

(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2007-245684

(P2007-245684A)

(43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 33/38 (2006.01)	B29C 33/38	4F202
B29C 39/02 (2006.01)	B29C 39/02	4F204
B29C 59/02 (2006.01)	B29C 59/02 B	4F209
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502D	5F046
B29C 39/26 (2006.01)	B29C 39/26	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2006-75922 (P2006-75922)
 (22) 出願日 平成18年3月20日 (2006.3.20)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 100103975
 弁理士 山本 拓也
 (72) 発明者 福井 弘司
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
 工業株式会社内
 (72) 発明者 山本 一喜
 大阪市淀川区宮原3-5-24 株式会社
 積水インテグレートリサーチ内
 Fターム(参考) 4F202 AJ03 AJ09 CA19 CA27 CB01
 CD05 CK43

最終頁に続く

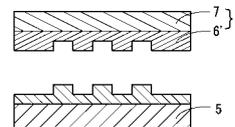
(54) 【発明の名称】 レプリカモールドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、アスペクトが大きな微細構造、抜け勾配が殆どない微細構造、大面積の微細構造等についても、ナノインプリント法のスタンパーに用いられるレプリカモールドを容易に得ることができる製造方法を提供す。

【解決手段】 弾性支持部材に、未硬化時の粘度が10~10000cpsであり、硬化後のガラス転移温度が30以下の光後硬化性樹脂組成物層を塗工したモールド材を、転化率が30%を超えないうちに、微細なパターンを有するマスターモールドの表面に押し付け硬化した後、モールド材をマスターモールドから剥離してマザーパターンを得、マザーパターンに、粘度が10~10000cps、硬化後のガラス転移温度が100以上の硬化性樹脂組成物層とモールド支持部材を積層し、硬化した後、硬化性樹脂組成物層とモールド支持部材を一体的にマザーパターンから剥離してレプリカモールドを得る。

【選択図】 図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

厚さ 0.5 mm ~ 5 cm の弾性支持部材に、未硬化時の粘度が 10 ~ 10000 cps であり、硬化後のガラス転移温度が 30 以下の光後硬化性樹脂組成物 (1) 層を塗工してモールド材を準備する第 1 工程と、該モールド材に紫外線照射し、光後硬化性樹脂組成物 (1) の転化率が 30 % を超えないうちに、光後硬化性樹脂組成物 (1) 層を微細なパターンを有するマスターモールドの表面に押し付ける第 2 工程、光後硬化性樹脂組成物 (1) を硬化した後、モールド材をマスターモールドから剥離してマザーパターンを得る第 3 工程、マザーパターンに、粘度が 10 ~ 10000 cps、硬化後のガラス転移温度が 100 以上の硬化性樹脂組成物 (2) 層と厚さ 0.5 mm ~ 5 cm のモールド支持部材を積層する第 4 工程及び硬化性樹脂組成物 (2) を硬化した後、硬化した硬化性樹脂組成物 (2) 層とモールド支持部材を一体的にマザーパターンから剥離してレプリカモールドを得る第 5 工程からなることを特徴とする微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法。

10

【請求項 2】

硬化性樹脂組成物 (2) が熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 記載の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法。

【請求項 3】

硬化性樹脂組成物 (2) が光硬化性樹脂組成物であり、モールド支持部材が紫外線透過性であることを特徴とする請求項 1 記載の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法。

20

【請求項 4】

硬化性樹脂組成物 (2) が光後硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 記載の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子素子、光学素子、マイクロ T A S 等における微細化、集積化が進んでおり、その微細加工を実現するためのパターン転写技術としてフォトリソグラフィ装置の高精度化が進められてきた。しかし、加工方法が露光源の波長に近づき集積化の限界に至り、リソグラフィ技術に代わって、E B リソグラフィー、F I B、X 線リソグラフィー等で微細加工を施すようになってきた。これらの微細加工法は、パターン形成に長い時間とコストがかかり、スループットが著しく劣る。この課題に対し、微細なパターン形成を低コストで行うためのナノインプリント技術が開示されている (例えば、特許文献 1、特許文献 2、非特許文献 1 参照。)。

30

【特許文献 1】米国特許 5, 259, 926 号公報

【特許文献 2】米国特許 5, 772, 905 号公報

40

【非特許文献 1】S. Y. Chou et al., Appl. Phys. Lett., vol. 67, p. 3314 (1995)

【0003】

ナノインプリント技術は、数 nm オーダーの分解能を持つため、次世代の半導体製造技術として、また、立体構造をウエハレベルで一括加工可能なため、フォトニッククリスタル等の光学素子や μ -T A S 等のバイオチップの製造技術として等々、幅広い分野への応用が期待されている。

【0004】

ここで、本発明でいうところのナノインプリントについて定義しておく。本発明において、ナノプリントとは、数 100 μ m から数 nm 程度の範囲の転写を言う。通常よく行わ

50

れる方法としては、図11に示したように、シリコン基板等の表面に微小なパターンを有するスタンパー9を作製する。これとは別の基板10上に樹脂膜10'を設ける。図示しない加熱・加圧機構を有するプレス装置を用い、該樹脂のガラス転移温度(Tg)以上の温度で、所定の圧力でスタンパー9を樹脂膜10'上にプレス(図12)し、樹脂膜10'を冷却・硬化させる(図13)。スタンパー9と基板10を剥離して、スタンパー9の微細なパターンを基板10上の樹脂膜10'に転写する(図14)。又、加熱硬化する工程の変わりに、光硬化性の樹脂を用い、成型後に、樹脂に光を照射し、樹脂を硬化させても良い。更に、ガラス等の光透過性のスタンパーを用い、プレス後に、該光透過性のスタンパーの上方より光を照射して、樹脂を光硬化させてもよい。

【0005】

産業規模でナノインプリント法を適用する際には、原器となるマスターモールドを温存する目的で、レプリカモールドが作られる。すなわち、マスターモールドから転写(マザー)パターンを作製し、転写(マザー)パターンからレプリカモールドを作製する。この各段階の転写プロセスが十分に非破壊的であれば、唯ひとつのマスターモールドから多数の転写パターンが製作でき、複数の転写パターンから更に多数(例えば何百というオーダー)のレプリカモールドを製作することができる。このレプリカモールドをスタンパーとして用いて、微細パターンを備えた素子(ワークという)をナノインプリント法により何万、何百万という数まで低コストで製作することができる。この過程は、光学記憶ディスクの生産におけるマスター、転写マザー、スタンパー、ワークの関係と同じである。

【0006】

マザーパターンは、マスターモールドからのナノインプリントによって作製しうるが、ワークをナノインプリントによってつくるためにスタンパーは硬くて精度のよいものである必要があり、スタンパーとしてのレプリカモールドの表面の微細構造パターンは、マザーパターンからの電鍍転写によるのが普通である。電鍍法で成長壁を利用して微細構造パターンを有するスタンパーをつくる方法は種々開示されている(例えば、特許文献3参照)。

【特許文献3】特開2005-238719号公報

【0007】

電鍍による転写の問題点は、非破壊的に離型することが大変難しいことである。この問題に関する特許の出願数は多数あるが、現実的に非破壊で離型できるのは、比較的単純な繰り返しでアスペクトが低く、抜き勾配があるような微細パターンに限られている。又、同じく離型が理由で、大面積化においても問題を残している。

【0008】

非破壊的に複数の精密な転写パターンがとれ、転写パターンがナノインプリント法のスタンパーとして用いることができる、電鍍に代わるレプリカモールド製造プロセスが望まれていた。

【0009】

一方、光硬化反応を利用して微細パターンを転写する方法は公知(例えば、非特許文献2参照。)であり、その光硬化時の収縮を抑制する方法も開示されている(例えば、特許文献4参照。)

【非特許文献2】S. Y. Chouら Appl. Phys. Lett., vol 67, p 3314 (1995)

【特許文献4】特開2005-122047号公報

【0010】

光硬化性のシリコン樹脂等が好適に用いられるとあるが、複雑な微細パターンでの離型に課題があり、また、転写パターンは、ナノインプリント法のスタンパーに用いられるものでもなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、上記欠点に鑑み、アスペクトが大きな微細構造、抜け勾配が殆どない微細構造、大面積の微細構造等についても、ナノインプリント法のスタンパーに用いられるレプリカモールドを容易に得ることができる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法は、厚さ0.5mm～5cmの弾性支持部材に、未硬化時の粘度が10～10000cpsであり、硬化後のガラス転移温度が30以下の光後硬化性樹脂組成物(1)層を塗工してモールド材を準備する第1工程と、該モールド材に紫外線照射し、光後硬化性樹脂組成物(1)の転化率が30%を超えないうちに、光後硬化性樹脂組成物(1)層を微細なパターンを有するマスターモールドの表面に押し付ける第2工程、光後硬化性樹脂組成物(1)を硬化した後、モールド材をマスターモールドから剥離してマザーパターンを得る第3工程、マザーパターンに、粘度が10～10000cps、硬化後のガラス転移温度が100以上の硬化性樹脂組成物(2)層と厚さ0.5mm～5cmのモールド支持部材を積層する第4工程及び硬化性樹脂組成物(2)を硬化した後、硬化した硬化性樹脂組成物(2)層とモールド支持部材を一体的にマザーパターンから剥離してレプリカモールドを得る第5工程からなることを特徴とする。

10

【0013】

上記マスターモールドは微細なパターンを有しており、一般に、パターンの高さは10nm～100μm、幅は20nm～300μmである。マスターモールドには、ナノメートルスケールの構造とマイクロメートルスケールの構造が混在していてもかまわない。

20

【0014】

本発明の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法における第1工程は、厚さ0.5mm～5cmの弾性支持部材に、未硬化時の粘度が10～10000cpsであり、硬化後のガラス転移温度が30以下の光後硬化性樹脂組成物(1)層を塗工してモールド材を準備する工程である。

【0015】

上記弾性支持部材は、光後硬化性樹脂組成物を硬化した後、モールド材をマスターモールドから剥離してマザーパターンを得るのであるから、モールド材をマスターモールドから剥離する際に硬化した光後硬化性樹脂組成物層が破断しないようにする必要があるので厚さは0.5mm～5cmである。

30

【0016】

上記弾性支持部材は、弾性率を有するものであれば特に限定されず、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ABS樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン等の熱可塑性樹脂板が挙げられる。

【0017】

上記光後硬化性樹脂組成物(1)は、紫外線照射し、光後硬化性樹脂組成物の転化率が30%を超えないうちに、光後硬化性樹脂組成物層を微細なパターンを有するマスターモールドの表面に押し付けるのであり、マスターモールドの微細なパターンに隙間なく均一に積層されることが必要であり、且つ、硬化後には形状が変化せず、破断することなく剥離できることが必要なので、粘度は10～10000cpsであり、紫外線硬化後のガラス転移温度が30以下のものである。又、硬化後の光後硬化性樹脂組成物層の引張弾性率はJIS K 7113の引張試験方法に準拠して測定した値が $10^4 \sim 10^7$ MPaが好ましい。

40

【0018】

上記光後硬化性樹脂組成物(1)としては、上記物性の範囲内であれば特に限定されず、例えば、特開2000-144094号公報、特開2005-329479号公報等に記載の光後硬化性樹脂組成物が挙げられる。

50

【0019】

即ち、例えば、一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有するカチオン重合性化合物(A)と、光を照射されることによりカチオン重合性化合物(A)の重合を開始させる重合開始剤(B)と、少なくとも1種類の高分子(C)とを含む光後硬化型粘着剤組成物が挙げられる。

【0020】

上記カチオン重合性化合物(A)としては、例えば、ビニロキシ基、スチリル基、エポキシ基、オキセタニル基等のカチオン重合性基を一分子中に少なくとも1つ有するカチオン重合性化合物が挙げられ、エポキシ基を有する化合物が好適に用いられる。

【0021】

上記ビニロキシ基を含む化合物としては、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1,4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサン-1,6-ジオール-ジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール-ジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、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、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール-モノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等が挙げられる。

10

20

【0022】

上記スチリル基を含む化合物として、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

30

【0023】

上記エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS(SBSは、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体を示す)等が挙げられる。

【0024】

上記重合開始剤(B)は、光の照射によりカチオン重合性化合物(A)を重合若しくは硬化させる化合物であれば特に限定されず、公知の光カチオン重合触媒を用いることができる。

40

【0025】

上記光カチオン重合触媒としては、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、ピリジニウム塩、アルミニウム錯体/シリルエーテル等が挙げられる。

【0026】

上記光カチオン重合触媒の具体的な例としては、例えば、IRGACURE 261(チバガイギー社製)、オプトマーSP-150(旭電化工業社製)、オプトマーSP-151(旭電化工業社製)、オプトマーSP-170(旭電化工業社製)、オプトマーSP-171(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD

50

- 1012 (サートマー社製)、サンエイドSI-60L (三新化学工業社製)、サンエイドSI-80L (三新化学工業社製)、サンエイドSI-100L (三新化学工業社製)、CI-2064 (日本曹達社製)、CI-2639 (日本曹達社製)、CI-2624 (日本曹達社製)、CI-2481 (日本曹達社製)、RHODORSIL Photoinitiator 2074 (ローヌ・プーラン社製)、UVI-6990 (ユニオンカーバイド社製)、BBI-103 (ミドリ化学社製)、MPI-103 (ミドリ化学社製)、TPS-103 (ミドリ化学社製)、MDS-103 (ミドリ化学社製)、DTS-103 (ミドリ化学社製)、DTS-103 (ミドリ化学社製)、NAT-103 (ミドリ化学社製)、NDS-103 (ミドリ化学社製)等が挙げられる。

【0027】

上記高分子(C)としては、カチオン重合性化合物(A)と、重合開始剤(B)と、化合物(C)とからなる組成物において粘着性を発現させ得るものであればよく、例えば、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、シリコン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ポリオレフィン等があげられる。

10

【0028】

又、上記高分子(C)としては、1分子中に少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基と少なくとも1つの水酸基とを有する化合物(C1)と、化合物(C1)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物(C2)とを含む高分子が好ましく、それによって可使用時間経過後の硬化速度を十分に高めることができる。

20

【0029】

上記化合物(C1)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(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、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、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(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、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル2-ヒドロキシプロピルフタル酸等が挙げられる。

30

【0030】

又、上記化合物(C2)としては、スチレン誘導体、ビニルエステル誘導体、N-ビニル誘導体、(メタ)アクリレート誘導体、(メタ)アクリロニトリル誘導体、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、マレイミド酸誘導体などが挙げられる。

【0031】

上記カチオン重合性化合物(A)、重合開始剤(B)及び高分子(C)の配合割合については、カチオン重合性化合物(A)100重量部に対し、重合開始剤(B)は0.001~1000重量部、高分子(C)は1~10000重量部が好ましい。

【0032】

又、異なる光後硬化性樹脂組成物として、金属原子に加水分解性の官能基が結合した加水分解性金属化合物(D)と、光を照射することにより酸素存在下で前記加水分解性金属化合物(D)の反応、重合又は架橋を促進させる化合物(E)とを含有する組成物が挙げられる。

40

【0033】

上記加水分解性金属化合物(D)とは、金属原子に加水分解性の官能基が結合したものであり、無機材料と有機材料の混合物であってもよく、無機骨格と有機骨格とをともに有する有機無機ハイブリッド材料であってもよい。

【0034】

上記金属原子としては特に限定されず、例えば、Li、Be、B、C、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn

50

、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Pu等が挙げられる。

【0035】

上記加水分解性の官能基としては特に限定されないが、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、硝酸基、塩素基、有機酸基、錯体を形成する配位子等が好適に用いられる。

【0036】

上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

上記錯体を形成する配位子としては、例えばエチレンジアミン、オキシシ、ビビリジル、ブタジエン、シクロペンタジエン等の公知の配位子が挙げられる。なお、これらの配位子においては、水素原子がフッ素原子に置換されていても良い。

【0037】

上記加水分解性金属化合物(D)としては、例えば、金属元素のアルコキシド、フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体が挙げられる。又、上記加水分解性金属化合物(D)は、複数種の金属化合物からなるものであってもかまわないが、その場合には、その少なくとも1種の金属化合物が金属元素のアルコキシド、フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体である

【0038】

上記金属元素の有機酸塩としては、例えば、上記金属とカルボン酸との塩が挙げられる。上記カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、イソブチル酸、バレリック酸、2-メチルブチル酸、トリメチル酢酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、シュウ酸、コハク酸、イタコン酸、マレイン酸、グルタル酸等が挙げられる。

【0039】

上記加水分解性金属化合物(D)としては、例えば、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムステアレート、アルミニウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、ジブトキシアルミノキシトリエトキシシラン、アルミニウムマグネシウムイソプロポキシド、アンチモンアセテート、アンチモンブトキシド、トリス(ジメチルアミノ)アンチモン、トリエトキシヒ素、トリス(ジメチルアミノ)ヒ素、バリウムアセテート、バリウムアクリレート、バリウムプロポキシド、バリウムアセチルアセトネート、ベリリウムアセチルアセトネート、ビスマスヘキサフルオロアセチルアセトネート、ビスマスネオデカノエート、ビスマスペントキシド、ボロンメトキシド、ボロンエトキシド、ボロンアリルオキシド、カドミウムアセテート、カドミウムアセチルアセトネート、カルシウムアセテート、カルシウムアクリレート、カルシウムエトキシド、カルシウムグルコネート、カルシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、カルシウムアセチルアセトネート、セシウムアセテート、セシウムメトキシド、セシウムアセチルアセトネート、クロムアセテート、クロムベンゾイルアセトネート、クロムヘキサフルオロアセチルアセトネート、クロムプロポキシド、クロムアセチルアセトネート、コバルトアセテート、コバルトアセチルアセトネート、ジコバルトオクタカルボニル、銅ベンゾイルアセテート、銅ベンゾイルフルオロアセテート、銅ジメチルアミノエトキシド、銅エトキシド、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート-2-ブチン、銅アセチルアセトネート、ジエチルガリウムクロライド、ガリウムアセチルアセトネート、ガリウムエトキシド、ガリウムトリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]、アリルトリクロロゲルマニウム、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ゲルマニウム、エチルトリエトキシゲルマニウム、メチルトリクロロゲルマニウム

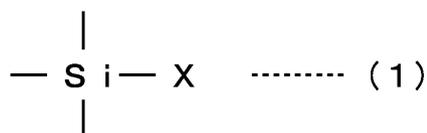
、テトラブトキシゲルマニウム、メチルトリエトキシゲルマニウム、ハフニウムブトキシド、ハフニウムジメチルアミド、ハフニウムアセチルアセトネート、ハフノセンジクロライド、インジウムアセチルアセトネート、インジウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、インジウムメトキシエトキシド、イリジウムアセチルアセトネート、イリジウムシクロオクタジエンクロライド、イリジウムジカルボニルアセチルアセトネート、鉄アセテート、鉄エトキシド、鉄メタクリレート、鉄アセチルアセトネート、鉛アセテート、鉛アクリレート、鉛ヘキサフルオロアセチルアセトネート、鉛アセチルアセトネート、リチウムアクリレート、リチウムエトキシド、リチウムアセチルアセトネート、マグネシウムアクリレート、マグネシウムエトキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、マンガンアセテート、マンガンアセチルアセトネート、水銀アセテート、モリブデンエトキシド、モリブデンアセチルアセトネート、ニッケルアセテート、ニッケルアセチルアセトネート、ニオブブトキシド、ニオブエトキシド、パラジウムアセテート、パラジウムアセチルアセトネート、パラジウムトリフルオロアセテート、トリエチルホスフェート、トリス(トリメトキシシリル)ホスファイト、チタントリス(ジオクチルホスフェート)イソプロポキシド、カリウムアセテート、カリウムベンゾエート、カリウムブトキシド、カリウムアセチルアセトネート、セリウムブトキシド、セリウムオキサレート、セリウムアセチルアセトネート、ユーロピウムアセチルアセトネート、ユーロピウムアセテート、ガドリニウムアセテート、ガドリニウムアセチルアセトネート、ホルミウムアセチルアセトネート、ホルミウムテトラメチルヘプタンジオネート、ランタナムメトキシエトキシド、ランタナムアセテート、ランタナムアセチルアセトネート、ルテチウムアセチルアセトネート、ネオジミウムアセテート、ネオジミウムアセチルアセトネート、ネオジミウムメトキシエトキシド、プラセオジミウムメトキシエトキシド、プラセオジミウムアセチルアセトネート、サマリウムイソプロポキシド、サマリウムアセチルアセトネート、スカンジウムアセチルアセトネート、テルビウムアセチルアセトネート、テルビウムアセテート、イテルビウムアセチルアセトネート、イテルビウムトリフルオロアセチルアセトネート、イットリウムプロポキシド、イットリウムアセチルアセトネート、イットリウムトリフルオロアセテート、ルビジウムアセチルアセトネート、銀アセチルアセトネート、銀アクリレート、ナトリウムアセテート、ナトリウムブトキシド、ナトリウムイタコネート、ナトリウムメチルアセトアセテート、ナトリウムアセチルアセトネート、タンタラムブトキシド、タンタラムナトリウムメトキシド、タンタラムテトラメトキシドアセチルアセトネート、タリウムベンゾイルアセテート、タリウムエトキシド、タリウムアセチルアセトネート、スズアセチルアセトネート、ブチルトリクロロスズ、スズアセテート、ナトリウムスズエトキシド、スズブトキシド、チタンプロポキシド、チタンジクロライドジエトキシド、チタンアセチルアセトネート、チタンジイソプロポキシドアセチルアセトネート、チタンフェノキシド、チタンメチルフェノキシド、チタンテトラキス(ジメチルアミド)、メチルチタントリプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド、チタントリイソプロポキシドトリブチルスタノキシド、チタノセンジクロライド、チタンクロライド、タングステンエトキシド、タングステンフェノキシド、バナジウムオキサイドアセチルアセトネート、バナジウムトリブトキシドオキサイド、亜鉛アセテート、亜鉛アクリレート、亜鉛メトキシエトキシド、亜鉛アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、ジメチルジルコノセン、ジルコニウムジクロライドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムメタクリレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコノセンジクロライド等が挙げられる。

【0040】

これらの加水分解性金属化合物(D)のなかでも、金属元素がSiであるもの、即ち、下記一般式(1)で表される分子骨格を1分子中に複数個有する化合物が好適である。

【0041】

【化 1】



式(1)中、Xは加水分解性を有する官能基又は配位子(以下、加水分解性基(X)ともいう)を表す。尚、上記一般式(1)で表される分子骨格を1分子中に複数個有する化合物には、加水分解性基(X)が同じ珪素原子を介して複数個結合した分子骨格も含まれる。

【0042】

上記加水分解性基(X)は、珪素原子と加水分解性基(X)との結合が加水分解反応により切断されうる官能基である。上記加水分解性基(X)としては、例えば、アルコキシ基、オキシム基、アルケニルオキシ基、アセトキシ基；塩素、臭素等のハロゲン基等が挙げられる。

10

【0043】

上記一般式(1)で表される化合物のうち市販されているものとしては、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマーとしてMSポリマーS-203、S-303、エピオン等、サイリルポリマーとしてサイリルSAT-200、MA-903、MA-447等、旭硝子社製のエクセスターESS-2410、ESS-2420、ESS-3630、チッソ社製のアセトキシ末端ポリジメチルシロキサン(PS363.5)、ジメチルアミノ末端ポリジメチルシロキサン(PS383)、エトキシ末端ポリジメチルシロキサン(PS393)、ステアリロキシ末端ポリジメチルシロキサン(PS053.5)、トリエトキシシリル変性ポリ(1,2-ブタジエン)(PS078.5)、(N-トリメトキシシリルプロピル)ポリアザミド(PS075)、(N-トリメトキシシリルプロピル)ポリエチレンイミン(PS076)、(N-トリメトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキサイドウレタン(PS077)等が挙げられる。

20

【0044】

上記化合物(E)は、光を照射することにより上記加水分解性金属化合物(D)を酸素存在下で反応、重合又は架橋を促進させる性質を有するものである。

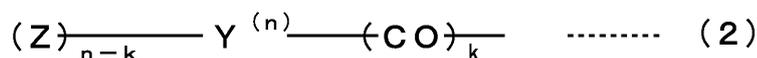
【0045】

上記化合物(E)としては、例えば、下記一般式(2)で表される分子骨格を有するものが挙げられる。

30

【0046】

【化 2】



式中、nは2~5の整数を表し、kはn以下の整数を表し、Yは周期表のIVB族、VB族、又は、VIB族の原子を表し、Zは水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキソ基を表し、それぞれ同一であっても異なっても良い。

40

【0047】

但し、Yが炭素のときはZのうち少なくとも1つは芳香環又は不飽和結合を有する基である。Yが炭素である場合には、金属原子がSiである加水分解性金属化合物に対しては十分な反応性が期待できない場合がある。しかし、Zが芳香環又は不飽和結合を有する基であれば芳香環又は不飽和結合上の電子により一般式(2)で表される分子骨格が活性化されて、金属原子がSiである加水分解性金属化合物に対しても十分な反応性を発揮することができる。

【0048】

尚、周期表のIVB族の原子としては、C、Si、Ge、Sn、Pbが挙げられ、周期

50

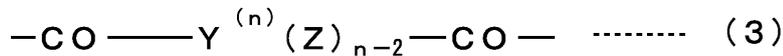
表のV B族の原子としては、N、P、As、Sb、Biが挙げられ、周期表のV I B族の原子としては、O、S、Se、Te、Poが挙げられる。

【0049】

上記化合物(E)としては、なかでも、下記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物が好適である。

【0050】

【化3】



10

式中、nは2～5の整数を表し、Yは周期表のI V B族、V B族又はV I B族の原子を表し、Zは水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基を表す。

【0051】

上記一般式(3)で表される分子骨格は、周期表のI V B族、V B族、又は、V I B族の原子、すなわち酸素・硫黄・窒素・リン・炭素より選ばれる原子Yに対し、カルボニル基が2個結合した化合物であって、原子Yの置換基として原子Yの価数に応じ適宜、水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基であるZを有する。

【0052】

上記Zとしての炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。尚、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン結合、ウレア基、イミド基、エステル結合等の架橋反応を阻害しない官能基又は結合を有していてもよい。

20

【0053】

上記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物としては、Yが酸素の場合にあつては、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリック酸無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサ酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチリル酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレイン酸無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2,2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2,3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、4,4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジフタル酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等；マレイン酸無水物とラジカル重合性二重結合を持つ化合物の共重合体；マレイン酸無水物と(メタ)アクリレートの共重合体；マレイン酸無水物とスチレンの共重合体；マレイン酸無水物とビニルエーテルの共重合体等が挙げられる。

30

40

【0054】

上記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物であつてYが酸素であるものうち市販されているものとしては、例えば、旭電化社製のアデカハードナーEH-700、

50

アデカハードナーEH-703、アデカハードナーEH-705A；新日本理化社製のリカシッドTH、リカシッドHT-1、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMH-700H、リカシッドMH、リカシッドSH、リカレジンTMEG；日立化成社製のHN-5000、HN-2000；油化シェルエポキシ社製のエピキュア134A、エピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H；住友化学社製のスミキュア-MS等が挙げられる。

【0055】

上記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物としては、Yが硫黄の場合にあっては、例えば、ジアセチルスルフィド、チオ酢酸無水物、チオプロピオン酸無水物、チオブチル酸無水物、チオイソブチル酸無水物、チオバレリック酸無水物、チオトリメチル酢酸無水物、チオヘキサン酸無水物、チオヘプタン酸無水物、チオデカン酸無水物、チオラウリル酸無水物、チオミリスチル酸無水物、チオパルミチン酸無水物、チオステアリル酸無水物、チオドコサン酸無水物、チオクロトン酸無水物、チオアクリル酸無水物、チオメタクリル酸無水物、チオオレイン酸無水物、チオリノレイン酸無水物、チオクロロ酢酸無水物、チオヨード酢酸無水物、チオジクロロ酢酸無水物、チオトリフルオロ酢酸無水物、チオクロロジフルオロ酢酸無水物、チオトリクロロ酢酸無水物、チオペンタフルオロプロピオン酸無水物、チオペンタフルオロブチル酸無水物、チオコハク酸無水物、チオメチルコハク酸無水物、チオイソブチルコハク酸無水物、チオイタコン酸無水物、チオマレイン酸無水物、チオグルタル酸無水物、チオフェニルコハク酸無水物、チオフェニルマレイン酸無水物、チオフタル酸無水物、チオ安息香酸無水物、チオジグリコール酸無水物、チオ乳酸無水物等が挙げられる。

10

20

【0056】

上記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物としては、Yが窒素の場合にあっては、例えば、コハク酸イミド、N-メチルコハク酸イミド、 N,N'-ジメチル- メチルコハク酸イミド、 N,N'- プロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(1-ピレニル)マレイミド、3-メチル-N-フェニルマレイミド、N,N'-1,2-フェニレンジマレイミド、N,N'-1,3-フェニレンジマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミド、N,N'-(4-メチル-1,3-フェニレン)ビスマレイミド、1,1'-(メチレンジ-1,4-フェニレン)ビスマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド、N-プロピルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-ベンジルフタルイミド、ピロメリット酸ジイミド；N-アルキルマレイミドとラジカル重合性二重結合を持つ化合物の共重合体；N-アルキルマレイミドと(メタ)アクリレートとの共重合体；N-アルキルマレイミドとスチレンとの共重合体；N-アルキルマレイミドとビニルエーテルとの共重合体等が挙げられる。

30

【0057】

上記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物としては、Yがリンの場合にあっては、例えば、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(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等のアシルホスフィンオキシドが挙げられる。

40

【0058】

上記一般式(3)で表される分子骨格を有する化合物としては、Yが炭素の場合にあっては、例えば、2,4-ペンタンジオン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、3-クロロ-2,4-ペンタンジオン、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルメチルマロネート、テトラエチル1,1,2,2-エタンテトラカ

50

ルボン酸等のポリカルボン酸エステル類；メチルアセチルアセトネート、エチルアセチルアセトネート、メチルプロピオニルアセテート等の - カルボニル - 酢酸エステル類；3 - フェニル - 2 , 4 - ペンタンジオン、3 - ベンジル - 2 , 4 - ペンタンジオン、ジエチルベンジルマロネート、ジエチルアリルマロネート、ジエチルジアリルマロネート、ジエチルエチリデンマロネート、トリアセチルメタン、トリエチルメタントリカルボキシレート等が挙げられる。

【0059】

加水分解性金属化合物 (D) 100 重量部に対し化合物 (E) の添加量は 0 . 01 ~ 30 重量部である。

【0060】

上記光後硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、光ラジカル発生剤、水素ラジカル供与剤、加水分解性金属化合物 (D) の加水分解・縮合反応を促進する有機金属化合物、重合性を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、加水分解により 1 分子中にシラノール基を 1 個生成する化合物又は 1 分子中にシラノール基を 1 個有する化合物感光性増感剤、増粘剤、チキソトロップ剤、物性調整剤、増量剤、補強剤、可塑剤、着色剤、難燃剤等が添加されてもよい。

【0061】

弾性支持部材に光後硬化性樹脂組成物 (1) 層を塗工してモールド材を準備するが、光後硬化性樹脂組成物 (1) 層の厚さは用途により適宜決定されればよく、一般に 10 nm ~ 10 mm である。但し、少なくともマスターモールドの凹部の深さの 90 % 程度は必要である。

【0062】

弾性支持部材に光後硬化性樹脂組成物 (1) 層を塗工する方法としては、スピンコート法、ブレード法等一般的な方法が使用できる。又、キャスト法によってもよい。キャストの際に、光後硬化性樹脂組成物 (1) の粘度が低い場合は、光後紫外線硬化性樹脂組成物 (1) が弾性支持部材上から流れ落ちないように、弾性支持部材の周囲にアルミニウム箔等で枠を形成するのが好ましい。

【0063】

本発明の第 2 工程は、該モールド材に紫外線照射し、光後硬化性樹脂組成物 (1) の転化率が 30 % を超えないうちに、光後硬化性樹脂組成物 (1) 層を微細なパターンを有するマスターモールドの表面に押し付ける工程である。

【0064】

紫外線照射する光源としては、特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、発光ダイオード (LED)、全固体レーザー、エキシマレーザー、冷陰極線管、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が組み合わされて用いられても良い。

【0065】

紫外線を照射すると光後硬化性樹脂組成物 (1) は次第に硬化する。転化率が 30 % を超えると光後硬化性樹脂組成物 (1) は硬くなり、微細なパターンを有するマスターモールドの表面に密着しにくくなるので、光後硬化性樹脂組成物 (1) の転化率が 30 % を超えないうちに、光後硬化性樹脂組成物 (1) 層を微細なパターンを有するマスターモールドの表面に押し付ける。

【0066】

本発明の第 3 工程は、光後硬化性樹脂組成物 (1) を硬化した後、モールド材をマスターモールドから剥離してマザーパターンを得る工程である。光後硬化性樹脂組成物 (1) は紫外線を照射した後にマスターモールドの表面に押し付けているので、そのまま放置しておけば硬化するが、硬化速度を上昇又は完全に硬化させるために加熱してもよい。

【0067】

10

20

30

40

50

本発明の第1工程で用意したモールド材から第2工程、第3工程を経て作製したマスターモールド上の転写パターンは、弾性体となる。それゆえ、剥離方向にかかる歪に起因するポアソン収縮が微細構造の幅方向に縮む力となって働き、離型しやすくなる。離型した後は、弾性回復により、マスター型の忠実な反転パターン形状に戻る。従って、光後硬化性樹脂組成物(1)層に転写された微細パターンが変形したり破断することがないように丁寧に剥離するのが好ましい。

【0068】

本発明の第4工程は、マザーパターンに、粘度が10~10000cps、硬化後のガラス転移温度が100以上の硬化性樹脂組成物(2)層と厚さ0.5mm~5cmのモールド支持部材を積層する工程である。

【0069】

上記硬化性樹脂組成物(2)としては、粘度が10~10000cps、硬化後のガラス転移温度が100以上の硬化性樹脂組成物であればよく、例えば、上述の光後硬化性樹脂組成物、紫外線硬化性樹脂組成物及び熱硬化性樹脂組成物等が挙げられる。

【0070】

上記硬化性樹脂組成物(2)は、マザーパターンの微細なパターンに隙間なく均一に積層されることが必要であり、硬化後には形状が変化せず、且つ破断することなく剥離できることが必要なので、粘度は10~10000cpsであり、硬化後のガラス転移温度が100以上のものである。又、硬化後の硬化性樹脂組成物(2)引張弾性率はJISK7113の引張試験方法に準拠して測定した値が $10^8 \sim 10^{11}$ MPaが好ましい。

硬化性樹脂組成物(2)層3厚さは用途により適宜決定されればよいが一般に10nm~10mmである。

【0071】

上記紫外線硬化性樹脂組成物(2)としては、1分子中にラジカル重合性基を2個以上有する光硬化性樹脂(F)と光重合開始剤(G)よりなる樹脂組成物が好ましい。

【0072】

上記光硬化性樹脂(F)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。

【0073】

ウレタンアクリレートは、例えば、ジイソシアネート類とポリオール類と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。

【0074】

上記ジイソシアネート類としては、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-ジフェニルメタジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0075】

上記ポリオール類としては、例えば、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等が挙げられる。

【0076】

上記ヒドロキシアクリレート類としては、例えば、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などが挙げられる。

【0077】

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-ヘキサング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

10

20

30

40

50

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。

【0078】

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。

10

【0079】

上記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。

【0080】

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-[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-(1H-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-クロロチオキサノン、2,4-ジメチルチオキサノン、2,4-ジエチルチオキサノン、2,4-ジイソプロピルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン等が挙げられる。

20

30

【0081】

上記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τριαジン誘導体等が挙げられる。

40

【0082】

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)ボレート、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。

【0083】

光重合開始剤(G)の添加量は、一般に光硬化性樹脂(F)100重量部に対して、0.1~15重量部であり、好ましくは、0.5~10重量部である。

【0084】

上記紫外線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

50

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、ヒドロキシピバ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。

【0085】

上記紫外線硬化性樹脂組成物には、更に、必要に応じて、光硬化性樹脂に一般に添加されている光重合開始剤、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。

10

【0086】

熱硬化性樹脂組成物は、一般に熱硬化性樹脂と硬化剤よりなり、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂、多官能マレイミド系樹脂、多官能(メタ)アクリレート系樹脂、ジアリルフタレートやトリアルケニルイソシアヌレート等のポリアルケニル系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂等が挙げられる。

【0087】

硬化剤としては、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、ジシアンアミド及びその誘導体、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合触媒等が挙げられる。

20

【0088】

上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)₂, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、

30

【0089】

上記アミン化合物から合成される化合物としては、例えば、上記の各種アミン化合物とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記の各種アミン化合物とジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記の各種アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記の各種アミン化合物とエポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

40

【0090】

上記3級アミン化合物としては、例えば、N,N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1等の3級アミン化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0091】

50

上記イミダゾール化合物としては、例えば、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0092】

上記ヒドラジド化合物としては、例えば、1, 3 - ビス(ヒドラジノカルボエチル) - 5 - イソプロピルヒダントイン、7, 11 - オクタデカジエン - 1, 18 - ジカルボヒドラジド、エイコサン2酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0093】

上記メラミン化合物としては、例えば、2, 4 - ジアミノ - 6 - ビニル - 1, 3, 5 - トリアジン等のメラミン化合物及びその誘導体等が挙げられる。 10

【0094】

上記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 - 無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物等の酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。 20

【0095】

上記モールド支持部材は硬化性樹脂組成物(2)層を支持し、硬化性樹脂組成物(2)が硬化した後、硬化した硬化性樹脂組成物(2)層と共に剥離されレプリカモールドとして使用されるのであるから、機械的強度の大きものが好ましく、厚さは0.5mm~5cmであり、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂板、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂板、金属板などが挙げられる。

【0096】

硬化性樹脂組成物(2)が光硬化性樹脂組成物の場合、硬化性樹脂組成物(2)層とモールド支持部材を積層した後に光硬化性樹脂組成物に紫外線を照射する必要があるので、モールド支持部材が紫外線透過性であるのが好ましい。 30

【0097】

マザーパターンに、硬化性樹脂組成物(2)層とモールド支持部材を積層する方法は適宜決定されればよく、マザーパターンに硬化性樹脂組成物(2)層を塗布した後に硬化性樹脂組成物(2)層にモールド支持部材を積層してもよいし、モールド支持部材に硬化性樹脂組成物(2)層を塗布した後にマザーパターンに積層してもよい。

【0098】

硬化性樹脂組成物(2)の粘度が低い場合は、硬化性樹脂組成物(2)がマザーパターンやモールド支持部材上から流れ落ちないように、マザーパターンやモールド支持部材の周囲にアルミニウム箔等で枠を形成するのが好ましい。 40

【0099】

尚、上記硬化性樹脂組成物(2)が光後硬化性樹脂組成物の場合、モールド支持部材に光後硬化性樹脂組成物(2)層を塗布し、紫外線を照射した後にマザーパターンに積層するのが好ましい。

【0100】

本発明の第5工程は、硬化性樹脂組成物(2)を硬化した後、硬化した硬化性樹脂組成物(2)層をモールド支持部材と一体的にマザーパターンから剥離してレプリカモールドを得る第5工程である。

【0101】

硬化性樹脂組成物(2)を硬化する方法は、従来公知の任意の方法が採用されればよく、硬化性樹脂組成物(2)が熱硬化性樹脂組成物の場合は加熱すればよく、光硬化性樹脂組成物の場合は前述の通り紫外線を照射すればよい。又、光後硬化性樹脂組成物の場合は、上述の通り、モールド支持部材に光後硬化性樹脂組成物(2)層を塗布し、紫外線を照射するのが好ましい。

【0102】

硬化した硬化性樹脂組成物(2)層をモールド支持部材とを一体的にマザーパターンから剥離してレプリカモールドを得るのであるが、硬化した硬化性樹脂組成物(2)層はガラス転移温度が100以上なので室温では剛直であるので、マザーパターンを剥離するのが好ましく、又、硬化した硬化性樹脂組成物(2)層(レプリカモールド)に形成される微細パターン内に破断したマザーパターンが残存することがないように丁寧に剥離するのが好ましい。

10

【発明の効果】

【0103】

本発明の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法の構成は上述の通りであり、アスペクトが大きな微細構造、抜け勾配が殆どない微細構造、大面積の微細構造等についても、ナノインプリント法のスタンパーに用いられうるレプリカモールドを容易に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0104】

次に、本発明の微細なパターンを有するレプリカモールドの製造方法を図面を参照して説明する。図1は、マスターモールドの一例を示す断面図である。図中1はマスターモールドであり、幅10 μm 、深さ5 μm の凹部11と幅10 μm の凸部12によりなる微細パターンがシリコン基板上に形成されている。

20

【0105】

図2は、モールド材の一例を示す断面図である。図中2は0.5mm厚のポリメチルメタクリレート板よりなる弾性支持部材であり、厚さ100 μm の光後硬化性樹脂組成物層3が積層されている。

【0106】

光後硬化性樹脂組成物は、0.5Lのセパラブルフラスコ内において、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル100gと、感光性オニウム塩(旭電化工業社製、商品名:オプトマーSP170)3gを混合攪拌して得た。得られた光後硬化性組成物の粘度は、25において300cpsであった。

30

【0107】

光後硬化性樹脂組成物は、微減圧環境にて脱気した後、弾性支持部材2上に塗布し、高圧水銀灯で365nmの紫外線35mW/cm²を3分間照射した。次いで、図3に示したように、光後硬化性樹脂組成物層3をマスターモールド1に押し付けて、モールド材4をマスターモールド1に積層した。

【0108】

図4に示したように、そのまま室温で10分間放置して、光後硬化性樹脂組成物を硬化させ、図5に示したように、モールド材4の端部をつかんで反らせながら硬化した光後硬化性樹脂組成物層3'をゆっくり剥離することにより、硬化した光後硬化性樹脂組成物層3'をマスターモールド1から剥離してマザーパターン5を得た。

40

【0109】

得られたマザーパターン5は、マスターモールド1を少なくとも20nm以下の精度で忠実に転写したものであった。マザーパターン5のガラス転移温度は-60であり、引張弾性率はJIS K 7113の引張試験方法に準拠して測定したところ10⁵MPaであった。

【0110】

硬化した光後硬化性樹脂組成物層3'は比較的柔らかいので図6に示したように、剥離

50

方向にかかる歪に起因するポアソン収縮が微細構造の幅方向に縮む力となって働き、離型しやすくなり、離型した後は、弾性回復により、マスター型の忠実な反転パターン形状に戻るのでマザーパターン5が忠実に転写される。

【0111】

図7は、マザーパターン5に熱硬化性樹脂組成物層6が積層された状態を示す断面図である。熱硬化性樹脂組成物は、0.5Lのセパラブルフラスコ内において、ビスフェノールA系エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名：エピコート828）300gと、オニウム塩（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP170）3gを混合攪拌して得た。熱硬化性樹脂組成物の粘度は、25において8,000cpsであった。

【0112】

マザーパターン5の周囲をアルミニウム箔でつくった高さ約10mmの枠で囲み、枠内に上記熱硬化性樹脂組成物を厚さ約1mmになるように流し込んだ。次いで、図8に示したように、熱硬化性樹脂組成物層6の上に脱脂した厚さ10mmのスチール板をモールド支持材7として置き、100で30分間アニールし、図9に示したように熱硬化性樹脂組成物を硬化させ、硬化した熱硬化性樹脂組成物層6'を形成した。

【0113】

次いでマザーパターン5の端部をつかんで反らしながらゆっくり剥離することによりレプリカモールド8を得た。レプリカモールド8の表面の硬化した熱硬化性樹脂のガラス転移温度は100であった。得られたレプリカモールド8にはマスターモールド1の微細パターンが少なくとも10nmの精度できれいに写しとられていた。

【0114】

得られたレプリカモールド8を200に加熱されたポリメチルメタクリレート板に積層し、0.5MPaの圧力で10分間プレスした後、プレスしたままの状態でもリメチルメタクリレート板を20まで冷却し、レプリカモールド8を離型したところ、レプリカモールド8の微細パターンはポリメチルメタクリレート板にきれいに転写されていた。

【図面の簡単な説明】

【0115】

【図1】マスターモールドの一例の断面図である。

【図2】モールド材の一例を示す断面図である。

【図3】モールド材がマスターモールドに積層した状態を示す断面図である。

【図4】光後硬化性樹脂組成物が硬化した状態を示す断面図である。

【図5】モールド材をマスターモールドから剥離し、マザーパターンを得る状態を示す断面図である。

【図6】モールド材をマスターモールドから剥離する際の状態を説明するための断面図である。

【図7】マザーパターンに熱硬化性樹脂組成物層が積層された状態を示す断面図である。

【図8】熱硬化性樹脂組成物層にモールド支持材が積層された状態を示す断面図である。

【図9】熱硬化性樹脂組成物が硬化した状態を示す断面図である。

【図10】マザーパターンから硬化した熱硬化性樹脂組成物層とモールド支持材を剥離することによりレプリカモールドを得る状態を示す断面図である。

【図11】インプリント法の一例を説明するための断面図である。

【図12】インプリント法の一例を説明するための断面図である。

【図13】インプリント法の一例を説明するための断面図である。

【図14】インプリント法の一例を説明するための断面図である。

【符号の説明】

【0116】

- 1 マスターモールド
- 2 弾性支持部材
- 3 光後硬化性樹脂組成物層
- 4 モールド材

10

20

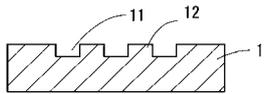
30

40

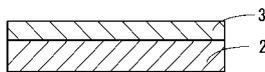
50

- 5 マザーパターン
- 6 熱硬化性樹脂組成物層
- 7 モールド支持材
- 8 レプリカモールド

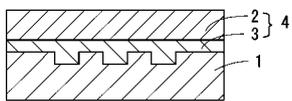
【図 1】



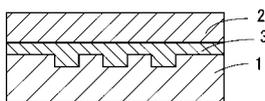
【図 2】



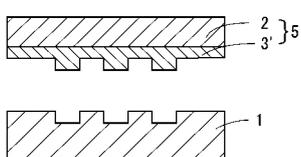
【図 3】



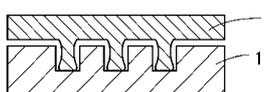
【図 4】



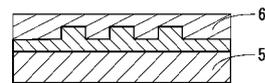
【図 5】



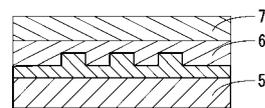
【図 6】



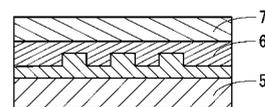
【図 7】



【図 8】



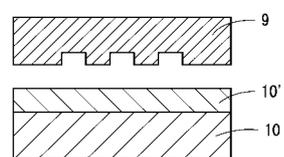
【図 9】



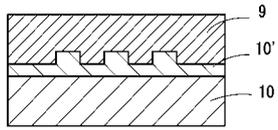
【図 10】



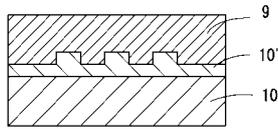
【図 11】



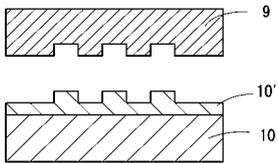
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F204 AA44 AF01 AG05 AH33 AH73 AH75 AH79 EA03 EB01 EF27
EK18 EK24
4F209 AA44 AF01 AG05 AH33 AH73 AH75 AH79 PA02 PB02 PC01
PC05 PN09
5F046 AA28