

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4655043号  
(P4655043)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>B 2 9 C 33/40</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 33/40	
<b>B 2 9 C 33/42</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 33/42	
<b>B 2 9 C 59/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 59/02	B
<b>H O 1 L 21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L 21/30	5 O 2 D

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-547915 (P2006-547915)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成17年11月28日(2005.11.28)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/021821		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(87) 国際公開番号	W02006/059580	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成20年10月20日(2008.10.20)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	特願2004-346029 (P2004-346029)		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成16年11月30日(2004.11.30)	(74) 代理人	100101465
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 青山 正和
(31) 優先権主張番号	特願2005-247722 (P2005-247722)	(74) 代理人	100094400
(32) 優先日	平成17年8月29日(2005.8.29)		弁理士 鈴木 三義
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モールド、および転写微細パターンを有する基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光硬化性樹脂を成形するための微細パターンを有するモールドであり、下記中間層(A)が形成される表面に官能基(x)に基づく化学結合を有する透明基体と；該透明基体表面と下記表面層(B)との間に存在する中間層(A)と；微細パターンを有する下記表面層(B)と；を有することを特徴とするモールド。

中間層(A)：主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体であって、前記官能基(x)と反応性の反応性基(y)を有する含フッ素重合体(1)からなる層。

表面層(B)：主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体であって、前記反応性基(y)を実質的に有しない含フッ素重合体(2)からなり、表面に微細パターンを有する層。

【請求項 2】

モールドの微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が1nm~500μmである、請求項1に記載のモールド。

【請求項 3】

官能基(x)が水酸基、アミノ基またはオキシラニル基であり、反応性基(y)がカルボキシル基である、請求項1または2に記載のモールド。

【請求項 4】

表面に官能基(x)を有する透明基体が、表面処理によって官能基(x)が導入されたガラス基体である、請求項1~3のいずれかに記載のモールド。

10

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のモールド、基材、および光硬化性樹脂を使用し、モールドの微細パターン面と基材表面との間に光硬化性樹脂を挟持して押圧する工程、モールド側から照射し光硬化性樹脂を硬化させて硬化物とする工程、および該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行う、光硬化性樹脂の硬化物からなる転写微細パターンを有する基材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、モールド、および該モールドを用いた光硬化性樹脂の硬化物からなる転写微細パターンを有する基材の製造方法に関する。 10

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、微細パターンを表面に有するモールドと基材を接触させて微細パターンの反転パターンを基材表面に形成する方法（いわゆる、ナノインプリント法。）が注目されている（特許文献 1 および 2 参照。）。

## 【0003】

なかでも、微細パターンを表面に有するモールド、基材、および光硬化性樹脂を使用し、モールドの微細パターン面と基材表面との間に光硬化性樹脂を挟持して押圧する工程、モールド側から照射し光硬化性樹脂を硬化させて硬化物とする工程、および該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行う、該硬化物からなる転写微細パターンを有する基材の製造方法が注目されている。 20

## 【0004】

該製造方法におけるモールドとして、一般には石英製モールドが用いられる。しかし、該モールドは離型性が低く、硬化物からモールドを剥離する際に硬化物の微細パターン精度が低下しやすい。離型性を向上させる方法として、モールドの微細パターン面に離型剤を塗布する方法が提案されている。しかし、塗布された離型剤の厚さムラによりモールドの微細パターン精度が低下しやすい。さらにモールドを連続使用する場合は、離型剤を再塗布する必要があり生産効率が低下しやすい。

## 【0005】

特許文献 3 には、テトラフルオロエチレン系重合体、エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体、またはペルフルオロアルコキシビニルエーテル系重合体から成形されたモールドが記載されている。 30

## 【0006】

【特許文献 1】特表 2004 - 504718 号公報

【特許文献 2】特表 2002 - 539604 号公報

【特許文献 3】特表 2005 - 515617 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかし、特許文献 3 に記載のモールドは特定の含フッ素重合体から成形されるため、機械的強度と形状安定性が充分でない。これを改良するために該含フッ素重合体と機械的強度、形状安定性を有する他の基体を組み合わせることが考えられる。しかし、該含フッ素重合体は非粘着性であるため、該モールドと他の基体を組み合わせるのは容易ではない。特に高精度な微細パターンを有するモールドと他の基体を強固に接着させて組み合わせるのは容易ではない。本発明は、光透過性、離型性および耐久性を備え、かつ機械的強度、形状安定性および微細パターンの寸法精度を備える、光硬化性樹脂を成形するための微細パターンを有するモールドの提供を目的とする。 40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

50

すなわち、本発明の要旨は、以下のとおりである。

< 1 > ; 光硬化性樹脂を成形するための微細パターンを有するモールドであり、下記中間層 ( A ) が形成される表面に官能基 ( x ) に基づく化学結合を有する透明基体と ; 該透明基体表面と下記表面層 ( B ) との間に存在する中間層 ( A ) と ; 微細パターンを有する下記表面層 ( B ) と ; を有することを特徴とするモールド。

中間層 ( A ) : 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体であって、前記官能基 ( x ) と反応性の反応性基 ( y ) を有する含フッ素重合体 ( 1 ) からなる層。

表面層 ( B ) : 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体であって、前記反応性基 ( y ) を実質的に有しない含フッ素重合体 ( 2 ) からなり、表面に微細パターンを有する層。

10

< 2 > ; 光硬化性樹脂を成形するための微細パターンを表面に有する含フッ素重合体層と、透明基体とを有するモールドであり、中間層 ( A ) が形成される表面に官能基 ( x ) を有する透明基体の該表面に形成した中間層 ( A ) と、該中間層 ( A ) の表面に形成した表面層 ( B ) とを有するモールド。

中間層 ( A ) : 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体であって、前記官能基 ( x ) と反応性の反応性基 ( y ) を有する含フッ素重合体 ( 1 ) からなる層。

表面層 ( B ) : 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体であって、前記反応性基 ( y ) を実質的に有しない含フッ素重合体 ( 2 ) からなり、表面に微細パターンを有する層。

< 3 > ; モールドの微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が 1 n m ~ 5 0 0 μ m である、前記 < 1 > または前記 < 2 > に記載のモールド。

20

< 4 > ; 官能基 ( x ) が水酸基、アミノ基またはオキシラニル基であり、反応性基 ( y ) がカルボキシル基である、前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載のモールド。

< 5 > ; 表面に官能基 ( x ) を有する透明基体が、表面処理によって官能基 ( x ) が導入されたガラス基体である、前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載のモールド。

< 6 > ; 前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載のモールド、基材、および光硬化性樹脂を使用し、モールドの微細パターン面と基材表面との間に光硬化性樹脂を挟持して押圧する工程、モールド側から光照射し光硬化性樹脂を硬化させて硬化物とする工程、および該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行う、光硬化性樹脂の硬化物からなる転写微細パターンを有する基材の製造方法。

30

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明のモールドは、特定層を介して透明基体と微細パターンを有する層が強固に接着されているため、透明基体の物性 ( 機械的強度等。 ) と高精度な微細パターンを具備している。また本発明のモールドは、モールドの微細パターン部分が非粘着性の高い含フッ素重合体からなるため、高粘着性の光硬化性樹脂の成形も可能である。また本発明のモールドは、繰り返し使用しても微細パターン部分が汚染されにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

本発明において、式 ( 1 ) で表される化合物を化合物 1 と記す。他式で表される化合物も同様に記す。

40

【 0 0 1 1 】

本発明のモールドにおける透明基体は、ガラス基体 ( 石英、ガラス等。 ) 、シリコーン樹脂製基体、または透明樹脂 ( フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂等。 ) 製基体であるのが好ましく、機械的強度に優れることから、ガラス基体であるのが特に好ましい。透明基体の形状は、平面状 ( 平板状等。 ) であってよく曲面状 ( 円柱状、三角錐状、球面状等。 ) であってもよい。

【 0 0 1 2 】

透明基体は、波長 2 0 0 ~ 5 0 0 n m の光の光線透過率が、9 0 % 以上であるのが好ましく、9 5 % 以上であるのが特に好ましい。ここで光線透過率とは厚さ 1 m m の透明基体

50

の光線透過率をいう。

【0013】

透明基体における官能基(x)は、水酸基、オキシラニル基、またはアミノ基であるのが好ましい。官能基(x)は、透明基体の材料に由来する官能基であってもよく、官能基(x)を導入する表面処理により透明基体の表面に付与された官能基であってもよい。官能基(x)は、その種類および量を任意に制御できることから後者の官能基であるのが好ましい。

【0014】

官能基(x)を導入する表面処理の方法は、官能基(x)を有するシランカップリング剤で透明基体を表面処理する方法、または官能基(x)を有するシラザン化合物で透明基体を表面処理する方法であるのが好ましい。

10

【0015】

官能基(x)を有するシランカップリング剤は、アミノ基を有するシランカップリング剤(アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノエチル-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチル-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等。)が好ましい。また、オキシラニル基を有するシランカップリング剤(グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等。)も好ましい。

【0016】

本発明における、中間層(A)を構成する含フッ素重合体(1)、および表面層(B)を構成する含フッ素重合体(2)は、それぞれ、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体である。該含フッ素重合体は無定形または非結晶性の重合体であり透明性が高い含フッ素重合体であるのが好ましい。含フッ素重合体(1)、および含フッ素重合体(2)の波長200~500nmの光の光線透過率は、それぞれ、90%以上であるのが好ましい。ここで光線透過率とは厚さ100μmの含フッ素重合体の光線透過率をいう。

20

【0017】

含フッ素重合体(1)および含フッ素重合体(2)において、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するとは、重合体における含フッ素脂肪族環の環を構成する炭素原子の1個以上が重合体の主鎖を構成する炭素原子であることをいう。含フッ素脂肪族環の環を構成する原子は、炭素原子以外に酸素原子や窒素原子等を含んでいてもよい。好ましい含フッ素脂肪族環は1~2個の酸素原子を有する含フッ素脂肪族環である。含フッ素脂肪族環を構成する原子の数は4~7個であるのが好ましい。

30

【0018】

主鎖を構成する炭素原子は、環状単量体を重合させて得た重合体である場合には重合性二重結合の炭素原子に由来し、ジエン系単量体を環化重合させて得た重合体である場合には2個の重合性二重結合の4個の炭素原子に由来する。

【0019】

環状単量体とは、含フッ素脂肪族環を有し、かつ該含フッ素脂肪族環を構成する炭素原子-炭素原子間に重合性二重結合を有する単量体、または、含フッ素脂肪族環を有し、かつ該含フッ素脂肪族環を構成する炭素原子と含フッ素脂肪族環外の炭素原子の間に重合性二重結合を有する単量体である。

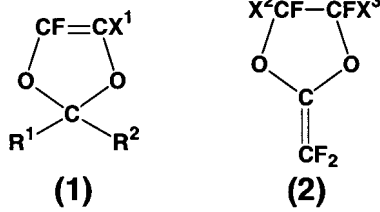
40

ジエン系単量体とは、2個の重合性二重結合を有する単量体である。

環状単量体は、下記化合物1または下記化合物2であるのが好ましい(ただし、X<sup>1</sup>はフッ素原子または炭素数1~3のペルフルオロアルコキシ基を、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれフッ素原子または炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>はそれぞれフッ素原子または炭素数1~9のペルフルオロアルキル基を、示す。)

【0020】

## 【化 1】

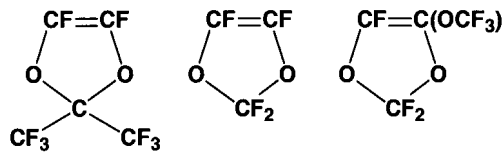


化合物 1 の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

10

## 【化 2】

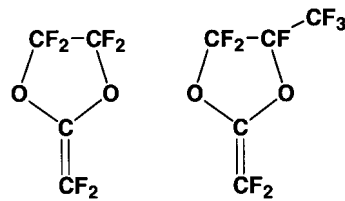


化合物 2 の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

## 【化 3】

20



【 0 0 2 3 】

ジエン系単量体は、式  $CF_2 = CF - Q - CF = CF_2$  で表される単量体であるのが好ましい。ただし、Q は炭素数 1 ~ 3 のエーテル性酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基を示す。エーテル性酸素原子を有するペルフルオロアルキレン基である場合、エーテル性酸素原子は該基の一方の末端に存在していてもよく、該基の両末端に存在していてもよく、該基の炭素原子間に存在していてもよい。環化重合性の観点からは、該基の一方の末端に存在しているのが好ましい。

30

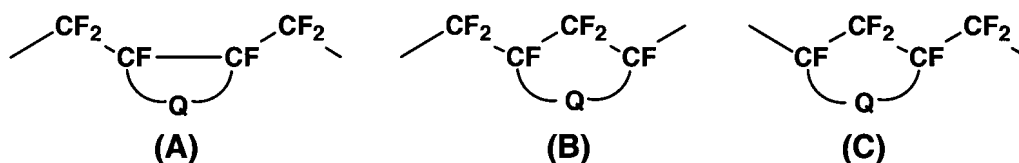
【 0 0 2 4 】

前記単量体は環化重合により、下記モノマー単位 (A)、下記モノマー単位 (B)、および下記モノマー単位 (C) からなる群から選ばれる 1 以上のモノマー単位を含む含フッ素重合体を形成する。ジエン系単量体を環化重合させて得た含フッ素重合体において主鎖の炭素原子は、2 個の重合性二重結合の 4 個の炭素原子に由来する。

【 0 0 2 5 】

40

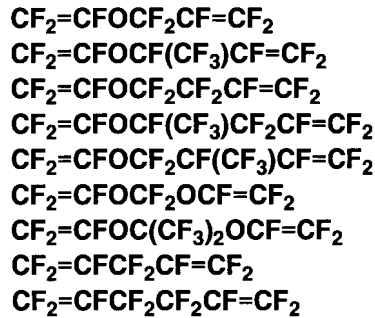
## 【化 4】



前記単量体の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

## 【化5】



10

## 【0027】

環状単量体およびジエン系単量体において、炭素原子に結合した水素原子と炭素原子に結合したフッ素原子の合計数に対する炭素原子に結合したフッ素原子の数の割合は、それぞれ、80%以上であるのが好ましく、100%であるのが特に好ましい。

## 【0028】

含フッ素重合体(1)および含フッ素重合体(2)において、全モノマー単位に対する含フッ素脂肪族環構造を有する繰り返し単位の割合は、含フッ素重合体の透明性の観点から、それぞれ、20モル%以上であるのが好ましく、40モル%以上であるのがより好ましく、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する繰り返し単位からのみなるのが特に好ましい。ただし、含フッ素脂肪族環構造を有する繰り返し単位とは、環状単量体の重合により形成されたモノマー単位、またはジエン系単量体の環化重合により形成されたモノマー単位である。

20

## 【0029】

含フッ素重合体(2)における含フッ素脂肪族環構造を有する繰り返し単位と、含フッ素重合体(1)における含フッ素脂肪族環構造を有する繰り返し単位は、同じ繰り返し単位であるのが好ましい。この場合、中間層(A)と表面層(B)とがより強固に接着され、モールドの耐久性が優れる効果がある。

## 【0030】

含フッ素重合体(1)は反応性基(y)を有する。反応性基(y)の種類は、官能基(x)の種類に応じて適宜選択される。官能基(x)が水酸基、オキシラニル基、またはアミノ基である場合の反応性基(y)は、カルボキシル基またはその誘導体であるのが好ましく、カルボキシル基であるのが特に好ましい。

30

## 【0031】

一方、含フッ素重合体(2)は、反応性基(y)を実質的に有さない。反応性基(y)を実質的に有さないとは、含フッ素重合体(2)中の反応性基(y)の含有量が検出限界以下であることをいう。また含フッ素重合体(2)は反応性基(y)以外の反応性基も実質的に有さないのが好ましい。

## 【0032】

含フッ素重合体(1)および含フッ素重合体(2)は、それぞれ、公知の方法にしたがって入手できる。たとえば、反応性基(y)がカルボキシル基である含フッ素重合体(1)は、炭化水素系ラジカル重合開始剤の存在下に、ジエン系単量体または環状単量体を重合して主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体を得て、つぎに該含フッ素重合体を酸素ガス雰囲気下に加熱処理し、さらに水中に浸漬することにより得られる。また該含フッ素重合体をフッ素ガスに接触させることにより、実質的に反応性基(y)を含まない含フッ素重合体(2)を入手できる。

40

## 【0033】

本発明における表面層(B)は、その表面に微細パターンを有する。微細パターンは凹凸構造からなる微細パターンであるのが好ましい。

## 【0034】

凹凸構造における凸構造をなす部分は、表面層(B)の表面に線状や点状に存在し、そ

50

の線や点の形状は特に限定されない。線状の凸構造部は直線に限られず、曲線や折れ曲がり形状であってもよい。またその線が多数平行に存在して縞状をなしていてもよい。線状の凸構造部の断面形状（線の伸びる方向に対して直角方向の断面の形状。）は特に限定されず、長方形、台形、三角形、半円形等が挙げられる。点状の凸構造部の形状もまた特に限定されない。たとえば、底面形状が長方形、正方形、菱形、六角形、三角形、円形等である柱状や錐状の形状、半球形、多面体形等が挙げられる。

【0035】

線状の凸構造部の幅（底部の幅をいう）の平均は、1 nm ~ 500 μmであるのが好ましく、10 nm ~ 300 μmであるのが特に好ましい。点状の凸構造部の底面の長さの平均は、1 nm ~ 500 μmであるのが好ましく、10 nm ~ 300 μmであるのが特に好ましい。ただし、この点状の凸構造部の底面の長さとは、点が線に近い形状に伸びている場合は、その伸びた方向とは直角方向の長さをいい、そうでない場合は底面形状の最大長さをいう。

10

【0036】

線状および点状の凸構造部の高さの平均は、1 nm ~ 500 μmであるのが好ましく、10 nm ~ 300 μmであるのが特に好ましく、10 nm ~ 10 μmであるのが最も好ましい。また表面層（B）の厚さは、最も高い凸構造部の高さ以上であるのが好ましい。

【0037】

凹凸構造が密集している部分において、隣接する凸構造部間の距離（底部間の距離をいう。）の平均は1 nm ~ 500 μmであるのが好ましく、10 nm ~ 300 μmであるのが特に好ましい。このように、凸構造におけるこれらの最小寸法は、500 μm以下であるのが好ましい。下限は1 nmであるのが好ましい。この最小寸法とは上記凸構造部の幅、長さおよび高さのうち最小のものをいう。

20

【0038】

本発明のモールドは、光硬化性樹脂を成形するための微細パターンを表面に有する含フッ素重合体層と透明基体とを有するモールドであり、中間層（A）が形成される表面に官能基（x）を有する透明基体の該表面に形成した含フッ素重合体（1）からなる中間層（A）と、該中間層（A）の表面に形成した、含フッ素重合体（2）からなる、微細パターンを有する表面層（B）とを有するモールドであるのが好ましい。

【0039】

本発明のモールドにおいて、透明基体は、その表面に中間層（A）が形成される前には、官能基（x）を有する。該透明基体の表面に中間層（A）が形成されることによって、官能基（x）の一部または全部が、含フッ素重合体（1）の反応性基（y）の一部または全部と化学結合を形成する。透明基体の官能基（x）の一部が化学結合を形成した場合には、本発明のモールドにおける透明基体はなお官能基（x）を有している。一方、透明基体の官能基（x）の全部が化学結合を形成した場合には、本発明のモールドにおける透明基体は官能基（x）を有していない。

30

【0040】

いずれにしても中間層（A）を形成した後の透明基体表面には官能性基（x）と反応性基（y）から形成された化学結合が存在する。化学結合としては、官能性基（x）がカルボキシル基であり反応性基（y）が水酸基またはオキシラニル基である場合のエステル結合、官能性基（x）がカルボキシル基であり反応性基（y）がアミノ基である場合のアミド結合等が挙げられる。したがって本発明のモールドにおいては、透明基体と中間層（A）が化学結合を介して強固に接着されている。

40

【0041】

また本発明のモールドにおいては、中間層（A）を構成する含フッ素重合体（1）と表面層（B）を構成する含フッ素重合体（2）が、共通構造（すなわち、主鎖に含フッ素脂肪族環構造。）の含フッ素重合体からなるため、中間層（A）と表面層（B）が強固に接着されている。そのため本発明は、透明基体の種類または形状を適宜選択でき、かつ任意の強度と形状を有する離型性の高いモールドを提供できる。

50

## 【 0 0 4 2 】

本発明のモールドの具体的な1態様としては、表面に微細パターンを有する光硬化性樹脂成形用モールドであって、波長200～500nmの光の光線透過率が90%以上の透明基体と、該基体上に形成された主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有しフッ素ガスで処理した含フッ素重合体を含む、モールドが挙げられる。

## 【 0 0 4 3 】

本発明のモールドの製造方法としては、下記工程M1、下記工程M2、下記工程M3、および下記工程M4を順に行う方法が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

## 〔工程M1〕

表面に官能基(x)を有する透明基体の該表面側に、含フッ素溶媒に含フッ素重合体(1)を溶解させた溶液を塗布し、つぎに含フッ素溶媒を乾燥により除去して、含フッ素重合体(1)からなる中間層(A)を、表面に官能基(x)を有する透明基体の該表面側に形成させる工程。

10

## 【 0 0 4 5 】

## 〔工程M2〕

中間層(A)の表面側に、含フッ素溶媒に含フッ素重合体(2)を溶解させた溶液を塗布し、つぎに乾燥により含フッ素溶媒を除去して、中間層(A)の表面に含フッ素重合体(2)からなる層(B<sup>P</sup>)を形成させる工程。

## 【 0 0 4 6 】

## 〔工程M3〕

層(B<sup>P</sup>)を有する含フッ素重合体(2)のガラス転移温度以上に加熱した後に、または微細パターンの反転パターンを有するモールドを該ガラス転移温度以上に加熱した後に、層(B<sup>P</sup>)側に微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドの該反転パターンを押圧する工程。

20

## 【 0 0 4 7 】

## 〔工程M4〕

層(B<sup>P</sup>)およびモールドを有する含フッ素重合体(2)のガラス転移温度以下に冷却した後にモールドを剥離して、中間層(A)の表面にモールドの転写微細パターンが形成された含フッ素重合体(2)からなる表面層(B)を形成させる工程。

30

## 【 0 0 4 8 】

工程M1における乾燥は、透明基材の官能基(x)の一部または全部と、含フッ素重合体(1)の反応性基(y)の一部または全部との間に化学結合を形成しうる温度で行われる。乾燥における温度は通常は100以上である。

## 【 0 0 4 9 】

工程M2における乾燥の温度は、含フッ素重合体(1)のガラス転移温度以上、および含フッ素重合体(2)のガラス転移温度以上で行うのが好ましい。この場合、中間層(A)と層(B<sup>P</sup>)が高強度に接着される。

## 【 0 0 5 0 】

本発明は、上記の工程を通じて製造されるモールド、基材、および光硬化性樹脂を使用し、モールドの微細パターン面と基材表面との間に光硬化性樹脂を挟持して押圧する工程(以下、工程1という。)、モールド側から照射し光硬化性樹脂を硬化させて硬化物とする工程(以下、工程2という。)、および該硬化物からモールドを剥離する工程(以下、工程3という。)を順に行う、光硬化性樹脂の硬化物からなる転写微細パターンを有する基材の製造方法を提供する。

40

## 【 0 0 5 1 】

本発明における光硬化性樹脂とは、照射により硬化して硬化物を形成する樹脂であれば特に限定されない。本発明のモールドは、広範囲の光波長領域において高い透明性を有する。そのため照射における光の波長は、特に限定されない。光の波長は、200～500nmであるのが好ましく、一般的な光硬化性樹脂を低温で硬化できる、200～40

50



0 nmであるのが特に好ましい。

【0052】

本発明における光硬化性樹脂は、重合性化合物と光重合開始剤を含む光硬化性樹脂であるのが好ましい。重合性化合物は、重合性基を有する化合物であれば特に限定されず、重合性モノマー、重合性オリゴマー、重合性ポリマーのいずれであってもよい。光重合開始剤とは、光によりラジカル反応またはイオン反応を引き起こす光重合開始剤である。また工程1、工程2、および工程3における系の温度は、含フッ素重合体(2)のガラス転移温度以下であるのが好ましい。

【0053】

工程1の具体的な態様としては、下記工程11、下記工程12、および下記工程13が挙げられる。

工程11：光硬化性樹脂を基材表面に配置し、次いで光硬化性樹脂がモールドのパターン面に接するように、該基材と前記モールドとを挾持した後に押圧する工程。

【0054】

工程12：光硬化性樹脂をモールドのパターン面に配置し、次いで基材表面が光硬化性樹脂に接するように、前記基材と該モールドとを挾持した後に押圧する工程。

【0055】

工程13：基材とモールドを組み合わせて、基材表面とモールドのパターン面との間に空隙を形成し、次いで該空隙に光硬化性樹脂を充填して、モールドのパターン面と基材の間に光硬化性樹脂を挾持した後に押圧する工程。

【0056】

本発明の製造方法で得られる処理基材は、光硬化性樹脂の硬化物からなる転写微細パターンが表面に形成される。転写微細パターンは本発明のモールドの微細パターンが反転した微細パターンである。転写微細パターンは、光硬化性樹脂の硬化物からなる、凹凸構造を有する構造体(以下、凹凸構造体ともいう。)であるのが好ましい。凹凸構造体は、凹凸形状を表面に有する連続体からなる層構造を有していてもよく、独立した突起体の集合からなる構造を有していてもよい。前者は、基材表面を覆う光硬化性樹脂の硬化物の層からなり光硬化性樹脂の硬化物の層の表面が凹凸形状をなしている構造をいう。後者は、光硬化性樹脂の硬化物からなる突起体が基材表面に独立して多数存在し、基材表面からなる凹部とともに凹凸形状をなしている構造をいう。いずれの場合においても、凸構造をなす部分(突起体)は光硬化性樹脂の硬化物からなる。さらに、凹凸構造体はそれら2つの構造を基材表面の異なる位置で併有する構造を有していてもよい。

【0057】

本発明の製造方法で得られる処理基材は、マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリー素子、ブレース素子、フォトニクス結晶等の光学素子；AR(Anti Reflection)コート部材、バイオチップ、 $\mu$ -TAS(Micro-Total Analysis Systems)用のチップ、マイクロリアクターチップ、記録メディア、ディスプレイ材料、触媒の担持体、フィルター、センサー部材等として有用である。

【実施例】

【0058】

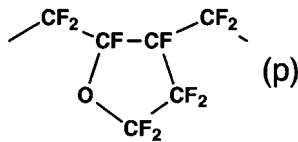
以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[実施例1]重合体(P)の製造例

オートクレーブ(耐圧ガラス製)に、 $CF_2 = CFCF_2$ 、 $CF_2CF = CF_2$ の100g、メタノールの0.5g、および $((CH_3)_2CHOCOO)_2$ の0.7gを加え、懸濁重合法を用いて重合を行って重合体(P)を得た。重合体(P)は下式(p)で表されるモノマー単位からなる重合体であり、固有粘度は30のペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中で0.34dl/gであった。重合体(P)のガラス転移温度は108であった。

【0059】

## 【化6】



## 【0060】

〔実施例2〕主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有し、かつカルボキシル基を有する重合体（以下、重合体（11）という）を含む溶液組成物（以下、組成物1という。）の製造例  
重合体（P）を、大気圧雰囲気下の熱風循環式オープン中で300℃にて1時間熱処理し、つぎに超純水中で110℃にて1週間浸漬し、さらに真空乾燥機中で100℃にて24時間乾燥して重合体（11）を得た。重合体（11）の赤外吸収スペクトルを測定した結果、カルボキシル基に由来するピークが確認された。重合体（11）を膜厚100μmのフィルムに加工し、波長200～500nmの光の光線透過率を測定した結果、93%以上であった。重合体（11）の1質量%を含むペルフルオロトリブチルアミン溶液を調製し、該溶液をメンブレンフィルター（孔径0.2μm、PTFE製）で濾過して組成物1を得た。

10

## 【0061】

〔実施例3〕主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有し、反応性基を有さない重合体（以下、重合体（21）という。）を含む溶液組成物（以下、組成物2という。）の製造例

20

重合体（P）を、オートクレーブ（ニッケル製、内容積1L）に入れ、オートクレーブ内を窒素ガスで3回置換してから4.0kPa（絶対圧）まで減圧した。オートクレーブ内に窒素ガスで14体積%に希釈したフッ素ガスを101.3kPaまで導入してから、オートクレーブの内温を6時間、230℃に保持した。オートクレーブ内容物を回収して重合体（21）を得た。重合体（21）の赤外吸収スペクトルを測定した結果、カルボキシル基に起因するピークは確認されなかった。重合体（21）を膜厚100μmのフィルムに加工し、波長200～500nmの光の光線透過率を測定した結果、95%以上であった。重合体（21）の9質量%を含むペルフルオロトリブチルアミン溶液を調製し、該溶液をメンブレンフィルター（孔径0.2μm、PTFE製）で濾過して組成物2を得た。

30

## 【0062】

〔実施例4〕モールドの製造例（試作例その1）

アミノ基を有するシランカップリング剤（信越化学社製：KBE-903）の0.5質量%と水の5質量%とを含むエタノール溶液を、波長200～500nmの光の光線透過率が90%以上の石英基板（縦25mm×横25mm×厚さ1mm）上にスピコート法を用いて塗布した。石英基板を水洗してから、70℃にて1時間加熱乾燥して、該シランカップリング剤由来のアミノ基を石英基板表面に導入する表面処理を行った。

## 【0063】

つぎに石英基板の表面処理面にスピコート法を用いて例2で得た組成物1を塗布し、180℃にて1時間、加熱乾燥して、組成物1中のペルフルオロトリブチルアミンを揮発させた。同時に、石英基板表面のアミノ基と、重合体（11）のカルボキシル基とを化学結合させ、アミノ基とアミド結合を形成した重合体（11）からなる層が表面に形成した石英基板を得た。

40

## 【0064】

つぎに、スピコート法を用い例3で得た組成物2を該層上に塗布し、180℃にて1時間、加熱乾燥して、組成物2中のペルフルオロトリブチルアミンを揮発させた。その結果、重合体（21）からなる層（層厚1.3μm）が最表面に形成した石英基板を得た。

## 【0065】

さらに、深さ100nm、幅0.7μmの凹構造が9.3μmの間隔で配置された凹凸

50

構造を有するシリコン製のモールドを120℃に加熱し、重合体(21)からなる層側に2.0MPa(絶対圧)で10分間、圧着させた。モールドと石英基板の温度を30℃以下にしてからモールドを剥離した。

【0066】

その結果、石英基板と、重合体(11)層と、重合体(21)層とからなり、重合体(21)の最表面に微細パターン(高さ100nm×幅0.7μmの凸構造が、9.3μmの間隔で配置された凹凸構造。)を有するモールドを得た。

【0067】

[実施例5] 光硬化性樹脂成型用モールドの製造例(試作例その2)

例4と同じエタノール溶液と石英基板を準備して、同様の表面処理を行った石英基板を得た。つぎにスピコート法を用いて例2で得た組成物1を石英基板の表面処理された面上に塗布して、180℃にて1時間加熱乾燥した。スピコート法を用いて例3で得た組成物2を該面上に塗布して、180℃にて1時間加熱乾燥すると、重合体(21)からなる薄膜(膜厚1.3μm)が形成された石英基板を得た。つぎに、例4と同じシリコン製のモールドを120℃に加熱してから、石英基板の薄膜側に2.0MPaの圧力(絶対圧)で10分間、圧着させた。

【0068】

さらに、モールドと石英基板の温度を30℃以下に冷却してから、モールドを石英基板から離脱させて、該モールドの凹凸構造が転写された重合体(21)からなる薄膜が形成された石英基板を得た。該薄膜表面には高さ100nm、幅0.7μmの凸構造が9.3μmの間隔で配置された凹凸構造が形成された。

【0069】

[実施例6] 微細パターンが表面に形成された処理基材の製造方法

紫外光をカットしたクリーンルーム内にて、 $CF_2 = CFCF_2C(CF_3)(OCH_2OCH_3)CH_2CH = CH_2$ の1.31gと $CF_2 = CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH = CH_2$ の0.14g、光硬化開始剤1(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製:イルガキュア 651)の0.03g、および光硬化開始剤2(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製:イルガキュア 907)の0.03gを順に混合して光硬化性樹脂を得た。

【0070】

光硬化性樹脂の2滴をシリコンウェハ上に塗布して光硬化性樹脂からなる薄膜(膜厚2.5μm)が形成されたシリコンウェハを得た。該薄膜側と例5で得たモールドの微細パターン面とを押し付けた。モールド側から紫外線(波長365nm、照度63mW/cm<sup>2</sup>)を10秒間、照射して光硬化性樹脂を硬化させた。つぎにモールドを離脱させて、光硬化性樹脂の硬化物からなる、モールドの凸構造が反転して形成した微細パターン(深さ99nm、幅0.7μmの凹構造が9.3μmの間隔で配置された凹凸構造。)を表面に有するシリコンウェハを得た。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明のモールドは、光硬化性樹脂を使用するナノインプリント用モールドとして有用である。本発明のモールドを用いて得た処理基材は、微細パターンを表面に有することから種々の用途に有用である。該処理基材は、光学素子(マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリー光学素子、ブレード光学素子、フォトリソグラフィ等)、反射防止フィルター、バイオチップ、マイクロリアクターチップ、記録メディア、ディスプレイ材料、触媒担持体等が挙げられる。

なお、2004年11月30日に出願された日本特許出願2004-346029号、及び2005年8月29日に出願された日本特許出願2005-247722号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 川口 泰秀  
日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 坂根 好彦  
日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 白川 大祐  
日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

審査官 山本 晋也

- (56)参考文献 特開2 0 0 2 - 2 8 3 3 5 4 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 1 0 8 1 3 7 ( J P , A )  
特開平0 5 - 2 4 5 8 4 8 ( J P , A )  
実公平0 1 - 0 3 3 2 9 6 ( J P , Y 2 )  
実公昭4 6 - 0 2 7 5 1 4 ( J P , Y 1 )  
特開平1 1 - 1 5 2 3 1 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29C 33/00 - 33/76  
B29C 59/00 - 59/18  
B81B 1/00 -B82B 3/00  
H01L 21/027- 21/033