物を硬化させることが好ましく、特に、150～300℃の温度で30～90秒間、加熱硬化を行うことが好ましい。また、密着組成物中に存在する溶剤を乾燥する工程と密着組成物を硬化する工程を同時に行うようにしてもよい。

[0063] [密着膜]

本発明の密着膜の製造方法で得られる密着膜の膜厚は、使用する用途によ

って異なるが、1.3 nm未満であることが好ましく、0.7 nm以下であることがより好ましく、0.6 nm以下であることがさらに好ましく、0.5 nm以下であることが特に好ましい。密着膜の膜厚の下限は、特に限定されないが、例えば、0.1 nm以上であることが好ましい。

本発明の密着膜の表面粗さ R_a は、0.6 nm以下であることが好ましく、0.5 nm以下であることがより好ましい。密着膜の表面粗さがこのような範囲であることにより、密着膜の膜厚がより均一になるため、上述したように、レジスト形状に悪影響を与えず、エッチング後のパターン形状が良好なパターンを得ることができる。例えば、上述した本発明のリンス処理を行うことによって、本発明の密着膜の表面粗さ R_a を0.6 nm以下とすることができる。密着膜の表面粗さ R_a は、例えば、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて測定することができる。

[0064] プロセス

図1は、インプリント用硬化性組成物を用いて、基材をエッチングする製造プロセスの一例を示す概略図である。図1においては、基材1の表面に、密着組成物2を適用し（2）、密着組成物2の表面にインプリント用硬化性組成物3を適用し（3）、インプリント用硬化性組成物3の表面にモールド4を適用する（4）。そして、インプリント用硬化性組成物3に光を照射した後、モールド4をインプリント用硬化性組成物3の表面から剥離する（5）。そして、インプリント用硬化性組成物3によって形成されたパターンに沿ってエッチングを行い（6）、インプリント用硬化性組成物3および密着組成物2を剥離し、要求されるパターンを有する基材を形成する（7）。ここで、基材1とインプリント用硬化性組成物3の密着性が悪いと正確なモールド4のパターンが反映されないため、基材1とインプリント用硬化性組成物3の密着性は重要である。

[0065] [パターン形成方法]

以下において、本発明のインプリント用硬化性組成物を用いたパターン形成方法（パターン転写方法）について具体的に述べる。

本発明のパターン形成方法は、基材上に上述した密着膜の製造方法により密着膜を形成する工程、密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用する工程、インプリント用硬化性組成物と密着膜を、基材と微細パターンを有するモールドの間に挟んだ状態で光照射し、インプリント用硬化性組成物を硬化する工程、モールドを剥離する工程を含む。基材上に密着膜を形成する工程については、上述したため、詳細な説明を省略する。

[0066] 密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用する工程においては、密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用してパターン形成層を形成する。

以下、まず、インプリント用硬化性組成物について説明する。

[0067] インプリント用硬化性組成物

本発明のインプリント用硬化性組成物は、通常、重合性化合物（C）および重合開始剤（D）を含有する。

[0068] 重合性化合物（C）

本発明に用いるインプリント用硬化性組成物に用いられる重合性化合物（C）は、本発明の趣旨を逸脱しない限り特に限定されるものではないが、例えば、エチレン性不飽和結合含有基を1～6個有する重合性不飽和単量体；エポキシ化合物、オキセタン化合物；ビニルエーテル化合物；スチレン誘導体；プロペニルエーテルまたはブテニルエーテル等を挙げることができる。インプリント用硬化性組成物（C）は、密着組成物が有する重合性基と重合可能な重合性基を有していることが好ましい。

[0069] 前記エチレン性不飽和結合含有基を1～6個有する重合性不飽和単量体（1～6官能の重合性不飽和単量体）について説明する

まず、エチレン性不飽和結合含有基を1つ有する重合性不飽和単量体としては、例えば、特開2012-175017号公報段落0026等に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0070] 前記エチレン性不飽和結合を含有する単官能の重合性化合物の中でも、本発明では、単官能（メタ）アクリレート化合物を用いることが、光硬化性の

観点から好ましい。単官能（メタ）アクリレート化合物としては、前記エチレン性不飽和結合を含有する単官能の重合性化合物で例示した中における、単官能（メタ）アクリレート化合物類を例示することができる。

本発明では、重合性化合物として、エチレン性不飽和結合含有基を2つ以上有する多官能重合性不飽和単量体を用いることも好ましい。

[0071] 本発明で好ましく用いることのできるエチレン性不飽和結合含有基を2つ有する2官能重合性不飽和単量体の例としては、例えば、特開2012-175017号公報段落0029等に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0072] これらの中で特に、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、*o*-, *m*-, *p*-ベンゼンジ（メタ）アクリレート、*o*-, *m*-, *p*-キシリレンジ（メタ）アクリレート、等の2官能（メタ）アクリレートが本発明に好適に用いられる。

[0073] エチレン性不飽和結合含有基を3つ以上有する多官能重合性不飽和単量体の例としては、例えば、特開2012-175017号公報段落0031等に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0074] これらの中で特に、EO変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、PO変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の3官能以上の官能（メタ）アクリレートが本発明に好適に用いられる。

[0075] 前記エチレン性不飽和結合を2つ以上有する多官能の重合性不飽和単量体

の中でも、本発明では多官能（メタ）アクリレートを用いることが、光硬化性の観点から好ましい。なお、ここでいう多官能（メタ）アクリレートとは、前記2官能（メタ）アクリレートおよび前記3官能以上の官能（メタ）アクリレートを総称するもののことである。多官能（メタ）アクリレートの具体例としては、前記エチレン性不飽和結合を2つ有する多官能重合性不飽和単量体で例示した中、および、前記エチレン性不飽和結合を3つ以上有する多官能重合性不飽和単量体で例示した中における、各種多官能（メタ）アクリレートを例示することができる。

[0076] 前記オキシラン環を有する化合物（エポキシ化合物）としては、例えば、特開2012-175017号公報段落0034等に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。これらの化合物は、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

[0077] 本発明に好ましく使用することのできる前記オキシラン環を有する化合物（エポキシ化合物）としては、例えば、特開2009-73078号公報の段落番号0053に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0078] これらの中で特に、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

グリシジル基含有化合物として好適に使用できる市販品としては、例えば、特開2009-73078号公報の段落番号0055に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。これらは、1種単独で、また

は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0079] また、これらのオキシラン環を有する化合物は、その製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213～、平成4年、Ed.by Alfred Hasfner, The chemistry of heterocyclic compounds—Small Ring Heterocycles part3 Oxiranes, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平11-100378号公報、特許第2906245号公報、特許第2926262号公報などの文献を参考にして合成できる。

[0080] 本発明で用いることができる重合性化合物(C)として、ビニルエーテル化合物も好ましく用いることができる。ビニルエーテル化合物は、公知のものを適宜選択することができ、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0039に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0081] これらのビニルエーテル化合物は、例えば、Stephen.C.Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、または多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0082] また、本発明で用いることができる重合性化合物(C)としては、スチレン誘導体も採用できる。スチレン誘導体としては、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0041に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

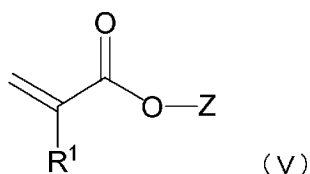
[0083] 本発明で用いられる重合性化合物(C)として脂環炭化水素構造または芳香族基を有する重合性化合物が好ましい。脂環炭化水素構造または芳香族基を有する重合性化合物を用いることで、基材加工用エッチングレジストとし

て用いた際にラインエッジラフネスが良好となる。特に、多官能重合性単量体が脂環炭化水素構造または芳香族基を有すると効果が顕著である。

[0084] 脂環炭化水素構造を有する重合性化合物（C）としては、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0095に記載の化合物が挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。また、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレートなどの脂環炭化水素構造を有する多官能（メタ）アクリレートも好ましい。

[0085] 本発明で用いられる芳香族基を有する重合性単量体として、下記一般式（V）で表される単官能（メタ）アクリレート化合物または下記一般式（V1）で表される多官能（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

[化5]



（一般式（V）において、Zは芳香族基を含有する基を表し、R¹は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。）

[0086] 一般式（V）で表される単官能（メタ）アクリレート化合物は、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0061～0062の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

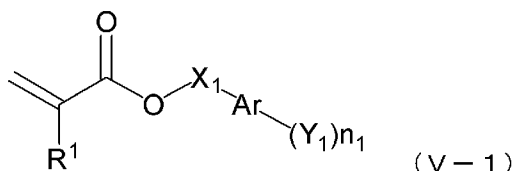
[0087] 一般式（V）で表される重合性単量体のインプリント用硬化性組成物中における添加量は、10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましく、30～80質量%であることが特に好ましい。

一般式（V）で表される化合物のうち芳香環上に置換基を有さない化合物の具体例としては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、1-または2-ナフチル（メタ）アクリレート、1-または2-ナフチルメチル（メタ）アクリ

レート、1-または2-ナフチルエチル（メタ）アクリレート、1-または2-ナフトキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0088] 一般式（V）で表される化合物としては、下記一般式（V-1）で表される芳香環上に置換基を有する化合物も好ましい。

[化6]



（一般式（V-1）において、R¹は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表し、X¹は単結合または炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。Y¹は分子量15以上の置換基を表し、n₁は1～3の整数を表す。Arは、芳香族連結基を表し、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。）

[0089] R¹は、上記一般式のR¹と同義であり、好ましい範囲も同義である。

X¹は、上記Z¹と同義であり、好ましい範囲も同義である。

Y¹は、分子量15以上の置換基であり、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基などが挙げられる。これら置換基は更なる置換基を有していても良い。

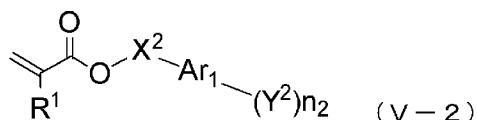
n₁が2のときは、X¹は単結合または炭素数1の炭化水素基であることが好ましい。

特に、好ましい様態としてはn₁が1で、X¹は炭素数1～3のアルキレン基である。

[0090] 一般式（V-1）で表される化合物は、さらに好ましくは、下記一般式（V-2）および一般式（V-3）のいずれかで表される化合物である。

一般式（V-2）で表される化合物

[化7]



一般式（V-2）において、R¹は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。X²は単結合、または、炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。Ar₁は、芳香族連結基を表し、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。Y²は分子量15以上の芳香族基を有さない置換基を表し、n₂は1～3の整数を表す。

[0091] R¹は、上記一般式のR¹と同義であり、好ましい範囲も同義である。

X²は、炭化水素基である場合、炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましく、置換または無置換の炭素数1～3のアルキレン基であることが好ましく、無置換の炭素数1～3のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基、エチレン基であることがさらに好ましい。このような炭化水素基を採用することにより、より低粘度で低揮発性を有するインプリント用硬化性組成物とすることが可能になる。

Y²は分子量15以上の芳香族基を有さない置換基を表し、Y²の分子量の上限は150以下であることが好ましい。Y²としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、フロロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基が好ましい例として挙げられる。

n₂は、1～2の整数であることが好ましい。n₂が1の場合、置換基Yはパラ位にあるのが好ましい。また、粘度の観点から、n₂が2のときは、X²は単結合もしくは炭素数1の炭化水素基が好ましい。

低粘度と低揮発性の両立という観点から、一般式（V-2）で表される（メタ）アクリレート化合物の分子量は175～250であることが好ましく、185～245であることがより好ましい。

また、一般式（V-2）で表される（メタ）アクリレート化合物の25℃

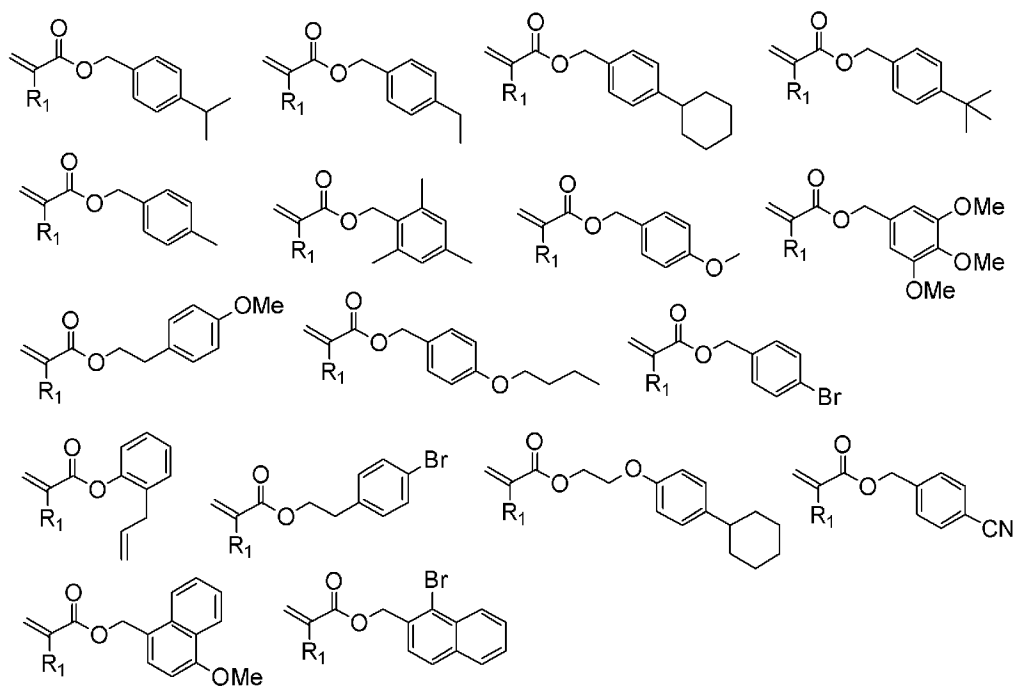
における粘度が50 mPa・s以下であることが好ましく、20 mPa・s以下であることがより好ましい。

一般式(V-2)で表される化合物は、反応希釈剤としても好ましく用いることができる。

[0092] 一般式(V-2)で表される化合物のインプリント用硬化性組成物における添加量は、組成物の粘度や硬化後のパターン精度の観点から10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。一方、硬化後のタッキネスや力学強度の観点からは、添加量は95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることが特に好ましい。

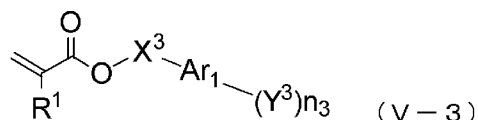
[0093] 以下に、一般式(V-2)で表される化合物を例示するが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。R¹は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。

[化8]



[0094] 一般式(V-3)で表される化合物

[化9]



(一般式 (V-3) において、 R^1 は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表し、 X^3 は単結合、または、炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。 Ar_1 は、芳香族連結基を表し、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。 Y^3 は芳香族基を有する置換基を表し、 n_3 は1～3の整数を表す。)

[0095] R^1 は、上記一般式の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

Y^3 は、芳香族基を有する置換基を表し、芳香族基を有する置換基としては芳香族基が単結合、あるいは連結基を介して芳香環に結合している様態が好ましい。連結基としては、アルキレン基、ヘテロ原子を有する連結基（好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、）あるいはこれらの組み合わせが好ましい例として挙げられ、アルキレン基または $-\text{O}-$ ならびにこれらの組み合わせからなる基がより好ましい。芳香族基を有する置換基としてはフェニル基を有する置換基であることが好ましい。フェニル基が単結合または上記連結基を介して結合している様態が好ましく、フェニル基、ベンジル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルチオ基が特に好ましい。 Y^3 の分子量は好ましくは、230～350である。

n_3 は、好ましくは、1または2であり、より好ましくは1である。

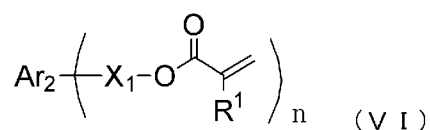
[0096] 一般式 (V-3) で表される化合物の、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物中における添加量は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが特に好ましい。一方、硬化後のタッキネスや力学強度の観点からは、添加量は90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

[0097] 一般式 (V-3) で表される単官能（メタ）アクリレート化合物は、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0074に記載のものが

挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0098] 一般式 (V I) で表される多官能 (メタ) アクリレート化合物

[化10]

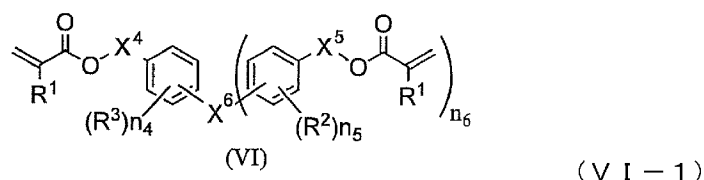


(一般式 (V I) において、 Ar_2 は芳香族基を有する n 価の連結基を表し、好ましくはフェニレン基を有する連結基である。 X_1 、 R^1 は前述と同義である。 n は 1～3 を表し、好ましくは 1 である。)

一般式 (V I) で表される化合物は、下記一般式 (V I - 1) または下記一般式 (V I - 2) で表される化合物であることが好ましい。

[0099] 一般式 (V I - 1) で表される化合物

[化11]



(一般式 (V I - 1) において、 X^6 は $(n_6 + 1)$ 価の連結基であり、 R^1 は、それぞれ、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子である。 R^2 および R^3 は、それぞれ、置換基であり、 n_4 および n_5 は、それぞれ、0～4 の整数である。 n_6 は 1 または 2 であり、 X^4 および X^5 は、それぞれ、炭化水素基であり、該炭化水素基は、その鎖中にヘテロ原子を含む連結基を含んでいてもよい。)

[0100] X^6 は、単結合または $(n_6 + 1)$ 価の連結基を表し、好ましくは、アルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、およびこれらのうちの複数が組み合わさった連結基である。アルキレン基は、炭素数 1～8 のアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数 1～3 のアルキレン基である。また、無置換のアルキレン基が好ましい。

n_6 は、好ましくは 1 である。 n_6 が 2 のとき、複数存在する、 R^1 、 X^5 、

R^2 は、それぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。

X^4 および X^5 は、それぞれ、連結基を含まないアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数1～5のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基であり、最も好ましくはメチレン基である。

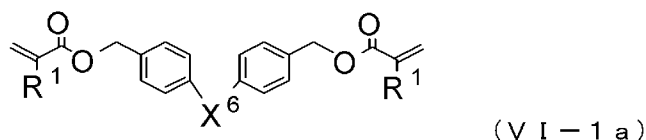
R^1 は、上記一般式の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

R^2 および R^3 は、それぞれ、置換基を表し、好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基である。アルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、フッ素原子が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～8のアルコキシ基が好ましい。アシル基としては、炭素数1～8のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数1～8のアシルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニル基としては、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基が好ましい。

n_4 および n_5 は、それぞれ、0～4の整数であり、 n_4 または n_5 が2以上のとき、複数存在する R^2 および R^3 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

[0101] 一般式(VI-1)で表される化合物は、下記一般式(VI-1a)で表される化合物が好ましい。

[化12]



(一般式(VI-1a)において、 X^6 は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ および、これらのうちの複数組み合わせられた連結基であり、 R^1 は、それぞれ、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子である。)

[0102] R^1 は、上記一般式の R^1 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

X^6 がアルキレン基である場合、炭素数1～8のアルキレン基が好ましく、

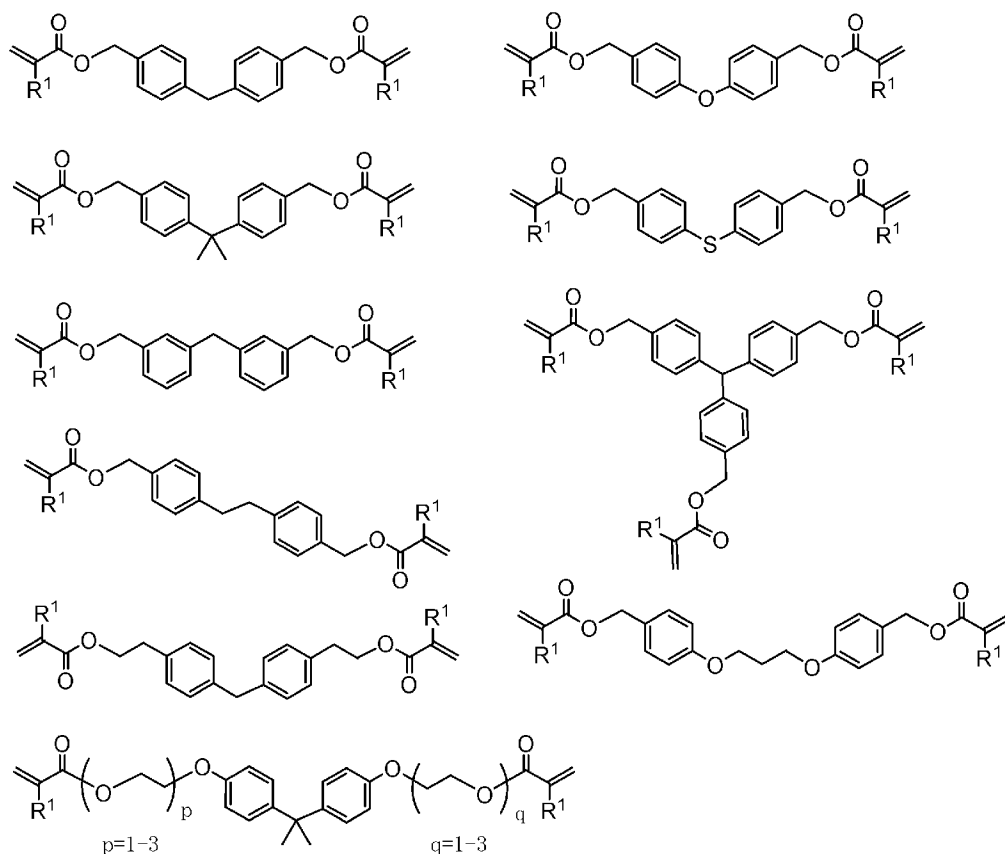
より好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基である。また、無置換のアルキレン基が好ましい。

X^6 としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ が好ましい。

[0103] 本発明に用いられるインプリント用硬化性組成物中における一般式 (V I - 1) で表される化合物の含有量は、特に制限はないが、光硬化性組成物粘度の観点から、全重合性単量体中、1 ～ 100 質量%が好ましく、5 ～ 70 質量%がさらに好ましく、10 ～ 50 質量%が特に好ましい。

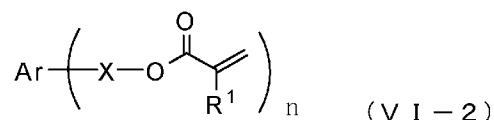
[0104] 以下に、一般式 (V - 1) で表される化合物を例示するが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。下記式中における R^1 はそれぞれ、一般式 (V I - 1) における R^1 と同義であり、好ましい範囲も同義であり、特に好ましくは水素原子である。

[化13]



[0105] 一般式 (V I - 2) で表される重合性単量体

[化14]



(一般式(V I - 2)において、A rは置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Xは単結合または有機連結基を表し、R¹は水素原子またはメチル基を表し、nは2または3を表す。)

[0106] 一般式(V I - 2)で表される重合性単量体は、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0083～0092に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0107] 以下に、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物で用いられる芳香族基を有する重合性化合物のさらに好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前記芳香族基を有する重合性化合物としては、無置換または芳香環上に置換基を有しているベンジル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有しているフェネチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有しているフェノキシエチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有している1-または2-ナフチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有している1-または2-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、無置換または芳香環上に置換基を有している1-または2-ナフチルエチル(メタ)アクリレート、1-または2-ナフトキシエチル(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、m-キシリレンジ(メタ)アクリレート、ナフタレンジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレートが好ましく、無置換または芳香環上に置換基を有しているベンジルアクリレート、1または2-ナフチルメチルアクリレート、m-キシリレンジアクリレート、がより好ましい。

[0108] また、モールドとの剥離性を向上させる目的で、フッ素原子とシリコン原

子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物を含有することが好ましい。

本発明におけるフッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物は、フッ素原子、シリコン原子、または、フッ素原子とシリコン原子の両方を有する基を少なくとも1つと、重合性官能基を少なくとも1つ有する化合物である。重合性官能基としてはメタアクリロイル基、エポキシ基、ビニルエーテル基が好ましい。

[0109] 前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物は、低分子化合物でもポリマーでもよい。

前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物がポリマーである場合、前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する繰り返し単位と、共重合成分として側鎖に重合性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する繰り返し単位が、その側鎖、特に、末端に重合性基を有していてもよい。この場合、前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する繰り返し単位の骨格については、本発明の趣旨に反しない限りにおいて特に制限はないが、例えばエチレン性不飽和結合含基由来の骨格を有していることが好ましく、(メタ)アクリレート骨格を有している態様がより好ましい。また、シリコン原子を有する繰り返し単位は、シロキサン構造(例えばジメチルシロキサン構造)などのように、シリコン原子自体が繰り返し単位を形成していてもよい。重量平均分子量は2000~100000が好ましく3000~70000であることがより好ましく、5000~40000であることが特に好ましい。

[0110] 本発明のインプリント用硬化性組成物中におけるフッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物の含有量は、特に制限はないが、硬化性向上の観点や、組成物の低粘度化の観点から、全重合性化合物中、0.1~20質量%が好ましく、0.2~15質量%がより好ましく、0.5~10質量%がさらに好ましく、0.5~5質量%が特に好ましい。

[0111] フッ素原子を有する重合性化合物

フッ素原子を有する重合性化合物が有するフッ素原子を有する基としては、フロロアルキル基およびフロ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。

前記フロロアルキル基としては、炭素数が2～20のフロロアルキル基が好ましく、4～8のフロロアルキル基より好ましい。好ましいフロロアルキル基としては、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘキサフロロイソプロピル基、ノナフロロブチル基、トリデカフロロヘキシル基、ヘプタデカフロロオクチル基が挙げられる。

本発明では、フッ素原子を有する重合性化合物が、トリフロロメチル基構造を有するフッ素原子を有する重合性化合物であることが好ましい。トリフロロメチル基構造を有することで、少ない添加量（例えば、10質量%以下）でも本発明の効果が発現するため、他の成分との相溶性が向上し、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが向上する上、繰り返しパターン形成性が向上する。

前記フロロアルキルエーテル基としては、前記フロロアルキル基の場合と同様に、トリフロロメチル基を有しているものが好ましく、パーフロロエチレンオキシ基、パーフロロプロピレンオキシ基を含有するものが好ましい。
—(CF(CF₃)CF₂O)—などのトリフロロメチル基を有するフロロアルキルエーテルユニットおよび／またはフロロアルキルエーテル基の末端にトリフロロメチル基を有するものが好ましい。

前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物が有する全フッ素原子の数は、1分子当たり、6～60個が好ましく、より好ましくは9～40個、さらに好ましくは12～40個、特に好ましくは12～20個である。

前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物は、下記に定義するフッ素含有率が20～60%のフッ素原子を有する。
フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物が重合性化合物である場合、フッ素含有率が20～60%であることが好ましく

、さらに好ましくは35～60%である。フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物が重合性基を有するポリマーの場合、フッ素含有率がより好ましくは20～50%であり、さらに好ましくは20～40%である。フッ素含有率を適性範囲とすることで他成分との相溶性に優れ、モールド汚れを低減でき且つ、ドライエッチング後のラインエッジラフネスが向上する上、繰り返しパターン形成性が向上する。本明細書中において、前記フッ素含有率は下記式で表される。

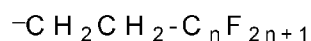
[0112] [化15]

$$\text{フッ素含有率} = \frac{(\text{重合性化合物中のフッ素原子の数}) \times (\text{フッ素原子の原子量})}{\text{重合性化合物の分子量}} \times 100$$

[0113] 前記フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物のフッ素原子を有する基の好ましい一例として、下記一般式(VII)で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。このような部分構造を有する化合物を採用することにより、繰り返しパターン転写を行ってもパターン形成性に優れ、かつ、組成物の経時安定性が良好となる。

[0114] 一般式(VII)

[化16]

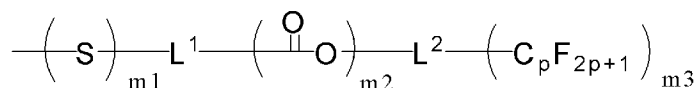


(一般式(VII)において、nは1～8の整数を表し、好ましくは4～6の整数である。)

[0115] 前記(A2)フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方を有する重合性化合物の好ましい他の一例として、下記一般式(VIII)で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。もちろん、一般式(VII)で表される部分構造と、一般式(VIII)で表される部分構造の両方を有していてもよい。

[0116] 一般式(VIII)

[化17]



(一般式 (V I I I) において、 L^1 は単結合または炭素数1～8のアルキレン基を表し、 L^2 は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 $m1$ および $m2$ はそれぞれ、0または1を表し、 $m1$ および $m2$ の少なくとも一方は1である。 $m3$ は1～3の整数を表し、 p は1～8の整数を表し、 $m3$ が2以上のとき、それぞれの、 $\text{---C}_p\text{F}_{2p+1}$ は同一であってもよいし異なってもよい。)

[0117] 前記 L^1 および L^2 は、それぞれ、炭素数1～4のアルキレン基であることが好ましい。また、前記アルキレン基は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において置換基を有していてもよい。前記 $m3$ は、好ましくは1または2である。前記 p は4～6の整数が好ましい。

[0118] 以下に、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物で用いられる前記フッ素原子を有する重合性化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前記フッ素原子を有する重合性化合物としては、例えば、特開2012-072269号公報の段落番号0040～0042に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0119] シリコン原子を有する重合性化合物

前記シリコン原子を有する重合性化合物が有するシリコン原子を有する官能基としては、トリアルキルシリル基、鎖状シロキサン構造、環状シロキサン構造、籠状シロキサン構造などが挙げられ、他の成分との相溶性、モールド剥離性の観点から、トリメチルシリル基またはジメチルシロキサン構造を有する官能基が好ましい。

[0120] シリコン原子を有する重合性化合物としては、例えば、特開2012-072269号公報の段落番号0044に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0121] 重合性化合物としては、脂環炭化水素基および／または芳香族基を有する

重合性化合物を含有していることが好ましく、さらに、脂環炭化水素基および／または芳香族基を有する重合性化合物とシリコン原子および／またはフッ素を含有する重合性化合物とを含むことが好ましい。さらに、本発明におけるインプリント用硬化性組成物に含まれる全重合性成分のうち、脂環炭化水素基および／または芳香族基を有する重合性化合物の合計が、全重合性化合物の、30～100質量%であることが好ましく、より好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは70～100質量%である。

[0122] さらに好ましい様態として重合性化合物として芳香族基を含有する（メタ）アクリレート重合性化合物が、全重合性成分の50～100質量%であることが好ましく、70～100質量%であることがより好ましく、90～100質量%であることが特に好ましい。

[0123] 特に好ましい様態としては、下記重合性化合物（1）が、全重合性成分の0～80質量%であり（より好ましくは、20～70質量%）、下記重合性化合物（2）が、全重合性成分の20～100質量%であり（より好ましくは、50～100質量%）、下記重合性化合物（3）が、全重合性成分の0～10質量%であり（より好ましくは、0.1～6質量%）である場合である。

（1）芳香族基（好ましくはフェニル基、ナフチル基、さらに好ましくはナフチル基）と（メタ）アクリレート基を1つ有する重合性化合物

（2）芳香族基（好ましくはフェニル基、ナフチル基、さらに好ましくはフェニル基）を含有し、（メタ）アクリレート基を2つ有する重合性化合物

（3）フッ素原子とシリコン原子のうち少なくとも一方と（メタ）アクリレート基を有する重合性化合物

[0124] さらに、インプリント用硬化性組成物において25℃における粘度が5 mPa・s未満の重合性化合物の含有量が全重合性化合物に対して50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。上記範囲に設定することでインクジェット吐出時の安定性が向上し、インプリント転写において欠陥が低減できる。

[0125] 重合開始剤 (D)

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物には、光重合開始剤が含まれる。本発明に用いられる光重合開始剤は、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。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。

[0126] 本発明に用いられる光重合開始剤の含有量は、溶剤を除く全組成物中、例えば、0.01～15質量%であり、好ましくは0.1～12質量%であり、さらに好ましくは0.2～7質量%である。2種類以上の光重合開始剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。

光重合開始剤の含有量が0.01質量%以上であると、感度(速硬化性)、解像性、ラインエッジラフネス性、塗膜強度が向上する傾向にあり好ましい。一方、光重合開始剤の含有量を15質量%以下とすると、光透過性、着色性、取り扱い性などが向上する傾向にあり、好ましい。

[0127] 本発明で使用されるラジカル光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、特開平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。

[0128] アセトフェノン系化合物として好ましくは、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0101に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0129] ジアルコキシアセトフェノン系化合物として好ましくは、例えば、特開2012-175017号公報の段落番号0101に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0130] アミノアセトフェノン系化合物として好ましくは、例えば、特開2012

－ 1 7 5 0 1 7 号公報の段落番号 0 1 0 1 に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0131] アシルホスフィンオキサイド系化合物として好ましくは、例えば、特開 2 0 1 2 － 1 7 5 0 1 7 号公報の段落番号 0 1 0 1 に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0132] オキシムエステル系化合物として好ましくは、例えば、特開 2 0 1 2 － 1 7 5 0 1 7 号公報の段落番号 0 1 0 1 に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0133] 本発明で使用されるカチオン光重合開始剤としては、例えば、特開 2 0 1 2 － 1 7 5 0 1 7 号公報の段落番号 0 1 0 1 に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0134] なお、光重合開始剤を 2 種類以上併用して使用することも好ましく、2 種類以上併用する場合は、ラジカル重合開始剤を 2 種以上併用することがより好ましい。具体的には、ダロキュア（登録商標）1 1 7 3 とイルガキュア（登録商標）9 0 7、ダロキュア 1 1 7 3 とルシリン（登録商標）T P O、ダロキュア 1 1 7 3 とイルガキュア（登録商標）8 1 9、ダロキュア 1 1 7 3 とイルガキュア（登録商標）O X E 0 1、イルガキュア 9 0 7 とルシリン T P O、イルガキュア 9 0 7 とイルガキュア 8 1 9 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。

光重合開始剤を併用する場合の好ましい比率（質量比）は、9 : 1 ~ 1 : 9 であることが好ましく、8 : 2 ~ 2 : 8 が好ましく、7 : 3 ~ 3 : 7 であることがさらに好ましい。

[0135] なお、本発明において「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。前記放射線には、例えばマイクロ波、電子線、E U V、X 線が含まれる。また 2 4 8 n m エキシマレーザー、1 9 3 n m エキシマレーザー、1 7 2 n m 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、複数の波長の異なる光（複合光）でもよい。露光は、多重露光も可能であり、膜強度、エッチング耐性を高めるなどの目的でパターン形成した後、全面露光することも可能である。

[0136] 界面活性剤

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる界面活性剤の含有量は、全組成物中、例えば、0.001～5質量%であり、好ましくは0.002～4質量%であり、さらに好ましくは、0.005～3質量%である。二種類以上の界面活性剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。界面活性剤が組成物中0.001～5質量%の範囲にあると、塗布の均一性の効果が良好であり、界面活性剤の過多によるモールド転写特性の悪化を招きにくい。

[0137] 前記界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤、S i系界面活性剤およびフッ素・S i系界面活性剤の少なくとも一種を含むことが好ましく、フッ素系界面活性剤とS i系界面活性剤との両方または、フッ素・S i系界面活性剤を含むことがより好ましく、フッ素・S i系界面活性剤を含むことが最も好ましい。尚、前記フッ素系界面活性剤およびS i系界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましい。

ここで、“フッ素・S i系界面活性剤”とは、フッ素系界面活性剤およびS i系界面活性剤の両方の要件を併せ持つものをいう。

このような界面活性剤を用いることによって、半導体素子製造用のシリコンウエハや、液晶素子製造用のガラス角基材、クロム膜、モリブデン膜、モリブデン合金膜、タンタル膜、タンタル合金膜、窒化珪素膜、アモルファスシリコン膜、酸化錫をドーピングした酸化インジウム（ITO）膜や酸化錫膜などの、各種の膜が形成される基材上に本発明のインプリント用硬化性組成物を塗布したときに起こるストリエーションや、鱗状の模様（レジスト膜の乾燥むら）などの塗布不良の問題を解決するが可能となる。また、モールド凹部のキャビティ内への本発明で用いるインプリント用硬化性組成物の流動性

の向上、モールドとレジストとの間の剥離性の向上、レジストと基材間との密着性の向上、組成物の粘度を下げる等が可能になる。特に、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は、前記界面活性剤を添加することにより、塗布均一性を大幅に改良でき、スピンコーターやスリットスキャンコーターを用いた塗布において、基材サイズに依らず良好な塗布適性が得られる。

[0138] 本発明で用いることのできる、上述の下層膜組成物に関する説明で例示した、非イオン性のフッ素系界面活性剤、非イオン性のSi系界面活性剤、フッ素・Si系界面活性剤の例が好ましい例として挙げられる。

[0139] ポリアルキレングリコール構造を有する化合物

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は、ポリアルキレングリコール構造を有する化合物を含有することが好ましい。ポリアルキレングリコール構造を有する化合物とは、末端に少なくとも1つ水酸基を有するか、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、フッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しない非重合性化合物をいう。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。

ポリアルキレングリコール構造を有する化合物が有するポリアルキレン構造としては、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特に好ましい。

[0140] さらに、ポリアルキレングリコール構造を有する化合物は、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ることが好ましい。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%以下であることという。本発明では、ポリアルキレングリコール構造を有する化合物として、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。

[0141] 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3～1000個有していることが好ましく、4～500個有していることがより好ましく、5～100個有していることがさらに好ましく、5～50個有していることが最も好ましい。

[0142] ポリアルキレングリコール構造を有する化合物成分の重量平均分子量 (M_w) としては、150～10000が好ましく、200～5000がより好ましく、500～4000がより好ましく、600～3000がさらに好ましい。

[0143] ポリアルキレングリコール構造を有する化合物がフッ素原子およびシリコン原子を実質的に含有しないとは、例えば、フッ素原子およびシリコン原子の合計含有率が1%以下であることを表し、フッ素原子およびシリコン原子を全く有していないことが好ましい。フッ素原子およびシリコン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、特に溶剤を含有しない組成物において、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。

[0144] ポリアルキレングリコール構造を有する化合物は、末端に少なくとも1つ水酸基を有するか、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も末端水酸基の水素原子が置換されているものも用いることができる。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。より好ましくは、全ての末端が水酸基であるポリアルキレングリコールである。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が、ポリアルキレングリコール鎖が分岐していない、直鎖構造のものが好ましい。特に、ジオール型のポリアルキレングリコールが好ましい。

ポリアルキレングリコール構造を有する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、これらのモノまたはジメチルエーテル、モノまたはジオクチルエーテル、モノまたはジノニルエーテル、モノまたはジデシルエーテル、モノステアリン酸エステル、モノオレイン酸エステル、モノアジピン酸エステル、モノコハク酸エステルである。

[0145] ポリアルキレングリコール構造を有する化合物の含有量は、溶剤を除く全インプリント用硬化性組成物中0.1～20質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.5～5質量%がさらに好ましく、0.5～3質量%が最も好ましい。

[0146] 酸化防止剤

さらに、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物には、公知の酸化防止剤を含有することが好ましい。本発明に用いられる酸化防止剤の含有量は、重合性化合物に対し、例えば、0.01～10質量%であり、好ましくは0.2～5質量%である。二種類以上の酸化防止剤を用いる場合は、その合計量が前記範囲となる。

[0147] 前記酸化防止剤は、熱や光照射による退色およびオゾン、活性酸素、 NO_x 、 SO_x （Xは整数）などの各種の酸化性ガスによる退色を抑制するものである。特に本発明では、酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止や、分解による膜厚減少を低減できるという利点がある。このような酸化防止剤としては、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体などを挙げることができる。この中でも、特にヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤が硬化膜の着色、膜厚減少の観点で好ましい。

[0148] 前記酸化防止剤の市販品としては、商品名Irganox 1010、10

35、1076、1222（以上、チバガイギー（株）製）、商品名 Antigene P、3C、FR、スマライザーS、スマライザーGA80（住友化学工業（株）製）、商品名アデカスタブA070、A080、A0503（（株）ADEKA製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0149] 重合禁止剤

さらに、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含めることにより、経時での粘度変化、異物発生およびパターン形成性劣化を抑制できる傾向にある。重合禁止剤の含有量としては、全重合性化合物に対し、0.001～1質量%であり、より好ましくは0.005～0.5質量%、さらに好ましくは0.008～0.05質量%である、重合禁止剤を適切な量配合することで高い硬化感を維持しつつ経時による粘度変化が抑制できる。重合禁止剤は用いる重合性化合物にあらかじめ含まれていても良いし、インプリント用硬化性組成物にさらに追加してもよい。

[0150] 溶剤

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物には、種々の必要に応じて、溶剤を用いることができる。好ましい溶剤としては常圧における沸点が80～200℃の溶剤である。溶剤の種類としては組成物を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができるが、好ましくはエステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有する溶剤である。具体的に、好まし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、乳酸エチルから選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶剤が塗布均一性の観点で最も好ましい。

[0151] 本発明で用いるインプリント用硬化性組成物中における前記溶剤の含有量は、溶剤を除く成分の粘度、塗布性、目的とする膜厚によって最適に調整さ

れるが、塗布性改善の観点から、全組成物中 99 質量%以下の範囲で添加することができる。本発明で用いるインプリント用硬化性組成物をインクジェット法で基材上に適用する場合、溶剤は、実質的に含まない（例えば、3 質量%以下）ことが好ましい。一方、膜厚 500 nm 以下のパターンをスピン塗布などの方法で形成する際には、20～99 質量%の範囲で含めてもよく、40～99 質量%が好ましく、70～98 質量%が特に好ましい。

[0152] ポリマー成分

本発明で用いるインプリント用硬化性組成物では、架橋密度をさらに高める目的で、前記多官能の他の重合性化合物よりもさらに分子量の大きい多官能オリゴマーを、本発明の目的を達成する範囲で配合することもできる。

多官能オリゴマーとしては、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート等の各種アクリレートオリゴマーが挙げられる。オリゴマー成分の添加量としては組成物の溶剤を除く成分に対し、0～30 質量%が好ましく、より好ましくは0～20 質量%、さらに好ましくは0～10 質量%、最も好ましくは0～5 質量%である。

[0153] 本発明で用いるインプリント用硬化性組成物はドライエッチング耐性、インプリント適性、硬化性等の改良を観点からも、さらにポリマー成分を含有していてもよい。前記ポリマー成分としては側鎖に重合性官能基を有するポリマーが好ましい。前記ポリマー成分の重量平均分子量としては、重合性化合物との相溶性の観点から、2000～100000が好ましく、5000～50000がさらに好ましい。ポリマー成分の添加量としては組成物の溶剤を除く成分に対し、0～30 質量%が好ましく、より好ましくは0～20 質量%、さらに好ましくは0～10 質量%、最も好ましくは2 質量%以下である。本発明で用いるインプリント用硬化性組成物において溶剤を除く成分中、分子量 2000 以上の化合物の含有量が 30 質量%以下であると、パターン形成性が向上することからは、該成分は、少ない方が好ましく、界面活性剤や微量の添加剤を除き、樹脂成分を含まないことが好ましい。

- [0154] 本発明で用いるインプリント用硬化性組成物には前記成分の他に必要に応じて離型剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、可塑剤、密着促進剤、熱重合開始剤、着色剤、エラストマー粒子、光酸増殖剤、光塩基発生剤、塩基性化合物、流動調整剤、消泡剤、分散剤等を添加してもよい。
- [0155] 本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は、上述の各成分を混合して調整することができる。硬化性組成物の混合・溶解は、通常、 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で行われる。また、前記各成分を混合した後、例えば、孔径 $0.003\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過することが好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過することもできる。濾過に使用するフィルターの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂などのものが使用できるが特に限定されるものではない。
- [0156] 本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は溶剤を除く全成分の混合液の粘度が $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\sim 70\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは $2\sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、最も好ましくは $3\sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。
- [0157] 本発明で用いるインプリント用硬化性組成物は、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、容器内を不活性なチッソ、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、変質を防ぐため、 -20°C から 0°C 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。
- [0158] 液晶ディスプレイ（LCD）などに用いられる永久膜（構造部材用のレジスト）や電子材料の基材加工に用いられるレジストにおいては、製品の動作を阻害しないようにするため、レジスト中の金属あるいは有機物のイオン性不純物の混入を極力避けることが望ましい。このため、本発明のインプリント用硬化性組成物中における金属または有機物のイオン性不純物の濃度とし

ては、1 ppm以下、好ましくは100 ppb以下、さらに好ましくは10 ppb以下にすることが好ましい。

[0159] インプリント用硬化性組成物を密着膜の表面に適用する方法

本発明のインプリント用硬化性組成物を密着膜の表面に適用する方法としては、一般に知られた適用方法を採用できる。本発明の適用方法としては、例えば、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピコート方法、スリットスキャン法、あるいはインクジェット法などにより密着膜上に塗膜あるいは液滴を適用することができる。

また、本発明で用いるインプリント用硬化性組成物からなるパターン形成層の膜厚は、使用する用途によって異なるが、0.03～30 μm 程度となるようにすることが好ましい。また、インプリント用硬化性組成物を、多重塗布により塗布してもよい。インクジェット法などにより密着膜上に液滴を設置する方法において、液滴の量は1～20 p l程度が好ましく、液滴を間隔をあけて密着膜上に配置することが好ましい。

[0160] インプリント用硬化性組成物を硬化する工程においては、パターン形成層にパターンを転写するために、インプリント用硬化性組成物と密着膜を、基材とモールドの間に挟んだ状態で光照射する。これにより、モールドの押圧表面にあらかじめ形成された微細なパターンをパターン形成層に転写することができる。また、パターンを有するモールドにインプリント用硬化性組成物を塗布し、密着膜を押接してもよい。

[0161] 本発明で用いることのできるモールド材について説明する。インプリント用硬化性組成物を用いた光ナノインプリントリソグラフィは、モールド材および／または基材の少なくとも一方に、光透過性の材料を選択する。本発明に適用される光インプリントリソグラフィでは、基材の上にインプリント用硬化性組成物を塗布してパターン形成層を形成し、この表面に光透過性のモールドを押接し、モールドの裏面から光を照射し、前記パターン形成層を硬化させる。また、光透過性基材上にインプリント用硬化性組成物を塗布し、

モールドを押し当て、基材の裏面から光を照射し、インプリント用硬化性組成物を硬化させることもできる。

光照射は、モールドを付着させた状態で行ってもよいし、モールド剥離後に行ってもよいが、本発明では、モールドを密着させた状態で行うのが好ましい。

[0162] 本発明で用いることのできるモールドは、転写されるべきパターンを有するモールドが使われる。前記モールド上のパターンは、例えば、フォトリソグラフィや電子線描画法等によって、所望する加工精度に応じてパターンが形成できるが、本発明では、モールドパターン形成方法は特に制限されない。

本発明において用いられる光透過性モールド材は、特に限定されないが、所定の強度、耐久性を有するものであればよい。具体的には、ガラス、石英、PMMA、ポリカーボネート樹脂などの光透明性樹脂、透明金属蒸着膜、ポリジメチルシロキサンなどの柔軟膜、光硬化膜、金属膜等が例示される。

本発明において光透過性の基材を用いた場合に使われる非光透過型モールド材としては、特に限定されないが、所定の強度を有するものであればよい。具体的には、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、金属基材（例えば、Ni、Cu、Cr、Feなど）、SiC、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの基材などが例示され、特に制約されない。また、モールドの形状も特に制約されるものではなく、板状モールド、ロール状モールドのどちらでもよい。ロール状モールドは、特に転写の連続生産性が必要な場合に適用される。

[0163] 本発明のパターン形成方法で用いられるモールドは、インプリント用硬化性組成物とモールド表面との剥離性を向上させるために離型処理を行ったものを用いてもよい。このようなモールドとしては、シリコン系やフッ素系などのシランカップリング剤による処理を行ったもの、例えば、ダイキン工業（株）製のオプツールDSXや、住友スリーエム（株）製のNovec EGC-1720等、市販の離型剤も好適に用いることができる。

[0164] インプリント用硬化性組成物を用いて光インプリントリソグラフィを行う場合、本発明のパターン形成方法では、通常、モールド圧力を10気圧以下で行うのが好ましい。モールド圧力を10気圧以下とすることにより、モールドや基材が変形しにくくパターン精度が向上する傾向にある。また、加圧が低いため装置を縮小できる傾向にある点からも好ましい。モールド圧力は、モールド凸部のインプリント用硬化性組成物の残膜が少なくなる範囲で、モールド転写の均一性が確保できる領域を選択することが好ましい。

[0165] 前記パターン形成層に光を照射する際の光照射の照射量は、硬化に必要な照射量よりも十分大きければよい。硬化に必要な照射量は、インプリント用硬化性組成物の不飽和結合の消費量や硬化膜のタッキネスを調べて適宜決定される。

また、本発明に適用される光インプリントリソグラフィにおいては、光照射の際の基材温度は、通常、室温で行われるが、反応性を高めるために加熱をしながら光照射してもよい。光照射の前段階として、真空状態にしておくと、気泡混入防止、酸素混入による反応性低下の抑制、モールドとインプリント用硬化性組成物との密着性向上に効果があるため、真空状態で光照射してもよい。また、本発明のパターン形成方法中、光照射時における好ましい真空度は、 10^{-1} Pa から常圧の範囲である。

[0166] 本発明のインプリント用硬化性組成物を硬化させるために用いられる光は、特に限定されず、例えば、高エネルギー電離放射線、近紫外、遠紫外、可視、赤外等の領域の波長の光または放射線が挙げられる。高エネルギー電離放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、ハンデグラーフ型加速器、リニヤーアクセレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射される γ 線、X線、 α 線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。放射線には、例えばマイクロ波、EUVが含ま

れる。また、LED、半導体レーザー光、あるいは248nmのKrFエキシマレーザー光や193nmArFエキシマレーザーなどの半導体の微細加工で用いられているレーザー光も本発明に好適に用いることができる。これらの光は、モノクロ光を用いてもよいし、複数の波長の異なる光(ミックス光)でもよい。

[0167] 露光に際しては、露光照度を $1 \sim 50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の範囲にすることが望ましい。 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上とすることにより、露光時間を短縮することができるため生産性が向上し、 $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下とすることにより、副反応が生じることによる永久膜の特性の劣化を抑止できる傾向にあり好ましい。露光量は、 $5 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲にすることが望ましい。露光量を $5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上とすることにより、露光マージンが狭くならず、光硬化が十分となり、モールドへの未反応物の付着などの問題が発生しにくくなる。また、露光量を $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下とすることにより、インプリント用硬化性組成物の分解を抑制することができる。

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

[0168] 本発明のパターン形成方法においては、光照射によりパターン形成層(インプリント用硬化性組成物からなる層)を硬化させた後、必要に応じて硬化させたパターンに熱を加えてさらに硬化させる工程を含んでいてもよい。光照射後に本発明の組成物を加熱硬化させる熱としては、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ が好ましく、 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、熱を付与する時間としては、 $5 \sim 60$ 分間が好ましく、 $15 \sim 45$ 分間がさらに好ましい。

[0169] 微細パターン

本発明のパターン形成方法によって形成された、基材、密着膜およびインプリント用硬化性組成物からなる微細パターンは、液晶ディスプレイ(LCD)などに用いられる永久膜(構造部材用のレジスト)やエッチングレジストとして使用することができる。

また、本発明の硬化性組成物を用いたパターンは、耐溶剤性も良好である。本発明における硬化性組成物は多種の溶剤に対する耐性が高いことが好ましいが、一般的な基板製造工程時に用いられる溶剤、例えば、25℃のN-メチルピロリドン溶媒に10分間浸漬した場合に膜厚変動を起こさないことが特に好ましい。

本発明のパターン形成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としても有用である。本発明の硬化性組成物をエッチングレジストとして利用する場合には、まず、基材として例えばSiO₂等の薄膜が形成されたシリコンウエハ等を用い、基材上に本発明のパターン形成方法によってナノオーダーの微細なパターンを形成する。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CF₄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、基材上に所望のパターンを形成することができる。本発明の硬化性組成物は、フッ化炭素等を用いるドライエッチングに対するエッチング耐性も良好であることが好ましい。

[0170] [半導体デバイスの製造方法]

本発明の半導体デバイスの製造方法は、上述した微細パターンをエッチングマスクとして用いることを特徴とする。上述した微細パターンをエッチングマスクとして、基材に対して処理を施す。例えば、微細パターンをエッチングマスクとしてドライエッチングを施し、基材の上層部分を選択的に除去する。基材に対してこのような処理を繰り返すことにより、半導体デバイスを得ることができる。半導体デバイスは、例えば、LSI (largescale integrated circuit: 大規模集積回路) である。

実施例

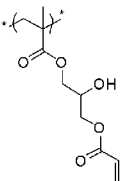
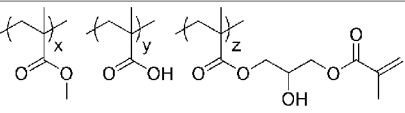
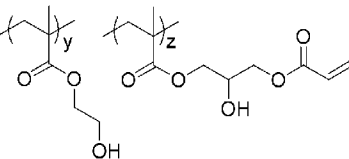
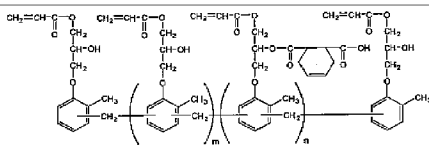
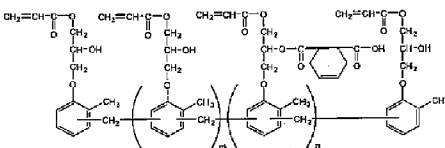
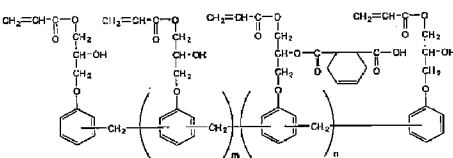
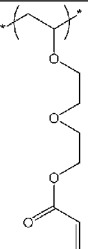
[0171] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

本願実施例では、下記表に示す化合物を、下記表に示す配合割合で配合し

、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溶解させ、0.1質量%の溶液を作成した。これを0.1 μm のテトラフロロエチレンフィルターでろ過して下層膜組成物を得た。

[0172]

[表1]

重合性化合物 (A)		分子量	入手方法
A 1		約 7 5 0 0	合成品
A 2	 $x = 40, y = 15, z = 45$	約 1 4 0 0 0	合成品
A 3	 $y = 15, z = 85$	約 1 8 0 0 0	合成品
A 4	 平均 $m + n \cong 4$ 平均 $n / (m + n) \cong 0.5$	約 2 0 0 0	新中村化学工業社製 NKオリゴEA-7140 / PGMAc
A 5	 平均 $m + n \cong 11$ 平均 $n / (m + n) \cong 0.5$	約 4 5 0 0	新中村化学工業社製 NKオリゴEA-7440 / PGMAc
A 6	 平均 $m + n \cong 2$ 平均 $n / (m + n) \cong 0.5$	約 1 4 0 0	新中村化学工業社製 NKオリゴEA-6340 / PGMAc
A 7		約 2 1 0 0 0	日本触媒社製 PVEEA

[0173] 合成例

<A 2 の合成>

フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）；100 g を入れ、窒素雰囲気下で90℃に昇温した。その溶液に、メチルメタクリレート（MMA）；16.0 g（0.16モル）（和光純薬製）、メタクリル酸（MAA）；20.7 g（0.24モル）（和光純薬製）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン酸メチル）（V-601）；2.8 g（12ミリモル）（和光純薬製）、PGMEA；50 g の混合液を、2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに90℃で4時間攪拌することにより、MMA/MAA共重合体を得た。

上記MMA/MAA共重合体の溶液に、グリシジルメタクリレート（GMA）；25.6 g（0.12モル）（和光純薬製）、テトラエチルアンモニウムブロミド（TEAB）；2.1 g（和光純薬製）、4-ヒドロキシテトラメチルピペリジン1-オキシル（4-HO-TEMPO）；50 mg（和光純薬製）を加えて、90℃で8時間反応させ、¹H-NMRからGMAが反応で消失したことを確認し、樹脂U-1のPGMEA溶液を得た。得られたU-1のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）から求めた重量平均分子量（M_w、ポリスチレン換算）は14000、分散度（M_w/M_n）=2.2であった。

[0174] <A 1 の合成>、<A 3 の合成>

上記A 2の樹脂の合成例に従って、A 1およびA 3の樹脂を合成した。下記表において、HEMAはメタクリル酸ベンジル（和光純薬製）を示している。また、下記表に本実施例で用いる樹脂の原料モノマーのモル比、重量平均分子量（M_w）を示す。下記表において、GMA-AAの記載は、GMAが主鎖の構成原料であり、該主鎖に側鎖として、AA（Acrylic acid）由来の基が結合していることを示している。

[0175]

[表2]

	HEMA	GMA-AA	Mw
A-1	0	100	17000
A-3	15	85	18000

[0176] [表3]

	架橋剤	分子量	入手方法
K1	メチルエーテル化メラミン樹脂	約390	サイテックインダストリーズ社製、サイメル303ULF

[0177] [表4]

	触媒	分子量	入手方法
S1	p-トルエンスルホン酸	約170	サイテックインダストリーズ社製、Cycat4040

[0178] [表5]

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	K1	S1
下層膜	1	100								
	2		100							
	3			100						
	4				79				20	1
	5					79			20	1
	6						79		20	1
	7							100		

上記表において単位は、質量部である。

[0179] [インプリント用硬化性組成物]

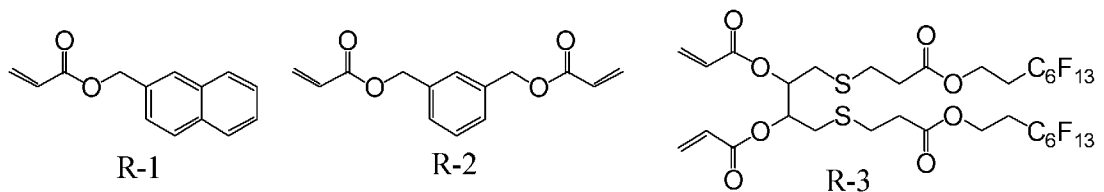
下記表に示す重合性単量体、重合開始剤および添加剤を混合し、さらに重合禁止剤として4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル（東京化成社製）を重合性単量体に対して200ppm（0.02質量%）となるように加えて調整した。これを0.1μmのテトラフロロエチレン製フィルターでろ過し、インプリント用硬化性組成物を調製した。尚、表は、質量比で示した。

[0180] [表6]

	NIL1	NIL2
R-1		50
R-2	100	49.5
R-3		0.5
P-1	3	3
X1	1	
X2	2	2

[0181] [重合性単量体]

[化18]



[0182] [表7]

R-1	2-ブロモメチルナフタレンとアクリル酸より常法にて合成
R-2	α , α' -ジクロロ-m-キシレンとアクリル酸より常法にて合成
R-3	特開2010-239121号公報記載の方法で合成

[0183] [光重合開始剤]

P-1 : (2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-メルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン (BASF社製、Irgacure 379EG))

[0184] [添加剤]

X1 : PF-636 (オムノバ社製、フッ素系界面活性剤)

X2 : ポリプロピレングリコール (和光純薬工業社製)

[0185] [ナノインプリント]

モールドとして、線幅60nm、溝深さが100nmの矩形ライン/スペースパターン(1/1)を有する石英モールドを用いた。

得られた密着組成物をシリコンウエハ表面に4mLスピンコート塗布した。リンス処理は、密着組成物をシリコンウエハ表面に塗布後、1分後に行った。続いて、塗布した密着組成物にスピンコート法によるリンス処理を実施

した。具体的には、スピコート法によるリンス処理は、まず密着組成物上に溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）または乳酸エチル（EL））を2 mL滴下し、100 rpmでシリコンウエハを1秒間回転させた。続いて、シリコンウエハを5000 rpmで5秒間回転させた。最後に、シリコンウエハを1500 rpmで30秒間回転させた。リンス処理後、220℃で60秒間、密着組成物をホットプレートを用いて乾燥させることにより、密着膜が得られた。上記処理は、23℃（スピコートおよびリンス処理時の室温）で行った。

得られた密着膜上にインクジェット装置として、富士フイルムダイマティックス社製、インクジェットプリンターDMP-2831を用いて、ノズルあたり1 p lの液滴量で、得られたパターンの残膜の厚みが10 nmとなるように間隔を調整し、約100 μm間隔の正方配列となるように、吐出タイミングを制御してインプリント用光硬化性組成物を吐出した。この際、吐出される硬化組成物の温度が25℃となるように調整した。これに窒素気流下モールドをのせ、硬化性組成物をモールドに充填し、モールド側から水銀ランプを用い300 mJ / c m²の条件で露光し、露光後、モールドを離し、パターンを得た。

[0186] [基板加工]

凹凸パターンが転写されたレジスト層が形成されたパターン形成体に対し、凹凸パターンが転写されたインプリントレジスト層をマスクにして、裏面より10℃に冷却した基板に対してアルゴンイオンミリング法（ULVAC社製、ICPエッチング装置NE-550）によりドライエッチングを行い、レジスト層に形成された凹凸パターン形状に基づく凹凸形状を基板に形成した。

その後、凹凸形状が形成されたパターン形成体の表面に酸素アッシング処理を行い、さらにUV処理を行うことで基板加工後に残ったレジスト層を除去した。

[0187] [膜厚評価]

密着膜を製膜後、ナノインプリント前の基板をエリプソメーター溝尻光学工業所製、DVA-36Lで測定することにより、密着膜の膜厚を算出した。

[0188] [表面形状評価]

密着層製膜後、ナノインプリント前の基板をAFM（原子間力顕微鏡）で測定することにより、密着膜の表面粗さRaを算出した。

[0189] [パターン形状評価]

測長可能な走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製）にて、基板加工後のパターンをTOPVIEW観察しラフネスを評価した。また、同時に断面のSEM観察も行ない、パターン高さを評価した。上記方法にて基板加工後の基板パターン形状を下記基準により4段階で官能評価を行った。

A：凸部高さの目標高さとの差が±5%未満、かつラフネスがモールドに対して同じがモールドより小さい

B：凸部高さの目標高さとの差が±5～10%以下、またはラフネスがモールドのラフネスより大きくかつプラス1nmよりは小さい

C：凸部高さの目標高さとの差が±10%超～15%、またはラフネスがモールドのラフネスより1～2nm大きい

D：凸部高さの目標高さとの差が±15%超、またはラフネスがモールドのラフネスより2nm以上大きい

[0190] [密着力評価]

シリコンウエハ表面および石英ウエハ表面に、それぞれ、下記表に記載の下層膜を形成した。シリコンウエハ上に設けた下層膜の表面に、インプリント用硬化性組成物を上述の「ナノインプリント」と同じ方法にてシリコンウエハ上に吐出し、上から石英ウエハを下層膜側がインプリント用硬化性組成物層と接するように載せ、石英ウエハ側から高圧水銀ランプを用い300mJ/cm²の条件で露光した。露光後、石英ウエハを離し、そのときの離型力を測定した。この離型力がシリコンウエハとインプリント用硬化性組成の密着力に相当する。

離型力は、特開 2011-206977 号公報の段落番号 0102~0107 の比較例に記載の方法に準じて測定を行った。具体的には、該公報の図 5 の剥離ステップ 1~6 および 16~18 に従って剥離力の測定を行った。剥離力測定の結果は、下記基準により評価した。

a : 密着力が 30 N 以上

b : 密着力が 30 N 未満

[0191] [表8]

	密着組成物塗布方法	リンス処理(溶剤)	ベイク	密着膜	膜厚(nm)	Ra(nm)	パターン形状	密着力
実施例1	スピコート	スピリンス (PGMEA)	220°C 60sec	1	0.5	0.2	A	a
実施例2	スピコート	スピリンス (PGMEA)	220°C 60sec	2	0.5	0.2	A	a
実施例3	スピコート	スピリンス (PGMEA)	220°C 60sec	3	0.5	0.2	A	a
実施例4	スピコート	スピリンス (PGMEA)	220°C 60sec	4	1.2	0.6	B	a
実施例5	スピコート	スピリンス (PGMEA)	180°C 60sec	5	1.2	0.6	B	a
実施例6	スピコート	スピリンス (PGMEA)	180°C 60sec	6	1.2	0.6	B	a
実施例7	スピコート	スピリンス (PGMEA)	220°C 60sec	7	0.01	0.2	C	b
実施例8	スピコート	スピリンス (PGMEAの後パートレ ル)	220°C 60sec	1	0.5	0.1	A	a
実施例9	スピコート	スピリンス (EL)	220°C 60sec	1	0.5	0.3	A	a
実施例10	スピコート	スピリンス (アセトン)	220°C 60sec	1	0.5	0.6	B	a
実施例11	スピコート	スピリンス (PGMEA)	なし	1	0.5	0.2	A	b
比較例1	スピコート	なし	220°C 60sec	1	1.5	0.7	D	a
比較例2	スピコート	なし	220°C 60sec	7	1.5	0.7	D	a

[0192] 上記評価結果は、全てインプリント用硬化性組成物NIL1を使用した場合の評価結果であるが、インプリント用硬化性組成物NIL2を使用した場合も同様の傾向が見られた。

[0193] 上記表から明らかなとおり、本発明の密着膜の製造方法により得られた密着膜を用いることにより、エッチング後のパターン形状が良好なパターンが得られることが分かった。また、本発明の密着膜の製造方法により得られた密着膜を用いることにより、基材との密着力に優れることが分かった。

一方、比較例のように本発明の密着膜を用いないときには、エッチング後のパターン形状が良好ではなかった。

符号の説明

- [0194] 1 基材
2 密着膜
3 インプリント用硬化性組成物
4 モールド

請求の範囲

- [請求項1] インプリント用密着組成物を基材上に適用した後、前記インプリント用密着組成物にリンス処理を行うことを含むインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項2] 前記リンス処理後にベイク処理を行う請求項1に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項3] 前記リンス処理をスピンコートで行う請求項1または2に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項4] 前記リンス処理は、前記リンス処理の開始から終了までの時間を T としたとき、前記リンス処理の開始から $0.005T \sim 0.3T$ 後までの間の方が、前記リンス処理の終了までの $0.6T \sim 0.95T$ の間よりも前記基材を回転させる回転数（rpm）を小さくする、請求項3に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項5] 前記リンス処理を沸点が $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である溶剤を用いて行う、請求項1～4のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項6] 前記リンス処理をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて行う、請求項1～4のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項7] 前記インプリント用密着組成物を基材上に適用後1時間以内に前記リンス処理を開始する、請求項1～6のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項8] 前記インプリント用密着組成物が重合性化合物と溶剤とを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項9] 前記インプリント用密着組成物に含まれる重合性化合物が水酸基またはカルボキシル基を有する、請求項8に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項10] 前記基材の形状が角型形状である、請求項1～9のいずれか1項に記

載のインプリント用密着膜の製造方法。

[請求項11] 前記基材の表面エネルギーが 60 mJ/m^2 未満である、請求項1～10のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。

[請求項12] 前記インプリント用密着組成物の基材への適用をスピコートで行う、請求項1～11のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。

[請求項13] 膜厚が 1.3 nm 未満であるインプリント用密着膜。

[請求項14] 前記インプリント用密着膜が請求項1～12のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法で製造されたものである、請求項13に記載のインプリント用密着膜。

[請求項15] 前記インプリント用密着膜の表面粗さが $Ra 0.6\text{ nm}$ 以下である、請求項13または14に記載のインプリント用密着膜。

[請求項16] 基材上に請求項1～12のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法によりインプリント用密着膜を形成する工程、
前記インプリント用密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用する工程、
前記インプリント用硬化性組成物と前記インプリント用密着膜を、基材と微細パターンを有するモールドの間に挟んだ状態で光照射し、インプリント用硬化性組成物を硬化する工程、
モールドを剥離する工程を含むパターン形成方法。

[請求項17] 請求項16に記載のパターン形成方法を含む半導体デバイスの製造方法。

[請求項18] 請求項17に記載の半導体デバイスの製造方法により製造された半導体デバイス。

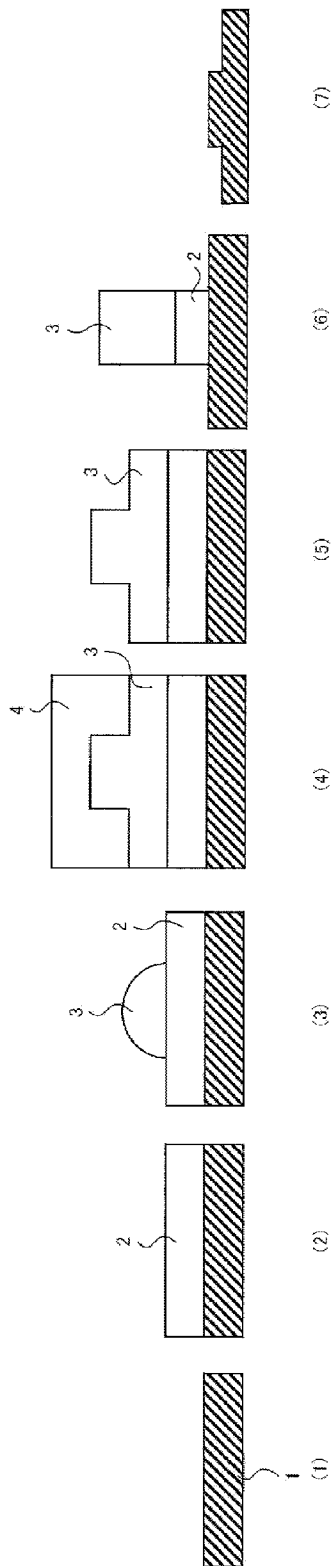
補正された請求の範囲
[2014年2月24日(24.02.2014)国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 分子量が1000以上の重合性化合物を含むインプリント用密着組成物を基材上に適用した後、前記インプリント用密着組成物にリンス処理を行うことを含むインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項2] 前記リンス処理後にバイク処理を行う請求項1に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項3] 前記リンス処理をスピコートで行う請求項1または2に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項4] 前記リンス処理は、前記リンス処理の開始から終了までの時間をTとしたとき、前記リンス処理の開始から0.005T~0.3T後までの間の方が、前記リンス処理の終了までの0.6T~0.95Tの間よりも前記基材を回転させる回転数(rpm)を小さくする、請求項3に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項5] 前記リンス処理を沸点が50~180℃である溶剤を用いて行う、請求項1~4のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項6] 前記リンス処理をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて行う、請求項1~4のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項7] 前記インプリント用密着組成物を基材上に適用後1時間以内に前記リンス処理を開始する、請求項1~6のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項8] (補正後) 前記インプリント用密着組成物が溶剤を含む、請求項1~7のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項9] (補正後) 前記インプリント用密着組成物に含まれる重合性化合物が水酸基またはカルボキシル基を有する、請求項1~8のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項10] 前記基材の形状が角型形状である、請求項1~9のいずれか1項に記

載のインプリント用密着膜の製造方法。

- [請求項11] 前記基材の表面エネルギーが 60 mJ/m^2 未満である、請求項1～10のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項12] 前記インプリント用密着組成物の基材への適用をスピコートで行う、請求項1～11のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法。
- [請求項13] 膜厚が 1.3 nm 未満であるインプリント用密着膜。
- [請求項14] 前記インプリント用密着膜が請求項1～12のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法で製造されたものである、請求項13に記載のインプリント用密着膜。
- [請求項15] 前記インプリント用密着膜の表面粗さが $Ra 0.6\text{ nm}$ 以下である、請求項13または14に記載のインプリント用密着膜。
- [請求項16] 基材上に請求項1～12のいずれか1項に記載のインプリント用密着膜の製造方法によりインプリント用密着膜を形成する工程、
前記インプリント用密着膜の表面にインプリント用硬化性組成物を適用する工程、
前記インプリント用硬化性組成物と前記インプリント用密着膜を、基材と微細パターンを有するモールドの間に挟んだ状態で光照射し、インプリント用硬化性組成物を硬化する工程、
モールドを剥離する工程を含むパターン形成方法。
- [請求項17] 請求項16に記載のパターン形成方法を含む半導体デバイスの製造方法。
- [請求項18] 請求項17に記載の半導体デバイスの製造方法により製造された半導体デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/027, B29C59/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-86484 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 May 2012 (10.05.2012), paragraphs [0014] to [0027], [0032] & WO 2012/053458 A1	1-3, 5, 12, 14-17 4, 6-11, 13
Y A	JP 2012-156357 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraph [0104] (Family: none)	1-3, 5-8, 10-17 4, 9
Y A	JP 2012-71516 A (Fujifilm Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraphs [0027] to [0030], [0056] & WO 2012/042862 A1	1-3, 5-8, 10-17 4, 9

☒ 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
22 November, 2013 (22.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-40673 A (JSR Corp.), 06 February 2002 (06.02.2002), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2007-223206 A (Canon Inc.), 06 September 2007 (06.09.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2010-135609 A (Toshiba Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text; all drawings & US 2010/0143849 A1	1-17
A	JP 2011-222732 A (Fujifilm Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), entire text; all drawings & US 2013/0032971 A1 & WO 2011/125335 A1 & TW 201205642 A	1-17
P,A	JP 2012-227318 A (Tokyo Electron Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
P,A	JP 2013-45908 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 March 2013 (04.03.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027 (2006.01)i, B29C59/02 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027, B29C59/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-86484 A（大日本印刷株式会社）2012.05.10, 段落 0014～0027, 0032 & WO 2012/053458 A1	1-3, 5, 12, 14-17
A		4, 6-11, 13
Y	JP 2012-156357 A（旭硝子株式会社）2012.08.16, 段落 0104（ファミリーなし）	1-3, 5-8, 10-17
A		4, 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 創

2 M

4 4 5 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-71516 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 12, 段落 0027～0030、0056 & WO 2012/042862 A1	1-3, 5-8, 10-17
A		4, 9
A	JP 2002-40673 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-223206 A (キヤノン株式会社) 2007. 09. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2010-135609 A (株式会社東芝) 2010. 06. 17, 全文, 全図 & US 2010/0143849 A1	1-17
A	JP 2011-222732 A (富士フイルム株式会社) 2011. 11. 04, 全文, 全図 & US 2013/0032971 A1 & WO 2011/125335 A1 & TW 201205642 A	1-17
P, A	JP 2012-227318 A (東京エレクトロン株式会社) 2012. 11. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
P, A	JP 2013-45908 A (大日本印刷株式会社) 2013. 03. 04, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17