



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200944938 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：098106607

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B29C43/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/03

日本

2008-052612

(71)申請人：戴西爾化學工業股份有限公司 (日本) DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：三宅弘人 MIYAKE, HIROTO (JP)；伊吉就三 IYOSHI, SHUSO (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

微細構造物之製法

PRODUCTION METHOD OF FINE STRUCTURE

(57)摘要

本發明係提供一種在奈米壓印用光硬化性樹脂組成物施加奈米壓印加工以獲得微細結構物之微細結構物之製造方法，其係包括（1）在支撐體上形成由包含含有陽離子聚合性化合物及/或自由基聚合性化合物之硬化性化合物的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，且以使用奈米打印頭之壓力為 5 至 100MPa 之壓機轉印圖案之步驟，及（2）將經轉印圖案之被膜加以硬化以獲得微細結構物之步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200944938 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：098106607

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/00 (2006.01)** **B82B3/00 (2006.01)**
B29C43/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/03 日本 2008-052612

(71)申請人：戴西爾化學工業股份有限公司 (日本) DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：三宅弘人 MIYAKE, HIROTO (JP)；伊吉就三 IYOSHI, SHUSO (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

微細構造物之製法

PRODUCTION METHOD OF FINE STRUCTURE

(57)摘要

本發明係提供一種在奈米壓印用光硬化性樹脂組成物施加奈米壓印加工以獲得微細結構物之微細結構物之製造方法，其係包括（1）在支撐體上形成由包含含有陽離子聚合性化合物及/或自由基聚合性化合物之硬化性化合物的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，且以使用奈米打印頭之壓力為 5 至 100MPa 之壓機轉印圖案之步驟，及（2）將經轉印圖案之被膜加以硬化以獲得微細結構物之步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在微光刻 (microlithography) 之領域使用適合以奈米壓印 (nanoimprint) 加工在高精確度下形成微細的圖案之微細圖案形成方法來製造微細結構物之方法、及以該方法所製造之微細結構物。

【先前技術】

需要達到小於 $1\mu\text{m}$ 範圍之解析度的電子零組件之小型化，先前實質上係藉由光刻 (photolithography) 技術所達成。對於愈來愈小的結構之情況時，雖然正在因 ArF 及其之液浸技術之進展而可望達成，但是從大約 32 nm 起卻已接近所使用之樹脂的大小，使得線緣粗糙度 (line-edge roughness) 等之問題已經演變成表面化。在另一方面，由於對於解析度、壁面傾斜及縱橫比 (aspect ratio) (高度對於解析度之比) 之要求愈來愈高，因此造成在使用光罩、光罩對準機 (mask aligner) 及步進機 (stepper) 等在光刻結構化上所需要之裝置時的成本劇增。特別是最新的步進機，因其之價格高達數 10 億日圓之鉅而在微晶片製造上構成相當大的成本要因。並且，雖然已採取使用電子射線及 X 線等之短波放射線，且也在進行圖謀精細化之檢討，但是從生產性的觀點來考慮，則仍然留下許多問題。

用於取代此等之方法，則有一種奈米壓印法已受到期待。奈米壓印法係主要以一種經將熱塑性樹脂加以加熱、軟化後，按壓模仁 (mold) 以製造圖案之熱奈米壓印法，及一

種經在基材塗佈光硬化性化合物後，按壓模仁並以曝光使得組成物硬化以製造圖案之紫外線-奈米壓印法已為眾所皆知。雖然全部皆為優越的方法，但是紫外線-奈米壓印法則由於因以光加以硬化而並無在熱奈米壓印法下之加熱冷卻過程，被寄予可獲得更高產率之期望。此外，由於使用透明的模仁，可簡便地獲得更高的位置精確度也是其之一大特徵。並且，根據紫外線-奈米壓印法之組成物係主要由液狀單體之組合所組成，因此與熱奈米壓印法相比較，可以非常低的轉印壓力來製造圖案也為一大特徵。

發明專利文獻 1 係揭述一種附著於基板的全表面之阻劑 (resist) 由於存在於剛性打印頭 (stamp) 上之浮彫 (relief) 而發生熱塑性變形之奈米壓印法。在該方法，熱打印用阻劑係使用熱塑性樹脂 (聚甲基丙烯酸甲酯、PMMA)，但是由於涉及全晶圓表面的約 100 nm 厚度之一般的變動幅度，若使用剛性打印頭而欲以單一步驟將 6、8 及 12 英寸的晶圓加以結構化乃是不可能實現。因此導致不得不使用複雜的「步進及反覆法 (step-and-repeat method)」，但是，此方法卻因需要再加熱到已受到結構化之相鄰接的區域而不適當。

在專利文獻 2、專利文獻 3 及專利文獻 4 中，則將打印頭以 UV 硬化性阻劑 (自組織化單膜，例如烷基矽氧烷) 沾濕，接著壓在平滑的基板上。當以與先前的打印加工相同的方式使打印頭從基板表面升起時，已經受到結構化之阻劑材料則將殘留。雖然所使用的阻劑材料係會對於基板顯現出足夠的沾濕性，但是並不適合應用搭配於剝離方法，並且未具

有足夠的抗蝕刻特性。此外，由於結構物之尺寸為在 $1\ \mu\text{m}$ 之範圍，超過大小的一階（order）而為太大。

在專利文獻 5 中，則揭述一種使用乾式薄膜之圖案形成方法。其係以 2.5 MPa 之轉印壓力即可簡便地獲得優越的圖案形狀，但是全體之膜厚卻為 $10\ \mu\text{m}$ 以上之厚度，且因轉印後之殘膜也大而不適合用於代替光刻。

此等之方法，皆為在欲實現本發明之目的上是不適當

（專利文獻 1）美國專利第 5,772,905 號說明書

（專利文獻 2）美國專利第 5,900,160 號說明書

（專利文獻 3）美國專利第 5,925,259 號說明書

（專利文獻 4）美國專利第 5,817,242 號說明書

（專利文獻 5）日本發明專利特開第 2007-73696 號公報

【發明內容】

〔所欲解決之技術問題〕

本發明之目的係提供一種缺陷為少、可獲得優越的圖案形狀、且在使用於光刻用途之情形時，則可穩定地達成特別是重要的殘膜厚為小之圖案形成之微細結構物之製造方法。

本發明之其他之目的係提供一種藉由如前所述微細結構物之製造方法所製造之微細結構物。

〔解決問題之技術方法〕

本發明之發明人等經專心研討結果發現：藉由使用特定的轉印阻劑（transfer printing resist）（奈米壓印阻劑（

nanoimprint resist)) 與轉印條件，藉此即使對於薄膜也可以機械方式的轉印打印方法來穩定地形成圖案變形、圖案脫落等之缺陷為少，且殘膜厚為小之優越的微細圖案而達成本發明。

亦即，本發明之微細結構物之製造方法係包括：（1）在支撐體上形成由包含含有陽離子聚合性化合物及/或自由基聚合性化合物之硬化性化合物的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜、且以使用奈米打印頭之壓力為 5 至 100 MPa 之壓機將圖案轉印於被膜之步驟；及（2）將經轉印圖案之被膜加以硬化以獲得微細結構物之步驟；藉此在該光硬化性樹脂組成物施加奈米壓印加工以獲得微細結構物。

此外，本發明係包括一種藉由如上所述製造方法所獲得之微細結構物。該「微細結構物」係包括：例如，半導體材料、平面螢幕、光學構件（繞射型集光膜、偏光膜等）、全像片、波導、媒體用結構物、精密機械零組件、及感測器等。

在本說明書中，所謂的「奈米壓印」係意謂除了將奈米打印頭按壓於設在支撐體上之被膜以轉印圖案之一般的奈米壓印（狹義的奈米壓印）之外，也使用於意謂包括使用經形成微細圖案的金屬模具作為奈米打印頭，而將樹脂組成物流入於該金屬模具上，並在其上疊上支撐體而由最上面加壓之方法的利用金屬模具之微細圖案轉印技術（廣義的奈米壓印）。

〔發明之功效〕

根據本發明之微細結構物之製造方法係使用陽離子硬化系統及/或自由基硬化性系統作為半導體材料、平面螢幕、全像片、媒體用結構物、精密機械零組件及感測器等之微細結構化用阻劑，且實施在 5 MPa 至 100 MPa 之範圍的轉印壓力，藉此則可獲得缺陷為少且優越的圖案形狀。

此外，若將本發明之微細結構物之製造方法使用於光刻用途時，則可穩定地獲得特別是重要因素的殘膜厚為小之圖案形成。若根據本發明之微細結構物之製造方法時，則以可獲得高解析度同時優越的縱橫比之光刻法，而可提供一種實質上具有優越的線緣粗糙度、且為更具有經濟效益之電子零組件等的微細結構化法之微細結構物之製造方法。

若根據本發明之微細結構物之製造方法時，則可獲得具有優越的圖案精確度，且在光硬化性樹脂組成物之塗膜經硬化結束後，從奈米打印頭（包括金屬模具）剝離塗膜/支撐體薄膜積層物後的支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落，則為例如 1 至 10 處以下，特別是為 1 處以下之微細結構物。

【實施方式】

〔本發明之最佳實施方式〕

本發明之藉由在樹脂組成物施加奈米壓印加工之微細結構物之製造方法係包括：

- (1) 在支撐體上形成由包含含有陽離子聚合性化合物及/或自由基聚合性化合物之硬化性化合物的奈米壓印

用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，且以使用奈米打印頭之壓力為 5 至 100 MPa 之壓機將圖案轉印於被膜之步驟；及

(2) 將經轉印圖案之被膜加以硬化以獲得微細結構物之步驟。

[步驟 (1)]

「硬化性化合物」係可使用光陽離子硬化型、光自由基硬化型、或此等之併用型。此外，可使用具有硬化膨脹性之陽離子聚合性化合物、與屬於感放射性陽離子聚合引發劑之化合物、或具有不飽和基與酸基之化合物。

[陽離子聚合性化合物]

可使用於陽離子硬化性系統之「陽離子硬化性單體（陽離子聚合性化合物）」係包括：環氧化合物、乙烯基醚化合物、氧雜環丁烷化合物、碳酸酯化合物、二硫代碳酸酯化合物等。

會顯現光陽離子聚合性之官能基已有許多為眾人皆知者，但是特別廣泛應用具有高實用價值者為環氧基、乙烯基、氧雜環丁烷基等。

「具有環氧基之化合物（環氧化合物）」係包括：脂環式環氧樹脂（例如，DAICEL 化學工業(股)(Daicel Chemical Industries, Ltd.) 製造之 CELLOXIDE 2000、2021、3000、EHPE3150CE；三井石油化學(股)(Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 製造之 EPOMIC VG-3101；油化 Shell 環氧樹脂股份有限公司 (Yuka Shell Epoxy Co., Ltd.) 製造之

E-1031S；三菱瓦斯化學(股)(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.)製造之 TETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達(股)(Nippon Soda Co., Ltd.)製造之 EPB-13、EPB-27 等)等。此外，可使用具有環氧基與(甲基)丙烯酸基之混成化合物。其係包括：例如，(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、乙烯基縮水甘油基醚等。此等係可單獨或混合使用。

「含乙烯基化合物(乙烯基醚化合物等)」係只要為具有乙烯基之化合物時，則並無特殊的限制。市售商品係包括：丸善石油化學(股)(Maruzen Petrochemical Co., Ltd.)製造之 2-羥基乙基乙烯基醚(HEVE)、二甘醇一乙烯基醚(DEGV)、2-羥基丁基乙烯基醚(HBVE)、三甘醇二乙烯基醚、ISP(International Specialty Products)公司製造之 RAPI-CURE 系列、V-PYROL(註冊商標)(N-乙烯基-2-吡咯啉酮：N-Vinyl-2-Pyrrolidone)、V-CAPTM(N-乙烯基-2-己內醯胺：N-Vinyl-2-Caprolactam)等。此外，也可使用在 α 及 β 位具有烷基、烯丙基等之取代基之乙烯基化合物。此外，可使用含有環氧基及 β -或 γ -氧雜環丁烷基等環狀醚基之乙烯基醚化合物。其係包括：例如，氧基降冰片烯二乙烯基醚、3,3-二甲醇氧雜環丁烷二乙烯基醚。此外，也可使用具有乙烯基與(甲基)丙烯酸基之混成化合物。市售商品係包括：日本觸媒股份有限公司(Nippon Shokubai Co., Ltd.)製造之(甲基)丙烯酸 2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯(VEEA、VEEM)等。此等係可單獨或混合使用。

「含氧雜環丁烷基化合物（氧雜環丁烷化合物）」係只要為具有氧雜環丁烷基之化合物時，則並無特殊的限制。市售商品係包括：東亞合成公司（Toagosei Co., Ltd.）製造之 3-乙基-3-（苯氧基甲基）氧雜環丁烷（POX）、二〔1-乙基（3-氧雜環丁烷基）〕甲基醚（DOX）、3-乙基-3-（2-乙基己氧基甲基）氧雜環丁烷（EHOX）、3-乙基-3-〔〔3-（三乙氧基矽烷基）丙氧基〕甲基〕氧雜環丁烷（TESOX）、氧雜環丁烷基倍半矽氧烷（OX-SQ）、苯酚酚醛清漆氧雜環丁烷（PNOX-1009）等。此外，可使用具有氧雜環丁烷基與（甲基）丙烯酸基之混成化合物（（甲基）丙烯酸 1-乙基-3-氧雜環丁烷基甲酯）。此等氧雜環丁烷系化合物係可單獨使用、或混合使用。

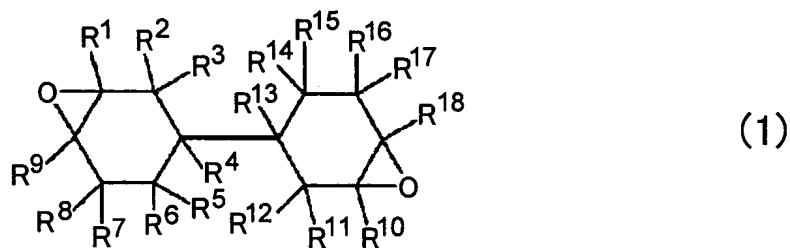
「碳酸酯化合物、二硫代碳酸酯化合物」係只要為在分子內具有碳酸酯基、或二硫代碳酸酯基之化合物時，則並無特殊的限制。

〔具有硬化膨脹性之陽離子聚合性化合物〕

此外，本發明之光硬化性樹脂組成物係經設定硬化膨脹性化合物為其之一成份，藉此則可控制硬化收縮、可製得優越的圖案形狀。該「具有硬化膨脹性之陽離子聚合性化合物」係包括：例如，環狀醚化合物及碳酸酯系化合物等。

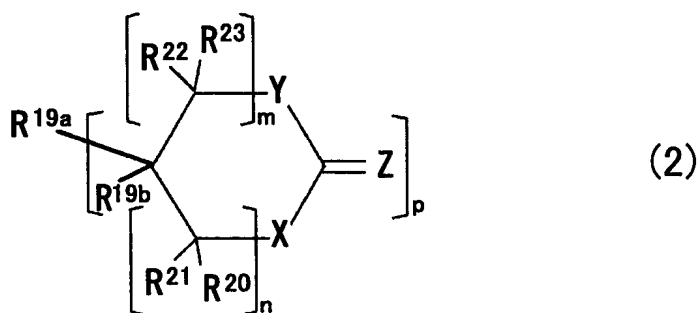
具體言之，代表性的環狀醚化合物係包括下列化合物 1，而碳酸酯系化合物則係包括下列化合物 2。

「化合物 1」係以下列通式（1）所代表之具有雙環之環之環氧化合物：



(式中， R^1 至 R^{18} 係可為相同或不同，且係代表氫原子、鹵素原子、氧原子、或含有鹵素原子之烷基，或可具有取代基之烷氧基)。

「化合物 2」係以下列通式 (2) 所代表之碳酸酯系化合物：



(式中， R^{19a} 係可為相同或不同，且係代表氫原子、碳數為 1 至 10 之一價或多價之烴基、一價或多價之烷基酯、或一價或多價之烷基醚； R^{19b} 係代表氫原子、烷基； R^{20} 至 R^{23} 係可為相同或不同，且係代表氫原子、鹵素原子、烷基或烷氧基。p 係代表 1 至 6 之整數，m 及 n 係代表 0 至 3 之整數，X、Y、Z 係代表氧原子或硫原子。但是，p 為 1 時，則 R^{19a} 係代表氫原子或碳數為 1 至 10 之一價之烷基、一價之烷基酯、或一價之烷基醚；p 為 2 以上時，則 R^{19a} 係代表單鍵、p 價之烴基、p 價之烷基或 p 價之烷氧基)。

此外，如上所述之化合物較佳為如前所述之具有光陽離子聚合性之官能基的結構。如上所述，藉由經使具有反應性且具有膨脹性之化合物同時存在於系統內，則可控制硬化收縮，以獲得完全不至於發生體積收縮之理想的奈米壓印用光硬化性組成物。

〔自由基聚合性化合物〕

可使用於自由基硬化系統（自由基聚合系統）之「自由基硬化性單體（自由基聚合性化合物）」係包括：（甲基）丙烯酸酯系化合物、苯乙烯系化合物、丙烯酸系矽烷化合物、多官能單體等。

「（甲基）丙烯酸酯系化合物」係包括：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸己酯等之「（甲基）丙烯酸烷基酯類」；（甲基）丙烯酸2-羥基乙酯、（甲基）丙烯酸羥基丙酯、（甲基）丙烯酸羥基丁酯、己內酯改質之（甲基）丙烯酸2-羥基乙酯等之「具有羥基之（甲基）丙烯酸酯類」；（甲基）丙烯酸甲氧基二甘醇酯、（甲基）丙烯酸乙氧基二甘醇酯、（甲基）丙烯酸異辛氧基二甘醇酯、（甲基）丙烯酸苯氧基三甘醇酯、（甲基）丙烯酸甲氧基三甘醇酯、聚（甲基）丙烯酸甲氧基乙二醇酯等之「（甲基）丙烯酸酯類」等。

「苯乙烯系化合物」係包括：苯乙烯、甲基苯乙烯等。

「丙烯酸系矽烷化合物」係包括：例如， γ -丙烯酸醯氧

基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -丙烯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、丙烯氧基乙氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯氧基乙氧基丙基三乙氧基矽烷、丙烯氧基二乙氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯氧基二乙氧基丙基三乙氧基矽烷等。

「多官能單體」係包括：二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、聚二丙烯酸胺基甲酸酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三丙烯酸新戊四醇酯、四丙烯酸新戊四醇酯、三羥甲基丙烷環氧乙烷改質之三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷環氧丙烷改質之三丙烯酸酯、五丙烯酸二新戊四醇酯、六丙烯酸二新戊四醇酯、及對應於該丙烯酸酯之各甲基丙烯酸酯類、多元酸與(甲基)丙烯酸羥基烷基酯之單-、二-、三-或其以上之聚酯等。此等係可單獨或組合兩種以上使用。

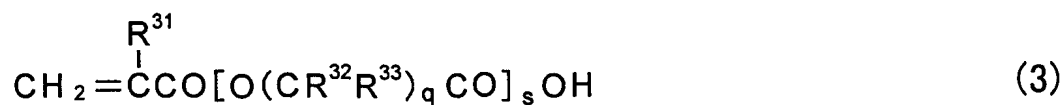
〔具有不飽和基與酸基之化合物〕

在本發明之自由基聚合性化合物係可使用含有自由基聚合性之不飽和基且具有至少一個以上酸基之化合物。具體言之，其係包括：(甲基)丙烯酸；乙烯基苯酚；經鏈延長在不飽和基與羧酸之間的改質不飽和一元羧酸，其係包括：例如，(甲基)丙烯酸 β -羧基乙基酯、2-丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、2-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸、內酯改質等之具有酯鍵之不飽和一元羧酸、具有醚鍵之改質不飽和一元羧酸；或在分子中含有兩個以上順丁烯二酸(馬來酸)等之羧酸基之物質等。此等係可單

獨使用或混合使用。其中，特佳的是在不飽和基與羧酸之間以內酯加以鏈延長之改質不飽和一元羧酸。

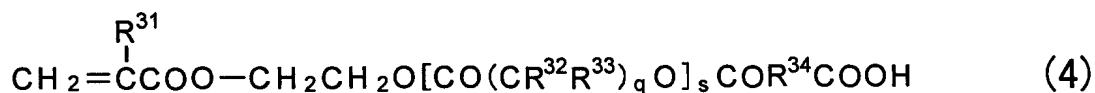
具體實例係包括如下列通式（3）及（4）所示之化合物 3 及化合物 4。

「化合物 3」係以下列通式（3）所代表之將（甲基）丙烯酸加以內酯改質所獲得之化合物：



（式中， R^{31} 係代表氫原子或甲基； R^{32} 及 R^{33} 係分別代表氫原子、甲基或乙基； q 係代表 4 至 8 之整數， s 係代表 1 至 10 之整數。）。

「化合物 4」係以下列通式（4）所代表之將末端羥基以酸酐加以酸改質所獲得之內酯改質物：



（式中， R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 係與如上所述者相同； R^{34} 係代表碳數為 1 至 10 之二價之脂肪族飽和或不飽和烴基、碳數為 3 至 6 之二價之脂環式飽和或不飽和烴基、對-二甲苯、伸苯基等； q 、 s 係與如上所述者相同。）

具體言之，DAICEL-CYTEC（DAICEL-CYTEC Company LTD.）製造之 β -CEA；東亞合成公司製造之 ARONIX M5300；DAICEL 化學工業公司製造之 PRAXEL FA 系列等係相當於此

等。

〔光硬化性樹脂組成物之較佳的模式〕

- (i) 在本發明之微細結構物之製造方法所使用之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物較佳為陽離子聚合性化合物係至少包含具有硬化膨脹性之陽離子聚合性化合物（例如以通式（1）、（2）所代表之化合物）。該化合物之含量係相對於100重量份之陽離子聚合性化合物之總量為例如1至80重量份，較佳為5至70重量份，更佳為10至60重量份，特佳為25至50重量份。藉此則可抑制硬化收縮、獲得優越的圖案形狀。
- (ii) 在本發明之微細結構物之製造方法所使用之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物較佳為陽離子聚合性化合物係包含選自由環氧化合物、乙烯基醚化合物及氧雜環丁烷化合物所組成的族群中之至少一種化合物。選自由環氧化合物（前者）、乙烯基醚化合物及氧雜環丁烷化合物所組成的族群中之至少一種化合物（後者）之含量係前者/後者（重量比）為例如20/80至99/1，較佳為30/70至95/5，更佳為40/60至90/10。藉此則可大幅度地提高反應速度、可在微弱曝光硬化、高產率下獲得優越的圖案形狀。
- (iii) 在本發明之微細結構物之製造方法所使用之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物較佳為自由基聚合性化合物係包含具有不飽和基與酸基之化合物。該化合物

之含量係相對於 100 重量份之自由基聚合性化合物之總量為例如 1 至 50 重量份，較佳為 2 至 40 重量份，更佳為 2 至 15 重量份。藉由導入酸基，則可提高與基材之黏著性、在基材上獲得優越的圖案形狀。此外，在由於硬化性樹脂而污染到奈米模仁（nanomold）時，則可以鹼加以洗淨。

(vi) 在本發明之微細結構物之製造方法所使用之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物較佳為同時包含陽離子聚合性化合物與自由基聚合性化合物。陽離子聚合性化合物（前者）與自由基聚合性化合物（後者）之含量係前者/後者（重量比）為例如 1/99 至 99/1，較佳為 10/90 至 95/5，更佳為 30/70 至 90/10。藉此則可抑制硬化收縮、獲得優越的圖案形狀。

經在如上所述光硬化性樹脂組成物之被膜，將奈米打印頭以例如為 5 至 100 MPa，較佳為 10 至 100 MPa，特佳為高於 10 MPa、100 MPa 以下之壓力加壓來轉印圖案，藉此則可獲得優越的圖案形狀與圖案精確度之微細結構物，因此可適用於微光刻。若在該樹脂組成物之被膜以低於 5 MPa 之壓力按壓奈米打印頭圖案來轉印時，則無法獲得足夠的圖案精確度。

〔黏結劑樹脂〕

可使用於本發明之光硬化性樹脂組成物之「黏結劑樹脂」係包括：聚甲基丙烯酸酯或其之部份水解產物、聚醋酸乙烯酯或其之水解產物、聚乙烯醇或其之部份縮醛化物、三

乙醯基纖維素、聚異戊二烯、聚丁二烯、聚氯丁二烯（聚氯平）、聚矽氧橡膠、聚苯乙烯、聚乙烯醇縮丁醛、聚氯丁二烯、聚氯乙烯、聚芳酯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚-N-乙炔基咪唑或其之衍生物、聚-N-乙炔基吡咯啉酮或其之衍生物、苯乙烯與順丁烯二酸酐之共聚合物或其之半酯、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、丙烯腈、乙烯、丙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯等之可共聚合性單體族群中之至少一種作為聚合成份之共聚合物等、或此等之混合物。

此外，黏結劑樹脂係也可使用寡聚物型之硬化性樹脂。其係包括：例如，環氧化聚丁二烯、環氧化丁二烯-苯乙烯嵌段共聚合物等含有不飽和基之環氧化樹脂等。其之市售商品係包括：DAICEL 化學工業(股)製造之 EPOLEAD PB、ESBS 等。

此外，黏結劑樹脂係也可使用共聚合型環氧樹脂（例如，較佳為甲基丙烯酸縮水甘油酯與苯乙烯之共聚合物、屬於甲基丙烯酸縮水甘油酯、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之共聚合物之日本油脂(股)（NOF Corporation）製造之 CP-50M、CP-50S、或甲基丙烯酸縮水甘油酯與環己基順丁烯二醯亞胺等之共聚合物等）。

其他之黏結劑樹脂係包括：含有一種以上之具有特殊結構之陽離子硬化性樹脂（例如，（甲基）丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、（甲基）丙烯酸 1-乙基-3-氧雜環丁烷基甲酯、（甲基）丙烯酸 2-（2-乙炔氧基乙氧基）乙酯）之聚合物

，例如：（甲基）丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯與苯乙烯之共聚合物、（甲基）丙烯酸 3,4-環氧環己酯與丙烯酸丁酯之共聚合物、（甲基）丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯與苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯之共聚合物之 DAICEL 化學工業(股)製造之 CELLTOP；（甲基）丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯與（甲基）丙烯酸 1-乙基-3-氧雜環丁烷基甲酯之共聚合物等。

此外，黏結劑樹脂係也可使用酚醛清漆型環氧樹脂（例如，將苯酚、甲酚、鹵化苯酚及烷基苯酚等之酚類與甲醛在酸性觸媒下進行反應所獲得之酚醛清漆類與表氯醇及/或甲基表氯醇進行反應所獲得者）等。其之市售商品係包括：日本化藥(股)（Nippon Kayaku Co., Ltd.）製造之 EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S；陶氏化學公司（The Dow Chemical Company）製造之 DEN-431、DEN-439；大日本油墨化學工業(股)（Dainippon Ink and Chemicals, Inc.）製造之 N-73、VH-4150 等。

此外，黏結劑樹脂係也可使用雙酚型環氧樹脂（例如將雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 及四溴雙酚 A 等之雙酚類與表氯醇進行反應所獲得者；或將雙酚 A 之二縮水甘油基醚及該雙酚類之縮合物與表氯醇進行反應所獲得者）等。其之市售商品係包括：油化 Shell 公司（Yuka Shell Co., Ltd.）製造之 Epikote 1004、Epikote 1002；陶氏化學公司製造之 DER-330、DER-337 等。

此外，黏結劑樹脂係也可使用將參苯酚甲烷、參甲酚甲烷等與表氯醇及/或甲基表氯醇進行反應所獲得者等。其

之市售商品係包括：日本化藥(股)製造之 EPPN-501、EPPN-502 等。此外，也可使用異三聚氰酸參(2,3-環氧基丙基)酯、聯苯基二縮水甘油基醚等。此等之環氧樹脂係可單獨使用、或混合使用。

黏結劑樹脂係相對於 100 重量份之硬化性化合物之總量可使用例如 0 至 100 重量份(約 1 至 100 重量份)，較佳為 3 至 80 重量份，更佳為 5 至 40 重量份。

〔感放射線性陽離子聚合引發劑〕

本發明之光硬化性樹脂組成物也可進一步含有感放射線性陽離子聚合引發劑。「感放射線性陽離子聚合引發劑」係只要為習知的經照射活性能量射線即能產生酸者時，則可在並無特殊的限制下加以利用，且其係包括：例如，鎊鹽、鎳鹽、鎘鹽或吡啶鎳鹽等。

「鎊鹽(sulfonium salt)」係包括：例如，六氟磷酸三苯基鎊、六氟鎘酸三苯基鎊、雙(4-(二苯基鎊基)-苯基)硫醚-雙(六氟磷酸鹽)、雙(4-(二苯基鎊基)-苯基)硫醚-雙(六氟鎘酸鹽)、4-二(對-甲苯甲醯基)鎊基-4'-三級-丁基苯基羰基-二苯基硫醚六氟鎘酸鹽、7-二(對-甲苯甲醯基)鎊基-2-異丙基氧硫吡啶六氟磷酸鹽、7-二(對-甲苯甲醯基)鎊基-2-異丙基氧硫吡啶六氟鎘酸鹽等等；或在特開平第 6-184170 號公報、特開平第 7-61964 號公報、特開平第 8-165290 號公報、美國專利第 4,231,951 號、美國專利第 4,256,828 號等中所揭述之芳香族鎊鹽等。

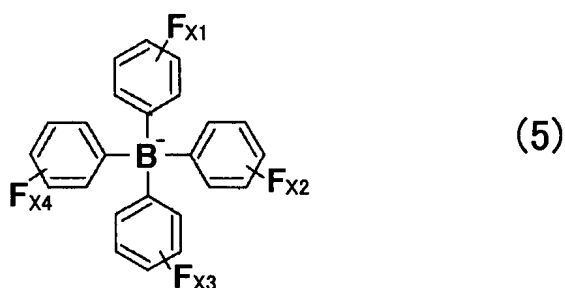
「鎳鹽(iodonium salt)」係包括：例如，六氟磷酸二

苯基鎂、六氟銻酸二苯基鎂、肆（五氟苯基）硼酸雙（十二基苯基）鎂等；或在特開平第 6-184170 號公報、美國專利第 4,256,828 號等中所揭述之芳香族鎂鹽等。

此外，「磷鹽（phosphonium salt）」係包括：例如，六氟磷酸四氟磷、六氟銻酸四氟磷等；或在特開平第 6-157624 號公報等中所揭述之芳香族磷鹽等。

「吡啶鎂鹽（pyridinium salt）」係包括：例如，在特許第 2519480 號公報、特開平第 5-222112 號公報等中所揭述之吡啶鎂鹽等。

此外，若感放射線性陽離子聚合引發劑之陰離子為 SbF_6^- 、或以下列通式（5）所代表之硼酸鹽類（化合物 5）時，則可提高反應性，因此為較佳：



（式中之各 X1 至 X4 係代表 0 至 5 之整數，且全部之合計為 1 以上。）。該硼酸鹽類之更佳的實例係包括：肆（五氟苯基）硼酸鹽。

鎂鹽及鎂鹽係容易從市面上獲得者。可獲自市售商品級之「感放射線性陽離子聚合引發劑」係包括：例如，Union Carbide Corp. 製造之 UVI-6990 及 UVI-6974；旭電化工業（股

) (ADEKA ; Asahi Denka Kogyo K.K.) 製造之 Adekaoptomer SP-170 及 Adekaoptomer SP-172 等之銻鹽 ; 或 Rohdea 公司製造之 PI 2074 等之鎳鹽。

此等感放射線性陽離子聚合引發劑之添加量，並無特殊的限制，但是相對於 100 重量份之該陽離子硬化性高分子，則較佳為 0.1 至 15 重量份，更佳為 1 至 12 重量份。

[感放射線性自由基聚合引發劑]

本發明之光硬化性樹脂組成物係可進一步含有感放射線性自由基聚合引發劑。「感放射線性自由基聚合引發劑」係例如，可將苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚等之「苯偶姻·苯偶姻烷基醚類」；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮等之「苯乙酮類」；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-三級丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等之「蒽醌類」；2,4-二甲基氧硫吡啶、2,4-二乙基氧硫吡啶、2-氯氧硫吡啶、2,4-異丙基氧硫吡啶等之「氧硫吡啶類」；苯乙酮二甲基縮酮、苯甲基二甲基縮酮等之「縮酮類」；二苯甲酮等之「二苯甲酮類」；「吡啶酮類」；1,7-雙(9-吡啶基)庚烷等之習知慣用的光聚合引發劑以單獨或組合兩種以上來使用。

此外，此等之光聚合引發劑，係可與例如 N,N-二甲基胺基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲基胺基苯甲酸戊酯、三乙基胺、三乙醇胺等之三級胺類之習知

慣用的光增感劑之一種或兩種以上組合使用。

例如市售商品之「引發劑」的實例係包括：可獲自汽巴公司（Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.）之 Irgacure（註冊商標）184（1-羥基環己基苯基酮）、Irgacure（註冊商標）500（1-羥基環己基苯基酮、二苯甲酮）、及 Irgacure（註冊商標）型之其他光引發劑；Darocur（註冊商標）1173、1116、1398、1174 及 1020（可獲自默克公司（Merck Ltd.））等。此外，也可與如上所述之光引發劑併用而使用熱引發劑。特別適合的「熱引發劑」係二醯基過氧化物類、過氧基二碳酸酯類、烷基過酸酯類、二烷基過氧化物類、過酸縮酮類、酮過氧化物類及烷基氫過氧化物之形態的有機過氧化物。此等「熱引發劑」的具體實例為二苯甲醯基過氧化物、過苯甲酸三級-丁酯及偶氮雙異丁腈。

〔增感劑、增感色素〕

本發明之樹脂組成物係可含有增感劑。可使用之「增感劑」係包括：例如，蔥、啡噻吡、茈、氧硫吡啶、二苯甲酮氧硫吡啶等。並且，「增感色素」係包括：例如，硫代嘧啶鎘鹽系色素、部花青素系色素、喹啉系色素、苯乙烯基喹啉系色素、酮香豆素系色素、硫吡啶系色素、吡啶系色素、氧雜菁系色素、賽恩寧系色素、玫瑰紅系色素、嘧啶鎘鹽系色素等。

特別是較佳為蔥系之增感劑，藉由與陽離子硬化觸媒（感放射性陽離子聚合引發劑）併用，則可顯著地提高感度，同時也具有自由基聚合引發功能，併用本發明之陽離子硬

化系統與自由基硬化系統之混成型係可簡化觸媒種類。具體的「蔥之化合物」係以二丁氧基蔥、二丙氧基蔥醌（川崎化成公司（Kawasaki Kasei Chemicals, Ltd.）製造之 Anthracure（註冊商標）UVS-1331、1221）等為有效。

增感劑係相對於 100 重量份之硬化性單體以 0.01 至 20 重量份，較佳為以 0.01 至 10 重量份之比率來使用。

〔奈米級粒子〕

本發明之光硬化性樹脂組成物係視需要可添加奈米級粒子。例如，可添加以下列通式（6）所代表之化合物（化合物 6）：



（式中，基 U 係相同或不同，而為水解性基或羥基）；

及/或以下列通式（7）所代表之化合物（化合物 7）等之聚合性矽烷；



（式中， R^{41} 係非水解性基， R^{42} 係具有官能基之基，U 係具有如上所述之意義，a 及 b 係具有 0、1、2 或 3 之值，且合計（a + b）係具有 1、2 或 3 之值）；

及/或由此等衍生之縮合物。

「奈米級粒子」係其他也包括：氧化物類、硫化物類、硒化物類、碲化物類、鹵化物類、碳化物類、砷化物類、銻化物類、氮化物類、磷化物類、碳酸鹽類、羧酸鹽類、磷酸鹽類、硫酸鹽類、矽酸鹽類、鈦酸鹽類、鋳酸鹽類、鋁酸鹽類、錫酸鹽類、鉛酸鹽類、及選自由此等之混合氧化物所

組成的族群中之奈米級粒子。

在視需要所添加之奈米壓印用組成物中之奈米級粒子之體積分率(含量)係相對於全部光硬化性樹脂組成物為例如 0 至 50 體積%，較佳為 0 至 30 體積%，特佳為 0 至 20 體積%。

奈米級粒子係具有通常為約 1 至 200 nm，較佳為約 2 至 50 nm，特佳為約 2 至 20 nm 之粒徑。

例如在由國際公開第 96/31572 號專利說明書中所已知者等之「奈米級無機粒子」係例如： CaO 、 ZnO 、 CdO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 PbO 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 及 La_2O_3 等之氧化物類； CdS 及 ZnS 等之硫化物類； GaSe 、 CdSe 或 ZnSe 等之硒化物類； ZnTe 或 CdTe 等之碲化物類； NaCl 、 KCl 、 BaCl_2 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 CuCl 、 CuBr 、 CdI_2 或 PbI_2 等之鹵化物類； CeC_2 等之碳化物類； AlAs 、 GaAs 或 CeAs 等之砷化物類； InSb 等之銻化物類； BN 、 AlN 、 Si_3N_4 或 Ti_3N_4 等之氮化物類； GaP 、 InP 、 Zn_3P_2 或 Cd_3P_2 等之磷化物類； Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 及 BaCO_3 等之碳酸鹽類；羧酸鹽類，例如 CH_3COONa 及 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 等之醋酸鹽類；磷酸鹽類；硫酸鹽類；矽酸鹽類；鈦酸鹽類；銳酸鹽類；鋁酸鹽類；錫酸鹽類；鉛酸鹽類；及其之組成係較佳為具有低熱膨脹係數之一般的玻璃之組成，例如與 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及 Al_2O_3 之二成份、三成份或四成份的組合一致而相對應之混合氧化物類。

此等之奈米級粒子類係可以先前習知的方法，例如根

據在國際公開第 WO 96/31572 號專利說明書所揭述之文獻的火焰水解法 (flame hydrolysis)、火焰熱分解法 (flame thermal decomposition) 及電漿法來製造。特別是較佳為：經加以穩定化之膠體狀無機微粒之奈米分散溶膠類，例如 BAYER 公司製造之矽溶膠、Goldschmidt 公司製造之 SnO₂ 溶膠類、MERCK 公司製造之 TiO₂ 溶膠類、Nissan Chemicals 公司製造之 SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃ 及 Sb₂O₃ 溶膠或 DEGUSSA 公司製造之 Aerosil 分散物類等。

較佳的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物係進一步包含以下列通式 (8) 所代表之氟矽烷 (化合物 8)：



(式中，R⁴³ 係局部性地加以氟素化或全氟化之 C₂ 至 C₂₀-烷基，U¹ 係 C₁ 至 C₃-烷氧基、甲基、乙基或氫原子)。

所謂的「經局部性地氟化之烷基」係意謂至少一個氫原子係以氟原子加以取代之烷基。

較佳的基 R⁴³ 係 CF₃CH₂CH₂、C₂F₅CH₂CH₂、C₄F₉CH₂CH₂、n-C₆F₁₃CH₂CH₂、n-C₈F₁₇CH₂CH₂、n-C₁₀F₂₁CH₂CH₂ 及 i-C₃F₇O-(CH₂)₃ 等。

在通式 (8) 之氟矽烷的實例中，市售商品者係十三氟-1,1,2,2-四氫辛基-1-三乙氧基矽烷、CF₃CH₂CH₂SiCl₂CH₃、CF₃CH₂CH₂SiCl(CH₃)₂、CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂、i-C₃F₇O-(CH₂)₃SiCl₂CH₃、n-C₆F₁₃CH₂CH₂SiCl₂CH₃ 及 n-C₆F₁₃CH₂CH₂SiCl(CH₃)₂ 等。

通式 (8) 之氟矽烷相對於奈米壓印用光硬化性樹脂組

成物之合計重量係可含有例如 0 至 3 重量%，較佳為 0.05 至 3 重量%，更佳為 0.1 至 2.5 重量%，特佳為 0.2 至 2 重量% 之量。特別是在使用玻璃打印頭或二氧化矽玻璃打印頭作為轉印用壓印打印頭之情況時，則較佳為含有氟矽烷。

〔支撐體〕

在步驟（1）中，用於塗佈樹脂組成物之支撐體係可使用例如玻璃、二氧化矽玻璃、薄膜、塑膠或矽晶圓等。此等之支撐體係可在表面形成黏合促進被膜。該黏合促進被膜係可以用於確保足夠的樹脂組成物對於支撐體的沾濕之有機聚合物來形成。此等之用於形成黏合促進被膜之有機聚合物係包括：例如，含有酚醛清漆類、苯乙烯類、（聚）羥基苯乙烯類及/或（甲基）丙烯酸酯類之芳香族化合物之聚合物或共聚合物等。黏合促進被膜係可藉由旋轉塗佈等之習知的方法，將含有如上所述有機聚合物之溶液塗佈於支撐體上來形成。

〔溶媒（溶劑）〕

奈米壓印用光硬化性樹脂組成物係可以其本身或成為有機溶媒之溶液而使其附著。在本發明使用於組成物之「有機溶媒」係藉由稀釋組成物加以糊化，使其可容易實施塗佈步驟，接著加以乾燥而造膜，並為可用於施加接觸曝光來使用。具體言之，其係包括：甲基乙基酮、環己酮等之「酮類」；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之「芳香族烴類」；賽路蘇、甲基賽路蘇、吡必醇、甲基吡必醇、丁基吡必醇、丙二醇一甲基醚、二丙二醇一甲基醚、二丙二醇一乙基醚、三甘醇

一乙基醚等之「二醇醚類」；醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸賽路蘇酯、醋酸丁基賽路蘇酯、醋酸呋必醇酯、醋酸丁基呋必醇酯、醋酸丙二醇一甲基醚酯等之「醋酸酯類」；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之「醇類」；辛烷、癸烷等之「脂肪族烴」；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑油等之石油系溶劑，且此等係可單獨或兩種以上組合使用。

在步驟（1）中，由奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，係將樹脂組成物，例如以旋轉塗佈、狹縫塗佈、噴霧塗佈、或輥塗佈等之習知的方法塗佈在支撐體上所形成。被膜（塗佈時之樹脂組成物）之黏度較佳為 1 mPas 至 10 Pas，更佳為 5 mPas 至 5 Pas，特佳為約 5 mPas 至 1000 mPas。以如上所述方法（狹義的奈米壓印）所形成的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物被膜（轉印前之被膜）之厚度係例如為 50 至 1000 nm，較佳為約 100 至 500 nm。

此外，在步驟（1）中，由奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，如上所述以外之方法，也可以在金屬模具上澆注入樹脂組成物，並在其上疊上支撐體後，由最上面加壓之方法來形成。此種方法則有使用於特別是在製造繞射型集光膜之情況。以如上所述方法（以廣義的奈米壓印）所形成的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物之被膜（轉印前之被膜）之厚度係例如為 0.1 μ m 至 10 mm，較佳為約 1 μ m 至 1 mm。

〔奈米打印頭〕

在步驟（1）所使用之奈米打印頭係經在表面形成由凹

凸所構成之轉印圖案的奈米壓印用轉印打印頭，且可以透明鐵氟龍（註冊商標）樹脂、矽橡膠、環烯烴高分子樹脂類、玻璃、石英、二氧化矽玻璃、Ni-P 等作為原材料來使用。其中，若根據聚矽氧橡膠打印頭時，則在使用未添加如前所述通式（8）之氟矽烷的樹脂組成物之情況下，由於轉印圖案後的樹脂剝離良好，因此為較佳。此外，在本發明之奈米打印頭係也可使用經形成微細圖案所獲得之金屬模具。

在步驟（1）之圖案轉印係將放置於被膜上之奈米打印頭以例如 5 至 100 MPa，較佳為 10 至 100 MPa，更佳為高於 10 MPa、100 MPa 以下之壓力下，以例如約 0.1 至 300 秒鐘，較佳為 0.2 至 100 秒鐘，特佳為 0.5 至 30 秒種之持續時間予以加壓。圖案轉印後的被膜（硬化前）之厚度係例如為約 50 至 1000 nm，較佳為 100 至 500 nm。此外，在用於製造繞射型集光膜時的圖案轉印後之被膜（硬化前）厚度，則為例如約 0.1 μ m 至 10 mm，較佳為約 1 μ m 至 1 mm。

在狹義的奈米壓印之轉印中，若壓力為低於 5 MPa 時，則轉印打印頭所具有之微細圖案將無法充分地轉印於光硬化性樹脂組成物之塗膜，使得未經結構化的殘留層增多。此外，也無法充分地獲得與基板之黏著性。在狹義的奈米壓印的轉印，為響應例如轉印後之硬化物層厚為例如 50 至 1000 nm，且在數百 nm 之層厚下的解析度、壁面傾斜及縱橫比（高度對解析度之比）之高的要求，則需要 5 MPa 以上之轉印壓力。具體言之，若轉印壓力為低於 5 MPa 時，則將導致圖案邊緣之矩形容易崩潰，基板上之圖案變形及脫落增多。若

壓力高於 100 MPa 時，則將導致不容易從塗膜剝離轉印打印頭，且在剝離時圖案容易崩潰。

在廣義的奈米壓印之轉印中，若壓力為低於 5 MPa 時，則轉印打印頭所具有之微細圖案將無法充分地轉印於光硬化性樹脂組成物之塗膜，且也無法充分地獲得與基板之黏著性。若轉印壓力為低於 5 MPa 時，則將導致圖案邊緣之矩形容易崩潰，基板上之圖案變形及脫落增多。若壓力高於 100 MPa 時，則將導致不容易從塗膜剝離轉印打印頭，且在剝離時圖案容易崩潰。若轉印壓力為低於 5 MPa 時，則將導致繞射型集光膜之山形形狀的頂角變成小於 44 度，使得轉印不完全。此外，基板上之圖案變形及脫落亦將增多。若壓力高於 100 MPa 時，則將導致不容易從塗膜剝離轉印打印頭，且在剝離時圖案容易崩潰。

在步驟（1）中，硬化處理係可以奈米打印頭靜置於被膜上之狀態下進行，也可在移開奈米打印頭後實施。較佳為步驟（1）係以例如為 5 至 100 MPa，較佳為 10 至 100 MPa，更佳為高於 10 MPa、100 MPa 以下之壓力下，將奈米打印頭以例如為 0.1 至 300 秒鐘，較佳為 0.2 至 100 秒鐘，特佳為 0.5 至 30 秒鐘按壓在被膜以轉印圖案，同時設置加熱或施加 UV 照射來硬化被膜以獲得微細結構物之步驟。

[步驟（2）]

步驟（2）之硬化處理係可藉由加熱、UV 照射等來實施。在實施 UV 照射之情況時，視需要也可併用加熱。例如，經在約 80 至 150°C 歷時約 1 至 10 分鐘之加熱後，施加約

0.1 秒鐘至 2 分鐘之 UV 照射，即可使被膜材料硬化。使被膜硬化後，移開奈米打印頭（轉印用壓印打印頭），即可獲得經加以壓印之微細結構物。

硬化處理後的硬化被膜之厚度，在以狹義的奈米壓印所形成之被膜，係例如為約 50 至 1000 nm，較佳為 100 至 500 nm，在以廣義的奈米壓印所形成之被膜，則例如為約 0.1 μ m 至 10 mm，較佳為 1 μ m 至 1 mm。

若使用掃描型電子顯微鏡觀測該微細結構物時，則不僅是壓印在標的之基板上之微細結構，也會觀察到殘留著具有小於 30 nm 之厚度的未經結構化之被膜之殘留層。因此，對於在其次之微型電子技術中之使用，為達成陡峭的壁面傾斜及高縱橫比（aspect ratio），則必須移除該殘留層。

[步驟（3）]

因此，本發明之微細結構物之製造方法較佳為包括（3）在硬化皮膜施加蝕刻之步驟。如上所述之微細構成物係可以氧氣電漿或 CHF_3/O_2 氣體混合物施加蝕刻。

對於支撐體為藉由如上所述之步驟（1）（2）加以結構化的半導體材料而言，例如一種包括將經蝕刻範圍中之半導體材料加以摻雜之步驟及/或將該半導體材料加以蝕刻之步驟之製造方法，則將成為在製造經微細結構化的半導體材料上之有效措施。

蝕刻後，可以例如氫氧化四甲基銨等之先前習知的溶劑移除光阻塗料。

陽離子硬化性單體係具有（i）硬化收縮小、（ii）無

氧氣障害之優點，但是另一面卻有 (i) 反應速度遲緩、(ii) 受鹼等影響為大等之缺點。與此相對，自由基硬化性單體係雖然具有 (i) 儲存穩定性高、(ii) 聚合速率快、(iii) 水份等之影響少、(iv) 可實施厚膜硬化、(v) 單體之種類豐富等之優點，但是卻有 (i) 硬化收縮大、(ii) 有氧氣障害、(iii) 單體臭味・皮膚刺激性大等之缺點。

在本發明使用之光硬化性樹脂化合物較佳為包含具有硬化膨脹性之陽離子聚合性化合物。含有大量的該化合物之光硬化性樹脂化合物，雖然特別是可控制硬化收縮、以獲得完全不至於發生體積收縮之理想的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，但是卻被希望提高與基板之黏著性。在本發明中，藉由使用以轉印壓力為在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍轉印圖案之微細結構物之製造方法，則可獲得足夠的與基板之黏著性。

在本發明中，藉由使用在支撐體上形成由陽離子硬化性單體樹脂組成物所構成之被膜，並以轉印壓力為在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍轉印圖案之微細結構物之製造方法，則可獲得具有優越的圖案形狀、圖案精確度之微細結構物。

此外，在本發明中，藉由使用在支撐體上形成由自由基硬化性單體樹脂組成物所構成之被膜，並以轉印壓力為在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍轉印圖案之微細結構物之製造方法，藉此則可獲得具有優越的圖案形狀、圖案精確度，且可抑制自由基硬化系統之缺點的硬化收縮、硬化收縮性

也為良好之微細結構物。

此外，在本發明中，藉由使用在支撐體上形成由包含陽離子硬化性單體與自由基硬化性單體之組成物所構成之被膜，並以轉印壓力為在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍轉印圖案之微細結構物之製造方法，藉此則可獲得具有優越的圖案形狀、圖案精確度，且可抑制自由基硬化系統之缺點的硬化收縮、硬化收縮性也為良好之微細結構物。

包含陽離子硬化性單體與自由基硬化性單體之陽離子·自由基硬化併用系組成物，係一種保持平衡的硬化速度及硬化收縮之硬化系統，而在本發明中，藉由使用以轉印壓力為在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍轉印圖案之微細結構物之製造方法，藉此則可獲得具有優越的圖案形狀、圖案精確度，且可抑制自由基硬化系統之缺點的硬化收縮、硬化收縮性也為良好之微細結構物。

若根據本發明之微細結構物之製造方法，由於以轉印壓力為在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍轉印圖案，可使膜全面製成為均勻，此外，可獲得涉及廣闊面積之均勻的圖案形成物。並且，若根據本發明之微細結構物之製造方法，則可在比 10 μ m 為薄的膜厚，例如 0.01 至 1 μ m 之厚度下，獲得幾乎並無圖案變形或圖案脫落、且具有優越的圖案精確度之微細結構物。此外，即使經由 UV 硬化後之剝離奈米打印頭，圖案形狀也不至於崩潰、可獲得幾乎並無圖案變形或圖案脫落、且具有優越的圖案精確度之微細結構物。

此外，若根據本發明之微細結構物之製造方法，由於

在 5 MPa 以上、100 MPa 以下之範圍的轉印壓力下轉印圖案，則可獲得如需要超過 $10\ \mu\text{m}$ 之厚膜，例如屬於需要超過 $50\ \mu\text{m}$ 之厚膜用途的平面螢幕、全像片、波導、精密機械零組件及感測器之微細結構化用阻劑。

《實施例》

在下文中，則以實施例更具體地說明本發明，但是本發明為並不受限於此等實施例者。

[合成例 1]

奈米級粒子分散液 (E-1)

將 236.1 克 (1 莫耳) 之丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 (GPTS) 與 26 克 (1.5 莫耳) 之水一起回流 24 小時。然後，以旋轉式蒸發器在 70°C 下移除所形成的甲醇，以獲得 GPTS 縮合物。

將 345 克之氧化鋯 (ZrO_2 平均粒徑為 20 nm、濃度為約 5 重量%之甲基乙基酮分散液、北村化學產業公司 (Kitamura Chemicals Co., Ltd.) 製造) 一面攪拌一面加入於如上所述之 GPTS 縮合物，以獲得奈米級粒子分散液 (E-1)。

[實施例 1 至 16、比較例 1 至 3]

1) 塗膜調製法

< Si 基材 >

Si 基材係使用經以六甲基二矽氮烷施加前處理之 $25\times 25\ \text{mm}$ 見方之矽晶圓。

< 奈米壓印用光硬化性樹脂組成物 >

奈米壓印用光硬化性樹脂組成物係使用如表 1 所示之

陽離子硬化性單體 (A)、自由基硬化性單體 (B)、引發劑 (C)、增感劑 (D)、奈米級粒子 (E)、黏結劑樹脂 (造膜助劑: F)、及溶劑 (G), 並以習知的方法在旋轉塗佈機中調製。表 1 中各成份之具體的化合物係如下所示。

陽離子硬化性單體:

A-1: 3,4-環己基甲基-3,4-環己烷甲酸酯/DAICEL 化學工業公司製造之 CEL 2021P。

A-2: 1,4-雙〔(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基〕苯 n=1/東亞合成公司製造之 OXT-121。

A-3: 三甘醇二乙烯基醚/丸善石油化學公司製造。

A-4: 3,3-雙(乙烯氧基甲基)氧雜環丁烷/DAICEL 化學工業公司開發品。

A-5: 雙環己基二環氧化物/DAICEL 化學工業公司製造之 CEL 8000。

自由基硬化性單體:

B-1: 丙烯酸內酯加成物/東亞合成公司製造之 M5300。

B-2: 三丙烯酸三羥甲基丙烷酯/DAICEL-CYTEC 公司製造。

B-3: 二丙烯酸四甘醇酯/共榮社 (Kyoeshia Chemical Co., Ltd.) 製造。

引發劑:

C-1: 肆(五氟苯基)硼酸 4-甲基苯基〔4-(1-甲基乙基)苯基鎂/Rohdea 公司製造之 PI 2074。

C-2: 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮/Ciba Japan 公

司製造之 Irgacure 651。

增感劑：

D-1：二丁氧基蒽/川崎化成公司製造之 DBA。

奈米級粒子：

E-1：藉由合成例 1 調製所獲得之奈米粒子分散液。

造膜助劑（黏結劑樹脂）：

F-1：丙烯酸 3,4-環氧基環己基甲酯（DAICEL 化學工業公司製造之 A400）與甲基丙烯酸 1-乙基-3-氧雜環丁烷基甲酯（東亞合成公司製造）之共聚合物。

F-2：在側鏈具有自由基聚合性乙烯基之聚丙烯酸酯/DAICEL 化學工業公司製造之 CYCLOMER P（ACA300）。

溶劑：

G-1：醋酸丙二醇一甲基醚酯/DAICEL 化學工業公司製造之 MMPGAC。

< 塗膜調製 >

在如上所述之矽晶圓上，以旋轉塗佈（3,000 轉、30 秒鐘）分別形成如上所述奈米壓印用組成物之塗膜。對於使用溶劑者，為移除溶劑而在約 95℃ 下將其乾燥 5 分鐘。乾燥後之乾塗膜之層厚則為約 500 nm。

2) 微細結構對於標的之基板上的轉印及壓印

微細結構對於標的之基板上的轉印及壓印係使用壓印裝置（明昌機工公司（Meisyo Kiko Co., Ltd.）製造之 NM-0403 型號）來實施。該壓印裝置係以電腦控制之試驗器，而將負載、緩和速度、加熱溫度等加以程式化，則可將規定的壓力

維持於特定的時間。此外，以附帶的高壓水銀燈係能自動開始藉由 UV 放射線之光化學性硬化。

< 微細結構圖案之製造 >

具體言之，在載物台上載放以如上所述方法所調製得之經旋轉塗佈奈米壓印用組成物之矽晶圓，接著載放具有微細圖案的石英製造之模仁後，以歷時 30 秒鐘提高轉印壓力至特定壓力，然後在仍然維持轉印壓力之狀態下，從石英模仁側照射 UV，以使組成物硬化。在實施例 1 至 16、比較例 1 至 3 使用之轉印壓力（加壓壓力）係如表 1 所示。

其他之條件，則將在實施例 1 至 16、比較例 1 至 3 所使用之加壓溫度、加壓時間、及 UV 曝光量展示於表 1。在實施例 1 至 16、比較例 1 至 3，則轉印 200 nm 之線寬與間距（line and space）之圖案。在壓印後，剝離奈米打印頭，以獲得經在矽晶圓上形成圖案之奈米結構物。將該圖案之殘留膜使用氧氣加以電漿蝕刻後，以 CHF_3/O_2 （25：10（體積比））加以乾式蝕刻，以在矽晶圓上製造微細結構圖案。

< 微細加工之評估 >

就實施例 1 至 16、比較例 1 至 3 之微細結構圖案之形狀與精確度，以如下所示之方法進行評估。將其結果展示於表 1。

（微細結構圖案之形狀）

使用掃描顯微鏡觀察經乾式蝕刻後之矽晶圓上的微細結構圖案之形狀，並以下列基準評估圖案邊緣之矩形形狀：

○： 保持著圖案邊緣之矩形；

△： 圖案邊緣之矩形稍微倒塌；

X： 圖案邊緣之矩形倒塌。

(微細結構圖案之精確度)

壓印後，剝離奈米打印頭，並以下列基準評估形成於矽晶圓上之圖案中之 $1\mu\text{m}$ 見方的圖案：

◎： 在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下；

○： 在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落為 1 至 10 處以下；

X： 在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落為多於 10 處。

表 1

	實 施 例 1	實 施 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4	實 施 例 5	實 施 例 6	實 施 例 7	實 施 例 8	實 施 例 9	實 施 例 10	實 施 例 11	實 施 例 12	實 施 例 13	實 施 例 14	實 施 例 15	實 施 例 16	比 較 例 1	比 較 例 2	比 較 例 3
硬化性樹脂組成物																			
陽離子硬化性 單體	A-1	60	40	40	40	40	40	40	40	40	40	20		40	40	40	40	40	40
	A-2		20		20	20	20	20	10	10				20	20	20	20	20	10
	A-3			20															
	A-4										40								
	A-5	40	40	40	40	40	40	40	20	20	20	40		40	40	40	40	40	20
自由基硬化性 單體	B-1								10	5		10	10						10
	B-2									5		30	30						
	B-3								20	20		60	60						20
引發劑	C-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1
	C-2								3	3		3	3						3
增感劑	D-1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
奈米粒子	E-1																		
造膜助劑	F-1				20	20	20	20			10						20	20	
	F-2									20			20						20
溶劑	G-1	50	50	50	100	100	100	100	50	100		50	100	50	50	50	100	100	100
加壓壓力	MPa	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	30.0	50.0	10.0	1.0	3.0	1.0
加壓溫度	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
加壓時間	sec	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
UV 曝光量	J/cm ²	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評估結果																			
(1) 圖案形狀		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
(2) 圖案精確度		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	X	X

此外，在表 1 中，硬化性樹脂組成物之各成份量係以重量份來表示。

在實施例 1 至 8、11、14 至 16 中係使用由陽離子硬化性組成物所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，且以轉印壓力為在 5.0、10.0、20.0、30.0、50.0、及 100.0 MPa 下轉印圖案來形成圖案、並加以硬化以獲得微細結構物。雖然此等陽離子硬化性組成物係全部含有 40 重量份之硬化膨脹性化合物（A-5：雙環己基二環氧化物），但是所獲得之微細結構物的圖案形狀卻係全部保持著矩形的圖案邊緣。至於圖案之精確度方面，則以轉印壓力為在 10.0 至 100.0 MPa 所形成之結構物，其在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落則為 1 處以下而為優異，且即使以在 5.0 MPa 之轉印壓力所形成之結構物，其在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落則為 1 至 10 處以下而為良好。

與此相對，在比較例 1、2 中，則以與如上所述者相同的方式使用由含有 40 重量份之硬化膨脹性化合物（A-5：雙環己基二環氧化物）之陽離子硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，且以轉印壓力為在 1.0 及 3.0 MPa 下轉印圖案來形成圖案，並加以硬化以獲得微細結構物，結果所獲得之圖案的矩形係呈稍微崩潰，在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落則多於 10 處，且圖案形狀、圖案精確度係皆為差。

在實施例 9 至 10 中，則使用由陽離子硬化性單體與自由基硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物

，且以 10.0 MPa 之轉印壓力轉印圖案來形成圖案，並加以硬化以獲得微細結構物。所獲得之微細結構物之圖案形狀係皆為保持著矩形之圖案邊緣，且圖案精確度也是在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下而為優異。

與此相對，在比較例 3 中，雖然係使用由陽離子硬化性單體與自由基硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，而以 1.0 MPa 之轉印壓力轉印圖案來形成圖案，並加以硬化以獲得微細結構物，但是所獲得圖案之矩形卻稍微崩潰，在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落係多於 10 處，且圖案形狀、圖案精確度係皆為差。

在實施例 12 至 13 中，係使用由自由基硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，且以 10.0 及 20.0 MPa 之轉印壓力轉印圖案來形成圖案，並加以硬化以獲得微細結構物。所獲得微細結構物之圖案形狀係皆為保持著矩形之圖案邊緣，且圖案精確度也是在矽晶圓上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下而為優異。

〔實施例 17 至 30 及比較例 4 至 6〕

< 繞射型集光膜之製造 >

將如表 2 所揭示之種類及量之陽離子硬化性單體 (A)、自由基硬化性單體 (B)、引發劑 (C)、增感劑 (D)、奈米級粒子 (E)、黏結劑樹脂 (造膜助劑: F)、及溶劑 (G) 加以混合，以調製奈米壓印用光硬化性樹脂組成物。在表 2 中，各成份係除了下列者以外，其餘則以與表 1 所揭示者相同。

自由基硬化性單體：

B-4：甲基丙烯酸甲酯。

造膜助劑：

F-11：丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯（DAICEL 化學工業公司製造之 A400）與甲基丙烯酸 1-乙基-3-氧雜環丁烷基甲酯（東亞合成公司製造）之共聚合物。

F-12：環氧化聚丁二烯 / DAICEL 化學工業公司製造之 EPL PB3600。

F-13：在側鏈具有自由基聚合性乙烯基之聚丙烯酸酯 / DAICEL 化學工業公司製造之 CYCLOMER P（ACA300）

奈米打印頭係使用繞射型集光膜金屬模具（材質為 Ni-P；山形形狀之間距（pitch）寬度為 $5\mu\text{m}$ 、高度為 $5.7\mu\text{m}$ 、頂角為 45 度、格子圖案大小為縱向為 2 cm、橫向為 1 cm；東芝機械股份有限公司（Toshiba Machine Co., Ltd.）製造之小型金屬模具）。在該繞射型集光膜金屬模具上形成如上所述樹脂組成物之塗膜。此時，對於使用含有溶劑的樹脂組成物者，則在形成被膜後，在約 95°C 下施加加熱 5 分鐘之乾燥處理（預烘烤）以移除溶媒。在藉由如上所述所形成之塗膜上，疊上支撐體薄膜（材質為 PET；東洋紡織（股）（Toyobo Co., Ltd.）製造；商品名為「A4300」、膜厚為 $75\mu\text{m}$ ），並且，在其上面施加特定之壓力，並使用輥加以平坦化。

在藉由如上所述所獲得之金屬模具 / 塗膜 / 支撐體薄膜積層物施加曝光，以使樹脂組成物硬化。使用超高壓水銀燈

(USHIO 電機(股)(Ushio Inc.)製造、型式為 USH-3502MA、照度為 16 mW/cm^2)，並以 1 J/cm^2 之積算曝光量進行曝光。硬化結束後，從金屬模具剝下塗膜/支撐體薄膜積層物，以製得繞射型集光膜。在實施例 17 至 30 及比較例 4 至 6 中所用於製造繞射型集光膜之加壓壓力、加壓溫度、UV 曝光量係如表 2 所示。

就藉由如上所述所獲得之實施例 17 至 30 及比較例 4 至 6 之繞射型集光膜，以如後所述之方法評估轉印性(圖案形狀)、圖案精確度、及折射率。將其結果展示於表 2。

< 評估方法 >

(圖案形狀)

圖案形狀之轉印性係藉由以金屬顯微鏡確認各繞射型集光膜之山形形狀之頂角來評估。評估基準係如下所示：

- ： 良好(頂角為 45 度)；
- △： 轉印不足夠(頂角為 40 至 44 度)；
- X： 轉印不及格。

(圖案精確度)

硬化結束後，從金屬模具剝離塗膜/支撐體薄膜積層物，並以下列基準評估形成在支撐體薄膜上的圖案中之 $1 \mu\text{m}$ 見方的圖案。

- ◎： 在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下；
- ： 在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落有 1 至 10 處以下；

X: 在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落為多於
10 處。

(折射率)

就實施例 17 至 30 及比較例 4 至 6 之光硬化性樹脂組成物，製造 UV 硬化物，並使用阿貝 (Abbe' s) 折射計測定各硬化物之折射率。

表 2

	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	比較例 4	比較例 5	比較例 6
硬化性樹脂組成物																	
陽離子硬化性單體	A-1	60	40	60	40	40	40	20	20	20	20	20	20		40	40	20
	A-2		20	20	20						20				20	20	20
	A-3					20											
	A-4						20	40	40			20	20				
	A-5	40	40	40	40	40	40	40	40			20	20		40	40	20
自由基硬化性單體	B-1									10							
	B-2									30	10	10	10				10
	B-3									60	30	30	30	20			30
	B-4													20			
引發劑	C-1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1
	C-2									3	3	3	3				3
增感劑	D-1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	E-1							10	10								
奈米粒子 造膜助劑	F-11		20	20	20			10							20	20	
	F-12								10								
	F-13									20							20
	G-1		20	20	20					20					20	20	20
加壓壓力	MPa	5.0	5.0	20.0	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.0	3.0	1.0
	加壓溫度	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	UV 曝光量	J/cm ²	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評估結果																	
(1) 圖案形狀		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
(2) 圖案精確度		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	X	X	X
(3) 折射率		1.54	1.53	1.53	1.53	1.54	1.54	1.6	1.6	1.51	1.53	1.52	1.52	1.56	1.53	1.53	

此外，在表 2 中，硬化性樹脂組成物之各成份量係以重量份來表示。

由表 2 得知，實施例 17 至 30 之 UV 硬化物係顯現高折射率，因此可有效地用作為繞射型集光膜。

在實施例 17 至 25 中，係使用由各種陽離子硬化性組成物所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，且以 5.0、10.0、20.0、及 100.0 MPa 之壓力製造繞射型集光膜。

所獲得之繞射型集光膜之山形形狀之頂角係 45 度而為良好。圖案之精確度係在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下而為優異，且在即使以轉印壓力為 5.0 MPa 所形成之結構物，其在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落卻為 1 至 10 處以下而為良好。

與此相對，在比較例 4、5 中，雖然係使用由陽離子硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，而以 1.0、及 3.0 MPa 之壓力製造繞射型集光膜，但是所獲得之薄膜頂角卻為 40 至 44 度而轉印不足夠，在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落卻多於 10 處，且圖案形狀、圖案精確度係皆為差。

在實施例 27 至 29 中，係使用由陽離子硬化性單體與自由基硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，且以 10.0 MPa 之壓力製造繞射型集光膜。所獲得之薄膜之山形形狀之頂角為 45 度而為良好，所獲得支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下之優越的圖案精確度。

與此相對，在比較例 6 中，雖然係使用由陽離子硬化性單體與自由基硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂

組成物，而以 1.0 MPa 之壓力製造繞射型集光膜，但是所獲得之薄膜之頂角卻為 40 至 44 度而轉印不足夠，在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落卻多於 10 處，且圖案形狀、圖案精確度係皆為差。

在實施例 26、30 中，係使用由自由基硬化性單體所構成之奈米壓印用光硬化性樹脂組成物，且以 10.0 MPa 之壓力製造繞射型集光膜。所獲得之薄膜之山形形狀之頂角為 45 度而為良好，所獲得在支撐體薄膜上之圖案變形及圖案脫落為 1 處以下之優越的圖案精確度。

〔產業上之利用可能性〕

若根據本發明之微細圖案之形成方法時，由於具有優越的線緣粗糙度且可在高精確度下製造更具有經濟效益的電子零組件、光學零組件等之微細結構物，因此在半導體材料、平面螢幕、全像片、繞射型集光膜、波導、媒體用結構物、精密機械零組件或感測器等之精密機械零組件等之領域上是極其有用。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1094987(11)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98106607

※申請日：98.3.2

※IPC 分類：G03F7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B82B 3/00 (2006.01)

微細構造物之製法

B29C 43/00 (2006.01)

PRODUCTION METHOD OF FINE STRUCTURE

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種在奈米壓印用光硬化性樹脂組成物施加奈米壓印加工以獲得微細結構物之微細結構物之製造方法，其係包括(1)在支撐體上形成由包含含有陽離子聚合性化合物及/或自由基聚合性化合物之硬化性化合物的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，且以使用奈米打印頭之壓力為5至100 MPa之壓機轉印圖案之步驟，及(2)將經轉印圖案之被膜加以硬化以獲得微細結構物之步驟。

三、英文發明摘要：

The invention provides a production method of fine structure in which a nanoimprint process is applied to a photocurable resin composition for nanoimprint to obtain a fine structure, characterized in that the method comprises the following steps of (1) forming a coating layer composed of a photocurable resin composition for nanoimprint comprising a cationically polymerizable compound and/or radically polymerizable compound onto a support substrate, and a press having a nanostamper pressure of 5 to 100 MPa is employed to perform transfer printing a pattern, and (2) a coating layer having a transfer printed pattern is cured to obtain a fine structure.

七、申請專利範圍：

1. 一種微細構造物之製法，其係包括：

(1) 在支撐體上形成由包含含有陽離子聚合性化合物及/或自由基聚合性化合物之硬化性化合物的奈米壓印用光硬化性樹脂組成物所構成之被膜，且以使用奈米打印頭之壓力為 5 至 100 MPa 之壓機將圖案轉印於被膜之步驟，及

(2) 將經轉印圖案之被膜加以硬化以獲得微細結構物之步驟；

以在該光硬化性樹脂組成物施加奈米壓印加工以獲得微細結構物。

2. 一種微細構造物，其係以如申請專利範圍第 1 項之製法所獲得。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之微細結構物，其係半導體材料、平面螢幕、光學構件、全像片、波導、媒體用結構物、精密機械零組件、及感測器。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。