

明 細 書

発明の名称：インプリント用レプリカモールドの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、インプリント用モールドのレプリカを製造する方法に関する。
本願は、2010年6月23日に出願された日本国特許出願第2010-143118号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 近年、微細凹凸パターンの形成方法として、インプリント法と呼ばれる微細なパターンを忠実に転写できる技術が開発されている（非特許文献1参照）。インプリント法はナノメートルオーダーのものをナノインプリント法、またマイクロメートルオーダーのものをインプリント法と呼ぶことが多いが、ここでは、両者併せて全てをインプリント法と呼ぶことにする。
- [0003] インプリントプロセスでは、モールド（型）を樹脂に押しつけて、モールド上のパターンを樹脂に転写する。ここで使用するモールド材料は、一般に高価である上、パターンの破損や樹脂の貼り付きなどにより長期間使用することは難しい。そこでマスターとなるモールドの長寿化のための技術開発を行う一方で、モールドのパターンをより安価な材料に写し取り、それをマスターのレプリカとして用いてインプリントを行うことで、生産コストの削減が図られてきた。

これまで、インプリント用レプリカモールド材料としては、たとえば、ポリアミドオリゴマー（特許文献1）、ガラス系、フッ素系炭化水素ポリマー（特許文献2）、高分子量熱可塑性ポリマーと低分子量熱可塑性ポリマーとの混合物（特許文献3）、環状オレフィン共重合体（特許文献4）、ガラス系、ポリジメチルシロキサンなどが知られている。

しかしながら、従来の材料は、強度、柔軟性、成形性などの問題があった。

一方、本発明者らは、表面が無機化され非常に高い硬度を有するため耐擦

傷性に優れ、かつ、被着体との密着性にも優れた薄膜材料として、ポリシロキサン系の組成物、紫外線硬化性化合物及び光感応性化合物を含有する組成物を開発していた（特許文献５）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００７－２１６４９３号公報

特許文献２：特開２００７－３２００７２号公報

特許文献３：特開２００８－３８１３６号公報

特許文献４：特開２００７－５５２３５号公報

特許文献５：国際公開２００８／０６９２１７パブリック

非特許文献

[0005] 非特許文献１：S. Y. Chou et al. Appl. Phys. Lett., vol. 67, 1995年, P33

14

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明は、安価で、強度、柔軟性などにおいて良好な特性を有するインプリント用シリカモールドを製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究の結果、自らの発明したポリシロキサン系の組成物、紫外線硬化性化合物及び、光感応性化合物を含有する有機無機複合体（特許文献５）を、インプリント用シリカモールド用材料に適用すると、使用前には保存安定性に優れるとともに、ある程度の柔軟性を有するための微細凹凸パターンを形成でき、硬化後には、微細凹凸パターンを維持したまま表面が無機化され非常に高い硬度を有するため、耐擦傷性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、

(1)

(A) 基材上に、有機無機複合材料を塗工する工程、

(B) 熱及び／又は電磁線によって、塗工面を半硬化させて微細凹凸パターン形成用基材とする工程、

(C) 当該微細凹凸パターン形成用基材に所定の微細凹凸パターンが形成されたマスターモールドをインプリント法により押し付けて微細凹凸パターンを転写する工程、

(D) 転写した当該微細凹凸パターン形成用基材に電磁線を照射することにより硬化させる工程、

を有することを特徴とするレプリカモールドの製造方法、

(2)

さらに、(E) 上記(D)の工程で得られた微細凹凸パターン面に離型層を付与する工程を有することを特徴とする上記(1)に記載のレプリカモールドの製造方法、

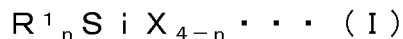
(3)

有機無機複合材料が離型層用素材を含有していることを特徴とする上記(1)に記載のレプリカモールドの製造方法、

(4)

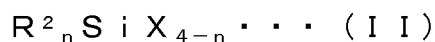
有機無機複合材料が、

a) 式(I)



(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹は有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物、

式(II)



(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR²は同一であっても相異なってもよく、R²は無機基であって、R²のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物、

もよく、 R^2 は式中のS iに炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物、及び、存在するならば、それらの加水分解縮合物からなり、

$$\left\{ \left[\text{式 (I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位} \right] \right\} / \left\{ \left[\text{式 (I) の化合物} \right] + \left[\text{式 (I I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位} \right] \right\} \times 100 = 30 \sim 100 \text{ モル\%、かつ、}$$

$$\left\{ \left[\text{式 (I I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位} \right] \right\} / \left\{ \left[\text{式 (I) の化合物} \right] + \left[\text{式 (I I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位} \right] \right\} \times 100 = 0 \sim 70 \text{ モル\%}$$

である有機ケイ素化合物

b) 電磁線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒、

を含むことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のレプリカモールドの製造方法、

(5)

$$\left\{ \left[\text{式 (I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位} \right] \right\} / \left\{ \left[\text{式 (I) の化合物} \right] + \left[\text{式 (I I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位} \right] \right\} \times 100 = 30 \sim 95 \text{ モル\%、かつ、}$$

$$\left\{ \left[\text{式 (I I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位} \right] \right\} / \left\{ \left[\text{式 (I) の化合物} \right] + \left[\text{式 (I I) の化合物} \right] + \left[\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位} \right] \right\} \times 100 = 0 \sim 70 \text{ モル\%}$$

位〕＋〔存在するならば、加水分解縮合物中の式（ⅠⅠ）の化合物由来の単位〕〕×１００＝５～７０モル％であることを特徴とする、

上記（４）に記載のレプリカモールドの製造方法、

（６）

電磁線硬化性化合物が組成物の固形分の全質量に対して８０質量％以下であることを特徴とする、上記（４）又は（５）に記載のレプリカモールドの製造方法、

（７）

シラノール縮合触媒が光感応性化合物であることを特徴とする、上記（４）～（６）のいずれかに記載のレプリカモールドの製造方法に関する。

[0009] また、本発明は、

（８）

上記（１）～（７）のいずれかに記載の方法により得られた、レプリカモールドに関する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例１において、マスターモールドをプレスし、取り除いた後の、本発明に係る有機無機複合材料付スライドガラス面をデジタルマイクロスコープにより撮影した写真である。

[図2]実施例１において、マスターモールドをプレスし、取り除いた後の本発明に係る有機無機複合材料付ポリカーボネート面をデジタルマイクロスコープにより撮影した写真である。

[図3]実施例１において、本発明に係る有機無機複合材料付スライドガラスレプリカモールドを基材にプレスし、熱インプリント後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をデジタルマイクロスコープにより撮影した写真である。

[図4]実施例１において、本発明に係る有機無機複合材料付ポリカーボネート製レプリカモールドを基材にプレスし、熱インプリント後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をデジタルマイクロスコープにより撮影した写真

である。

[図5]実施例1において、本発明に係る有機無機複合材料付スライドガラスレプリカモールドを基材にプレスし、光インプリント後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をデジタルマイクロスコープにより撮影した写真である。

[図6]実施例2において、マスターモールドとして使用されたシリコンモールドの面を走査型電子顕微鏡（SEM）により撮影した写真である。

[図7]実施例2において、本発明の有機無機複合材料付きスライドガラスの上にマスターモールドを乗せてプレスし、熱インプリント後、SEMにより撮影した写真である。

[図8]実施例2において、本発明の有機無機複合材料付きPETフィルム製のレプリカモールドを基材にプレスし、光インプリント後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をSEMにより撮影した写真である。

[図9]実施例3において、マスターモールドを60℃において4MPaの圧力で3分間プレスし、取り除いた後の、本発明に係る有機無機複合材料付PETフィルム（I）の表面をAFMにより撮影した写真である。

[図10]実施例3において、マスターモールドを100℃において12MPaの圧力で3分間プレスし、取り除いた後の、本発明に係る有機無機複合材料付PETフィルム（II）の表面をAFMにより撮影した写真である。

[図11]実施例3において、有機無機複合材料付PETフィルム（II）をUV硬化させて得た、本発明に係るレプリカモールド（II）を基材（ポリメタクリル酸メチル樹脂）にプレスし、熱インプリント後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をAFMにより撮影した写真である。

[図12]実施例3において、有機無機複合材料付PETフィルム（II）をUV硬化させて得た、本発明に係るレプリカモールド（II）を基材（ポリシクロオレフィン樹脂）にプレスし、熱インプリント後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をAFMにより撮影した写真である。

[図13]実施例3において、有機無機複合材料付PETフィルム（II）をU

V硬化させて得た、本発明に係るレプリカモールド（11）を基材にプレスし、光インプリント（ $700\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をAFMにより撮影した写真である。

[図14]実施例3において、有機無機複合材料付PETフィルム（11）をUV硬化させて得た、本発明に係るレプリカモールド（11）を基材にプレスし、光インプリント（ $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）後、レプリカモールドを取り除いた後の基材面をAFMにより撮影した写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において、「レプリカモールド」とは、微細凹凸パターンを有するモールド（金型）を樹脂に押しつけて微細凹凸パターンを樹脂に転写するインプリント法において使用するモールドのレプリカを意味する。

また、「電磁線」とは、紫外線、X線、放射線、イオン化放射線、電離性放射線（ α 、 β 、 γ 線、中性子線、電子線）を意味する。

また、「半硬化」とは、タック性がなく、成形時には型に追従してクラックが発生しない程度に硬化した状態を意味する。さらに、「硬化」とは、スチールウールによる擦過で傷が付き難い程度に硬化している状態を意味する。

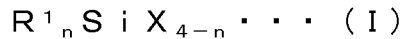
[0012] 1. 有機無機複合材料

本発明における有機無機複合材料は、基材上に積層して、微細凹凸パターンを作成するための有機無機複合材料層を形成する組成物であり、従来どおり、転写した当該微細凹凸パターン形成用基材から該マスターモールドを除去しないで電磁線を照射して硬化させることができるのみならず、転写した当該微細凹凸パターン形成用基材から該マスターモールドを除去して電磁線を照射して硬化させることができるものであれば特に限定されないが、特に、以下の成分が好ましい。

[0013] a) 有機ケイ素化合物

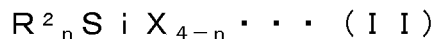
本発明の有機無機複合材料における有機ケイ素化合物は、次の成分を含む。

a-1) 式 (I)



(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は同一であっても相異なってもよく、R¹は有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物

a-2) 式 (I I)



(式中、nは1又は2を表しnが2のときR²は同一であっても相異なってもよく、R²は式中のSiに炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物

a-3) 存在するならば、それらの加水分解縮合物

[0014] 本発明の有機無機複合材料における有機ケイ素化合物は、式 (I) で表される化合物と式 (I I) で表される化合物、及び、存在するならば、それらの加水分解縮合物の混合物であるが、式 (I I) で表される化合物及びそれを単位として含有する加水分解縮合物は必ずしも存在しなくてもよい。加水分解縮合物とは、化合物同士が加水分解縮合してシロキサン結合を形成した2量体等であって、式 (I) 又は式 (I I) の化合物のみが加水分解縮合した物であってもよく、式 (I) の化合物と式 (I I) の化合物とが加水分解縮合した物であってもよく、これらの2種以上が混在していてもよい。

[0015] { [式 (I) の化合物] + [存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] } / { [式 (I) の化合物] + [式 (I I) の化合物] + [存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] + [存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位] } × 100 は、好ましくは30～100モル%、より好ましくは30～95モル%であり、

{ [式 (I I) の化合物] + [存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I

I) の化合物由来の単位} } / { [式 (I) の化合物] + [式 (I I) の化合物] + [存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] + [存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位] } × 100 は、好ましくは 0 ~ 70 モル% であり、より好ましくは 5 ~ 70 モル% である。

また、加水分解縮合物の平均粒子径は 2 nm ~ 100 nm が好ましく、5 nm ~ 30 nm であることがより好ましい。平均粒子径が 100 nm より大きいと膜が白濁し、溶液が不安定となりゲル化し易くなる。平均粒子径が 2 nm より小さいと塗膜性に悪影響が出る場合がある。

[0016] 式 (I) 中、n は 1 又は 2 を表し、n は 1 であることが好ましい。n が 2 のとき R¹ は同一であっても相異なってもよく、R¹ は有機基であって、R¹ のうち 1 以上はビニル基含有炭化水素基を表す。つまり、n が 1 のとき、R¹ はビニル基含有炭化水素基であり、n が 2 のとき、R¹ のうち 1 又は 2 は、前記のビニル基含有炭化水素基であり、前記以外の基は有機基である。

有機基としては、置換基を有していてもよい炭化水素基（ビニル基含有炭化水素基を含む）、置換基を有していてもよいビニル化合物のポリマーからなる基等を挙げることができる。

炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基含有炭化水素基、アルキニル基、アリール基などが挙げられる。これらのうち、ビニル基含有炭化水素基以外の基では、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基が好ましく、さらに、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のエポキシアルキル基がより好ましい。

ビニル基含有炭化水素基としては、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等のアルケニル基（好ましくは、C₂-8 アルケニル基）、2-シクロプロペニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロヘキセニル基、4-シクロオクテニル基等のシクロアルケニル基（好ましくは、C₃-8 シクロアルケニル基）等が挙げられる。

また、有機基は、ケイ素原子を含んでいてもよく、ポリシロキサン、ポリ

ビニルシラン、ポリアクリルシラン等のポリマーを含む基であってもよい。

[0017] ここで、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、*tert*-アミル、ヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、*tert*-ヘプチル、*n*-オクチル、イソオクチル、*tert*-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられ、これらのうち炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等が挙げられ、これらのうち、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましい。

アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基等が挙げられ、これらのうち炭素数2～6のアルキニル基が好ましい。

アリール基は、単環又は多環のアリール基を意味し、多環アリール基の場合は、完全不飽和に加え、部分飽和の基も包含する。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アズレニル基、インデニル基、インダニル基、テトラリニル基等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、C6-10アリール基である。

[0018] 上記「置換基を有していてもよい」における「置換基」としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

[0019] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、1-メチルブトキシ、*n*-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、4-メチルペントキシ

等が挙げられ、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基が好ましい。

アルケニルオキシ基は、いずれか 1 カ所以上に炭素-炭素二重結合を有するアルケニル基と酸素原子が結合した基であり、例えば、ビニルオキシ、2-プロペニルオキシ、3-ブテニルオキシ、4-ペンテニルオキシ等が挙げられ、炭素数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基が好ましい。

アルケニルカルボニルオキシ基としては、アルケニル基がカルボニルオキシ基と結合した基であり、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルカルボニルオキシ、3-ブテニルカルボニルオキシ等が挙げられ、炭素数 2 ~ 10 のアルケニルカルボニルオキシ基が好ましい。

- [0020] 置換基を有していてもよいビニル化合物のポリマーとしては、例えば、
- (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、シクロヘキシル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル；
 - (メタ) アクリル酸、イタコン酸、フマル酸などのカルボン酸および無水マレイン酸などの酸無水物；
 - グリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ化合物；
 - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ化合物；
 - (メタ) アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミドなどのアミド化合物；
 - アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどから選ばれるビニル系化合物；
- を単独又は共重合したビニル系ポリマーを挙げることができる。

- [0021] 式 (I I) 中、 n は 1 又は 2 を表し、 n は 1 であることがより好ましい。 n が 2 のとき R^2 は同一であっても相異なってもよく、 R^2 は式中の S_i に炭素原子が直接結合しているビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。 R^2 の有機基としては、 R^1 の有機基と同様のものを挙げることができる。

- [0022] 式 (I) 及び式 (I I) 中、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。加水分解性基とは、例えば、無触媒、過剰の水の共存下、25℃～100℃で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を意味し、具体的には、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基等を挙げることができ、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～4のアシルオキシ基が好ましい。
- [0023] 炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられ、炭素数1～4のアシルオキシ基としては、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ等のアシルオキシ基が挙げられる。
- [0024] 具体的に、式 (I) で表される化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリメトキシシラン、2-シクロプロペニルトリメトキシシラン、2-シクロペンテニルトリメトキシシラン、2-シクロヘキセニルトリメトキシシラン、ジビニルジアミノシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジアセトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジ3-ブテニルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、アリルメチルトリメトキシシラン、アリルエチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。
- 式 (I I) で表される化合物としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ジメチ

ルジアミノシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-（3-メチルー3-オキセタンメトキシ）プロピルトリメトキシシラン、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリ（メタ）アクリロキシシラン、メチル〔2-（メタ）アクリロキシエトキシ〕シラン、メチルトリグリシジロキシシラン、メチルトリス（3-メチルー3-オキセタンメトキシ）シランを挙げることができる。

[0025] これらは、1種単独又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

有機ケイ素化合物を組み合わせで使用する場合、例えば、ビニルトリメトキシシランと3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの組み合わせ、ビニルトリメトキシシランと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの組み合わせを好ましく例示できる。

[0026] これらの有機ケイ素化合物は縮合物であってもよい。縮合物とは、具体的には例えば、上記の有機ケイ素化合物が加水分解縮合してシロキサン結合を形成した2量体等が挙げられる。

[0027] また、式（I）で表される有機ケイ素化合物のうち、R¹の炭素数が3以下であるものが、30モル%以上、好ましくは50～100モル%であり、R¹の炭素数が4以上であるものが、70モル%以下、好ましくは0～50モル%である。

[0028] b) 電磁線硬化性化合物

本発明の電磁線硬化性化合物とは、活性エネルギー線の照射により重合する化合物である。特に、光重合開始剤の存在下で紫外線の照射により重合反応を起こす官能基を有する化合物あるいは樹脂のことであり、（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ樹脂、アクリレート系化合物を除くビニル化合物などがある。官能基の数は、1個以上であれば特に限定はない。

アクリレート系化合物としては、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポ

リエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリスチリル（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジアクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー等が挙げられるが、好ましくはポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシポリ（メタ）アクリレートであり、より好ましくは、ポリウレタン（メタ）アクリレートである。

分子量は、他のハードコート層組成物と相溶性を有する限り限度はないが、通常は質量平均分子量として500～50,000、好ましくは1,000～10,000である。

[0029] エポキシ（メタ）アクリレートは、例えば、低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラックエポキシ樹脂のオキシラン環とアクリル酸とのエステル化反応により得ることができる。

ポリエステル（メタ）アクリレートは、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる、両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基をアクリル酸でエステル化することにより得られる。または、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基をアクリル酸でエステル化することにより得られる。

ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物であり、ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0030] 本発明で用いるウレタン（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、

荒川化学工業（株）製 商品名：ビームセット102、502H、505A

ー6、510、550B、551B、575、575CB、EM-90、EM92；

サンノプコ（株）製 商品名：フォトマー6008、6210；

新中村化学工業（株）製 商品名：NKオリゴU-2PPA、U-4HA、U-6HA、H-15HA、UA-32PA、U-324A、U-4H、U-6H；

東亜合成（株）製 商品名：アロニックスM-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-1960；

共栄社化学（株）製 商品名：AH-600、AT606、UA-306H；

日本化薬（株）製 商品名：カヤラッドUX-2201、UX-2301、UX-3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101；

日本合成化学工業（株）製 商品名：紫光UV-1700B、UV-3000B、UV-6100B、UV-6300B、UV-7000、UV-7600B、UV-2010B、UV-7610B、UV-7630B、UV-7550B；

根上工業（株）製 商品名：アートレジンUN-1255、UN-5200、HDP-4T、HMP-2、UN-901T、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、UN-3320HS、H-61、HDP-M20；

ダイセルユーシービー（株）製 商品名：Ebecryl 6700、204、205、220、254、1259、1290K、1748、2002、2220、4833、4842、4866、5129、6602、8301；

ダイセル・サイテック（株）製 商品名：ACA200M、ACAZ230AA、ACAZ250、ACAZ300、ACAZ320；

等を挙げることができる。

[0031] 又、アクリレート系化合物を除くビニル化合物としては、N-ビニルピロ

リドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、アチレン、不飽和ポリエ
スチレンなどがあり、エポキシ樹脂としては、水素添加ビスフェノールAジグ
リシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポ
キシシクロヘキサニルボキシシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキ
シル-5, 5-ビスプロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサメタジオキ
サン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートなどを挙
げることができる。

[0032] 光重合開始剤としては、(!!) 光照射によりカチオン種を発生させる化合
物及び(!!) 光照射により活性ラジカル種を発生させる化合物等を挙げる
ことができる。

光照射によりカチオン種を発生させる化合物としては、例えば、下記式 (I I I) に示す構造を有するオニウム塩を好適例として挙げることができる。
このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物であ
る。

$$[R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d W]^+ [M L_{e+f}]^- \quad (I I I)$$

(式 (I I I) 中、カチオンはオニウムイオンであり、Wは、S、Se、T
e、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、又はN≡N-であり、R¹
、R²、R³及びR⁴は同一又は異なる有機基であり、a、b、c、及びdは、
それぞれ0〜3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。
Mは、ハロゲン化合物錯体 $[M L_{e+f}]$ の中心原子を構成する金属又はメタロイ
ドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、
In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Lは、例えば、
F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、eは、ハロゲン化合物錯体イオンの
正味の電荷であり、fは、Mの原子価である。)

[0033] 上記式 (I I I) 中における陰イオン $(M L_{e+f})$ の具体例としては、トリ
フルオロボレート (BF₄⁻)、ヘキサフルオロホスフェート (PF₆⁻)、

ヘキサフルオロアンチモネート (SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート (SbCl_6^-) 等を挙げることができる。

また、式 $[\text{MLf}(\text{OH})^-]$ に示す陰イオンを有するオニウム塩を用いることもできる。さらに、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-)、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン、トリニトロトルエンスルホン酸陰イオン等の他の陰イオンを有するオニウム塩であってもよい。これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

[0034] 光照射により活性ラジカル種を発生させる化合物としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニ

ル) フェニル) プロパノン) 等を挙げることができる。

[0035] 本発明において用いられる光重合開始剤の配合量は、(メタ) アクリレート系紫外線硬化性化合物の固形分に対して、0.01~20質量%配合することが好ましく、0.1~10質量%が、さらに好ましい。

[0036] なお、本発明においては、必要に応じて増感剤を添加することができ、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルベンジルアミン及び4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が使用できる。

[0037] 紫外線硬化性化合物は、有機無機複合材料の固形分の全質量に対して、80質量%以下であることが好ましい。

[0038] c) シラノール縮合触媒

シラノール縮合触媒としては、式(I)で表される化合物中の加水分解性を加水分解し、シラノールを縮合してシロキサン結合とするものであれば特に制限されず、有機金属、有機酸金属塩、酸、塩基、金属キレート化合物等が挙げられる。シラノール縮合触媒は1種単独、又は、2種以上の組合せで使用する事ができる。

有機金属としては、例えば、テトラメチルチタン、テトラプロピルジルコニウム等のアルキル金属化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコラート等が挙げられる。

有機酸金属塩としては例えば、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、フェノール金属塩等が挙げられる。

金属キレート化合物としては、 β -ケトカルボニル化合物、 β -ケトエステル化合物、 α -ヒドロキシエステル化合物等との金属キレート化合物が挙げられる。

酸としては、有機酸、鉱酸が挙げられ、具体的には例えば、有機酸としては酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、フタル酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエ

ンスルホン酸、メタンスルホン酸等、鉱酸としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。

ここで、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等も酸に包含される。

塩基としては、テトラメチルグアニジン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン等の強塩基類；有機アミン類、有機アミンのカルボン酸中和塩、４級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0039] これ等のうち、特に、３５０ｎｍ以下の波長の光の作用によって表面側の炭素成分を除去することができる光感応性化合物が好ましい。

光感応性化合物とは、そのメカニズムの如何によらず、表面側から照射される３５０ｎｍ以下の波長の光の作用によって、表面側の炭素成分を除去することができる化合物であり、好ましくは、表面から深さ方向２ｎｍにおける表面部の炭素含有量が、炭素量が減少していない部分（膜の場合、例えば、膜裏面から深さ方向１０ｎｍにおける裏面部）の炭素含有量の８０％以下、より好ましくは２～６０％、さらに好ましくは２～４０％とすることができる化合物であり、特に好ましくは、炭素成分を、その除去量が表面側から漸次減少するように所定深さまで除去することが可能な化合物、すなわち、表面から所定深さまで炭素含有量が漸次増加する層を形成することができる化合物をいう。具体的には、例えば、３５０ｎｍ以下の波長の光を吸収して励起する化合物を挙げることができる。

ここで、３５０ｎｍ以下の波長の光とは、３５０ｎｍ以下のいずれかの波長の光を成分とする光源を用いてなる光、好ましくは、３５０ｎｍ以下のいずれかの波長の光を主成分とする光源を用いてなる光、すなわち、最も成分量の多い波長が３５０ｎｍ以下の光源を用いてなる光を意味する。

[0040] 本発明に使用される光感応性化合物としては、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｌ及びＺｒから選ばれる金属のキレート化合物、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｌ及びＺｒから選ばれる金属の有機酸金属塩、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｌ及びＺｒから選ばれる金属を有し

、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物（ただし、金属キレート化合物及び有機酸金属塩を除く）、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であり、加水分解物及び／又は縮合物であることが好ましく、特に、金属キレート化合物の加水分解物及び／又は縮合物が好ましい。これから誘導される化合物としては、例えば、金属キレート化合物の縮合物等がさらに縮合されたもの等を挙げることができる。かかる光感応性化合物及び／又はその誘導体は、上述のように、有機ケイ素化合物と化学結合していてもよく、非結合状態で分散していてもよく、その混合状態のものであってもよい。

[0041] 上記Ti、Sn、Al及びZrから選ばれる金属のキレート化合物としては、水酸基若しくは加水分解性基を有する金属キレート化合物であることが好ましく、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属キレート化合物であることがより好ましい。なお、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が2以上であることを意味する。また、前記金属キレート化合物としては、 β -ケトカルボニル化合物、 β -ケトエステル化合物、及び α -ヒドロキシエステル化合物が好ましく、具体的には、アセト酢酸メチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル等の β -ケトエステル類；アセチルアセトン、ヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン等の β -ジケトン類；グリコール酸、乳酸等のヒドロキシカルボン酸等が配位した化合物が挙げられる。

[0042] 上記Ti、Sn、Al及びZrから選ばれる金属の有機酸金属塩は、金属イオンと有機酸から得られる塩からなる化合物であり、有機酸としては、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸等のカルボン酸類；スルホン酸、スルフィン酸、チオフェノール等の含硫黄有機酸；フェノール化合物；エノール化合物；オキシム化合物；イミド化合物；芳香族スルホンアミド；等の酸性

を呈する有機化合物が挙げられる。

- [0043] また、上記 Ti、Sn、Al 及び Zr から選ばれる金属を有し、2 以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物は、上記金属キレート化合物及び有機酸金属塩以外のものであり、例えば、水酸化物や、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等の金属アルコラート等を挙げることができる。
- [0044] 上記金属化合物、上記金属キレート化合物又は上記有機酸金属塩における加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基、イソシアネート基が挙げられ、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 1～4 のアシルオキシ基が好ましい。なお、2 以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が 2 以上であることを意味する。
- [0045] かかる金属化合物の加水分解物及び／又は縮合物としては、2 以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物 1 モルに対して、0.5 モル以上の水を用いて加水分解したものであることが好ましく、0.5～2 モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。
- [0046] また、金属キレート化合物の加水分解物及び／又は縮合物としては、金属キレート化合物 1 モルに対して、5～100 モルの水を用いて加水分解したものであることが好ましく、5～20 モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。
- [0047] また、有機酸金属塩の加水分解物及び／又は縮合物としては、金属有機酸塩 1 モルに対して、5～100 モルの水を用いて加水分解したものであることが好ましく、5～20 モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。
- [0048] 本発明において、シラノール縮合触媒を 2 種以上使用する場合、上記の光感応性を有する化合物を含んでいてもよいし、光感応性を有する化合物を含んでいなくてもよい。また、光感応性を有する化合物と光感応性を有しない化合物を併用することもできる。

[0049] また、本発明の有機無機複合材料中には、後述する離型層の素材を含有させることにより、第5工程として行うことなく、離型層を形成することができる。

[0050] 2. 有機無機複合材料の調製

本発明の有機無機複合材料の調製方法としては、必要に応じて水及び溶媒を加え、有機ケイ素化合物、電磁線硬化性化合物、及びシラノール縮合触媒を混合する。

具体的には公知の条件・方法によることができ、例えば国際公開2008/69217パンフレットに記載の方法等で調製することができる。

[0051] 用いる溶媒としては、特に制限されるものではなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール誘導体類；等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

2種以上組み合わせる場合、例えばブタノール／酢酸エチル／エタノールの組み合わせが好ましく挙げられる。

[0052] 本発明の有機無機複合材料の固形分（有機ケイ素成分、紫外線硬化性化合物、シラノール縮合触媒及び光重合開始剤等）としては、1～75質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましい。有機ケイ素化合物及び／又はその加水分解縮合物、シラノール縮合触媒、紫外線硬化性化合物及び光重合開始剤等の固形分の全質量に対して、紫外線硬化性化合物は特に制限されないが、好ましくは80%以下、より好ましくは10～

70%である。

また、シラノール縮合触媒として光感应性化合物を含む場合、光感应性化合物の含有量としては、その種類にもよるが、一般的に、有機ケイ素化合物中のSiに対して、光感应性化合物中の金属原子が0.01~0.5モル当量、好ましくは0.05~0.2モル当量であることが好ましい。

[0053] また、当該有機無機複合材料には、得られる有機無機複合材料層の硬度向上を目的として4官能シランやコロイド状シリカを添加することもできる。4官能シランとしては、例えば、テトラアミノシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラ(メタ)アクリロキシシラン、テトラキス[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン、テトラキス(2-ビニロキシエトキシ)シラン、テトラグリシジロキシシラン、テトラキス(2-ビニロキシブトキシ)シラン、テトラキス(3-メチルー3-オキセタンメトキシ)シランを挙げることができる。また、コロイド状シリカとしては、水分散コロイド状シリカ、メタノールもしくはイソプロピルアルコールなどの有機溶媒分散コロイド状シリカを挙げることができる。

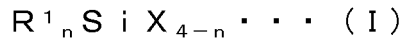
[0054] 3. 微細凹凸パターン形成用基材

本発明の微細凹凸パターン形成用基材は、微細凹凸パターンを作成するための基材であって、基材上に形成された前記有機無機複合材料の半硬化物層である。

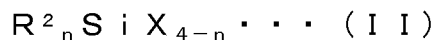
前記有機無機複合材料の半硬化物とは、加熱による処理をした場合は、当該有機無機複合材料の有機ケイ素化合物の少なくとも一部が加水分解縮合した化合物を含むことを意味する。また、電磁線を使用した場合には、当該有機無機複合体中の有機ケイ素化合物の少なくとも一部が加水分解縮合した化合物及び電磁線硬化性化合物が一部硬化している化合物を含むことを意味する。

[0055] 本発明の有機無機複合材料の半硬化物は、

a) 式 (I)



(式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は同一であっても相異なってもよく、R¹は有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物、式 (I I)



(式中、nは1又は2を表しnが2のときR²は同一であっても相異なってもよく、R²は式中のSiに炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物、及びそれらの加水分解縮合物からなる有機ケイ素化合物、

b) 電磁線硬化性化合物又は一部が硬化した電磁線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒

を含有する。

ここで、各置換基の具体例は、前記有機無機複合材料における式 (I) 及び (I I) で表される化合物の具体例と同様である。

[0056] 半硬化物中の有機ケイ素化合物は、式 (I) と式 (I I) で表される化合物とそれらの加水分解縮合物との混合物であるが、通常、大部分は加水分解縮合物である。

また、有機ケイ素化合物の組成は以下のとおりである。

{ [式 (I) の化合物] + [加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] } / { [式 (I) の化合物] + [式 (I I) の化合物] + [加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] + [加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位] } × 100 は、好ましくは30～100モル%、より好ましくは30～95モル%であり、

{ [式 (I I) の化合物] + [加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位] } / { [式 (I) の化合物] + [式 (I I) の化合物] + [加水分解

解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] + [加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位] } × 100 は、好ましくは 0 ~ 70 モル% であり、より好ましくは 5 ~ 70 モル% である。

[0057] 基材としては、耐熱性、機械的強度、耐溶剤性など、レプリカモールドとして使用できる物性を有するものであればよく、種々の材料が適用できる。例えば、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銅等の金属；ガラス、セラミックス等の無機材料；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン6などのポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂；ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート、高衝撃ポリスチレン等のスチレン系樹脂；セロファン、セルロースアセテート等のセルロース系フィルム；ポリアイミド等のイミド系樹脂等がある。該基材の厚さは、通常、10 ~ 5000 μm 程度が適用でき、100 ~ 2000 μm が好ましい。

該基材は、これら樹脂を主成分とする共重合樹脂、または、混合体（アロイを含む）、若しくは複数層からなる積層体であっても良い。また、該基材は、延伸フィルムでも、未延伸フィルムでも良いが、強度を向上させる目的で、一軸方向または二軸方向に延伸したフィルムが好ましい。該基材は、これら樹脂の少なくとも1層からなるフィルム、シート、ボード状として使用する。該基材は、塗工に先立って塗工面へ、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレーム処理、プライマー（アンカーコート、接着促進剤、易接着剤とも呼ばれる）塗工処理、予熱処理、除塵埃処理、蒸着処理、アルカリ処理などの易接着処理を行ってもよい。また、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を加えても良い。

[0058] 基材上の有機無機複合材料の半硬化物層の厚さは、その用途によっても異なるが、0.5 ~ 20 μm 、特に1 ~ 10 μm 程度であることが好ましい。

[0059] また、各層に、各層の物性と機能を損じない限りにおいて、必要に応じて

各種の添加剤、例えば、帯電防止剤、撥水剤、撥油剤、安定剤、導電剤、防曇剤等を添加することができる。

[0060] 4. レプリカモールド形成方法

インプリント法によるレプリカモールドの形成方法を具体的に説明すると、以下の工程を有する。

第1工程：基材上に有機無機複合材料を塗工する工程

第2工程：熱及び／又は電磁線によって、塗工面を半硬化させて微細凹凸パターン形成用基材とする工程

第3工程：当該微細凹凸パターン形成用基材に所定の微細凹凸パターンが形成されたマスターモールドをインプリント法により押し付けて微細凹凸パターンを転写する工程

第4工程：転写した当該微細凹凸パターン形成用基材から該マスターモールドを除去した状態、又は除去しない状態で電磁線を照射することにより硬化させる工程

さらに、第5工程として、上記第4工程で得られた微細凹凸パターン面に離型層を付与する工程を有していてもよい。また、第5工程を行わないで、有機無機複合材料に離型層用素材を含有させても良い。

[0061] (第1工程)

本発明の有機無機複合材料を基材の上に塗工して行いうるが、各種の公知の積層方法が使用できる。例えばマイクログラビア塗工、コンマ塗工、バーコーター塗工、エアナイフ塗工、スピンコート塗工、ディップ塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、スプレー塗工などの方法により形成できる。

[0062] (第2工程)

基材への微細凹凸パターン形成用基材の形成は、基材上に有機無機複合材料を含有する液を塗工等した後に、加熱及び／または電磁線を照射することにより半硬化させて行う。この工程により有機無機複合材料中の有機ケイ素化合物の縮合物が架橋し、有機無機複合材料層が半硬化する。また希釈溶媒

等として有機溶剤を用いた時は、加熱により有機溶剤が除去される。加熱は通常40～200℃、好ましくは50～150℃である。加熱時間は通常10秒～60分、好ましくは30秒～10分である。

[0063] (第3工程)

基材上に積層された有機無機複合材料の半硬化物である微細凹凸パターン形成用基材に、特定パターンからなる凹凸構造が形成されたマスターモールドを押し付けて、微細凹凸パターン形成用基材を変形させる。たとえば、油圧式プレス機により特定のラインが形成されたSiウェハモールドを用いて行う。

マスターモールドの押し付けは、公知の手法により行うことができるが、通常、温度が20～200℃において、30秒～30分間行う。

また、マスターモールドは、離型性をよくするために、あらかじめ、後述する方法により離型層を設けておいても良い。

[0064] (第4工程)

従来は、モールドを微細凹凸パターン形成用基材に押し付けたまま電磁線を照射していたが、本発明においては、従来どおりの方法のみならず、モールドを微細凹凸パターン形成用基材が積層された基材上から取り除いた後、電磁線を照射することもできる。

[0065] 電磁線としては、紫外線、X線、放射線、イオン化放射線、電離性放射線(α 、 β 、 γ 線、中性子線、電子線)を用いることができ、350nm以下の波長を含む光が好ましい。

活性エネルギー線の照射には、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプ、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ等の公知の装置を用いて行うことができ、照射する光源としては、150～350nmの範囲のいずれかの波長の光を含む光源であることが好ましく、250～310nmの範囲のいずれかの波長の光を含む光源であることがより好ましい。

また、半硬化状態の有機無機複合材料層を十分に硬化させるために照射す

る光の照射光量としては、例えば、 $0.1 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 程度が挙げられ、膜硬化効率（照射エネルギーと膜硬化程度の関係）を考慮すると、 $1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度であることが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 程度であることがより好ましい。

[0066] 本発明の有機無機複合材料から形成されるレプリカモールド層は、表面部の炭素含有量が、裏面部の炭素含有量に比して少ない構成であることが好ましく、表面から深さ方向 2 nm における表面部の炭素含有量が、裏面から深さ方向 10 nm における裏面部の炭素含有量の 80% 以下であることがより好ましく、 $2 \sim 60\%$ であることがさらに好ましい。ここで、表面部の炭素含有量が、裏面部の炭素含有量に比して少ないとは、表面から中心部までの総炭素量が、裏面から中心部までの総炭素量より少ないことを意味する。

[0067] （第5工程）

第4工程後、微細凹凸パターン面上に離型層を付与することができる。離型層用材料を、微細凹凸パターン面の上に塗工することにより行いうるが、各種の公知の積層方法が使用できる。例えばマイクログラビア塗工、コンマ塗工、バーコーター塗工、エアナイフ塗工、スピンコート塗工、ディップ塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、スプレー塗工、蒸着法、スパッタ法などの方法により各層を形成できる。

離型層の素材としては、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、セルロース誘導体、尿素樹脂、ポリオレフィン樹脂、パラフィン系等のほか、公知の離型剤が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

また、上記慣用的な方法とは別に、国際公開 $2008-059840$ パンフレット等に記載されているように、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物及び水を含む有機溶媒溶液に、レプリカモールドを接触させることにより、基材に有機薄膜、好ましくは単分子膜を形成して離型層を設けることもできる。

上記離型層の付与は、当該マスターモールドに対しても適用することがで

きる。

[0068] 一方、第5工程として行うことなく本発明の有機無機複合材料中に離型層を形成させるために含有させることのできる離型層の素材としては、炭素数10～30の炭化水素基を有する化合物、炭素数10～30の炭化水素基を有し、その中の水素原子が3個以上フッ素原子に置換されている化合物、ポリジメチルシロキサンなどのシリコーン樹脂、シリカ微粒子、ポリ（テトラフルオロエチレン）微粒子等が挙げられ、具体的にはシリコーン離型剤KS-702、KS-705、KS-707、KF-54、KF-412、KF-4701（信越化学工業社製）、シリコーン離型剤SH200、FS1265（東レ・ダウコーニング社製）、オブツールDAC（ダイキン工業社製）、メガファックシリーズ（DIC株式会社製）などが挙げられる。

[0069] 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤としては、式（IV）



〔式中、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭素数1～30の炭化水素基、又は連結基を含む炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表し、tはMの原子価を表す。sは、1から（t-1）のいずれかの正整数を表し、sが2以上の場合、 R^3 は、互いに同一でも相異なってもよい。（t-s）が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよいが、Xのうち、少なくとも一個は加水分解性基である。〕で示される金属系界面活性剤が好ましい。

式（IV）中、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-

ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクタシル基、*n*-デシル基、*n*-オクタデシル基等のアルキル基；ピニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、*n*-デシニル基、*n*-オクタデシニル基等のアルケニル基；フェニル基、*1*-ナフチル基、*2*-ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

[0070] 置換基を有していてもよい炭素数 1～30 のハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数 1～30 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～30 のハロゲン化アルケニル基、炭素数 1～30 のハロゲン化アリール基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 1～30 のアルキル基中の水素原子の 2 個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましく、炭素数 1～30 のアルキル基中の水素原子の 2 個以上がフッ素原子に置換されたフッ素化アルキル基がより好ましい。また、フッ素化アルキル基が分岐構造を有する場合には、分岐部分は炭素数 1～4、好ましくは炭素数 1～2 の短鎖であるのが好ましい。

[0071] 連結基を含む炭化水素基の炭化水素基及び連結基を含むハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有している素基のハロゲン化炭化水素基として、置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基及び置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記連結基は、炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基の炭素-炭素結合間、又は炭化水素基の炭素と後述する金属原子 M との間に存在するのが好ましい。

連結基の具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)NR^{51}-$ （式中、 R^{51} は、水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；を表す。）等が挙げられる。

これらの中でも、撥水性、耐久性の観点から、炭素数 1～30 のアルキル

基、炭素数 1 ～ 30 のフッ素化アルキル基、又は連結基を含むフッ素化アルキル基であるのがそれぞれ好ましい。

[0072] X は、水酸基又は加水分解性基を表す。加水分解性基としては、水と反応して分解する基であれば特に制約されない。例えば、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシルオキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；イソシアネート基；シアノ基；アミノ基；又はアミド基等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*－プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*－ブトキシ基、*sec*－ブトキシ基、*tert*－ブトキシ基、*n*－ペンチルオキシ基、*n*－ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、*n*－プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*－ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。これらの中でも、水酸基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、又はイソシアネート基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はアシルオキシ基がより好ましい。

[0073] M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる 1 種の原子を表す。これらの中でも、原料の入手容易性、反応性等の観点から、ケイ素原子が好ましい。

[0074] 金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物としては、金属酸化物；金属水酸化物；金属アルコキシド類；金属アルコキシド類部分加水分解生成物；金属アルコキシド類加水分解生成物；キレート化又は配位化された金属化合物；シラノール縮合触媒及び酸触媒から選ばれる少なくとも 1 種が使用される。

[0075] 金属酸化物として、具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST（以

上、いずれも日産化学工業（株）社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。
 ）等を例示することができる。

[0076] 金属水酸化物としては、金属の水酸化物であれば、どのような製造方法で得られたものであってもよい。金属水酸化物の製造方法としては、後述の金属アルコキシド類を加水分解する方法、金属塩を金属水酸化物と反応させる方法等が挙げられる。また、金属水酸化物として市販されているものを、所望により精製して使用することもできる。

[0077] 金属アルコキシド類としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9-t)_4$ 等のケイ素アルコキシド； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のチタンアルコキシド； $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ 等のテトラキストリアルキルシロキシチタン； $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のジルコニウムアルコキシド； $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のアルミニウムアルコキシド； $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のゲルマニウムアルコキシド； $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のインジウムアルコキシド； $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のスズアルコキシド； $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 等のタンタルアルコキシド； $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ 等のタングステンアルコキシド； $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等の亜鉛アルコキシド； $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等の鉛アルコキシド；等が挙げられる。これらの金属アルコキシド類は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0078] 金属アルコキシド類部分加水分解生成物は、金属アルコキシド類を完全に加水分解する前に得られるものであって、例えば、金属酸化物ゾルの前駆体、またはオリゴマーの状態で存在するもの等を挙げることができる。

金属アルコキシド類部分加水分解生成物としては、具体的には、有機溶媒中、酸、塩基及び分散安定化剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質を好ましく例示することができる。この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。ここで凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、酸、塩基及び／又は分散安定化剤の非存在下、加水分解生成物の分散質が、凝結して不均質に分離していない状態をいい、好ましくは透明で均質な状態をいう。また透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で０．５重量％とし、石英セルの光路長を１ｃｍとし、対照試料を有機溶媒とし、光の波長を５５０ｎｍとする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは８０～１００％の透過率を表す状態をいう。加水分解生成物の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、１～１００ｎｍの範囲であることが好ましく、１～５０ｎｍの範囲であることがより好ましく、１～１０ｎｍの範囲であることがさらに好ましい。

金属アルコキシド類の部分加水分解生成物の製造方法としては、有機溶媒中、酸、塩基、及び／又は分散安定化剤の非存在下、上記例示した金属アルコキシド類に対し０．５～２．０倍モル未満の水を用い、－１００℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解する方法を好ましく例示することができる。

[0079] 本発明に用いられる金属アルコキシド加水分解生成物は、金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で加水分解することによって得られる生成物である。該加水分解生成物は、金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量以上の水で加水分解することによって得られたものであっても、金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の２倍当量未満の水で部分加水分解することによって、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物を得た後、この部分加水分解生成物を、さらに所定量の水（先の部分加水分解に使用した水の量との合計で金属アルコキシド類の２倍当量以上となる量の水）で加水分

解することによって得られたものであってもよい。

[0080] キレート化又は配位化された金属化合物は、金属化合物の溶液に、該金属化合物の金属と錯体を形成し得るキレート化剤又は配位化合物を添加することで、調製することができる。キレート化剤又は配位化合物としては、金属水酸化物、金属アルコキシド類、又は金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物の金属にキレート化又は配位して、錯体を形成し得るものであれば特に限定されない。

キレート化剤又は配位化合物としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸類；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アレイン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類；安息香酸、トルイル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類；クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲノカルボン酸類；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等の β -ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の β -ケトエステル類；テトラヒドロフラン、フラン、フランカルボン酸、チオフェン、チオフェンカルボン酸、ピリジン、ニコチン酸、イソニコチン酸等の複素環化合物類；等が挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0081] シラノール縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等を例示することができる。

具体的には、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマ

レイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキサイド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロポキサイド等を例示することができる。

[0082] 酸触媒としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。

[0083] 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物及び水を含む離型層形成用有機溶媒溶液中における水の含有量は、10ppm～2000ppmが好ましい。水分含量を所定量範囲内になるように調整するか又は保持する方法としては、(i)前記離型層形成用有機溶媒溶液に接触して水層を設ける方法、(ii)水分を含ませた保水性物質を共存させておく方法、(iii)水分を含む気体を吹き込む方法、等を挙げることができる。

[0084] 有機溶媒溶液は、国際公開2008/059840パンフレット等に記載された方法により調製することができる。硬化した微細凹凸パターン形成用シートの面上に有機薄膜を設けるには、有機溶媒溶液を、ディップ法、スピコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤーバー法、スクリーン印刷、刷毛塗り法等の方法、好ましくはディップ法により、微細凹凸パターン形成用シートを接触させることにより行うことができる。

[0085] 以下に実施例により本発明を説明するが、本発明の技術的範囲はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

[0086] 1 レプリカモールド作製用の有機無機複合材料の調製

ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン（日本曹達株式会社製、T-50、酸化チタン換算固形分量：16.5重量%）103.39 gをエタノール／酢酸エチル（＝50／50：重量%）の混合溶媒199.32 gに溶解した後、攪拌しながらイオン交換水38.47 g（10倍モル／酸化チタンのモル）をゆっくり滴下した後、24時間攪拌し〔A-1〕を得た。

有機ケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン〔B-1〕（信越化学工業株式会社製、KBM-1003）199.36 gと3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン〔B-2〕（信越化学工業株式会社製、KBM-503）143.21 gを混合させた液〔C-1〕を〔A-1〕341.17 gと混合し、さらにイオン交換水69.24 gを加えた後24時間攪拌し、〔D-1〕752.99 gを得た。

電磁線硬化性化合物として、ウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学工業株式会社製、紫光UV7600B）97.25 gを40重量%となるように、エタノール／酢酸エチル（＝50／50：重量%）の混合溶媒145.88 gに溶解させた。この溶液に光重合開始剤として、Irgacure 127（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）3.89 gを溶解させ、溶液〔E-1〕を作製した。

固形分の割合が70重量%／30重量%＝〔D-1〕／〔E-1〕となるように上記〔D-1〕752.99 gと〔E-1〕247.02 gを混合させ、有機無機複合材料〔F-1〕を作製した。

[0087] 2 レプリカモールドパターンの作製

レプリカモールドの作製のため、マスターモールドとして協同インターナショナル社製の5 μ m L／Sシリコンモールド及び5 μ m ドットシリコンモールドを使用した。マスターモールドは、あらかじめシリカ系界面活性剤からなる有機薄膜形成用有機溶媒溶液SAMLAY（登録商標）（日本曹達社製）に浸漬して離型性を付与した。

上記方法により調整したレプリカモールド作製用の有機無機複合材料〔F

ー 1] を、スライドガラス及びポリカーボネートフィルムにディップ法で、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚で塗工し、 100°C で10分間加熱した。

次に、スライドガラス上に塗工した有機無機複合材料の上にマスターモールド（ $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ シリコンモールド及び $5\text{ }\mu\text{m}$ ドットシリコンモールドの2タイプ）を乗せ、加熱プレス機（井元製作所製 IMC-180C）を用いて 90°C において、 2MPa の圧力で2分間プレスした。マスターモールドを取り除いた後、デジタルマイクロスコープにより有機無機複合材料面を観察したところ、 $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ 及び $5\text{ }\mu\text{m}$ ドットの良好な転写が確認できた。デジタルマイクロスコープによる撮影写真を図1に示す。

続いて、ポリカーボネートフィルム上に塗工した有機無機複合材料の上にマスターモールド（ $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ シリコンモールド）を乗せ、 27°C において、 7MPa の圧力で2分間プレスした。マスターモールドを取り除いた後、デジタルマイクロスコープにより有機無機複合材料面を観察したところ、 $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ の良好な転写が確認できた。デジタルマイクロスコープによる撮影写真を図2に示す。

[0088] 3 レプリカモールドのUV硬化と離型層の付与

上記パターン形成した有機無機複合材料付き基材を、UV照射機を用いて約 1200mJ でUV硬化を行った。

次いで、硬化した有機無機複合材料付き基材に対してUVオゾン処理を10分間行った後、シリカ系界面活性剤からなる有機薄膜形成用有機溶媒溶液 SAMLAY（登録商標）（日本曹達社製）に、有機無機複合材料付きスライドガラスの場合は10分間、有機無機複合材料付きポリカーボネートフィルムの場合は3分間浸漬し、液から引き上げた後、NSクリーン100（ジャパンエナジー社製）により洗浄して乾燥し、離型層を作製した。

その結果、有機無機複合材料付きスライドガラスの場合、有機無機複合材料付きポリカーボネートフィルムの場合のいずれも、有機無機複合材料面の水の接触角は 100° 以上となり、有機薄膜離型層が形成されていることが確認できた。

[0089] 4 レプリカモールドによる熱及び光インプリント

4-1 熱インプリント

まず、ソフトアクリル（CRD社製ポリメタクリル酸メチル樹脂、厚さ0.3mm、 T_g 94℃）に上記離型層の付与された有機無機複合材料付きスライドガラス製のレプリカモールド（5 μ m L/S シリコンモールド及び5 μ m ドットシリコンモールドの2タイプ）を押し付け、130℃において、8MPaの圧力で2分間プレスしてインプリントした。

その後、レプリカモールドの剥離は力を使わずに容易に行うことができ、デジタルマイクロスコープによりソフトアクリル面を観察したところ、5 μ m L/S 及びドットの良好な転写が確認できた。デジタルマイクロスコープによる撮影写真を図3に示す。

上記3においてUV硬化を行った後離型層を付与しなかった有機無機複合材料付きスライドガラスと比較すると、離型層を付与した有機無機複合材料付きスライドガラスの方がパターンが転写されているエリアが大きかった。

続いて、ソフトアクリルに上記離型層の付与された有機無機複合材料付きポリカーボネート製のレプリカモールド（5 μ m L/S シリコンモールド）を押し付け、130℃において、8MPaの圧力で2分間プレスしてインプリントした。

その後、有機無機複合材料付きレプリカモールドを剥離し、デジタルマイクロスコープによりソフトアクリル面を観察したところ、5 μ m L/S 及びドットの良好な転写が確認できた。デジタルマイクロスコープによる撮影写真を図4に示す。

[0090] 4-2 光インプリント

PAK-01（東洋合成工業社製ナノインプリント用樹脂；ラジカル硬化系アクリル樹脂等の混合物）をPETフィルム上にキャストし、そこに離型層の付与された有機無機複合材料付きスライドガラス製のレプリカモールド（5 μ m L/S シリコンモールド及び5 μ m ドットシリコンモールドの2タイプ）を押し付け、ブラックライトを20秒間照射した。

その後、レプリカモールドを剥離し、デジタルマイクロスコープによりフィルム面を観察したところ、 $5\mu\text{mL}/\text{S}$ 及びドットの良い転写が確認できた。デジタルマイクロスコープによる撮影写真を図5に示す。

上記3においてUV硬化を行った後、離型層を付与しなかった有機無機複合材料付きスライドガラス製のレプリカモールドと比較すると、離型層を付与した有機無機複合材料付きスライドガラス製のレプリカモールドの方がパターンの転写率が高く、容易に剥離できた。

実施例 2

[0091] 1 レプリカモールド作製用の有機無機複合材料の調製

ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン（日本曹達製、T-50、酸化チタン換算固形分量16.5重量%）119.7gをメチルイソブチルケトン230.7gに溶解させ、溶液[A-2]を作製した。有機ケイ素化合物としてビニルトリメトキシシラン[B-1]（信越化学工業製、KBM-1003）230.7gと3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン[B-2]（信越化学工業製、KBM-503）165.7gを混合させた液[C-2]（ビニルトリメトキシシラン/3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30：モル比）を使用した。元素比（Ti/Si=1/9）となるように上記[A-2]350.4gと[C-2]396.4gを混合し、さらにイオン交換水を84.59g（1倍モル/有機ケイ素化合物のモル数）を添加し、12時間攪拌させた[D-2]を作製した。

電磁線硬化性化合物として、ウレタンアクリレートオリゴマーA93.8g（根上工業製、UN-952）とウレタンアクリレートオリゴマーB70.34g（根上工業製、UN-904M）を加え混合させた。この溶液に光重合開始剤として2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、Irgacure 907）をウレタンアクリレートオリゴマーの固形分に対して4重量%となるように溶解させ、溶液[E-2]を作製した。上記[E-

2] に、[D-2] 831.4 g を混合させ。有機無機複合材料 [F-2] を作製した。

[0092] 2 レプリカモールドパターンの作製

レプリカモールドの作製のため、マスターモールドとして一辺が $1.5\ \mu\text{m}$ のブロックパターンのシリコンモールド（パターン高さ $110\ \text{nm}$ ）及び $110\ \text{nm}$ L/S パターンのシリコンモールド（パターン高さ $110\ \text{nm}$ ）を使用した（図6）。マスターモールドは、あらかじめシリカ系界面活性剤からなる有機薄膜形成用有機溶媒溶液 S A M L A Y（登録商標）（日本曹達社製）に浸漬して離型性を付与した。

上記方法により調製したレプリカモールド作製用の有機無機複合材料 [F-2] を、スライドガラス及びPETフィルムにバーコート法で、 $3\ \mu\text{m}$ 厚で塗工し、 100°C で10分間加熱した。

次に、スライドガラス上に塗工した有機無機複合材料の上にマスターモールド（ $1.5\ \mu\text{m}$ ブロックシリコンモールド及び $110\ \text{nm}$ L/S シリコンモールドの2タイプ）を乗せ、ナノインプリント装置（明昌機工製 N A N O I M P R I N T E R）を用い、 120°C において、 $3\ \text{kN}$ の圧力で2分間プレスした。マスターモールドを取り除いた後、走査型電子顕微鏡（SEM）により有機無機複合材料面を観察したところ、 $1.5\ \mu\text{m}$ ブロック及び $110\ \text{nm}$ L/S の良好な転写が確認できた。SEMによる撮影写真を図7に示す。

続いて、PETフィルム上に塗工した有機無機複合材料の上にマスターモールド（ $1.5\ \mu\text{m}$ ブロックシリコンモールド及び $110\ \text{nm}$ L/S シリコンモールド）を乗せ、 100°C において、 $3\ \text{kN}$ の圧力で3分間プレスした。マスターモールドを取り除いた後、有機無機複合材料面を観察したところ、 $1.5\ \mu\text{m}$ ブロック及び $110\ \text{nm}$ L/S の良好な転写が確認できた。

[0093] 3 レプリカモールドのUV硬化と離型層の付与

上記パターン形成した有機無機複合材料付き基材を、UV照射機を用いて約 $2000\ \text{mJ}$ でUV硬化を行った。

次いで、硬化した有機無機複合材料付き基材に対してUVオゾン処理を10分間行った後、フッ素系表面処理剤Novac EGC-1720（3M社製）に、有機無機複合材料付き基材を3分間浸漬し、液から引き上げた後、HFE-7200（3M社製）により洗浄して乾燥し、離型層を作製した。

その結果、有機無機複合材料付きスライドガラスの場合、有機無機複合材料付きPETフィルムの場合のいずれも、有機無機複合材料面の水の接触角は100°以上となり、離型層が形成されていることが確認できた。

[0094] 4 レプリカモールドによる光インプリント

PAK-01（東洋合成工業社製ナノインプリント用樹脂）をPETフィルム上にキャストし、そこに離型層としてNovac EGC-1720の付与された有機無機複合材料付きPETフィルム製のレプリカモールド（1.5μmブロックシリコンモールド及び110nmL/Sシリコンモールドの2タイプ）を押し付け、高圧水銀灯を10秒間照射した。

その後、レプリカモールドを剥離し、SEMによりフィルム面を観察したところ、1.5μmブロック及び110nmL/Sの良好な転写が確認できた。SEMによる撮影写真を図8に示す。

実施例 3

[0095] 1 レプリカモールド作製用の有機無機複合材料の調製

実施例1において調製した有機無機複合材料[F-1]を使用した。

2 レプリカモールドパターンの作製

レプリカモールドの作製のため、マスターモールドとしてNILテクノロジー社製の反射防止構造を持つニッケル電鍍モールドを使用した。マスターモールドは、あらかじめシリカ系界面活性剤からなる有機薄膜形成用有機溶媒溶液SAMLAY（登録商標）（日本曹達社製）で処理して離型性を付与した。

実施例1において調製したレプリカモールド作製用の有機無機複合材料[F-1]を、PETフィルム（東洋紡績社製、コスモシャインA4100、

厚さ $100\mu\text{m}$)にマイクログラビアコーター(康井電機製)で、 $5\mu\text{m}$ 厚で塗工し、 150°C で加熱乾燥した。

次に、PETフィルム上に塗工した有機無機複合材料の上に上記マスターモールドを乗せ、ナノインプリント装置(明昌機工製 NANO IMPRINTER)を用いて 60°C において、 4MPa の圧力で3分間プレスした(得られたPETフィルムを「有機無機複合材料付きPETフィルム(I)」という)。マスターモールドを取り除いた後、AFM(SIIナノテクノロジー社製、SPI-3800N、SPA400ユニット)により有機無機複合材料面を観察したところ、 250nm ピッチパターン良好的な転写が確認できた。AFMの形状像(観察範囲 $2\mu\text{m}$ 四方)を図9に示す。

続いて、PETフィルム上に塗工した有機無機複合材料の上に上記マスターモールドを乗せ、 100°C において、 12MPa の圧力で3分間プレスした(得られたPETフィルムを「有機無機複合材料付きPETフィルム(II)」という)。マスターモールドを取り除いた後、AFMにより有機無機複合材料面を観察したところ、 250nm ピッチパターン良好的な転写が確認できた。AFMの形状像(観察範囲 $2\mu\text{m}$ 四方)を図10に示す。

[0096] 3 レプリカモールドのUV硬化と離型層の付与

上記パターン形成した有機無機複合材料付きPETフィルム(I)及び(II)を、それぞれUV照射機を用いて約 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ でUV硬化を行った。

次いで、硬化した有機無機複合材料付きPETフィルム(I)及び(II)に対して、それぞれUVオゾン処理を10分間行った後、シリカ系界面活性剤からなる有機薄膜形成用有機溶媒溶液SAMLAY(登録商標)(日本曹達社製)に、10分間浸漬し、液から引き上げた後、NSクリーン100(ジャパンエナジー社製)により洗浄して乾燥し、離型層を作製した。

その結果、有機無機複合材料面の水の接触角は 100° 以上となり、有機薄膜離型層が形成されていることが確認できた。

上記のようにして、PETフィルム(I)からはレプリカモールド(I)

が、PETフィルム（I I）からはレプリカモールド（I I）が得られた。

[0097] 4 レプリカモールドによる熱及び光インプリント

4-1 熱インプリント

まず、ポリメタクリル酸メチル樹脂板（日東樹脂工業社製クラレックス、厚さ0.5mm、 T_g 120℃）に上記離型層の付与された有機無機複合材料付きPETフィルム製のレプリカモールド（I I）（250nmピッチパターン）を乗せ、ナノインプリント装置を用いて135℃において、10MPaの圧力で3分間プレスしてインプリントした。インプリントした樹脂板及びレプリカモールドを60℃まで冷却した後、離型した。

レプリカモールドの剥離は力を使わずに容易に行うことができ、AFMによりポリメタクリル酸メチル樹脂面を観察したところ、250nmピッチパターンの良好な転写が確認できた。AFMの形状像（観察範囲2μm四方）を図11に示す。

続いて、ポリシクロオレフィン樹脂板（日本ゼオン製ゼオノア、厚さ1mm、 T_g 100℃）に上記離型層の付与された有機無機複合材料付きPETフィルム製のレプリカモールド（I I）（250nmピッチパターン）を押し付け、135℃において、10MPaの圧力で3分間プレスしてインプリントした。インプリントした樹脂板及びレプリカモールドを60℃まで冷却した後、離型した。

レプリカモールドの剥離は力を使わずに容易に行うことができ、AFMによりポリシクロオレフィン樹脂を観察したところ、250nmピッチパターンの良好な転写が確認できた。AFMの形状像（観察範囲2μm四方）を図12に示す。

[0098] 4-2 光インプリント

PAK-01（東洋合成工業社製ナノインプリント用樹脂；ラジカル硬化系アクリル樹脂等の混合物）をスライドガラス上にキャストし、そこに離型層の付与された有機無機複合材料付きPETフィルム製のレプリカモールド（I I）（250nmピッチパターン）を乗せ、ナノインプリント装置を用

いて、 25°C においてUV光を $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。

その後、レプリカモールドを剥離し、AFMによりスライドガラス面を観察したところ、 250nm ピッチパターン良好的な転写が確認できた。AFMの形状像（観察範囲 $2\mu\text{m}$ 四方）を図13に示す。

続いて、PAK-01をスライドガラス上にキャストし、そこに離型層の付与された有機無機複合材料付きPETフィルム製のレプリカモールド（II）（ 250nm ピッチパターン）を乗せ、ナノインプリント装置を用いて、 25°C においてUV光を $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。

その後、レプリカモールドを剥離し、AFMによりスライドガラス面を観察したところ、 250nm ピッチパターン良好的な転写が確認できた。AFMの形状像（観察範囲 $2\mu\text{m}$ 四方）を図14に示す。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の有機無機複合材料をインプリント法による微細凹凸パターンの作成のために使用すると、使用前には保存安定性に優れるとともに、ある程度の柔軟性を有する微細凹凸パターンを形成でき、硬化後には、微細凹凸パターンを維持したまま表面が無機化され非常に高い硬度を有するため、耐擦傷性に優れている。

また、本発明の有機無機複合材料を基材上に塗工して半硬化させることにより、マスターモールドを押し付けた後、従来のように、マスターモールドを除去しないで電磁線を照射することもできるが、マスターモールドを除去しても電磁線を照射することができるため、通常の光インプリントで行われている場合とは異なり、マスターモールドを押し付けた状態で電磁波を照射するときに必要な電磁波を透過するような基材もしくはマスターモールドを用いなくてもよくなり、安価なモールド材料が使用でき、基材もどのような材質でもよくなり、製造コストの大幅な削減が可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 基材上に、有機無機複合材料を塗工する工程、
 (B) 熱及び／又は電磁線によって、塗工面を半硬化させて微細凹凸パターン形成用基材とする工程、
 (C) 当該微細凹凸パターン形成用基材に所定の微細凹凸パターンが形成されたマスターモールドをインプリント法により押し付けて微細凹凸パターンを転写する工程、
 (D) 転写した当該微細凹凸パターン形成用基材に電磁線を照射することにより硬化させる工程、
 を有することを特徴とするレプリカモールドの製造方法。
- [請求項2] さらに、(E) 上記(D)の工程で得られた微細凹凸パターン面に離型層を付与する工程を有することを特徴とする請求項1に記載のレプリカモールドの製造方法。
- [請求項3] 有機無機複合材料が離型層用素材を含有していることを特徴とする請求項1記載のレプリカモールドの製造方法。
- [請求項4] 有機無機複合材料が、
 a) 式(I)

$$R^1_n Si X_{4-n} \cdots (I)$$
 (式中、nは1又は2を表し、nが2のときR¹は互いに同一であっても相異なってもよく、R¹は有機基であって、R¹のうち1以上はビニル基含有炭化水素基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化合物、
 式(II)

$$R^2_n Si X_{4-n} \cdots (II)$$
 (式中、nは1又は2を表し、nが2のときR²は同一であっても相異なってもよく、R²は式中のSiに炭素原子が直接結合した、ビニル基含有炭化水素基以外の有機基を表す。Xは水酸基又は加水分解性基を表し、互いに同一であっても相異なってもよい。)で表される化

合物、及び、存在するならば、それらの加水分解縮合物からなり、

$\{ [\text{式 (I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位}] \} / \{ [\text{式 (I) の化合物}] + [\text{式 (I I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位}] \} \times 100 = 30 \sim 100 \text{ モル\%}$ 、かつ、
 $\{ [\text{式 (I I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位}] \} / \{ [\text{式 (I) の化合物}] + [\text{式 (I I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位}] \} \times 100 = 0 \sim 70 \text{ モル\%}$

である有機ケイ素化合物

b) 電磁線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒

を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のレプリカモールドの製造方法。

[請求項5] $\{ [\text{式 (I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位}] \} / \{ [\text{式 (I) の化合物}] + [\text{式 (I I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位}] \} \times 100 = 30 \sim 95 \text{ モル\%}$ 、かつ、
 $\{ [\text{式 (I I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位}] \} / \{ [\text{式 (I) の化合物}] + [\text{式 (I I) の化合物}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I) の化合物由来の単位}] + [\text{存在するならば、加水分解縮合物中の式 (I I) の化合物由来の単位}] \} \times 100 = 5 \sim 70 \text{ モル\%}$ であることを特徴とする、

請求項 4 に記載のレプリカモールドの製造方法。

- [請求項6] 電磁線硬化性化合物が組成物の固形分の全質量に対して80質量%以下であることを特徴とする、請求項4又は5に記載のレプリカモールドの製造方法。
- [請求項7] シラノール縮合触媒が光感応性化合物であることを特徴とする、請求項4～6のいずれかに記載のレプリカモールドの製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の方法により得られた、レプリカモールド。