



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0045888
(43) 공개일자 2009년05월08일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>B29C 59/04</i> (2006.01) <i>B29C 33/38</i> (2006.01)
 <i>B29C 43/46</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7028802</p> <p>(22) 출원일자 2008년11월25일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년11월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/061760
 국제출원일자 2007년06월11일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/015842
 국제공개일자 2008년02월07일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2006-211906 2006년08월03일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 아사히 가라스 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1-12-1</p> <p>(72) 발명자
 가와구치 야스히데
 일본 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 12방 1고
 아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
 아사카와 아키히코
 일본 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 12방 1고
 아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
 노나카 후미코
 일본 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 12방 1고
 아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

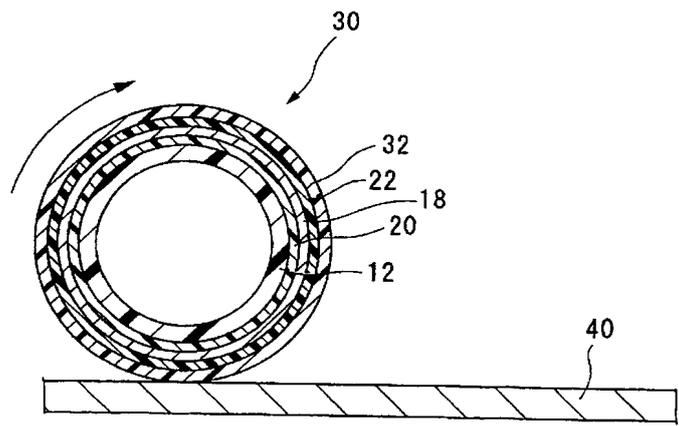
(54) 몰드의 제조 방법

(57) 요약

함불소 중합체를 함유하는 패턴층에 이음매가 없는 원통상 또는 원기둥상의 몰드를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

원통상 또는 원기둥상의 기재 (12) 와, 함불소 중합체를 함유하고, 표면에 패턴이 형성된 패턴층을 갖는 몰드를 제조하는 방법으로서, 기재 (12) 의 외주면측을 덮도록 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 을 형성하여 몰드 전구체 (30) 를 얻는 공정과, 패턴층의 패턴에 대응하는 반전 패턴을 갖는, 가열된 오리지날 몰드 (40) 표면에 몰드 전구체 (30) 의 외주면을 대고 누른 상태에서 몰드 전구체 (30) 를 회전시키고, 오리지날 몰드 (40) 의 반전 패턴을 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 에 전사하여 패턴층을 형성하는 공정을 갖는 몰드의 제조 방법.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

원통상 또는 원기둥상의 기재와, 함불소 중합체를 함유하고, 표면에 패턴이 형성된 패턴층을 갖는 몰드를 제조하는 방법으로서,

원통상 또는 원기둥상 기재의 외주면측을 덮도록 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성하여 몰드 전구체를 얻는 공정과,

상기 패턴층의 패턴에 대응하는 반전 패턴을 갖는, 가열된 오리지날 몰드의 표면에 상기 몰드 전구체의 외주면을 대고 누른 상태에서 상기 몰드 전구체를 회전시키고, 상기 오리지날 몰드의 반전 패턴을 함불소 중합체를 함유하는 막에 전사하여 패턴층을 형성하는 공정을 갖는 몰드의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성하기 전에, 상기 기재의 외주면측을 덮도록 대전 방지층을 형성하는 공정을 갖는 몰드의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 대전 방지층을 형성하기 전에, 상기 기재의 외주면측을 덮도록 제 1 프라이머층을 형성하는 공정을 갖는 몰드의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 대전 방지층을 덮도록 제 2 프라이머층을 형성하는 공정을 갖는 몰드의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 함불소 중합체가, 함불소 고리형 중합체 또는 함불소 폴리에테르계 중합체인 몰드의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 함불소 중합체가, 주쇄에 함불소 지방족 고리 구조를 갖는 몰드의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 함불소 중합체가, 탄소 원자에 결합된 수소 원자 및 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 합계 수에 대한 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 수의 비율이 100% 인 퍼플루오로 중합체인 몰드의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

함불소 중합체를 용제에 용해시킨 용액을 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성하는 몰드의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 몰드의 제조 방법에 의해 제조된 몰드.

청구항 10

지지 기관 상에 형성된 액상의 광경화성 수지로 이루어지는 막에, 제 9 항에 기재된 몰드의 패턴층을 대고 누른 상태에서 광경화성 수지에 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 원하는 미세 패턴을 형성하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 몰드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 미세 패턴을 형성하는 방법으로는, 액상의 광경화성 수지로 이루어지는 막에, 원하는 미세 패턴을 반전시킨 패턴을 갖는 몰드를 대고 누른 상태에서 광경화성 수지에 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 원하는 미세 패턴을 형성하는 방법, 이른바 나노 임프린트법이 알려져 있다 (특허 문헌 1 ~ 3 참조).

<3> 최근에는 표면에 패턴이 형성된, 합불소 중합체 등을 함유하는 필름을 실린더에 감은 원통상 몰드를 사용하여 미세 패턴을 연속적으로 형성하는 방법이 제안되어 있다 (특허 문헌 4, 5).

<4> 그러나, 상기 원통상 몰드에 있어서는, 감겨진 필름의 시단과 종단 사이에 이음매가 발생한다. 그 때문에, (i) 이음매 부분 및 그 앞뒤에 패턴을 형성할 수 없어, 이음매 부분 및 그 앞뒤가 미세 패턴의 형성에 이용되지 않기 때문에, 미세 패턴의 형성 효율이 저하되는 문제 및 (ii) 미세 패턴과 함께 이음매에서 유래하는 요철이 형성되는 문제가 발생한다.

- <5> 특허 문헌 1 : 일본 공표특허공보 2005-515617호
- <6> 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2005-288803호
- <7> 특허 문헌 3 : 국제공개 제2003/084727호 팜플렛
- <8> 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2006-037057호
- <9> 특허 문헌 5 : 미국 특허출원공개 제2006/0021533호 명세서

발명의 상세한 설명

- <10> 발명의 개시
- <11> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <12> 본 발명은, 합불소 중합체를 함유하는 패턴층에 이음매가 없는 원통상 또는 원기둥상의 몰드를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.
- <13> 과제를 해결하기 위한 수단
- <14> 본 발명은, 이하의 요지를 갖는다.
- <15> (1) 원통상 또는 원기둥상의 기재와, 합불소 중합체를 함유하고, 표면에 패턴이 형성된 패턴층을 갖는 몰드를 제조하는 방법으로서,
- <16> 원통상 또는 원기둥상 기재의 외주면측을 덮도록 합불소 중합체를 함유하는 막을 형성하여 몰드 전구체를 얻는 공정과,
- <17> 상기 패턴층의 패턴에 대응하는 반전 패턴을 갖는, 가열된 오리지날 몰드의 표면에 상기 몰드 전구체의 외주면을 대고 누른 상태에서 상기 몰드 전구체를 회전시키고, 상기 오리지날 몰드의 반전 패턴을 합불소 중합체를 함유하는 막에 전사하여 패턴층을 형성하는 공정을 갖는 몰드의 제조 방법.
- <18> (2) 상기 합불소 중합체를 함유하는 막을 형성하기 전에, 상기 기재의 외주면측을 덮도록 대전 방지층을 형성하는 공정을 갖는 상기 (1) 에 기재된 몰드의 제조 방법.
- <19> (3) 상기 대전 방지층을 형성하기 전에, 상기 기재의 외주면측을 덮도록 제 1 프라이머층을 형성하는 공정을 갖는 상기 (2) 에 기재된 몰드의 제조 방법.

- <20> (4) 상기 대전 방지층을 덮도록 제 2 프라이머층을 형성하는 공정을 갖는 상기 (2) 또는 (3) 에 기재된 몰드의 제조 방법.
- <21> (5) 상기 함불소 중합체가, 함불소 고리형 중합체 또는 함불소 폴리에테르계 중합체인 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 몰드의 제조 방법.
- <22> (6) 상기 함불소 중합체가, 주쇄에 함불소 지방족 고리 구조를 갖는 상기 (5) 에 기재된 몰드의 제조 방법.
- <23> (7) 상기 함불소 중합체가, 탄소 원자에 결합된 수소 원자 및 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 합계 수에 대한 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 수의 비율이 100% 인 퍼플루오로 중합체인 상기 (1) ~ (6) 중 어느 하나에 기재된 몰드의 제조 방법.
- <24> (8) 함불소 중합체를 용제에 용해시킨 용액을 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성하는 상기 (1) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 몰드의 제조 방법.
- <25> (9) 상기 (1) ~ (8) 중 어느 하나에 기재된 몰드의 제조 방법에 의해 제조된 몰드.
- <26> (10) 지지 기판 상에 형성된 액상의 광경화성 수지로 이루어지는 막에, 청구항 9 에 기재된 몰드의 패턴층을 대고 누른 상태에서 광경화성 수지에 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 원하는 미세 패턴을 형성하는 방법.
- <27> 발명의 효과
- <28> 본 발명의 몰드의 제조 방법에 의하면, 함불소 중합체를 함유하는 패턴층에 이음매가 없는 원통상 또는 원기둥상의 몰드를 제조할 수 있다.

실시예

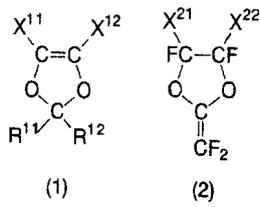
- <44> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <45> 본 명세서에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 화합물을 화합물 (1) 이라고 기재한다. 다른 식으로 나타내는 화합물도 동일하게 기재한다.
- <46> 본 명세서에 있어서는, (메트)아크릴로일기는 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 의미하고, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미하며, (메트)아크릴산은 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 의미한다.
- <47> <몰드>
- <48> 도 1 은 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 몰드의 일례를 나타내는 단면도이고, 도 2 는 층 구조를 나타내는 확대도이다. 몰드 (10) 는, 원통상의 기재 (12) 와, 함불소 중합체를 함유하고, 표면에 패턴 (14) 이 형성된 패턴층 (16) 을 갖는다.
- <49> 몰드 (10) 는, 도 1 및 도 2 에 나타내는 바와 같이, 기재 (12) 와 패턴층 (16) 사이에 형성된 대전 방지층 (18) 을 갖고 있어도 되고 ; 기재 (12) 와 대전 방지층 (18) 사이에 형성된 제 1 프라이머층 (20) 을 갖고 있어도 되고 ; 대전 방지층 (18) 과 패턴층 (16) 사이에 형성된 제 2 프라이머층 (22) 을 갖고 있어도 된다.
- <50> (기재)
- <51> 기재의 형상은 원통상 또는 원기둥상이다.
- <52> 기재의 재료로는, 이하의 재료를 들 수 있다.
- <53> 유리 : 석영 유리, 붕규산 유리 등.
- <54> 탄소 화합물 : 탄화규소, 흑색 유리상 탄소 화합물, 흑연.
- <55> 금속 : 니켈, 구리 등.
- <56> 셀룰로오스 소재 : 종이 등.
- <57> 수지 : 폴리에스테르 (폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리비닐알코올, 아크릴 수지, 폴리아미드, 폴리이미드, 셀로판, 폴리카보네이트, 연질 염화비닐 수지, 경질 염화비닐 수지, 불소 수지,

실리콘 수지 등.

- <58> 고무 : 불소 고무 등.
- <59> 기재의 재료로는, 파장 365nm 부근의 자외선 투과율이 두께 100 μ m 일 때에 65% 이상인 재료가 바람직하고, 유리, 불소 수지, PET, 실리콘 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 자외선에 대하여 불투명한 기재를 사용한 경우, 후술하는 피가공층의 지지 기판이 자외선에 대하여 투명한 재료에 한정된다.
- <60> 기재의 재료로는, 다른 층과의 밀착성이 양호한 점에서, 유리, PET, 아크릴 수지, 폴리이미드가 특히 바람직하다.
- <61> 기재의 두께는 20 ~ 5000 μ m 가 바람직하고, 100 ~ 1000 μ m 가 보다 바람직하다.
- <62> 기재로서 미리 플라즈마 처리, 코로나 방전, 자외선 조사, 진공 자외선 조사, 전자선 조사, 자외선 오존 처리, 이온 조사 등의 표면 처리가 실시된 기재를 사용해도 된다. 그 기재를 사용함으로써, 제 1 프라이머층을 생략할 수 있다.
- <63> (패턴층)
- <64> 패턴으로는, 요철 구조로 이루어지는 미세 패턴이 바람직하다.
- <65> 요철 구조에 있어서의 볼록부는, 패턴층의 표면에 연장되는 장척 (長尺) 의 볼록조 (條), 또는 패턴층의 표면에 점재하는 돌기이다.
- <66> 요철 구조에 있어서의 오목부는, 패턴층의 표면에 연장되는 장척의 홈, 또는 패턴층의 표면에 점재하는 구멍이다.
- <67> 볼록조 또는 홈의 형상으로는, 직선, 곡선, 절곡 형상 등을 들 수 있다. 볼록조 또는 홈은, 복수가 평행하게 존재하여 줄무늬상을 이루고 있어도 된다.
- <68> 볼록조 또는 홈의 길이 방향에 직교하는 방향의 단면 형상으로는, 직사각형, 사다리꼴, 삼각형, 반원형 등을 들 수 있다.
- <69> 돌기 또는 구멍의 형상으로는, 삼각기둥, 사각기둥, 육각기둥, 원기둥, 삼각뿔, 사각뿔, 육각뿔, 원뿔 반구, 다면체 등을 들 수 있다.
- <70> 볼록조 또는 홈의 폭은, 평균적으로 1nm ~ 500 μ m 가 바람직하고, 10nm ~ 300 μ m 가 보다 바람직하고, 50nm ~ 400nm 가 특히 바람직하다. 볼록조의 폭이란, 길이 방향에 직교하는 방향의 단면에 있어서의 밑변의 길이를 의미한다. 홈의 폭이란, 길이 방향에 직교하는 방향의 단면에 있어서의 윗변의 길이를 의미한다.
- <71> 돌기 또는 구멍의 폭은, 평균적으로 1nm ~ 500 μ m 가 바람직하고, 10nm ~ 300 μ m 가 보다 바람직하고, 50nm ~ 400nm 가 특히 바람직하다. 돌기의 폭이란, 밑면이 가늘고 긴 경우, 길이 방향에 직교하는 방향의 단면에 있어서의 밑변의 길이를 의미하고, 그렇지 않은 경우, 돌기의 밑면에 있어서의 최대 길이를 의미한다. 구멍의 폭이란, 개구부가 가늘고 긴 경우, 길이 방향에 직교하는 방향의 단면에 있어서의 윗변의 길이를 의미하고, 그렇지 않은 경우, 구멍의 개구부에 있어서의 최대 길이를 의미한다.
- <72> 볼록부의 높이는, 평균적으로 1nm ~ 500 μ m 가 바람직하고, 10nm ~ 300 μ m 가 보다 바람직하고, 10nm ~ 10 μ m 가 특히 바람직하고, 50nm ~ 400nm 가 가장 바람직하다.
- <73> 오목부의 깊이는, 평균적으로 1nm ~ 500 μ m 가 바람직하고, 10nm ~ 300 μ m 가 보다 바람직하고, 10nm ~ 10 μ m 가 특히 바람직하고, 50nm ~ 400nm 가 가장 바람직하다.
- <74> 요철 구조가 밀집되어 있는 영역에 있어서, 인접하는 볼록부 (또는 오목부) 사이의 거리는, 평균적으로 1nm ~ 500 μ m 가 바람직하고, 10nm ~ 300 μ m 가 특히 바람직하다. 인접하는 볼록부 사이의 거리란, 볼록부 단면의 밑변 종단에서 인접하는 볼록부 단면의 밑변 시단까지의 거리를 의미한다. 인접하는 오목부 사이의 거리란, 오목부 단면의 윗변 종단에서 인접하는 오목부 단면의 윗변 시단까지의 거리를 의미한다.
- <75> 볼록부의 최소 치수는, 1nm ~ 500 μ m 이하가 바람직하고, 50nm ~ 500nm 가 특히 바람직하다. 최소 치수란, 볼록부의 폭, 길이 및 높이 중 최소의 치수를 의미한다.
- <76> 오목부의 최소 치수는, 1nm ~ 500 μ m 이하가 바람직하고, 50nm ~ 500nm 가 특히 바람직하다. 최소 치수란, 오목부의 폭, 길이 및 깊이 중 최소의 치수를 의미한다.

- <77> 패턴층의 두께는, 가장 높은 볼록부의 높이 이상이 바람직하다.
- <78> 패턴층은, 함불소 중합체를 함유하는 층이다.
- <79> 함불소 중합체로는, 이형성이 우수한 점에서, 함불소 수지 100 질량% 중에 불소를 35 질량% 이상 함유하고, 또한 함불소 중합체로 이루어지는 막의 물 접촉각이 80° 이상인 중합체가 바람직하다.
- <80> 물의 접촉각은, 함불소 중합체로 이루어지는 도막에 대해 접촉각계를 사용하여 측정한다.
- <81> 함불소 중합체로는, 이하의 중합체를 들 수 있다.
- <82> 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로 (알킬비닐에테르) 계 공중합체,
- <83> 테트라플루오로에틸렌/에틸렌계 공중합체,
- <84> 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌계 공중합체,
- <85> 불화비닐리덴/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌계 공중합체, 함불소 고리형 중합체,
- <86> 함불소 알킬렌계 중합체,
- <87> 함불소 폴리에테르계 중합체 등.
- <88> 함불소 중합체로는, 함불소 고리형 중합체 또는 함불소 폴리에테르계 중합체가 바람직하고, 파장 200 ~ 500nm의 광에 대한 투과율 및 내구성이 우수한 점에서, 함불소 고리형 중합체가 보다 바람직하다.
- <89> 함불소 고리형 중합체는, 주쇄에 함불소 지방족 고리 구조를 갖는 함불소 중합체로, 함불소 지방족 고리의 고리를 구성하는 탄소 원자 1 개 이상이 그 함불소 중합체의 주쇄를 구성하는 탄소 원자인 중합체이다. 주쇄의 탄소 원자는, 그 함불소 중합체를 구성하는 고리형 단량체의 중합성 이중 결합의 2 개의 탄소 원자에서 유래하거나, 또는 2 개의 중합성 이중 결합을 갖는 디엔계 단량체를 고리화 중합시켜 얻은 함불소 중합체인 경우에는 2 개의 중합성 이중 결합의 4 개의 탄소 원자에서 유래한다. 함불소 지방족 고리의 고리를 구성하는 원자로서, 탄소 원자 이외에 산소 원자, 질소 원자 등을 포함해도 된다. 함불소 지방족 고리로는, 1 ~ 2 개의 산소 원자를 갖는 함불소 지방족 고리가 바람직하다. 함불소 지방족 고리를 구성하는 원자의 수는, 4 ~ 7 개가 바람직하다.
- <90> 중합성 이중 결합으로는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기가 바람직하다.
- <91> 함불소 고리형 중합체로는, 고리형 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체, 디엔계 단량체를 고리화 중합시켜 얻은 단독 중합체 또는 공중합체 등을 들 수 있다.
- <92> 고리형 단량체는, 함불소 지방족 고리를 구성하는 탄소 원자 사이에 중합성 이중 결합을 갖는 단량체, 또는 함불소 지방족 고리를 구성하는 탄소 원자와 함불소 지방족 고리 외의 탄소 원자 사이에 중합성 이중 결합을 갖는 단량체이다.
- <93> 디엔계 단량체는, 2 개의 중합성 이중 결합을 갖는 단량체이다.
- <94> 고리형 단량체 및 디엔계 단량체는 불소 원자를 갖는 단량체로, 탄소 원자에 결합된 수소 원자 및 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 합계 수에 대한 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 수의 비율이 80% 이상인 단량체가 바람직하고, 그 비율이 100% 인 퍼플루오로 단량체가 보다 바람직하다.
- <95> 고리형 단량체 및 디엔계 단량체는, 퍼플루오로 단량체의 불소 원자 1 ~ 4 개가 염소에 의해 치환된 퍼할로폴리플루오로 단량체이어도 된다.
- <96> 고리형 단량체 또는 디엔계 단량체와 공중합시키는 단량체도 퍼플루오로 단량체 또는 퍼할로폴리플루오로 단량체가 바람직하다.
- <97> 고리형 단량체로는, 화합물 (1) 또는 화합물 (2) 가 바람직하다.

화학식 1



<98>

<99>

단, X^{11} , X^{12} , R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수가 1 ~ 4 인 퍼플루오로알킬기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 퍼플루오로알콕시기를 나타낸다. X^{11} 로는, 불소 원자가 바람직하다. X^{12} 로는 불소 원자, 트리플루오로메틸기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.

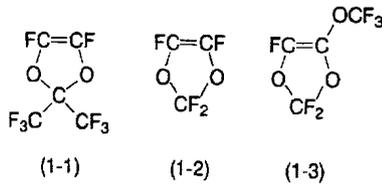
<100>

X^{21} 및 X^{22} 는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 7 의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. X^{21} 및 X^{22} 로는, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 바람직하다.

<101>

화합물 (1) 의 구체예로는, 화합물 (1-1) ~ (1-3) 을 들 수 있다.

화학식 2

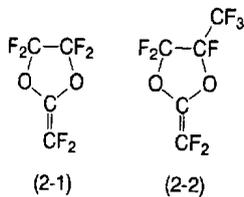


<102>

<103>

화합물 (2) 의 구체예로는, 화합물 (2-1) ~ (2-2) 를 들 수 있다.

화학식 3



<104>

<105>

고리형 단량체와 공중합시키는 단량체로는, $CF_2=CF_2$, $CF_2=CFCF_3$, $CF_2=CFOCF_3$ 등을 들 수 있다.

<106>

디엔계 단량체로는, 화합물 (3) 이 바람직하다.

<107>

$CF_2=CF-Q-CF=CF_2 \cdots (3)$.

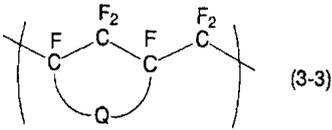
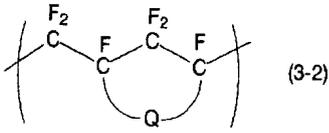
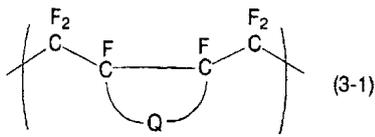
<108>

단, Q 는 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 3 의 퍼플루오로알킬렌기를 나타낸다. 에테르성 산소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌기인 경우, 그 퍼플루오로알킬렌기에 있어서의 에테르성 산소 원자는, 그 기의 일방의 말단에 존재하고 있어도 되고, 그 기의 양 말단에 존재하고 있어도 되고, 그 기의 탄소 원자 사이에 존재하고 있어도 된다. 고리화 중합성의 관점에서, 그 기의 일방의 말단에 존재하고 있는 것이 바람직하다.

<109>

화합물 (3) 의 고리화 중합에 의해, 하기 식 (3-1) ~ (3-3) 의 반복 단위를 갖는 중합체가 얻어진다.

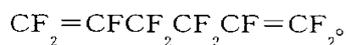
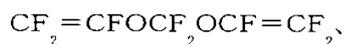
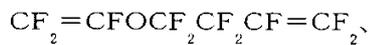
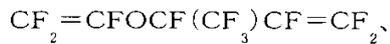
화학식 4



<110>

<111>

디엔계 단량체로는, 하기의 화합물을 들 수 있다.



<112>

<113>

디엔계 단량체와 공중합시키는 단량체로는, $CF_2=CF_2$, $CF_2=CFC1$, $CF_2=CFOCF_3$ 등을 들 수 있다.

<114>

함불소 고리형 중합체는, 전체 반복 단위 (100 몰%) 중, 함불소 지방족 고리 구조를 갖는 반복 단위를 20 몰% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 40 몰% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 함불소 지방족 고리형 구조를 갖는 반복 단위만으로 이루어지는 것이 특히 바람직하다. 함불소 지방족 고리 구조를 갖는 반복 단위는, 고리형 단량체의 중합에 의해 형성된 반복 단위 및 디엔계 단량체의 고리화 중합에 의해 형성된 반복 단위이다.

<115>

함불소 알킬렌계 중합체는, 폴리플루오로알킬렌 사슬 및 중합성기를 갖는 화합물을 중합시켜 얻은 함불소 중합체이다.

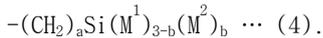
<116>

폴리플루오로알킬렌 사슬로는, 탄소수 2 ~ 24 의 폴리플루오로알킬렌기가 바람직하다. 그 폴리플루오로알킬렌기는 시클로알킬렌기를 포함하고 있어도 되고, 관능기를 갖고 있어도 된다.

<117>

중합성기로는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 디옥세탄기, 시아노기, 이소시아네이트기 또는 하기 식 (4) 로 나타내는 가수분해성 실릴기가 바람직하다.

<118>



<119>

단, M^1 은 가수분해 반응에 의해 수산기로 변환되는 기이다. 그 기로는, 할로젠 원자, 알콕시기, 아실록시기 등을 들 수 있다. 할로젠 원자로는, 염소 원자가 바람직하다. 알콕시기로는, 메톡시기 또는 에톡시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다. M^1 로는, 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.

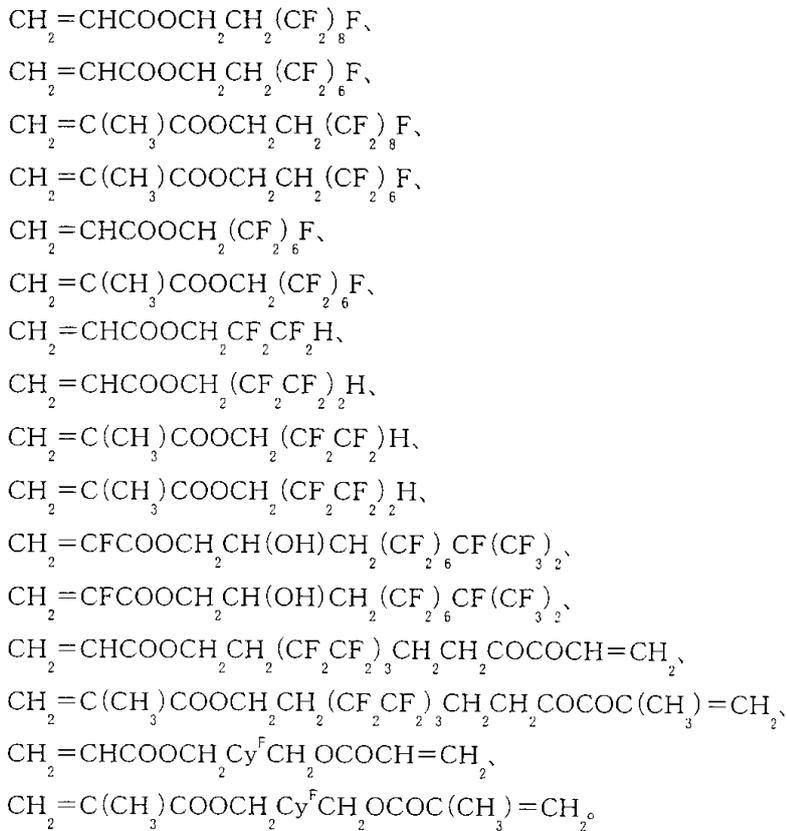
<120>

M^2 는 1 가 탄화수소기이다. M^2 로는, 알킬기, 1 이상의 아릴기로 치환된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 아릴기 등을 들 수 있고, 알킬기 또는 알케닐기가 바람직하다.

<121> a 는 1 ~ 3 의 정수이며, 3 이 바람직하다.

<122> b 는 0 또는 1 ~ 3 의 정수이며, 0 이 바람직하다.

<123> 폴리플루오로알킬렌 사슬 및 중합성기를 갖는 화합물로는, 하기의 화합물을 들 수 있다.



<124>

<125> 단, Cy^F 는 퍼플루오로(1,4-시클로헥실렌기) 를 나타낸다.

<126> 함불소 폴리에테르계 중합체는, 퍼플루오로(폴리옥시알킬렌) 사슬 및 중합성기를 갖는 화합물 (이하, 화합물 (f) 라고 한다) 을 중합시켜 얻은 함불소 중합체이다.

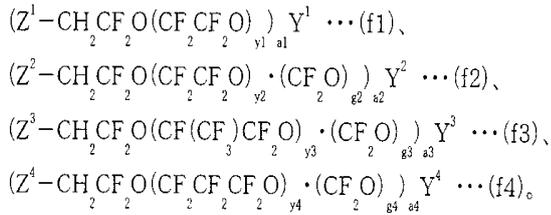
<127> 퍼플루오로(폴리옥시알킬렌) 사슬은, (CF₂CF₂O) 단위, (CF₂CF(CF₃)O) 단위, (CF₂CF₂CF₂O) 단위 및 (CF₂O) 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 퍼플루오로(옥시알킬렌) 단위로 이루어지는 것이 바람직하고, (CF₂CF₂O) 단위, (CF₂CF(CF₃)O) 단위 또는 (CF₂CF₂CF₂O) 단위로 이루어지는 것이 보다 바람직하고, 함불소 중합체의 물성 (내열성, 내산성 등) 이 우수한 점에서, (CF₂CF₂O) 단위로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

<128> 화합물 (f) 에 함유되는 퍼플루오로(옥시알킬렌) 단위의 수는, 함불소 중합체의 이형성 및 경도가 높은 점에서, 2 ~ 200 의 정수가 바람직하고, 5 ~ 50 의 정수가 보다 바람직하다.

<129> 중합성기로는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 디옥세탄기, 시아노기, 이소시아네이트기 또는 상기 식 (4) 로 나타내는 가수분해성 실릴기가 바람직하고, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.

<130> 화합물 (f) 에 함유되는 중합성기의 수는, 중합성이 우수한 점에서 1 ~ 4 의 정수가 바람직하고, 함불소 중합체의 경도 등이 우수한 점에서 2 ~ 4 의 정수가 보다 바람직하고, 3 또는 4 가 특히 바람직하다. 화합물 (f) 의 2 종 이상을 병용하는 경우, 중합성기의 평균 수는 1 ~ 3 이 바람직하다.

<131> 화합물 (f) 로는, 화합물 (f1) ~ (f4) 가 바람직하고, 화합물 (f1) 이 보다 바람직하다.



<132> 단, 「·」의 표기는, 2 개의 단위의 배열 방법이 한정되지 않음을 의미한다.

<134> y1, y2, y3 및 y4 는, 각각 독립적으로 1 ~ 100 의 정수를 나타내고, 5 ~ 50 의 정수가 바람직하다.

<135> g2, g3 및 g4 는, 각각 독립적으로 1 ~ 100 의 정수를 나타낸다.

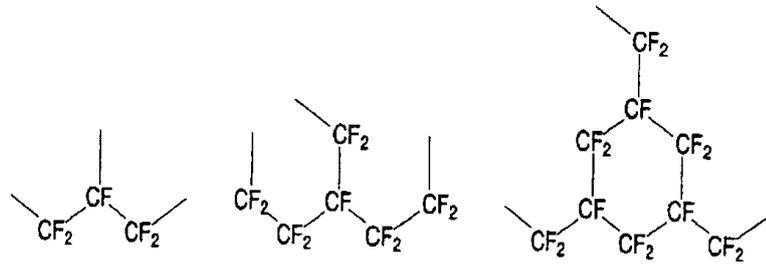
<136> a1, a2, a3 및 a4 는, 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수를 나타내며, 2 ~ 4 의 정수가 바람직하고, 3 또는 4 가 특히 바람직하다.

<137> Y¹ 은 a1 가 연결기를 나타내고, Y² 는 a2 가 연결기를 나타내고, Y³ 은 a3 가 연결기를 나타내고, Y⁴ 는 a4 가 연결기를 나타낸다. a1, a2, a3 및 a4 는, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

<138> 2 가 연결기의 Y¹ ~ Y⁴ 로는, -CF₂CF₂- 등을 들 수 있다.

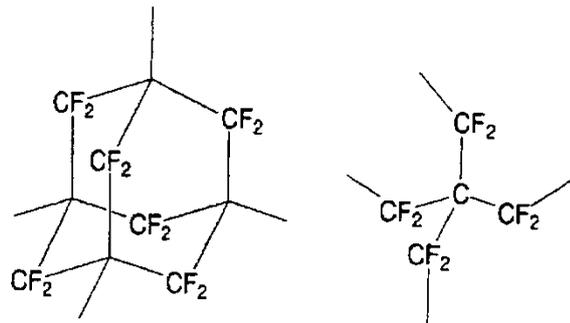
<139> 3 가 연결기의 Y¹ ~ Y⁴ 로는, 하기의 연결기 등을 들 수 있다.

화학식 5



<140> 4 가 연결기의 Y¹ ~ Y⁴ 로는, 하기의 연결기 등을 들 수 있다.

화학식 6

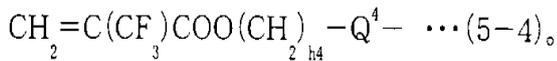
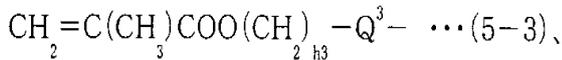
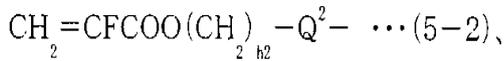
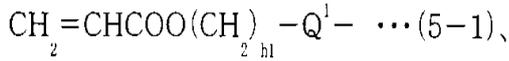


<143> Z¹, Z², Z³ 및 Z⁴ 는, 각각 독립적으로 하기 식 (5) 로 나타내는 기를 나타내고, W 가 바람직하다.



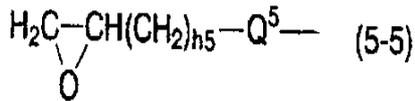
<145> 단, c 및 d 는, 각각 독립적으로 0 또는 1 ~ 100 의 정수를 나타내고, 0 이 바람직하다.

<146> W 는, 하기 식 (5-1) ~ (5-5) 로 나타내는 기를 나타낸다.



<147>

화학식 7



<148>

<149> 단, h1, h2, h3, h4 및 h5 는, 각각 독립적으로 0 또는 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

<150> Q¹, Q², Q³ 및 Q⁴ 는, 각각 독립적으로 단결합, -COO- 또는 -NHCOO- 를 나타낸다. h1 이 0 인 경우, Q¹ 은 단결합이고, h2 가 0 인 경우, Q² 는 단결합이고, h3 이 0 인 경우의 Q³ 은 단결합이며, h4 가 0 인 경우의 Q⁴ 는 단결합이다. Q⁵ 는, 에테르성 산소 원자 또는 -COO- 를 나타낸다.

<151> 또한, 함불소 중합체로는, 이형성이 우수한 점에서, 탄소 원자에 결합된 수소 원자 및 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 합계 수에 대한 탄소 원자에 결합된 불소 원자의 수의 비율이 100% 인 퍼플루오로 중합체 (F) 가 바람직하고, 도포성이 우수한 점에서, 무정형 또는 비결정성의 퍼플루오로 중합체 (F) 가 바람직하다. 퍼플루오로 중합체 (F) 는, 예를 들어, 중합 개시제의 존재하에 전술한 퍼플루오로 단량체를 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

<152> 제 2 프라이머층을 형성하지 않은 경우, 함불소 중합체로는, 다른 층과의 밀착성의 관점에서, 반응성 관능기를 갖는 퍼플루오로 중합체 (F1), 또는 그 퍼플루오로 중합체 (F1) 와 후술하는 퍼플루오로 중합체 (F2) 의 혼합물이 특히 바람직하다.

<153> 그 퍼플루오로 중합체 (F1) 또는 혼합물의 물 접촉각은, 80° 이상 105° 미만이 바람직하다.

<154> 반응성 관능기로는, 카르복시기, 술폰산기, 에스테르 결합을 갖는 기, 수산기, 아미노기, 시아노기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있고, 카르복시기가 바람직하다. 예를 들어, 카르복시기를 갖는 퍼플루오로 중합체 (F1) 의 경우, 중합 개시제 등에서 유래하는 관능기를 말단기로서 갖는 퍼플루오로 중합체 (F) 를 산소 분위기하에서 가열하고, 이어서 수중에 침지시켜 상기 관능기를 카르복시기로 변환시킴으로써 제조할 수 있다.

<155> 제 2 프라이머층을 형성하는 경우, 함불소 중합체로는, 이형성이 우수한 점에서, 퍼플루오로 중합체 (F1) 를 불소 가스로 처리하여 얻어지는, 반응성 관능기를 불소화시킨 퍼플루오로 중합체 (F2) 가 특히 바람직하다.

<156> 그 퍼플루오로 중합체 (F2) 의 물 접촉각은, 105° 이상이 바람직하다.

<157> (대전 방지층)

<158> 대전 방지층은, 도전성 화합물을 함유하는 층이다. 대전 방지층이 기재 또는 패턴층과의 밀착성이 우수한 경우에는, 프라이머층을 겸해도 된다.

<159> 도전성 화합물 자체의 표면 저항은 10⁸Ω/□ 이하가 바람직하고, 10⁶Ω/□ 이하가 보다 바람직하다.

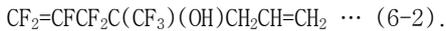
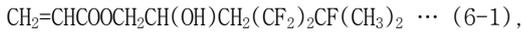
<160> 대전 방지층의 표면 저항은 10¹¹Ω/□ 이하가 바람직하고, 10^{9.5}Ω/□ 이하가 보다 바람직하다.

<161> 대전 방지층 상에 형성된 패턴층의 표면 저항은 10¹⁶Ω/□ 이하가 바람직하고, 10¹³Ω/□ 이하가 보다 바람직하다.

<162> 도전성 화합물로는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

- <163> 금속 산화물 : 니오브를 도프한 산화주석, 인을 도프한 산화주석, 안티몬을 도프한 산화주석 (ATO), 산화인듐, 주석을 도프한 산화인듐 (ITO), 산화아연, 알루미늄을 도프한 산화아연, 인듐을 도프한 산화아연, 안티몬산화아연, 5산화안티몬 등.
- <164> 도전성 폴리머 : 지방족 공액계의 폴리아세틸렌, 방향족 공액계의 폴리(파라페닐렌), 복소환식 공액계의 폴리피롤, 폴리티오펜, 함해테로 원자 공액계의 폴리아닐린, 혼합형 공액계의 폴리(페닐렌비닐렌) 등.
- <165> 도전성 탄소 재료 : 카본 분말 (카본 나노 튜브, 카본 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙 등), 탄소 섬유 (폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유 등), 팽창화 흑연 분쇄품의 카본 플레이크 등.
- <166> 금속 재료 : 금속 (알루미늄, 구리, 금, 은, 니켈, 크롬, 철, 몰리브덴, 티탄, 텅스텐, 탄탈 등) 또는 그 금속을 함유하는 합금의 분말, 금속 플레이크, 금속 섬유 (철, 구리, 스테인리스, 은 도금 구리, 황동 등) 등.
- <167> 도전성 화합물로는, 다른 층과의 밀착성의 관점에서 금속 산화물 또는 도전성 폴리머가 바람직하고, 파장 365nm 부근의 자외선 투과율의 관점에서, 폴리티오펜 또는 ITO 가 보다 바람직하다.
- <168> 금속 산화물에 도프된 이종 원자의 함유율은, 금속 산화물 (100 몰%) 중 0.01 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 0.1 ~ 10 몰% 가 보다 바람직하다.
- <169> 도전성 화합물의 함유율은, 대전 방지층 (100 질량%) 중, 30 ~ 100 질량% 가 바람직하고, 대전 방지성의 관점에서 50 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하다.
- <170> 대전 방지층의 두께는, 용도에 따라 적절히 결정하면 된다. 예를 들어, 투명성이 높은 대전 방지층을 형성하는 경우, 두께는 20 ~ 1000nm 가 바람직하고, 30 ~ 300nm 가 보다 바람직하고, 40 ~ 200nm 가 특히 바람직하다.
- <171> (제 1 프라이머층)
- <172> 제 1 프라이머층의 재료로는, 접착제, 실란 커플링제, 규소 원자를 함유하는 수지 재료 등을 들 수 있다.
- <173> 접착제로는, 가시광 경화성 수지, 에폭시계 접착제, 아크릴계 접착제 또는 우레탄계 접착제가 바람직하고, 저경화 수축성 및 고투명성의 관점에서, 시아노아크릴산에스테르 또는 에폭시 수지를 함유하는 접착제가 바람직하다.
- <174> 실란 커플링제로는, 이하의 실란 커플링제를 들 수 있다.
- <175> 아미노기를 갖는 실란 커플링제 : 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디에톡시실란 등.
- <176> 옥시라닐기를 갖는 실란 커플링제 : 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등.
- <177> 트리클로로실란의 실란 커플링제 : 비닐트리클로로실란 등.
- <178> 기타 관능기 (비닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 에폭시기, 스티릴기, 플루오로알킬기, 메르캡토기, 이소시아네이트기, 우레이드기 등) 을 갖는 실란 커플링제 등.
- <179> 실란 커플링제로는, 아미노기를 갖는 실란 커플링제, 옥시라닐기를 갖는 실란 커플링제, 트리클로로실란의 실란 커플링제가 바람직하다.
- <180> 규소 원자를 함유하는 수지 재료로는, 변성 아크릴실리콘 수지, 실세스퀴옥산 골격을 함유하는 수지 등을 들 수 있다.
- <181> 제 1 프라이머층의 두께는 0.02 ~ 25 μ m 가 바람직하고, 0.03 ~ 15 μ m 가 보다 바람직하다.
- <182> (제 2 프라이머층)
- <183> 제 2 프라이머층의 재료로는, 반응성 관능기를 갖는 함불소 중합체 등을 들 수 있고, 반응성 관능기를 갖는 함불소 고리형 중합체, 반응성 관능기를 갖는 함불소 알킬렌계 중합체, 또는 반응성 관능기를 갖는 함불소 폴리테트라에틸렌계 중합체가 바람직하다. 또한, 그 함불소 중합체로는, 상기 서술한 반응성 관능기를 갖는 퍼플루오로 중합체 (F1) 이 특히 바람직하다.
- <184> 반응성 관능기를 갖는 함불소 중합체로는, 화합물 (6-1) ~ (6-2) 에서 유래하는 단위를 갖는 함불소 중합체 ;

중합 개시제에서 유래하는 말단기를 카르복시기로 변환시킨 함불소 중합체 등을 들 수 있다.



<187> 제 2 프라이머층의 두께는 0.03 ~ 5 μ m 가 바람직하고, 0.06 ~ 1 μ m 가 보다 바람직하다.

<188> <몰드의 제조 방법>

<189> 본 발명의 몰드의 제조 방법은, 원통상 또는 원기둥상 기재의 외주면측을 덮도록 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성하여 몰드 전구체를 얻는 공정과, 패턴층의 패턴에 대응하는 반전 패턴을 갖는, 가열된 오리지날 몰드의 표면에 몰드 전구체의 외주면을 대고 누른 상태에서 몰드 전구체를 회전시키고, 오리지날 몰드의 반전 패턴을 함불소 중합체를 함유하는 막에 전사하여 패턴층을 형성하는 공정을 갖는 방법이다.

<190> 본 발명의 몰드의 제조 방법으로는, 예를 들어, 하기 (i) ~ (v) 공정을 갖는 방법을 들 수 있다.

<191> (i) 필요에 따라, 기재의 외주면을 덮도록 제 1 프라이머층을 형성하는 공정.

<192> (ii) 필요에 따라, 기재의 외주면 또는 제 1 프라이머층의 표면 (즉 기재의 외주면측) 을 덮도록 대전 방지층을 형성하는 공정.

<193> (iii) 필요에 따라, 대전 방지층의 표면을 덮도록 제 2 프라이머층을 형성하는 공정.

<194> (iv) 기재의 외주면 또는 대전 방지층의 표면, 또는 제 2 프라이머층의 표면 (즉 기재의 외주면측) 을 덮도록 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성하여 몰드 전구체를 얻는 공정.

<195> (v) 가열된 오리지날 몰드의 표면에 몰드 전구체의 외주면을 대고 누른 상태에서, 원통 또는 원기둥의 중심 축선을 회전축으로 하여 몰드 전구체를 회전시키고, 오리지날 몰드의 반전 패턴을 함불소 중합체를 함유하는 막에 전사하여 패턴층을 형성하는 공정.

<196> 이하, 제 1 프라이머층, 대전 방지층 및 제 2 프라이머층을 형성하는 경우에 대해 설명한다.

<197> (i) 공정 :

<198> 기재의 외주면에 제 1 프라이머층의 재료를 함유하는 용액을 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 제 1 프라이머층을 형성한다.

<199> 도포 방법으로는, 캐스트법, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 팟팅법, 바 코트법 등을 들 수 있다.

<200> 건조 방법으로는, 가열 건조법, 온풍 건조법, 진공 건조법, 기류하에 방치하여 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.

<201> (ii) 공정 :

<202> 제 1 프라이머층의 표면에 대전 방지제를 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 대전 방지층을 형성한다.

<203> 도포 방법으로는, (i) 공정과 동일한 방법을 들 수 있다.

<204> 건조 방법으로는, (i) 공정과 동일한 방법을 들 수 있다.

<205> 대전 방지제가 경화성 수지를 함유하는 경우, 도막을 건조시킨 후에, 가열 또는 자외선 조사에 의해 경화성 수지를 경화시킨다. 자외선 조사에는, 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 크세논 아크, 메탈 할라이드 램프 등이 사용된다.

<206> 대전 방지층을 형성하는 방법으로는, 도포법 대신에 래미네이트법, 캐스트법 등을 사용해도 된다.

<207> 대전 방지제로는, 도전성 화합물, 분산제 및 용제를 함유하는 것을 들 수 있다.

<208> 대전 방지제로는, 시판되는 대전 방지제를 사용해도 된다. 시판되는 대전 방지제로는, 인스콘·테크사 제조의 코니솔, 무로마치 테크노스사의 MU-003 등을 들 수 있다.

<209> 도전성 화합물로는, 상기 서술한 화합물을 들 수 있다. 도전성 화합물의 농도는, 대전 방지제 (100 질량%) 중 0.1 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 분산성 및 대전 방지성의 관점에서 0.4 ~ 5 질량% 가 바람직하다.

- <210> 분산제로는, 아니온성기를 갖는 분산제가 바람직하다. 아니온성기로는, 카르복시기, 술포산기(술포기), 인산기(포스포노기), 술포아미드기 등의 산성 프로톤을 갖는 기, 또는 그 염을 들 수 있으며, 카르복시기, 술포산기, 인산기 또는 그 염이 바람직하고, 카르복시기, 인산기가 특히 바람직하다. 분산제에 함유되는 아니온성기의 수는 1 분자당 평균 1 개 이상이며, 도전성 화합물의 분산성이 더욱 개량되는 점에서, 1 분자당 평균 2 개 이상이 바람직하고, 평균 5 개 이상이 보다 바람직하고, 평균 10 개 이상이 특히 바람직하다. 1 분자에 함유되는 아니온성기의 종류는, 2 종 이상이어도 된다.
- <211> 아니온성기를 갖는 분산제로는, 토호 화학 공업사 제조의 포스파놀(PE-510, PE-610, LB-400, EC-6103, RE-410 등), 빅케미·재팬사 제조의 Disperbyk(-110, -111, -116, -140, -161, -162, -163, -164, -164, -170, -171 등), 토아 합성사 제조의 아로닉스 M5300 등, 닛폰 화약사 제조의 KAYAMER(PM-21, PM-2 등) 등을 들 수 있다.
- <212> 분산제는, 추가로 가교성 또는 중합성의 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 가교성 또는 중합성의 관능기로는, 라디칼에 의한 가교 반응 또는 중합 반응이 가능한 에틸렌성 불포화기(아크릴로일기, 메타크릴로일기, 알릴기, 스티릴기, 비닐옥시기 등), 카티온 중합성기(에폭시기, 옥세타닐기, 비닐옥시기 등), 중축합 반응성기(가수분해성 실릴기, N-메틸올기 등) 등을 들 수 있고, 에틸렌성 불포화기가 바람직하다.
- <213> 분산제로는, 아니온성기와 가교성 또는 중합성의 관능기를 갖고, 또한 그 가교성 또는 중합성의 관능기를 측쇄에 갖는 올리고머 또는 폴리머가 특히 바람직하다. 그 올리고머 또는 폴리머의 질량 평균 분자량(Mw)은, 1000 이상이 바람직하고, 2000 ~ 1000000 이 보다 바람직하고, 5000 ~ 200000 이 더욱 바람직하고, 10000 ~ 100000 이 특히 바람직하다.
- <214> 분산제의 첨가량은, 도전성 화합물 100 질량부에 대하여, 1 ~ 50 질량부가 바람직하고, 5 ~ 30 질량부가 보다 바람직하고, 5 ~ 20 질량부가 특히 바람직하다.
- <215> 분산제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- <216> 용제로는, 비점이 60 ~ 170℃ 인 액체가 바람직하다.
- <217> 용제로는, 에탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 부탄올이 바람직하고, 에탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 또는 이들 중 적어도 1 종과 물의 혼합 용제가 특히 바람직하다.
- <218> 대전 방지제는, 기재와의 밀착성 및 기계적 강도의 관점에서 추가로 바인더를 함유해도 된다. 바인더로는, 비경화계의 열가소성 수지; 열경화성 수지, 광경화성 수지 등의 경화성 수지 등을 들 수 있으며, 밀착성의 관점에서 광경화성 수지가 특히 바람직하다.
- <219> 바인더의 연화 온도 또는 유리 전이점은, 50℃ 이상이 바람직하고, 70℃ 이상이 보다 바람직하고, 100℃ 이상이 특히 바람직하다.
- <220> 광경화성 수지로는, 1 분자 중에 광 중합성기를 2 개 이상 갖는 다관능 단량체를 함유하는 것이 바람직하고, 1 분자 중에 광 중합성기를 3 개 이상 갖는 다관능 단량체를 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- <221> 광 중합성기로는, 에폭시기, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 스티릴기, 알릴기 등의 중합성기 등을 들 수 있고, (메트)아크릴로일기가 바람직하다.
- <222> 광경화성 수지로는, 이하의 단량체를 들 수 있다.
- <223> 네오펜틸글리콜아크릴레이트, 1,6-헥산디올(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등.
- <224> 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등.
- <225> 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트 등.
- <226> 2,2-비스{4-(아크릴록시·디에톡시)페닐}프로판 등.
- <227> 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 1,2,4-시클로헥산테트라(메트)아크릴레이트, 펜타글리세롤트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨트리아크릴레이트,

트리펜타에리트리톨헥사트리아크릴레이트 등.

- <228> 다관능 단량체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- <229> 광경화성 수지는, 광 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 광 중합 개시제로는, 광 라디칼 중합 개시제 또는 광 카티온 중합 개시제가 바람직하고, 광 라디칼 중합 개시제가 특히 바람직하다.
- <230> 대전 방지제는, 분산제의 존재하에서 도전성 화합물을 용제에 분산시킴으로써 조제된다.
- <231> 도전성 화합물을 용제에 분산시킬 때에는, 분산기를 사용하는 것이 바람직하다. 분산기로는, 샌드 그라인더 밀 (핀이 부착된 비즈 밀 등), 다이노 밀, 고속 임펠러 밀, 아이저 밀, 페블 밀, 롤러 밀, 아트라이터, 콜로이드 밀 등을 들 수 있고, 샌드 그라인더 밀, 다이노 밀 등의 미디어 분산기가 특히 바람직하다.
- <232> 도전성 화합물을 용제에 분산시키기 전에는, 예비 분산 처리를 실시해도 된다. 예비 분산 처리에 사용하는 분산기로는, 볼 밀, 3 본 롤 밀, 니더, 익스트루더 등을 들 수 있다.
- <233> (iii) 공정 :
- <234> 대전 방지층의 표면에, 반응성 관능기를 갖는 함불소 중합체를 용제에 용해시킨 용액을 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 제 2 프라이머층을 형성한다.
- <235> 용제로는, 퍼플루오로트리부틸아민, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로메타자일렌, 하이드로플루오로에테르 등의 함불소 용제를 들 수 있다.
- <236> 도포 방법으로는, (i) 공정과 동일한 방법을 들 수 있다.
- <237> 건조 방법으로는, (i) 공정과 동일한 방법을 들 수 있다. 건조 온도는, 40 ~ 200℃ 가 바람직하다.
- <238> (iv) 공정 :
- <239> 도 3 에 나타내는 바와 같이, 제 2 프라이머층 (22) 표면에 함불소 중합체를 용제에 용해시킨 용액을 도포하고, 도막을 건조시킴으로써 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 을 형성하여, 몰드 전구체 (30) 를 얻는다.
- <240> 용제로는, (iii) 공정에서 예시한 용제 등을 들 수 있다.
- <241> 도포 방법으로는, (i) 공정과 동일한 방법을 들 수 있다.
- <242> 건조 방법으로는, (i) 공정과 동일한 방법을 들 수 있다. 건조 온도는, (iii) 공정과 동일한 온도이다.
- <243> 함불소 중합체를 용제에 용해시킨 용액 대신에, 광경화성 또는 열경화성의 함불소 단량체를 사용해도 된다.
- <244> 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 의 이형성을 제어하기 위해, 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 의 표면에 플라즈마 처리, 코로나 방전, 자외선 조사, 진공 자외선 조사, 전자선 조사, 자외선 오존 처리, 이온 조사 등의 표면 처리를 실시해도 된다.
- <245> (v) 공정 :
- <246> 도 4 에 나타내는 바와 같이, 가열된 오리지날 몰드 (40) 의 표면에 몰드 전구체 (30) 의 외주면을 대고 누른 상태에서 몰드 전구체 (30) 를 회전시키고, 도 5 에 나타내는 바와 같이, 오리지날 몰드 (40) 의 반전 패턴 (42) 을 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 에 전사하여 패턴층 (16) 을 형성하여, 도 1 및 도 2 에 나타내는 바와 같은 몰드 (10) 를 얻는다.
- <247> 오리지날 몰드 (40) 의 재질로는, 실리콘, 유리, 금속, 수지 등을 들 수 있다.
- <248> 오리지날 몰드 (40) 에 반전 패턴 (42) 을 형성하는 방법으로는, 포토 리소그래피, 전자선 리소그래피, X 선 리소그래피, 절삭 가공, 레이저빔 가공, 초음파 가공, 양극 산화 등에 의한 자기 조직화 방법 등을 들 수 있다.
- <249> 오리지날 몰드 (40) 를 함불소 중합체를 함유하는 막 (32) 에 대고 누를 때의 압력 (게이지압) 은, 0 ~ 10MPa 이하가 바람직하다.
- <250> 오리지날 몰드 (40) 의 온도는, 함불소 중합체의 종류에 따라 적절히 결정하면 된다.
- <251> <미세 패턴의 형성 방법>
- <252> 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 몰드를 사용한 미세 패턴의 형성 방법으로는, 예를 들어, 이하의 방법을 들 수

있다.

- <253> (a) 지지 기관 상에 형성된 액상의 광경화성 수지로 이루어지는 막에, 몰드의 패턴층을 대고 누른 상태에서 광경화성 수지에 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 원하는 미세 패턴을 형성하는 방법.
- <254> (b) 몰드의 패턴층 표면에 액상의 광경화성 수지를 공급하고, 그 광경화성 수지를 지지 기관 상에 전사함과 동시에 광경화성 수지에 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 원하는 미세 패턴을 형성하는 방법.
- <255> (a) 의 방법으로는, 예를 들어, 이하의 방법을 들 수 있다.
- <256> 도 6 에 나타내는 바와 같이, 일정 방향으로 이동하는 떠상의 지지 기관 (50) 상에 형성된 액상의 광경화성 수지로 이루어지는 막 (52) 과, 원통상 또는 원기둥상의 몰드 (10) 를, 지지 기관 (50) 의 이동 속도에 동기시켜 몰드 (10) 를 회전시키면서 연속적으로 접촉시키고, 광경화성 수지로 이루어지는 막 (52) 에 몰드 (10) 의 패턴층 (16) 을 대고 누른 상태에서, 또는 몰드 (10) 를 광경화성 수지로부터 분리한 후에, 광경화성 수지에 광원 (70) 으로부터의 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 패턴층 (16) 의 패턴 (도시 생략) 을 반전시킨 미세 패턴 (도시 생략) 을 형성하는 방법.
- <257> (b) 의 방법으로는, 예를 들어, 이하의 방법을 들 수 있다.
- <258> 원통상 또는 원기둥상 몰드의 패턴층 표면에 액상의 광경화성 수지를 공급하고, 일정 방향으로 이동하는 떠상의 지지 기관과 원통상 또는 원기둥상의 몰드를, 지지 기관의 이동 속도에 동기시켜 원통상 또는 원기둥상의 몰드를 회전시키면서 연속적으로 접촉시키고, 광경화성 수지를 지지 기관 상에 전사함과 동시에 또는 전사한 후에 광경화성 수지에 광원으로부터의 광을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜 원하는 미세 패턴을 형성하는 방법.
- <259> 광경화성 수지의 경화는, 몰드가 투광 재료로 이루어지는 경우, 몰드측으로부터 광경화성 수지에 광을 조사함으로써 실시한다. 지지 기관이 투광 재료로 이루어지는 경우, 지지 기관측으로부터 광경화성 수지에 광을 조사해도 된다. 또한, 가열에 의한 경화를 병용해도 된다.
- <260> 광 조사의 광원으로는, 고압 수은등 등이 사용된다. 광으로는, 자외선 또는 가시광선이 사용된다.
- <261> 지지 기관의 형상으로는, 필름 또는 시트상, 판상, 원통상, 원기둥상 등을 들 수 있다.
- <262> 지지 기관의 재료로는, 수지, 유리, 금속, 셀룰로오스 소재 등을 들 수 있다.
- <263> 광경화성 수지로는, 가시광선 또는 자외선에 의해 경화시킬 수 있는 공지된 광경화성 수지를 들 수 있다.
- <264> 본 발명의 몰드를 사용하여 미세 패턴이 형성되는 물품으로는, 이하의 물품을 들 수 있다.
- <265> 광학 소자 : 마이크로 렌즈 어레이, 광 도파로, 광 스위칭, 프레넬 존 플레이트, 와이어 그리드, 파장 필터, 편광판, 바이너리 소자, 블레이즈 소자, 포토닉스 결정, 반사 방지 필름, 반사 방지 구조를 구비하는 부재 등.
- <266> 칩류 : 바이오 칩, μ -TAS (Micro-Total Analysis Systems) 용 칩, 마이크로 리액터 칩 등.
- <267> 기록 미디어 : 광 디스크 등.
- <268> 디스플레이 재료 : 리브 등.
- <269> 에너지 관련 : 연료 전지, 3 차원 전지, 커패시터, 펄티에 소자, 태양 전지 등.
- <270> 반도체 관련 : MEMS (Micro-Electro-Mechanical-System), 반도체 장치 등.
- <271> 그 외 : 촉매의 담지체, 필터, 센서 부재, 초발수 재료 등.
- <272> 이상 설명한 본 발명의 몰드의 제조 방법에 의하면, 기재의 외주면측을 덮도록 함불소 중합체를 함유하는 막을 형성한 후, 오리지날 몰드의 반전 패턴을 함불소 중합체를 함유하는 막에 전사하여 패턴층을 형성하고 있기 때문에, 함불소 중합체를 함유하는 패턴층에 이음매가 없는 원통상 또는 원기둥상의 몰드를 제조할 수 있다.
- <273> 또한, 함불소 중합체를 함유하는 막 (이후에 패턴층이 되는 층) 을 형성하기 전에 기재 상에 대전 방지층을 형성하면, 함불소 중합체를 함유하는 막에 먼지 등의 이물질이 부착되지 않아, 이물질에서 유래하는 결함이 패턴층에 발생하지 않는다.
- <274> 실시예
- <275> 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들의 실시예에만 한정되는 것은

아니다.

- <276> 실시예에 있어서, 표면 저항은, 표면 저항계 (하이레스타 MCP-HTP16, 미츠비시 화학사 제조) 를 사용하여, 인가 전압 1000V 에서 측정하였다.
- <277> 물의 접촉각은, 접촉각계 (CA-X150 형, 교와 계면 과학사 제조) 를 사용하여, 약 20 μ l 의 물방울을 부착시켜 측정하였다.
- <278> [합성에 1]
- <279> 유리제 오토클레이브에, 디엔계 단량체인 CF₂=CFOCF₂CF₂CF=CF₂ 100g, 연쇄 이동제인 메탄올 0.5g 및 중합 개시제인 ((CH₃)₂CHOCOO)₂ 0.7g 을 첨가하고, 현탁 중합법으로 고리화 중합시켜, 함불소 고리형 중합체이고 또한 퍼플루오로 중합체 (F) 인 중합체 A 를 얻었다. 중합체 A 의 고유 점도 [η] 는, 30 $^{\circ}$ C 의 퍼플루오로(2-부틸테트라히드로푸란) 중에서 0.34dl/g 이었다.
- <280> 중합체 A 를 열풍 순환식 오븐 중에서, 대기 분위기하 300 $^{\circ}$ C 에서 1 시간 가열 처리한 후, 초순수 중에 110 $^{\circ}$ C 에서 1 주일 침지시켜 분자 말단의 관능기를 처리한 후, 진공 건조기 중 100 $^{\circ}$ C 에서 24 시간 건조시켜, 퍼플루오로 중합체 (F1) 인 중합체 A1 을 얻었다. 중합체 A1 의 IR 스펙트럼에는 카르복시기에 귀속되는 피크가 확인되었다. 또한, 파장 400 ~ 2000nm 에 있어서의 광선 투과율은, 100 μ m 의 두께에서 95% 이상이었다. 중합체 A1 의 불소 함유율은, 중합체 A1 (100 질량%) 중 67 질량% 이었다. 중합체 A1 로 이루어지는 막의 물 접촉각은 101 $^{\circ}$ 이었다.
- <281> [합성에 2]
- <282> 1 l 의 스테인리스제 오토클레이브에, 중합체 A1 5g 을 첨가하고, 오토클레이브 내를 3 회 질소 치환한 후, 4KPa 까지 감압하였다. 그 후, 오토클레이브 내에 질소로 14 용량% 로 희석시킨 불소 가스를 101KPa 까지 도입하고, 230 $^{\circ}$ C 에서 6 시간 불소화 처리를 실시하여, 퍼플루오로 중합체 (F2) 인 중합체 A2 5g 을 얻었다. 중합체 A2 의 IR 스펙트럼에는, 중합 개시제에서 유래하는 분자 말단의 탄화수소기, 카르복시기 등을 나타내는 피크는 확인되지 않았다. 중합체 A2 의 불소 함유율은, 중합체 A2 (100 질량%) 중 68 질량% 이었다. 중합체 A2 로 이루어지는 막의 물 접촉각은, 116 $^{\circ}$ 이었다.
- <283> [실시에 1]
- <284> 대전 방지제 (TA 케미컬사 제조, 코니솔 F-205) 를, 물/이소프로판올 (1/7 질량비) 의 혼합 용제로 5 배로 희석시켜, 도포용 대전 방지제를 조제한다. 그 대전 방지제를, 아크릴 수지제 파이프 (두께 1.8mm, 직경 30mm, 길이 150mm) 의 외주면에, 파이프를 120rpm 의 속도로 회전시키면서 스프레이 코트법으로 1 분간 도포하고, 드라이어로 건조시켜 대전 방지층을 형성한다. 대전 방지층의 표면 저항은, 10⁹ Ω /□ 이다.
- <285> 중합체 A1 을 퍼플루오로트리부틸아민에 용해시켜, 중합체 A1 의 1 질량% 용액을 조제하고, 그 용액을 구멍 직경 0.2 μ m 의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 멤브레인 필터로 여과한다. 그 용액을 대전 방지층의 표면에, 파이프를 120rpm 의 속도로 회전시키면서 스프레이 코트법으로 1 분간 도포하고, 드라이어로 건조시켜 제 2 프라이머층을 형성한다.
- <286> 중합체 A2 를 퍼플루오로트리부틸아민에 용해시켜, 중합체 A2 의 5 질량% 용액을 조제하고, 그 용액을 구멍 직경 0.2 μ m 의 PTFE 멤브레인 필터로 여과한다. 그 용액을 제 2 프라이머층의 표면에, 파이프를 120rpm 의 속도로 회전시키면서 스프레이 코트법으로 2 분간 도포하고, 드라이어로 건조시킨다. 중합체 A2 로 이루어지는 막의 표면이 유동하지 않게 되면, 파이프를 건조기에 넣고 140 $^{\circ}$ C 에서 2 시간 건조시켜, 원통상의 몰드 전구체를 얻는다. 대전 방지층, 제 2 프라이머층 및 중합체 A2 로 이루어지는 막의 합계 두께는, 약 1 μ m 정도이다.
- <287> 5cm \times 10cm 의 니켈제 오리지날 몰드를 준비한다. 그 오리지날 몰드의 표면에는, 도 7 에 나타내는 바와 같이, 오리지날 몰드 (40) 의 길이 방향으로 연장되는 복수의 볼록조 (반전 패턴 (42)) 가 평행하게 형성되어 있다. 볼록조의 폭 (w) 은 100 μ m 이고, 인접하는 볼록조 사이의 거리 (p) 는 50 μ m 이며, 볼록조의 높이는 50 μ m 이다.
- <288> 그 오리지날 몰드를 150 $^{\circ}$ C 로 가열한 후에, 몰드 전구체의 외주면을 오리지날 몰드의 표면에 약 1.0MPa 의 압력으로 대고 누른 상태에서, 몰드 전구체를 1rpm 의 회전 속도로 오리지날 몰드의 길이 방향으로 회전시키고, 몰

드 전구체의 중합체 A2 로 이루어지는 막에, 오리지날 몰드의 볼록조가 반전된 패턴을 형성하여, 이음매가 없는 패턴층을 갖는 원통상의 몰드 M1 을 얻는다. 패턴층의 표면 저항은, $10^{13} \Omega/\square$ 이다.

- <289> 자외광을 쬐한 클린룸 내에서, 6ml 의 바이알 용기에 $CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OCH_2OCH_3)CH_2CH=CH_2$ 1.31g, $CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH=CH_2$ 0.14g 및 광 라디칼 중합 개시제 (치바 · 스페셜티 · 케미컬즈사 제조, 이르가큐어 651) 0.06g 을 첨가하고 잘 혼합하여, 광경화성 수지를 조제한다.
- <290> 그 광경화성 수지를 길이 25cm × 폭 12cm 의 PET 필름 (토요보사 제조, A4100, 두께 100 μ m) 의 접착 용이면에 다이 코터로 공급하여, 광경화성 수지로 이루어지는 막을 형성한다.
- <291> 몰드 M1 을 1rpm 의 회전 속도로 회전시키면서, 광경화성 수지로 이루어지는 막에 실온하에서 약 0.1MPa 의 압력으로 대고 누른 상태에서, PET 필름측으로부터 광경화성 수지에 광원으로부터의 자외선 (파장 365nm 에 있어서의 조도 : 252mW/cm²) 을 조사하고, 광경화성 수지를 경화시켜, 패턴층의 패턴을 반전시킨 미세 패턴을 PET 필름 상에 형성한다.

산업상 이용 가능성

- <292> 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 몰드는, 나노 임프린트법에 사용되는 몰드로서 유용하다. 또한, 광경화성 수지를 성형 가공할 때에 사용하는 몰드, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등의 인쇄에 사용하는 몰드, 2P 성형법의 몰드 등으로도 이용할 수 있다.
- <293> 또한, 2006년 8월 3일에 출원된 일본특허출원 2006-211906호의 명세서, 특허청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.

도면의 간단한 설명

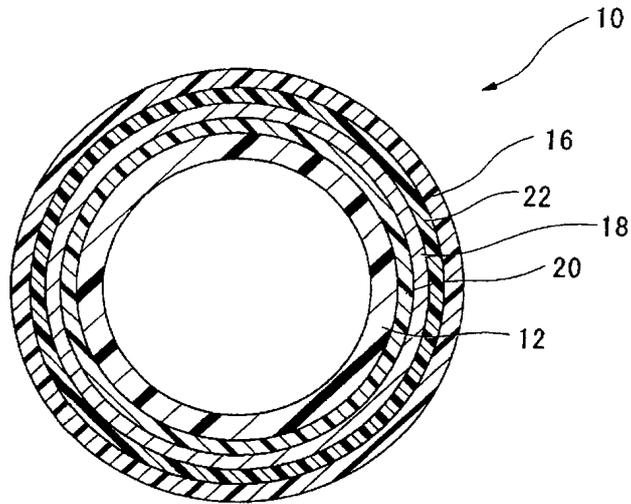
- <29> 도 1 은 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 몰드의 일례를 나타내는 단면도이다.
- <30> 도 2 는 도 1 의 몰드의 층 구조를 나타내는 확대도이다.
- <31> 도 3 은 몰드의 제조 도중에 얻어지는 몰드 전구체의 일례를 나타내는 단면도이다.
- <32> 도 4 는 본 발명의 몰드의 제조 방법에 있어서의 일 공정을 나타내는 단면도이다.
- <33> 도 5 는 오리지날 몰드에 몰드 전구체를 대고 누른 상태를 나타내는 확대도이다.
- <34> 도 6 은 미세 패턴의 형성 방법의 일례를 나타내는 단면도이다.
- <35> 도 7 은 실시예에서 사용하는 오리지날 몰드를 나타내는 정면도이다.

〈도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명〉

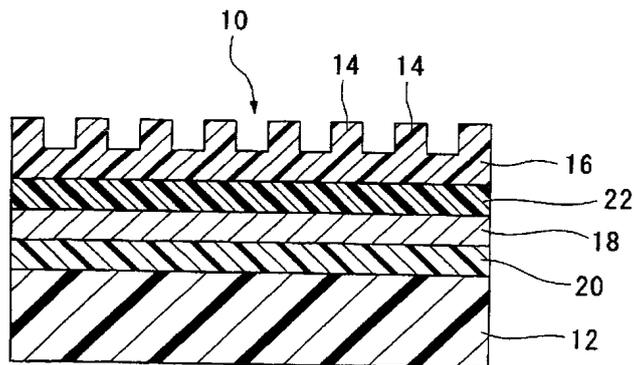
- <37> 10 : 몰드
- <38> 14 : 패턴
- <39> 18 : 대전 방지층
- <40> 22 : 제 2 프라이머층
- <41> 32 : 함불소 중합체를 함유하는 막
- <42> 42 : 반전 패턴
- <43> 52 : 광경화성 수지로 이루어지는 막
- 12 : 기재
- 16 : 패턴층
- 20 : 제 1 프라이머층
- 30 : 몰드 전구체
- 40 : 오리지날 몰드
- 50 : 지지 기판
- 70 : 광원

도면

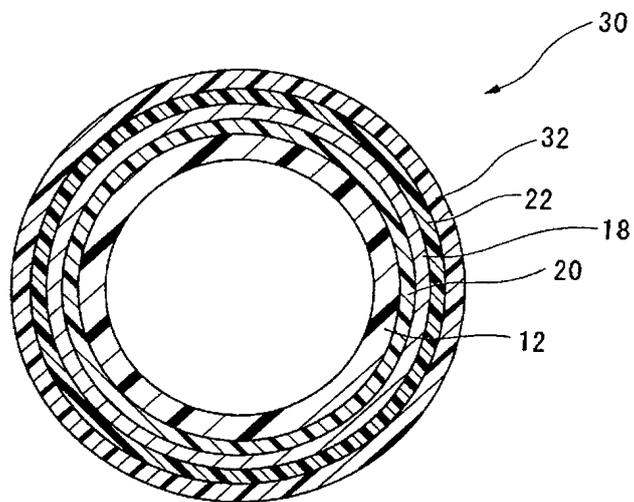
도면1



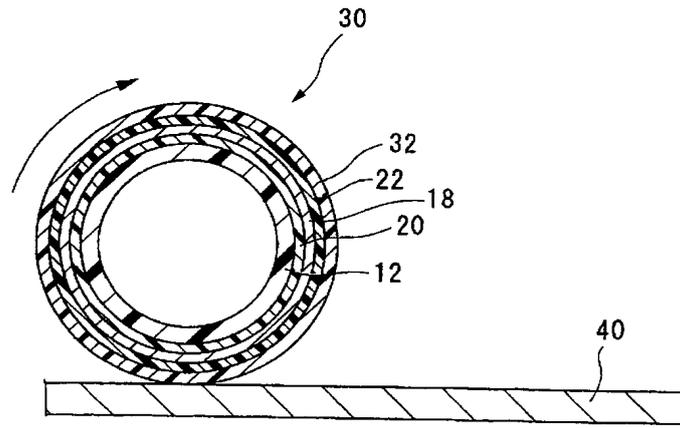
도면2



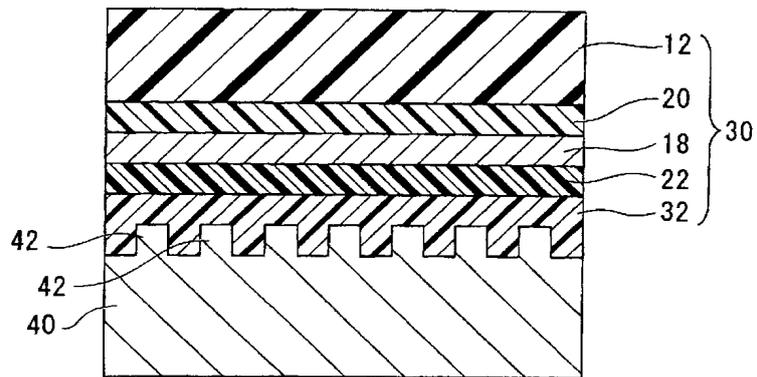
도면3



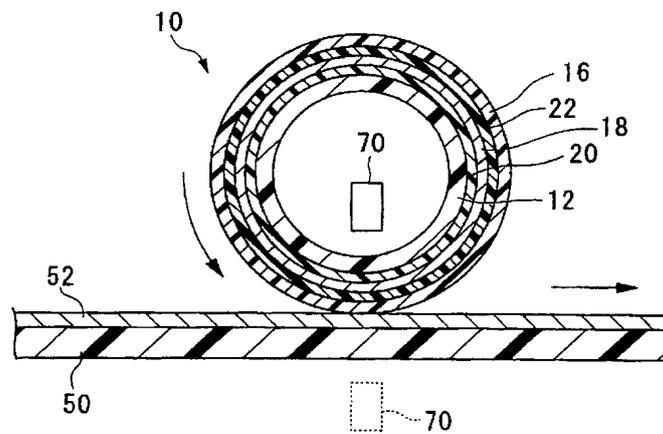
도면4



도면5



도면6



도면7

