

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6230159号
(P6230159)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 299/06	(2006.01)	CO8F 299/06	
CO8F 20/36	(2006.01)	CO8F 20/36	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	5O2D
B29C 59/02	(2006.01)	B29C 59/02	B

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-554481 (P2014-554481)	(73) 特許権者	000222691 東洋合成工業株式会社 千葉県市川市上妙典1603番地
(86) (22) 出願日	平成25年12月25日(2013.12.25)	(74) 代理人	100101236 弁理士 栗原 浩之
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/084614	(72) 発明者	和田 理沙 千葉県印西市若萩四丁目2番地1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内
(87) 国際公開番号	W02014/104074	(72) 発明者	大幸 武司 千葉県印西市若萩四丁目2番地1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内
(87) 国際公開日	平成26年7月3日(2014.7.3)	審査官	横山 法緒
審査請求日	平成28年12月20日(2016.12.20)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-289008 (P2012-289008)		
(32) 優先日	平成24年12月28日(2012.12.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

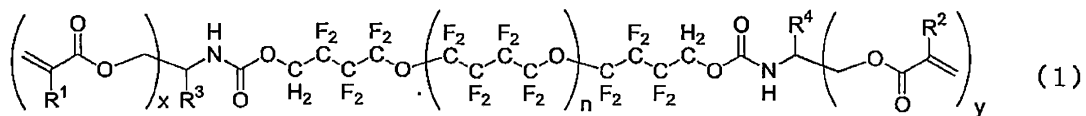
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、インプリント用樹脂モールド、光インプリント方法、半導体集積回路の製造方法及び微細光学素子の製造方法並びにフッ素化ウレタン(メタ)アクリレート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表されるフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【化1】



(式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、x及びyはそれぞれ独立して1又は2を表し、nは1から10の整数を表す。ただし、x及びyが共に1の場合はR³及びR⁴はそれぞれ水素原子を表し、xが1でyが2の場合はR³は水素原子を表しR⁴はメチル基を表し、xが2でyが1の場合はR³はメチル基を表しR⁴は水素原子を表し、x及びyが共に2の場合はR³及びR⁴はそれぞれメチル基を表す。)

【請求項2】

光硬化性であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とするインプリント用樹脂モールド。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のインプリント用樹脂モールドを用いて光インプリントを行うことを特徴とする光インプリント方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載のインプリント用樹脂モールドを用いることを特徴とする半導体集積回路の製造方法。

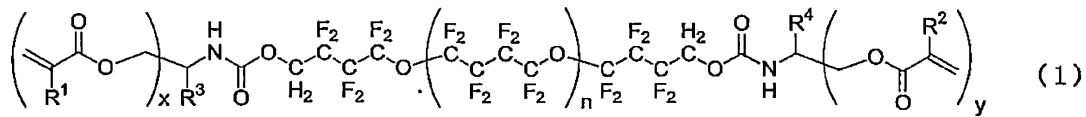
【請求項 7】

請求項 4 に記載のインプリント用樹脂モールドを用いることを特徴とする微細光学素子の製造方法。

【請求項 8】

式 (1) で表されることを特徴とするフッ素化ウレタン (メタ) アクリレート。

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 x 及び y はそれぞれ独立して 1 又は 2 を表し、 n は 1 から 10 の整数を表す。ただし、 x 及び y が共に 1 の場合は R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子を表し、 x が 1 で y が 2 の場合は R^3 は水素原子を表し R^4 はメチル基を表し、 x が 2 で y が 1 の場合は R^3 はメチル基を表し R^4 は水素原子を表し、 x 及び y が共に 2 の場合は R^3 及び R^4 はそれぞれメチル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インプリント用樹脂モールドを作製するのに好適な硬化性樹脂組成物及びそれを用いたインプリント用樹脂モールド並びにその樹脂モールドを用いた光インプリント方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路や微細光学素子の製造においては、微細パターンの加工技術がますます重要になってきており、そのような技術の一つとしてインプリント法がある。

【0003】

インプリント法とは、基板表面に形成したい微細パターンに対応する凹凸パターンを有する型 (以下、モールドともいう。) を、基板表面に形成された被転写材に押し付けることにより、微細なパターンを該基板表面に転写する技術であり、この技術によりナノオーダーの微細なパターンを形成することができる。

【0004】

インプリント法には、被転写材の物性や加工プロセスの違いから、光インプリント法や熱インプリント法が知られている。中でも、被転写材として光硬化性樹脂組成物を用いた光インプリント法は、加熱が不要であり、室温でのパターン形成が可能であるためパターンの変形が少なく、透明の型を用いることで基板と型との位置合わせが容易との利点があり、注目されている (例えば、特許文献 1)。

【0005】

このインプリント法に一般的に用いられるモールドとしては、石英や、ニッケル等の金属によって形成されたモールドがある。石英からなるモールドは、石英基板等にフォトリソグラフィやエッチング等の半導体微細加工技術によってパターンを形成している。また、金属からなるモールドは、石英からなるモールドの表面に電気蒸着 (エレクトロフォー

10

20

30

40

50

ミング)法(例えば、ニッケルメッキ法)によって金属メッキを施し、この金属メッキ層を剥離して形成している。

【0006】

しかしながら、このような方法で作製したモールドは、非常に高価であると共に、作製に長時間を要するという問題があった。

【0007】

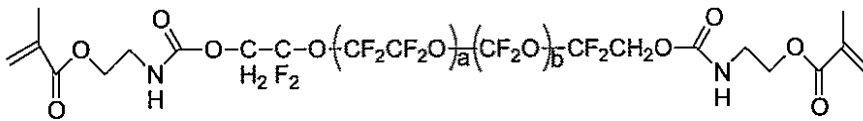
そうした状況下で、上記モールドをマスターモールドとして用いて樹脂にパターンを転写し、これを樹脂製のモールドとして用いるものが開示されている。

【0008】

以下の非特許文献1には、下記の式で表されるフッ素化ウレタンメタクリレートと光重合開始剤とからなる光硬化性樹脂組成物を用いて作製した樹脂モールドが開示されている。しかしながら、非特許文献1には、開示された樹脂モールドに関しては、それを用いて繰り返し転写する場合の耐久性については記載されていない。なお、発明者等の試験によると、上記樹脂モールドは、それを用いて繰り返し転写する場合の耐久性に関しては十分ではないことが判明した。

【0009】

【化1】



【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特表2002 - 539604号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】ジェイソン ピー・ローランド 等 (Jason P. Rolland et al.), アンゲヴァンテ ヘミー インターナツィオナル エディツィオン (Angew. Chem. Int. Ed). 2004, 43, P5796 - 5799 (独国)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明のいくつかの態様は、このような事情に鑑み、被転写材層への繰り返し転写に耐え得る樹脂モールドを作製することができる硬化性樹脂組成物及びそれを用いて作製したインプリント用樹脂モールド並びにその樹脂モールドを用いた光インプリント方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は、上記課題を解決するために種々検討した結果、特定の範囲の光硬化性成分を含有する硬化性樹脂組成物は、光インプリント用の樹脂モールドを作製するのに好適であり、上記課題を解決することができることを見出し、本発明の上記態様に到達した。

【0014】

かかる本発明の第1の態様は、式(1)で表されるフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートを含む硬化性樹脂組成物にある。なお、本明細書において、フッ素化ウレタン(メタ)アクリレートは、フッ素化ウレタンアクリレート、フッ素化ウレタンメタクリレート、又は両者を含む意味で使用される。

【0015】

10

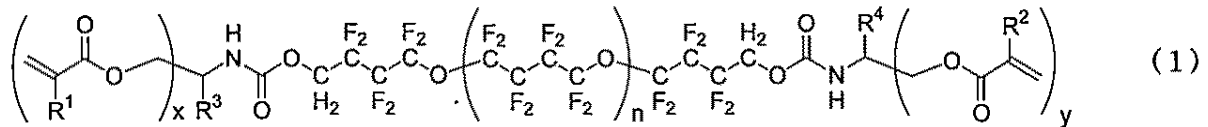
20

30

40

50

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 x 及び y はそれぞれ独立して1又は2を表し、 n は1から10の整数を表す。ただし、 x 及び y が共に1の場合は R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子を表し、 x が1で y が2の場合は R^3 は水素原子を表し R^4 はメチル基を表し、 x が2で y が1の場合は R^3 はメチル基を表し R^4 は水素原子を表し、 x 及び y が共に2の場合は R^3 及び R^4 はそれぞれメチル基を表す。)

10

【0016】

本発明の第2の態様は、光硬化性であることを特徴とする第1の態様に記載の硬化性樹脂組成物にある。

【0017】

本発明の第3の態様は、光重合開始剤を含有することを特徴とする第2の態様に記載の硬化性樹脂組成物にある。

【0018】

本発明の第4の態様は、第1～3のいずれかの態様に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とするインプリント用樹脂モールドにある。

20

【0019】

本発明の第5の態様は、第4の態様に記載のインプリント用樹脂モールドを用いて光インプリントを行うことを特徴とする光インプリント方法にある。

【0020】

本発明の第6の態様は、上記のインプリント用樹脂モールドを用いることを特徴とする半導体集積回路の製造方法にある。

【0021】

本発明の第7の態様は、上記のインプリント用樹脂モールドを用いることを特徴とする微細光学素子の製造方法にある。

30

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、硬化成分として特定の化合物を含有させた硬化性樹脂組成物とすることにより、被転写材層との離型性に優れ、かつ樹脂モールド自体の耐久性に優れた、被転写材層への繰り返し転写に耐え得る樹脂モールドを作製することができる硬化性樹脂組成物及びそれをを用いたインプリント用樹脂モールドを提供することができ、その樹脂モールドを用いた場合には、光インプリントにおける樹脂モールドの劣化が少なく、したがって、樹脂モールドを繰り返し使用する好適な光インプリント方法を実現できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の光インプリント用樹脂モールドの作製方法を示す図。

40

【図2】本発明の樹脂モールドとパターン形成用光硬化性樹脂組成物を用いて光硬化物を製造する方法を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記式(1)で表されるフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートを含有する。

ここで、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 x 及び y はそれぞれ独立して1又は2を表し、 n は1から10の整数を表す。ただし、 x 及び y が共に1の場合は R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子を表し、 x が1で y が2

50

の場合は R^3 は水素原子を表し R^4 はメチル基を表し、 x が 2 で y が 1 の場合は R^3 はメチル基を表し R^4 は水素原子を表し、 x 及び y が共に 2 の場合は R^3 及び R^4 はそれぞれメチル基を表す。

【0025】

n が 0 では、分子中のフッ素の含量が少なく、その硬化性樹脂組成物を用いて得られる樹脂モールドの被転写材層に対する離型性が悪化する傾向となる。 n が 10 より大きいと必要に応じて添加する重合開始剤等を混ぜて使用する場合に親和性が悪く、白濁し易くなり、好ましくない傾向となる。

【0026】

上記式(1)で表される本発明のフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートを含む硬化樹脂組成物を用いて製造した樹脂モールドは、後述する実施例、比較例から明らかなように、非特許文献1のフッ素化ウレタンメタアクリレートを用いた光硬化樹脂組成物を用いた樹脂モールドと比較して、被転写材層との離型性に著しく優れ、かつ樹脂モールド自体の耐久性に優れたものとなる。これは、硬化性樹脂組成物に含有される本発明のフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートがフッ素化ポリテトラメチレングリコールの繰り返し構造を具備することに起因すると推定される。

【0027】

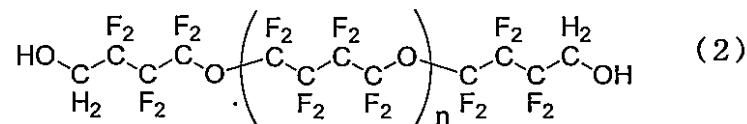
上記式(1)で表される本発明のフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法は特に制限されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0028】

(メタ)アクロイル基を含むイソシアネートと下記式(2)で表されるフッ素化ポリテトラメチレングリコールとを、必要に応じて触媒の存在下で反応させてフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートを得る。なお、本明細書において、(メタ)アクロイル基は、アクロイル基、メタアクロイル基又は両者を含む意味で使用される。

【0029】

【化3】



【0030】

ここで、式中、 n は 1 から 10 の整数を表す。また、(メタ)アクロイル基を含むイソシアネートとしては、例えば、昭和電工(株)製の「カレンズ」(例えば、カレンズ AOI、MOI、BEI、MOI-EG)が挙げられる。

【0031】

上記式(2)で表されるフッ素化ポリテトラメチレングリコールとしては、例えば、Exfluor Research社製の「Fluorinated PTMG250 DIOL」や「Fluorinated PTMG650 DIOL」等が挙げられ、これらの商品は、上記式(2)中の n が 1 から 10 の整数となっているものが主体であるものの混合物である。

【0032】

(メタ)アクロイル基を含むイソシアネートとフッ素化ポリテトラメチレングリコールとを反応させる割合は特に限定されないが、例えば、(メタ)アクロイル基を含むイソシアネート：フッ素化ポリテトラメチレングリコール = 1 : 0.8 ~ 1.2 (モル比)である。無溶媒下で反応させても、溶媒存在下で反応させてもよい。反応溶媒を用いる場合、反応溶媒としては、例えば 1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、フッ素化エーテル(例えば、住友スリーエム(株)製の「Novac」(例えば、Novac 7100、7200、7300)やソルベイススペシャルティポリマーズジャパン(株)製の「GALDEN」(例えば、GALDEN SV70、SV90、SV110)等が挙げられる。また、触媒としては、通常のウレタン合成用の触媒、例えば、ジブチ

10

20

30

40

50

ルスズジラウレート等が挙げられる。反応条件は、例えば、反応温度は40～80で、反応時間は2～5時間である。

【0033】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、光硬化又は熱硬化により樹脂硬化物となるものであるが、インプリント用樹脂モールドを製造する用途では、光硬化性樹脂組成物であるものが好ましく、上記式(1)で表されるフッ素化ウレタン(メタ)アクリレートと共に光重合開始剤を含有するのが好ましい。

【0034】

光硬化性樹脂組成物における上記式(1)で表される化合物の含有量は特に限定されないが、光硬化性樹脂組成物中に好ましくは10～99.9質量%、より好ましくは50～99.9質量%である。10質量%未満になると光硬化性樹脂組成物中のフッ素含有量が少なく、得られる光硬化物の離型性が低いものとなり耐久性も低いものとなる。また、99.9質量%よりも大きくなると光重合開始剤の配合割合が低くなり、光硬化性樹脂組成物の硬化性が低下する。

10

【0035】

光硬化性樹脂組成物に含有されていると好ましい光重合開始剤としては、例えば下記の公知慣用の光重合開始剤が挙げられる。

【0036】

アセトフェノン系の光重合開始剤：アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン等。

20

ベンゾイン系の光重合開始剤：ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、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-オン等。

ベンゾフェノン系の光重合開始剤：ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルメタノン等。

チオキサントン系の光重合開始剤：チオキサントン、2-メチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等。

アントラキノン系の光重合開始剤：アントラキノン、2-エチルアントラキノン等。

30

ケタール系の光重合開始剤：アセトフェノンベンジルケタール、ベンジルジメチルケタール等。

その他の光重合開始剤：ジフェニル-2,4,6-トリメチルシベンゾイルフォスフィンオキサイド、-アシルオキシムエステル、カンファーキノン等。

【0037】

市販されている光重合開始剤としては、例えば、BASF社製の「IRGACURE」(例えば、IRGACURE 184、127、369、651、500、819、907、784、2959、OXE01、OXE02、CGI-1700、-1750、-1850、CG24-61)、「Darocur」(例えば、Darocur 1116、1173)、「Lucirin」(例えば、Lucirin TPO、LR8893、LR8970)、UCB社製の「ユベクリル」(例えば、ユベクリル P36)、及びLAMBERTI S.p.A製の「ESACURE」(例えば、ESACURE KIP150、ONE)等が挙げられる。

40

【0038】

また、光重合開始剤に、更に、必要に応じて増感剤を添加することができる。増感剤としては、例えば、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クマリン系色素、ベンジリデンケトン系色素、(チオ)キサントン系色素、スクアリウム系色素、(チア)ピリリウム系色素、ポルホリン類、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、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イソアミル等が挙

50

げられ、市販されている増感剤としては、例えば日本化薬（株）製の「KAYACURE」（例えば、KAYACURE ITX、QTX、CPTX、DETX-S）、及びUCB社製の「ユベクリル」（例えば、ユベクリル P102、103、104、105、）等が挙げられる。

【0039】

本発明の光硬化性樹脂組成物に配合する光重合開始剤の配合量は特に制限はないが、光硬化性樹脂組成物中に、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～7質量%である。10質量%以下であれば、光硬化性樹脂組成物の硬化特性や光硬化物の力学特性及び光学特性、取り扱い等が良好であり、また、0.01質量%以上であれば、光硬化性樹脂組成物の硬化速度が良好だからである。

10

【0040】

その他、本発明の硬化性樹脂組成物は、その特性を損なわない範囲内で、他の（メタ）アクリレートを含有していてもよい。

【0041】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、熱重合開始剤を含有してもよい。熱重合開始剤としては、例えば過酸化物、アゾ化合物、アジド化合物、ジアゾ化合物、具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチル-パーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アジドベンズアルデヒド、アジドベンザルメチルシクロヘキサノン類、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等のアゾビス化合物、芳香族ジアゾニウム塩、ナフトキノンジアジド化合物等が挙げられる。

20

【0042】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、よりよい離型性を有する硬化物が得られるようにする添加剤（離型剤）を含有してもよい。添加剤としては、特にフッ素系の添加剤がよく、例えば住友スリーエム（株）製の「Novec」（例えば、Novec FC-4430、FC-4432）、ダイキン工業（株）製の「DSN-403N」、及びDIC（株）製の「メガファック」（例えば、メガファック F-470、F-475、F-477、RS-72-K、RS-75、EXP.TF-1540、EXP.TF-1760）が挙げられる。

【0043】

本発明の硬化性樹脂組成物は、その他の添加剤を含有していてもよい。その他の添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等が挙げられる。

30

【0044】

酸化防止剤としては、例えばBASF社製の「Irganox」（例えば、Irganox 1010、1035、1076、1222、1520L）、住友化学工業（株）製の「Antigen」（例えば、Antigen P、3C、FR、GA-80）、及び（株）ADEKA製の「アデカスタブ」（例えば、アデカスタブ AO-50、AO-60、HP-10、AO-412S）等が挙げられる。

【0045】

紫外線吸収剤としては、例えばBASF社製の「Tinuvin」（例えば、Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213）、及びシプロ化成（株）製の「Seesorb」（例えば、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704）等が挙げられる。

40

【0046】

市販されている光安定剤としては、例えばBASF社製の「Tinuvin」（例えば、Tinuvin 292、144、622LD）、三共（株）製の「サノール」（例えば、サノール LS770）、住友化学工業（株）製の「Sumisorb TM-061」、日立化成（株）製の「FA-711MM」、及び（株）ADEKA製の「アデカスタブ」（例えば、アデカスタブ LA-72、LA-81、LA-82）等が挙げられる

50

【 0 0 4 7 】

シランカップリング剤としては、例えば - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられ、市販品としては、東レ・ドウコーニング（株）製の「SH6062」、
「SH6030」、及び信越化学工業（株）製の「KBM」（例えば、KMB 903、
603、503、403、）等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

微細パターンに対応する凹凸を有するマスターモールドを、基板表面に形成された本発明の硬化性樹脂組成物層に押し付けるという工程を行うことにより、又は、微細パターン
10 に対応する凹凸を有するマスターモールドの上に本発明の硬化性樹脂組成物を滴下・塗布
等の方法で載せその上に基板を載せて基板とマスターモールドとにより硬化性樹脂組成物
層を挟持し押圧するという工程を行うことにより、硬化性樹脂組成物層に微細なパターン
を転写し、光を照射して硬化させることにより、インプリント用樹脂モールドを得ること
ができる。そして、本発明のインプリント用樹脂モールドは、上記の式（1）で表される
フッ素化ウレタン（メタ）アクリレートを含有しているため、インプリント法において、
被転写材に対する離型性が良好で繰り返し使用・転写上の耐久性に優れたモールドである

【 0 0 4 9 】

本発明における本発明の光インプリント用樹脂モールドの作製方法及び本発明の光イン
20 プリント用樹脂モールドを用いた光インプリント方法について、図1及び図2を用いて説
明する。

【 0 0 5 0 】

具体的には、まず、図1（a）に示すように、透明な基板1及び凹凸パターンが形成さ
れたマスターモールド3を用意し、本発明の光硬化性樹脂組成物からなる本発明の光硬化
性樹脂層2を基板1上に形成すると共に、図1（b）に示すように基板1とマスターモ
ールド3とで本発明の光硬化性樹脂層2を挟み込んでマスターモールド3の凹凸パターンに
本発明の光硬化性樹脂組成物を充填する（充填工程）。なお、図1では基板1上に本発明
の光硬化性樹脂層2を形成したものを記載したが、本発明の光硬化性樹脂層2はマスター
モールド3上に設けてもよく、また、基板1とマスターモールド3との両方に設けてもよ
30 い。

【 0 0 5 1 】

基板1は、本発明の光硬化性樹脂組成物を塗布や滴下等することによって本発明の光硬
化性樹脂層2を設けることができるものであればよく、紫外線を透過する基板が適してい
る。

【 0 0 5 2 】

例えば、ガラス、石英、サファイア等の透明無機基板、セラミック基板、ポリカーボネ
ート、PET（ポリエチレンテレフタレート）、トリアセチルセルロース等の合成樹脂基
板が挙げられる。そして、基板1の表面は、本発明の光硬化性樹脂層2との接着性の向上
やその本発明の光硬化性樹脂層2の塗布状態改良等のために、前処理が施されていてもよ
40 い。前処理の具体例としては、湿式の表面洗浄やプラズマ、オゾン洗浄等による表面改質
、シランカップリング剤のような接着性向上剤による処理等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

基板1又はマスターモールド3に本発明の光硬化性樹脂層2を形成する方法は特に限定
されず、例えば、必要に応じ溶剤等で希釈した本発明の光硬化性樹脂組成物の塗布や滴下
、具体的には、スピコート、ロールコート、ディップコート、グラビアコート、ダイコ
ート、カーテンコート、インクジェット塗布及びディスペンサー塗布等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

本発明の光硬化性樹脂層2の厚さは、マスターモールド3に形成された凹凸パターンの
凹部に充填される光硬化性樹脂組成物の量、例えば凹凸パターンの凹部の深さ等を考慮し
50

て設定すればよい。また、マスターモールド3や基板1の全面を覆うように本発明の光硬化性樹脂層2を設けてもよく、一部のみを覆うように設けてもよい。

【0055】

マスターモールド3は、表面に所望の凹凸パターンが形成されていればよい。マスターモールド3の材質の例としては、石英ガラス、PDMS（ポリジメチルシロキサン）のような合成樹脂等の透明なもの他、シリコン、シリコンカーバイド、酸化シリコン、ニッケル等の金属や金属酸化物等の光を透過しないものも挙げられる。マスターモールド3の外観は、通常の光インプリント法において用いられているモールドの外観と同様のものでもよく、例えば外観が直方体状又はロール状であってよい。

【0056】

また、マスターモールド3は、離型性を良好にするために、マスターモールド3の表面に、離型処理が施されていてもよい。離型処理は気相法や液相法等により、パーフルオロ系又は炭化水素系の高分子化合物、アルコキシシラン化合物又はトリクロロシラン化合物、ダイヤモンドライクカーボン等に例示される公知の離型処理剤を用いて行うことができる。市販されているフッ素系離型処理剤としては、例えば、ダイキン工業（株）製の「オプツール」（例えば、オプツール DSX、HD1100Z、HD2100Z）等が挙げられる。

【0057】

また、マスターモールド3表面に形成されている凹凸パターンは、通常の光インプリント法において用いられているモールドの表面に形成されている凹凸パターンと同様のものでもよいが、それに限定されるものでない。例えば、マスターモールド3の材料の表面に窪みを形成することにより凹部を形成したマスターモールド3としてもよく、この場合、相対的に表面側に突出した部分が凸部となる。また、マスターモールド3の材料の表面に突起を設けることにより凸部を形成したマスターモールド3としてもよく、この場合、相対的に内側に窪んだ部分が凹部となる。さらに、原盤の材料の表面に窪みまたは突起を設けることにより形成した凹凸パターンを有する原盤を用い、この原盤を鋳型として形成したマスターモールド3としてもよい。凹凸パターンの各凹部の断面の形状は、正方形、長方形、三角形、半月形、またはそれら形状に類似した形状等でもよく、各凹部は、例えば、深さが0.00001～3mm程度、開口部の直径が0.00001～5mm程度のものであってよい。

【0058】

このように、基板1又はマスターモールド3に本発明の光硬化性樹脂組成物からなる本発明の光硬化性樹脂層2を形成した後、基板1とマスターモールド3とを対向させて、図1(b)に示すように、光硬化性樹脂層2とマスターモールド3の凹凸パターンが形成された面を接触させて、マスターモールド3の凹凸パターンに光硬化性樹脂層（本発明の光硬化性樹脂組成物）を充填する。本発明の光硬化性樹脂層2をマスターモールド3に充填させる際に、必要に応じて、0.01～10MPa程度の力をかけてもよい。なお、従来の光インプリント法におけるインプリント装置を用いることができる。

【0059】

次いで、図1(c)に示すように本発明の光硬化性樹脂層2とマスターモールド3とを接触させてマスターモールド3の凹凸パターンに本発明の光硬化性樹脂層2を充填させた状態で光硬化性樹脂層2を露光し、硬化させて樹脂モールド4とする（光硬化工程）。

【0060】

露光に用いる光源は、光硬化性樹脂組成物が硬化する波長の光、例えば波長200～500nmの光を照射できるものであればよいが、基板1又はマスターモールド3を通過する波長の光であることが必要である。光源の例としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、水銀キセノンランプ、XeClやKrF等のエキシマーレーザー、紫外あるいは可視光レーザー、及び紫外あるいは可視光LED等が挙げられる。光の照射量は、光硬化性樹脂層を硬化させることができる量であればよい。本発明を実施する際には、通常、10mJ/cm

10

20

30

40

50

$2 \sim 500 \text{ J/cm}^2$ の範囲内で照射量を選定するとよいが、作製する本発明の光硬化性樹脂組成物の組成、あるいは層の厚さ等により異なる。なお、基板 1 及びマスターモールド 3 のうち、照射する光に対して実質的に透明である部材の側から本発明の光硬化性樹脂層 2 に光を照射する。

【0061】

次いで、図 1 (d) に示すように、本発明の樹脂モールド 4 からマスターモールド 3 を離型し、必要に応じて本発明の樹脂モールド 4 を基板 1 から剥離することにより、マスターモールド 3 の凹凸パターンが反転して転写された本発明の樹脂モールド 4 を形成することができる。

【0062】

得られた本発明の樹脂モールド 4 の使用方法としては、特に限定されないが、例えば、光ナノインプリント法において、本発明の樹脂モールドとパターン形成用光硬化性樹脂組成物とを用いて光硬化物を製造する方法に用いることができる。

【0063】

具体的には、まず、図 2 (a) に示すように、基板 5 及び凹凸パターンが形成された本発明の樹脂モールド 4 を用意し、パターン形成用光硬化性樹脂組成物からなるパターン形成用硬化性樹脂層 (被転写材層) 6 を基板 5 上に形成すると共に、図 2 (b) に示すように基板 5 と本発明の樹脂モールド 4 とでパターン形成用光硬化性樹脂層 6 を挟み込んで本発明の樹脂モールド 4 の凹凸パターンにパターン形成用光硬化性樹脂組成物を充填する (充填工程)。なお、図 2 (b) では基板 5 上にパターン形成用光硬化性樹脂層 6 を形成したものを記載したが、パターン形成用光硬化性樹脂層 6 は本発明の樹脂モールド 4 上に設けてもよく、また、基板 5 と本発明の樹脂モールド 4 との両方に設けてもよい。

【0064】

基板 5 は、光硬化性樹脂組成物を塗布や滴下等することによってパターン形成用光硬化性樹脂層 6 を設けることができるものであればよく、例えば、通常の光インプリント法で用いられている基板でよい。具体例としては、シリコンウェハ等の半導体基板、GaAs、InAs、GaN等の化合物半導体、ガラス、石英、サファイア等の透明無機基板、セラミック基板、ポリカーボネート、PET (ポリエチレンテレフタレート)、トリアセチルセルロース等の合成樹脂基板、金属又は金属酸化物等が挙げられる。また、透明な基板 5 としては、ガラス基板、石英基板、サファイア基板、透明合成樹脂基板等が挙げられる。そして、基板 5 の表面は、パターン形成用光硬化性樹脂層 6 との接着性の向上やそのパターン形成用光硬化性樹脂層 6 の塗布状態改良等のために、前処理が施されていてもよい。前処理の具体例としては、湿式の表面洗浄やプラズマ、オゾン洗浄等による表面改質、シランカップリング剤のような接着性向上剤による処理等が挙げられる。

【0065】

基板 5 又は樹脂モールド 4 にパターン形成用光硬化性樹脂層 6 を形成する方法は特に限定されず、例えば、必要に応じて溶剤等で希釈した本発明の光硬化性樹脂組成物の塗布や滴下、具体的には、スピコート、ロールコート、ディップコート、グラビアコート、ダイコート、カーテンコート、インクジェット塗布及びディスペンサー塗布等が挙げられる。

【0066】

パターン形成用光硬化性樹脂層 6 の厚さは、樹脂モールド 4 に形成された凹凸のパターンの凹部に充填される光硬化性樹脂組成物の量、例えば凹凸のパターンの凹部の深さ等を考慮して設定すればよい。また、樹脂モールド 4 や基板 5 の全面を覆うようにパターン形成用光硬化性樹脂層 6 を設けてもよく、一部のみを覆うように設けてもよい。

【0067】

樹脂モールド 4 の外観は、通常の光インプリント法において用いられているマスターモールド 3 の外観と同様のものでよく、例えば外観が直方体状又はロール状であってよい。

【0068】

また、樹脂モールド 4 表面に形成されている凹凸パターンは、マスターモールド 3 の反転した凹凸パターンが形成されている。

10

20

30

40

50

【0069】

このように、基板5又は樹脂モールド4にパターン形成用光硬化性樹脂組成物からなるパターン形成用光硬化性樹脂層6を形成した後、基板5と樹脂モールド4とを対向させて、図2(b)に示すように、パターン形成用光硬化性樹脂層6と樹脂モールド4の凹凸パターンが形成された面を接触させて、樹脂モールド4の凹凸パターンにパターン形成用光硬化性樹脂層(感光性樹脂組成物)を充填する。パターン形成用光硬化性樹脂層6を樹脂モールド4に充填させる際に、必要に応じて、0.01~10MPa程度の力をかけてもよい。なお、従来の光インプリント法におけるインプリント装置を用いることができる。

【0070】

次いで、図2(c)に示すようにパターン形成用光硬化性樹脂層6と樹脂モールド4とを接触させて樹脂モールド4の凹凸パターンにパターン形成用光硬化性樹脂層6を充填させた状態でパターン形成用光硬化性樹脂層6を露光し、硬化させて光硬化層7とする(光硬化工程)。

【0071】

露光に用いる光源の例としては、前記の樹脂モールド4を作製する際の光硬化工程で用いたものと同様のものが挙げられる。光の照射量は、光硬化性樹脂層を硬化させることができる量であればよい。本発明を実施する際には、硬化させる光硬化性樹脂層の組成、あるいは層の厚さ等により異なるが、通常、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ J}/\text{cm}^2$ の範囲内で照射量を選定するとよい。なお、基板5及び樹脂モールド4のうち、照射する光に対して実質的に透明である部材の側からパターン形成用光硬化性樹脂層6に光を照射する。

【0072】

次いで、図2(d)に示すように、光硬化層7から樹脂モールド4を離型し、必要に応じて光硬化層7を基板5から剥離することにより、樹脂モールド4の凹凸パターンが転写された光硬化層7を形成することができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例を示しながら本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

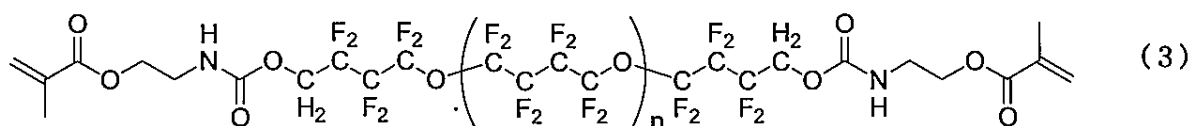
【0074】

(実施例1)

<下記の式(3)で表されるフッ素化ウレタンメタクリレートAの合成>

【0075】

【化4】



【0076】

水冷コンデンサーを備えた三口フラスコに、前記の式(2)で表されるフッ素化ポリテトラメチレングリコール(Exfluor Research Corp社製の「Fluorinated PTMG650 DIOL」)51.2g(0.028mol)、2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製の「カレンズMOI」)7.18g(0.046mol)、及び触媒であるジブチルスズジラウレート8mgを加え、溶解させ溶液を得た。

【0077】

前記の式(2)で表されるフッ素化ポリテトラメチレングリコールの分子量について、非特許文献(Macromol. Chem. Phys. 198, 1893-1907(1997))の方法を参考に ^{19}F NMRより算出した。フッ素ポリテトラメチレングリコールについてNMRの結果は下記のとおりであった。

10

20

30

40

50

【0078】

^{19}F NMR (376 MHz, $\text{C}_6\text{F}_6/\text{DMSO}-d_6$, 25 °C, ppm)
 : -110.725 (m, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$), : -108.885
 (m, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$), : -106.075 (m, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$), : -66.655 (m, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ および $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

【0079】

フッ素化ポリテトラメチレングリコールの繰り返し構造 ($-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) の数 n は、 ^{19}F NMR により求められる ($-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) のフッ素の積分値を 1 とし、($-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) のフッ素の積分値を S とすると、 $n = S/2$ で表される。

10

【0080】

^{19}F NMR の結果から : -106.075 (m, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) のフッ素の積分値を 1.0 とすると、 : -110.725 (m, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) のフッ素の積分値は 1.0、 : -108.885 (m, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) のフッ素の積分値は 8.3、 : -66.655 (m, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ および $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) のフッ素の積分値は 10.0 であった。これらの積分値の比から、($-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) の部位のフッ素の積分値は 3.0、フッ素化ポリテトラメチレングリコールのフッ素の積分値の総和は 20.3 (平均値) と算出できる。フッ素化ポリテトラメチレングリコールの積分値の総和と ($-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) の部位のフッ素の積分値の差は、フッ素化ポリテトラメチレングリコールの繰り返し構造部分 ($-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) のフッ素の積分値 S の値であり、 $S = 17.3$ (平均値) であった。フッ素化ポリテトラメチレングリコールの繰り返し構造部分の n の値を上記式より算出した結果、 $n = 8.65$ (平均値) であり、フッ素化ポリテトラメチレングリコールの分子量は 2246 (平均値) であった。

20

【0081】

そして、上記の得られた溶液を 70 °C で 4 時間攪拌し、フッ素化ウレタンメタクリレート A を得た。得られたフッ素化ウレタンメタクリレート A の構造を NMR スペクトルで確認した。結果は下記のとおりであった。

30

【0082】

^1H NMR (400 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, ppm)
 : 1.893 (s, $-\text{CH}_3$), : 3.496 - 3.509 (m, CH_2NHCO)
 , : 4.204 - 4.230 (m, CH_2OCO), : 4.720 (m, $\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}$), : 5.595 - 5.599 (m, CCH_3-CH_2), : 6.084 (s, CCH_3-CH_2), : 6.984 (s, NHCH_2)
 ^{19}F NMR (376 MHz, $\text{C}_6\text{F}_6/\text{DMSO}-d_6$, 25 °C, ppm)
 : -110.691, : -109.066, : -104.299, : -97.946, : -66.641

【0083】

< 光硬化性樹脂組成物 A1 の調製 >

フッ素化ウレタンメタクリレート A 98 質量%、及び光重合開始剤として (1-ヒドロキシシクロヘキシル) フェニルメタノン 2 質量% (BASF 社製の「IRGACURE 184」) を室温で攪拌、混合して光硬化性樹脂組成物 A1 を調製した。

40

【0084】

< 樹脂モールド MA1 の作製 >

まず市販のフッ素系離型処理剤 (ダイキン工業 (株) 製の「オプツール HD1100Z」) で離型処理され、かつ微細な凹凸パターンが形成された石英モールド (縦 50 mm、横 50 mm、厚さ 1 mm) の上に、光硬化性樹脂組成物 A1 をスポイトで滴下した。次に、上から無アルカリガラス基板 (縦 50 mm、横 50 mm、厚さ 1 mm) を光硬化性樹脂

50

組成物 A 1 に押し付けた。この状態でインプリント装置（東芝機械（株）製 S T 0 2 ）を用いて、均一な圧力 0 . 0 5 k N の荷重をかけ、加圧状態で 6 0 秒間保持した後、窒素雰囲気下にて、波長 3 6 5 n m の光を照射する L E D 光源を用いて無アルカリガラス基板側から露光し、光硬化性樹脂組成物 A 1 の光硬化を行った。このとき、石英モールドと無アルカリガラス基板との間には、光硬化性樹脂組成物 A 1 に触れることの無いように、厚さ 1 0 0 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（P E T フィルム）5 枚を入れることにより、石英モールドと無アルカリガラスとの間隔が 5 0 0 μ m となるようにギャップ制御した。露光量は 3 0 0 0 m J / c m ² であった。光硬化後に石英モールドを剥がすことにより、無アルカリガラス基板上に形成されており、かつ、微細な凹凸パターンを有する厚さ 5 0 0 μ m の樹脂モールド M A 1 を得た。

10

【 0 0 8 5 】

< 被転写用光硬化性樹脂組成物 Q の調製 >

光重合性化合物として 2 - エチルヘキサクリレート（共栄社化学（株）製）8 6 質量%、トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社化学（株）製）1 0 質量%、及び光重合開始剤として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン（B A S F 社製の「D A R O C U R 1 1 7 3」）4 質量%を室温で攪拌、混合して被転写用光硬化性樹脂組成物 Q を調製した。

【 0 0 8 6 】

< 樹脂モールド M A 1 の転写耐久性評価 >

上記のように作製された、無アルカリガラス基板上の樹脂モールド M A 1 に被転写用光硬化性樹脂組成物 Q を滴下し、次に上から P E T フィルムを被転写用光硬化性樹脂組成物 Q に載せ、P E T フィルムと上記樹脂モールド M A 1 とで被転写用光硬化性樹脂組成物 Q を挟み込み、P E T フィルム面側から超高压水銀ランプを用いて紫外線を 1 J / c m ² 露光して被転写用光硬化性樹脂組成物 Q を硬化させ、被転写材層を形成した後、樹脂モールド M A 1 から被転写材層を剥離した。

20

【 0 0 8 7 】

上記の光硬化性樹脂組成物 Q の滴下・露光・剥離からなる一連の操作（耐久性試験）を繰り返し、樹脂モールド M A 1 の表面に荒れが見られるかどうかを目視で観察し、その結果から樹脂モールドの転写耐久性を次のように評価付けした。

【 0 0 8 8 】

なお、モールド表面の荒れ発生はモールドの劣化に基づくモールドの離型性の低下等によるものである。モールド表面に荒れが見られると、得られる被転写材層はその表面に荒れが見られ、良好な凹凸パターンを有する被転写材層とはいえない。

（良好）； 耐久性試験 2 0 0 回でモールドの表面に荒れ無し。

（やや良好）； 耐久性試験 5 1 ~ 2 0 0 回でモールドの表面に荒れ発生。

（不良）； 耐久性試験 1 0 ~ 5 0 回でモールドの表面に荒れ発生。

×（著しく不良）； 耐久性試験 2 ~ 9 回でモールドの表面に荒れ発生。

【 0 0 8 9 】

光硬化性樹脂組成物 A 1 から作製した樹脂モールド M A 1 を用いた場合、耐久性試験 2 0 0 回を行った段階でも、樹脂モールド M A 1 の表面に荒れが見られず、光硬化性樹脂組成物 A 1 から作製された樹脂モールド M A 1 は良好な転写耐久性（ ）を示した（表 1 参照）。

40

【 0 0 9 0 】

（実施例 2）

< 光硬化性樹脂組成物 A 2 の調製 >

フッ素化ウレタンメタクリレート A 9 8 質量%、及び光重合開始剤として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン 2 質量%（B A S F 社製の「D A R O C U R 1 1 7 3」）を室温で攪拌、混合して光硬化性樹脂組成物 A 2 を調製した。

【 0 0 9 1 】

< 樹脂モールド M A 2 の作製 >

50

表 1 に示す組成とした以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂モールド M A 2 を作製した。

【 0 0 9 2 】

< 樹脂モールド M A 2 の転写耐久性評価 >

実施例 1 と同様の方法で、光硬化性樹脂組成物 A 2 から作製した樹脂モールド M A 2 及び被転写材としての光硬化性樹脂組成物 Q を用いて、樹脂モールド M A 2 についての耐久性試験 2 0 0 回を行った段階でも、樹脂モールド M A 2 の表面には表面に荒れが見られず、光硬化性樹脂組成物 A 2 から作製された樹脂モールド M A 2 は良好な転写耐久性 () を示した (表 1 参照)。

【 0 0 9 3 】

(実施例 3)

< 光硬化性樹脂組成物 A 3 の調製 >

フッ素化ウレタンメタクリレート A 9 8 質量%、及び光重合開始剤としてジフェニル - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフォスフィンオキサイド (B A S F 社製の「 L u c i r i n T P O 」) を室温で攪拌、混合して光硬化性樹脂組成物 A 3 を調製した。

【 0 0 9 4 】

< 樹脂モールド M A 3 の作製 >

表 1 に示す組成とした以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂モールド M A 3 を作製した。

【 0 0 9 5 】

< 樹脂モールド M A 3 の転写耐久性評価 >

実施例 1 と同様の方法で、光硬化性樹脂組成物 A 3 から作製した樹脂モールド M A 3 及び被転写材としての光硬化性樹脂組成物 Q を用いて、樹脂モールド M A 3 についての耐久性試験 2 0 0 回を行った段階でも、樹脂モールド M A 3 の表面に荒れが見られず、光硬化性樹脂組成物 A 3 から作製された樹脂モールド M A 3 は良好な転写耐久性 () を示した (表 1 参照)。

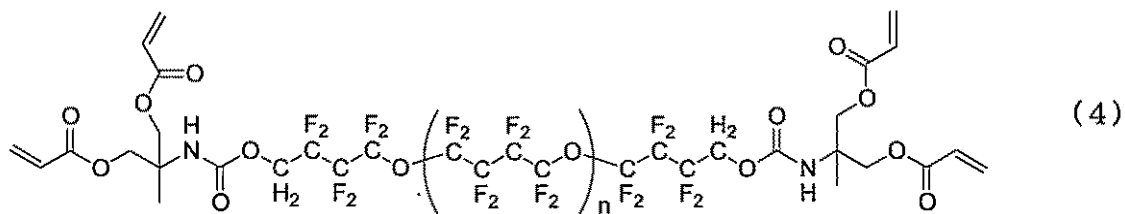
【 0 0 9 6 】

(実施例 4)

< 下記の式 (4) で表されるフッ素化ウレタンアクリレート B の合成 >

【 0 0 9 7 】

【 化 5 】



【 0 0 9 8 】

水冷コンデンサーを備えた三つ口フラスコに、前記の式 (2) で表されるフッ素化ポリテトラメチレングリコール (E x f l u o r R e s e a r c h C o r p 社製の「 F l u o r i n a t e d P T M G 6 5 0 D I O L 」) 3 . 7 6 g (0 . 0 0 2 0 8 m o l)、1 , 1 - (ビスアクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート (昭和電工 (株) 製の「 カレンズ B E I 」) 0 . 8 1 3 g (0 . 0 0 3 4 0 m o l)、及び触媒であるジブチルスズジラウレート 4 m g を加え、溶解させた。そして、この溶液を 7 0 °C で 8 時間攪拌し、フッ素化ウレタンアクリレート B を得た。得られたフッ素化ウレタンアクリレート B の構造を N M R スペクトルで確認した。結果は下記のとおりであった。

【 0 0 9 9 】

¹ H N M R (4 0 0 M H z , C D ₃ C O C D ₃ , 2 5 °C , p p m)

: 1 . 4 6 1 (s , C H ₃) , : 4 . 3 8 9 (m , C H ₂ N H C O) , : 4 . 7 0 0 (m , C F ₂ - C H ₂ O) , : 5 . 9 0 0 (m , C H - C H ₂) , : 6 . 1 8 0 (

10

20

30

40

50

m, CH - CH₂), : 6.366 (m, CH - CH₂), : 6.994 (s, NH
CH₂)

¹⁹F NMR (376 MHz, C₆F₆/DMSO-d, 25, ppm)

: -110.730, : -109.081, : -104.601, : -97.9
17, : -66.651

【0100】

<光硬化性樹脂組成物Bの調製>

フッ素化ウレタンメタクリレートA 68質量%、フッ素化ウレタンアクリレートB
30質量%、及び光重合開始剤として(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルメタノ
ン2質量%(BASF社製の「IRGACURE 184」)を室温で攪拌、混合して光
硬化性樹脂組成物Bを調製した。 10

【0101】

<樹脂モールドMBの作製>

表1に示す組成とした以外は、実施例1と同様の方法で樹脂モールドMBを作製した。

【0102】

<樹脂モールドMBの転写耐久性評価>

実施例1と同様の方法で、光硬化性樹脂組成物Bから作製した樹脂モールドMB及び被
転写材としての光硬化性樹脂組成物Qを用いて、樹脂モールドMBについての耐久性試験
200回を行った段階でも、樹脂モールドMBの表面に荒れが見られず、光硬化性樹脂組
成物Bから作製された樹脂モールドMBは良好な転写耐久性()を示した(表1参照) 20

【0103】

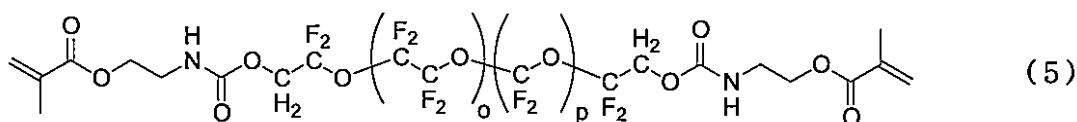
(比較例1)

<光硬化性樹脂組成物Yの調製>

下記の式(5)で表されるフッ素化ウレタンメタクリレート Y(ソルベイスPECIAL
ティポリマーズジャパン(株)製の「FLUOROLINK MD700」:分子量15
00)98質量%、及び光重合開始剤として(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニル
メタノン2質量%(BASF社製の「IRGACURE 184」)を室温で攪拌、混合
して光硬化性樹脂組成物Yを調製した。

【0104】

【化6】



【0105】

<樹脂モールドMYの作製>

表1に示す組成とした以外は、実施例1と同様の方法で樹脂モールドMYを作製した。

【0106】

<樹脂モールドMYの転写耐久性評価>

実施例1と同様の方法で、光硬化性樹脂組成物Yから作製した樹脂モールドMY及び被
転写材としての光硬化性樹脂組成物Qを用いて、樹脂モールドMYについての耐久性試験
を繰り返したところ、耐久性試験10~50回で樹脂モールドMYの表面に荒れが発生し
、樹脂モールドMYはその転写耐久性が不良()であった(表1参照)。 40

【0107】

(比較例2)

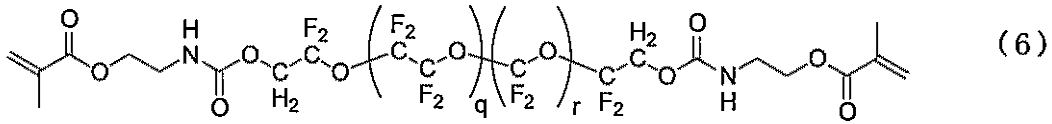
<光硬化性樹脂組成物Zの調製>

下記の式(6)で表されるフッ素化ウレタンメタクリレート Z(ソルベイスPECIAL
ティポリマーズジャパン(株)製の「FOMBLIN MD40」:分子量4000)9
8質量%、及び光重合開始剤として(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルメタノ
ン 50

2質量% (BASF社製の「IRGACERE 184」) を室温で攪拌、混合して光硬化性樹脂組成物Zを調製した。

【0108】

【化7】



【0109】

<樹脂モールドMZの作製>

表1に示す組成とした以外は、実施例1と同様の方法で樹脂モールドMZを作製した。

【0110】

<樹脂モールドMZの転写耐久性評価>

実施例1と同様の方法で、光硬化性樹脂組成物Zから作製した樹脂モールドMZ及び被転写材としての光硬化性樹脂組成物Qを用いて、樹脂モールドMZについての耐久性試験を繰り返したところ、耐久性試験2～9回で樹脂モールドMZの表面に荒れが発生し、樹脂モールドMZはその転写耐久性が著しく不良(×)であった(表1参照)。

【0111】

【表 1】

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7
光硬化性成分	光重合性化合物	フッ素化ウレタンメタクリレート A	98	98	98	68		
		フッ素化ウレタンアクリレート B				30		
		フッ素化ウレタンメタクリレート Y (注1)					98	
		フッ素化ウレタンメタクリレート Z (注2)						98
光重合開始剤	(1-ヒドロキシシクロヘキシル) フェニルメタノン (注3)	2			2		2	2
		2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン (注4)		2				
		ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイル			2			
		フォスフィンオキサイド (注5)						
		樹脂モールドの転写耐久性評価	◎	◎	◎	◎	◎	▲

注1: ソルベイスベシヤルチイポリマーズジャパン (株) 製の「FLUOROLINK MD700」

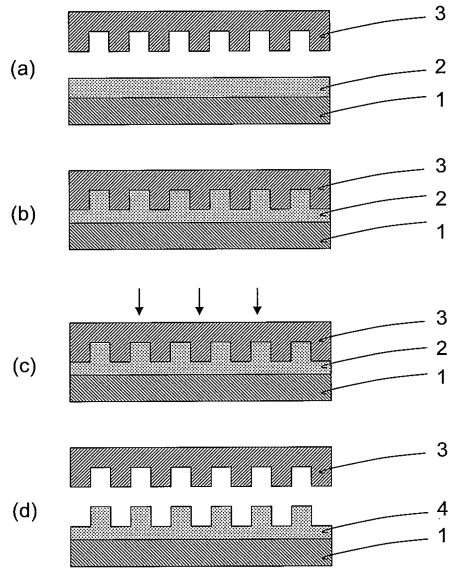
注2: ソルベイスベシヤルチイポリマーズジャパン (株) 製の「FOMBLIN MD40」

注3: BASF社製の「IRGACURE 184」

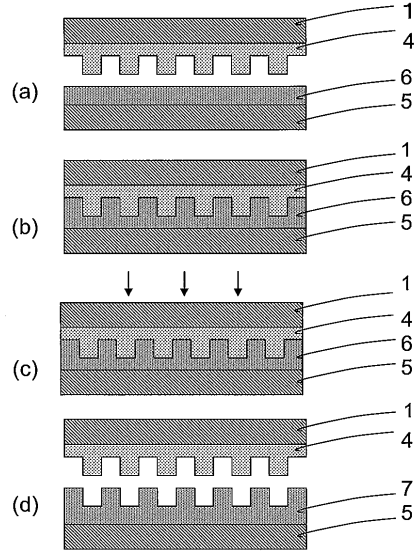
注4: BASF社製の「Darocur 1173」

注5: BASF社製の「Lucirin TPO」

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2012-518067(JP,A)
特表2012-528217(JP,A)
特表2007-527784(JP,A)
国際公開第2010/147142(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 299/00 - 299/08
C08F 290/00 - 290/14
C08F 283/01
B29C 59/02
B29K 33/04
C08F 6/00 - 246/00
H01L 21/027
CAplus/REGISTRY(STN)