



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105026449 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201480012123.5

(22) 申请日 2014.03.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105026449 A

(43) 申请公布日 2015.11.04

(30) 优先权数据
2013-042352 2013.03.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/055335 2014.03.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/136731 JA 2014.09.12

(73) 专利权人 东洋合成工业株式会社
地址 日本千叶县

(72) 发明人 和田理沙 大幸武司

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

代理人 路勇

(51) Int.Cl.
C08F 290/06 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
C07C 271/16 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102449039 A, 2012.05.09
CN 102449039 A, 2012.05.09
US 2011298158 A1, 2011.12.08
CN 102016814 A, 2011.04.13
JP 2006137021 A, 2006.06.01
CN 1622966 A, 2005.06.01
CN 101147239 A, 2008.03.19
CN 101885815 A, 2010.11.17
CN 102459378 A, 2012.05.16

审查员 王亦秋

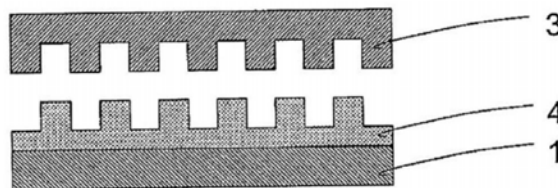
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

组合物、树脂模具、光压印法、光学元件的制法及电子元件的制法

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物、使用其的树脂模具、光压印法、光学元件的制法及电子元件的制法。该组合物的特征在于：包含化合物A和化合物B，该化合物A具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个取代基a和全氟烷撑，该化合物B具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c。



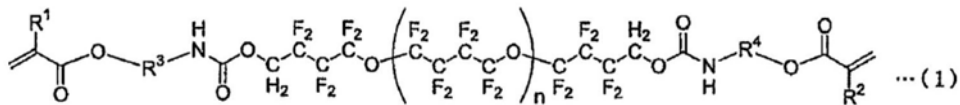
1. 一种压印用组合物,其特征在于:包含化合物A和化合物B,
 该化合物A具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个取代基a和全氟烷撑,
 该化合物B具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c,

用所述化合物B的分子量除以所述化合物B所含的丙烯酰基及甲基丙烯酰基的总数所获得的值为85至230的范围内的值,

所述化合物A与所述化合物B的调配比为40:60~99.9:0.1,

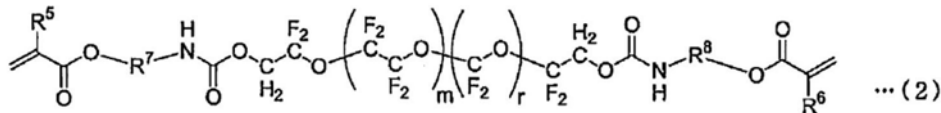
所述压印用组合物包含下述式1所表示的化合物及下述式2所表示的化合物中的至少任一种化合物,

[化1]



式1中,R¹及R²各自为氢原子及甲基中的任一个,式1的n表示1~10的整数,

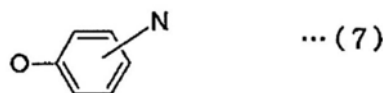
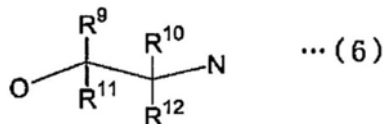
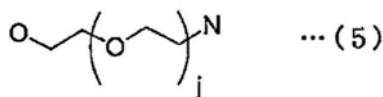
[化2]



式2中,R⁵及R⁶各自为氢原子及甲基中的任一个,式2的m及r各自表示1~30的整数,

所述式1所表示的化合物的式3及式4所表示的部分具有式5、式6及式7所表示的任一结构,

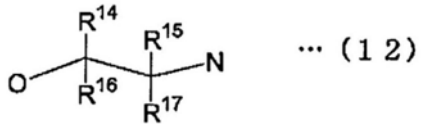
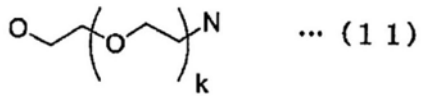
[化3]



式5的j表示1或2,式6的R⁹、R¹⁰、R¹¹及R¹²各自为氢原子及甲基中的任一个,

所述式2所表示的化合物的式9及式10所表示的部分具有式11、式12及式13所表示的任一结构,

[化5]



式11的k表示1或2,式12的 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 各自为氢原子及甲基中的任一个。

2. 根据权利要求1所述的压印用组合物,其特征在于:

所述压印用组合物具有利用光而硬化的性质。

3. 根据权利要求1所述的压印用组合物,其特征在于:

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自为氢原子。

4. 根据权利要求1所述的压印用组合物,其特征在于:

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 各自为氢原子。

5. 根据权利要求1所述的压印用组合物,其特征在于:

所述压印用组合物包含上述式1所表示的化合物。

6. 一种树脂的制造方法,其特征在于:包括使根据权利要求1至5中任一项所述的压印用组合物硬化的步骤。

7. 一种压印方法,其特征在于:包括使根据权利要求1至5中任一项所述的压印用组合物硬化的步骤。

8. 一种光学元件的制造方法,其特征在于:包括使根据权利要求1至5中任一项所述的压印用组合物硬化的步骤。

9. 一种电子元件的制造方法,其特征在于:包括使根据权利要求1至5中任一项所述的压印用组合物硬化的步骤。

组合物、树脂模具、光压印法、光学元件的制法及电子元件的制法

技术领域

[0001] 本发明的若干形态涉及一种组合物、树脂的制造方法、压印方法、光学元件的制造方法及电子元件的制造方法等。

背景技术

[0002] 近年来,在半导体集成电路或光学元件的制造中,微细图案的加工技术日渐重要,作为这种技术之一,有压印法。

[0003] 所谓压印法是指通过将具有凹凸图案的模(以下也称为模具)压抵于形成在基板上的被转印材料上,而将对应于该凹凸图案的图案转印至该基板上的技术,通过该压印法能够形成纳米级的微细图案。

[0004] 关于压印法,如果着眼于转印制程,则可以分为光压印法及热压印法两种方法。光压印法及热压印法分别采用光硬化性组合物及热硬化性组合物作为被转印材料。前者的光压印法不需要加热,可以在室温下进行图案形成,所以图案变形小,通过使用透明的模而具有容易实现基板和模的位置对准的优点,从而受到关注(例如专利文献1)。

[0005] 作为该压印法通常使用的模具,有由石英或镍等金属所形成的模具。包含石英的模具是通过光刻法或蚀刻等半导体微细加工技术在石英基板等上形成图案。另外,包含金属的模具是通过电铸(electroforming)法(例如镀镍法)对包含石英的模具的表面实施金属镀敷,再剥离该金属镀敷层而形成。

[0006] 然而,通过这种方法所制作的模具存在价格非常高昂,并且制作需要长时间的问题。

[0007] 在这种状况下,揭示了使用所述模具作为母模而将图案转印至树脂上,并将该转印有图案的树脂用作树脂模具。

[0008] 以下的非专利文献1中揭示了使用包含下述式所表示的甲基丙烯酸氨基甲酸酯和光聚合引发剂的光硬化性组合物所制作的树脂模具。然而,非专利文献1中,关于所揭示的树脂模具,对于耐久性并无记载。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利特表2002-539604号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:Jason P.Rolland et al.,Angew.Chem.Int.Ed.2004,43,P5796-5799(德国)

发明内容

[0014] [发明要解决的问题]

[0015] 本发明的若干形态鉴于如上所述的情况,涉及一种能够制作适于压印法的树脂模

具的组合物等。

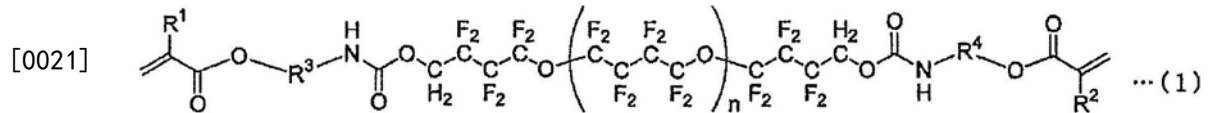
[0016] [解决问题的技术手段]

[0017] 本发明的第1组合物的特征在于：包含化合物A和化合物B，该化合物A具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个取代基a和全氟烷撑，该化合物B具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c。化合物A由于具有键合力强于碳-碳键的碳-氟键，所以稳定性高，因此例如使所述组合物硬化而制造的树脂具备不易劣化等优异性质的可能性高。

[0018] 所述组合物理想的是具有利用光而硬化的性质。由于能够在不使用热的情况下使所述组合物硬化，所以即便在需要使会因硬化时的热而劣化的其他部件或零件共存的情况下，也能够抑制该部件或零件发生劣化的同时获得树脂。

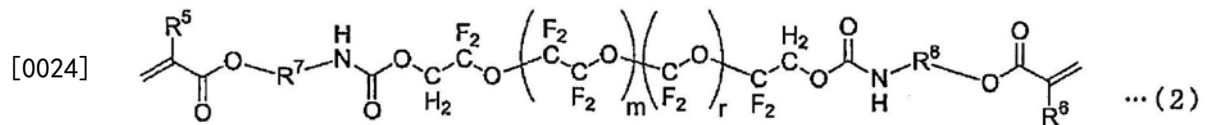
[0019] 关于所述组合物，理想的是所述组合物包含下述式1所表示的化合物及下述式2所表示的化合物中的至少任一种化合物。

[0020] [化1]



[0022] (式1的R¹、R²、R³及R⁴各自表示包含氢原子、碳原子、氮原子及硫原子中的至少一个的取代基，式1的n表示1~10的整数)

[0023] [化2]



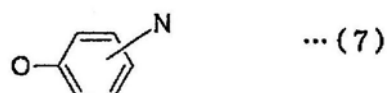
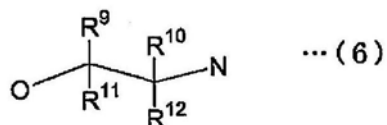
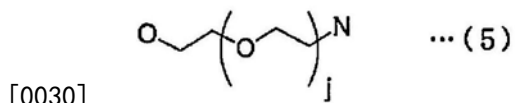
[0025] (式2的R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各自表示包含氢原子、碳原子、氮原子及硫原子中的至少一个的取代基，式2的m及r各自表示1~30的整数)

[0026] 关于所述组合物，优选所述式1所表示的化合物的R¹及R²各自为氢原子及甲基中的任一个。

[0027] 关于所述组合物，优选所述式2所表示的化合物的R⁵及R⁶各自为氢原子及甲基中的任一个。

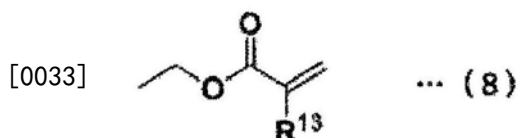
[0028] 关于所述组合物，优选所述式1所表示的化合物的式3及式4所表示的部分的至少一个具有式5、式6及式7所表示的任一结构。

[0029] [化3]



[0031] (式5的j表示1或2,式6的 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自为氢原子、甲基及式8所表示的取代基中的任一个)

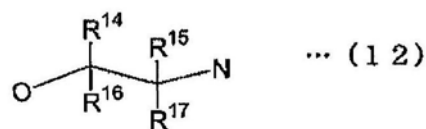
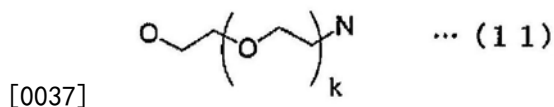
[0032] [化4]



[0034] (式中, R^{13} 分别独立地表示氢原子或甲基)

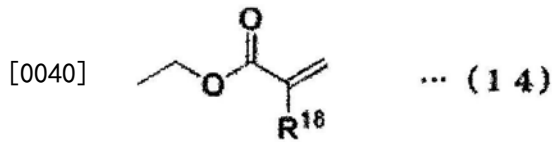
[0035] 关于所述组合物,优选所述式2所表示的化合物的式9及式10所表示的部分的至少一个具有式11、式12及式13所表示的任一结构。

[0036] [化5]



[0038] (式11的k表示1或2,式12的 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 各自为氢原子、甲基及式14所表示的取代基中的任一个)

[0039] [化6]



[0041] (式14的 R^{18} 表示氢原子或甲基)

[0042] 关于所述组合物,在 R^9 为式8所表示的取代基的情况下,优选 R^{11} 为氢原子及甲基中的任一个, R^{10} 及 R^{12} 各自为氢原子,在 R^{10} 为式8所表示的取代基的情况下,优选 R^{12} 为氢原子及甲基中的任一个, R^9 及 R^{11} 各自为氢原子,在 R^{11} 为式8所表示的取代基的情况下,优选 R^9 为氢原子及甲基中的任一个, R^{10} 及 R^{12} 各自为氢原子,在 R^{12} 为式8所表示的取代基的情况下,优选 R^{10} 为氢原子及甲基中的任一个, R^9 及 R^{11} 各自为氢原子。

[0043] 关于所述组合物,在 R^{14} 为式14所表示的取代基的情况下,优选 R^{16} 为氢原子及甲基中的任一个, R^{15} 及 R^{17} 各自为氢原子,在 R^{15} 为式14所表示的取代基的情况下,优选 R^{17} 为氢原子及甲基中的任一个, R^{14} 及 R^{16} 各自为氢原子,在 R^{16} 为式14所表示的取代基的情况下,优选 R^{14} 为氢原子及甲基中的任一个, R^{15} 及 R^{17} 各自为氢原子,在 R^{17} 为式14所表示的取代基的情况下,优选 R^{15} 为氢原子及甲基中的任一个, R^{14} 及 R^{16} 各自为氢原子。

[0044] 关于所述组合物,优选 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自为氢原子。

[0045] 关于所述组合物,优选 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 各自为氢原子。

[0046] 关于所述组合物,优选所述化合物B具有多个具有聚合活性的取代基,所述多个取代基各自为丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个,用所述化合物B的分子量除以所述化合物B所含的丙烯酰基及甲基丙烯酰基的总数所获得的值为85至230的范围内的值。由此,例如发挥出能够获得具有更高度交联的结构树脂等效果,这种树脂能够抑制因水或溶剂等分子的渗透所引起的膨润。另外,所述化合物B可以仅包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的一个取代基,也可以包含这两个取代基。

[0047] 本发明的树脂的制造方法的特征在于:包括使所述组合物硬化的步骤。

[0048] 本发明的树脂的压印方法的特征在于:包括使所述组合物硬化的步骤。

[0049] 本发明的光学元件及电子元件的制造方法的特征在于:包括使所述组合物硬化的步骤。

附图说明

[0050] 图1是表示由本发明的母模制造树脂模具的制程的例子的图。

[0051] 图2是表示由本发明的树脂模具制造光硬化层的制程的例子的图。

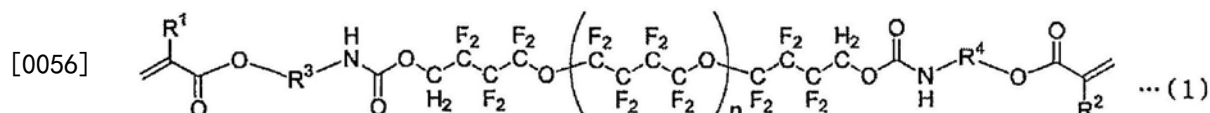
具体实施方式

[0052] 本发明的若干形态的组合物包含第1化合物A和第2化合物,该第1化合物A具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个取代基a和全氟烷撑,该第2化合物具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c。所述第1化合物由于具有键合力高于碳-碳键的碳-氟键,所以通过使所述组合物硬化,能够获得耐久性优异的树脂。例如,如果使用如此制造的树脂作为树脂模具,则能够制成可耐受重复形成光硬化层的树脂模具。关于所述组合物,第1化合物和第2化合物的混合比以质量计优选40:60~99.9:0.1(质量比)。

[0053] 本发明的若干形态的组合物所含的化合物具有多个具有聚合活性的取代基。作为所述取代基的例子,例如可列举丙烯酰基及甲基丙烯酰基等。通过降低相对于所述多个取代基中一个取代基的分子量,使所述组合物硬化所获得的树脂的交联度增加,能够抑制用于形成光硬化层的树脂的前体或溶剂等成分向树脂中的含浸。如果使用该树脂作为树脂模具,则会抑制树脂模具的膨润,抑制凹凸间距的变化,所以能够将该树脂模具重复用于形成被转印层。

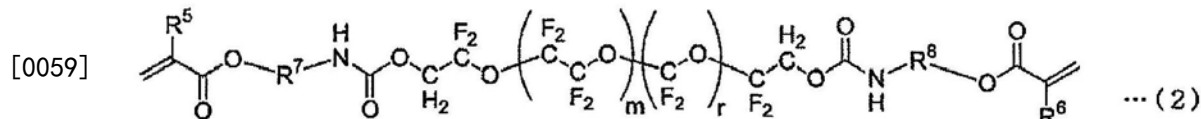
[0054] 关于所述组合物,理想的是所述组合物包含下述式1所表示的化合物及下述式2所表示的化合物中的至少任一种化合物。

[0055] [化7]



[0057] (式1的R¹、R²、R³及R⁴各自表示包含氢原子、碳原子、氮原子及硫原子中的至少一个的取代基,式1的n表示1~10的整数)

[0058] [化8]

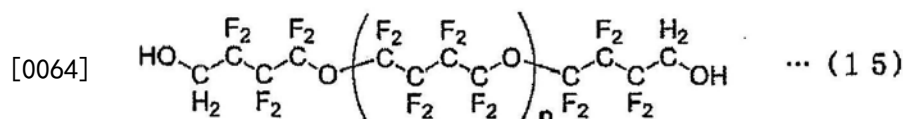


[0060] (式2的R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各自表示包含氢原子、碳原子、氮原子及硫原子中的至少一个的取代基,式2的m及r各自表示1~30的整数)

[0061] 所述式1所表示的化合物的制造方法可以适当选择。例如可以通过如下方式制造。

[0062] 使含有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个的异氰酸酯与下述式15所表示的氟化聚四亚甲基二醇根据需要于存在催化剂的条件下进行反应,而获得含有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个的氨基甲酸酯化合物。

[0063] [化9]



[0065] 此处,式15的n表示1~10的整数。另外,作为含有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个的异氰酸酯,例如可列举昭和电工(股份有限公司)制造的“Karenz”(例如Karenz AOI、MOI、BEI、MOI-EG)等。

[0066] 作为所述式15所表示的氟化聚四亚甲基二醇,例如可列举Exfluor Research Corp公司制造的“Fluorinated PTMG250 DIOL”或“Fluorinated PTMG650 DIOL”等,这些制品是以所述式15中的n为1~10的整数的氟化聚四亚甲基二醇为主体者的混合物。

[0067] 使含有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个的异氰酸酯与氟化聚四亚甲基二醇进行反应的比率可以适当选择。例如含有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个的异氰酸酯:氟化聚四亚甲基二醇=1:0.8~1.2(摩尔比)。可以在无溶剂的条件下进行反应,也可以在存在溶剂的条件下进行反应。在使用反应溶剂的情况下,作为反应溶剂,可列举:例如1,4-二恶烷、四氢呋喃、甲苯、氟化醚,例如住友3M(股份有限公司)制造的“Novec”(例

如Novec 7100、7200、7300)或Solvay Specialty Polymers Japan(股份有限公司)制造的“GALDEN”(例如GALDEN SV70、SV90、SV110)等。另外,作为催化剂,可列举通常的氨基甲酸酯合成用催化剂,例如二月桂酸二丁基锡等。关于反应条件,例如反应温度为40~80℃,反应时间为2~5小时。

[0068] 作为所述式2所表示的化合物,例如可列举Solvay Specialty Polymers Japan(股份有限公司)的“FLUOROLINK MD700”、“FOMBLIN MD40”。

[0069] 本发明的若干形态的组合物中的所述式1所表示的化合物及式2所表示的化合物的总含量可以适当选择。为40~99.9质量%,更优选70~99质量%。如果为70质量%以上,则组合物中的含氟量高,所获得的树脂模具的脱模性或耐久性提高。

[0070] 所述化合物B的含量可以适当选择,组合物中优选0.1~60质量%、更优选1~40质量%、特别优选5~20质量%。如果为该范围,则该树脂模具能够同时实现抑制树脂的前体等低分子向通过硬化所获得的树脂模具中的含浸的程度的交联度、以及该树脂模具和使树脂的前体硬化所获得的树脂的易剥离性(脱模性)。

[0071] 作为化合物B的适宜具体例,优选化合物B的分子量除以所述化合物B所含的丙烯酰基及甲基丙烯酰基的总数所获得的值为85~230的化合物。另外,化合物B可以仅包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的一个,也可以包含这两个。

[0072] 作为化合物B,例如可列举下述化合物。

[0073] 可列举:乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯及如下述式16所表示的 $n=1\sim5$ 的聚乙二醇二丙烯酸酯、

[0074] [化10]



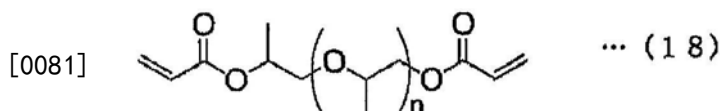
[0076] 及如下述式17所表示的 $n=1\sim4$ 的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、

[0077] [化11]



[0079] 丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯及如下述式18所表示的 $n=1\sim3$ 的聚丙二醇二丙烯酸酯、

[0080] [化12]



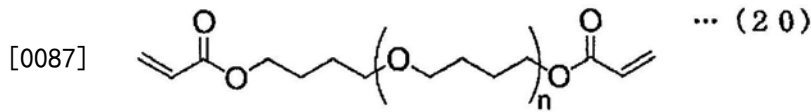
[0082] 及如下述式19所表示的 $n=1\sim3$ 的聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、

[0083] [化13]



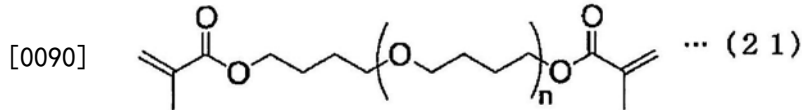
[0085] 及如下述式20所表示的n=1~2的聚四亚甲基二醇二丙烯酸酯、

[0086] [化14]



[0088] 及如下述式21所表示的n=1~2的聚四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、

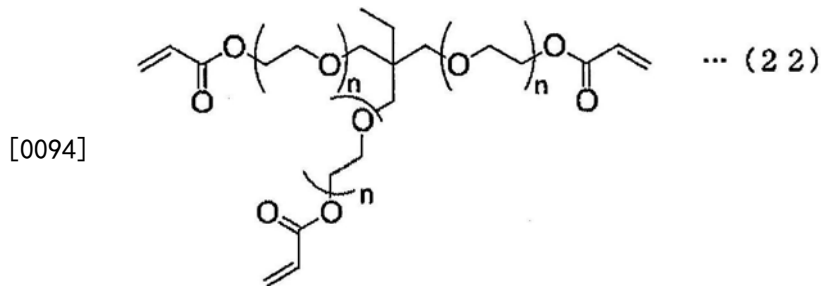
[0089] [化15]



[0091] 1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,7-庚二醇二丙烯酸酯、1,8-辛二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、双(丙烯酰氧基新戊二醇)己二酸酯、甘油二丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,7-庚二醇二甲基丙烯酸酯、1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、双(丙烯酰氧基新戊二醇)己二酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲丙烯酸酯、

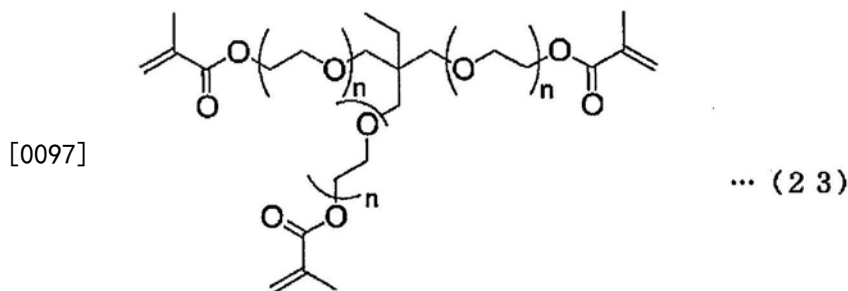
[0092] 如下述式22所表示的三羟甲基丙烷环氧乙烷改性三丙烯酸酯、

[0093] [化16]



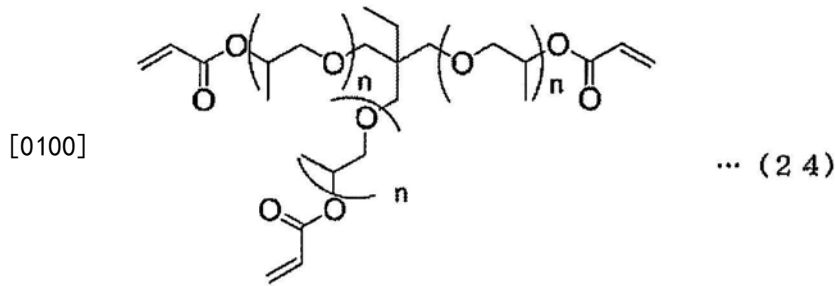
[0095] 如下述式23所表示的三羟甲基丙烷环氧乙烷改性三甲基丙烯酸酯、

[0096] [化17]

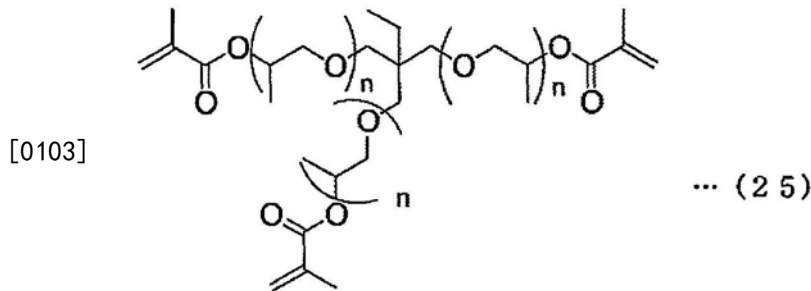


[0098] 如下述式24所表示的三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三丙烯酸酯、

[0099] [化18]



[0101] 及如下述式25所表示的三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三甲基丙烯酸酯、
[0102] [化19]



[0104] 二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化异三聚氰酸三丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、5-乙基-2-(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-5-羟基甲基-1,3-二恶烷二丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚丙烯酸加成物、丙二醇二缩水甘油醚丙烯酸加成物、1,6-双(丙烯酰氧基)-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、ECH (Epichlorohydrin, 表氯醇) 改性1,6-己二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯等。

[0105] 可列举:二(三羟甲基丙烷)四甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、乙氧基化异三聚氰酸三甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二甲基丙烯酸酯、5-乙基-2-(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-5-羟基甲基-1,3-二恶烷二甲基丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物、丙二醇二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物、1,6-双(甲基丙烯酰氧基)-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、ECH改性1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二甲基丙烯酸酯、环己烷二甲醇二甲基丙烯酸酯等。

[0106] 作为光硬化性组合物所含有的优选的光聚合引发剂,例如可列举下述光聚合引发剂。

[0107] 苯乙酮系的光聚合引发剂:苯乙酮、3-甲基苯乙酮、4-叔丁基二氯苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮等。

[0108] 安息香系的光聚合引发剂:苯偶酰、安息香、安息香甲醚、安息香异丙醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮等。

[0109] 二苯甲酮系的光聚合引发剂:二苯甲酮、苯甲酰苯甲酸、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、(1-羟基环己基)苯基甲酮等。

[0110] 噻吨酮系的光聚合引发剂:噻吨酮、2-甲基噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等。

[0111] 葱醌系的光聚合引发剂:葱醌、2-乙基葱醌等。

[0112] 缩酮系的光聚合引发剂:苯乙酮苄基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等。

[0113] 其他光聚合引发剂:二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦、 α -酰基肟酯、樟脑醌等。

[0114] 作为市售的光聚合引发剂,例如可列举:BASF公司制造的“IRGACURE”(例如IRGACURE 184、127、369、651、500、819、907、784、2959,0XE01、0XE02,CGI-1700、-1750、-1850,CG24-61)、“Darocur”(例如Darocur 1116、1173)、“Lucirin”(例如Lucirin TP0、LR8893、LR8970)、UCB公司制造的“Ubecryl”(例如Ubecryl P36)及LAMBERTI S.p.A制造的“ESACURE”(例如ESACURE KIP150、ONE)等。

[0115] 另外,根据需要可以另外对光聚合引发剂添加敏化剂。作为敏化剂,例如可列举:花青系色素、部花青系色素、香豆素系色素、亚苄基酮系色素、氧(硫)杂葱系色素、方酸鎗(squarilium)系色素、(硫杂)吡喃鎗系色素、卟啉类、三乙基胺、二乙基胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯等,作为市售的敏化剂,例如可列举:日本化药(股份有限公司)制造的“KAYACURE”(例如KAYACURE ITX、QTX、CPTX、DETX-S)及UCB公司制造的“Ubecryl”(例如Ubecryl P102、103、104、105)等。

[0116] 本发明的组合物中所调配的光聚合引发剂的调配量可以适当选择。例如如果为0.01质量%以上,则能够加快该组合物的硬化。另一方面,如果为10质量%以下,则能够抑制光聚合引发剂或源于其的化合物对通过使该组合物硬化所获得的树脂的力学特性、电子特性或光学特性的影响。优选调配量为0.1~7质量%。

[0117] 此外,本发明的组合物为了获得所需物性,也可以添加例如仅具有一个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物。

[0118] 另外,本发明的组合物也可以含有热聚合引发剂。作为热聚合引发剂,例如可列举过氧化物、偶氮化合物、叠氮化物、重氮化物,作为具体例,可列举:过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、偶氮双异丁腈、叠氮苯甲醛、叠氮苯亚甲基甲基环己酮类、偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸甲酯)等偶氮双化合物、芳香族重氮鎗盐、二叠氮萘醌化合物等。

[0119] 另外,为了获得具有更好脱模性的硬化物,本发明的组合物也可以含有添加剂(脱模剂)。作为添加剂,特别优选氟系添加剂,例如可列举:住友3M(股份有限公司)制造的“Novec”(例如Novec FC-4430、FC-4432)、大金工业(股份有限公司)制造的“DSN-403N”及DIC(股份有限公司)制造的“MEGAFAC”(例如MEGAFAC F-470、F-475、F-477、RS-72-K、RS-75、TF-1540、EXP.TF-1760)。

[0120] 本发明的组合物也可以含有其他添加剂。作为其他添加剂,可列举:抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、硅烷偶合剂、涂面改良剂、热聚合抑制剂、流平剂、表面活性剂、保存稳定剂、增塑剂、润滑剂、溶剂、填料、抗老化剂、润湿性改良剂等。

[0121] 作为抗氧化剂,例如可列举:BASF公司制造的“Irganox”(例如Irganox 1010、1035、1076、1222、1520L)、住友化学工业(股份有限公司)制造的“Antigen”(例如Antigen P、3C、FR、GA-80)及ADEKA(股份有限公司)制造的“Adekastab”(例如Adekastab A0-50、A0-60、HP-10、A0-412S)等。

[0122] 作为紫外线吸收剂,例如可列举:BASF公司制造的“Tinuvin”(例如Tinuvin P、

234、320、326、327、328、329、213)及Shipro Kasei(股份有限公司)制造的“Seesorb”(例如Seesorb 102、103、110、501、202、712、704)等。

[0123] 作为市售的光稳定剂,例如可列举: BASF公司制造的“Tinuvin”(例如Tinuvin 292、144、622LD)、三共(股份有限公司)制造的“SANOL”(例如SANOL LS770)、住友化学工业(股份有限公司)制造的“Sumisorb TM-061”、日立化成(股份有限公司)制造的“FA-711MM”及ADEKA(股份有限公司)制造的“Adekastab”(例如Adekastab LA-72、LA-81、LA-82)等。

[0124] 作为硅烷偶合剂,例如可列举: γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,作为市售品,可列举: Dow Corning Toray(股份有限公司)制造的“SH6062”、“SH6030”及信越化学工业(股份有限公司)制造的“KBM”(例如KBM 903、603、503、403)等。

[0125] 通过进行将具有对应于微细图案的凹凸的母模压抵至形成在基板表面的本发明的组合物上的步骤,或者通过在具有对应于微细图案的凹凸的母模上利用滴下、涂布等方法载置本发明的组合物后在其上载置基板而由基板和母模夹持该组合物,一面挤压一面进行光照射而使该组合物硬化,从而能够获得转印有母模的微细图案的压印用树脂模具。并且,由本发明的组合物所形成的树脂模具在压印法中,对光硬化层的脱模性良好,且在重复使用、转印方面的耐久性优异。

[0126] 使用图1及图2对本发明的光压印用树脂模具的制作方法及使用树脂模具的光压印方法进行说明。

[0127] 具体而言,首先,如图1(a)所示,准备透明的基板1及形成有凹凸图案的母模3,将本发明的组合物2配置在基板1上。如图1(b)所示般利用基板1和母模3夹住本发明的组合物2,而在母模3的凹凸图案的凹部内填充本发明的组合物(填充步骤)。另外,图1中记载了在基板1上配置有本发明的组合物2的形态,也可以将本发明的组合物2设置在母模3上。

[0128] 基板1可以适当选择。例如在将本发明的组合物夹持在母模3和基板1之间的状态下通过光照射使该组合物硬化的情况下,适宜为透光基板。

[0129] 例如可列举:玻璃、石英、蓝宝石等透明无机基板,陶瓷基板,聚碳酸酯、PET(聚对苯二甲酸乙二酯)、三乙酰纤维素等合成树脂基板。另外,也可以对基板1的表面实施预处理,以调整与本发明的组合物2的亲水性。作为预处理的具体例,可列举:通过湿式表面清洗或等离子体、臭氧清洗等所进行的表面改质、硅烷偶合剂之类的处理等。

[0130] 在基板1或母模3上配置本发明的组合物2的方法没有特别限定,例如可列举根据需要利用溶剂等进行稀释的本发明的组合物的涂布或滴下,具体而言为:旋转涂布、辊式涂布、浸渍涂布、凹面涂布、模嘴涂布、淋幕式涂布、喷墨涂布及分注器涂布等。

[0131] 本发明的组合物2可以被覆母模1或基板3的整个面的方式配置,也可以对应于母模1或基板3的一部分的方式配置。

[0132] 母模3是使用表面形成有凹凸图案等所需图案的模具。作为模具3的材质的例子,可列举:石英玻璃、PDMS(聚二甲基硅氧烷)之类的合成树脂等,除此以外,还可列举:硅、碳化硅、氧化硅、镍等金属或金属氧化物等无机化合物等。母模3的外观可以和通常的光压印法中所使用的模具的外观相同,例如外观可以为长方体状或辊状。

[0133] 另外,为了使母模3实现良好的脱模性,也可以对母模3的表面实施用以提高脱模性的处理(脱模处理)。脱模处理可以通过气相法或液相法等,使用全氟系或烃系高分子化

合物、烷氧基硅烷化合物或三氯硅烷化合物、类钴碳等中所例示的公知脱模处理剂而进行。作为市售的氟系脱模处理剂,例如可列举大金工业(股份有限公司)制造的“OPTOOL”(例如OPTOOL DSX、HD1100Z、HD2100Z)等。

[0134] 另外,形成在母模3表面的凹凸图案可以适当选择。例如可以是和通常的光压印法中所使用的模具的表面所形成的凹凸图案相同的图案。例如可以通过在母模3的材料表面形成凹陷而形成有凹部的母模3,在这种情况下,相对突出至表面侧的部分成为凸部。另外,也可以是通过在母模3的材料表面设置突起而形成有凸部的母模3,在这种情况下,相对凹向内侧的部分成为凹部。另外,也可以是使用通过在母盘的材料表面设置凹陷或突起所形成的具有凹凸图案的母盘,将该母盘作为铸模所形成的母模3。凹凸图案的各凹部的剖面形状可以为例如正方形、长方形、三角形、圆形、半圆形、或类似于这些形状的形状等,各凹部可以为例如深度0.00001~3mm左右、开口部直径0.00001~5mm左右的形状。

[0135] 如此,在基板1或母模3上配置本发明的组合物2后,使基板1和母模3相对向,如图1(b)所示,使组合物2和母模3的形成有凹凸图案的面接触,而向母模3的凹凸图案的凹部内填充本发明的组合物。在使本发明的组合物2向凹凸图案的凹部内填充时,根据需要也可以施加0.01~10MPa左右的力。另外,可以使用现有光压印法中的装置。

[0136] 接着,如图1(c)所示,在使本发明的组合物2和母模3接触而将本发明的组合物2填充至母模3的凹凸图案的凹部内的状态下,对组合物2照射光使之硬化,而制成树脂模具4(光硬化步骤)。

[0137] 曝光所使用的光源只要是可照射使所述组合物硬化的波长的光、例如波长200~500nm的光的光源即可,但必须是可以透过基板1或母模3的至少一部分的波长的光。作为光源的例子,可列举:低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、氙气灯、碳弧、水银氙气灯、XeCl或KrF等准分子激光、紫外或可见光激光及紫外或可见光LED(Light Emitting Diode,发光二极管)等。光的照射量只要是能够使组合物硬化的量即可。在实施本发明时,通常只要在 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内选定照射量即可,根据本发明的组合物、或所需树脂层的厚度等而适当选择。此外,从基板1及母模3中的对所照射的光而言实质上透明的部件的一侧,对本发明的组合物2照射光。

[0138] 接着,如图1(d)所示,将母模3从本发明的树脂模具4脱模,根据需要将本发明的树脂模具4从基板1剥离,由此能够形成反转地转印有母模3的凹凸图案的本发明的树脂模具4。

[0139] 所获得的本发明的树脂模具4的使用方法可以适当选择,例如可以用于在光纳米压印法中使用本发明的树脂模具和图案形成用光硬化性树脂的前体而制造树脂的方法。

[0140] 具体而言,首先如图2(a)所示,准备基板5及形成有凹凸图案的本发明的树脂模具4,将树脂的前体6配置在基板5上,如图2(b)所示,利用基板5和本发明的树脂模具4夹住树脂的前体6而向本发明的树脂模具4的凹凸图案的凹部内填充树脂的前体6(填充步骤)。此外,图2(b)中记载了在基板5上配置有树脂的前体6的形态,也可以将树脂的前体6配置在本发明的树脂模具4上。

[0141] 基板5只要是能够配置树脂的前体6的基板即可,例如可以为通常的光压印法中所使用的基板。作为具体例,可列举:硅晶片等半导体基板,GaAs、InAs、GaN等化合物半导体,玻璃、石英、蓝宝石等透明无机基板,陶瓷基板,聚碳酸酯、PET(聚对苯二甲酸乙二酯)、三乙

酰纤维素等合成树脂基板,金属或金属氧化物等。另外,作为透明的基板5,可列举:玻璃基板、石英基板、蓝宝石基板、透明合成树脂基板等。并且,也可以对基板5的表面实施预处理,以调整与树脂的前体6的亲合力。作为预处理的具体例,例如可列举:通过湿式表面清洗或等离子体、臭氧清洗等所进行的表面改质、硅烷偶合剂之类的接着性提高剂的处理等。

[0142] 在基板5或树脂模具4上配置树脂的前体6的方法没有特别限定,例如可列举根据需要利用溶剂等进行稀释的本发明的组合物的涂布或滴下,具体而言为:旋转涂布、辊式涂布、浸渍涂布、凹面涂布、模嘴涂布、淋幕式涂布、喷墨涂布及分注器涂布等。

[0143] 树脂的前体6可以被覆树脂模具4或基板5的整个面的方式配置,也可以对应于模具4或基板5的一部分的方式配置。

[0144] 树脂模具4的外观可以是和通常的光压印法中所使用的母模3的外观相同的外观,例如外观可以为长方体状或辊状。另外,树脂模具4表面所形成的凹凸图案是形成为和母模3的凹凸图案相反。

[0145] 如此,在基板5或树脂模具4上配置树脂的前体6后,使基板5和树脂模具4相对向,如图2(b)所示,使树脂的前体6和树脂模具4的形成有凹凸图案的面接触而向树脂模具4的凹凸图案的凹部内填充树脂的前体6。该填充时,根据需要也可以施加0.01~10MPa左右的力。此外,还可以使用现有光压印法中的压印装置。

[0146] 接着,如图2(c)所示,在使树脂的前体6和树脂模具4接触而将树脂的前体6填充至树脂模具4的凹凸图案的凹部内的状态下,通过光照射使树脂的前体6硬化而制成光硬化层7(光硬化步骤)。

[0147] 作为光照射所用的光源的例子,可列举和制作所述树脂模具4时的光硬化步骤中所使用的光源相同的光源。光的照射量只要是能够使树脂的前体硬化的量即可。实施本发明时,光的照射量根据要硬化的树脂的前体的组成、或层厚度等不同,通常只要在 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内选定照射量即可。此外,从基板5及树脂模具4中的对所照射的光而言实质上透明的部件的一侧,对树脂的前体6照射光。

[0148] 接着,如图2(d)所示,将树脂模具4从光硬化层7脱模,根据需要可将光硬化层7从基板5剥离,由此能够形成转印有树脂模具4的凹凸图案的光硬化层7。

[0149] 实施例

[0150] 以下,一面例示实施例,一面更具体地说明本发明。此外,本发明并不限定于以下的实施例。

[0151] <树脂的前体Q的制备>

[0152] 将作为光聚合性化合物的丙烯酸2-乙基己酯(共荣社化学(股份有限公司)制造)86质量份、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(共荣社化学(股份有限公司)制造)10质量份及作为光聚合引发剂的2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(BASF公司制造的“DAROCUR 1173”)4质量份在室温下搅拌、混合,而制备树脂的前体Q。

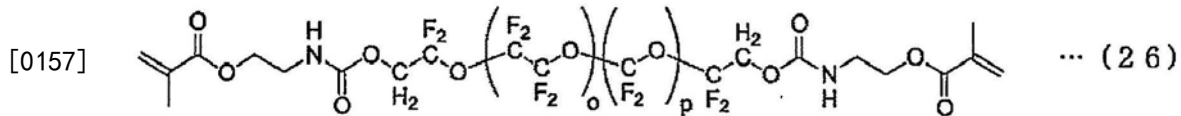
[0153] (实施例1~5及比较例1~2)

[0154] <组合物的制备>

[0155] 依据如表1所示的组成,将下述式26所表示的甲基丙烯酸氨基甲酸酯(Solvay Specialty Polymers Japan(股份有限公司)制造的“FLUOROLINK MD700”:分子量1500)、各种光硬化性化合物及作为光聚合引发剂的(1-羟基环己基)苯基甲酮2质量份(BASF公司制

造的IRGACURE 184)在室温下搅拌、混合,而制备组合物。此外,表1所记载的化合物中的FLUOROLINK MD700相当于例如本发明的若干形态中的具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个取代基a和全氟烷撑的化合物。另一方面,乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯及三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三丙烯酸酯相当于例如本发明的若干形态中的具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c的化合物。

[0156] [化20]



[0158] <树脂模具的制作>

[0159] 首先,在利用市售的氟系脱模处理剂(大金工业(股份有限公司)制造的“OPTOOL HD1100Z”)进行过脱模处理且形成有微细凹凸图案的石英模具(长度50mm、宽度50mm、厚度1mm)上,利用点滴器滴加组合物。接着,从上方将无碱玻璃基板(长度50mm、宽度50mm、厚度1mm)压抵至组合物上。在该状态下,使用压印装置(东芝机械(股份有限公司)制造的ST02),均匀施加压力0.05kN的荷重,在加压状态下保持60秒后,在氮气环境下,使用波长365nm的LED光源从石英模具侧进行曝光,而使组合物光硬化。此时,通过如下方式进行间隙控制:在石英模具和无碱玻璃基板之间以不接触组合物的方式放置5片厚度100 μ m的聚对苯二甲酸乙二酯膜(PET膜),由此使石英模具和无碱玻璃的间隔成为500 μ m。曝光量为3000mJ/cm²。在光硬化后,将石英模具剥离,由此获得形成在无碱基板上且具有微细凹凸图案的厚度500 μ m的树脂模具。

[0160] <树脂模具的转印耐久性评价>

[0161] 对通过上述方式制作的无碱玻璃基板上的树脂模具滴加树脂的前体Q,接着从上方将PET膜载置在树脂的前体Q上,利用PET膜和所述树脂模具夹住树脂的前体Q,使用超高压水银灯从PET膜面侧曝光1J/cm²的紫外线,使树脂的前体Q硬化而形成光硬化层后,将光硬化层从树脂模具剥离。

[0162] 重复进行所述包括树脂的前体Q的滴下、曝光、剥离的一系列操作(耐久性试验),观察在树脂模具的表面是否见到可通过目视判别的明显粗糙,根据该结果,如下所述评价树脂模具的转印耐久性。

[0163] 此外,树脂模具表面出现明显粗糙的原因在于:因树脂模具表面的劣化而导致树脂模具的脱模性下降等。如果树脂模具表面出现明显粗糙,则所获得的光硬化层的表面可见明显粗糙。

[0164] ◎(良好):经过200次耐久性试验而树脂模具的表面实质上没有粗糙或有轻微粗糙。

[0165] ○(一般):经过51~200次耐久性试验而树脂模具的表面出现明显粗糙。

[0166] ×(不良):经过10~50次耐久性试验而树脂模具的表面出现明显粗糙。

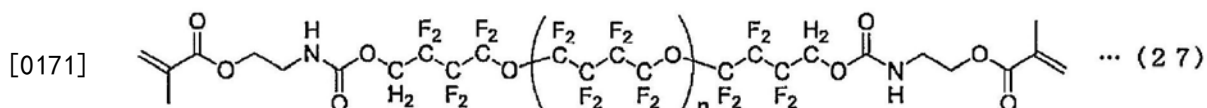
[0167] 由实施例1~5的组合物所制作的树脂模具即便在进行了200次耐久性试验的阶段,树脂模具的表面也未见明显粗糙,表现出良好的转印耐久性(◎)(参照表1)。另一方面,由比较例1~2的组合物所制作的树脂模具在进行了10次~50次耐久性试验的阶段,树脂模

具的表面出现明显粗糙,转印耐久性不良(×)(参照表1)。如此,通过添加具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c的化合物,和未添加该化合物的情况相比,转印耐久性提高。此外,所述结果中所谓“×(不良)”是将树脂模具的耐久性设为下述基准的情况下的评价,并不是指在所有情况下无法使用。也就是说,即便是判定为“×(不良)”的树脂组合物,根据所需转印次数或精细度,也是能够作为树脂模具的形成材料使用的。当然,也可以作为用以形成树脂模具以外的被转印层的组合物而使用。

[0168] (实施例6及比较例3)

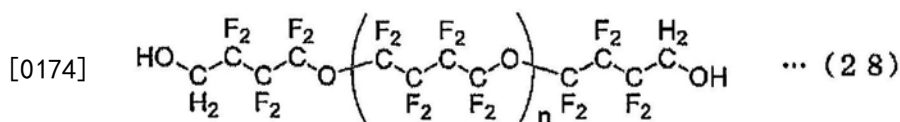
[0169] <下述式27所表示的具有碳-氟键的甲基丙烯酸氨基甲酸酯A的合成>

[0170] [化21]



[0172] 在具备水冷冷凝器的三口烧瓶内添加下述式28所表示的氟化聚四亚甲基二醇(Exfluor Research Corp公司制造的“Fluorinated PTMG650 DIOL”)51.2g(0.028mol)、异氰酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯(昭和电工(股份有限公司)制造的“Karenz MOI”)7.18g(0.046mol)及作为催化剂的二月桂酸二丁基锡8mg,使之溶解而获得溶液。

[0173] [化22]



[0175] 所述式所表示的氟化聚四亚甲基二醇的分子量是参考非专利文献(Macromol.Chem,Phys,198,1893-1907(1997))的方法,通过¹⁹F NMR(Nuclear Magnetic Resonance,核磁共振)而算出。关于氟聚四亚甲基二醇的NMR结果如下所示。

[0176] ¹⁹F NMR(376MHz,C₆F₆/DMSO-d,25°C,ppm)

[0177] σ:-110.725(m,-CF₂CF₂CF₂CH₂OH),σ:-108.885(m,-OCF₂CF₂CF₂CF₂O-),σ:-106.075(m,-CF₂CH₂OH),σ:-66.655(m,-OCF₂CF₂CF₂CF₂O-及-OCF₂CF₂CF₂CH₂OH)

[0178] 关于氟化聚四亚甲基二醇的重复结构(-CF₂CF₂CF₂CF₂O-)的数量n,在将通过¹⁹F NMR所求出的(-CF₂CH₂OH)的氟的积分值设为1、将(-CF₂CF₂CF₂CF₂O-)的氟的积分值设为S时,是以n=S/2表示。

[0179] 根据¹⁹F NMR的结果,在将σ:-106.075(m,-CF₂CH₂OH)的氟的积分值设为1.0时,σ:-110.725(m,-CF₂CF₂CF₂CH₂OH)的氟的积分值为1.0,σ:-108.885(m,-OCF₂CF₂CF₂CF₂O-)的氟的积分值为8.3,σ:-66.655(m,-OCF₂CF₂CF₂CF₂O-及-OCF₂CF₂CF₂CH₂OH)的氟的积分值为10.0。根据这些积分值的比,能够算出(-OCF₂CF₂CF₂CH₂OH)的部位的氟的积分值为3.0,氟化聚四亚甲基二醇的氟的积分值的总和为20.3(平均值)。氟化聚四亚甲基二醇的积分值的总和与(-OCF₂CF₂CF₂CH₂OH)的部位的氟的积分值的差为氟化聚四亚甲基二醇的重复结构部分(-CF₂CF₂CF₂CF₂O-)的氟的积分值S的值,S=17.3(平均值)。根据所述式算出氟化聚四亚甲基二醇的重复结构部分的n的值,结果n=8.65(平均值),氟化聚四亚甲基二醇的分子量为2246(平均值)。

[0180] 然后,将所述获得的溶液在70℃下搅拌4小时,获得甲基丙烯酸氨基甲酸酯A。根据NMR图谱确认所获得的甲基丙烯酸氨基甲酸酯A的结构。结果如下所示。

[0181] ^1H NMR (400MHz, CD_3COCD_3 , 25℃, ppm)

[0182] σ : 1.893 (s, $-\text{CH}_3$), σ : 3.496-3.509 (m, CH_2NHC O), σ : 4.204-4.230 (m, CH_2OC O), σ : 4.720 (m, $\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}$), σ : 5.595-5.599 (m, CCH_3-CH_2), σ : 6.084 (s, CCH_3-CH_2), σ : 6.984 (s, NHCH_2)

[0183] ^{19}F NMR (376MHz, $\text{C}_6\text{F}_6/\text{DMSO-d}$, 25℃, ppm)

[0184] σ : -110.691, σ : -109.066, σ : -104.299, σ : -97.946, σ : -66.641)

[0185] 另外,氟化聚四亚甲基二醇的重复结构部分的n的值是以n=8.65(平均值)表示,因此所获得的甲基丙烯酸氨基甲酸酯A的分子量为2560(平均值)。

[0186] <组合物的制备>

[0187] 根据如表2所示的组成,将利用所述合成制程所获得的甲基丙烯酸氨基甲酸酯A、乙二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学(股份有限公司)制造的“Lightester EG”)及作为光聚合引发剂的(1-羟基环己基)苯基甲酮(BASF公司制造的“IRGACURE 184”)0.5质量份在室温下搅拌、混合,而制备组合物。另外,表2所记载的化合物中的甲基丙烯酸氨基甲酸酯A相当于例如本发明的若干形态中的具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少任一个取代基a和全氟烷撑的化合物。另一方面,乙二醇二甲基丙烯酸酯相当于例如本发明的若干形态中的具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c的化合物。

[0188] <树脂模具的制作>

[0189] 设为表2所示的组成,除此以外,以和实施例1~5及比较例1~2相同的方法制作树脂模具。

[0190] <树脂模具的转印耐久性评价>

[0191] 以和实施例1~5及比较例1~2相同的方法重复进行转印试验,观察在光硬化层上是否见到可通过目视判别的明显的表面粗糙,根据该结果,如下所述评价树脂模具的转印耐久性。

[0192] 此外,树脂模具表面出现粗糙的原因在于:因树脂模具的劣化而导致树脂模具的脱模性下降等。如果树脂模具表面出现明显粗糙,则所获得的光硬化层在其表面可见明显粗糙。

[0193] ◎(良好):经过400次耐久性试验而树脂模具的表面实质上没有粗糙或有轻微粗糙。

[0194] ×(不良):经过200~300次耐久性试验而树脂模具的表面出现明显粗糙。

[0195] 由实施例6的组合物所制作的树脂模具即便在进行有400次耐久性试验的阶段,树脂模具的表面也未见明显粗糙,表现出良好的转印耐久性(◎)。另外,比较例3经过200~300次耐久性试验而在树脂模具的表面出现明显粗糙,转印耐久性不良(×)。如此,通过添加具有丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基b和丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一个取代基c的化合物,和未添加该化合物的情况相比,提高树脂模具的转印耐久性。此外,所述结果中所谓“×(不良)”是将树脂模具的耐久性设为下述基准的情况下的评价,并不是指在所有情况下无法使用。也就是说,即便是判定为“×(不良)”的树脂组合物,根据所需转印

次数或精细度,也是能够作为树脂模具的形成材料使用的。当然,也可以作为用以形成树脂模具以外的被转印层的组合物而使用。

[0196] [表1]

			丙烯酸当量(注 8)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	
[0197]	光硬化性成分	光聚合性化合物	FLUOROLINK MD700(注 1)	750	91	76	91	91	86	96	91
			乙二醇二甲基丙烯酸酯(注 2)	99	5	20					
			三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(注 3)	113			5				
			二季戊四醇六丙烯酸酯(注 4)	97				5			
			三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三丙烯酸酯(注 5)	215					10		
			丙烯酸环己酯(注 6)	154							5
	光聚合引发剂	(1-羟基环己基)苯基甲酮(注 7)		2	2	2	2	2	2	2	
树脂模具的转印耐久性评价				◎	◎	◎	◎	◎	×	×	

[0198] 评价方法:◎:经过200次试验而没有表面粗糙,×:经过10~50次试验而产生表面粗糙

[0199] 注1:Solvay Specialty Polymers Japan(股份有限公司)制造

[0200] 注2:共荣社化学(股份有限公司)制造的“Lightester EG”

[0201] 注3:共荣社化学(股份有限公司)制造的“Lightester TMP”

[0202] 注4:共荣社化学(股份有限公司)制造的“Light Acrylate DPE6A”

[0203] 注5:东亚合成(股份有限公司)制造的“ARONIX M-321”

[0204] 注6:日油(股份有限公司)制造的“Blemmer CHA”

[0205] 注7:BASF公司制造的“IRGACURE 184”

[0206] 注8:用分子量除以化合物所含的丙烯酰基及甲基丙烯酰基的总数所获得的值

[0207] [表2]

			丙烯酸当量(注 8)	实施例 6	比较例 3	
[0208]	光硬化性成分	光聚合性化合物	甲基丙烯酸氨基甲酸酯 A	1280	76	96
			乙二醇二甲基丙烯酸酯(注 2)	99	20	
	光聚合引发剂	(1-羟基环己基)苯基甲酮(注 7)		2	2	
	树脂模具的转印耐久性评价				◎	×

[0209] 评价方法:◎:经过400次试验而没有表面粗糙,×:经过200~300次试验而产生表面粗糙

[0210] 符号的说明

[0211] 1 基板

[0212] 2 组合物

[0213] 3 母模

[0214] 4 树脂模具

[0215] 5 基板

[0216] 6 树脂的前体

[0217] 7 光硬化层

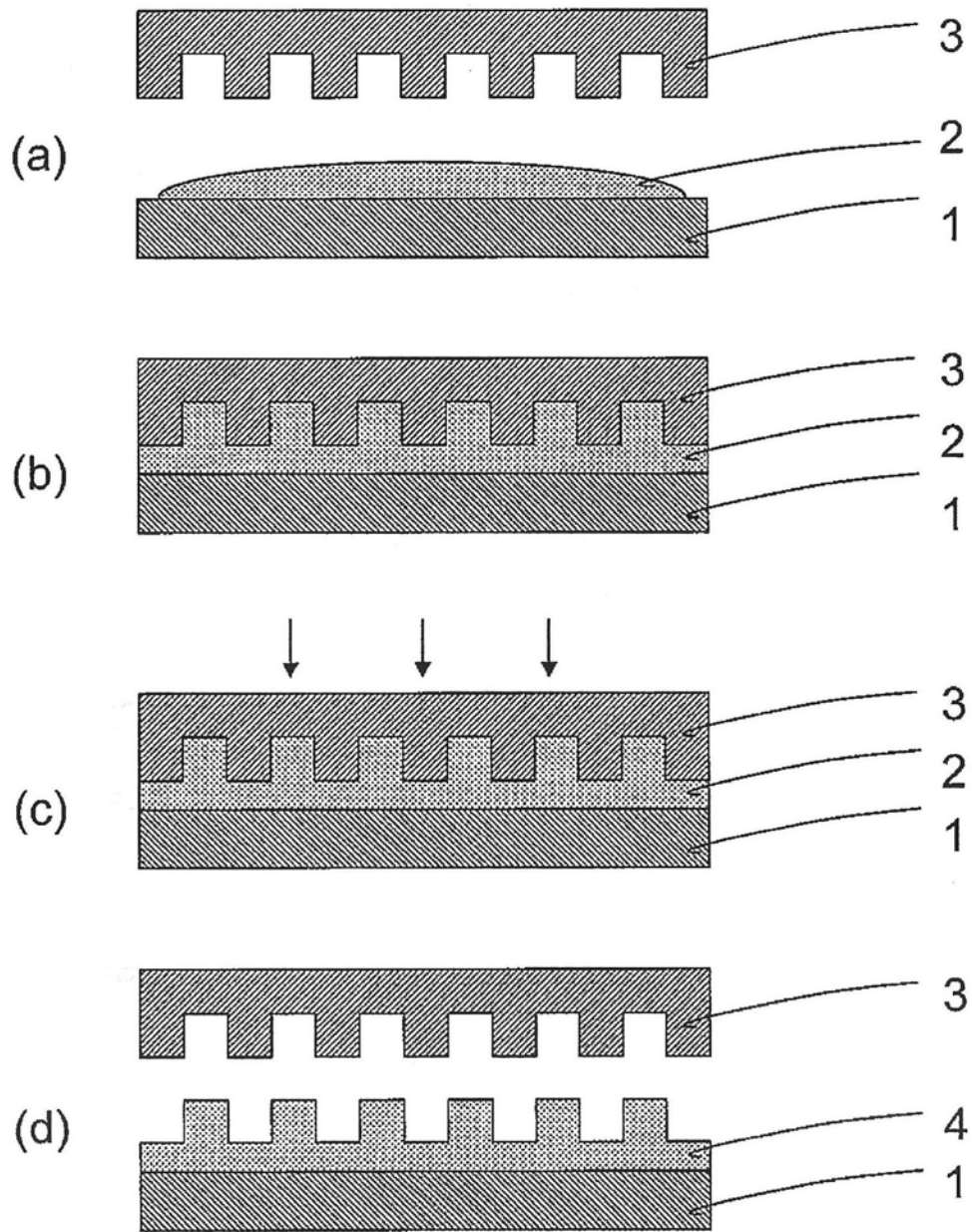


图1

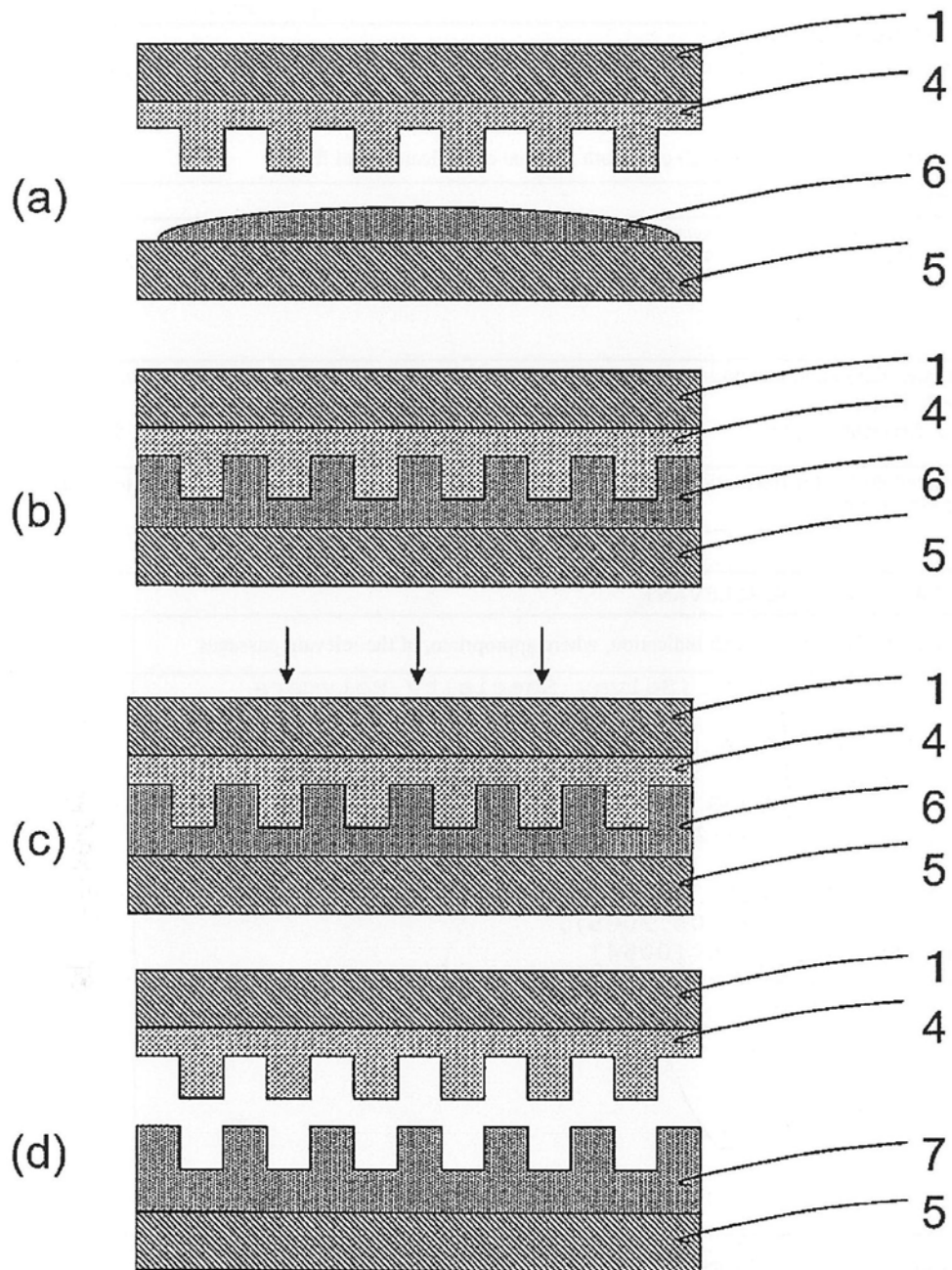


图2