

明 細 書

発明の名称： ナノインプリント用樹脂製モールド

技術分野

- [0001] 本発明は離型性のよいナノインプリント用樹脂製モールドに関する。さらに詳しくは本発明は、離型性がよく容易に製造でき、特にナノインプリントに適した樹脂製モールドに関する。

背景技術

- [0002] ナノインプリント技術とは、凹凸のパターンを形成したモールドを、基板上の液状樹脂等へ押しつけ、モールドのパターンを樹脂に転写するものである。凹凸のパターンとしては、10 nmレベルのナノスケールのものから、100 μ m程度のもので存在し、半導体材料、光学材料、記憶メディア、マイクロマシン、バイオ、環境等、様々な分野へ用いられている。
- [0003] ナノインプリントの種類としては、ガラス転移温度以上で溶融した熱可塑性樹脂に表面に所定の形状が形成されているモールドを圧接して、該モールドの表面形状を熱可塑性樹脂に熱ナノインプリントし、冷却後モールドを取り外す熱ナノインプリントと、光硬化性樹脂に同様のモールドを押しつけ、紫外線照射などのエネルギー線により光硬化性樹脂を硬化させた後、モールドを取り外す光ナノインプリントなどが挙げられる。
- [0004] 一方、モールドとしては、強度、硬度、加工性および寸法安定性等を考慮して、通常は石英あるいはシリコン等が用いられるが、これらには、破損しやすい、高価である、作製に時間がかかる等の問題点があり、これらの問題点を解決するために、これら石英等のモールドをマスターモールドとしてレプリカモールドを作製し、大量生産への対応が図られている。
- [0005] レプリカモールドとしては、汎用性、費用の点から樹脂製のものが知られている。これが、ナノインプリント用樹脂製モールドである。
- [0006] このようなナノインプリント用樹脂製モールドは、基板と樹脂層とからなる積層物にマスターモールドを当接してマスターモールドの表面に形成され

た凹凸形状を積層物の樹脂層に転写してナノインプリント用樹脂製モールドを形成した後、この形成されたナノインプリント用樹脂製モールドに、基板の上にPMMA等の樹脂が積層された積層体をガラス転位温度（ T_g ）以上の温度に加熱下に当接してナノインプリント用樹脂製モールドに形成された凹凸を樹脂5に転写する方法である。こうして転写を行い、さらに樹脂が冷却するのを待って、ナノインプリント用樹脂製モールドから樹脂を剥離することにより、モールドに形成されていた凹凸形状を、樹脂5に転写形成することができる。この例は熱転写の例であるが、こうした熱転写の他に、樹脂として光硬化性樹脂を用いることにより、光硬化転写により凹凸形状を転写することも行われている。

[0007] このようにして形成されたナノインプリント用樹脂製モールドに、熱可塑性樹脂あるいは光硬化性樹脂やこれらが積層されたフィルムなどを当接して樹脂製モールド表面に形成された凹凸形状を熱可塑性樹脂あるいは光硬化性樹脂の表面に転写することにより各種デバイスを形成することができる。

[0008] ところが、このように使用されるレプリカモールドも、凹凸形状が転写される熱可塑性樹脂あるいは光硬化性樹脂も共に樹脂であることから、剥離の際に、レプリカモールドに形成された凹凸形状が欠落することがあり、また、熱可塑性樹脂あるいは光硬化性樹脂に転写される凹凸形状にも欠落が生ずることがある。

[0009] このために従来のレプリカモールド（ナノインプリント用樹脂製モールド）の表面に酸化ケイ素などの酸化物被膜を形成し、さらにこの酸化物被膜の表面に離型剤層を形成して、レプリカモールドの耐性を向上させると共に離型性を改善している。

[0010] しかしながら、上記のように樹脂層の表面に酸化物層を形成するためには、高度な真空蒸着技術が必要になる。さらに、この酸化物層の表面にさらに剥離剤層を形成すると、剥離剤層がレプリカモールドから転写してしまうという問題も生ずる。

[0011] このような問題を解消するために、特許文献1（特開2009-19174号公報）

の請求項 1 には、「(a) 1 分子中に 3 以上のアクリル基及び/またはメタクリル基を有する 1 種以上の単量体を、20～60 重量%の範囲で含有し、(b) 光硬化反応によって結合して固形となる成分が 98 重量%以上であり、(c) 25℃における粘度が 10 mPa・s 以下であることを特徴とする、光硬化性樹脂組成物。」の発明が開示されており、請求項 3 には、この光硬化性樹脂組成物が、アクリル基及び/またはメタクリル基を含有するシリコン化合物を 0.1～10 重量%の範囲で含有することが記載されている。さらに、段落〔0001〕には、引用文献 1 が、この樹脂組成物を用いて成型された成型体の発明である旨の記載がある。

[0012] しかしながら、引用文献 1 に記載されている光硬化性組成物は、アクリル基又はメタクリル基を有するシリコン化合物を共重合することで樹脂の離型性を改善する発明である。そして、この引用文献 1 に記載されているシリコン化合物は、シリコンジアクリレートのように両末端にアクリル基又はメタクリル基などの反応性不飽和基を有する化合物である（例えば段落〔0034〕、段落〔0035〕参照）。このように両末端に反応性不飽和基を有するシリコン化合物を使用した場合、この両末端の反応性不飽和基が、他の単量体と例えば架橋構造を形成するように反応するので、このようなシリコン化合物がグラフト鎖として樹脂の表面に存在することはなく、この両末端に反応性不飽和基を有するシリコン化合物が共重合したことにより離型性に与える影響は少ない。

[0013] また、特許文献 2（特開2010-00612号公報）の請求項 1 には「1 官能重合性化合物 87 質量%以上と光重合開始剤を含むナノインプリント用硬化性組成物。」の発明が記載されている。そして、段落〔0029〕には、このナノインプリント用硬化性組成物がシリコン樹脂を含有することが好ましい旨の記載がある。しかしながら、この引用文献 2 に記載されているのは、シリコン樹脂を添加することで離型性能を付与するものであり、このようなシリコン樹脂は主剤である樹脂との反応性は有していない。このようなシリコン樹脂の単独添加によって、離型性は改善されるが、このようなシリ

コーン樹脂が主剤となっている樹脂と反応していないために、シリコーン樹脂の脱落が発生しやすいとの問題を有している。

[0014] さらに、特許文献3（特開2006-198883号公報）の請求項1には、「表面に微細パターンを有し、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアクリレートおよびフルオロメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも一種のフルオロモノマーに基づく繰り返し単位を含む含フッ素重合体の0.1質量%以上を含有することを特徴とするモールド。」の発明が開示されている。

[0015] また、特許文献4（特開2006-182011号公報）には、「表面に微細パターンを有し、波長200～500nmの光に対する全光透過率が90%以上である光硬化性樹脂成型用モールドであって、該モールドが含フッ素重合体の50質量%以上を含むことを特徴とする光硬化性樹脂成型用モールド。」の発明が開示されている。

[0016] 上記特許文献3および4ではフッ素共重合体を用いることで樹脂製モールドに離型性を付与しており、フルオロアクリレートを使用することも記載されているが、ここで使用されるフルオロアクリレートは分子量が小さく、離型性に有効に作用するほどのグラフト鎖は形成されないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特開2009-19174号公報

特許文献2：特開2010-00612号公報

特許文献3：特開2006-198883号公報

特許文献4：特開2006-182011号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、転写欠陥がなく、インプ

リントする樹脂との剥離性に優れ、またインプリントにより欠陥の生じない樹脂製のインプリント用モールドを提供することを目的としている。さらに、離型剤層を形成しなくとも、本発明の樹脂製モールドは、樹脂製モールド自体が、離型性を有するナノインプリント用樹脂製モールドを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、基板と、表面に微細な凹凸が形成された樹脂層を有するナノインプリント用樹脂製モールドであって、

該樹脂層は、1～49重量部のシリコーン系マクロモノマーおよび/またはフッ素系マクロモノマーと、99～51重量部の、(メタ)アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、エポキシ系モノマー、オレフィン系モノマーおよびポリカーボネート系樹脂形成モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合性モノマーとから形成されてなり、

該シリコーン系マクロモノマーおよび/またはフッ素系マクロモノマーの分子量が600～10000の範囲内にあると共に、該マクロモノマーは分子の末端に重合性モノマーと共重合可能な反応性基を有し、該反応性基が上記重合性基と共重合した際に、上記マクロモノマーを構成するシリコーン系ユニットあるいはフッ素系ユニットが重合性モノマーとマクロモノマーとから形成される幹ポリマーに対する側鎖を形成していることを特徴としている。

[0020] このナノインプリント用樹脂製モールドは、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、炭素基板、および、GaN基板よりなる群から選ばれる一種の基板上に上記樹脂層が形成されていてもよい。

[0021] さらに、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、上記樹脂層の厚さを y とし、樹脂層に形成された凸部の高さを x としたときに、樹脂層は下記式 (I) であらわされる関係を有していることが好ましい。

[0022]
$$y = n \times x \quad \cdots \cdots (I)$$

ただし、上記式 (I) において、 n は1～15の範囲内の値である。

- [0023] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、末端に反応性重合性基を有するマクロモノマーを他のモノマーと共重合することにより形成されているが、この反応性重合基は片末端に有していることが好ましく、このマクロモノマーを構成するシリコンユニットあるいはフッ素含有ユニットが鎖状構造を形成していることが好ましい。
- [0024] さらに、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドを構成する樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された重量平均分子量（MW）が通常は50000～150000の範囲にある。
- [0025] 本発明においては、この樹脂層に形成されている表面形状の繰り返し単位が、通常は10～50000nmの範囲内にある。
- [0026] そして、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドを構成する樹脂層の表面に、純水との接触角が100°以上になるようにマクロモノマーの側鎖が存在している。
- [0027] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドの365nmの光線透過率は、通常は75%以上である。
- [0028] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、ローラーの表面に配置することもできる。

発明の効果

- [0029] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、特定のマクロモノマーを用いることで、離型性能を有する部位が樹脂の主鎖に分岐状に結合してモールドの表面付近に存在しているために、従来の樹脂製モールドのように離型剤がブリードアウトすることがなく、離型機能を有する部分が脱落を抑制することが可能になる。
- [0030] さらに、数平均分子量（MN）が600～10000のシリコン系又はフッ素系のマクロモノマーを共重合することで、このような共重合体からなる樹脂製モールドの表面に離型機能を有する構造（側鎖部分）を存在させることができ、良好な離型性が発現する。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドの一例を示す断面図である。

[図2]図2は、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドを用いた方法の一例を示す断面図である。

[図3]図3は、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドをロールに配置して連続的にナノインプリントを行う実施例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0032] 次に本発明のナノインプリント用樹脂製モールドについて、図面を参照しながら説明する。

[0033] 図1は、本発明の樹脂製モールドの断面の例を模式的に示すものである。

本発明のモールドは、表面に通常はナノオーダーの微細な凹凸が形成された樹脂層3を有する。この樹脂層3は、基板4の一方の表面に形成されているのが一般的である。

[0034] この基材層としては、例としては、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、GaN基板、炭素基板および、チッ化ケイ素基板などを挙げることができる。特に本発明では、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、または、GaN基板のうちのいずれかの基板を用いることが好ましい。

[0035] ここで基板に用いられる樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォンおよびポリエチレンナフタレートを挙げることができる。

[0036] 本発明において、基板は、フィルム状であっても板状であってもよい。即ち、この基板の厚さは、通常は0.01～1mm程度、好ましく0.05～0.5mm程度である。

本発明において樹脂層3は、通常は上記のような基板4の表面に形成されている。

本発明において、樹脂層3は、マクロモノマーと、重合性モノマーとの共

重合体である。

[0037] 本発明で使用されるマクロモノマーは、シリコン系マクロモノマーおよび／またはフッ素系マクロモノマーである。

[0038] 本発明で使用することができるシリコン系マクロモノマーは、その分子量が600～10,000の範囲内、好ましくは1,000～10,000範囲内にあるマクロモノマーである。また、本発明でフッ素系マクロモノマーを使用する場合にも、その分子量は、600～10000の範囲内、好ましくは1,000～10,000範囲内にあるマクロモノマーである。このような分子量を有することにより、転写性能のよい樹脂製モールドを形成することができる。

[0039] さらに、本発明において上記マクロモノマーは、分子の片末端に重合性モノマーと共重合可能な反応性基を有している。このように片末端に反応性基を有するマクロモノマーを使用することにより、シリコン含有基あるいはフッ素化含有基を主鎖に対するグラフト基としてこの樹脂製モールドを形成する樹脂中に導入することができる。また、両末端に反応性基を有するマクロモノマーを使用することにより、樹脂製モールドを形成する樹脂の主鎖（幹ポリマー）中にシリコン含有成分単位あるいはフッ素含有成分単位は導入され、樹脂の主鎖にグラフト結合しているグラフト基としてシリコン含有基あるいはフッ素含有基が導入されるので、形成されるナノインプリントの凹凸構造は主鎖により、堅牢な構造を形成すると共に、形成された凹凸構造の表面近傍にシリコン含有基あるいはフッ素含有基が存在するようになり、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドの表面に優れた離型性を付与することができる。即ち、このようなシリコン含有基あるいはフッ素含有基が主鎖に対してグラフト鎖として導入することにより、これらのグラフト鎖は、成型体を製造した際に成型体の中心部分よりも表面に高い濃度で存在して、成型体の表面に沿って伸びて成型体表面を覆う傾向があり、したがって、形成された樹脂製モールドが良好な離型性を有するようになる。他方、このグラフト鎖は、主鎖に結合しているので、このグラフト鎖は主鎖と一

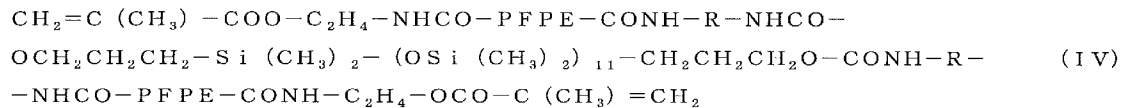
体になっているから、グラフト鎖は脱離することはない。

[0040] 本発明で使用されるシリコン系クロモナーは、公知の方法を利用し製造することができる。

[0041] 例えば特開昭59-78236号公報等に記載されているアニオン重合法を利用した製造方法によれば、リチウムトリアルキルシリレート等の重合開始剤を使用し、環状トリシロキサンまたは環状テトラシロキサン等を重合してシリコーンリピングポリマーを得、これとγ-メタクリロイルオキシプロピルモノクロロジメチルシラン等を反応させる方法、および、特開昭58-167606号公報および特開昭60-123518号公報等に記載されている、縮合反応を利用した製造方法末端にシラノール基を有するシリコーンと、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等との縮合反応による方法、フッ素系クロモナーの製造方法としては、例えば、特表平11-503183号公報に記載されているように、フラスコの中に、分子量947の市販のヒドロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン24.18g及び蒸留したトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート10.76gを入れる。混合物を数分間激しく振盪した後、ジメチルアズラウレート0.04gを加える。次に、この混合物をさらに5分間振盪した後、一夜攪拌する。最初の一時間に穏やかな発熱が見られる。次に、この反応混合物に対し、分子量約2,000（ヒドロキシル価5.40）の市販のPFPE103.30g及びジメチルアズラウレート0.10gを加える。再び数分間激しく振盪した後、混合物を一夜攪拌する。赤外スペクトルを測定してイソシアネートピークの消滅を確認する。次に、この混合物に対し、蒸留したばかりのイソシアナトエチルメタクリレート7.92gを加えた。フラスコを激しく振盪し、混合物を一夜攪拌する。再び赤外スペクトルを測定してイソシアネートの消滅を確認した。得られた化合物は片末端にアクリレート基を有する下記式（IV）に示す構造を有するフッ素系クロモナーである。

[0042]

[化1]



[0043] 本発明では、例えば上記のようなマクロモノマーと特定の重合性モノマーとを共重合させることにより樹脂製モールドを形成する樹脂を製造することができる。ここで使用される特定の重合性モノマーは、上記マクロモノマーと共重合することができるモノマーであって、共重合体にマスターモールドに形成された凹凸形状を容易に転写できると共に、透明性の高い樹脂であることが望まれ、このような重合性モノマーとして、(メタ)アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、エポキシ系モノマー、オレフィン系モノマーおよびポリカーボネート系モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合性モノマーを使用する。これらの重合性モノマーは、上記マクロモノマーとの反応性がよく、しかも得られた共重合体の透明性が高い。さらに、有機溶媒に溶解するから均一で透明性の高い樹脂層を形成することが可能である。

[0044] 本発明で使用される(メタ)アクリル系モノマーの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートおよびイソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。

[0045] また、スチレン系モノマーの例としては、スチレン、 α -アルキルスチレンなどを挙げることができる。

さらに、オレフィン系モノマーの例としては、エチレン、プロピレン、ヘキセンなどの炭素数2～20の直鎖状オレフィン、環状オレフィンを挙げることができる。

また、エポキシ系モノマーの例としては、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

さらにポリカーボネート系樹脂形成モノマーの例としては、ビスフェノールとジフェニルカーボネートあるいはホスゲンとの組み合わせを挙げることができる。

[0046] 本発明において、上記マクロモノマーと上記重合性モノマーとは、重量比で、1～49重量部：99～51の重量部の範囲内の量で使用する。マクロモノマーの共重合量が上記範囲を逸脱して少なすぎると、樹脂製モールドに十分な剥離作用が発現せず、また、樹脂製モールドの形状が崩れる。他方、マクロモノマーの重合量が上記範囲を逸脱して多すぎると、形成される樹脂が白濁し透明性のある樹脂を得ることができない。

[0047] 上記のようにして得られる樹脂層を形成するための樹脂の重量平均分子量は、透明性の高い樹脂層を形成することができるものであればよいが、通常は5～15万、好ましくは6～10万の範囲内にある。

[0048] このような樹脂は、幹ポリマーに対してシリコン系マクロモノマーに由来するシリコン系ユニットあるいはフッ素系マクロモノマーに由来するフッ素系ユニットが、直鎖状の側鎖を形成している。そして、上記マクロモノマーを構成するシリコンユニットあるいはフッ素含有ユニットが鎖状構造を形成していることが好ましい。

[0049] このような樹脂を、例えばトルエン、キシレンなどのような有機溶媒に溶解して、均一な厚さの薄膜を形成する。この薄膜の形成には、スピンコート、ブレードコートなど通常の薄膜形成技術を用いることができる。

[0050] こうして形成される樹脂層の厚さは、通常50nm～30μm、好ましくは500nm～10μmである。樹脂層の厚さが上記範囲にあると、スタン

ゾに耐える強度を有するとともに、平滑性が良く取扱いが容易である。なお、樹脂層に凹凸が形成されている場合の樹脂層の厚さとは、図 1 に示すように、樹脂層の底面と表面の凹凸の最も高い面との間の距離 y をいう。

[0051] 上記のようにして樹脂層を形成した後、樹脂層に含有される溶媒を例えばホットプレート等を用いて加熱することにより除去する。

[0052] 次いで、この樹脂層の表面にスターモールドを当接して、樹脂層形成樹脂のガラス転位温度 (T_g) 以上の温度に加熱して、通常は 2 ～ 50 MPa、好ましくは 5 ～ 30 MPa の圧力で加圧圧着させ、通常は 1 ～ 10 分間保持することで、

とにより、スターモールドの表面に形成された微細な凹凸が転写されて、

冷却後スターモールドから引き剥がすことにより、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドを形成することができる。

[0053] このようにして形成された本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、樹脂層の厚さを y とし、樹脂層に形成された凸部の高さを x としたときに、次式 (I) の関係を満たすものであることが好ましい。

$$[0054] \quad y = n \times x \quad \dots (I)$$

ただし、上記式 (I) において、 n は通常は 1 ～ 15 の範囲内、好ましくは 1 ～ 10 の範囲内の値である。

[0055] なお、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、その表面にマイクロモノマーに由来するシリコン系ユニットあるいはフッ素系ユニットが偏在するために、スターモールドからの離型性も良好であり、離型の際にスターモールドに損傷を与えることがないとの利点も有する。

[0056] 上記のようにしてスターモールドから樹脂層の転写される表面形状の線返し単位は、通常は 10 ～ 50000 nm の範囲内にある。本発明によれば、上記のような表面形状の線返し単位を有するスターモールドの表面の形状を効率よく転写することができる。

[0057] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、例えばライソ/スベースが 50 ～ 500 nm であって、周期が 100 ～ 10000 nm、転写面積が 1.0 ～ 0.25 × 10⁶ mm² のパターンを形成するのに適している。

- [0058] なお、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドに形成される凹凸の具体的な形状には特に制限はないが、線状、円柱状、モノリス状、円錐状、マイクロレンズ状など種々の形態を挙げることができる。
- [0059] 上記のようにして形成された本発明のナノインプリント用樹脂製モールドの表面には、純水との接触角が通常は 100° 以上、好ましくは 105° 以上になるようにマクロモノマーの側鎖が存在している。即ち、マスターモールドと圧接して、マスターモールドに形成されている凹凸を転写する際に、マクロモノマーの側鎖に由来するシリコンユニットあるいはフッ素含有ユニットが加圧によって樹脂製モールドの表面に沿って押し付けられると考えられ、このためにこのマスターモールドとの接触によって、本発明の樹脂製モールドの表面にはシリコンユニットあるいはフッ素含有ユニットの比率が高くなる傾向があり、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドが良好な離型性を有するようになる。
- [0060] 本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、例えば図2に示すように、基板4と樹脂層3とからなる積層物にマスターモールドを当接して凹凸を転写してナノインプリント用樹脂製モールドを形成した後、この形成されたナノインプリント用樹脂製モールドに基板6上にPMMA等の樹脂5が積層された積層体をガラス転位温度(T_g)以上の温度に加熱下に当接してナノインプリント用樹脂製モールドに形成された凹凸を樹脂5に転写する。樹脂5を冷却後、ナノインプリント用樹脂製モールドから樹脂5を剥離することにより、モールドに形成されていた凹凸形状を、樹脂5に転写形成することができる。この例は熱転写の例であるが、本発明ではこうした熱転写の他に、樹脂5として光硬化性樹脂を用いることにより、光硬化転写を行うこともできる。
- [0061] また、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、本発明のインプリント用モールドの使用の一態様としてローラー式インプリント用樹脂製モールドとして使用することもできる。
- [0062] ローラー式インプリント用樹脂製モールドとして使用する場合、図6に示

すように上記インプリント用樹脂製モールドを、凹凸面を外側に向けてローラー等に巻きつけた転写ロールを形成する。

[0063] ローラー式インプリント用樹脂製モールドの好ましい構成としては、2層のモールドとして、その厚さが30～300 μm であるフレキシブルな構成であることが好ましい。

[0064] このナノインプリント用樹脂製モールドが配置されたロールと他の通常のロールとの間に光硬化性樹脂からなる樹脂シートあるいは樹脂フィルムを通して、加圧しながら光照射を行い樹脂シートあるいは樹脂フィルムの表面に転写されたインプリント用樹脂製モールドに形成された凹凸を転写固定する。

[0065] この方法では、ナノインプリント用樹脂製モールドを介して光硬化用の光線（可視光線、紫外線、X線などのエネルギー線）を照射するために、ナノインプリント用樹脂製モールドは光透過性であることが望ましく、365 nmの光線透過率が75%以上であることが好ましい。

このようにロールに本発明のナノインプリント用樹脂製モールドを配置し、光硬化性樹脂を用いることにより、ナノインプリントを連続的に行うことができる。

[0066] このように本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、表面にマクロモノマーに由来するシリコン系のユニット、あるいは、フッ素系のユニットが存在するので、樹脂製モールドを用いて凹凸形状を転写した後、樹脂製モールドからの転写体の離型が容易であり、転写された凹凸形状に欠落などが発生しない。また、本発明のナノインプリント用樹脂製モールドは、特定のマクロモノマーを用いて樹脂層を形成されており、その最外表面には離型性を有するマクロモノマーのユニットが位置していることから、樹脂層の表面に酸化物層、さらに酸化物層の表面に離型剤層を形成した従来の樹脂製モールドとはその構成が全く異なる。

そして、酸化物層、さらに酸化物の表面に離型剤層を形成することを要しないので、樹脂製モールドを非常に安価に且つ容易に製造することができる。

。

実施例

[0067] 次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0068] 本発明における各種物性の測定は下記の方法により行った。

<重量平均分子量 M_w >

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（装置：東ソー株式会社製HLC-8220GPC、溶媒テトラヒドロフラン（THF））により測定し、標準ポリスチレン換算により求められた。

[0069] <樹脂層の厚さ>

樹脂層の底面と、凹凸パターンを有する表面の中で最も高い面との間を樹脂層の厚さとした。

[0070] <樹脂層表面の純水に対する接触角>

試料表面に約1 μ リットルの微少水滴を静置し、協和界面科学社製 KYOWA CONTACT-ANGLE METER CA-D型を用いて、大気中にて測定した。測定条件は、JIS R 3257に準拠した。

変化率は、（ナノインプリント前剥離剤層接触角－ナノインプリント後剥離剤層接触角）÷ナノインプリント前剥離剤層接触角×100（%）により求めた。

[0071] <表面形状（パターン）>

周期及び線幅はSEM（日立ハイテック社製 S-4800）、深さ（高さ）はAFM（SIIナノテクノロジー社製 L-trace）にて評価した。

[0072] <ナノインプリント結果>

マクロ評価：光学顕微鏡（ELIPSE LV100 ニコン社製）にてナノインプリントされた樹脂に形成された転写面を×20倍にて観察し、モールドへの樹脂転着の有無を確認した。

○・・・樹脂転着無し

×・・・樹脂転着有り

S E M（周期）：ナノインプリントされた樹脂に形成されたパターンをS E Mで測定し、ナノインプリント用モールド表面に形成されていたパターンのS E M測定結果を基準とした変化の有無を以下の基準で判断し、評価した。

○・・・変化量が10nm未満

×・・・変化量が10nm以上

A F M（深さ）：ナノインプリントされた樹脂に形成されたパターンをA F Mで測定し、ナノインプリント用モールド表面に形成されていたパターンのA F M測定結果を基準とした変化の有無を以下の基準で判断し、評価した。

○・・・変化量が10nm未満

×・・・変化量が10nm以上

[0073] 〔実施例1〕

(1)樹脂の製造

攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、メチルメタクリレート（商品名：ライトエステルM、共栄社化学(株)製）80重量部、シリコーンマクロマーFM-0711（分子量；1000）（商品名：サイラプレーンFM-0711、チッソ(株)製）20重量部、トルエン100重量部を加えた。このシリコーンマクロマーFM-0711は、分子片末端にメチルメタクリレート基を有する単官能のシリコーン系マクロモノマーであり、末端のメチルメタクリレート基から、シリコーン系ユニットがシロキサン結合で多数結合した構成を有している。

[0074] その後、フラスコ内に窒素ガスを0.3リットル/分の量で導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱し、開始剤としてジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（商品名；V-601、和光純薬(株)製）を0.5重量部加えて8.0時間、80℃に保持した。

8時間経過後、窒素ガスの導入を止めると共にトルエン100重量部を加えて、内容物の温度を下げることで反応を終了させて、樹脂製モールド用樹

脂を得た。

得られた樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量 (MW)は、83,000であった。

[0075] (2)樹脂層の形成

上記(1)工程で製造した樹脂を、トルエンを用いて10倍に希釈し、基板となるPETフィルム(商品名;ルミラー™、東レ(株)製、厚さ;0.125mm)上にスピコートし、ホットプレートを用いて130℃で15分乾燥させ、膜厚1.2μmの樹脂層を作成した。

さらに、この樹脂塗工済PETフィルムについて、波長365nmの可視光の光透過率を測定した(測定機器;日本分光(株)製、紫外線可視分光光度計V-670)。

[0076] (3)樹脂層表面のパターン形成

上記フィルム基板および樹脂層の積層物を、東芝機械(株)製ST-50を用いて140℃に加熱し、樹脂層表面にマスターモールド(剥離処理済み石英モールド、転写面576mm²、150L/S(Line and Space)、周期;300nm、深さ150nm)を当接し、140℃で熱ナノインプリントを行った。この熱ナノインプリントの際のプレス圧は、20MPa、保持時間は5分間に設定した。

[0077] 次いで、積層物を80℃に冷却し、マスターモールドを外して片側表面にパターンの形成された樹脂層(転写面;576mm²、150L/S、周期;300nm、深さ150nm)を有するナノインプリント用樹脂製モールドを得た。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドについて、SEM(日立ハイテック(株)製、S-4800)を用いて、表面形状を観察し、欠陥あるいは形状変形がないことを確認した。

また、得られたナノインプリント用樹脂製モールド表面の純水に対する接触角を、協和界面化学(株)製、KYOWA CONTACT-ANGLE MATER CA-D型を用いて測定したところ、110°であった、なお、純水に対する接触角は、試料表面に約1マイクロリットルの微小水滴を静置し、大気中で測定した。

[0078] (4)ナノインプリント用樹脂製モールドを用いたナノインプリント

上記のようにして形成したナノインプリント用樹脂製モールドの上に光硬化性樹脂（商品名；PAK-02、東洋合成工業(株)製）を0.2ml滴下し、その上にポリカーボネートフィルム（商品名；レキサン、旭硝子(株)製、厚さ；0.18mm）を静置し、光ナノインプリント装置（エンジニアリング・システム(株)製）を用いて、1.0MPaの圧力で押し付けながら、10mW/cm²の紫外線を2秒間照射した。

上記のような操作を1ショットとして、これを20ショット繰り返した。

その後、ナノインプリント用樹脂製モールドを外した。

[0079] こうして外したナノインプリント用樹脂製モールドのナノインプリント後における樹脂層の脱落などの欠陥の有無を目視および光学顕微鏡（マクロ評価、商品名；ELIPSE LV100、ニコン(株)製）を用いて確認すると共に接触角についても測定した。

また、ナノインプリント済み樹脂について、SEMおよびAFMにより表面形状を確認したところ、線幅；148nm、周期；298nm、深さ148nmのパターンが確認された。

結果を表1にナノインプリント結果として記載する。

[0080] 〔実施例2〕

実施例1の工程(1)において、メチルアクリレート；80重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、メチルメタクリレート；99重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；1重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表1に記載する。

[0081] 〔実施例3〕

実施例1の工程(1)において、メチルアクリレート；80重量部、シリコー

ンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、メチルメタクリレート；51重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；49重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表1に記載する。

[0082] 〔比較例1〕

実施例1の工程(1)において、メチルアクリレート；80重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、メチルメタクリレート；99.1重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；0.9重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表1に記載する。

[0083] 〔比較例2〕

実施例1の工程(1)において、メチルアクリレート；80重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、メチルメタクリレート；50重量部、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；50重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成したが、樹脂が白濁して光透過率が下がり、光ナノインプリント用樹脂製モールドを作製することができなかった。

結果を表1に記載する。

[0084]

[表1]

表1. シリコーンマクロマーFM-0711共重合部数の違い

マスターモールド		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
基板	種類	I				
	厚さ(mm)	PET				
樹脂	組成	0.125				
		80	99	51	99.1	50
	シリコーンマクロマーFM-0711	20	1	49	0.9	50
	厚さ(μm)	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2
重量平均分子量(MW)(万)		8.3	8.5	8.4	8.3	8.3
365nm光透過率(%)		82	81	82	84	32
対水接触角(°)	インプリント前	110	102	114	75	-
	20シヨットインプリント後	108	102	114	54	-
	20シヨットインプリント前後の変化率(%)	1.8	0.0	0.0	28.0	-
ナノインプリント結果	マクロ検査	○	○	○	×	-
	SEM(周期)	○	○	○	×	-
	AFM(高さ)	○	○	○	×	-

パターン周期 300nm、形状 L/S 深さ(高さ)150nm

[0085] 表1において、比較例2の「-」：白濁のため樹脂製モールド自体の作製を行っていない。

[0086] 〔実施例4〕

実施例1の工程(1)において、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、シリコンマクロマーFM-0721（分子量5000、商品名；サイラプレーンFM-0721、チッソ(株)製）；20重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。このシリコンマクロマーFM-0721は、分子片末端にメチルメタクリレート基を有する単官能のシリコン系マクロモノマーであり、末端のメチルメタクリレート基から、シリコン系ユニットがシロキサン結合で多数結合した構成を有している。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表2に記載する。

[0087] 〔実施例5〕

実施例1の工程(1)において、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、シリコンマクロマーFM-0725（分子量10000、商品名；サイラプレーンFM-0725、チッソ(株)製）；20重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。このシリコンマクロマーFM-0725は、分子片末端にメチルメタクリレート基を有する単官能のシリコン系マクロモノマーであり、末端のメチルメタクリレート基から、シリコン系ユニットがシロキサン結合で多数結合した構成を有している。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表2に記載する。

[0088] [実施例6]

実施例1の工程(1)において、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、シリコンマクロマーFM-7711（分子量：1,000、商品名；サイラプレーンFM-7711、チッソ(株)製）；20重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。このシリコンマクロマーFM-7711は、分子の両端にメチルメタクリレート基を有する2官能のシリコン系マクロモノマーであり、末端のメチルメタクリレート基から、シリコン系ユニットがシロキサン結合で多数結合した構成を有している。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表2に記載する。

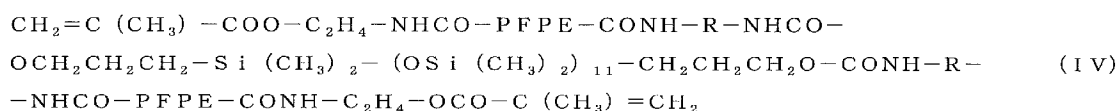
[0089] [実施例7]

実施例1の工程(1)において、シリコンマクロマーFM-0711（分子量1000）；20重量部の代わりに、フッ素系マクロマー（特表平11-503183号公報の実施例1に記載の方法で製造したもの、分子量8000）；20重量部とした以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

[0090] 即ち、250mlの丸底フラスコの中に、分子量947の市販のヒドロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン24.18g及び蒸留したトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート10.76gを入れた。混合物を数分間激しく振盪したのち、ジブチルスズジラウレート0.04gを加えた。次に、この混合物をさらに5分間振とうしたのち、一夜攪拌した。最初の一時間に穏やかな発熱が見られた。次に、この反応混合物に対し、分子量約2,000（ヒドロキシル価55.40）の市販のPFPE103.30g及びジブチルスズジラウレート0.10gを加えた。再び数分間激しく振盪した後、混合物を一夜攪拌した。赤外スペクトルを実行してイソシアネートピークの

消滅を確認した。次に、この混合物に対し、蒸留したばかりのイソシアナトエチルメタクリレート 7.92 g を加えた。フラスコを激しく振盪し、混合物を一夜攪拌した。再び赤外スペクトルを実行してイソシアネートの消滅を確認した。得られた粘ちょうな液体は、上記式 (IV) に示す構造を有していた。

[0091] [化2]



[0092] さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 2 に記載する。

[0093] [比較例 3]

実施例 1 の工程(1)において、シリコーンマクロマー FM-0711 (分子量 1000) ; 20 重量部の代わりに、反応性シリコーン FM-0701 (分子量 : 423、商品名 ; サイラプレーン FM-0701、チッソ(株)製) ; 20 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。この反応性シリコーン FM-0701 は、分子片末端にメチルメタクリレート基を有する単官能の反応性シリコーンモノマーであり、末端のメチルメタクリレート基から、シリコーン系ユニットがシロキサン結合で多数結合した構成を有している。この FM0701 の分子量は 423 でありマクロモノマーではない。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 2 に記載する。

[0094] [比較例 4]

実施例 1 の (1) において、シリコーンマクロマー FM-0711 (分子量 1000) 20 重量部の代わりに、シリコーンマクロマー X-22-2426 20 重量部 (分子量 12,000 商品名 変性シリコーンオイル X-22-2426 信越シリコーン社製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にインプリント用樹脂

製モールドを作製した。しかしながらここで使用したシリコンマクロモノマーは分子量が高すぎて、樹脂白濁のため、光インプリント用樹脂製モールドとして使用することができなかった。得られたインプリント用樹脂製モールドを表 2 に示す。

[0095] 〔比較例 5〕

実施例 1 の工程(1)において、シリコンマクロマー FM-0711 (分子量 1000) ; 20 重量部の代わりに、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート (分子量 : 532、商品名 ; ライトエステル FM-108、共栄社化学(株)製) ; 20 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。このパーフルオロオクチルエチルメタクリレートは、分子量が 532 でありマクロモノマーではない。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 2 に記載する。

[0096]

[表2]

表2. シリコンマクロマー種の違い		実施例1	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4	比較例5
基板	マスターモールド	I							
	種類	PET							
樹脂	厚さ(mm)	0.125							
	メチルメタクリレート	80	80	80	80	80	80	80	80
	シリコンマクロマーFM-0711	20							
	シリコンマクロマーFM-0721		20						
	シリコンマクロマーFM-0725			20					
	シリコンマクロマーFM-7711				20				
	フッ素系マクロマー					20			
	反応性シリコンFM-0701						20		
組成	シリコンマクロマーX-22-2426							20	
	パーフロロオクチルメタクリレート								20
	厚さ(μm)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	重量平均分子量(MW)(万)	8.3	8.8	8.9	8.3	8.9	8.8	8.4	8.4
対水接触角(°)	365nm光透過率(%)	82	80	79	82	83	85	22	84
	インプリント前	110	112	114	110	112	72	-	93
	20ショットインプリント後	108	112	114	110	112	50	-	54
	20ショットインプリント前後の変化率(%)	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	30.6	-	41.9
ナノインプリント結果	マクロ後歪	○	○	○	○	○	×	-	×
	SEM(周期)	○	○	○	○	○	×	-	×
	AFM(高さ)	○	○	○	○	○	×	-	×

[0097] [実施例 8]

実施例 1 の工程(1)において、メチルメタクリレート；80重量部の代わりに、スチレン；80重量部（商品名：スチレンモノマー、出光興産(株)製）；80重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表3に記載する。

[0098] [実施例 9]

実施例 1 の工程(1)において、メチルメタクリレート；80重量部の代わりに、イソボルニルメタクリレート；80重量部（商品名：ライトエステルIB-X、共栄社化学(株)製）；80重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表3に記載する。

[0099] [実施例 10]

実施例 1 の工程(1)において、メチルメタクリレート；80重量部の代わりに、tert-ブチルメタクリレート；80重量部（商品名：ライトエステルTB、共栄社化学(株)製）とした以外は、実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

さらに、得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様にして20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表3に記載する。

[0100] [比較例 6]

実施例 1 の工程(1)～工程(3)の代わりに、以下の操作を行い、ナノインプリント用樹脂製モールドを作成した。

ポリジメチレンシロキサン (PDMS) (商品名 ; SIM-260, 信越シリコーン(株)製) ; 100 重量部に、硬化剤 (商品名 ; CAT-260, 信越シリコーン(株)製) 10 重量部を加えてよく攪拌した後、キシレンで 10 倍に希釈して PET フィルム基板上にスピンコートし、ヒートプレスを用いて、130℃で 15 分間乾燥させ、膜厚 1.3 μm の樹脂膜を作製した。この PDMS はシリコーン樹脂硬化体であり、シリコーン系マクロモノマーではない。

[0101] 上記フィルム基板および樹脂層の積層物を東芝機械(株)製 ST-50 を用いて、40℃に加熱し、樹脂層表面に樹脂層表面にマスターモールド (剥離処理済み石英モールド、転写面 576 mm²、150 L/S、周期 ; 300 nm、深さ 150 nm) を当接し、40℃で熱ナノインプリントを行った。

次いで、この形状付与済みのフィルム基板をホットプレートを用いて 40℃で 12 時間、150℃で 30 分間硬化させてナノインプリント用樹脂製モールド (転写面 ; 576 mm²、150 L/S、周期 ; 300 nm、深さ 150 nm) とした。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 の(4)と同様にしてナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 3 に示す。

[0102] [比較例 7]

スピノングラス (SOG) (商品名 ; LHG-NIL-O 1 主剤、LEAP 社製) ; 100 重量部に、硬化剤 (商品名 ; LHG-NIL-O 1 硬化剤、LEAP 社製) 10 重量部を加えてよく攪拌した後、PET フィルム基板上にスピンコートし、膜厚 1.3 μm の樹脂膜を作製した。

このスピノングラスは、スピンコート可能な液状ガラスである。

上記フィルム基板および樹脂層の積層物を、東芝機械(株)製 ST-50 を用いて 40℃に加熱し、樹脂層表面に樹脂層表面にマスターモールド (剥離処理済

み石英モールド、転写面 576 mm²、150 L/S、周期；300 nm、深さ 150 nm) を当接し、40℃で熱ナノインプリントを行った。

[0103] 次いで、この形状付与済みのフィルム基板をホットプレートを用いて40℃で12時間、150℃で30分間硬化させてナノインプリント用樹脂製モールド（転写面；576 mm²、150 L/S、周期；300 nm、深さ 150 nm) とした。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1の(4)と同様にナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表3に示す。

[0104]

[表3]

表3. 主モノマー種の違い								
マスターモールド		実施例1	実施例8	実施例9	実施例10	比較例6	比較例7	
基板	種類	I						
	厚さ(mm)	PET						
樹脂	組成	メチルメタクリレート	80					
		スチレン		80				
		イソボルニルメタクリレート			80			
		trer-ブチルメタクリレート				80		
		シリコーンマクロマーFM-0711	20	20	20	20		
	樹脂	PDMS					100	
		SOG						100
		厚さ(μm)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		重量平均分子量(MW)(万)	8.3	8.3	8.4	8.2	硬化のため測定不能	
		365nm光透過率(%)	82	84	83	83	82	82
対水接触角 (°)	インプリント前	110	110	110	110	78	72	
	20ショットインプリント後	108	106	108	108	50	48	
	20ショットインプリント前後の変化率(%)	1.8	3.6	1.8	1.8	35.9	33.3	
ナノインプリント 結果	マクロ検査	○	○	○	○	×	×	
	SEM(周期)	○	○	○	○	×	×	
	AFM(高さ)	○	○	○	○	×	×	

マスターモールド形状:I パターン周期300nm、形状 L/S、深さ(高さ)150nm

[0105] [実施例 1 1]

実施例 1 の工程(2)の樹脂膜厚を0. 4 μmに変え、さらに工程(3)におけ

るマスターモールドを剥離処理済み石英モールド（転写面；576mm²、25n mL/S、周期；50nm、深さ；50nm）に変えた以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

さらに得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表4に示す。

[0106] 〔実施例12〕

実施例1の工程(3)におけるマスターモールドを剥離処理済み石英モールド（転写面；576mm²、75n mL/S、周期；150nm、深さ；150nm）に変えた以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

さらに得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表4に示す。

[0107] 〔実施例13〕

実施例1の工程(3)におけるマスターモールドを剥離処理済み石英モールド（転写面；576mm²、10000n mL/S、周期；20000nm、深さ；150nm）に変えた以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

さらに得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表4に示す。

[0108] 〔実施例14〕

実施例1の工程(3)におけるマスターモールドを剥離処理済み石英モールド（転写面；576mm²、ホール径200nm、周期；400nm、深さ；200nm

、円柱形状)に変えた以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

さらに得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表4に示す。

[0109] [実施例15]

実施例1の工程(3)におけるマスターモールドを剥離処理済み石英モールド(転写面; 576mm²、周期; 300nm、深さ; 300nm、モスアイ形状)に変えた以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

さらに得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表4に示す。

[0110] [実施例16]

実施例1の工程(2)の樹脂膜厚を6.4μm、工程(3)におけるマスターモールドを剥離処理済み石英モールド(転写面; 576mm²、ホール径1000nm、周期20000nm、深さ; 800nm、マイクロレンズ形状)に変えた以外は、実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

さらに得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表4に示す。

[0111]

[表4]

表4. マスター-モールドの違い

マスター-モールド		実施例1	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
マスター-モールド	モールド種類	I	II	III	IV	V	VI	VII
	周期 (nm)	300	50	150	20,000	400	300	20,000
	形状	L/S	L/S	L/S	L/S	円柱	モスアイ	レンズ
基板	種類	PET						
	厚さ (nm)	0.125						
	種類	メチルメタクリレート						
樹脂層	種類	シリコーンマクロマー-FM0711						
	厚さ (μm)	20						
	重量平均分子量 (MW) (万)	1.2	0.4	1.2	1.2	1.2	1.2	6.4
365nm光透過率 (%)		8.3						
対水接触角 (°)	インプリント前	82						
	20シヨットインプリント後	110	110	110	110	110	110	110
	20シヨットインプリント前後の変化率 (%)	108	106	106	106	106	106	106
ナノインプリント結果	マクロ検査	1.8	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	SEM (周期)	○	○	○	○	○	○	○
	AFM (高さ)	○	○	○	○	○	○	○

[0112] [実施例 17]

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムをソーダガラス（旭硝子(株)製、厚さ；1. 1 mm）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0113] [実施例 18]

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムをシリコンウエハ（コバレントマテリアル社製、使用グレード；ポリッシュト・ウェーハ、厚さ；0. 5 mm）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0114] [実施例 19]

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムをサファイア基板（オルベパイオニア社製、使用グレード；半導体グレード、厚さ；0. 5 mm）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0115] [実施例 20]

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムを PSF フィルム（

商品名；スミライトTMFS-1200、住友ベークライト（株）製、厚さ；0.12mm）に変更した以外は実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表5に示す。

[0116] 〔実施例21〕

実施例1の工程(2)において、基板であるPETフィルムをポリカーボネートフィルム（商品名；レキサン、旭硝子(株)製、厚さ；0.12mm）に変更した以外は実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表5に示す。

[0117] 〔実施例22〕

実施例1の工程(2)において、基板であるPETフィルムをポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム（商品名；テオネックス、帝人化成(株)製、厚さ；0.12mm）に変更した以外は実施例1と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例1と同様に20ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表5に示す。

[0118] 〔実施例23〕

実施例1の工程(2)において、基板であるPETフィルムをポリイミドフィルム（商品名；オーラムフィルム、三井化学(株)製、厚さ；0.3mm）に変

更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0119] 〔実施例 2 4〕

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムをポリメチルメタクリレート（商品名；アクリプレン、三菱レーヨン(株)製、厚さ；0. 1 2 m m）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0120] 〔実施例 2 5〕

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムをダイヤモンドライクカーボン（DLC）でコーティング処理（膜厚；1 μ m）した P E T フィルム（商品名；ジニアスコートDLC、日本アイ・ティ・エフ(株)製、厚さ；0. 1 2 mm）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0121] 〔実施例 2 6〕

実施例 1 の工程(2)において、基板である P E T フィルムをグラッシーカーボン（GC）（使用グレード；SA-1、東海カーボン(株)製、厚さ；1 mm）に変更

した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0122] [実施例 27]

実施例 1 の工程(2)において、基板である PET フィルムを炭化ケイ素 (SiC) ウエハ (使用グレード 6HN-Type、TankeBlue 社製、厚さ ; 0.43 mm) に変更した以外は実施例 1 と同様にしてナノインプリント用樹脂製モールドを作製した。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドを用いて実施例 1 と同様に 20 ショットの連続光ナノインプリントを行った。

得られたナノインプリント用樹脂製モールドおよびナノインプリント結果を表 5 に示す。

[0123]

[表5]

表5. 基材種類の違い		実施例1	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
基板	マスターモールドの種類	I											
	厚さ(mm)	0.125	1.1	0.5	0.5	0.5	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	1.0	0.43
樹脂層	メチルメタクリレート	80											
	シリコーンマクロマー FM0711	20											
	厚さ(μm)	1.2											
	重量平均分子量(MW)(万)	8.3											
対水接触角(°)	365nm光透過率(%)	82											
	インプリント前	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	20ショットインプリント後	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
	20ショットインプリント前後の変化率(%)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
ナノインプリント結果	マクロ検査	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	SEM(周期)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	AFM(高さ)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0124] [実施例28]

実施例1のナノインプリント用樹脂製モールドを用いて、ナノインプリントを実施例の工程(4)の代わりに以下のようにして行った。

実施例1の(1)と同じ工程で作製したシクロヘキシルメタクリレート(商品名ライトエステルCH 共栄社化学(株)製)重合物を予めガラス基板上にスピンコートし、得られた樹脂積層物を130℃に加熱し転写シートを作成した。

この転写シートに実施例1で作製した樹脂製モールド(転写面576mm²・150nmL/S・周期300nm・深さ150nm)を押しつけ80℃で熱転写した。

熱転写時のプレス圧は20MPa、保持時間は5分間であった。

その後、積層物を65℃に冷却し、樹脂製モールドを外し、転写欠陥の無いことを確認した。結果を表6に示す。

また、本樹脂製モールド^{*}を使用し、20ショットの連続熱ナノインプリントを行ったところ、問題なくインプリントすることができた。

[0125] [実施例29]

実施例1のナノインプリント用樹脂製モールドを用いて、ナノインプリントを実施例1の工程(4)の代わりに以下のようにして行った。

実施例1で得られたナノインプリント用樹脂製モールドを6インチ径ロールに巻きつけ、光硬化性樹脂PAK-20(東洋合成工業(株)製)が塗布されているポリカーボネートフィルム(商品名;レキサンフィルム、厚さ;0.12mm、旭硝子(株)製)に1.0MPaで押し付けた状態でラインを動かした(送り速度;1m/min、装置は手製)。

その後、ラインを動かしながら70mW/cm²の紫外線を照射し、樹脂を硬化させた。

[0126] 次いでナノインプリント用樹脂製モールドをロールから外した。モールドには樹脂の欠落などのないことを確認した。

ナノインプリント用樹脂製モールドのナノインプリント後の樹脂の欠落の有無を目視で確認すると共に接触角についても測定した。

また、ナノインプリント済み樹脂について、SEMおよびAFMを用いて表面状態を確認したところ、線幅；150nm、周期；300nm、深さ；150nmのパターンが形成されていた。

結果を表6中にナノインプリント結果として記載する。

[0127] [表6]

表6. 樹脂製モールド(シリコンマクロマー含有)使用例		実施例1	実施例28	実施例29
基板	マスターモールド	I		
	種類	PET		
樹脂層	厚さ(mm)	0.125		
	種類	メチルメタクリレート		
	シリコンマクロマー-FM0711	80		
	厚さ(μm)	20		
	重量平均分子量(MW)(万)	1.2		
365nm光透過率(%)		8.3		
対水接触角(°)	インプリント前	110	110	110
	20ショットインプリント後	108	108	108
	20ショットインプリント前後の変化率(%)	1.8	1.8	1.8
使用樹脂製モールドの形状		UV/枚葉	熱/枚葉	UV/ロール
ナノインプリント結果	マクロ検査	○	○	○
	SEM(周期)	○	○	○
	AFM(高さ)	○	○	○

符号の説明

- [0128] 3 : 樹脂層
4 : 基板
5 : 樹脂
6 : 基板
7 : ローラー式インプリント用モールド
8 : 光源

請求の範囲

[請求項1] 基板と、該基板上に形成された樹脂層とからなり、該樹脂層の表面に微細な凹凸が形成されたナノインプリント用樹脂製モールドであって、

 該樹脂層は、1～49重量部のシリコーン系マクロモノマーおよび/またはフッ素系マクロモノマーと、99～51重量部の、(メタ)アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、エポキシ系モノマー、オレフィン系モノマーおよびポリカーボネート系樹脂形成モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも一種の重合性モノマーとから形成されてなり、

 該シリコーン系マクロモノマーおよび/またはフッ素系マクロモノマーの分子量が600～10000の範囲内にあると共に、該マクロモノマーは分子の末端に重合性モノマーと共重合可能な反応性基を有し、該反応性基が上記重合性基と共重合した際に、上記マクロモノマーを構成するシリコーン系ユニットあるいはフッ素系ユニットが重合性モノマーとマクロモノマーとから形成される幹ポリマーに対する側鎖を形成していることを特徴とするナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項2] 上記樹脂層の厚さを y とし、樹脂層に形成された凸部の高さを x としたときに、樹脂層は下記式 (I) で表わされる関係を有することを特徴とする請求項第1項記載のナノインプリント用樹脂製モールド；

$$y = n \times x \quad \cdots \cdots (I)$$

 (ただし、上記式 (I) において、 n は1～15の範囲内の値である。) 。

[請求項3] 上記樹脂層の表面に、純水との接触角が 100° 以上になるようにマクロモノマーの側鎖が存在していることを特徴とする請求項第1項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項4] 上記マクロモノマーを構成するシリコーンユニットあるいはフッ素

含有ユニットが鎖状構造を形成していることを特徴とする請求項第1項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項5] 上記樹脂層を形成する樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された重量平均分子量 (MW) が50000～150000の範囲にあることを特徴とする請求項第1項または第2項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項6] 上記樹脂層に形成されている表面形状の繰り返し単位が、10～50000nmの範囲内にあることを特徴とする請求項第1項または第2項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項7] 上記ナノインプリント用樹脂製モールドにおける365nmの光線透過率が75%以上であることを特徴とする請求項第1項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項8] 上記ナノインプリント用樹脂製モールドに配置されている基板が、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、炭素基板、および、GaN基板よりなる群から選ばれる一種類の基板であることを特徴とする請求項第1項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。

[請求項9] 上記ナノインプリント用樹脂製モールドが、ローラーの表面に配置されていることを特徴とする請求項第1項記載のナノインプリント用樹脂製モールド。