

(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 6 月 26 日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号

**WO 2014/097761 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/027* (2006.01) *B29K 27/12* (2006.01)  
*B29C 59/02* (2006.01) *B29K 71/00* (2006.01)  
*C09K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079995
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 6 日(06.11.2013)
- (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 2012-274987 2012 年 12 月 17 日(17.12.2012) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山下 恒雄(YAMASHITA Tsuneo). 本多良隆(HONDA Yoshitaka). 森田 正道(MORITA Masamichi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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))

(54) Title: RESIST COMPOSITION FOR IMPRINTING

(54) 発明の名称: インプリント用レジスト組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a resist composition for imprinting, which is not susceptible to foaming and is suppressed in decrease in the surface tension of a resist material, while maintaining high mold releasability and having low impact on the environment. The present invention is a resist composition for imprinting, which contains (A) a curable resin or a curable monomer, (B) a crosslinking catalyst and (C) an additive type mold release agent.

(57) 要約: 本発明は、高い離型性を維持しながら、泡立ちにくく、レジスト材料の表面張力低下を抑制し、更に環境への影響も小さいインプリント用レジスト組成物を提供することを目的とする。本発明は、(A) 硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー、(B) 架橋触媒、及び、(C) 添加型離型剤を含むインプリント用レジスト組成物である。



WO 2014/097761 A1

## 明 細 書

発明の名称：インプリント用レジスト組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、インプリント用レジスト組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、半導体などの集積回路等の製造過程で用いられる微細加工技術の開発が急速に進展しており、中でも、これまで以上に微細なパターンを低コストで実現できる可能性があるとしてインプリントリソグラフィー技術（以降、単に「インプリント」とも称する。）に注目が集まっている。

インプリントは、レジスト材料を基材に塗布し、得られたレジスト膜にモールドのパターンを転写することによって、転写パターンが形成されたレジスト膜を有する基材を得て、これにエッチング処理等を施すことにより行われる。

[0003] インプリントを行う方法として、例えば、次のような方法が提案されている。

特許文献 1 には、基板と、所望レジストパターンの反転パターンを表面に有するモールドとを組み合わせ、ノニオン性含フッ素界面活性剤と、環構造を有する重合性モノマー、または重合により環構造を形成する重合性モノマーとを含むレジスト組成物を、基板表面とモールドのパターン面との間に挟持させる工程、レジスト組成物中の重合性モノマーを重合させて組成物からレジスト膜を形成させる工程、モールドをレジスト膜から剥離して加工基板を得る工程、を順に行うことにより、基板と所望レジストパターンが形成されたレジスト膜とが一体化した加工基板を得て、つぎに加工基板のレジスト膜が形成された面をエッチングして基板をエッチング処理するエッチング処理された処理基板の製造方法が記載されている。

[0004] また、特許文献 2 には、パターン化領域を表面に有する成形型と基板との間の接着力を下げて、基板にパターン化領域のレプリカを形成

する方法であって、成形される材料であって界面活性剤が添加されて、基板と接触する下層に成形される材料層が、下層の上の上層に界面活性剤層が形成されるようにした材料を基板上に堆積する工程と、下層を上層を挟んで表面のパターン化領域と接触させる工程と、レプリカを形成するために下層を固化する工程とを含み、上層が成形型の表面に対する第1の親和性と固化された下層に対する第2の親和性とを有し、固化された下層が成形型と分離されるよう第1の親和性が第2の親和性よりも大きい、方法が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4 7 4 2 6 6 5号公報

特許文献2：特許第4 7 9 1 3 5 7号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のように、インプリントの開発が種々行われており、いずれの特許文献の方法も、モールドとレジスト膜との離型性を確保するために、界面活性剤が用いられている。ただし、近年ではレジスト材料を基材に塗布する際に、インクジェット法によりレジスト材料を基材に滴下する方法が検討されているため、特許文献1において用いられるノニオン性界面活性剤は泡立ちが問題となってくる。すなわち、ノニオン性界面活性剤を含む特許文献1のレジスト組成物は運搬時や使用時に泡立ってしまい、インクジェット法に適用するとインクジェットのノズルが閉塞してしまう。また、液滴の制御が困難となり、転写パターンに欠陥のあるものができてしまう蓋然性の高いものであった。更に滴下後、レジスト材料が所定の領域以上に塗り広がってしまい、このことも欠陥の原因となりうるものであった。

更に、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics)

、2012年、第51巻、第6号、06FJ07に記載の内容から、レジスト材料がテンプレートパターン内に充填される段階で、レジスト材料に界面活性剤が入っていると、レジスト材料の表面張力が低くなって、レジスト材料の充填が困難なものとなることにより、欠陥の原因となりうるものと考えられる。

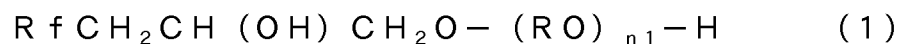
また、特許文献2において用いられる界面活性剤は、構造中の連続したフルオロメチレン基の数が8であることから、環境への影響が懸念されるものであった。

[0007] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高い離型性を維持しながら、泡立ちにくく、レジスト材料の表面張力低下を抑制し、更に環境への影響も小さいインプリント用レジスト組成物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] 本発明者等は、インプリント用レジスト組成物として好適に用いることができる組成物について種々検討を行った。そうしたところ、添加型離型剤として連続したフルオロメチレン基の数が2～6であり、構造中に（ポリ）アルキレングリコール単位を有する特定の化合物を用いると、レジスト組成物が高い離型性を維持しながら、泡立ちにくいものとなり、従来のフッ素系界面活性剤と比較してレジスト材料の表面張力低下を抑制し、更に、当該化合物は連続したフルオロメチレン基の数が小さいことから環境への影響も小さいものとなることを見出した。このように、レジスト組成物を、硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー、架橋触媒、及び、特定の添加型離型剤を含むものとすることによって、上記課題をみごとに解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

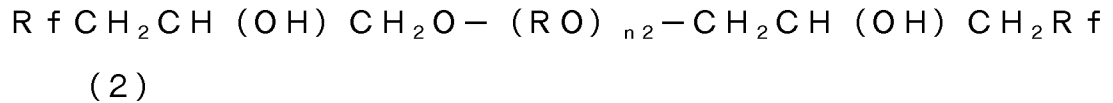
[0009] すなわち、本発明は、（A）硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー、（B）架橋触媒、及び、（C）添加型離型剤を含むレジスト組成物であって、該添加型離型剤は、下記式（1）：



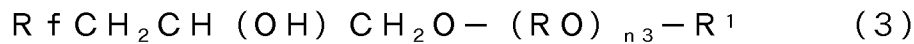
（式中、Rfは、鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～6のパーフルオロアルキル

基を表す。Rは、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基を表す。

n1は、1～40の数である。)で表される化合物、下記式(2)：

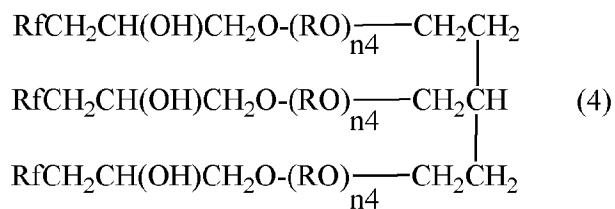


(式中、Rf及びRは、式(1)と同じ。Rf及びRはそれぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。n2は、1～40の数である。)で表される化合物、下記式(3)：



(式中、Rf及びRは、式(1)と同じ。R<sup>1</sup>は、炭素数1～20のアルキル基を表す。n3は、1～40の数である。)で表される化合物、及び、下記式(4)：

[0010] [化1]



[0011] (式中、Rf及びRは、式(1)と同じ。Rf及びRはそれぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。n4は、1～20の数である。)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であるインプリント用レジスト組成物である。

## 発明の効果

[0012] 本発明のインプリント用レジスト組成物は、上記の構成よりなることから、高い離型性を維持しながら、泡立ちにくく、レジスト材料の表面張力低下を抑制し、更に環境への影響も小さいため、インプリントに好適に用いることができる。

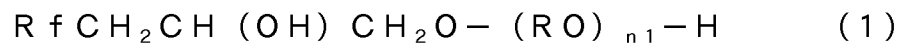
## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明のインプリント用レジスト組成物は、(A)硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー、(B)架橋触媒、及び、(C)添加型離型剤を含むものである

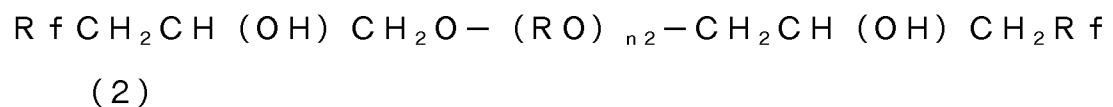
が、本発明の効果を奏する限り、その他の成分を含んでいてもよい。また、  
 (A) 硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー、(B) 架橋触媒、及び、(C)  
 添加型離型剤はそれぞれ、1種含まれていてもよいし、2種以上含まれてい  
 てもよい。

なお、本発明は、特定の添加型離型剤を用いるところに技術的特徴を有して  
 いるので、まず(C) 添加型離型剤について説明し、その後順次、(A) 硬  
 化性樹脂若しくは硬化性モノマー、(B) 架橋触媒について説明する。

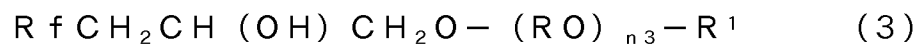
[0014] 上記(C) 添加型離型剤は、下記式(1)：



(式中、 $R^f$  は、鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～6のパーフルオロアルキル  
 基を表す。 $R$  は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基を表す。  
 $n1$  は、1～40の数である。)で表される化合物、下記式(2)：

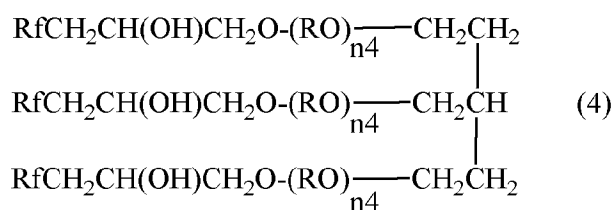


(式中、 $R^f$  及び $R$  は、式(1)と同じ。 $R^f$  及び $R$  はそれぞれ、同一であ  
 ってもよいし、異なってもよい。 $n2$  は、1～40の数である。)で表  
 される化合物、下記式(3)：



(式中、 $R^f$  及び $R$  は、式(1)と同じ。 $R^1$  は、炭素数1～20のアルキル  
 基を表す。 $n3$  は、1～40の数である。)で表される化合物、及び、下記  
 式(4)：

[0015] [化2]



[0016] (式中、 $R^f$  及び $R$  は、式(1)と同じ。 $R^f$  及び $R$  はそれぞれ、同一であ  
 ってもよいし、異なってもよい。 $n4$  は、1～20の数である。)で表

される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。添加型離型剤としてこのような化合物を用いることによって、レジスト組成物が高い離型性を維持しながら、泡立ちにくいものとなり、更に、当該化合物は連続したフルオロメチレン基の数が2～6と小さいことから、環境への影響も小さいものとなる。また、泡立ちにくいことから、インクジェット法に適用した場合であってもノズルの閉塞が起こらず、液滴の制御も容易であることから、滴下後の液滴の形状を維持でき、レジスト材料の表面張力低下を抑制し、転写パターンに欠陥のあるものができるのを抑制することが可能である。

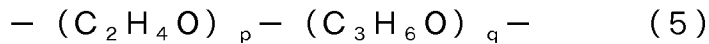
[0017] 上記式(1)における $R_f$ は、鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～6のパーフルオロアルキル基を表すが、具体的には、 $C_2F_5-$ 、 $C_3F_7-$ 、 $C_4F_9-$ 、 $C_6F_{13}-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2CF_2-$ などが挙げられる。これらの中でも、 $C_2F_5-$ 、 $C_4F_9-$ 、 $C_6F_{13}-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2CF_2-$ が好ましい。より好ましくは $C_2F_5-$ 、 $C_4F_9-$ 、 $C_6F_{13}-$ であり、更に好ましくはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基である。

[0018] 上記式(1)における $R$ は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基を表すが、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、*s*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。これらの中でも、エチレン基、プロピレン基、*s*-プロピル基が好ましい。より好ましくはエチレン基、*s*-プロピレン基である。

[0019] 上記式(1)における $n_1$ は、平均付加モル数であり、1～40の数である。 $n_1$ として好ましくは、1～20及び30～40であり、より好ましくは2～15又は30～35であり、更に好ましくは3～10又は30～35である。表面張力の低下を抑制する観点から、 $n_1$ として特に好ましくは3～7又は10～15であり、最も好ましくは4～7である。

上記 $n_1$ は、例えば、原料に用いた(ポリ)アルキレングリコールから算出できる。

[0020] 上記 R は、同一又は異なって、炭素数 1～4 のアルキレン基を表すことから、上記式 (1) における RO は、同一又は異なって、炭素数 1～4 のオキシアルキレン基を表すこととなるが、上記 (RO)<sub>n1</sub> の好ましい形態としては、下記式 (5) :



(式中、p は、平均付加モル数であり、1～30 の数である。q は、平均付加モル数であり、1～40 の数である。) で表される基が挙げられる。上記式 (5) における p は 2～20 であることが好ましく、5～10 であることがより好ましい。また、q は 1～39 であることが好ましく、5～30 であることがより好ましく、10～20 であることが更に好ましい。

上記式 (5) で表される基において、ポリオキシエチレン基とポリオキシプロピレン基とが混在する場合には、それぞれの基の結合順序は特に制限されず、交互、ブロック、ランダムいずれであってもよい。

[0021] 上記式 (1) における (RO)<sub>n1</sub> は、(ポリ) アルキレングリコール単位を表すこととなるが、当該 (ポリ) アルキレングリコール単位の重量平均分子量は、40～2000 であることが好ましい。より好ましくは、100～300、もしくは 600～1500 であり、更に好ましくは、200～300、もしくは 800～1200 である。

上記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC) により測定することができる。

[0022] 上記式 (1) で表される化合物としては、具体的には、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_4-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-H$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-H$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-H$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_4-H$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-H$  などが挙げられ、中

でも、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_4-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-H$ 、が好ましい。より好ましくは  $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_4-H$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-H$  である。

[0023] 上記式(2)における  $R_f$  及び  $R$  は、式(1)と同じである。ただし、 $R_f$  及び  $R$  はそれぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。 $n_2$  は、平均付加モル数であり、1～40の数である。 $n_2$  として好ましくは、1～20及び30～40であり、より好ましくは2～15又は30～35であり、更に好ましくは3～10又は30～35である。表面張力の低下を抑制する観点から、 $n_2$  として特に好ましくは3～7又は10～15であり、最も好ましくは4～7である。上記  $n_2$  は、例えば、原料に用いた(ポリ)アルキレングリコールから算出できる。

[0024] 上記式(2)における  $(RO)_{n_2}$  は、(ポリ)アルキレングリコール単位を表すこととなるが、当該(ポリ)アルキレングリコール単位の重量平均分子量は、40～2000であることが好ましい。より好ましくは、100～300、もしくは600～1500であり、更に好ましくは、200～300、もしくは800～1200である。

上記重量平均分子量は、上述した方法と同様の方法で測定することができる。

[0025] 上記式(2)で表される化合物としては、具体的には、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-CH_2CH(OH)CH_2C_4F_9$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-CH_2CH(OH)CH_2C_4F_9$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_4-CH_2CH(OH)CH_2C_4F_9$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-CH_2CH(OH)CH_2C_4F_9$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH$

$(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_7-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ などが挙げられ、中でも、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_7-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、が好ましい。より好ましくは $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_7-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ である。

[0026] 上記式(3)における $R^f$ 及び $R$ は、式(1)と同じである。 $R^1$ は、炭素数1～20のアルキル基を表すが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*s*-プロピル基、ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、*s*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノナニル基、デシル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノナニル基、デシル基が好ましい。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ノナニル基、デシル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、オクチル基、ノナニル基、デシル基である。

[0027] 上記式(3)における $n_3$ は、平均付加モル数であり、1～40の数である。 $n_3$ として好ましくは、1～20及び30～40であり、より好ましくは2～15又は30～35であり、更に好ましくは3～10又は30～35で

あり、特に好ましくは5～10である。

上記n3は、例えば、原料に用いた（ポリ）アルキレングリコールから算出できる。

[0028] 上記式（3）における（RO）<sub>n3</sub>は、（ポリ）アルキレングリコール単位を表すこととなるが、当該（ポリ）アルキレングリコール単位の重量平均分子量は、40～2000であることが好ましい。より好ましくは、100～300、もしくは600～1500であり、更に好ましくは、200～300、もしくは800～1200である。

上記重量平均分子量は、上述した方法と同様の方法で測定することができる。

[0029] 上記式（3）で表される化合物としては、具体的には、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-CH_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-C_8H_{17}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-C_{10}H_{21}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-CH_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_8H_{17}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_{10}H_{21}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-CH_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-C_8H_{17}$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-C_{10}H_{21}$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-CH_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_4-C_8H_{17}$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2O-\{CH(CH_3)CH_2O\}_7-C_{10}H_{21}$ などが挙げられ、中でも、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-CH_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-C_8H_{17}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-C_{10}H_{21}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-CH_3$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_8H_{17}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_{10}H_{21}$ 、 $C_4F_9CH_2CH(OH)CH_2O$

— {CH (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>O} <sub>7</sub>—CH<sub>3</sub>が好ましい。より好ましくはC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH (OH) CH<sub>2</sub>O— (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) <sub>5</sub>—CH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH (OH) CH<sub>2</sub>O— (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) <sub>5</sub>—C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH (OH) CH<sub>2</sub>O— (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) <sub>30</sub>—CH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH (OH) CH<sub>2</sub>O— (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) <sub>30</sub>—C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH (OH) CH<sub>2</sub>O— {CH (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>O} <sub>7</sub>—CH<sub>3</sub>である。

[0030] 上記式 (4) におけるR<sub>f</sub>及びRは、式 (1) と同じである。ただし、R<sub>f</sub>及びRはそれぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。n<sub>4</sub>は、平均付加モル数であり、1～20の数である。n<sub>4</sub>として好ましくは、2～15であり、より好ましくは3～10であり、更に好ましくは5～10である。

上記n<sub>4</sub>は、例えば、原料に用いた(ポリ)アルキレングリコールから算出できる。

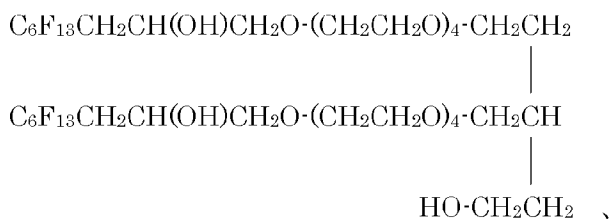
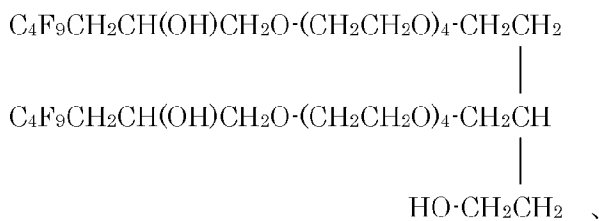
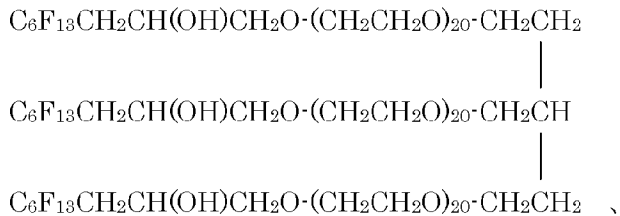
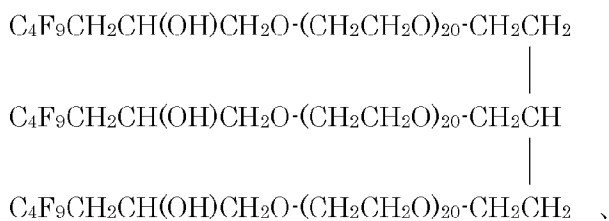
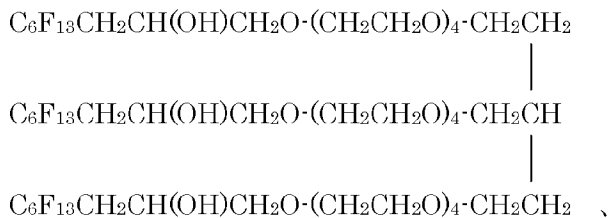
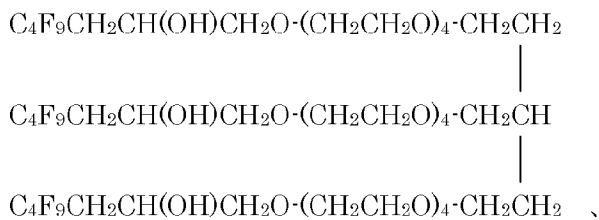
[0031] 上記式 (4) における(R<sub>O</sub>)<sub>n<sub>4</sub></sub>は、(ポリ)アルキレングリコール単位を表すこととなるが、当該(ポリ)アルキレングリコール単位の重量平均分子量は、40～2000であることが好ましい。より好ましくは、100～300、もしくは600～1500であり、更に好ましくは、200～300、もしくは800～1200である。

上記重量平均分子量は、上述した方法と同様の方法で測定することができる。

[0032] 上記式 (4) で表される化合物としては、具体的には、下記化合物などが挙げられる。

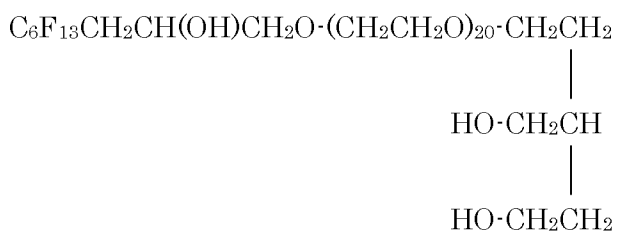
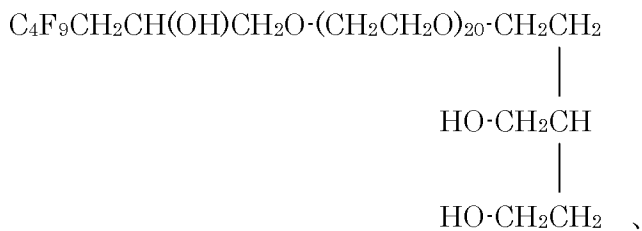
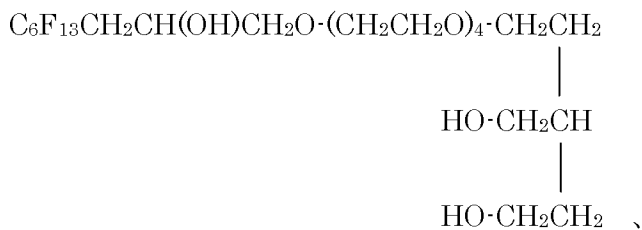
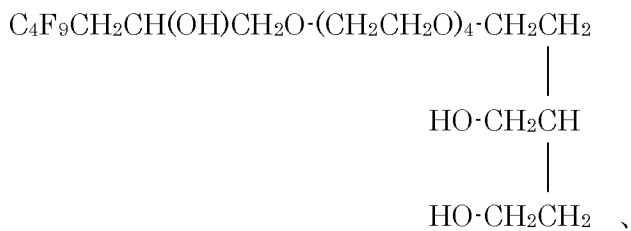
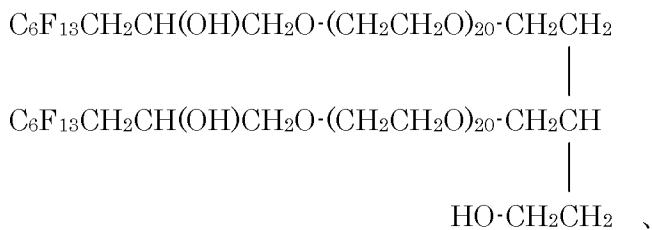
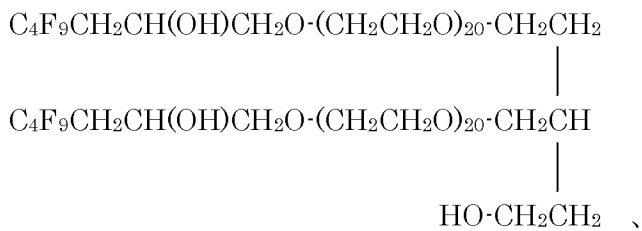
[0033]

[化3]



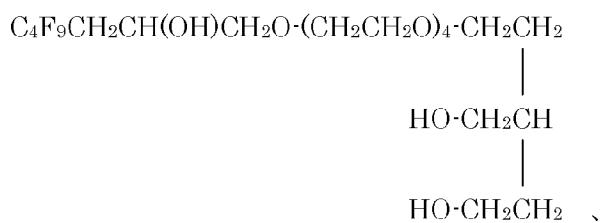
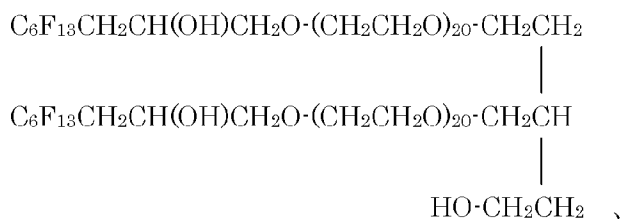
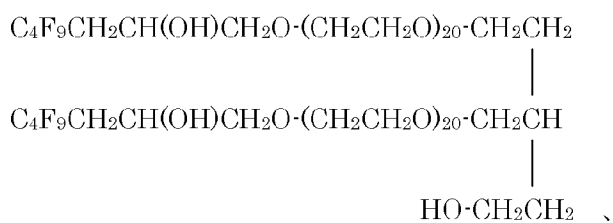
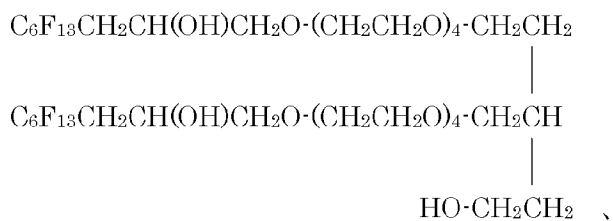
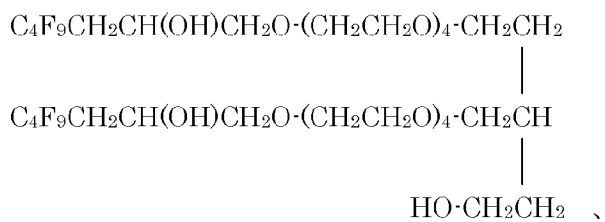
[0034]

[化4]



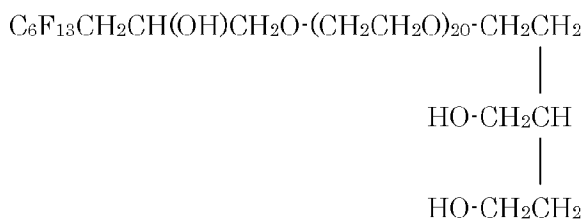
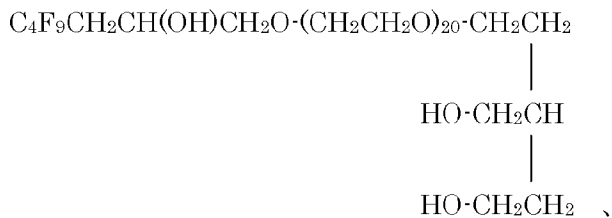
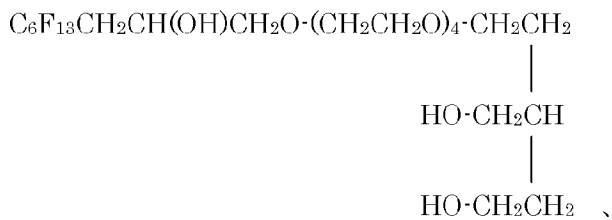
[0035] これらの中でも下記化合物が好ましい。

[0036] [化5]



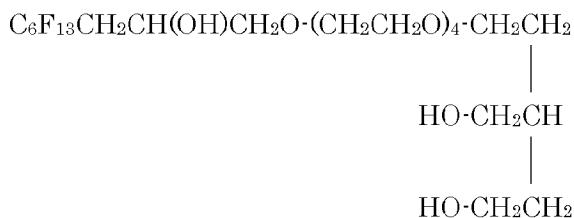
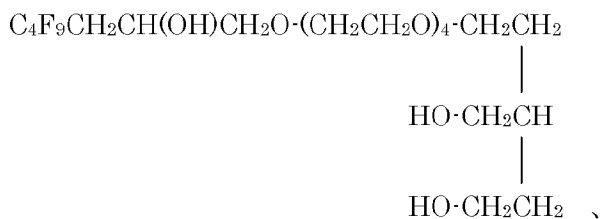
[0037]

[化6]



[0038] より好ましくは、下記化合物である。

[0039] [化7]



[0040] 本発明のレジスト組成物は、上記添加型離型剤を1種含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよいが、中でも、添加型離型剤として、上記式(1)で表される化合物と上記式(2)で表される化合物とを併用する形態、上記式(3)で表される化合物を単独で用いる形態が好ましい。特に好ましくは、上記式(3)で表される化合物を単独で用いる形態である。

[0041] 上記添加型離型剤の配合量としては、レジスト組成物中の（Ａ）硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー１００質量部に対して、０．１～１０質量部であることが好ましい。このような範囲であると、未添加と比較して離型性の向上が発現する。上記添加型離型剤の配合量としてより好ましくは、０．３～５質量部であり、更に好ましくは、０．５～３質量部である。

[0042] 上記（Ａ）硬化性樹脂若しくは硬化性モノマーとしては、硬化性樹脂の１種若しくは２種以上、硬化性モノマーの１種若しくは２種以上、又は、硬化性樹脂と硬化性モノマーとの混合物を用いることができる。

[0043] 上記硬化性樹脂は、光、熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、耐熱性、強度を有する樹脂であれば特に制限されないが、紫外光硬化性樹脂であることが好ましい。

上記硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、環状ポリオレフィン系ポリマー、含フッ素ポリオレフィン系ポリマー（ＰＴＦＥ等）、含フッ素環状非結晶性ポリマー（サイトップ（登録商標）、テフロン（登録商標）ＡＦ等）などが挙げられる。インプリント後に紫外線硬化等の操作を行う場合には、透明性を有する樹脂が好ましい。

[0044] 上記硬化性樹脂として具体的には、例えば、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、酢酸ビニル、ビニルピバレート、各種（メタ）アクリレート類：フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロール、プロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシエチルアクリレート

、メトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリオキシエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、N，N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、ジメチルアミノエチルメタクリレートシリコン系のアクリレート、無水マレイン酸、ビニレンカーボネート、鎖状側鎖ポリアクリレート、環状側鎖ポリアクリレートポリノルボルネン、ポリノルボルナジエン、ポリカーボネート、ポリスルホン酸アミド、含フッ素環状非結晶性ポリマー（サイトップ（登録商標）、テフロン（登録商標）AF等）等が挙げられる。

[0045] 上記硬化性モノマーは、光、熱硬化性モノマーのいずれであってもよいが、紫外光硬化性モノマーが好ましい。

上記硬化性モノマーとしては、例えば、（a）ウレタン（メタ）アクリレート、（b）エポキシ（メタ）アクリレート、（c）ポリエステル（メタ）アクリレート、（d）ポリエーテル（メタ）アクリレート、（e）シリコン（メタ）アクリレート、（f）（メタ）アクリレートモノマーなどが挙げられる。

[0046] 上記硬化性モノマーとして具体的には、以下の例が挙げられる。

（a）ウレタン（メタ）アクリレートとしては、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートに代表されるポリ〔（メタ）アクリロイルオキシアルキル〕イソシアヌレートが挙げられる。

（b）エポキシ（メタ）アクリレートはエポキシ基に（メタ）アクリロイル基を付加したものであり、出発原料としてビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、脂環化合物を用いたものが一般的である。

（c）ポリエステル（メタ）アクリレートのポリエステル部を構成する多価

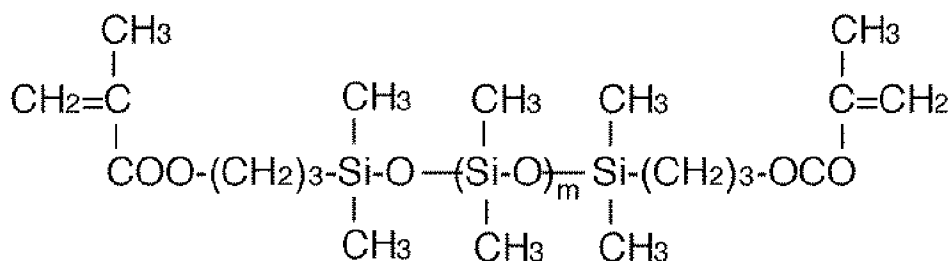
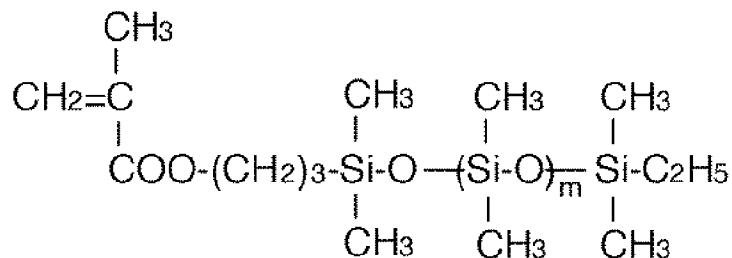
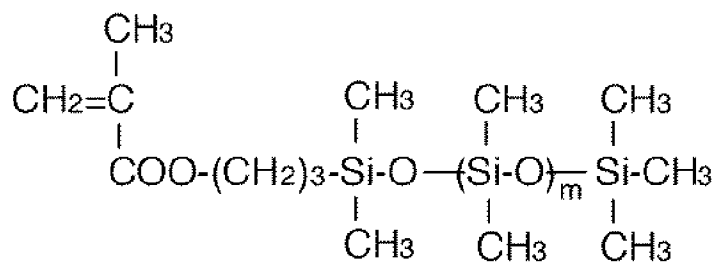
アルコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられ、多塩基酸としては、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸などが挙げられる。

(d) ポリエーテル(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

(e) シリコン(メタ)アクリレートは、分子量1,000~10,000のジメチルポリシロキサンの片末端、あるいは、両末端を(メタ)アクリロイル基で変性したものであり、例えば、以下の化合物などが例示される。

[0047]

[化8]



- [0048] (f) (メタ) アクリレートモノマーとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*sec*-ブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、*n*-ペンチル (メタ) アクリレート、3-メチルブチル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチル-*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、5-ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) ア

クリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（1，1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、1，9-ノナンジオールジアクリレート、1，10-デカンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが例示される。

[0049] 上記硬化性樹脂及び硬化性モノマーの内、市場から入手可能で好ましいものとしては以下のものが挙げられる。

[0050] 上記硬化性樹脂としては、シリコン樹脂類PAK-01、PAK-02（東洋合成化学社製）、ナノインプリント樹脂NIFシリーズ（旭硝子社製）、ナノインプリント樹脂OCNLシリーズ（東京応化工業社製）、N1AC2310（ダイセル化学工業社製）、エポキシアクリレート樹脂類EH-1001、ES-4004、EX-C101、EX-C106、EX-C300、EX-C501、EX-0202、EX-0205、EX-5000など（共栄社化学社製）、ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート類、スミジュールN-75、スミジュールN3200、スミジュールHT、スミジュールN3300、スミジュールN3500（住友バイエルンウレタン社製）などが挙げられる。

[0051] 上記硬化性モノマーの内、シリコンアクリレート系樹脂類としては、サイラプレーンFM-0611、サイラプレーンFM-0621、サイラプレーンFM-0625、両末端型（メタ）アクリル系のサイラプレーンFM-7711、サイラプレーンFM-7721及びサイラプレーンFM-7725等、サイラプレーンFM-0411、サイラプレーンFM-0421、サイラ

プレーンFM-0428、サイラプレーンFM-DA11、サイラプレーンFM-DA21、サイラプレーン-DA25、片末端型（メタ）アクリル系のサイラプレーンFM-0711、サイラプレーンFM-0721、サイラプレーンFM-0725、サイラプレーンTM-0701及びサイラプレーンTM-0701T（JCN社製）等が挙げられる。

多官能アクリレート類としては、A-9300、A-9300-1CL、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、A-TMMT（新中村工業社製）等が挙げられる。

多官能メタクリレート類としてTMPT（新中村工業社製）等が挙げられる。

アルコキシシラン基含有（メタ）アクリレートとしては、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン（別名（トリイソプロポキシシリル）プロピルメタクリレート（略称：TISMA）およびトリイソプロポキシシリル）プロピルアクリレート）、3-（メタ）アクリルオキシイソブチルトリクロロシラン、3-（メタ）アクリルオキシイソブチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシイソブチルトリイソプロポキ3-（メタ）アクリルオキシイソブチルトリメトキシシランシシラン等が挙げられる。

[0052] 上記（A）硬化性樹脂若しくは硬化性モノマーは、レジスト組成物100質量部中、5～99質量部を占めていることが好ましい。このような配合量であると、相分離しない均一な組成物が作成できる。より好ましくは、10～99質量部であり、更に好ましくは、50～99質量部である。

[0053] 上記（B）架橋触媒としては、ラジカル重合開始剤（B1）と酸発生剤（B2）が例示される。

ラジカル重合開始剤（B1）は、熱や光によりラジカルを発生する化合物で

あり、ラジカル熱重合開始剤、ラジカル光重合開始剤が挙げられる。本発明においては、ラジカル光重合開始剤が好ましい。

[0054] 上記ラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等のパーオキシド化合物、並びに、アゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等が挙げられる。

[0055] 上記ラジカル光重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ジアセチル等のージケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2-(4-トルエンスルホニルオキシ)-2-フェニルアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、*p*-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類、アントラキノン、1,4-ナフトキノンのキノン類、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(*n*-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミノ安息香酸類、フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン等のハロゲン化合物、アシルホスフィンオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド

等の過酸化物等が挙げられる。

[0056] 上記ラジカル光重合開始剤の市販品としては、以下のものが例示される。

IRGACURE 651 : 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、

IRGACURE 184 : 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、

IRGACURE 2959 : 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、

IRGACURE 127 : 2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-1-プロパン-1-オン、

IRGACURE 907 : 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、

IRGACURE 369 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、

IRGACURE 379 : 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、

IRGACURE 819 : ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、

IRGACURE 784 : ビス( $\eta$ 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、

IRGACURE OXE 01 : 1, 2-オクタンジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]、

IRGACURE OXE 02 : エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)、

IRGACURE 261、IRGACURE 369、IRGACURE 500、

DAROCUR 1173：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、

DAROCUR TPO：2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、

DAROCUR 1116、DAROCUR 2959、DAROCUR 1664、DAROCUR 4043、

IRGACURE 754 オキシフェニル酢酸：2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルの混合物、

IRGACURE 500：IRGACURE 184とベンゾフェノンとの混合物（1：1）、

IRGACURE 1300：IRGACURE 369とIRGACURE 651との混合物（3：7）、

IRGACURE 1800：CGI 403とIRGACURE 184との混合物（1：3）、

IRGACURE 1870：CGI 403とIRGACURE 184との混合物（7：3）、

DAROCUR 4265：DAROCUR TPOとDAROCUR 1173との混合物（1：1）。

なお、IRGACUREはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製であり、DAROCURはメルクジャパン社製である。

[0057] また、上記（B）架橋触媒としてラジカル光重合開始剤を用いる場合には、増感剤として、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンなどを併用することもでき、重合促進剤として、DAROCUR EDB（エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート）、DAROCUR EHA（2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート）などを併用しても良い。

[0058] 上記増感剤を用いる場合の増感剤の配合量としては、レジスト組成物中の（A）硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー100質量部に対して、0.1～5質量部であることが好ましい。より好ましくは、0.1～2質量部である。また、上記重合促進剤を用いる場合の重合促進剤の配合量としては、レジスト組成物中の（A）硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー100質量部に対して、0.1～5質量部であることが好ましい。より好ましくは、0.1～2質量部である。

[0059] 上記酸発生剤（B2）は、熱や光を加えることによって酸を発生する材料であり、熱酸発生剤、光酸発生剤が挙げられる。本発明においては、光酸発生剤が好ましい。

上記熱酸発生剤としては、例えば、ベンゾイントシレート、ニトロベンジルトシレート（特に、4-ニトロベンジルトシレート）、他の有機スルホン酸のアルキルエステル等が挙げられる。

[0060] 上記光酸発生剤は、光を吸収する発色団と分解後に酸となる酸前駆体とにより構成されており、このような構造の光酸発生剤に特定波長の光を照射することで、光酸発生剤が励起し酸前駆体部分から酸が発生する。

上記光酸発生剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3$ 、 $p\text{-NO}_2\text{PhSO}_3$ （ただし、Phはフェニル基）等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、またはスルホン酸エステル等が挙げられる。その他、光酸発生剤として、2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物、2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物、2-トリハロメチル-5-ヒドロキシフェニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物なども挙げられる。

なお、上記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸（例えば、塩化水素）を形成する化合物である。

[0061] 上記光酸発生剤の市販品として以下のものが例示される。

和光純薬工業社製のWPA G-145 [ビス（シクロヘキシルスルホニル）

ジアゾメタン]、WPAG-170 [ビス (t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン]、WPAG-199 [ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン]、WPAG-281 [トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート]、WPAG-336 [ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート]、WPAG-367 [ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート]、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のIRGACURE PAG103 [(5-プロピルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) - (2-メチルフェニル) アセトニトリル]、IRGACURE PAG108 [(5-オクチルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) - (2-メチルフェニル) アセトニトリル]、IRGACURE PAG121 [(5-p-トルエンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) - (2-メチルフェニル) アセトニトリル]、IRGACURE PAG203、CGI725、三和ケミカル社製のTFE-トリアジン [2- [2- (フラン-2-イル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン]、TME-トリアジン [2- [2- (5-メチルフラン-2-イル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン] MP-トリアジン [2- (メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン]、ジメトキシ [2- [2- (3, 4-ジメトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン]。

[0062] 上記 (B) 架橋触媒の配合量としては、レジスト組成物中の (A) 硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましい。このような範囲であると、十分な硬化体を得られる。上記架橋触媒の配合量としてより好ましくは、0.3~5質量部であり、更に好ましくは、0.5~2質量部である。

[0063] また、上記 (B) 架橋触媒として酸発生剤 (B2) を用いる場合には、必要に応じて酸捕捉剤を添加することにより、酸発生剤から発生する酸の拡散を

制御してもよい。

上記酸捕捉剤としては、レジスト組成物の昇華やレジスト性能を劣化させないものであれば特に制限されないが、アミン（特に、有機アミン）、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などの塩基性化合物が好ましい。これらの酸捕捉剤の中でも、有機アミンが、画像性能が優れる点でより好ましい。

[0064] 上記酸捕捉剤としては、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

[0065] 上記酸捕捉剤の配合量は、酸発生剤（B2）100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部であり、更に好ましくは0.5～5質量部である。

[0066] 本発明のレジスト組成物には、必要に応じて溶媒（特に、水溶性有機溶媒、有機溶媒（特に、油溶性有機溶媒）、水）を加えることができる。

上記水溶性有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテル、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）、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコール、3-メトキシブチルアセテート（MBA）、1,3-ブチレングリコールジアセテート、シクロヘキサノールアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート、乳酸エチル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノールなどが挙げられる。

上記有機溶媒としては、例えば、クロロホルム、HFC141b、HCHC225、ハイドロフルオロエーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。

これら溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

上記溶媒としては、レジスト組成物に含まれる成分の溶解性、安全性の観点から、特にPGMEA、MBAが好ましい。

[0067] 上記溶媒はレジスト組成物中に、30～95質量%の範囲で用いられることが好ましい。より好ましくは50～90質量%である。

[0068] 本発明のレジスト組成物には、必要に応じて架橋剤を加えることができる。

上記架橋剤は単官能化合物、または、好ましくは二個以上の官能基を有する多官能化合物であり、ラジカル重合反応により硬化するタイプが好ましく、カチオン重合反応により硬化するタイプであってもよい。ラジカル重合反応により硬化する架橋剤は不飽和二重結合基であるアクリロイル基やビニル基が官能基であり、カチオン重合反応により硬化する架橋剤はエポキシ基、ビ

ニルエーテル基、オキセタン基が官能基となる。

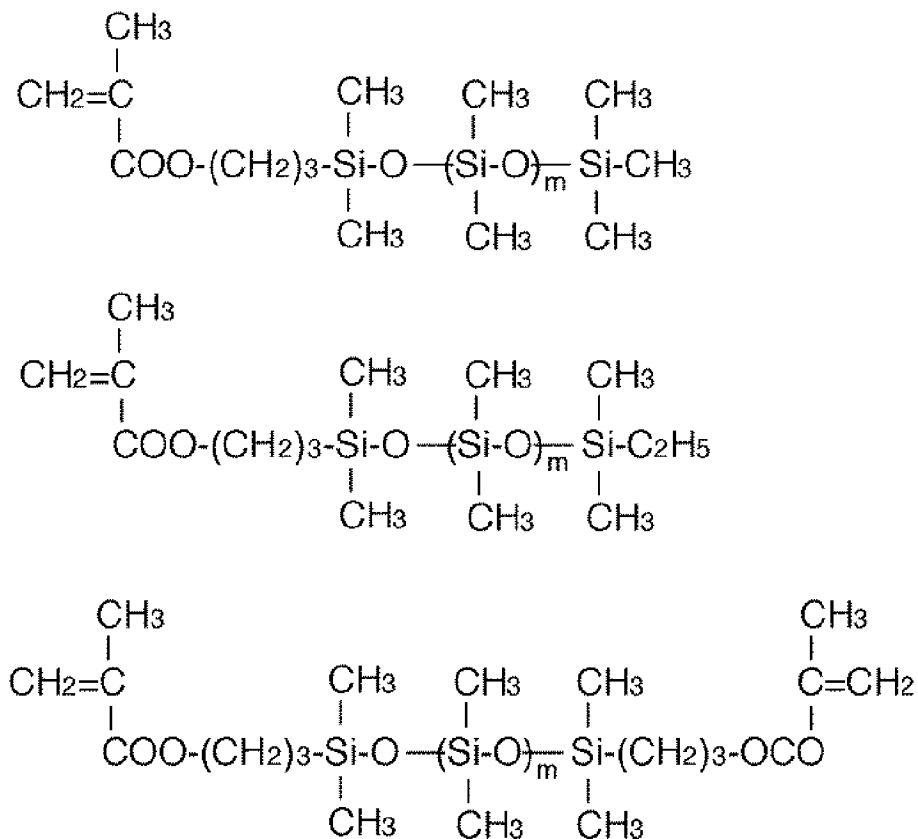
- [0069] 上記架橋剤は、(a) ウレタン(メタ)アクリレート、(b) エポキシ(メタ)アクリレート、(c) ポリエステル(メタ)アクリレート、(d) ポリエーテル(メタ)アクリレート、(e) シリコン(メタ)アクリレート、(f) (メタ)アクリレートモノマー、(g) エポキシ系モノマー、(h) ビニルエーテル系モノマー、(i) オキセタン系モノマーに分類することができる。このうち、(a)～(f)がラジカル重合反応により硬化するタイプであり、(g)～(i)がカチオン重合反応により硬化するタイプである。
- [0070] 上記(a)～(e)の架橋剤は樹脂に(メタ)アクリロイル基を付加したものであり、オリゴマー、ベースレジン、プレポリマーなどと表現されることが多い。
- [0071] 上記(a)ウレタン(メタ)アクリレートは、分子中にウレタン結合と(メタ)アクリロイル基を有するものであり、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートに代表されるポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル]イソシアヌレートなどが例示される。イソシアヌレートは三官能のイソシアネート化合物であり、このうち一つのイソシアネートが、アルキル基(炭素数1～20)又はフルオロアルキル基(炭素数1～6)またはパーフルオロポリエーテル基(分子量1,000～50,000)と水酸基を一分子中に含有する化合物と、ウレタン結合を形成していてもよい。
- [0072] 上記(b)エポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ基に(メタ)アクリロイル基を付加したものであり、出発原料としてビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、脂環化合物を用いたものが一般的である。
- [0073] 上記(c)ポリエステル(メタ)アクリレートは、多価アルコールと多塩基酸からなるエステル樹脂に(メタ)アクリレートを付加したものであってよい。多価アルコールは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン

、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどであり、多塩基酸は、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸などであってよい。

[0074] 上記（d）ポリエーテル（メタ）アクリレートは、ジオールのポリエーテル樹脂に（メタ）アクリレートを付加したものであり、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどが例示される。

[0075] 上記（e）シリコン（メタ）アクリレートは、分子量 1,000～10,000 のジメチルポリシロキサン の片末端、あるいは、両末端を（メタ）アクリロイル基で変性したものであり、例えば、以下の化合物などが例示される。

[0076] [化9]



[0077] 上記（f）（メタ）アクリレートモノマーは、単官能あるいは多官能のアルキル（メタ）アクリレートや、500mPa s（25℃）以下の低粘度ポリエーテル（メタ）アクリレートであり、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、3-メチルブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチル-*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（1, 1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが例示される。

[0078] 上記（g）エポキシ系モノマーは、ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェ

ノール類のグリシジルエーテル；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類のグリシジルエーテル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸などのカルボン酸のグリシジエステルのエポキシモノマーやこれらのオリゴマーもしくは脂環型エポキシドを挙げることができる。中でも、ビスフェノールAグリシジルエーテルモノマーもしくはオリゴマーを好ましく使用できる。具体的には、油化シェル社製造のエピコート828（分子量380）、エピコート834（分子量470）、エピコート1001（分子量900）、エピコート1002（分子量1,060）、エピコート1055（分子量1,350）、エピコート1007（分子量2,900）などが例示される。

[0079] 上記（h）ビニルエーテル系モノマーは、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、トランス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサン、2-ビニルオキシ-7-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-6-オン、2-メチル-2-ビニルオキシアダマンタン、2-エチル-2-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ビス（ビニルオキシ）アダマンタン、1-ビニルオキシアダマンタノール、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1, 3, 5-トリス（ビニルオキシ）アダマンタン、3, 5-ビス（ビニルオキシ）-1-アダマンタノール、5-ビニルオキシ-1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5, 7-テトラキス（ビニルオキシ）アダマンタン、3, 5, 7-トリス（ビニルオキシ）-1-アダマンタノール、5, 7-ビス（ビニルオキシ）-1, 3-アダマンタンジオール、7-ビニルオキシ-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3-ジメチル-5-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ジメチル-5, 7-ビス（ビニルオキシ）アダマンタン、3, 5-ジメチル-7-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1-カルボキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-アミノ-3-ビニルオ

キシアダマンタン、1-ニトロ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-スルホ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-t-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン、4-オキソ-1-ビニルオキシアダマンタン、1-ビニルオキシ-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(ビニルオキシメチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1,3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、2,5-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、2,3-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、5-メトキシカルボニル-2-ビニルオキシノルボルナン、2-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(ビニルオキシメチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシペンチル)ノルボルナン、3-ヒドロキシ-4-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3,4-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3,8-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-メトキシカルボニル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-メトキシカルボニル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、8-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、9-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル

）テトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] ドデカン、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン-3, 5-ジオン、4-ビニルオキシ-11-オキサペンタシクロ [6. 5. 1. 13, 6. 02, 7. 09, 13] ペンタデカン-10, 12-ジオン、 $\alpha$ -ビニルオキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -トリメチル- $\alpha$ -ビニルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\beta$ -メトキシカルボニル- $\alpha$ -ビニルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン-3-オン、9-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン-3-オン、8, 9-ビス（ビニルオキシ）-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン-3-オン、4-ビニルオキシ-2, 7-ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン-3, 6-ジオン、5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 04, 8] ノナン-2-オン、5-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 04, 8] ノナン-2-オン、9-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 04, 8] ノナン-2-オン、6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 14, 8] ウンデカン-2-オン、6, 8-ビス（ビニルオキシ）-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 14, 8] ウンデカン-2-オン、6-ヒドロキシ-8-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 14, 8] ウンデカン-2-オン、8-ヒドロキシ-6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 14, 8] ウンデカン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが例示される。

[0080] 上記（i）オキセタン系モノマーは、1, 4-ビス { [ (3-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] エチル } ベンゼン（東亜合成社製アロンオキセタンOXT-121）、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（東亜合成社製アロンオキセタンOXT-101）などが例示される。

[0081] 本発明においては、（B）架橋触媒として酸発生剤（B2）を用いる場合は

、架橋剤として酸架橋剤を用いてもよい。

上記酸架橋剤は、一分子中に酸性基と架橋する複数（例えば2～10）の反応基（例えば、カルボン酸、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、N-メチロール基、アルキルエーテル化したN-メチロール基、エポキシ基など）とを有する化合物、あるいは、酢酸の多価金属塩であり、アミノ樹脂、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、酢酸アルミニウムなどが例示される。

[0082] 上記アミノ樹脂としては、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物等のアミノ基の一部もしくはすべてをヒドロキシメチル化した化合物、または該ヒドロキシメチル化した化合物の水酸基の一部もしくはすべてをメタノール、エタノール、n-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール等でエーテル化した化合物、例えば、ヘキサメトキシメチルメチロールメラミンであり、日本サイテックインダストリーズ社製のアルキル型、メチロール型、イミノ型の各種アミノ樹脂などが挙げられる。

[0083] 上記エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル類、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環式エポキシ樹脂、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート等のグリシジリエステル類、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール等のグリシジルアミン類、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0084] 上記オキサゾリン化合物としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン等の重合性単量体の共重合体を挙げることが

できる。

[0085] 本発明においては、上記酸架橋剤を熱架橋剤として用いることもできる。熱架橋剤とはポストベーク時に膜の架橋性を向上させる目的で配合される架橋剤である。熱架橋剤の架橋密度を向上させるためにクロトン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸およびケイ皮酸のような酸無水物を併用しても良い。

[0086] 上記架橋剤に1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトール テトラキス(3-メルカプトブチレート)のような多官能チオールを併用すると、硬化速度が向上する。多官能チオールの量は、例えば、架橋剤100質量部に対して0.1~20質量部であることが好ましく、より好ましくは1~10質量部である。

[0087] 上記架橋剤を用いる場合の架橋剤の配合量としては、レジスト組成物中の(A)硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー100質量部に対して、0.1~50質量部であることが好ましい。より好ましくは、0.1~20質量部である。

[0088] 本発明のレジスト組成物には、必要に応じて炭素数2~6のフルオロアルキル基(例えば、パーフルオロアルキル基)を有するモノマー(例えば、パーフルオロブチルエチルアクリレートなどのフルオロアルキル(メタ、フロロ、クロロ)アクリレート)、又は、このモノマーを繰り返し単位とするポリマーを配合することもできる。

上記フルオロアルキル基を有するモノマーは、炭素数2~6のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキル(メタ、フロロ、クロロ)アクリレートであることが好ましい。

[0089] 上記炭素数2~6のフルオロアルキル基を有するモノマー、又は、該モノマーを繰り返し単位とするポリマーを用いる場合の配合量は、レジスト組成物中の(A)硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましい。より好ましくは、0.1~5質量部

である。

[0090] 本発明のレジスト組成物には、必要に応じてその他の各種添加剤を配合してもよい。

上記添加剤としては、例えば、モールド表面の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系界面活性剤や、モールド表面の基材への密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、その他、暗反応抑制のための熱重合禁止剤や紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤などが挙げられる。

これらの添加剤の量は、レジスト材料固形分 100 質量部に対して、30 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 0.01～20 質量部であり、更に好ましくは 0.1～10 質量部である。

[0091] 本発明のレジスト組成物は、特定の構造を有する添加型離型剤を含むものであることから、高い離型性を維持しながら、泡立ちにくく、更に環境への影響も小さいため、インプリントに好適に用いることができるものである。したがって、本発明のレジスト組成物を用いて、インプリントにより、パターン転写されたレジスト硬化物や、特にパターニングされたシリコン半導体基板を好適に製造することができる。なお、インプリントは通常行われる方法により行うことができる。

[0092] すなわち、本発明のレジスト組成物を、シリコン基板又は樹脂基板に塗布して被膜を形成する工程、該被膜に、微細パターンを表面に形成したモールドを押し付けて微細パターンを転写する工程、該転写パターンが形成された被膜を硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物を得る工程、及び、該レジスト硬化物をモールドから離型する工程、を含むパターン転写されたレジスト硬化物の製造方法もまた、本発明の 1 つである。

[0093] 上記被膜を形成する工程は、本発明のレジスト組成物を、インクジェットによりシリコン基板又は樹脂基板に塗布して行われることが好ましい。本発明のレジスト組成物は泡立ちにくく、液滴の制御が容易なものであるため、塗布方法としてインクジェット法を好適に採用することができるものであり、

インクジェット法を採用することにより本発明のレジスト組成物の有する特徴がより一層顕著となる。インクジェットは、通常インクジェット法により行われる方法によって行うことができる。

[0094] 上記樹脂基板における樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリ（4-メチルペンテン-1）、アイオノマー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリシクロヘキサントレフタレート（PCT）等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル（液晶ポリマー）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ（例えば2層以上の積層体として）用いることができる。合成樹脂製の基板を用いれば、軽量、透明、安価、曲げられるなどの特徴を基板に付与することができる。

[0095] 上記被膜に、微細パターンを転写する工程において用いられるモールドとしては、石英、シリコンウエファー、ポリカーボネート、オルモスタンプ（マ

イクロレジスト社製）、フレフィーモ（綜研化学社製）、Ni電鍍モールド、酸化アルミニウムモールドなどが挙げられる。

[0096] 上記レジスト硬化物を得る工程は、転写パターンが形成された被膜を紫外光で露光硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物を得る工程であることが好ましい。当該レジスト硬化物を得る工程における紫外光の波長や、露光強度、露光時間等は、インプリントにおいて通常採用される設定とすることができる。

[0097] 本発明はまた、本発明のレジスト組成物を、シリコン基板に塗布してレジスト層を形成する工程、該レジスト層に、微細パターンを表面に形成したモールドを押し付けて微細パターンを転写する工程、該転写パターンが形成されたレジスト層を硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物層を得る工程、該レジスト硬化物層をモールドから離型する工程、該モールドから離型されたレジスト硬化物層を酸素アッシング処理して、凸部パターンのみを有するレジスト硬化物層を得る工程、及び、該凸部パターンのみを有するレジスト硬化物層の形成されたシリコン基板をフッ素ガスによりエッチング処理して、パターニングされたシリコン半導体基板を得る工程、を含むパターニングされたシリコン半導体基板の製造方法でもある。

[0098] 上記レジスト層を形成する工程は、本発明のレジスト組成物を、インクジェットによりシリコン基板に塗布して行われることが好ましい。本発明のレジスト組成物は泡立ちにくく、液滴の制御が容易なものであるため、塗布方法としてインクジェット法を好適に採用することができるものであり、インクジェット法を採用することにより本発明のレジスト組成物の有する特徴がより一層顕著となる。インクジェットは、通常インクジェット法により行われる方法によって行うことができる。

[0099] 上記レジスト層に、微細パターンを転写する工程において用いられるモールドとしては、上記レジスト硬化物の製造方法において用いられるものと同様のものを用いることができる。

[0100] 上記レジスト硬化物層を得る工程は、転写パターンが形成されたレジスト層

を電磁波で露光硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物層を得る工程であることが好ましい。当該レジスト硬化物層を得る工程における電磁波の波長や、露光強度、露光時間等は、インプリントにおいて通常採用される設定とすることができる。

[0101] 本発明のパターニングされたシリコン半導体基板の製造方法における、酸素アッシング処理、及び、エッチング処理は、パターニングされたシリコン半導体基板を製造する際に通常採用される方法により適宜設定することができる。

[0102] なお、本発明のレジスト硬化物の製造方法、及び、本発明のパターニングされたシリコン半導体基板の製造方法いずれにおいても、用いられる基板は、プラズマ処理やUVオゾン処理などの前処理を行ってもよい。これらの前処理により、基板表面に親液性の官能基（例えば、OH基、COOH基、NH基）を導入できる。

[0103] 本発明により形成されたレジスト硬化物やシリコン半導体基板は、電子、光学、医療、化学分析などの幅広い用途のデバイスに用いることが可能である。例えば、電子デバイスとしては、トランジスタ、メモリ、発光ダイオード（EL）、レーザー、太陽電池などの集積回路に利用できる。またモスアイ構造反射防止フィルム、太陽光集光フィルム、液晶偏光板など規則的な凹凸構造を持ったフィルムが製造できる。これらのデバイスからフレキシブルディスプレイ、無線タグ、ウェアラブルなコンピュータなどが製造される。また、光学デバイスとしては、液晶ディスプレイのカラーフィルタや有機ELなどのディスプレイ用画素、光メモリ、光変調素子、光シャッター、第二高調波（SHG）素子、偏光素子、フォトニッククリスタル、レンズアレイなどに、磁気デバイスとしては次世代ハードディスクドライブ（ディスクリートトラック）、次次世代ハードディスクドライブ（パターンドメディア）、医療デバイスとしては、DNAアレイ、タンパク質アレイなどのバイオチップなどに利用できる。化学分析デバイスとしては、微小化学プラント、微小化学分析システムなどのマイクロ化学チップに利用できる。

## 実施例

[0104] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### [0105] (合成例 1)

[ポリオキシエチレン（重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4）－モノ－3－ノナフルオロブチル－2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシエチレン（重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4）－ジ－3－ノナフルオロブチル－2－ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

攪拌子、還流冷却管、窒素導入管、温度計、を備えた四つ口フラスコ中、セプタムラバーキャップを装着し、重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4 のポリオキシエチレン 2.0 g と 3－ノナフルオロブチル－1，2－オキシプロピル 3.0 g を加え窒素気流下で攪拌しながらオイルバスにて 60℃ まで昇温した。トリフルオロボランジエチルエーテル錯体 20 mg をシリンジで加え、60～70℃ で 1 時間反応させた。19F－NMR で 3－ノナフルオロブチル－1，2－オキシプロピルが消失していることを確認した後、室温まで戻してそのまま後処理をせず淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体＝2.4：1 を 4.8 g 得た。モノ置換体とジ置換体の比率は<sup>1</sup>H－NMR にて決定した。

### [0106] (合成例 2)

[ポリオキシエチレン（重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4）－モノ－3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシエチレン（重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4）－ジ－3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

3－ノナフルオロブチル－1，2－オキシプロピル 3.0 g を、3－パーフルオロヘキシル－1，2－オキシプロピル 4.3 g に変えた以外は合成例 1 と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体＝2.1：1 を 5.9

g 得た。

[0107] (合成例 3)

[ポリオキシエチレン (重量平均分子量 1000、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 23) - モノ-3-ノナフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシエチレン (重量平均分子量 1000、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 23) - ジ-3-ノナフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 4 のポリオキシエチレン 2.0 g を、重量平均分子量 1000、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 23 のポリオキシエチレン 5.0 g に変えた以外は合成例 1 と同様に処理し、室温で白色固体のモノ置換体: ジ置換体 = 1.6 : 1 を 6.7 g 得た。

[0108] (合成例 4)

[ポリオキシエチレン (重量平均分子量 1000、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 23) - モノ-3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシエチレン (重量平均分子量 1000、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 23) - ジ-3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

3-ノナフルオロブチル-1, 2-オキシプロピル 3.0 g を、3-パーフルオロヘキシル-1, 2-オキシプロピル 4.3 g に変えた以外は合成例 3 と同様に処理し、無色透明液体のモノ置換体: ジ置換体 = 2.0 : 1 を 7.7 g 得た。

[0109] (合成例 5)

[ポリオキシエチレン (重量平均分子量 350、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 6) - メチル-3-ノナフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルエーテルの調製]

重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数: 4 のポリオキシエチレン 2.0 g を、メチルポリオキシエチレン (重量平均分子量 35

0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：6）3．6 g に変えた以外は合成例 1 と同様に処理し、無色透明液体の表記化合物 6．3 g を得た。

[0110] （合成例 6）

〔ポリオキシエチレン（重量平均分子量 350、オキシエチレン単位の平均付加モル数：6）－メチルー 3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルの調製〕

3－ノナフルオロブチルー 1，2－オキシプロピル 3．0 g を、3－パーフルオロヘキシル－1，2－オキシプロピル 4．3 g に変えた以外は合成例 5 と同様に処理し、淡黄色液体の表記化合物 7．7 g を得た。

[0111] （合成例 7）

〔ポリオキシプロピレン（重量平均分子量 250、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：4）－モノ－3－ノナフルオロブチルー 2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシプロピレン（重量平均分子量 250、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：4）－ジ－3－ノナフルオロブチルー 2－ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製〕

重量平均分子量 200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4 のポリオキシエチレン 2．0 g を、重量平均分子量 250、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：4 のポリオキシプロピレン 2．5 g に変えた以外は合成例 1 と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体＝2．3：1 を 5．3 g 得た。

[0112] （合成例 8）

〔ポリオキシプロピレン（重量平均分子量 250、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：4）－モノ－3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシプロピレン（重量平均分子量 250、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：4）－ジ－3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製〕

3－ノナフルオロブチルー 1，2－オキシプロピル 3．0 g を、3－パーフルオロヘキシル－1，2－オキシプロピル 4．3 g に変えた以外は合成例 7

と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体＝1.9：1を6.5 g得た。

[0113] (合成例9)

[ポリオキシプロピレン（重量平均分子量400、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：6）－モノ－3－ノナフルオロブチル－2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシプロピレン（重量平均分子量400、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：6）－ジ－3－ノナフルオロブチル－2－ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

重量平均分子量200、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4のポリオキシエチレン2.0 gを、重量平均分子量400、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：6のポリオキシプロピレン4.0 gに変えた以外は合成例1と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体＝2.0：1を6.8 g得た。

[0114] (合成例10)

[ポリオキシプロピレン（重量平均分子量400、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：6）－モノ－3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシプロピレン（重量平均分子量400、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：6）－ジ－3－パーフルオロヘキシル－2－ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

3－ノナフルオロブチル－1，2－オキシプロピル3.0 gを、3－パーフルオロヘキシル－1，2－オキシプロピル4.3 gに変えた以外は合成例9と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体＝2.1：1を8.0 g得た。

[0115] (合成例11)

[ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン（重量平均分子量1250、オキシエチレン単位の平均付加モル数：5、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：17）－モノ－3－ノナフルオロブチル－2－ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン（重量平均分子

量 1 2 5 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：5、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：1 7) -ジ-3-ノナフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

重量平均分子量 2 0 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4 のポリオキシエチレン 2. 0 g を、重量平均分子量 1 2 5 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：5、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：1 7 のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックポリマー 1 2. 5 g に変えた以外は合成例 1 と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体 = 1. 8 : 1 を 1 5. 6 g 得た。

[0116] (合成例 1 2)

[ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン (重量平均分子量 1 2 5 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：5、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：1 7) -モノ-3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルエーテルと、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン (重量平均分子量 1 2 5 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：5、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：1 7) -ジ-3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルエーテルとの混合物の調製]

3-ノナフルオロブチル-1, 2-オキシプロピル 3. 0 g を、を 3-パーフルオロヘキシル-1, 2-オキシプロピル 4. 3 g に変えた以外は合成例 1 1 と同様に処理し、淡黄色液体のモノ置換体：ジ置換体 = 2. 0 : 1 を 1 6. 1 g 得た。

[0117] (合成例 1 3)

[トリポリオキシエチレン (重量平均分子量 1 0 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：2) -グリセリル-トリ-3-ノナフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルエーテルの調製]

重量平均分子量 2 0 0、オキシエチレン単位の平均付加モル数：4 のポリオキシエチレン 2. 0 g を、重量平均分子量 1 0 0、オキシプロピレン単位の平均付加モル数：2 のトリポリオキシプロピレン-グリセリルエーテル 3.

3 g に、また、3-ノナフルオロブチル-1, 2-オキシプロピルの仕込み量を8. 3 g に変えた以外は合成例1と同様に処理し、淡黄色液体の表記化合物を11. 3 g 得た。

[0118] (実施例1-1~1-13)

[試験1]

合成例1~13で調製した化合物又は混合物について、硬化性樹脂であるPAK-02（東洋合成化学社製）への溶解性及び表面張力低下抑制能を、下記に示す方法に従ってそれぞれ評価した。

[0119] <PAK-02への溶解性>

PAK-02への溶解性は、合成例1~13で調製した化合物又は混合物をそれぞれ所定濃度（1. 0、3. 0、5. 0重量%）に溶解させたPAK-02溶液をフタ付のサンプル瓶に5 g 調製し、手で振って攪拌した後、25℃で目視にて確認し、以下の評価基準により評価した。結果を表1に示す。

評価基準

×：不溶もしくは膨潤

△：白濁

○：溶解

[0120] <静的表面張力>

静的表面張力の測定は、合成例1~13で調製した化合物又は混合物をそれぞれ2. 0重量%となるようにPAK-02に溶解し10 g の溶液を調製した後、ウィルヘルミー法（平板法）にて25℃で測定した。測定機器は協和界面科学社製「SURFACE TENS IOMETER CBVP-A3」を使用した。得られた静的表面張力から表面張力低下抑制能を評価する。得られた結果を表1に示す。

[0121] (実施例1-14)

合成例1~13で調製した化合物又は混合物の代わりに、標準的なフッ素系界面活性剤であるユニダインDSN-403N（ダイキン工業社製、（ポリ）アルキレングリコール単位の平均付加モル数：8）を用いた以外は、実施

例 1-1 ~ 1-13 と同様にして、PAK-02 への溶解性及び表面張力低下抑制能を評価した。結果を表 1 に示す。

[0122] (比較例 1-1)

合成例 1 ~ 13 で調製した化合物又は混合物の代わりに、何も用いなかった以外は、実施例 1-1 ~ 1-13 と同様にして、PAK-02 のみを用いた場合の静的表面張力を測定した。結果を表 1 に示す。

[0123] [表1]

|          |                   | 溶解性(重量%) |     |     | 静的表面張力<br>(mN/m) |
|----------|-------------------|----------|-----|-----|------------------|
|          |                   | 1.0      | 3.0 | 5.0 |                  |
| 実施例 1-1  | 合成例 1 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 25               |
| 実施例 1-2  | 合成例 2 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 23               |
| 実施例 1-3  | 合成例 3 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 24               |
| 実施例 1-4  | 合成例 4 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 25               |
| 実施例 1-5  | 合成例 5 の化合物        | ○        | ○   | ○   | 27               |
| 実施例 1-6  | 合成例 6 の化合物        | ○        | ○   | ○   | 23               |
| 実施例 1-7  | 合成例 7 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 26               |
| 実施例 1-8  | 合成例 8 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 25               |
| 実施例 1-9  | 合成例 9 の混合物        | ○        | ○   | ○   | 26               |
| 実施例 1-10 | 合成例 10 の混合物       | ○        | ○   | ○   | 24               |
| 実施例 1-11 | 合成例 11 の混合物       | ○        | ○   | ○   | 25               |
| 実施例 1-12 | 合成例 12 の混合物       | ○        | ○   | ○   | 24               |
| 実施例 1-13 | 合成例 13 の化合物       | ○        | ○   | ○   | 18               |
| 実施例 1-14 | ユニダイン<br>DSN-403N | ○        | ○   | ○   | 14               |
| 比較例 1-1  | —                 |          |     |     | 28               |

[0124] (実施例 2-1 ~ 2-13)

[試験 2]

合成例 1 ~ 13 で調製した化合物又は混合物を用いた組成物について、モールド剥離性試験を下記に示す方法に従ってそれぞれ行った。

[0125] <モールド剥離性試験>

組成物のモールド剥離性試験は、PAK-02 に合成例 1 ~ 13 で調製した化合物又は混合物をそれぞれ添加して得られた各組成物と、PAK-02 をシリコン基板上に 10  $\mu$ l 載せ、これにパターンなしモールドとして、表面をフッ素系表面処理剤のオプツールDSX（登録商標）でフッ素コートした石英スライドガラスまたは処理なし石英スライドガラスを重ね、組成物をスライドガラスとモールドの間に均一に広がるように挟んだ。これに窒素雰囲気

気下、 $365\text{ nm}$ のUV光を含む光線を $500\text{ mJ/cm}^2$ の強度で石英ガラス面を上面として照射し、組成物を硬化させた。スライドガラスからモールドを剥がすと硬化膜はスライドガラス上に残った。同一のモールドを用い、同じ組成物を使用し、同操作を50回繰り返した。得られたモールドの表面を解析し、モールドフッ素コート剥がれ、フッ素コートしたモールドへの組成物の付着を観測した。付着性の判定は以下のとおり2段階評価を行った。結果を表2に示す。

#### 評価基準

モールドフッ素コート剥がれの程度：

A：モールドフッ素コート剥がれは観測されなかった

B：モールドフッ素コート剥がれが観測された

フッ素コートしたモールドへの組成物の付着の程度：

a：モールドへの組成物の付着は観測されなかった

b：モールドへの組成物の付着が観測された

#### [0126] (実施例2-14)

合成例1～13で調製した化合物又は混合物の代わりに、標準的なフッ素系界面活性剤であるユニダインDSN-403N（ダイキン工業社製、（ポリ）アルキレングリコール単位の平均付加モル数：8）を用いた以外は、実施例2-1～2-13と同様にして、モールド剥離性試験を行った。結果を表2に示す。

#### [0127] (比較例2-1)

合成例1～13で調製した化合物又は混合物の代わりに、何も用いなかった以外は、実施例2-1～2-13と同様にして、PAK-02のみからなる硬化膜についてモールド剥離性試験を行った。結果を表2に示す。

#### [0128]

[表2]

|         |                   | モールドフッ素コート<br>の剥がれ | フッ素コートした<br>モールドへの付着 | 未処理<br>モールドへの付着 |
|---------|-------------------|--------------------|----------------------|-----------------|
| 実施例2-1  | 合成例1の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-2  | 合成例2の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-3  | 合成例3の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-4  | 合成例4の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-5  | 合成例5の化合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-6  | 合成例6の化合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-7  | 合成例7の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-8  | 合成例8の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-9  | 合成例9の混合物          | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-10 | 合成例10の混合物         | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-11 | 合成例11の混合物         | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-12 | 合成例12の混合物         | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-13 | 合成例13の化合物         | A                  | a                    | a               |
| 実施例2-14 | ユニタイン<br>DSN-403N | A                  | a                    | a               |
| 比較例2-1  | —                 | B                  | b                    | b               |

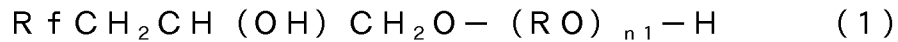
産業上の利用可能性

[0129] 本発明のレジスト組成物は、インプリント、特にインクジェット法を用いるインプリントに好適に用いることができる。そして、レジスト硬化物や、シリコン半導体基板を好適に製造することができる。

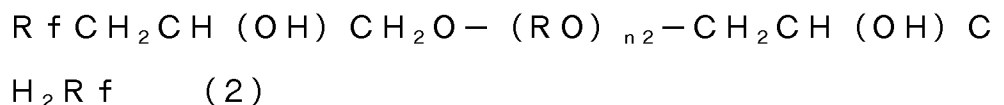
## 請求の範囲

[請求項1] (A) 硬化性樹脂若しくは硬化性モノマー、(B) 架橋触媒、及び、  
(C) 添加型離型剤を含むレジスト組成物であって、

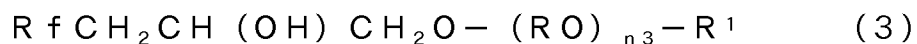
該添加型離型剤は、下記式(1)：



(式中、Rfは、鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～6のパーフルオロアルキル基を表す。Rは、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基を表す。n1は、1～40の数である。)で表される化合物、下記式(2)：

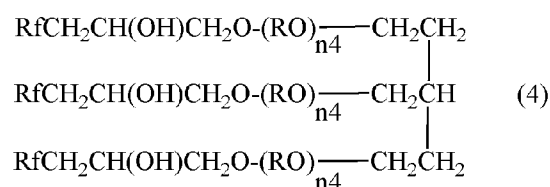


(式中、Rf及びRは、式(1)と同じ。Rf及びRはそれぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。n2は、1～40の数である。)で表される化合物、下記式(3)：



(式中、Rf及びRは、式(1)と同じ。R<sup>1</sup>は、炭素数1～20のアルキル基を表す。n3は、1～40の数である。)で表される化合物、及び、下記式(4)：

[化1]



(式中、Rf及びRは、式(1)と同じ。Rf及びRはそれぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。n4は、1～20の数である。)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする、インプリント用レジスト組成物。

[請求項2] パターン転写されたレジスト硬化物の製造方法であって、  
請求項1記載のレジスト組成物を、シリコン基板又は樹脂基板に塗布

して被膜を形成する工程、  
該被膜に、微細パターンを表面に形成したモールドを押し付けて微細パターンを転写する工程、  
該転写パターンが形成された被膜を硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物を得る工程、及び、  
該レジスト硬化物をモールドから離型する工程、  
を含むレジスト硬化物の製造方法。

[請求項3] 前記レジスト硬化物を得る工程は、転写パターンが形成された被膜を紫外光で露光硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物を得る工程である請求項2記載のレジスト硬化物の製造方法。

[請求項4] パターニングされたシリコン半導体基板の製造方法であって、  
請求項1記載のレジスト組成物を、シリコン基板に塗布してレジスト層を形成する工程、  
該レジスト層に、微細パターンを表面に形成したモールドを押し付けて微細パターンを転写する工程、  
該転写パターンが形成されたレジスト層を硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物層を得る工程、  
該レジスト硬化物層をモールドから離型する工程、  
該モールドから離型されたレジスト硬化物層を酸素アッシング処理して、凸部パターンのみを有するレジスト硬化物層を得る工程、及び、  
該凸部パターンのみを有するレジスト硬化物層の形成されたシリコン基板をフッ素ガスによりエッチング処理して、パターニングされたシリコン半導体基板を得る工程、  
を含むパターニングされたシリコン半導体基板の製造方法。

[請求項5] 前記レジスト硬化物層を得る工程は、転写パターンが形成されたレジスト層を電磁波で露光硬化させて転写パターンを有するレジスト硬化物層を得る工程である請求項4記載のパターニングされたシリコン半導体基板の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079995

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, B29K27/12(2006.01)n, B29K71/00(2006.01)n

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, C09K3/00, B29K27/12, B29K71/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2012-216655 A (JSR Corp.),<br>08 November 2012 (08.11.2012),<br>paragraphs [0006], [0022] to [0113], [0117] to [0122], [0133]<br>(Family: none)                                 | 1-5                   |
| Y         | JP 2009-265450 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.),<br>12 November 2009 (12.11.2009),<br>paragraphs [0001], [0042]<br>(Family: none)                                                       | 1-5                   |
| Y         | JP 2011-012109 A (Ricoh Co., Ltd.),<br>20 January 2011 (20.01.2011),<br>paragraphs [0055] to [0070]<br>& US 2012/0113195 A1 & EP 2449042 A<br>& WO 2011/002072 A1 & CN 102471621 A | 1-5                   |

☒ 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  
07 January, 2014 (07.01.14)

Date of mailing of the international search report  
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 03/097717 A1 (Daikin Industries, Ltd.),<br>27 November 2003 (27.11.2003),<br>page 16, line 14 to page 25, line 15<br>& JP 4092583 B & US 2005/0170989 A1<br>& EP 1505098 A1 & DE 60311254 T<br>& ES 2279113 T                                                                                                                                    | 1-5                   |
| Y         | WO 2011/002072 A1 (Ricoh Co., Ltd.),<br>06 January 2011 (06.01.2011),<br>page 47, lines 14 to 17<br>& JP 2011-12109 A & US 2012/0113195 A1<br>& EP 2449042 A & CN 102471621 A                                                                                                                                                                       | 1-5                   |
| Y<br>A    | JP 2012-109514 A (Daikin Industries, Ltd.),<br>07 June 2012 (07.06.2012),<br>paragraphs [0065], [0066]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                            | 4,5<br>1-3            |
| T         | Tsuneo YAMASHITA, Masamichi MORITA, "Novel<br>Fluorinated Compounds as Release Materials in<br>Nanoimprint Lithography", THE CHEMICAL TIMES,<br>01 October 2013 (01.10.2013), 2013 Nen, no.230,<br>no.4, pages 2 to 6, available from <a href="http://www.kanto.co.jp/times/pdf/CT_230_all.pdf">http://www.kanto.co.jp/times/pdf/CT_230_all.pdf</a> | 1-5                   |
| A         | JP 10-149588 A (Toray Industries, Inc.),<br>02 June 1998 (02.06.1998),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                               | 1-5                   |
| A         | JP 2011-232632 A (JSR Corp.),<br>17 November 2011 (17.11.2011),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                      | 1-5                   |

## 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, C09K3/00(2006.01)i, B29K27/12(2006.01)n,  
B29K71/00(2006.01)n

## 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, C09K3/00, B29K27/12, B29K71/00

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2012-216655 A（J S R株式会社）2012. 11. 08,<br>0 0 0 6, 0 0 2 2 乃至 0 1 1 3, 0 1 1 7 乃至 0 1 2 2 及び 0 1<br>3 3<br>（ファミリーなし） | 1-5            |
| Y               | JP 2009-265450 A（日本化薬株式会社）2009. 11. 12,<br>0 0 0 1 及び 0 0 4 2<br>（ファミリーなし）                                             | 1-5            |

☒ 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

0 7 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

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）

佐野 浩樹

2 M

4 0 7 1

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<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2011-012109 A (株式会社リコー) 2011. 01. 20,<br>段落 0 0 5 5 乃至 0 0 7 0<br>& US 2012/0113195 A1 & EP 2449042 A & WO 2011/002072 A1 & CN<br>102471621 A                                                                                                              | 1-5            |
| Y                     | WO 03/097717 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003. 11. 27,<br>第 1 6 頁第 1 4 行乃至第 2 5 頁第 1 5 行<br>& JP 4092583 B & US 2005/0170989 A1 & EP 1505098 A1 & DE 60311254<br>T & ES 2279113 T                                                                                         | 1-5            |
| Y                     | WO 2011/002072 A1 (Ricoh Company, Ltd.) 2011. 01. 06,<br>第 4 7 頁第 1 4 行乃至第 1 7 行<br>& JP 2011-12109 A & US 2012/0113195 A1 & EP 2449042 A & CN<br>102471621 A                                                                                                 | 1-5            |
| Y<br>A                | JP 2012-109514 A (ダイキン工業株式会社) 2012. 06. 07,<br>段落 0 0 6 5 及び 0 0 6 6<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                             | 4, 5<br>1-3    |
| T                     | 山下 恒雄、森田 正道, 含フッ素化合物を用いたナノインプリン<br>トリソグラフィ用離形材料の開発, THE CHEMICAL TIMES,<br>2013. 10. 01, 2 0 1 3 年 2 3 0 号、N o . 4, 第 2 頁乃至第 6 頁,<br><a href="http://www.kanto.co.jp/times/pdf/CT_230_all.pdf">http://www.kanto.co.jp/times/pdf/CT_230_all.pdf</a> から入手可<br>能 | 1-5            |
| A                     | JP 10-149588 A (東レ株式会社) 1998. 06. 02,<br>全文全図<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                    | 1-5            |
| A                     | JP 2011-232632 A (J S R 株式会社) 2011. 11. 17,<br>全文全図<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                              | 1-5            |