

明 細 書

発明の名称：樹脂製モールド、その製造方法およびその使用方法
技術分野

[0001] 本発明は、樹脂製モールドに関する。さらに詳しくは、インプリントする樹脂との剥離性が良好な樹脂製モールドに関する。

背景技術

[0002] 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、10nmレベルのナノスケールのものから、100μm程度のものまで存在し、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] 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インプリントし、冷却後モールドを取り外す熱インプリントと、光硬化性樹脂に同様のモールドを押しつけ、紫外線照射により光硬化製樹脂を硬化させた後、モールドを取り外す光インプリントなどが挙げられる。

[0004] インプリントの際、モールドに樹脂が付着することを防止するために、モールドの凹凸面上に剥離層を設け、樹脂に対する剥離性を持たせることが行われている。しかし、剥離層のモールドへの定着が弱いと、インプリントにより剥離層が脱落するという問題があった。そこで、上記課題を解決するために、たとえば、モールドの表面をプラズマ処理またはシランカップリング剤処理することにより、モールドに対する離型剤の定着性を向上させることが知られている（たとえば特許文献1参照）。また、離型剤として、モールドの材料と化学的に反応する官能基を有するパーフルオロポリエーテルを用いることが知られている（たとえば特許文献2および特許文献3参照）。これらは、いずれも金属、シリコン、およびガラス等の硬質のモールドの剥離

処理に関するものであった。

[0005] 近年、汎用性および費用の点から、樹脂製のモールドを用いることが行われている。樹脂製のモールドについても離型剤を使用することが行われている。しかしながら、樹脂製モールドと転写対象の樹脂とはいずれも樹脂であるため、離型剤の定着の程度が同程度であり、剥離層が転写対象の樹脂へ転着してしまう問題があり、剥離層の樹脂製モールドへの定着性を向上させる技術が望まれていた。

[0006] 上記問題を解決するために、たとえばレプリカモールドの表面に無機酸化物からなる酸化物層を形成してレプリカモールドの表面から剥離層が脱落するのを防止している。この酸化物層を介して剥離層を形成することにより酸化物層から剥離層が脱落するのを防止することはできるが、この酸化物膜の樹脂フィルムに対する密着性は必ずしも良好とはいえない。

[0007] 従って、剥離層と酸化物膜とは一体化していても、剥離層と酸化物膜とが一体となって転写された樹脂フィルムの表面に移行することがあるとの問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-5841号公報

特許文献2：特許第4154595号公報

特許文献3：特開2004-306030号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、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離型剤の脱落の生じない樹脂製モールドを提供することを課題とする。また、安価に量産可能な樹脂製モールドを提供することを課題とする。さらには、ローラー等に固定して使用することが可能な柔軟性のある樹脂製モールド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

[0010] [1] 基板と、基板上に形成され、凹凸パターンが表面に形成された樹脂層

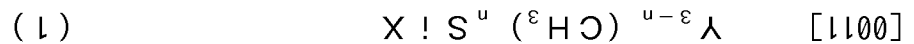
と、該樹脂層の少なくとも凹凸パターンの表面上に均一な厚さで形成された離型剤を含有する剥離層とを有する樹脂製モールドであって、

前記樹脂層は、溶媒可溶性樹脂、および、前記離型剤と結合可能な置換基を有すると共に前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基とを有し、溶媒可溶性樹脂に対するグリート性を有する添加剤とを含み、

前記添加剤は前記樹脂層表面近傍に偏在し、前記添加剤の離型剤と結合可能な基が、前記離型剤と化学結合して前記樹脂層と剥離層を接合していることを特徴とする樹脂製モールド。

[1] に記載の樹脂製モールド。

[3] 前記添加剤が、下記一般式(1)で表わされる化合物またはその加水分解物であることを特徴とする[1]または[2]に記載の樹脂製モールド



(式(1)中、Yはメトキシ基またはエトキシ基、Xはエポキシ基、グリシドキシ基、置換基を有していてもよいフェニル基およびアミノ基からなる群から選ばれる1種を含有する有機基、nは0または1である。)

[4] 前記樹脂層中の前記添加剤の含有量が1〜13重量%であることを特徴とする[1]〜[3]のいずれか1に記載の樹脂製モールド。

[5] 前記溶媒可溶性樹脂が、前記式(1)におけるXと同種の置換基を有する構成単位を有することを特徴とする[3]または[4]に記載の樹脂製モールド。

[6] 前記溶媒可溶性樹脂において、前記式(1)におけるXと同種の置換基を有する構成単位の割合が1〜15重量%であることを特徴とする[5]

に記載の樹脂製モールド。

[7] 前記添加剤の前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基が、前記式

〔１〕における置換基 X であることを特徴とする〔３〕～〔６〕のいずれか１に記載の樹脂製モールド。

〔８〕前記添加剤の前記離型剤と結合可能な置換基が、前記式（１）における置換基 Y またはその加水分解された基であることを特徴とする〔３〕～〔７〕のいずれか１に記載の樹脂製モールド。

〔９〕前記離型剤が、フッ素系シランカップリング剤、片末端アミン化パーフルオロ（パーフルオロエーテル）化合物および片末端カルボキシル化パーフルオロ（パーフルオロエーテル）化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする〔１〕～〔８〕のいずれか１に記載の樹脂製モールド。

〔１０〕前記基板が、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、炭素基板または GaN 基板である〔１〕～〔９〕のいずれか１に記載の樹脂製モールド。

〔１１〕前記樹脂基板が、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、ポリイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、環状ポリオレフィンおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選ばれる１種の樹脂であることを特徴とする〔１０〕に記載の樹脂製モールド。

〔１２〕表面の凹凸パターンの周期が、 $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする〔１〕～〔１１〕のいずれか１に記載の樹脂製モールド。

〔１３〕表面の凹凸パターンの形状が、線状、円柱状、モスアイ形状またはレンズ形状であることを特徴とする〔１〕～〔１２〕のいずれか１に記載の樹脂製モールド。

〔１４〕（１）基板上に溶媒可溶性樹脂および添加剤を溶媒に溶解した溶液を塗布し、樹脂溶液層を形成する工程と、

（１１）前記樹脂溶液層から溶媒を除去し、基板上に樹脂層を形成する工程と、

（１１１）モールドを前記樹脂層に当接して、該モールドの表面に形成され

た凹凸パターンを前記樹脂層の表面に転写する工程と、

(ⅠⅤ) 前記樹脂層の少なくとも凹凸パターンを有する面上に離型剤を塗布し、均一な厚さの剥離層を形成する工程とを含むことを特徴とする樹脂製モールドの製造方法。

[15] 樹脂表面に[1]～[13]のいずれか1に記載の樹脂製モールドを当接する工程と、

前記樹脂から前記樹脂製モールドから剥離する工程とを含むことを特徴とする樹脂製モールドの使用方法。

[16] 前記樹脂が、光硬化性樹脂であることを特徴とする[15]に記載の樹脂製モールドの使用方法。

[17] ロールーに固定されていることを特徴とする[1]～[13]のいずれか1に記載の樹脂製モールド。

発明の効果

[0012] 本発明の樹脂製モールドは、インプリントする樹脂との剥離性が良好であり、インプリントにより離型剤の脱落もない。また、インプリントされた樹脂は、転写欠陥がない。

[0013] さらに本発明の樹脂製モールドは、樹脂を主体とするため、安価で量産可能であり、また柔軟性がある。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、擬似4層構造の本発明の樹脂製モールドを示す。

[図2]図2は、擬似4層構造の本発明の樹脂製モールドの製造方法を示す。

[図3]図3は、本発明の樹脂製モールドの使用方法を示す。

[図4]図4は、ロールー式樹脂製モールドの使用方法を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0016] 本発明の樹脂製モールドの模式断面図である図1を用いて説明する。

[0017] 本発明は、

基板と、基板上に形成され、凹凸パターンが表面に形成された樹脂層と、

該樹脂層の少なくとも凹凸パターンの表面上に均一な厚さで形成された離型剤を含有する剥離層とを有する樹脂製モールドであって、

前記樹脂層は、溶媒可溶性樹脂、および、前記離型剤と結合可能な置換基を有すると共に前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基とを有し、溶媒可溶性樹脂に対するブリード性を有する添加剤とを含み、

前記添加剤は前記樹脂層表面近傍に偏在し、前記添加剤の離型剤と結合可能な基が、前記離型剤と化学結合して前記樹脂層と剥離層を接合していることを特徴とする樹脂製モールドに関する。

1. 樹脂製モールドの製造方法

該樹脂製モールドは、

(I) 基板上に溶媒可溶性樹脂および添加剤を溶媒に溶解した溶液を塗布し、樹脂溶液層を形成する工程と、

(II) 前記樹脂溶液層から溶媒を除去し、基板上に樹脂層を形成する工程と、

(III) モールドを前記樹脂層に当接して、該モールドの表面に形成された凹凸パターンを前記樹脂層の表面に転写する工程と、

(IV) 前記樹脂層の少なくとも凹凸パターンを有する面上に離型剤を塗布し、均一な厚さの剥離層を形成する工程とを含むことを特徴とする樹脂製モールドの製造方法により製造される。

[0018] 擬似4層構造の樹脂製モールドの製造方法を、図2を参照しながら説明する。

[0019] 図2(a)に示すように、基板4を準備する。

[0020] 次に図2(b)に示すように、基板4に樹脂溶液を塗布し、樹脂溶液層3'を製造する。

[0021] 次に図2(c)に示すように、樹脂溶液層3'から溶媒を除去し、基板4上に表面近傍に添加剤2が偏在した樹脂層3を形成する。

[0022] 次に図2(d)に示すように、前記樹脂層3にモールドを当接することにより、該モールドの表面に形成された凹凸パターンを樹脂層の表面に転写す

る。

[0023] 次に図 2 (e) に示すように、前記樹脂層 3 の少なくとも凹凸パターンを有する面上に均一な厚さの剥離層 1 を形成する。

＜工程 (I) : 基板上に溶媒可溶性樹脂および添加剤を溶媒に溶解した溶液を塗布し、樹脂溶液層を形成する工程＞

工程 (I) においては、まず溶媒可溶性樹脂および添加剤が溶媒に均一に溶解した樹脂溶液を製造する。

[0024] 溶媒としては、通常有機溶剤であって、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、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系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等が挙げられ、塗工性の観点からは芳香族系溶媒、エステル系溶媒が好ましい。また、特に好ましい溶媒はプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、トルエンである。

[0025] 添加剤としては、前記離型剤と結合可能な置換基を有すると共に前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基とを有し、溶媒可溶性樹脂に対するブリード性を有する添加剤を用いることができる。

[0026] 添加剤としては、たとえば、下記一般式 (1) で表わされる化合物またはその加水分解物が挙げられる。

[0027]
$$Y_{3-n} (CH_3)_n Si X \quad (1)$$

(式 (1) 中、Y はメトキシ基またはエトキシ基、X はエポキシ基、グリシドキシ基、置換基を有していてもよいフェニル基およびアミノ基からなる群から選ばれる 1 種を含有する有機基、n は 0 または 1 である。)

有機基は、好ましくは炭素数 1～9、より好ましくは炭素数 2～6、さらに好ましくは炭素数 3～6 である。

[0028] ここで、Y またはその加水分解された基は前記離型剤と結合可能である基であると考えられ、また、X は、前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する基であると考えられる。

[0029] 溶媒可溶性樹脂としては、前記溶媒に可溶である樹脂であり、かつ前記添加剤と分離することのない樹脂であれば、制限なく用いることができる。たとえばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂およびポリカーボネート系樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、添加剤が上記式 (1) で表わされる場合は、添加剤との相溶性の観点から X と同種の置換基を有する構成単位を有する上記記載の熱可塑性樹脂が好ましい。X と同種の置換基を有する構成単位は、樹脂の全構成単位中好ましくは 1～15 重量%、より好ましくは 2～10 重量%含まれる。前記範囲であると、溶媒可溶性樹脂と添加剤とが分離することがない一方で、溶媒を除去した際に両者が完全に相溶することもなく、添加剤の樹脂層表面へのブリードアウトが生じると考えられる。

[0030] 前記溶媒に溶媒可溶性樹脂および添加剤を加えると、両者は均一に溶解する。溶媒への各成分は、溶媒可溶性樹脂および添加剤の合計を 100 重量部とすると、溶媒可溶性樹脂を好ましくは 87～99 重量部、より好ましくは 91～98 重量部、添加剤を好ましくは 1～13 重量部、より好ましくは 2～9 重量部の割合で添加すると好ましい。溶媒に対する溶媒可溶性樹脂および添加剤の合計の添加量は、5～50 重量%が好ましく、10～40 重量%がより好ましい。

[0031] 次に基板上に、前記溶媒可溶性樹脂および添加剤を溶媒に溶解した溶液を塗布し、樹脂溶液層を形成する。

[0032] 基板としては、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、炭素基板および GaN 基板の中から選択される 1 種が挙げられる。樹脂基板は柔軟性を有する樹脂製モールドの形成に好ましく、具体的には、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、ポリイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、環状ポリオレフィンおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選ばれる１種からなる基板が挙げられる。

[0033] 基板への溶液の塗布方法としては、スピンコート、スプレーコート、バーコート、リップコート、スリットコート等が挙げられる。

<（工程１１）：前記樹脂溶液層から溶媒を除去し、基板上に樹脂層を形成する工程>

次に、樹脂溶液層から溶媒を除去し、溶媒可溶性樹脂、および、前記離型剤と化学結合可能な置換基を有すると共に前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基とを有し、かつ溶媒可溶性樹脂に対するブリード性を有する添加剤とを含む樹脂層を形成する。

[0034] 溶媒の除去方法としては、樹脂溶液層をホットプレート等を用いて乾燥させる方法が挙げられる。乾燥温度は、通常溶媒の沸点以上の温度であり、樹脂等の性質に影響を与えない温度である。

[0035] このようにして形成された樹脂層の厚さは、通常50nm～30μm、好ましくは、500nm～10μmである。このような厚さであるとインプリント加工が行い易いからである。

[0036] この乾燥工程により、添加剤と溶媒可溶性樹脂の相溶性が変化するものと考えられる。添加剤は、溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基を除き、添加剤全体としては溶媒可溶性樹脂と相溶性が良好でないと考えられる。その結果、樹脂溶液層から溶媒が除かれると、添加剤は、溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基のみを樹脂層中に残し、その他の構成部分を樹脂層外に出して樹脂層表面にブリードした状態になり、樹脂層表面近傍に偏在することとなると考えられる。

[0037] よって、添加剤が上記式（１）で表わされる化合物である場合、溶媒可溶性樹脂が置換基Xと同種類の置換基を有する構成単位を有することにより、溶媒可溶性樹脂と添加剤が部分的に相溶性を有し、添加剤と溶媒可溶性樹脂

が分離した構造とならないと考えられる。そして添加剤のX以外の部位が溶媒可溶性樹脂と相溶性を有さないため、添加剤は樹脂層の表面近傍に偏在し、ブリードアウトするものと考えられる。ここで同種類の置換基とは、基本骨格が同一である置換基をいい、たとえば、Xがグリシドキシ基である場合は、エポキシ構造を有する置換基、Xが置換基を有していてもよいフェニル基である場合は、芳香環を有する置換基であることをいう。

[0038] 樹脂層の構成は、溶媒可溶性樹脂と添加剤の合計を100重量%とする、溶媒可溶性樹脂を好ましくは87～99重量%、より好ましくは91～98重量%、添加剤を好ましくは1～13重量%、より好ましくは2～9重量%の割合で含有する。溶媒可溶性樹脂と添加剤の割合が上記範囲にあると、樹脂層と剥離層が十分な密着力で接合されとともに、樹脂層から添加剤が脱離することもない。

<(工程111) : モールドを前記樹脂層に当接して、該モールドの表面に形成された凹凸パターンを前記樹脂層の表面に転写する工程>
上記樹脂層の表面に、通常のインプリントに用いられている石英、金属、シリコン等のモールドの表面形状(凹凸パターン)を転写(インプリント)する。

[0039] モールドの表面形状(凹凸パターン)に特に制限はないが、周期10nm～50μm、深さ10nm～100μm、転写面1.0～1.0×10⁶mm²のものが好ましく、周期20nm～20μm、深さ50nm～1μm、転写面1.0～0.25×10⁶mm²のものがより好ましい。樹脂層に充分な凹凸パターンを形成することができるからである。形状としては、モスアイ、線、円柱、モノリス、円錐、多角錐、マイクロレンズが挙げられる。

[0040] 転写(インプリント)は、上記樹脂層が熱可塑性樹脂であるため、熱インプリントを行う。

[0041] 熱インプリントは、通常の熱可塑性樹脂の熱インプリントに用いられている操作を行うことができるが、好ましい操作としては、ガラス転移温度(Tg)以上の温度に加熱した樹脂に、モールドを0.5～50MPaのプレス圧

で、10～600秒間保持してプレスした後、樹脂をガラス転移温度（ T_g ）以下の温度に冷却し、モールドと樹脂層を引き離す操作を挙げることができる。熱インプリントにより、樹脂層の表面に凹凸パターンが形成される。

＜（工程ⅠⅤ）：前記樹脂層の少なくとも凹凸パターンを有する面上に離型剤を塗布し、均一な厚さの剥離層を形成する工程＞

前記樹脂層の少なくとも形状を有する表面上に、前記離型剤をディップコート、スピンコート、蒸着、スプレー等の通常の塗布操作にて塗布し、剥離層を形成する。なお、離型剤は、離型剤が溶解する有機溶媒で希釈されたものを用いてもよい。

[0042] 離型剤としては、好ましくはフッ素系シランカップリング剤、アミノ基又はカルボキシル基を有するパーフルオロ化合物およびアミノ基又はカルボキシル基を有するパーフルオロエーテル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、より好ましくは、フッ素系シランカップリング剤、片末端アミン化パーフルオロ（パーフルオロエーテル）化合物ならびに片末端カルボキシル化パーフルオロ（パーフルオロエーテル）化合物の単体または単体および複合体の混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる。

[0043] 離型剤として上記のものを用いると、上記樹脂層への密着が良好であるとともに、インプリントを行う樹脂との剥離性が良好である。

[0044] 上記塗布操作の後、離型剤塗膜表面を、さらにフッ素系溶剤、例えばパーフルオロヘキサン等を用いてリンス処理することが好ましい。上記リンス処理は、剥離層の厚さの均一性を得るために好ましいが、前記離型剤の塗布操作により剥離層の厚さの均一性が維持できる場合は、行わなくてもよい。

[0045] 本工程により、好ましくは、0.5～20nm、より好ましくは0.5～10nm、最も好ましくは、0.5～5nmの剥離層を形成する。

[0046] 剥離層は、樹脂層表面近傍に偏在する添加剤の離型剤と結合可能な基と離型剤とが化学的に結合することにより、前記樹脂層と接合しているものと考えられる。化学的な結合としては、縮合であると考えられる。

[0047] 前記添加剤が、前記一般式（1）で表わされる場合、置換基Yまたはその

加水分解された基が、離型剤の置換基（加水分解を生じた基も含む）と化学的に結合しているものと考えられる。化学的な結合としては、縮合であると考えられる。

[0048] 上記剥離層は、樹脂層上、少なくとも樹脂層の凹凸パターンを有する表面上に均一な厚さで形成されている。均一な厚さとは、実質的に均一な厚さであり、好ましくは標準偏差0.1～1.0の均一な厚さをいう。したがって、剥離層の表面は、樹脂層表面形状の凹凸を維持している。

[0049] 剥離層の剥離層表面の純水に対する接触角は、好ましくは100°以上、より好ましくは100～130°、さらに好ましくは100～120°である。

[0050] 接触角が上記範囲にあると、液体に対する濡れやすさが低いため、液状のインプリント用樹脂を剥離層表面に塗布した際に剥離層表面の樹脂の流動を抑制することができるとともに、インプリントされた樹脂が剥離層表面から剥離しやすくなるものと考えられる。

2. 樹脂製モールド

本発明の樹脂製モールドは、上記製造方法より製造される。

[0051] 本願発明は、多層構造の樹脂製モールドである。

[0052] 本発明の樹脂製モールドは、図1に示すように基板4と、前記基板上に形成され、表面に凹凸パターンを有する樹脂層3と、前記樹脂層表面近傍に偏在する添加剤2と、前記樹脂層3の少なくとも凹凸パターンを有する面上に均一な厚さで形成された剥離層1とを有する疑似4層構造の樹脂製モールドである。

[0053] 本発明の樹脂製モールドの樹脂層は、上記製造方法における工程（1）～（111）により形成された樹脂層である。したがって、樹脂層を構成する溶媒可溶性樹脂および添加剤、樹脂層の寸法ならびに樹脂層における構造は上記に述べた内容である。樹脂層は、図1に表わされるaすなわち凹凸のない部分の高さが、図1に表わされるbすなわち凹凸の高さの1～15倍であることが好ましい。このような比率であるとインプリント加工が問題なく行

える。

[0054] 本発明の樹脂製モールドの剥離層は、上記製造方法における工程（ⅠⅤ）により形成された剥離層である。したがって、剥離層を構成する離型剤、剥離層の寸法は上記に述べた内容である。

[0055] 前記樹脂層と前記剥離層とは、前記添加剤と離型剤との化学結合により接合していると考えられ、その機構については、上記に述べた内容である。

[0056] 上記樹脂製モールドは、表面に所望の形状を有する。

[0057] 所望の形状とは、通常、凹凸であり、一定の周期で繰り返すパターンである。すなわち凹凸パターンであり、好ましくは、周期 $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、深さ $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、転写面 $1.0 \sim 1.0 \times 10^6\text{ mm}^2$ の凹凸パターンである。

[0058] 凹凸の具体的な形状としては、モスアイ、線、円柱、モノリス、円錐、多角錐、マイクロレンズが挙げられる。

[0059] 本発明の樹脂製モールドは、言い換えれば、
表面に凹凸パターン構造を有する樹脂層と、
前記樹脂層の少なくとも凹凸パターン構造を有する面に均一な厚さで形成された離型剤を含有する剥離層とを有する樹脂製モールドであって、
前記樹脂層は下記一般式（Ⅰ）で表わされる化合物またはその加水分解物である添加剤と、



（式（Ⅰ）中、Yはメトキシ基またはエトキシ基、Xはエポキシ基、グリシドキシ基、置換基を有していてもよいフェニル基およびアミノ基からなる群から選ばれる1種を含有する有機基、nは0または1である。）

前記式（Ⅰ）におけるXと同種の置換基を有する溶媒可溶性樹脂とを含み、前記添加剤の置換基Yまたはその加水分解された基が離型剤と化学結合することにより前記樹脂層と剥離層とが接合されていることを特徴とする樹脂製モールドである。

[0060] 本発明の樹脂製モールドの一態様としてローラー式樹脂製モールドが挙げ

られる。

[0061] ローラー式樹脂製モールドは、図4に示すように上記樹脂製モールドと同様の構成のモールドを、凹凸面を外側に向けてローラー等に巻きつけた形態である樹脂製モールドである。

[0062] ローラー式樹脂製モールドの好ましい構成としては、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。

[0063] 3. 樹脂製モールドの使用法

(1) 通常の使用法

本発明の樹脂製モールドは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂のインプリントに好適に用いられる。より好ましくは、光硬化性樹脂のインプリントに好適に用いられる。使用法の一態様を図3を用いて説明する。

[0064] 次に図3(a)に示すように、樹脂5表面に本発明の樹脂製モールドを当接する。

[0065] 次に図3(b)に示すように、本発明の樹脂製モールドを剥離し、表面に形状の付された樹脂5を得る。

[0066] <樹脂表面に樹脂製モールドを当接する工程>

インプリント対象の樹脂5は、通常熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂のいずれかの樹脂であり、通常、基板6上にある。

[0067] 基板6としては、通常のインプリントに用いられる基板であれば、制限なく用いることができ、たとえば樹脂、ガラス、シリコン、サファイア、窒化ガリウム、カーボン、炭化ケイ素等を挙げることができる。

[0068] 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いた場合は、通常の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂の熱インプリントに用いられている操作を行うことができるが、好ましい操作としては、ガラス転移温度(T_g)以上の温度に加熱した樹脂に、モールドを0.5～50MPaのプレス圧で当接し、10～600秒間保持することによりプレスする。

[0069] 熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂としては、一般の熱可塑性樹脂および熱

硬化性樹脂を制限なく用いることができる。

[0070] 光硬化性樹脂を用いた場合は、通常の光硬化性樹脂の光インプリントに用いられている操作を行うことができるが、好ましい操作としては、樹脂にモールドを0.1～5 MPaのプレス圧で当接し、1～600秒間保持することによりプレスしながら、エネルギー線（紫外線、可視光線、赤外線、電子線）照射を行う。

[0071] 光硬化性樹脂の光インプリントにおいては、上述のように熱インプリントよりもプレス圧を要しないため、本発明の樹脂製モールドの様々な態様を好適に用いることができる。たとえば、基板にフィルム等を用いた樹脂製モールド等のフレキシブルな態様は、光硬化性樹脂の光インプリントに好適に用いることができる。

[0072] 光硬化性樹脂としては、一般の光硬化性樹脂を制限なく用いることができる。

[0073] <樹脂と樹脂製モールドを剥離する工程>

熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いた場合は、樹脂をガラス転移温度（ T_g ）以下の温度に冷却し、モールドと樹脂層とを引き離す。

[0074] 光硬化性樹脂を用いた場合は、モールドと樹脂層を引き離す。

[0075] （2）ローラー式樹脂製モールドとしての使用方法

本発明の樹脂製モールドは、ローラー等に巻きつけて使用するローラー式樹脂製モールドとしても用いることができる。

[0076] ローラー式樹脂製モールドとしての使用は、光硬化性樹脂のインプリントに好適に用いられ、図4に示すように、上記樹脂表面に樹脂製モールドを当接する工程が、ローラーに巻きつけられた樹脂製モールドを樹脂表面に押圧し、紫外線照射を行うことにより構成される。

[0077] 4. 用途

本発明の樹脂製モールドは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂のインプリントに用いられる。

[0078] インプリントされた樹脂から得られた各製品は、半導体材料、光学素子、

プリズム、マイクロレンズ、記憶メディア、ホログラフィー、マイクロマシン、バイオ、環境、半導体、LED、ハードディスクなどの電子材料等に用いることができる。

[0079] 好ましくは、表面のパターン形状の周期が20nm～500nmである場合は、半導体材料、メディア、光学素子等に好適に用いられ、表面のパターン形状の周期が200nm～20μmである場合は、プリズム、マイクロレンズ等に好適に用いられる。

[0080] 本発明の樹脂製モールドがローラー式樹脂製モールドである場合は、連続成型が可能であり、好ましくはマイクロレンズ、反射防止フィルム等の光学機能フィルムに利用される。

実施例

[0081] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0082] 本願明細書および実施例において、以下の測定方法で各値を測定した。

[0083] <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（GPC）を用いて、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量（M_w）を求めた。

測定条件

装置：HLC-8120GPC（東ソー(株)製）

カラム：以下の五連カラムを用いた。

[0084] TSK-GEL HXL-H（ガードカラム、東ソー(株)製）

TSK-GEL G7000HXL（東ソー(株)製）

TSK-GEL GMHXL（東ソー(株)製）

TSK-GEL GMHXL（東ソー(株)製）

TSK-GEL G2500HXL（東ソー(株)製）

サンプル濃度：1.0mg/cm³となるようにテトラヒドロフランで希釈

移動相溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0cm³/分

カラム温度：40℃

＜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の距離を樹脂層の厚さとした。

[0085] ＜剥離層の厚さ＞

薄膜測定装置（形式：F20 Filmetrics社製）を用い、面内任意の箇所5点を測定し、その平均を剥離層の厚さとした。尚、厚さの均一性は、上記5点の標準偏差により確認した。

[0086] ＜剥離層表面の純水に対する接触角＞

試料表面に約1μl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 R3257に準拠した。

[0087] 変化率は、（インプリント前剥離層接触角－インプリント後剥離層接触角）÷インプリント前剥離層接触角×100（％）により求めた。

[0088] ＜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。

[0089] ＜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

SEM（周期）：インプリントされた樹脂に形成されたパターンをSEMで測定し、樹脂製モールド表面に形成されていたパターンのSEM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

AFM（深さ）：インプリントされた樹脂に形成されたパターンをAFMで測定し、樹脂製モールド表面に形成されていたパターンのAFM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

[実施例1]

(1) 樹脂製モールド用樹脂 (PMMA系) の作製

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95重量部 (商品名ライトエステルM 共栄社化学製

)、トリシジルメタクリレート5重量部 (商品名ライトエステルG 共栄社

化学製)、トルエン100重量部を加えた。その後、フラスコ内に窒素ガス

を導入しながらフラスコの内容物を80℃にし、開始剤ジメチル2, 2' アゾ

ビス (2-メチルプロピオネート) (商品名V-601和光純薬製) を0.

5重量部加え8時間、80℃で保持した。その後、窒素ガスを止め、トルエ

ン100重量部を加え、温度を下げることで反応を終了させ樹脂製モールド

用樹脂を得た。得られた樹脂についての分子量を表1に示した。

[0090] (1) 樹脂製モールドの製造

(1-a) 樹脂溶液層および樹脂層の製造

(1) で製造した樹脂製モールド用樹脂を、トルエンを用いて10倍に希釈

し、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン (商品名KBM-403

信越シリコン社製) を樹脂100重量部に対して5重量部加えた。次に、

この樹脂溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) (商品名ルミ

ラー 東社製 厚さ0.125mm) 基板上にスピンコート (2000r

pm 20秒) し、ホットプレートを用いて130℃で15分乾燥させ、膜

厚1.2μmの樹脂層を作製した。

[0091] (1-b) 樹脂層表面の凹凸パターンの形成

上記フィルム基板及び樹脂層の積層物を140℃に加熱し、樹脂層表面上に

スタターモールド (剥離処理済み石英モールド、転写面576mm²・150

nmL/S (線形状)・周期300nm・深さ150nm) (形状1) を

押しつけ140℃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80℃以下に冷却し、スタターモー

ルドを外し、樹脂製モールド（転写面 $576\text{ mm}^2 \cdot 150\text{ nm L/S}$ ・周期 300 nm ・深さ 150 nm ）を得た。なお、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。

[0092] (i i - c) 剥離層の製造

(i i - b) で得た添加剤樹脂製モールドをパーフロロポリエーテル系の離型剤液（商品名オブツールHD-1100 ダイキン工業社製）に1分間浸漬した後、引き上げ70℃、90%RHの湿熱環境に1時間静置した。その後、フッ素系溶剤（商品名オブツールHD-TH ダイキン工業社製）でリンスし、23℃、65%RHの環境で24時間静置し、純水に対する接触角を測定（協和界面科学社製 KYOWA CONTACT-ANGLE METER CA-D型）したところ 110° であった。また、形状部には、欠陥や形状変化が無かった（線幅 150 nm 周期 300 nm 深さ 150 nm ）。

[0093] なお、純水に対する接触角は、試料表面に約 $1\text{ }\mu\text{L}$ の微小水滴を静置し、大気中にて測定した。

[0094] (i i i) 樹脂製モールドを使用しての光ナノインプリント

(i i - c) で得た樹脂製モールドの上に光硬化樹脂（商品名PAK-O2 東洋合成社製）を 0.2 mL 滴下し、その上にポリカーボネートフィルム（商品名レキサソ 旭硝子社製）をかぶせ、光ナノインプリント装置（エンジニアリング・システム社製）を用い 1.0 MPa で押しつけたと同時に紫外線照射（ 10 mW/cm^2 ）を2秒間行った。その後、樹脂製モールドを外し、モールドには転写欠陥の無いことを確認した。また、接触角についても工程 (i i - c) と同様の方法で測定し、その変化が無いことを確認した。さらに、転写済み樹脂について、SEM及びAFMにて形状変化の有無を確認した（線幅 148 nm 周期 298 nm 深さ 148 nm ）。

[0095] また、本樹脂製モールドを使用し、20ショットの連続光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出来た。

[0096] 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 に示す。

[0097] [実施例 2]

実施例 1 の (i i - a) において、添加する 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を 10 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0098] 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 に示す。

[0099] [実施例 3]

実施例 1 の (i i - a) において、添加する 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を 1 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0100] 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 に示す。

[0101] [実施例 4]

実施例 1 の (i) において、メチルメタクリレート を 90 重量部、グリシジルメタクリレート 10 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0102] 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 に示す。

[0103] [実施例 5]

実施例 1 の (i) において、メチルメタクリレート を 99 重量部、グリシジルメタクリレート 1 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0104] 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 に示す。

[0105] [実施例 6]

実施例 1 の (i) において、メチルメタクリレートの代わりにスチレン (商品名：スチレンモノマー、出光興産 (株) 製) を 9 5 重量部用いた以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0106] 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 に示す。

[0107] [実施例 7]

実施例 1 の (i) において、メチルメタクリレートの代わりにイソボルニルメタクリレート (商品名：ライトエステル I B-X、共栄社化学 (株) 製) を 9 5 重量部用いた以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0108] 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 に示す。

[0109] [実施例 8]

実施例 1 の (i i - a) において、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン (商品名：Z-6044、東レ・ダウ (株) 製) を用いた以外は、実施例 1 と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例 1 と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0110] 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 に示す。

[0111] [実施例 9]

実施例 1 の (i) において、グリシジルメタクリレートの代わりにベンジルメタクリレート (商品名：ライトエステル B Z、共栄社化学 (株) 製) を 5 重量部、実施例 1 の (i i) - a において、3-グリシドキシプロピルトリ

メトキシシランの代わりにフェニルトリメトキシシラン（商品名：KBM-103、信越シリコン（株）製）5重量部を用いた以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0112] 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に示す。

[0113] [実施例10]

実施例1の(i)において、グリシジルメタクリレートの代わりにジメチルアミノエチルメタクリレート（商品名：ライトエステルDM 共栄社化学（株）製）を5重量部、実施例1の(ii)-aにおいて、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに3-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-903、信越シリコン（株）製）を5重量部を用いた以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0114] 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に示す。

[0115] [実施例11]

実施例1の(ii)-c)において、パーフロロポリエーテル系の離型剤液の代わりにパーフルオロヘヘキサン酸を用いた以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0116] 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に示す。

[0117] [実施例12]

実施例1の(ii)-c)において、パーフロロポリエーテル系の離型剤液の代わりに1H, 1H-トリデカフルオロヘプチルアミンを用いた以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0118] 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に示す。

[0119] [実施例13]

実施例1の(i i - b)において、マスターモールドを転写面 $576\text{ mm}^2 \cdot 25\text{ nmL} / \text{S}$ ・周期 50 nm ・深さ 150 nm 線状形状のマスターモールド(形状I I)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0120] 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。

[0121] [実施例14]

実施例1の(i i - b)において、マスターモールドを転写面 $576\text{ mm}^2 \cdot 75\text{ nmL} / \text{S}$ ・周期 150 nm ・深さ 150 nm 線状形状のマスターモールド(形状I I I)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0122] 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。

[0123] [実施例15]

実施例1の(i i - b)において、マスターモールドを転写面 $576\text{ mm}^2 \cdot 10,000\text{ nmL} / \text{S}$ ・周期 $20,000\text{ nm}$ ・深さ 300 nm 線状形状のマスターモールド(形状I V)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0124] 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。

[0125] [実施例16]

実施例1の(i i - b)において、マスターモールドを転写面 576 mm^2

・ホール径200nm・周期400nm・深さ200nm・円柱形状のマスターモールド（形状V）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0126] 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。

[0127] [実施例17]

実施例1の（ii-b）において、マスターモールドを転写面576mm²・周期300nm・深さ300nm・モスアイ形状のマスターモールド（形状VI）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0128] 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。

[0129] [実施例18]

実施例1の（ii-a）において樹脂層厚を6.4μm、（ii-b）において、マスターモールドを転写面576mm²・ホール径10,000nm・周期20,000nm・深さ4,000nm・マイクロレンズ形状のマスターモールド（形状VII）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0130] 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。

[0131] [実施例19]

実施例1の（ii-a）において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をソーダガラス基板（1.1mm厚、旭硝子（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0132] 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。

[0133] [実施例20]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をシリコンウエハ基板(0.5mm厚、コバレントマテリアル(株)製、使用グレート;ポリッシュト・ウェーハ)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0134] 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。

[0135] [実施例21]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をサファイア基板(0.5mm厚、オルペパイオニア(株)製、半導体グレード)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0136] 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。

[0137] [実施例22]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をポリサルフォン基板(0.12mm厚、商品名:スミライト(商標)FS-1200、住友ベークライト(株)製)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0138] 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。

[0139] [実施例23]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム

基板をポリカーボネート基板（0.12mm厚、商品名：レキサン、旭硝子（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0140] 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。

[0141] [実施例24]

実施例1の（i i - a）において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をポリエチレンナフタレート基板（0.12mm厚、商品名：テオネックス、帝人化成（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0142] 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。

[0143] [実施例25]

実施例1の（i i - a）において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をポリイミド基板（0.3mm厚、商品名：オーラムフィルム、三井化学（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0144] 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。

[0145] [実施例26]

実施例1の（i i - a）において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をポリメチルメタクリレート基板（0.12mm厚、商品名：アクリプレ、三菱レイヨン（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0146] 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。

[0147] [実施例27]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をダイヤモンドライクカーボンで表面がコーティングされたポリエチレンテレフタレートフィルム基板(0.12mm厚(コーティング層1 μ m)、商品名:ジーニアスコートDLC、日本アイ・ティ・エフ(株)製)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0148] 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。

[0149] [実施例28]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をグラッシーカーボン(1mm厚、商品名:SA-1、東海カーボン(株)製)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0150] 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。

[0151] [実施例29]

実施例1の(i i - a)において、ポリエチレンテレフタレートフィルム基板を炭化ケイ素ウエハ(0.43mm厚 使用グレード6NH-Type、TankeBlue社製)に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂製モールドを製造し、得られた樹脂製モールドを使用して実施例1と同様にして光ナノインプリントを行った。

[0152] 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。

[0153] [比較例1]

実施例1の(i i - a)において、添加する3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を20重量部に変更したところ、(i i - b)の樹脂層への熱ナノインプリントの際、マスターモールドへ3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが転着し、樹脂製モールドを得ることができなかった。

[0154] 結果を表1に示す。

[0155] [比較例2]

実施例1の(i i - a)において、添加する3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を0.5重量部に変更したところ、(i i - c)の剥離処理の際に、リンス工程に於いて剥離層が脱落した。樹脂層と剥離層の必要な密着力が確保されなかったためと考えられる。

[0156] 結果を表1に示す。

[0157] [比較例3]

実施例1の(i)において、メチルメタクリレートと80重量部、グリシジルメタクリレート20重量部に変更したところ、(i i - a)で形成された樹脂層表面に添加剤がブリードアウトしていなかった。そして(i i - c)の剥離処理の際のリンス工程において、離型剤の樹脂表面からの脱落が起こり、剥離層を形成することができなかった。樹脂と添加剤の相溶性が高まったためと考えられる。

[0158] 結果を表1に示す。

[0159] [比較例4]

実施例1の(i)において、メチルメタクリレートと99.5重量部、グリシジルメタクリレート0.5重量部に変更したところ、(i i - c)の剥離処理の際に、リンス工程に於いて剥離層が脱落した。樹脂層と剥離層の必要な密着力が確保されなかったためと考えられる。

[0160] 結果を表1に示す。

[0161] [比較例5]

実施例1の(i)において、グリシジルメタクリレートの代わりにベンジルメタクリレート(商品名:ライトエステルBZ、共栄社化学(株)製)を

5重量部を用いたところ、(i i - c) の剥離処理の際に、リンス工程に於いて剥離層が脱落した。樹脂層と剥離層の必要な密着力が確保されなかったためと考えられる。

[0162] 結果を表2に示す。

[0163] [参考例1]

実施例1の(i)と同じ方法で製造した重合物を予めガラス基板上にスピコートし、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、樹脂層を構成する樹脂のT_g以下に冷却し、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5に示す。

[0164] 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出来た。

[0165] 結果を表5に示す。

[0166] [参考例2]

実施例1の(iv)において、(i i - c)で得た樹脂製モールドをロールに巻き付け、1.0MPaでレキサンフィルム(転写領域:幅21cm、長さ200cm)に押しつけ、PAK-02が均一に塗布できる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紫外線照射(70mW/cm²)を1秒間行い、樹脂を硬化させながら5分間連続のロールインプリントを行い、5mの成型フィルムを得た。その後、樹脂製モールドをロールから外し、モールドには転写欠陥の無いことを確認した。また、接触角についても工程(iv)と同様の方法で測定し、その変化が無いことを確認した。さらに、転写済みに樹脂について、SEM及びAFMにて形状変化の有無を確認した。結果を表5に示す。

[0167] 表中の略号は、以下の通りである。

PET: ポリエチレンテレフタレート、

[0168]

ガラス：ソーダガラス、
 S！ウエハ：シリコンウエハ、
 PSF：ポリサルフォン、
 PC：ポリカーボネート、
 PEN：ポリエチレンナフタレート、
 PMMA：ポリメチルメタクリレート、
 DLC：ダイヤモンドライクカーボンで表面コーティングされたポリエチレンナフタレート、
 GC：グラッシーカーボン、
 S！C：炭化ケイ素ウエハ、
 HD-1100：パーフロポリエーテル系の離型剤液

[表1]

表1

マスターモールド											
基板	種類	PET									
		0.125									
樹脂層	組成	厚さ(mm)									
		95	95	95	95	90	99	95	95	95	95
	樹脂構成	メチルメタクリレート									
	モノマー	スチレン									
	添加剤	イソボルニルメタクリレート									
剥離層	組成	グリジメタクリレート									
		3-グリジメタクリレート									
	重量平均分子量(Mw)	厚さ(μm)									
	厚さ(nm)	HD-1100									
	標準偏差	3									
インプリント結果	対水接触角(°)	インプリント前									
		インプリント後									
	インプリント後の変化率(%)	HD-1100									
	マクロ検査	HD-1100									
	SEM(周期)	3									
マスターモールド	種類	PET									
		0.125									
	樹脂層	厚さ(mm)									
		95	95	95	95	90	99	95	95	95	95
	組成	メチルメタクリレート									
剥離層	樹脂構成	スチレン									
		イソボルニルメタクリレート									
	モノマー	グリジメタクリレート									
	添加剤	3-グリジメタクリレート									
	重量平均分子量(Mw)	厚さ(μm)									
インプリント結果	対水接触角(°)	HD-1100									
		3									
	インプリント後の変化率(%)	HD-1100									
	マクロ検査	HD-1100									
	SEM(周期)	3									

マスターモールド											
基板	種類	PET									
		0.125									
樹脂層	組成	厚さ(mm)									
		95	95	95	95	90	99	95	95	95	95
	樹脂構成	メチルメタクリレート									
	モノマー	スチレン									
	添加剤	イソボルニルメタクリレート									
剥離層	組成	グリジメタクリレート									
		3-グリジメタクリレート									
	重量平均分子量(Mw)	厚さ(μm)									
	厚さ(nm)	HD-1100									
	標準偏差	3									
インプリント結果	対水接触角(°)	インプリント前									
		インプリント後									
	インプリント後の変化率(%)	HD-1100									
	マクロ検査	HD-1100									
	SEM(周期)	3									

* 1: 熱インプリントができず、樹脂製モールドが作製出来なかった
* 2: 熱インプリント後のリンス工程にて剥離剤が脱落したため計測不能

離型剤

- a: パーフルオロヘキサン酸
- b: 1H,1H-トリデカフルオロヘプタアルミン

* 1: 熱インプリントができず、樹脂製モールドが作製出来なかった
 * 2: 熱インプリント後のリンス工程にて剥離剤が脱落したため計測不能

離型剤

a: パーフルオロヘキサノール

b: 1H,1H-トリデカフルオロヘプタシルアミン

[0169] [表2]

表2. 組み合わせ

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5
基板	種類	I				
	厚さ(mm)	PET 0.125				
樹脂層	樹脂構成モノマー	メチルメタクリレート	95	95	95	95
		グリシジルメタクリレート	5	5		
		ベンジルメタクリレート		5		5
		ジメチルアミノエチルメタクリレート			5	
	添加剤	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5			5
		3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン		5		
		フェニルトリメトキシシラン		5		
剥離層	3-アミノプロピルトリメトキシシラン				5	
	厚さ(μm)		1.2	1.2	1.2	1.2
	重量平均分子量(Mw)		8.3	8.6	8.5	8.8
	離型剤		HD-1100	HD-1100	HD-1100	HD-1100
対水接触角($^{\circ}$)	厚さ(nm)		3	3	3	*1
	標準偏差		0.43	0.43	0.43	-
	インプリント前		110	110	110	65
	インプリント後		108	108	108	110
	インプリント後の変化率(%)		1.8	1.8	1.8	0.0
インプリント結果	マクロ検査		○	○	○	○
	SEM(周期)		○	○	○	○
	AFM(深さ)		○	○	○	○

マスターモールド形状: I 転写面 $576\text{mm}^2 \cdot 150\text{nmL/S}$ (線形状)・周期 300nm ・深さ 150nm

*1: 剥離層が形成されなかったため、計測不能

[0170] [表3]

表3. マスターモールドの形状

マスターモールド		モールド種類		実施例1	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
周期 (nm)		形状		I	II	III	IV	V	VI	VII
				300	50	150	20,000	400	300	20,000
				L/S	L/S	L/S	L/S	円柱	モスアイ	レンズ
モールド	基板	種類		PET						
		厚さ (mm)		0.125						
	樹脂層	樹脂構成	メチルメタクリレート	95						
		モノマー	グリシジルメタクリレート	5						
		添加剤	3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン	5						
		重量平均分子量 (Mw)		8.3						
剥離層		厚さ (μm)		1.2						
		離型剤		HD-1100						
		厚さ (nm)		3	3	3	3	3	3	3
		標準偏差		0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
	対水接触角 (°)	インプリント前		110	110	110	110	110	110	110
		インプリント後		108	106	106	106	106	106	106
インプリント結果	インプリント後の変化率 (%)			1.8	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	マクロ検査			○	○	○	○	○	○	○
	SEM(周期)			○	○	○	○	○	○	○
	AFM(深さ)			○	○	○	○	○	○	○

[0171] [表4]

表4

マスターモールド										実施例1	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
モールド	基板	種類		I						PET	ガラス	Siウエハ	サファイア	PSF	PC
		厚さ(mm)								0.125	1.1	0.5	0.5	0.12	0.12
	樹脂層	樹脂構成 モノマー	メチルメタクリレート								95				
			グリシジルメタクリレート								5				
		添加剤	3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン								5				
			重量平均分子量(Mw)								8.3				
	剥離層	厚さ(μm)								1.2					
		離型剤								HD-1100					
		厚さ(nm)								3					
		標準偏差								0.43					
インプリント結果	対水接触角(°)	インプリント前		110	110	110	110	110	110	108	108	108	107	106	
		インプリント後		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.7	1.9		
		インプリント後の変化率(%)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	マクロ検査			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		SEM(周期)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		AFM(深さ)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
マスターモールド										実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
モールド	基板	種類		I						PEN	ポリイミド	PMMA	DLC	GC	SiC
		厚さ(mm)								0.12	0.3	0.12	0.12	1	0.43
	樹脂層	樹脂構成 モノマー	メチルメタクリレート								95				
			グリシジルメタクリレート								5				
		添加剤	3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン								5				
			重量平均分子量(Mw)								8.3				
	剥離層	厚さ(μm)								1.2					
		離型剤								HD-1100					
		厚さ(nm)								3					
		標準偏差								0.43					
インプリント結果	対水接触角(°)	インプリント前		110	110	110	110	110	110	108	108	108	107	110	110
		インプリント後		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.7	1.8	108	
		インプリント後の変化率(%)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	1.8	
	マクロ検査			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		SEM(周期)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		AFM(深さ)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[表5]

表5. 使用例

マスターモールド				実施例 1	参考例 1	参考例 2
モールド構成	基板	種類		I		
		厚さ(mm)		PET 0.125		
	樹脂層	樹脂構成 モノマー	メチルメタクリレート	95		
			グリシジルメタクリレート	5		
		添加剤	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5		
			重量平均分子量(Mw)	8.3		
	剥離層	厚さ(μm)		1.2		
		離型剤		HD-1100		
		厚さ(nm)		3		
		標準偏差		0.43		
対水接触角(°)		インプリント前		110	110	110
	インプリント後		108	108	108	
	インプリント後の変化率(%)		1.8	1.8	1.8	
インプリント結果	ナノインプリント方式			UV／パツチ(枚葉)	熱／パツチ(枚葉)	UV／連続(ロール)
	マクロ検査 SEM(周期) AFM(深さ)			○	○	○
				○	○	○
				○	○	○
				○	○	○

産業上の利用可能性

[0173] 本発明の樹脂製モールドは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂のインプリントに用いられる。

[0174] インプリントされた樹脂から得られた各製品は、半導体材料、光学素子、プリズム、マイクロレンズ、記憶メディア、ホログラフィー、マイクロマシン、バイオ、環境、半導体、LED、ハードディスクなどの電子材料等に用いることができる。

符号の説明

- [0175] 1 : 剥離層
2 : 樹脂層表面近傍に偏在する添加剤
3 : 樹脂層
3' : 樹脂溶液層
4 : 基板
5 : 樹脂
6 : 基板
7 : ロールー式樹脂製モールド
8 : 光源

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、基板上に形成され、凹凸パターンが表面に形成された樹脂層と、該樹脂層の少なくとも凹凸パターンの表面上に均一な厚さで形成された離型剤を含有する剥離層とを有する樹脂製モールドであって、
- 前記樹脂層は、溶媒可溶性樹脂、および、前記離型剤と結合可能な置換基を有すると共に前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基とを有し、溶媒可溶性樹脂に対するブリード性を有する添加剤とを含み、
- 前記添加剤は前記樹脂層表面近傍に偏在し、前記添加剤の離型剤と結合可能な基が、前記離型剤と化学結合して前記樹脂層と剥離層を接合していることを特徴とする樹脂製モールド。
- [請求項2] 前記剥離層表面の純水接触角が100°以上であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂製モールド。
- [請求項3] 前記添加剤が、下記一般式(1)で表わされる化合物またはその加水分解物であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂製モールド。
- $$Y_{3-n}(CH_3)_nSiX \quad (1)$$
- (式(1)中、Yはメトキシ基またはエトキシ基、Xはエポキシ基、グリシドキシ基、置換基を有していてもよいフェニル基およびアミノ基からなる群から選ばれる1種を含有する有機基、nは0または1である。)
- [請求項4] 前記樹脂層中の前記添加剤の含有量が1～13重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。
- [請求項5] 前記溶媒可溶性樹脂が、前記式(1)におけるXと同種の置換基を有する構成単位を有することを特徴とする請求項3または4に記載の樹脂製モールド。
- [請求項6] 前記溶媒可溶性樹脂において、前記式(1)におけるXと同種の置換

基を有する構成単位の割合が1～15重量%であることを特徴とする請求項5に記載の樹脂製モールド。

[請求項7] 前記添加剤の前記溶媒可溶性樹脂と相溶性を有する置換基が、前記式(1)における置換基Xであることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。

[請求項8] 前記添加剤の前記離型剤と結合可能な置換基が、前記式(1)における置換基Yまたはその加水分解された基であることを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。

[請求項9] 前記離型剤が、フッ素系シランカップリング剤、片末端アミン化パーフルオロ(パーフルオロエーテル)化合物および片末端カルボキシ化パーフルオロ(パーフルオロエーテル)化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。

[請求項10] 前記基板が、樹脂基板、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、炭素基板またはGaN基板である請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。

[請求項11] 前記樹脂基板が、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、ポリイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、環状ポリオレフィンおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選ばれる1種の樹脂であることを特徴とする請求項10に記載の樹脂製モールド。

[請求項12] 表面の凹凸パターンの周期が、10nm～50μmであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。

[請求項13] 表面の凹凸パターンの形状が、線状、円柱状、モスアイ形状またはレンズ形状であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。

[請求項14] (1) 基板上に溶媒可溶性樹脂および添加剤を溶媒に溶解した溶液を塗布し、樹脂溶液層を形成する工程と、

- (11) 前記樹脂溶液層から溶媒を除去し、基板上に樹脂層を形成する工程と、
- (111) モールドを前記樹脂層に当接して、該モールドの表面に形成された凹凸パターンを前記樹脂層の表面に転写する工程と、
- (1V) 前記樹脂層の少なくとも凹凸パターンを有する面上に離型剤を塗布し、均一な厚さの剥離層を形成する工程とを含むことを特徴とする樹脂製モールドの製造方法。
- [請求項15] 樹脂表面に請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂製モールドを当接する工程と、
- 前記樹脂から前記樹脂製モールドから剥離する工程とを含むことを特徴とする樹脂製モールドの使用方法。
- [請求項16] 前記樹脂が、光硬化性樹脂であることを特徴とする請求項15に記載の樹脂製モールドの使用方法。
- [請求項17] ローラーに固定されていることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂製モールド。