

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-66100

(P2011-66100A)

(43) 公開日 平成23年3月31日(2011.3.31)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| H01L 21/027 (2006.01) | H01L 21/30 502D | 4F100 |
| B29C 59/02 (2006.01) | B29C 59/02 ZNMB | 4F202 |
| B29C 33/38 (2006.01) | B29C 33/38 | 4F209 |
| B32B 3/26 (2006.01) | B32B 3/26 Z | 5F046 |
| B32B 27/30 (2006.01) | B32B 27/30 A | 5F146 |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-213968 (P2009-213968)
 (22) 出願日 平成21年9月16日 (2009.9.16)

(71) 出願人 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 稲宮 隆人
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内
 (72) 発明者 橋元 賢志
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内
 (72) 発明者 甲斐田 栄三
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内

最終頁に続く

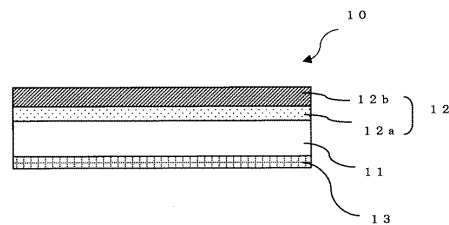
(54) 【発明の名称】 光硬化性転写シート、及びこれを用いた凹凸パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノインプリントプロセス法において、中間スタンプの作製に有利に使用することができる光硬化性転写シートであって、その際に使用される微細凹凸パターンを有する金型との離型性、及び中間スタンプから凹凸パターンが転写される光硬化性樹脂との離型性が良好であり、且つ凹凸パターンの転写性に優れた光硬化性転写シートを提供する。さらに、上記光硬化性転写シートを用いて微細な凹凸パターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】 加圧により変形可能で、ポリマーと反応性希釈剤を含む光硬化性組成物からなる光硬化性転写層 11 を有する光硬化性転写シート 10 であって、前記ポリマーが、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位を含むアクリル樹脂からなることを特徴とする光硬化性転写シート 10。更に、これを用いた凹凸パターンを形成する方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加圧により変形可能で、ポリマーと光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含む光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

前記ポリマーが、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位を含むアクリル樹脂からなることを特徴とする光硬化性転写シート。

【請求項 2】

前記脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位が、イソボルニル基及びノ又はシクロヘキシル基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位である請求項 1 に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 3】

前記脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率が、前記光硬化性組成物の乾燥質量に対して 32 ~ 44 質量%である請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 4】

前記反応性希釈剤が、脂環基を有するモノマーを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 5】

前記脂環基を有するモノマーが、ジメチロールトリシクロデカン基又はイソボルニル基を有するモノマーである請求項 4 に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 6】

下記の工程：

(1) 表面に微細な凹凸パターンを有する金型の表面を、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光硬化性転写シートの転写層に、当該金型の凹凸パターン面が、当該転写層の表面に接触するように裁置、押圧して、転写層の表面が凹凸パターン表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(2) 金型を有する積層体の転写層を紫外線照射により硬化させる工程、及び

(3) 金型を除去することにより、当該転写層の表面に微細な反転凹凸パターンを形成する工程；

を含む凹凸パターンの形成方法。

【請求項 7】

下記の工程：

(4) 請求項 6 に記載の方法により、前記金型の凹凸パターンの反転凹凸パターンが形成された光硬化性転写シート(中間スタンプ)の微細な反転凹凸パターンの表面を、基板上に形成された光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性樹脂層に、該中間スタンプの反転凹凸パターン面が光硬化性樹脂層の表面に接触するように裁置、押圧して、光硬化性樹脂層の表面が反転凹凸パターン表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(5) 中間スタンプを有する積層体の光硬化性樹脂層を紫外線照射により硬化させる工程；及び

(6) 中間スタンプを除去することにより、光硬化性樹脂層の表面に前記金型と同一の微細な凹凸パターンを形成する工程；

を含む凹凸パターンの形成方法。

【請求項 8】

前記光硬化性樹脂組成物が液状である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金型がスタンプである請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイス、光学部品、記録媒体等の製造に有利に使用することができる

10

20

30

40

50

光硬化性転写シート、及びこれを用いた凹凸パターンの形成方法、特に微細加工技術であるナノインプリントに関する。

【背景技術】

【0002】

光或いは電子線を用いる微細加工技術の進展はめざましく、光では100nm、電子線では10nmの加工が達成されている。しかしながら、それら微細加工装置は高価なため、より安価な加工技術が求められている。このような目的に沿って、ナノインプリント技術によりシリコン基板等に所望の回路パターン等を形成する方法が確立されつつある。ナノインプリント技術は、従来のプレス技術と比較して、より微小な構造を実現するための微細加工の技術である。この技術自体には解像度に限界がなく、解像度はモールド（即ち金型）の作製精度によって決まる。したがって、モールドさえ作製できれば、従来のフォトリソグラフィーより容易に、且つはるかに安価な装置により、極微細構造を形成することが可能である。

10

【0003】

ナノインプリント技術には転写される材料により2種類に大別される。一方は、転写される材料を加熱し、モールド（金型）により塑性変形させた後、冷却してパターンを形成する熱ナノインプリント技術である。もう一方は、基板上に室温で液状の光硬化性樹脂を塗布した後、光透過性のモールドを樹脂に押し当て、光を照射させることで基板上の樹脂を硬化させパターンを形成する光ナノインプリント技術である。特に光ナノインプリント技術は室温にてパターン形成できるため熱による基板、モールド間の線膨張係数差による歪が発生しにくく、高精度のパターン形成が可能であり、半導体等のリソグラフィ技術の代替技術として注目を集めている。

20

【0004】

ナノインプリントによりパターン成形を安価に行うことができるが、マザースタンプであるモールド（金型）に樹脂が付着し易く、樹脂が付着した場合、そのモールドを補修することは極めて困難である。モールド（金型）が非常に高価なため、製造全体として安価とは言えない場合が多い。

【0005】

特許文献1には、2工程によるインプリント法が開示されている。即ち、第1工程で、マイクロメータ又はナノメータのオーダの微細な凹凸のパターンニングがなされた表面を有するテンプレートに、サーモプラスチックポリマー等の可塑性ポリマーフォイルの表面と表面が向かい合い接触するように置かれ、インプリント処理により、テンプレート表面のパターンが反転されたものがポリマーフォイルの表面に形成される。そして、第2工程で、得られたポリマースタンプ（中間スタンプ）に、上記と同様な処理がなされ、他の可塑性ポリマーフォイルの表面に第二の反転レプリカ（テンプレートと同一のパターン）が形成される。

30

【0006】

この方法では、製品が中間スタンプを用いて成形されるため、マザースタンプ（テンプレート）には深刻な損傷が発生することはない。しかしながら、中間スタンプの作製に熱可塑性ポリマーを使用しているため、幅広く様々なポリマーを使用することができる反面、成形に加熱、冷却という大きなエネルギーが必要となること、そして成形時間が1分以上の長い時間が必要となることの不利がある。従って、連続製造する場合のタクト（処理に必要な時間）の短縮が困難となる。

40

【0007】

また特許文献1には、中間スタンプ作製時に、光硬化性樹脂を併用する例が記載されているが、光硬化性樹脂は液状物のため、作業性が悪く、また硬化収縮、厚みムラ等も大きいことから、上記タクトの短縮等を含む生産性の向上を図ることができない。さらに、マザースタンプとの剥離性、及び中間スタンプから凹凸パターンが転写された製品である硬化した光硬化性樹脂との剥離性が低いという問題がある。

【0008】

50

一方、特許文献2には、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを用いて中間スタンプを作製する方法が開示されている。これにより作業性、硬化収縮等については改善されている。また、特許文献2においては、光硬化性組成物が滑剤としてリン原子含有化合物を含むことにより、マザースタンプからの剥離性等が改善されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-165812号公報

【特許文献2】特開2007-291339号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献2の光硬化性転写シートを用いて、上述のような2工程のインプリント法を行う場合、第1工程のマザースタンプからインプリント処理により中間スタンプを得る工程における成型性、離型性は良好であるが、第2工程の中間スタンプから光硬化性樹脂（特に、硬化性が良好なラジカル硬化型の液状紫外線硬化樹脂）への転写においては、中間スタンプに光硬化性樹脂が付着し、精確な凹凸パターンの成型が十分にできない場合がある。

【0011】

20

従って、本発明の目的は、ナノインプリントプロセス法において、中間スタンプの作製に有利に使用することができる光硬化性転写シートであって、その際に使用される微細凹凸パターンを有する金型との離型性、及び中間スタンプから凹凸パターンが転写された光硬化性樹脂との離型性が良好であり、且つ凹凸パターンの転写性に優れた光硬化性転写シートを提供することにある。

【0012】

また、本発明の目的は、上記光硬化性転写シートを用いて微細な凹凸パターンを形成する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

30

上記目的は、加圧により変形可能で、ポリマーと光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含む光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、前記ポリマーが、脂環基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位を含むアクリル樹脂からなることを特徴とする光硬化性転写シートによって達成される。

【0014】

これにより金型や光硬化性樹脂との離型性、特に光硬化性樹脂（特にラジカル硬化型の紫外線硬化樹脂）との離型性が良好な光硬化性転写シートとすることができる。これは光硬化性転写層に、極性が低い脂環骨格を有するポリマーが含まれるためと考えられる。

【0015】

40

本発明の光硬化性転写シートの好ましい態様は以下の通りである。

(1) 前記脂環基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位が、イソボルニル基及びノ又はシクロヘキシル基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位である。

(2) 前記脂環基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位の含有率が、前記光硬化性組成物の乾燥質量に対して32～44質量%である。

(3) 前記反応性希釈剤が、脂環基を有するモノマーを含む。

(4) 前記脂環基を有するモノマーが、ジメチロールトリシクロデカン基又はイソボルニル基を有するモノマーである。

【0016】

また、上記目的は、下記の工程：

(1) 表面に微細な凹凸パターンを有する金型の表面を、請求項1～5のいずれか1項

50

に記載の光硬化性転写シートの転写層に、当該金型の凹凸パターン面が、当該転写層の表面に接触するように裁置、押圧して、転写層の表面が凹凸パターン表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(2) 金型を有する積層体の転写層を紫外線照射により硬化させる工程、及び

(3) 金型を除去することにより、当該転写層の表面に微細な反転凹凸パターンを形成する工程；を含む凹凸パターンの形成方法によっても達成される。

【0017】

この方法においては、本発明の光硬化性転写シートを用いて、金型の表面の微細な凹凸パターンを転写しているので、光硬化性転写シートと金型との離型性が良好で、金型に転写層の一部が付着することなく、欠陥のない反転凹凸パターンを転写層に形成することができる。

10

【0018】

更に、下記の工程：

(4) 請求項6に記載の方法により、前記金型の凹凸パターンの反転凹凸パターンが形成された光硬化性転写シート(中間スタンプ)の微細な反転凹凸パターンの表面を、基板上に形成された光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性樹脂層に、該中間スタンプの反転凹凸パターン面が光硬化性樹脂層の表面に接触するように裁置、押圧して、光硬化性樹脂層の表面が反転凹凸パターン表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(5) 中間スタンプを有する積層体の光硬化性樹脂層を紫外線照射により硬化させる工程；及び

20

(6) 中間スタンプを除去することにより、光硬化性樹脂層の表面に前記金型と同一の微細な凹凸パターンを形成する工程；を含む凹凸パターンの形成方法によっても達成される。

【0019】

この方法においては、金型の反転凹凸パターンが形成された本発明の光硬化性転写シートを中間スタンプとして用いて、基板上に形成された光硬化性樹脂層に微細な凹凸パターンを転写しているので、特に中間スタンプと硬化した光硬化性樹脂層との離型性が良好で、中間スタンプに光硬化性樹脂層の一部が付着することなく、欠陥のない金型と同一の凹凸パターンを形成することができる。

【0020】

本発明の凹凸パターンの形成方法の好ましい態様は以下の通りである。

(1) 前記光硬化性樹脂組成物が液状である。本発明の方法においては、特に液状の光硬化性樹脂組成物であっても離型性が良好であり、有効である。

(2) 前記金型がスタンプである。本発明の方法は、ナノインプリントプロセス法に使用するスタンプを用いた凹凸パターンの形成に有効である。

【発明の効果】

【0021】

本発明の光硬化性転写シートは、極性が低い脂環骨格を有するポリマーを含む光硬化性転写層を有するので、金型や光硬化性樹脂との離型性、特に光硬化性樹脂(特にラジカル硬化型の紫外線硬化樹脂)との離型性が良好で、且つ凹凸パターンの転写性に優れた光硬化性転写シートである。また、本発明の光ナノインプリントプロセス法等の微細な凹凸パターンの形成方法は、中間スタンプとして本発明の光硬化性転写シートを用いているので、金型の凹凸パターンを精確に製品である光硬化性樹脂まで転写することができる方法である。

40

【0022】

従って、本発明の凹凸パターンの形成方法により、電子ディスプレイリブ、電子デバイス(リソグラフィ、トランジスタ)、光学部品(マイクロレンズアレイ、導波路、光学フィルタ、フォトニクス結晶)、バイオ関連材料(DNAチップ、マイクロリアクタ)、記録媒体(パターンドメディア、DVD)を有利に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 3 】

【 図 1 】 図 1 は本発明の光硬化性転写シートの代表的な一例を示す概略断面図である。

【 図 2 】 図 2 は本発明の微細凹凸パターン形成方法の代表的な一例を示す概略断面図である。

【 図 3 】 図 3 は本発明の微細凹凸パターン形成方法の代表的な一例を示す概略断面図である（図 2 から続いて行う場合）。

【 図 4 】 図 4 は本発明に従う微細凹凸パターンの連続形成方法の代表的な一例を示す概略断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

以下に図面を参照しながら本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【 0 0 2 5 】

図 1 は本発明の光硬化性転写シート 1 0 の実施形態の代表的な一例を示す概略断面図である。光硬化性転写層 1 1 には、一方の表面に、易接着層 1 2 a を有するポリマーフィルム 1 2 b からなる透明フィルム 1 2、及び他方の表面に剥離シート 1 3 が設けられている。透明フィルム 1 2 は、易接着層 1 2 a により光硬化性転写層 1 1 に強力に接着されている。従って、易接着層 1 2 a は、光硬化性転写層 1 1、硬化後の光硬化性転写層 1 1 及びポリマーフィルム 1 2 b と優れた接着性を示す。また、ポリマーフィルム 1 2 b により、光硬化性転写シート 1 0 及び硬化後の光硬化性転写シート 1 0 の膜自立性が付与されている。剥離シート 1 3 は光硬化性転写層を保護するためのシートで、無くても良いが、長尺シートで使用する場合等はハンドリング性の点で設けた方が好ましい。剥離シートは、一般に、プラスチックシート上に剥離層が設けられたものであり、剥離層が光硬化性転写層 1 1 の表面と接触するように設けられており、通常使用時に除去される。

【 0 0 2 6 】

[光硬化性転写層]

本発明における光硬化性転写層 1 1 は、金型（好ましくはスタンプ）の微細凹凸パターン表面を押圧することにより精確に転写できるように、加圧により変形し易い層であるとともに、硬化後における金型との離型性に優れ、更に中間スタンプとして使用した場合には、凹凸パターンが転写された製品の光硬化性樹脂（特にラジカル硬化型の紫外線硬化性樹脂）との離型性に優れており、且つ転写性に優れている。

【 0 0 2 7 】

即ち、本発明において、光硬化性転写層 1 1 を形成する光硬化性組成物は、ポリマー、光重合性官能基（一般に炭素 - 炭素 2 重結合基、好ましくは（メタ）アクリロイル基（アクリロイル基及びメタアクリロイル基を示す。以下同様。））を有する反応性希釈剤（モノマー及びオリゴマー）、光重合性開始剤、及び、所望により他の添加剤から構成されており、上記ポリマーが、脂環基を有する（メタ）アクリレート（アクリレート及びメタアクリレートを示す。以下同様。）繰り返し単位を含むアクリル樹脂から構成されている。脂環基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位により形成される脂環骨格は極性が低いため、本発明における光硬化性転写層は、金型や光硬化性樹脂との離型性、特に光硬化性樹脂との離型性が良好になっている。

【 0 0 2 8 】

本発明において、脂環基は、脂環式炭化水素基、脂環式エーテル基を含む。脂環基の炭素原子数は 3 ~ 12 個が好ましい。脂環式炭化水素基としてはイソボルニル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、シクロデシル基、シクロペンチル基、メンチル基、フェンチル基、アダマンチル基等が挙げられる。脂環式エーテル基としてはテトラヒドロフルフリル基、テトラヒドロピラン - 2 - メチル基、3 - エチル - 3 - オキサタンメチル基等が挙げられる。より極性が低い脂環骨格が得られ、光硬化性転写層の離型性が優れる点で脂環式炭化水素が好ましく、特にイソボルニル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【 0 0 2 9 】

脂環基を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位の含有率は、特に制限はないが、含

10

20

30

40

50

有率が低過ぎると離型性が低下し、高過ぎると転写性や作業性が低下する場合がある。従って、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率は、光硬化性組成物の乾燥重量に対して、32~44質量%が好ましく、更に37~43質量%が好ましい。

【0030】

なお、本発明において、光硬化性組成物中の脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率(本発明において、「脂環基含有モノマー単位含有率T」とも言う)は、以下のように算出する。

【0031】

(1)光硬化性組成物のポリマー中の脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率(本発明において、「脂環基含有モノマー単位含有率P」とも言う)を、光硬化性組成物のポリマーの調製に用いる脂環基含有モノマー質量及び総モノマー質量から、式(I)により算出する。

10

【0032】

脂環基含有モノマー単位含有率P =

$$(\text{脂環基含有モノマー質量} / \text{総モノマー質量}) \times 100 (\%) \cdots (I)$$

【0033】

(2)脂環基含有モノマー単位含有率Tを、脂環基含有モノマー単位含有率P、光硬化性組成物に用いる脂環基含有ポリマー質量及び光硬化性組成物総質量から、式(II)により算出する。

20

【0034】

脂環基含有モノマー単位含有率T =

$$((\text{脂環基含有モノマー単位含有率P} / 100) \times \text{脂環基含有ポリマー質量}) / \text{光硬化性組成物総質量} \times 100 (\%) \cdots (II)$$

【0035】

[ポリマー]

また、一般に、光硬化性転写層11を形成する光硬化性組成物のポリマーは、ガラス転移温度(Tg)が80以上のポリマーであることが好ましい。これにより、金型の微細凹凸パターンが容易に転写でき、硬化も高速で行うことができる。また硬化された形状も高いTgを有するのでその形状が変わることなく長期に維持され得る。ガラス転移温度が80以上のポリマーとしては、重合性官能基を有することが、反応性希釈剤と反応が可能となり硬化の高速化に有利である。またヒドロキシル基を有することにより、光硬化性転写層11にジソシアネートを含ませることで、ポリマーを僅かに架橋させることが可能となり、転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えられた層とするのに特に有利である。ジソシアネートは、ヒドロキシル基を有さないポリマーでもある程度、上記の効果を有する。

30

【0036】

従って、本発明において、光硬化性組成物のポリマーを構成するアクリル樹脂は、重合性官能基を有するアクリル樹脂又はヒドロキシル基を有するアクリル樹脂であることが特に好ましい。

【0037】

本発明において、重合性官能基を有するアクリル樹脂は、上述の脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステル(アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを示す。以下同様。)の少なくとも1種と、グリシジル(メタ)アクリレートをモノマー成分とした共重合体で、且つ該グリシジル基に重合性官能基を有するカルボン酸が反応したものの、或いは上述の脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも1種と、重合性官能基を有するカルボン酸をモノマー成分とした共重合体で、且つ当該カルボン酸基にグリシジル(メタ)アクリレートが反応したものである。

40

【0038】

脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、脂環基の炭素原子数が3~12個のアクリル酸エステルが好ましい。例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、シク

50

ロヘキシル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、メンチル(メタ)アクリレート、フェンチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロピラン-2-メチル(メタ)アクリレート、3-エチル-3-オキセタンメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート等の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、特に、イソボルニル(メタ)アクリレート、及びシクロヘキシル(メタ)アクリレートは特に離型性、転写性が優れる光硬化性転写層ができる点で好ましい。

10

【0039】

ポリマー中の脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステル((メタ)アクリレート)繰り返し単位の含有率としては、特に制限はないが、好ましくは50~100質量%であり、更に好ましくは60~90質量%である。上述のように、本発明においては、光硬化性組成物全体に対する、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率が、光硬化性転写層の離型性等に影響する場合があるので、このポリマーの調製の段階で、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率を調節するのが好ましい。

【0040】

また、グリシジル(メタ)アクリレート又は重合性官能基を有するカルボン酸は、その繰り返し単位として、ポリマー中に、一般に5~25質量%、特に5~20質量%含まれることが好ましい。得られた共重合体のグリシジル基又はカルボン酸基に、それぞれ重合性官能基を有するカルボン酸又はグリシジル(メタ)アクリレートを反応させる。

20

【0041】

なお、モノマー成分として、他に、メチル(メタ)アクリレートや、アルコール残基が炭素原子数2~10個の(メタ)アクリル酸エステルを含んでも良い。アルコール残基が炭素原子数2~10個(特に3~5個)のアルキルの(メタ)アクリル酸エステルとしては、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。他のモノマー成分としては、メチル(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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましく、特にメチル(メタ)アクリレートが好ましい。

30

【0042】

上記の重合性官能基を有するアクリル樹脂は、例えば、以下のように製造することができる。

【0043】

1種又は複数種の(メタ)アクリルモノマー(上記脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも1種を含む)と、グリシジル基を1個かつ重合性官能基を1個有する化合物(好ましくはグリシジル(メタ)アクリレート)或いは重合性官能基を有するカルボン酸とを、ラジカル重合開始剤と有機溶剤の存在下で溶液重合法などの公知の方法にて反応させて共重合体であるグリシジル基含有アクリル樹脂(a)又はカルボキシル基含有アクリル樹脂(b)を得る。

40

【0044】

次いで得られたグリシジル基含有アクリル樹脂(a)に重合性官能基を有するカルボン酸を加え、或いは得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂(b)にグリシジル基を1個かつ重合性官能基を1個有する化合物(好ましくはグリシジルメタクリレート)を加え、必要に応じ加熱することによりアクリル系光硬化型樹脂(A)又はアクリル系光硬化型樹脂(B)を得る。この配合比は、グリシジル基とカルボキシル基のモル比が1/0.9~1/1となるように配合するのが好ましく、より好ましくは1/1である。グリシジル基過剰では長期安定性において増粘、ゲル化のおそれがあり、カルボキシル基過剰では皮膚

50

刺激性が上がり作業性が低下する。さらに1 / 1の場合は残存グリシジル基がなくなり、貯蔵安定性が顕著に良好になる。反応は塩基性触媒、リン系触媒などの存在下で公知の方法にて行うことができる。

【0045】

また、本発明において、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂は、上述の脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも1種と、アルコール残基がヒドロキシル基を有する炭素原子数2~4個のアルキルの(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも1種との共重合体である。

【0046】

脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、脂環基の炭素原子数が3~12個のアクリル酸エステルが好ましい。例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、メンチル(メタ)アクリレート、フェンチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロピラン-2-メチル(メタ)アクリレート、3-エチル-3-オキセタンメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート等の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、特に、イソボルニル(メタ)アクリレート、及びシクロヘキシル(メタ)アクリレートは特に離型性、転写性が優れる光硬化性転写層ができる点で好ましい。

【0047】

ポリマー中の脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルの繰り返し単位((メタ)アクリレート繰り返し単位)の含有率としては、特に制限はないが、好ましくは50~100質量%であり、更に好ましくは60~90質量%である。上述のように、本発明においては、光硬化性組成物全体に対する、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率が、光硬化性転写層の離型性等に影響する場合があるので、このポリマーの調製の段階で、脂環基を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位の含有率を調節するのが好ましい。

【0048】

また、アルコール残基がヒドロキシル基を有する炭素原子数2~4個のアルキルの(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートを挙げることができ、その繰り返し単位として、ポリマー中に、一般に5~25質量%、特に5~20質量%含まれることが好ましい。

【0049】

なお、モノマー成分として、他に、メチル(メタ)アクリレートや、アルコール残基が炭素原子数2~10個の(メタ)アクリル酸エステルを含んでも良い。アルコール残基が炭素原子数2~10個(特に3~5個)のアルキルの(メタ)アクリル酸エステルとしては、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げるができる。他のモノマー成分としては、メチル(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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましく、特にメチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0050】

本発明において、アクリル樹脂は、数平均分子量が90000以上、特に90000~100000、そして重量平均分子量が90000以上、特に90000~300000であることが好ましい。

【0051】

さらに本発明では、アクリル樹脂として、ヒドロキシル基等の活性水素を有する官能基

及び光重合性官能基の両方を有するアクリル樹脂も使用することができる。このような反応性アクリル樹脂は、主鎖又は側鎖に光重合性官能基及び活性水素を有する官能基を有するものである。従って、このような反応性アクリル樹脂は、例えば、上述の脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも1種を含む(メタ)アクリレートモノマーと、ヒドロキシ基等の官能基を有する(メタ)アクリレート(例、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合性基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。その際、ヒドロキシ基が残るようにイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートの量を調節して使用することにより、活性水素を有する官能基としてヒドロキシ基及び光重合性官能基を有するアクリル樹脂が得られる。

10

【0052】

或いは上記において、ヒドロキシ基の代わりにアミノ基を有する(メタ)アクリレート(例、2-アミノエチル(メタ)アクリレート)を用いることにより活性水素を有する官能基としてアミノ基を有する、光重合性官能基含有アクリル樹脂を得ることができる。同様に、活性水素を有する官能基としてカルボキシ基等を有する、光重合性官能基含有アクリル樹脂も得ることができる。

【0053】

本発明では、前記光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂も好ましい。

【0054】

上記光重合性官能基を有するアクリル樹脂は、光重合性官能基を一般に1~50モル%、特に5~30モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

20

【0055】

本発明において、光硬化性転写層を形成する光硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、別のポリマーを含んでも良い。別のポリマーとしては、ポリ酢酸ビニル、ビニルアセテート/(メタ)アクリレート共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及びその共重合体、ポリ塩化ビニル及びその共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリレート/アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1,3-ポリマー、塩素化ゴム、スチレン/ブタジエン/スチレン共重合体、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。

30

【0056】

[反応性希釈剤]

本発明において、光硬化性転写組成物に含まれる光重合性官能基を有する反応性希釈剤(モノマー及びオリゴマー)としては以下のものが挙げられる。例えば、(メタ)アクリルモノマー類としては、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、o-フェニルフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコー

40

50

ルジプロポキシジ(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、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレートメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。また、(メタ)アクリレートオリゴマー類としては、ポリオール化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸、水添ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ポリオール類とε-カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前記、多塩基酸又はこれらの酸無水物類のε-カプロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等)と、有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2',4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等)と水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1,4-ジメチロールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等)の反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これら光重合可能な官能基を有する化合物は1種又は2種以上、混合して使用することができる。

【0057】

本発明において、光硬化性転写層の離型性を更に向上させるために、反応性希釈剤にも極性の低い脂環基を有するモノマーを含むことが好ましい。脂環基を有するモノマーとしては、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、特にジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0058】

本発明において、光硬化性組成物のポリマーと反応性希釈剤との質量比は、20:80~80:20、特に30:70~70:30の範囲が好ましい。

【0059】

[透明フィルム]

本発明において、透明フィルム12のポリマーフィルム12bは、本発明の光硬化性転写シート10に使用可能な透明性や物性があれば、どのようなものでも良い。好ましくはポリエステルフィルムである。このポリエステルは、芳香族二塩基酸又はそのエステル形成性誘導体とジオール又はそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。

10

20

30

40

50

【0060】

このようなポリエステル例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）等を挙げることができ、これらの共重合体又はこれと副成分（50モル%未満）としての他樹脂とのブレンドであってもよい。これらのポリエステルのうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが力学的物性や光学物性等のバランスが良いので好ましい。特に、ポリエチレン-2,6-ナフタレートは機械的強度の大きさ、熱収縮率の小ささ、加熱時のオリゴマー発生量の少なさなどの点でポリエチレンテレフタレートに優っており最も好ましい。

10

【0061】

ポリマーフィルム12bの厚さは1~500 μm であることが好ましく、より好ましくは3~400 μm 、更に好ましくは6~300 μm 、特に好ましくは12~250 μm である。

【0062】

本発明において、透明フィルム12の易接着層12aは無くてもいいが、ポリマーフィルム12bと光硬化性転写層11との密着性をより強力にするために、易接着層12aを設けた方が好ましい。易接着層12aは、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂の1種又は2種以上の混合物からなる易接着であることが好ましい。

20

【0063】

易接着層12aの厚さは、0.01~0.3 μm の範囲、特に0.02~0.2 μm の範囲あることが好ましい。

【0064】

[凹凸パターン形成方法]

次に、上記光硬化性転写シート10を用いて、本発明の微細凹凸パターンの形成方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。一般にナノインプリントプロセス法もこの微細凹凸パターンの形成方法のように行うことができる。

【0065】

図2及び図3は、本発明の微細凹凸パターンの形成方法における実施の形態の代表的な一例を示す概略断面図である。まず光硬化性転写シート10から、剥離シート13を除去し、光硬化性転写層11を露出させる。光硬化性転写層11は透明フィルム12のポリマーフィルム12b上の易接着層12aに接着、固定されている。金型としてスタンプ14を、その微細凹凸パターン面が光硬化性転写層11の表面に対向するように配置する（図2（a））。続いて、光硬化性転写層11上に、スタンプ14を押圧し、光硬化性転写層11の表面がスタンプ14の凹凸パターンの表面に沿って密着した積層体を形成する（図2（b）：以上工程（1））。押圧が可能ないように、光硬化性転写層11は必要に応じて加熱される。常温で押圧可能であれば加熱する必要はない。この状態で、光硬化性転写層11を、光（UV）照射することにより硬化させる（工程（2））。押圧しながら光照射することがタクトを短縮できるので好ましい。その後、スタンプ14を硬化した光硬化性転写層11cから除去する（図2（c）：工程（3））。このようにして、スタンプ14の微細凹凸パターンが反転した凹凸パターンを光硬化性転写層11上に形成する。本発明の方法においては、本発明の光硬化性転写シート10を使用しているので、転写性が良く、スタンプ14と硬化した光硬化性転写層11cとの離型性が極めて良好で、その転写層11の一部がスタンプ14に付着することもない。従って、欠陥のない反転凹凸パターンを形成することができ、スタンプ14を損傷することもない。

30

40

【0066】

上記のスタンプ14の微細凹凸パターンが反転した凹凸パターンが形成された光硬化性転写シート10を中間スタンプとして使用する場合は、更に以下の工程により、基板15上に形成された光硬化性樹脂層16の表面に凹凸パターンを形成することができる。

【0067】

50

基板 15 の表面には液状の光硬化性樹脂組成物が塗布され、光硬化性樹脂層 16 が形成されている。基板 15 は、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等が挙げられる。例えば、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製基板や、ガラス基板等が挙げられる。

【0068】

上記で得られた、透明フィルム 12 上にスタンプ 14 の微細な凹凸パターンが反転した凹凸パターン面が形成された光硬化性転写層 11c を備えた中間スタンプ 20 を、その凹凸パターン面が光硬化性樹脂層 16 の表面に対抗するように配置する（図 3（d））。次いで、光硬化性樹脂層 16 上に中間スタンプ 20 を押圧する（図 3（e）：以上工程（4））。押圧が可能なように、光硬化性樹脂層 16 は、必要に応じて加熱される。常温で押圧可能であれば加熱する必要はない。この状態で、光硬化性樹脂層 16 を、光（UV）照射することにより硬化させる（工程（5））。押圧しながら光照射することがタクトを短縮できるので好ましい。その後、中間スタンプ 20 を凹凸パターン面が形成され且つ硬化した光硬化性樹脂層 16 から除去する（図 3（f）：工程（6））。このようにして、スタンプの微細凹凸パターンと同じパターンの微細凹凸パターンを光硬化性樹脂層 16 上に形成する。本発明の方法においては、本発明の光硬化性転写シート 10 が中間スタンプ 20 に使用されているので、転写性が良く、光硬化性樹脂層 16 と中間スタンプ 20 との離型性が極めて良好で、光硬化性樹脂層 16 の一部が中間スタンプ 20 に付着することもない。従って、欠陥のない凹凸パターン（金型と同じ凹凸パターン）を光硬化性樹脂層 16 の表面に形成することができる。

10

20

【0069】

光硬化性樹脂層 16 は、光硬化性転写シート 10 と同様な加圧変形性のある光硬化性組成物によって形成されていても良いが、基板 15 上に薄膜に塗布できる点で液状の光硬化性樹脂組成物が好ましい。特に本発明の方法においては、本発明の光硬化性転写シートを使用するので、液状の光硬化性樹脂組成物との離型性が改善されており、有効である。

【0070】

一般に、工程（1）～（6）を繰り返して微細凹凸パターンを有する光硬化性樹脂層を形成するが、中間スタンプ 20 を用いて、多数の微細凹凸パターンを有する光硬化性樹脂層を作成しても良い。即ち、工程（1）～（3）を行った後、工程（4）～（6）を繰り返して行っても良い。

30

【0071】

上記においては、金型としてスタンプを用いて説明したが、他の金型でも同様に行うことができる。微細凹凸パターンを転写することに有利なことから、金型として、ナノインプリントプロセス法等に使用するスタンプが好ましい。材質はどのようなものでも良いが、好ましくはニッケル、チタン、シリコン、石英等が適用できる。特にニッケルが好ましい。

【0072】

図 4 は、本発明の凹凸パターン形成方法を連続的に行う実施の形態の代表的な 1 例を示す概略断面図である。まず、送りロール 36a から光硬化性転写シート 30 が送り出され、剥離シート 33 が案内ロール 36c を介して、巻き取りロール 36b に巻き取られて除去される。透明フィルム 32（ポリマーフィルム及びその上に易接着層を有する）に接着固定されている光硬化性転写層 31 は露出され、案内ロール 36d を介して矢印方向に搬送され、微細な凹凸パターンを有するスタンプ部 34 と UV ランプ 37 を備え、上下に作動する UV 透過型圧着部 35 の間に来た時、搬送が停止し、UV 透過型圧着部 35 が下方に移動して透明フィルム 32 を押し下げ、光硬化性転写層 31 をスタンプ部 34 に押圧する。押圧後又は押圧と同時に UV ランプ 37 で光照射され、光硬化性転写層 31 は硬化する。その後、UV 透過型圧着部 35 が上方に移動するとともに、硬化した光硬化性転写層 31c はスタンプ部 34 から剥離し、光硬化性転写層 31c の表面にはスタンプ部 34 の微細な凹凸パターンが反転した凹凸パターンが形成されている（中間スタンプ）。

40

【0073】

50

透明フィルム 3 2 に接着固定された光硬化性転写層 3 1 c は、搬送が再開され、液状光硬化性樹脂組成物が塗布されて光硬化性樹脂層 4 1 が形成されている基板 4 0 と、UVランプ 4 7 を備え、上下に作動する UV 透過型圧着部 4 5 の間に来た時、搬送が再び停止する。次いで、UV 透過型圧着部 4 5 が下方に移動し、透明フィルム 3 2 を押し下げ、光硬化性転写層 3 1 c を光硬化性樹脂層 4 1 に押圧する。押圧後又は押圧と同時に UV ランプ 4 7 で照射され、光硬化性樹脂層 4 1 は硬化する。その後、UV 透過型圧着部 4 5 が上方に移動するとともに、硬化した光硬化性樹脂層 4 1 は光硬化性転写層 3 1 c から剥離し、光硬化性樹脂層 4 1 の表面にはスタンプ部 3 4 と同一の微細な凹凸パターンが形成され、製品となる。透明フィルム 3 2 に接着固定された光硬化性転写層 3 1 c は中間スタンプとして、更に連続して同様な処理により、複数の光硬化性樹脂層に微細な凹凸パターンを形成しても良い。その後、透明フィルム 3 2 に接着固定された光硬化性転写層 3 1 c は案内ロール 3 6 e を介して巻き取りロール 3 6 f によって巻き取られる。スタンプ部 3 4 から光硬化性転写層 3 1 への転写と光硬化性樹脂層 4 1 への転写は連続して行わなくても良い。例えば、透明フィルムに接着固定された光硬化性転写層 3 1 c を巻き取りロール 3 6 f で巻き取った後、適宜、中間スタンプとして使用して、光硬化性樹脂層 4 1 へ転写して製品製造を行っても良い。

10

【0074】

以下に、本発明において、光硬化性転写シートを形成する他の材料について述べる。

【0075】

[光重合開始剤]

光硬化性転写層を形成する光硬化性組成物に含まれる、光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種または2種以上の混合で使用することができる。光硬化性組成物(不揮発分)中に、光重合開始剤を一般に0.1~20質量%、特に1~10質量%含むことが好ましい。

20

30

【0076】

光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オンなど、ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ペンツォイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどが使用できる。

40

【0077】

アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-

50

1 - (4 - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 が好ましい。ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、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 - エチルヘキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、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 - エチルヘキシルなどが挙げられる。

10

【0078】

[ジイソシアネート]

本発明において、光硬化性転写層を形成する光硬化性組成物中に硬化剤としてジイソシアネートを添加する場合は、トリレンジイソシアネート (TDI)、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4' - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを使用することができる。またトリメチロールプロパンのTDI付加体等の3官能以上のイソシアネート化合物等のポリイソシアネートシアネートも使用することができる。これらの中でトリメチロールプロパンのヘキサメチレンジイソシアネート付加体が好ましい。

20

【0079】

本発明において、ジイソシアネートは、光硬化性組成物 (不揮発分) 中に0.2 ~ 4質量%、特に0.2 ~ 2質量%の範囲で含まれていることが好ましい。転写層のしみ出しを防止するために適当な架橋がもたらされると共に、スタンプ等の金型の凹凸の良好な転写性も維持される。上記化合物とポリマーとの反応は、転写層形成後、徐々に進行し、常温 (一般に25℃)、24時間できかなり反応している。転写層形成用の塗布液を調製した後、塗布するまでの間にも反応は進行するものと考えられる。転写層を形成後、ロール状態で巻き取る前にも程度硬化させることが好ましいので、必要に応じて、転写層を形成時、或いはその後、ロール状態で巻き取る前にも加熱して反応を促進させても良い。

30

【0080】

[その他]

本発明において、光硬化性転写層を形成する光硬化性組成物には、更に、所望により下記の熱可塑性樹脂及び他の添加剤を添加することが好ましい。

【0081】

他の添加剤として、離型性をさらに向上させるため、滑剤 (離型剤) を添加することができる。滑剤としては、リン酸アルキルポリオキシアルキレン化合物、リン酸トリアルキルエステル化合物、リン酸塩及びリン酸アミド等のリン原子含有化合物、非変性又は変性ポリシロキサン等のシリコン系樹脂、フルオロ (メタ) アクリレート類等のフッ素原子含有エチレン性化合物等が挙げられる。滑剤の添加量は上記ポリマー (固形分) 100質量部に対し通常0.01 ~ 5質量部である。

40

【0082】

また、他の添加剤として、シランカップリング剤 (接着促進剤) を添加することができる。このシランカップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β - メトキシエトキシ) シラン、β - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (ア

50

ミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらシランカップリング剤の添加量は、上記ポリマー(固形分)100質量部に対し通常0.01~5質量部で十分である。

【0083】

また同様に接着性を向上させる目的でエポキシ基含有化合物を添加することができる。エポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート;ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル;1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル;アクリルグリシジルエーテル;2-エチルヘキシルグリシジルエーテル;フェニルグリシジルエーテル;フェノールグリシジルエーテル;p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル;アジピン酸ジグリシジルエステル;o-フタル酸ジグリシジルエステル;グリシジルメタクリレート;ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有した分子量が数百から数千のオリゴマーや重量平均分子量が数千から数十万のポリマーを添加することによっても同様の効果が得られる。これらエポキシ基含有化合物の添加量は上記ポリマー(固形分)100質量部に対し0.1~20質量部で十分で、上記エポキシ基含有化合物の少なくとも1種を単独で又は混合して添加することができる。

10

【0084】

さらに他の添加剤として、加工性や貼り合わせ等の加工性向上の目的で炭化水素樹脂を添加することができる。この場合、添加される炭化水素樹脂は天然樹脂系、合成樹脂系のいずれでも差支えない。天然樹脂系ではロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では-ピネン、-ピネンなどのテルペン系樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーバル、シェラックを用いても差支えない。一方、合成樹脂系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

20

30

【0085】

上記炭化水素樹脂等の樹脂の添加量は適宜選択されるが、上記ポリマー(固形分)100質量部に対して1~20質量部が好ましく、より好ましくは5~15質量部である。

【0086】

以上の添加剤の他、本発明の光硬化性組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム等の微粒子等の添加剤を少量含んでもよい。

【0087】

本発明において、光硬化性転写層の周波数1Hzにおける貯蔵弾性率は、25において 1×10^7 Pa以下であることが好ましく、特に $1 \times 10^4 \sim 6 \times 10^5$ Paの範囲であることが好ましい。また80において 8×10^4 Pa以下であることが好ましく、特に $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ Paの範囲であることが好ましい。これにより、精確で迅速な転写が可能となる。さらに、本発明の光硬化性転写層は、ガラス転移温度を20以下であることが好ましい。これにより、得られる光硬化性転写層がスタンプ等の金型の凹凸面に圧着されたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追従できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15~50、さらに0~40の範囲にすることにより追従性が高いものとなる。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な硬度が得られなくなる。

40

【0088】

50

また本発明において、光硬化性転写層は、 300 mJ/cm^2 の紫外線照射後のガラス転移温度が65以上となるように設計されていることが好ましい。短時間の紫外線照射により、転写での残留応力から発生しやすいピット形状等のダレ発生を防止することが容易で、転写されたピット形状等を保持することができる。

【0089】

本発明の光硬化性転写シートは、上述の光硬化組成物の構成成分を均一に混合し、押出機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜して製造することができる。好ましくは透明フィルムの易接着層の表面に製膜して光硬化性転写層を形成する。より好ましい本発明の光硬化性接着剤の製膜方法は、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により易接着層上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法である。

10

【0090】

また、光硬化性転写シートの厚さは $1\sim 1200\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $5\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。特に $5\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ （好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下）が好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ より薄いと封止性が劣り、一方、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ より厚いと得られる成形体の厚みが増し、成形体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがある。

【0091】

光硬化性転写層の厚さは、 $1\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $3\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

20

【0092】

[剥離シート]

本発明の光硬化性転写シートを構成する光硬化性転写層に剥離シートを設ける場合、剥離シートは一般にプラスチックフィルム上に、シリコン等の表面張力の低い剥離層を有する。例えば、ヒドロキシル基を有するポリシロキサンと水素化ポリシロキサンの縮合反応生成物からなる剥離層、或いは不飽和2重結合基（好ましくはビニル基）を有するポリシロキサン（好ましくはジメチルポリシロキサン）と水素化ポリシロキサン（好ましくはジメチルポリシロキサン）から形成される剥離層等を挙げることができる。

【0093】

剥離シートのプラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂フィルムを用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートのフィルムが好適に用いることができ、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。厚さは $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、特に $30\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

30

40

【0094】

本発明の方法において、本発明の光硬化性転写シートは、アニール処理されていることが好ましい。アニール処理は、転写シートを $30\sim 100$ 、特に $40\sim 70$ の温度で、1時間～30日間、特に10時間～10日間に亘って保管することにより行うことが好ましい。転写シートは、一般にロール状態（巻かれた状態）でアニール処理することが好ましい。このようなアニール処理により、剥離シートの剥離層の剥離を促進する成分（離型成分）が、光硬化性転写層への移行が進み、スタンプの除去が容易になると考えられる。

【0095】

50

[光硬化性樹脂組成物]

本発明の方法において、本発明の光硬化性転写シートを中間スタンプとして、凹凸パターンを形成する製品の光硬化性樹脂組成物はどのようなものでも良い。特にナノインプリントプロセス法に使用できる液状組成物が好ましい。液状組成物の場合、粘度は10～10000cpsが好ましい。光硬化性樹脂組成物は光硬化性樹脂と光開始剤を含む組成物が好ましい。

【0096】

光硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、エポキシ樹脂、イミド系オリゴマー、ポリエン・チオール系オリゴマー等が挙げられる。

10

【0097】

ウレタンアクリレートは、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のジイソシアネート類とポリ(プロピレンオキサイド)ジオール、ポリ(プロピレンオキサイド)トリオール、ポリ(テトラメチレンオキサイド)ジオール、エトキシ化ビスフェノールA等のポリオール類と2-ヒドロキシエチルアクリレート2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシドールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のヒドロキシアクリレート類とを反応させることによって得られ、分子中に官能基としてアクリロイル基とウレタン結合を有するものである。

20

【0098】

ポリエステルアクリレートとしては、例えば、無水フタル酸とプロピレンオキサイドとアクリル酸とからなるポリエステルアクリレート、アジピン酸と1,6-ヘキサジオールとアクリル酸とからなるポリエステルアクリレート、トリメリット酸とジエチレングリコールとアクリル酸とからなるポリエステルアクリレート等が挙げられる。

【0099】

エポキシアクリレートは、エピクロルヒドリン等のエポキシ化合物とアクリル酸又はメタクリル酸との反応により合成されたものであり、例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとアクリル酸との反応により合成されるビスフェノールA型エポキシアクリレート、ビスフェノールSとエピクロルヒドリンとアクリル酸との反応により合成されるビスフェノールS型エポキシアクリレート、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンとアクリル酸との反応により合成されるビスフェノールF型エポキシアクリレート、フェノールノボラックとエピクロルヒドリンとアクリル酸との反応により合成されるフェノールノボラック型エポキシアクリレート等が挙げられる。

30

【0100】

エポキシ樹脂としては、例えば、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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；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等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂、及び、これらの水添化物や臭素化物等が挙げられる。

40

【0101】

光重合開始剤(G)としては、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤が好ましく、光ラジカル重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、-ヒドロキシ- -'-ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体；ハロゲン化ケトン、アシルフォスフィンオキシド、アシルフォスフォナート、2-メチル-1

50

- [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - N , N - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - 1 - ブタン、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シドビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス (5 - シクロペンタジエニル) - ビス (ペンタフルオロフェニル) - チタニウム、ビス (5 - シクロペンタジエニル) - ビス [2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピリ - 1 - イル) フェニル] - チタニウム、アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2 - クロロチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。光カチオン重合開始剤としては、例えば、鉄 - アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、オニウム塩、ピリジニウム塩、アルミニウム錯体 / シラノール塩、トリクロロメチルトリアジン誘導体等が挙げられる。上記オニウム塩やピリジニウム塩の対アニオンとしては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、テトラキス (ペンタフルオロ) ポレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等が挙げられる。

10

【 0 1 0 2 】

光重合開始剤 (G) の添加量は、一般に光硬化性樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 1 5 重量部であり、好ましくは、0 . 5 ~ 1 0 重量部である。

20

【 0 1 0 3 】

上記光硬化性樹脂組成物には、反応性希釈剤が添加されてもよく、反応性希釈剤としては、例えば、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、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2 - フェノキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1 , 3 - ブ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、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、ヒドロキシピパリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート等が挙げられる。

30

【 0 1 0 4 】

上記光硬化性樹脂組成物には、更に、必要に応じて、一般に添加されている光重合開始助剤、熱重合禁止剤、充填剤、接着付与剤、チクソ付与剤、可塑剤、着色剤等が添加されてもよい。

【 0 1 0 5 】

本発明の方法において、光硬化性転写シート及び製品の光硬化性樹脂を硬化する場合は、光源として紫外 ~ 可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高压、高压、低压水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザ光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、0 . 1 秒 ~ 数十秒程度、好ましくは0 . 5 ~ 数秒である。紫外線照射量は、3 0 0 m J / c m ²以上が好ましい。

40

【 0 1 0 6 】

また、硬化促進のために、予め積層体を 3 0 ~ 8 0 に加温し、これに紫外線を照射してもよい。

【 0 1 0 7 】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【 実施例 】

【 0 1 0 8 】

(1) 光硬化性組成物に用いるポリマーの調製

表 1 に示したモノマー成分の配合比 (モル比) で常法により重合反応を行い、表 1 に示

50

した重量平均分子量 (Mw)、脂環基含有モノマー単位含有率 P ((脂環基含有モノマー質量 / 総モノマー質量) × 100 (%)) のポリマー 1 ~ 6 を調整した。なお、脂環基を有するモノマーとして、イソボルニルメタクリレート (モノマー C)、シクロヘキシルメタクリレート (モノマー D)、テトラヒドロフルフルルメタクリレート (モノマー E) を用いた。

【 0 1 0 9 】

【 表 1 】

| 配合比 (モル比) | ポリマー 1 | ポリマー 2 | ポリマー 3 | ポリマー 4 | ポリマー 5 | ポリマー 6 |
|------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| モノマー A* ¹ | 6 | 5 | 3 | 1 | 3 | 3 |
| モノマー B* ² | 3 | - | - | - | - | - |
| モノマー C* ³ | - | 4 | 6 | 8 | - | - |
| モノマー D* ⁴ | - | - | - | - | 6 | - |
| モノマー E* ⁵ | - | - | - | - | - | 6 |
| モノマー F* ⁶ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 重量平均分子量 (Mw) | 110,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 |
| 脂環基含有モノマー単位含有率 P* ⁷ (%) | 0 | 58 | 76 | 89 | 70 | 70 |

備考)

* 1 : メチルメタクリレート

* 2 : ブチルメタクリレート

* 3 : イソボルニルメタクリレート

* 4 : シクロヘキシルメタクリレート

* 5 : テトラヒドロフルフルルメタクリレート

* 6 : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

* 7 : 脂環基含有モノマー単位含有率 P

$$= (\text{脂環基含有モノマー質量} / \text{総モノマー質量}) \times 100 (\%)$$

【 0 1 1 0 】

(2) 光硬化性転写シートの作製 (実施例 1 ~ 9、及び比較例 1 ~ 2)

(1) で調製したポリマーを用いて、表 2 に示した配合の実施例 1 ~ 9、及び比較例 1 ~ 2 の光硬化性組成物による光硬化性転写シートを作製した。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

【表 2】

(光硬化性転写層の光硬化性組成物の配合 (質量部))

| | 品名 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ポリマー | ポリマー-1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | 100 |
| | ポリマー-2 | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - |
| | ポリマー-3 | 100 | 100 | 100 | - | - | 100 | 100 | - | - | - | - |
| | ポリマー-4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - |
| | ポリマー-5 | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| | ポリマー-6 | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| モノマー | SR-238F (サトウ社製) *8 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 70 | 130 | 100 | 100 | 100 | |
| | DCP-A (共栄社化学社製) *9 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 |
| 光開始剤 | IRGACURE-651 (パナソニック社製) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.7 | 2.3 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 硬化剤 | BXX5627 (東洋インキ社製) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.3 | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 重合禁止剤 | MEHQ (川口化学工業社製) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | UV3500 (エックスマ社製) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.7 | 2.3 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 内部離型剤 | LTP-2 (川研アインミカ社製) | - | - | 0.1 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 脂環基含有モノマー含有率 T *10 (%) | 37.0 | 37.0 | 37.0 | 34.1 | 34.1 | 43.5 | 32.2 | 28.2 | 43.3 | 0 | 0 |

*8: 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

*9: ジメチロールトリシクロペンタジエンジアクリレート

*10: 脂環基含有モノマー単位含有率 T = (((脂環基含有モノマー単位含有率 P / 100) × 脂環基含有ポリマー質量) / 光硬化性組成物総質量) × 100

即ち、各光硬化性組成物の混合物を均一に溶解、混練し、透明フィルム（商品名HPE、帝人デュポンフィルム社製；幅300mm、長さ300m、厚さ75 μ m）上に全面塗布し、乾燥厚さ25 μ mの光硬化性転写層を形成し、シートの反対側に剥離シート（商品名A31、帝人デュポンフィルム社製；幅300mm、長さ300m、厚さ50 μ m）を貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのフルエッジタイプのロール（直径260mm）を得た。上記透明フィルムはPETフィルム（75 μ m）上に易接着層（ポリエステル/アクリル樹脂混合物、層厚0.2 μ m）からなるものである。脂環基含有モノマー単位含有率T（（（脂環基含有モノマー単位含有率P/100） \times 脂環基含有ポリマー質量）/光硬化性組成物総質量） \times 100）は表2に示した通りである。

【0113】

10

（3）凹凸パターン形成試験

実施例1～8、及び比較例1～4の光硬化性転写シートを用いて、図4に示した凹凸パターン形成工程を行った。即ち、微細な凹凸パターンを有するニッケル製スタンプ（パターン形状：ライン/スペース=1 μ m/1 μ m、深さ500nm）を用い、各光硬化性転写シートを中間スタンプとして、シリコン基板上に形成した2種類の液状光硬化性樹脂組成物（UVナノインプリント用樹脂PAK-1（東洋合成社製）、及び光硬化性樹脂組成物TMP-A（TMP-A（共栄社化学社製）+IRGACURE-651（質量比99：1で混合））からなる光硬化性樹脂層にそれぞれ凹凸パターンを形成した。成型条件は以下の通りである。

【0114】

20

（中間スタンプへの転写条件）

成型装置：平板プレス（0.5MPa \times 5秒）

UV照射：300mJ/cm² \times 10秒

モールドパターン：20mm角

【0115】

（光硬化性樹脂層への転写条件）

液状光硬化性樹脂層形成：スピンコート

成型装置：ロールラミネーター

UV照射：350mJ/cm² \times 3秒

モールドパターン：20mm角

30

【0116】

（4）評価方法

（中間スタンプへの転写の評価）

（i）離型性

転写成型後、光硬化性転写シートを90°剥離で引っ張り上げ、以下のように評価した。

：面内に目視で剥離欠陥がなく、剥離強度が10gf/25mm以下である。

：面内に目視で剥離欠陥がなく、剥離強度が10gf/25mmより上である。

x：剥離時に目視で欠陥が発生。

【0117】

（ii）転写性

40

離型性の評価が 以上の中間スタンプの凹凸パターンの垂直破断面を走査型顕微鏡（SEM）（倍率2万倍）で観察し、以下のように評価した。

：転写凹凸パターンの深さが全ての箇所が450nm以上である。

：転写凹凸パターンの深さが400～450nmの箇所がある。

x：転写凹凸パターンの深さが400nm以下の箇所がある。

【0118】

（iii）作業性

光硬化性転写シートの剥離シートの剥離作業について以下のように評価した。

：剥離シートの肌が乱れず完全に剥離できる。

：光硬化性転写層の剥離シートへの移行はないが、剥離シートの肌にうねりやスジが発

50

生ずる。

×：光硬化性転写層の剥離シートへの移行が生じ、層厚ムラや糸引きが発生する。

【0119】

(光硬化性樹脂層への転写の評価)

(i) 離型性

・各光硬化性樹脂層の評価

転写成型後、光硬化性転写シートを90°剥離で引っ張り上げ、2種類の光硬化性樹脂層について以下のように評価した。

：面内に目視で剥離欠陥がなく、剥離強度が10gf/25mm以下である。

：面内に目視で剥離欠陥がなく、剥離強度が10gf/25mmより上である。

10

×：剥離時に目視で欠陥が発生。

・総合評価

：2種の光硬化性樹脂層が共に である。

：1種の光硬化性樹脂が であり、もう1種の光硬化性樹脂が である。

：1種の光硬化性樹脂が であり、もう1種の光硬化性樹脂が × である。

：2種の光硬化性樹脂が共に である。

×：2種の光硬化性樹脂が共に × である。

【0120】

(ii) 転写性

離型性の評価が 以上の各光硬化性樹脂層の凹凸パターンの垂直破断面を走査型顕微鏡 (SEM) (倍率2万倍)で観察し、以下のように評価した。

20

：転写凹凸パターンの深さが全ての箇所が450nm以上である。

：転写凹凸パターンの深さが400～450nmの箇所がある。

×：転写凹凸パターンの深さが400nm以下の箇所がある。

【0121】

(5) 評価結果

評価結果を表3に示す。

【0122】

【表 3】

(光硬化性シートの評価結果)

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|-------|
| ポリマーに使用した脂環基含有モノマー | モノマー C*3 | モノマー C*3 | モノマー C*3 | モノマー D*4 | モノマー E*5 | モノマー C*3 | モノマー C*3 | モノマー C*3 | モノマー C*3 | — | — |
| 脂環基含有モノマー含有率 T*10 (%) | 37.0 | 37.0 | 37.0 | 34.1 | 34.1 | 43.5 | 32.2 | 28.2 | 43.3 | 0 | 0 |
| 中間スタンパへの転写 | 離型製 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 転写性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 作業性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 光硬化性樹脂層への転写 | 離型性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | PAK-1*11 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | TMP-A*12 | ○ | ○ | ○ | △ | × | ○ | × | ○ | × | × |
| 総合評価 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | × | × |
| 転写性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — | — |
| PAK-1*11 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| TMP-A*12 | ○ | ○ | ○ | △ | — | ○ | ○ | — | ○ | — | — |

(備考)

*3~5: [表1]と同様である。

*10: [表2]と同様である。

*11: UVナノインプリント用樹脂PAK-1 (東洋合成社製)

*12: 光硬化性樹脂組成物TMP-A (TMP-A (共栄社化学社製) + IRGACURE-651 (質量比99:1で混合))

脂環基含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を有するポリマー2～6を含む光硬化性組成物を用いた実施例1～9では、金型と中間スタンプとの離型性、転写性、及び中間スタンプと光硬化性樹脂層との離型性(総合評価)、転写性の評価が以上であった。これに対し、脂環基含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を有するポリマーを含まない比較例1及び2は金型と中間スタンプとの離型性、転写性は良好であったが、中間スタンプと光硬化性樹脂層との離型性が不良であった。比較例2は反応性希釈剤に脂環基を有するモノマーを使用しているが、離型性向上効果は認められなかった。

【0124】

また、脂環基含有モノマー含有率Tが同程度である実施例1～5を比較すると、脂環基含有(メタ)アクリレート繰り返し単位が、脂環式炭化水素基(イソボルニル基、シクロヘキシル基)である実施例1～4の方が、離型性が良好であった。更に、脂環基含有モノマー含有率Tが28.2である実施例8より、実施例1～4、6、7、9の方が、離型性が良好であり、脂環基含有モノマー含有率Tが32～44質量%の場合に、より離型性が向上することが認められた。

10

【0125】

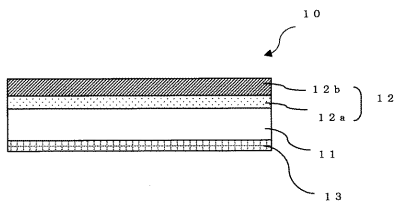
なお、本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

【符号の説明】

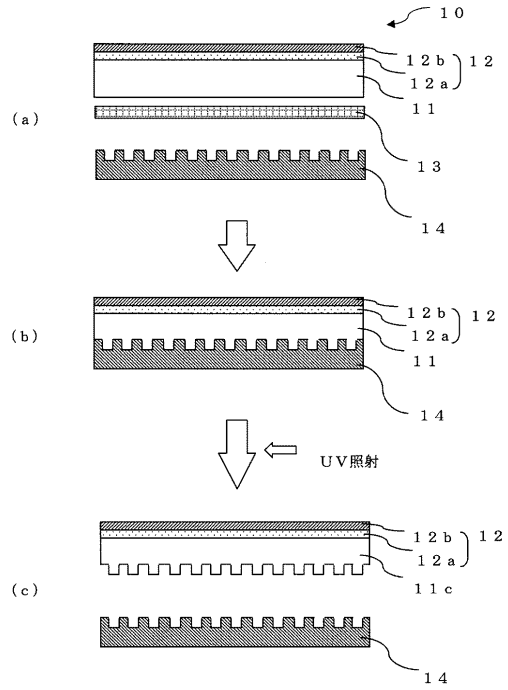
【0126】

| | | |
|-------------|--------------|----|
| 10、30 | 光硬化性転写シート | 20 |
| 11、31 | 光硬化性転写層 | |
| 11c、31c | 光硬化性転写層(硬化後) | |
| 12、32 | 透明フィルム | |
| 12a | 易接着層 | |
| 12b | ポリマーフィルム | |
| 13、33 | 剥離シート | |
| 14 | スタンプ | |
| 15、40 | 基板 | |
| 16、41 | 光硬化性樹脂層 | |
| 20 | 中間スタンプ | 30 |
| 34 | スタンプ部 | |
| 35、45 | UV透過型圧着部 | |
| 36a | 送りロール | |
| 36b、36f | 巻き取りロール | |
| 36c、36d、36e | 案内ロール | |
| 37、47 | UVランプ | |

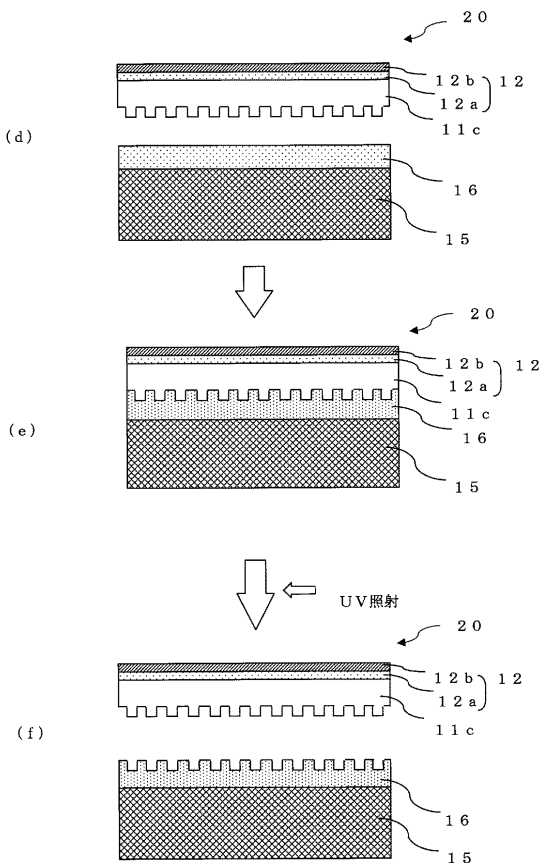
【 図 1 】



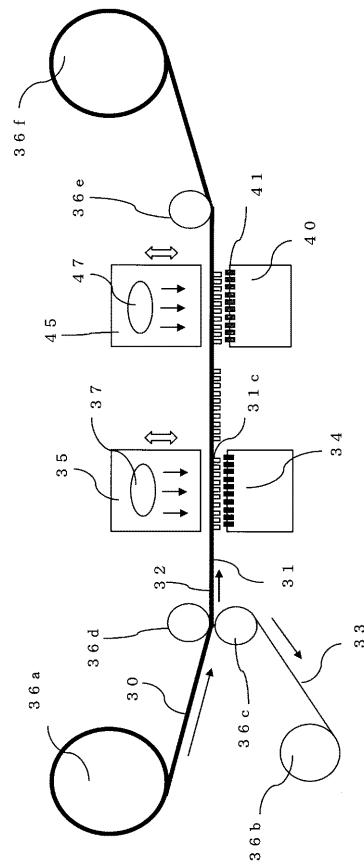
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 9 K 33/04 (2006.01) B 2 9 K 33:04

Fターム(参考) 4F100 AK01B AT00A BA02 DD07B GB41 JB14B JL14
4F202 AA43 AA44 AF01 AG03 AG05 AJ03 AJ08 AJ09 AK03 CA19
CB01
4F209 AA43 AA44 AB01 AJ08 AJ09 PA02 PA03 PA04 PB01 PB02
PN06 PN09 PQ11
5F046 AA28
5F146 AA28