

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年4月5日 (05.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/037085 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 32/00 (2006.01) *C08G 61/08* (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) *B29K 45/00* (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/316772

(22) 国際出願日: 2006年8月25日 (25.08.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-280802 2005年9月27日 (27.09.2005) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について):
SCIVAX 株式会社 (SCIVAX CORPORATION) [JP/JP]; 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号アクロポリス21ビル Tokyo (JP). 丸善石油化学株式会社 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048502 東京都中央区八丁堀二丁目25番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 竹森利都 (TOSHIKUMI, Takemori) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸11番地2 Chiba (JP). 高谷佳輝

(TAKAYA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸11番地2 Chiba (JP). 三田孝仁 (MITA, Takahito) [JP/JP]; 〒2908503 千葉県市原市五井南海岸3番地 Chiba (JP). 飯塚徹也 (HIZUKA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸11番地2 Chiba (JP). 羽島裕二 (HASHIMA, Yuji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸11番地2 Chiba (JP). 楠浦崇央 (KUSUURA, Takahisa) [JP/JP]; 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号アクロポリス21ビル Tokyo (JP). 藤井充 (FUJII, Mitsuru) [JP/JP]; 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号アクロポリス21ビル Tokyo (JP). 田口拓志 (TAGUCHI, Takuji) [JP/JP]; 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号アクロポリス21ビル Tokyo (JP). ミトラ オヌポン (MITRA, Anupam) [IN/JP]; 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号アクロポリス21ビル Tokyo (JP).

(74) 代理人: 五丁 龍志, 外 (GOCHO, Tatsushi et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号アクロポリス21ビル Tokyo (JP).

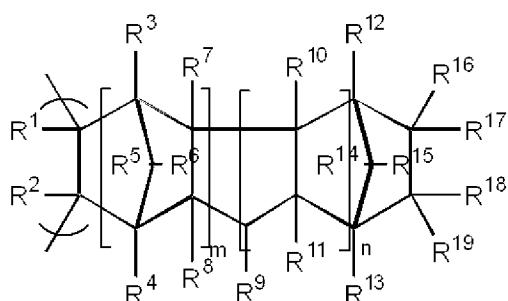
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: RESIN FOR THERMAL IMPRINT

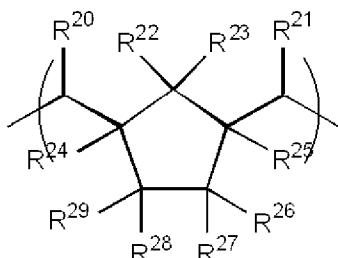
(54) 発明の名称: 熱インプリント用樹脂

(1)



(57) Abstract: A resin for thermal imprint comprised of a cycloolefin thermoplastic resin containing in its main chain at least one of skeletons of the following formula 1 or formula 2 for use in the production of injection molding, which resin has glass transition temperature, $T_g(^{\circ}\text{C})$, and value of MFR at 260°C , $[M]$, satisfying the following inequality (1), provided that $[M]>10$. Consequently, there can be attained excellence in thermal imprint performance (transferability, mold release property, etc.) and contribution toward enhancement of productivity (through-put, etc.). Formula 1: Formula 2: Inequality (1): $T_g(^{\circ}\text{C})<219\times\log[M]-104$

(2)



[続葉有]

WO 2007/037085 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

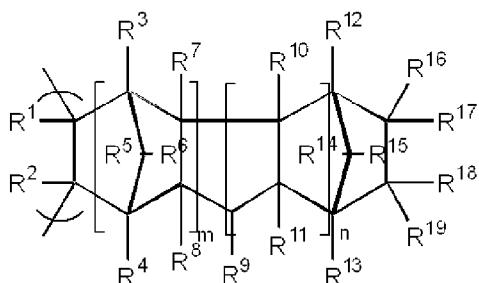
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

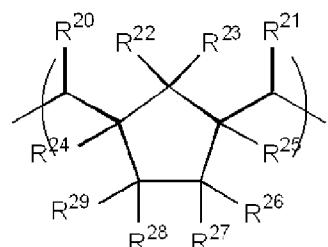
(57) 要約:

射出成形体製造に供される下記化1または下記化2で表される骨格を主鎖中に少なくとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>10である熱インプリント用樹脂。これにより、熱インプリント性(転写性、離型性等)に優れ、かつ生産性(スループット等)の改善に寄与する。

化1



化2



$$T_g(^\circ\text{C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

明 細 書

熱インプリント用樹脂

技術分野

[0001] 本発明は熱インプリント用樹脂に関する。詳しくは、ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRに特定の相関を有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、射出成形体製造に供することのできる樹脂に関する。

背景技術

[0002] 光通信、光ディスク、ディスプレイ、光センサ等の光学分野の著しい発展に伴い、光学樹脂材料には性能とコストの両立が求められている。またバイオチップ、マイクロリアクター等の分野でもガラスに替わり種々の加工が容易である透明性樹脂材料への期待は大きくなっている。いずれの分野でも基材表面の加工、特に微細加工が要求されるようになり、その微細加工技術は近年集積化が著しい半導体分野でも重要な技術となっている。従来、透明性材料の表面に微細なパターンを形成するには、表面を機械的に切削するか、あるいはレジストや熱、紫外線又は電子線硬化型樹脂等を用いてパターンを印刷する、といった方法が採用されている。

[0003] しかし、機械的な切削では非常に高度で煩雑な加工技術を必要とする問題がある。また、レジスト等を使用したパターン印刷では工程が複雑な上に、印刷されたパターンの剥がれなど耐久性に問題がある。更には、パターンの微細化に伴い、プロセス全体を高精度に制御する機構が要求されるなどコストの問題を無視できなくなってきた。

[0004] これに対し微細なパターンを低成本で形成する方法として熱インプリント方法が提案されている。すなわち樹脂基板に樹脂のガラス転移温度以上に加熱した微細パターンを有する型を押し当てて、溶融した樹脂表面に型の微細パターンを転写する方法である。

[0005] 従来、熱インプリント性(転写性、離型性等)の向上、生産性(スループット等)の改善を図るために、断熱材を設けて昇温と冷却のサイクルを短縮する方法(例えば特許文献1)や、超音波発生機構を設けて超音波により樹脂の溶融粘度を低下させる方

法(特許文献2)等が開示されている。しかし、熱インプリントに用いる材料に言及された文献はほとんど認められず、インプリント用の材料開発が望まれている。

- [0006] 熱インプリントに用いられる材料としては、一般に樹脂材料やガラス、金属等がある。このうち、樹脂材料は、金属やガラスへのインプリントと比べると低温で成型でき、製造コスト上有利である。
- [0007] 樹脂としては、ポリメタクリル酸(PMMA)に代表される(メタ)アクリル樹脂あるいはポリカーボネート樹脂等があるが、耐熱性が低いことや吸水によって寸法変化を起こすこと等の問題があった。また、流動性と固化とのバランス制御が困難であるため高転写されたパターンを保持、使用することが困難であった(例えば、特許文献3)。
- [0008] 一方、耐熱性と低吸水率による寸法安定性を兼ね備えた樹脂として、環状オレフィン系熱可塑性樹脂がある。環状オレフィン系熱可塑性樹脂は一般的に透明性、化学的耐性、低吸湿性に優れ、環状オレフィンの構造または環状オレフィンの樹脂中の含有量により容易に耐熱性を制御することが可能である。また、低粘度で、短緩和時間(型のパターン内へ樹脂が充填されるのに要する時間)、金型への付着が少ない樹脂であり、微細パターンの転写精度に優れ、生産性にも優れた熱インプリント材料としての応用が期待される樹脂である(例えば、非特許文献1)。
- [0009] 特許文献1:特開2002-361500号公報
特許文献2:特開2004-288811号公報
特許文献3:特開2000-158532号公報
非特許文献1:J. Mater. Chem., 2000年、10巻、2634頁
発明の開示
発明が解決しようとする課題
- [0010] しかしながら、従来の環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度Tg(°C)や流動性等の樹脂物性を熱ナノインプリントのプロセスに合わせて開発されたものではなく、高い成型温度、大きい成型圧力を必要とするため、熱インプリント性(転写性、離型性等)が十分ではなかった。また、長い成型時間を必要としており、生産性(スループット)が低いという問題もあった。例えば、前記非特許文献1に記載のものは、成型温度を240°Cと高温にしているため、型のパターンを転写した後、冷却するのに時

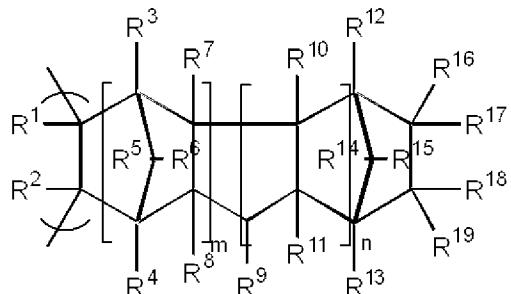
間がかかり、インプリント製品を製造するためには生産性(スループット等)が低くなる。これはひとえに樹脂物性、特にガラス転移温度と樹脂の流動性の指標となるMFRとの相関、および樹脂に対するインプリント条件(成型温度、成型圧力、離型温度等)とインプリント性(転写性、離型性等)との相関が把握されていないことに起因する。

[0011] そこで本発明は、熱インプリントに用いる基板等の射出成型体製造に供することができ、熱インプリント性(転写性、離型性等)に優れ、かつ生産性(スループット等)の改善に寄与する環状オレフィン系熱可塑性樹脂及びこの樹脂を用いた熱インプリント方法を提供することを目的とする。

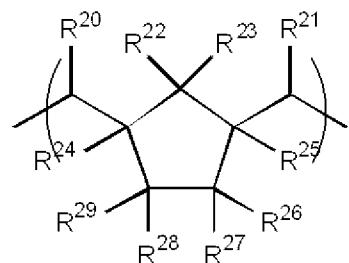
課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するために、本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、射出成形体製造に供される下記化11または下記化12で表される骨格を主鎖中に少なくとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>10であることを特徴とする。

[0013] [化11]



[0014] [化12]



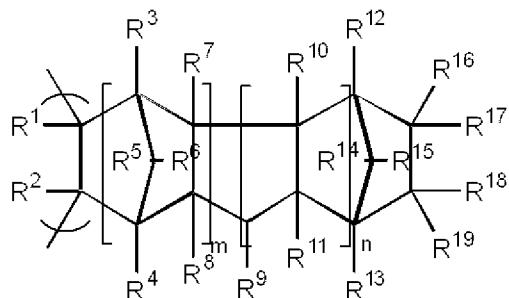
$$Tg(\text{°C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(化11、化12中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水

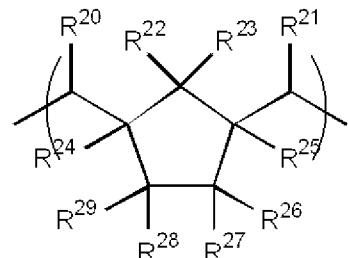
素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成してもよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

本発明の別の熱インプリント用樹脂は、射出成形体製造に供される下記化13または下記化14で表される骨格を主鎖中に少なくとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>20およびTg>90°Cであることを特徴とする。

[0015] [化13]



[0016] [化14]

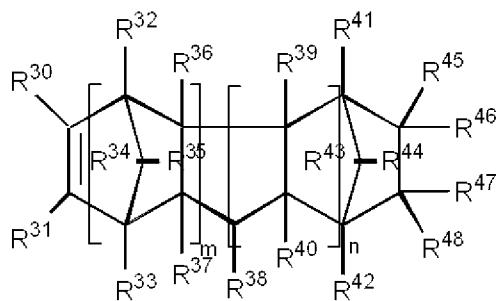


$$Tg(^\circ C) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(化13、化14中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成してもよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

この場合、前記環状オレフィン系熱可塑性樹脂が下記化15で表される環状オレフィンとα-オレフィンとの共重合体、または前記環状オレフィンの開環重合の後に水素化することで製造される重合体である方が好ましい。

[0017] [化15]

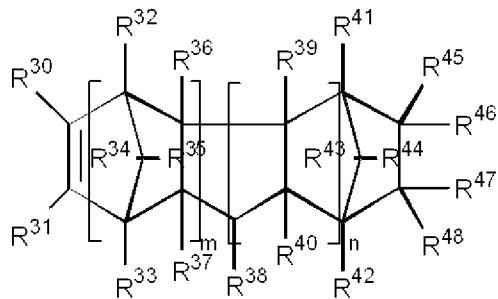


(化15中のR³⁰からR⁴⁸は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてよい。mおよびnは0以上の整数である。)

また、前記熱インプリント用樹脂は、1以上の添加物を含有しても良い。この場合、前記添加物は、酸化防止剤および滑剤の少なくともいずれかを含む方が好ましい。

[0018] また、前記化13記載の構造を有する樹脂が下記化16で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体である方が好ましい。

[0019] [化16]



(化16中のR³⁰からR⁴⁸は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてよい。mおよびnは0以上の整数である。)

また、本発明の熱インプリント方法は、上述した熱インプリント用樹脂からなる射出成型体に、当該熱インプリント用樹脂のガラス転移温度(Tg)+45°C以下に加熱された型を押圧して、前記型のパターンを転写することを特徴とする。

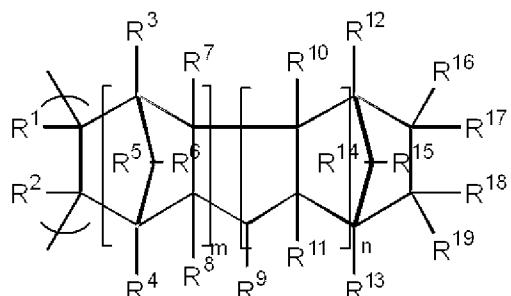
[0020] また、本発明の別の熱インプリント方法は、上述した熱インプリント用樹脂からなる射出成型体に型を押圧した後、当該熱インプリント用樹脂のガラス転移温度(Tg)-2

5°C以上の温度で前記型と前記熱インプリント用樹脂とを離型することを特徴とする。

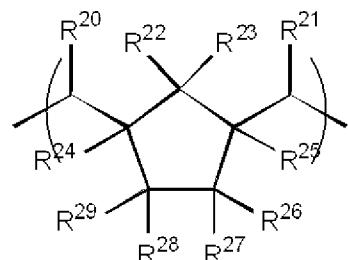
[0021] また、本発明の更に別の熱インプリント方法は、上述した熱インプリント用樹脂からなる射出成型体に、型を1.2MPa以下で押圧して、前記型のパターンを転写することを特徴とする。

[0022] また、本発明は、射出成形体製造に供される下記化17または下記化18で表される骨格を主鎖中に少なくとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>10である環状オレフィン系熱可塑性樹脂のインプリントプロセスへの使用である。

[0023] [化17]



[0024] [化18]



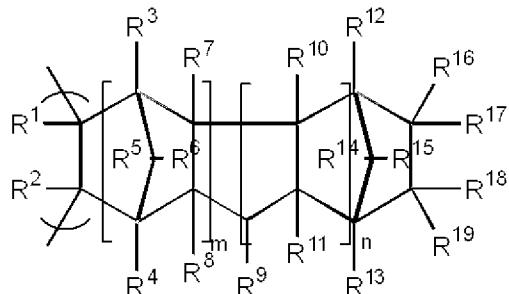
$$T_g(^\circ\text{C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(化17、化18中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

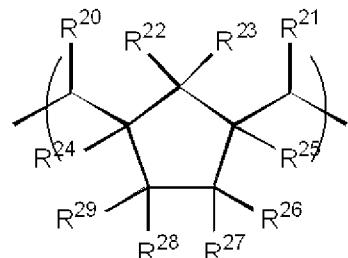
また、本発明は、射出成形体製造に供される下記化19または下記化20で表される骨格を主鎖中に少なくとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、

樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>20およびTg>90°Cである環状オレフィン系熱可塑性樹脂のインプリントプロセスへの使用である。

[0025] [化19]



[0026] [化20]



$$Tg(^\circ C) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(化19、化20中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

発明の効果

[0027] ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRとの間に特定の相関を有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂を用いることにより、低温・低圧での熱インプリントを可能にすることができるので、インプリント性(転写性、離型性等)の向上および生産性(スループット等)の改善を図ることができる。

[0028] また、ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRとの間に特定の相関を有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂に適したインプリント条件(成型温度、成型圧力、離型温度等)を用いることにより、更に熱インプリント性(転写性、離型性等)の向上および

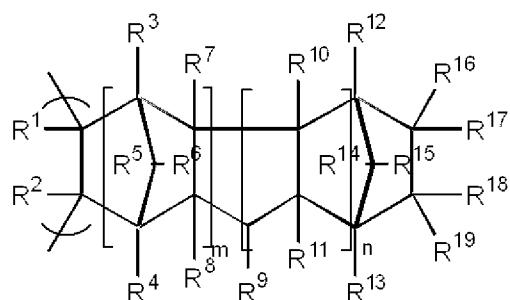
生産性(スループット等)の改善を図ることができる。

発明を実施するための最良の形態

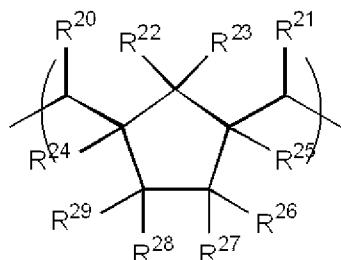
[0029] 以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

[0030] 本発明に用いられる環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、環状オレフィン類と α -オレフィン類との共重合体、すなわち下記化21で示される環状オレフィン類由来の繰り返し単位を含有する α -オレフィンとの共重合体、または下記化22で示される環状オレフィン類の開環重合後に水素添加した重合体である。

[0031] [化21]



[0032] [化22]



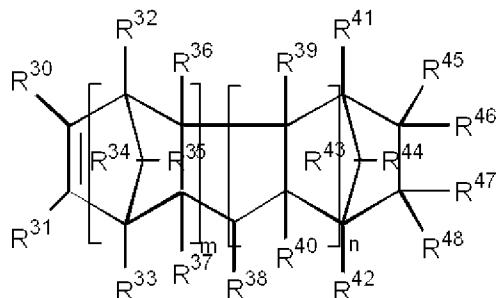
化21、化22中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以上の整数である。

[0033] 該樹脂を構成する環状オレフィン单量体は化23で示される構造を有しており、例えばビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン(ノルボルネン)、5-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-プロピルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-イソブチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、1,4-ジメチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン

、5-ブロモビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-クロロビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-フルオロビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、2,10-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、11,12-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、2,7,9-トリメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、9-エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、9,11,12-トリメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-ヘキシリテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-メチル-9-エチルテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-シクロヘキシリテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-ブロモテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、8,9-ジクロロテトラシクロ[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-ドデセン、ヘキサシクロ[6,6,1,1^{3.6},1^{10.13},0^{2.7},0^{9.14}]-4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ[6,6,1,1^{3.6},1^{10.13},0^{2.7},0^{9.14}]-4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ[6,6,1,1^{3.6},1^{10.13},0^{2.7},0^{9.14}]-4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ[6,6,1,1^{3.6},1^{10.13},0^{2.7},0^{9.14}]-4-ヘプタデセン、1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ[6,6,1,1^{3.6},1^{10.13},0^{2.7},0^{9.14}]-4-ヘプタデセン、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-エチル-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-n-プロピル-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-n-ブチル-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチル-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5,6,6-トリメチル-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、1,4,5-トリメチルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5,6-ジエチル-5-フェニルビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-ブロモ-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-クロロ-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-フルオロ-5-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(tert-

ブチルフェニル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(ブロモフェニル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(クロロフェニル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(フルオロフェニル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(α -ナフチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-アントラセニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-エチル-8-フェニル-テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-n-プロピル-8-フェニル-テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-n-ブチル-8-フェニル-テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、8-クロロ-8-フェニル-テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-ドデセン、11-メチル-11-フェニル-ヘキサシクロ[6,6,1,1^{3,6},1^{10,13},0^{2,7},0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、1,4-メタノ-4a,9,9-トリメチル-1,4,9a-トリヒドロフルオレン等が好適な单量体として例示することができる。これら種々の单量体は、基本的には該当するジエン類とオレフィン類との熱的なディールス・アルダー反応(Diels-Alder反応)により製造することができ、更に適宜水素添加等を実施して所望する单量体を製造することが可能である。

[0034] [化23]



化23中のR³⁰からR⁴⁸は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに单環、多環構造を形成していてよい。mおよびnは0以上の整数である。

[0035] また、化21で示される共重合体に好適に使用できる α -オレフィンとしては、炭素数2～20、好ましくは炭素数2～10の α -オレフィンであって、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が示され、単独あるいは組み合わせて使用することができる。これらのうち、エチレンまたはプロピレンが好ましく、更には共重合性、経済性等、

実用的な観点からするとエチレンが特に好ましい。

- [0036] 化21で示される共重合体において、好ましい該 α -オレフィンと該環状オレフィンとのモル比(α -オレフィン/該環状オレフィン)は10/90~90/10の範囲であり、更に好ましくは30/70~70/30の範囲である。共重合体中のモル比は ^{13}C -NMR(400MHz、温度:120°C/溶媒:1,2,4-トリクロロベンゼン/1,1,2,2-重水素化テトラクロロエタン混合系)により決定した。
- [0037] また、本発明の熱インプリント用樹脂は、そのガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすように調整されるものである。
- [0038] $T_g(\text{°C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$
- ここで、化21もしくは化22で示される環状オレフィン系熱可塑性樹脂の重量平均分子量Mwは10,000~1,000,000、好ましくは20,000~500,000、更に好ましくは50,000~200,000の範囲にあり、260°CにおけるMFRの値[M]としては10以上、好ましくは20以上、更に好ましくは30以上の樹脂である。これにより、樹脂の流動性が高くなり、型のパターンへ樹脂が充填し易くなるので、樹脂物性を損なわない範囲でインプリント性(転写性、離型性等)を向上することができる。
- [0039] また、熱インプリントにより微細パターンが転写された樹脂の用途を考慮すると樹脂の耐熱性は高い方が好ましく、ガラス転移温度としては80°C以上、好ましくは90°C以上、更に好ましくは、実用性を考慮すると標準条件下での水の沸点より高い温度、すなわち100°Cを超える温度が好ましい。
- [0040] 該樹脂を製造するための重合方法に特に制限はなく、チーグラーナッタ触媒(Ziegler-Natta触媒)やシングルサイト触媒(single-site触媒)を用いた配位重合、更には必要に応じて共重合体を水素添加する方法、メタセシス重合触媒を用いた開環重合の後に水素添加する方法等、公知の方法を用いることができる。水素添加する方法としても公知である方法が使用でき、例えばニッケル、パラジウム等金属成分を含有する触媒により好適に実施することができる。例えば化21で示される共重合体を製造するためには使用されるシングルサイト触媒(single-site触媒)としては種々のメタロセン化合物が使用可能であるが、例えば特開2003-82017に記載されているメチレン(シクロペンタジエニル)(テトラシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド等が好適に使用

できる。重合反応に用いられる助触媒としては特に制限はないが、公知であるメチルアルミノキサン類が好適に使用でき、反応に応じて適宜他の有機アルミニウム化合物を共存させて重合してもよい。該重合反応は室温(25°C前後)～200°Cの範囲で好適に実施できるが、反応性および触媒の安定性を考慮すると40～150°Cの範囲で実施することが望ましい。また重合反応に使用する有機溶剤としては特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン等の飽和炭化水素系溶剤、もしくはこれらの混合溶剤系が好適に使用できる。該樹脂を製造後、ラジカル反応により酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を適宜導入することも可能である。

- [0041] 該樹脂には必要に応じて酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどの添加剤を1以上添加、配合することができ、その配合割合は適宜設定することができる。添加剤(酸化防止剤、滑剤等)に特に制限はなく、公知の化合物を好適に使用することができる。
- [0042] 本発明において酸化剤の添加は、加熱時に樹脂が酸化し、樹脂の着色や樹脂分子鎖の架橋によるゲルの発生、樹脂分子鎖の切断による物性低下等を引き起こすのを防止することができる。
- [0043] また、本発明において滑剤の添加は、インプリント後の離型性を改善し、インプリント製品の生産性(スループット)を向上することができる。また、該樹脂の成形加工時に型のパターンへの樹脂の入りが良くなる等の効果もある。
- [0044] この他、インプリント製品の使用分野において要求される諸物性を損なわない範囲で、樹脂板の耐久性を改善するためにゴム成分を添加しても良く、公知の化合物を好適に使用できる。
- [0045] インプリント製品の用途としては光導波路、導光板、回折格子等の光デバイス類、バイオチップ、マイクロ流路、マイクロリアクター等の流体デバイス、データ保存用メディア、回線基板の用途があげられる。
- [0046] また、射出成形体を製造する方法に特に制限はなく、公知の方法が使用できる。厚さはインプリント製品の用途により任意に選択することができ、300 μm以上の厚さで

あれば成形が可能である。好ましくは厚さを500 μ m以上に形成される射出成型体に適し、更に好ましくは、1mm以上に形成される射出成型体に適し、更に好ましくは2 mm以上に形成される射出成型体に好適である。また、本発明の熱インプリント用樹脂が用いられる射出成型体はどのような形状でも良いが、例えば略平板状の基板として形成できる。この場合、できる限り平面度を高く形成する方が好ましく、例えば1 μ m以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは10nm以下、更に好ましくは1nm以下に形成される方が良い。

- [0047] インプリントを行う装置としては種々の製品があり、適宜機種を選定することができる。本発明の熱インプリント用樹脂が用いられる転写パターンの大きさとしては、100 μ m以下、50 μ m以下、10 μ m以下、1 μ m以下、500nm以下等、種々の大きさがある。
- [0048] 次に、本発明の樹脂からなる射出成型体にインプリントを行う方法について説明する。
- [0049] インプリント性(パターンの転写性、離型性等)の改善されたプロセスを実現するためには、成型圧力を小さくし、成型時の保持時間を短くする方が好ましい。これは、インプリント時の成形圧力が高すぎたり圧力の保持時間が長過ぎると、樹脂と金型との密着により離型時にパターンが伸びたり欠損したりして、パターンの転写精度を低下させるためである。具体的には、本発明の樹脂からなる射出成型体を使用し、インプリント時の成形圧力を2.3MPa以下、好ましくは1.2MPa以下にするのが良い。また、成型時の保持時間を30s以下、好ましくは15s以下とするのが良い。
- [0050] また、生産性(スループット等)の改善されたプロセスを実現するためには、型の温度を低くし、成型時の保持時間を短くする方が好ましい。これは、金型温度が低ければ冷却時間を短縮することができ、型と射出成型体とを押圧する保持時間が短ければ成形時間を短縮することができるからである。
- [0051] 具体的には、本発明の樹脂からなる射出成型体を使用し、成形時の型の温度が樹脂のガラス転移温度Tg+60°C以下、更に好ましくはTg+45°C以下の範囲にあるのが好ましい。また、離型時の型および射出成型体の温度は、Tg-40°C以上、更に好ましくはTg-25°C以上であることが好ましい。

実施例

- [0052] 以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。
- [0053] なお、使用した樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、および分子量分布(M_w/M_n)はゲルパーミエイションクロマトグラフィー法(GPC)により、Waters製GPC装置を使用し、カラム:Shodex製K-805L/K-806L、カラム温度:40°C、溶媒:クロロホルム、通液量:0.8mL/分の条件で測定した。また、使用した樹脂のガラス転移温度 T_g (°C)はセイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量分析計(型式EXSTAR 6000、DSC6200)を用いて昇温時の吸熱ピークから得た。更に260°CにおけるMFRの値[M]はTECHNOL SEVEN Co., LTD.製のMELT INDEXER(型式L248-2531)を使用し、荷重2.16kgfで測定した値を採用した。
- [0054] インプリントの評価は、SCIVAX社のインプリント装置(VX-2000N-US)を使用し、30mm×30mmの金型を用いて、それぞれ実施例に記載の条件で実施した。表1に、樹脂の構造やガラス転移温度 T_g (°C)と260°CにおけるMFRとの間の相関(式(1)で示される)の有無によるインプリント性をまとめる。ここで、インプリント性は得られた微細な凹凸パターンを電子顕微鏡で観察し、金型と同様なパターンが良好に転写されているものを○、パターンに樹脂は充填されるが、樹脂が金型に接着し、欠損が生じているものを△、パターン不良(充填不足、伸び、欠損)が認められたものを×として評価した。
- [0055] まず、本実施例および比較例に使用した射出成形体の製造方法について示す。ここで、供試材1～6は上述した式(1)を満たす樹脂からなる射出成形体であり、供試材7, 8は式(1)を満たさない樹脂からなる射出成形体である。なお、製造例で特に断らない限り、射出成形に供する重合体には添加剤として酸化防止剤、および滑剤を含むものとする。
- [0056] 製造例1(厚さ2mmの射出成形体の製造)
エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=135^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR}=41.4 @ 260^{\circ}\text{C}$)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材1)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:260°C、金型温度:120°C)。

[0057] 製造例2(厚さ2mmの射出成形体の製造)

エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=109^{\circ}\text{C}$ 、MFR=39.9@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材2)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:230°C、金型温度:95°C)。

[0058] 製造例3(厚さ2mmの射出成形体の製造)

エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=106^{\circ}\text{C}$ 、MFR=72.8@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材3)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:230°C、金型温度:90°C)。

[0059] 製造例4(厚さ2mmの射出成形体の製造)

エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=138^{\circ}\text{C}$ 、MFR=60.1@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材4)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:260°C、金型温度:120°C)。

[0060] 製造例5(厚さ2mmの射出成形体の製造)

エチレン／テトラシクロドデセン共重合体($T_g=135^{\circ}\text{C}$ 、MFR=37.5@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材5)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:260°C、金型温度:120°C)。

[0061] 製造例6(厚さ2mmの射出成形体の製造)

環状オレフィン系開環重合体の水添体($T_g=100^{\circ}\text{C}$ 、MFR=45.8@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材6)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:220°C、金型温度:85°C)。

[0062] 製造例7(厚さ2mmの射出成形体の製造)

エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=135^{\circ}\text{C}$ 、MFR=9.6@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材7)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:260°C、金型温度:120°C)。

[0063] 製造例8(厚さ2mmの射出成形体の製造)

環状オレフィン系開環重合体の水添体($T_g=138^{\circ}\text{C}$ 、MFR=7.7@260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材8)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×2mm、シリンダー温度:260°C、金型温度:120°C)。

[0064] 製造例9(厚さ1mmの射出成形体の製造)

エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=132^{\circ}\text{C}$ 、MFR=51.2@ 260°C)を射出成形し、厚さ1mmの透明な射出成形体(供試材9)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×1mm、シリンダー温度: 260°C 、金型温度: 120°C)。

[0065] 製造例10(厚さ1mmの射出成形体の製造)

エチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=130^{\circ}\text{C}$ 、MFR=12.0@ 260°C)を射出成形し、厚さ1mmの透明な射出成形体(供試材10)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×1mm、シリンダー温度: 260°C 、金型温度: 120°C)。

[0066] 製造例11(厚さ2mmの射出成形体の製造)

添加剤無添加のエチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=135^{\circ}\text{C}$ 、MFR=41.4@ 260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材11)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×1mm、シリンダー温度: 260°C 、金型温度: 120°C)。

[0067] 製造例12(厚さ2mmの射出成形体の製造)

添加剤として酸化防止剤のみを添加したエチレン／ノルボルネン共重合体($T_g=135^{\circ}\text{C}$ 、MFR=41.4@ 260°C)を射出成形し、厚さ2mmの透明な射出成形体(供試材12)を製造した(金型サイズ:10cm×10cm×1mm、シリンダー温度: 260°C 、金型温度: 120°C)。

[0068] 実施例1(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度 $T_g-18^{\circ}\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g+25^{\circ}\text{C}$ (160°C)に加熱した金型(パターン:ライン／スペース(L/S)= $1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが1000Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。

その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g-18^{\circ}\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0069] 実施例2(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度 $T_g-18^{\circ}\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g+25^{\circ}\text{C}$ (160°C)に加熱した金型(パターン: L/S= $1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)

を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0070] 実施例3(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g + 35^\circ\text{C}$ (170°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1および表3にまとめる。

[0071] 実施例4(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g + 45^\circ\text{C}$ (180°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 200N に達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0072] 実施例5(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g + 25^\circ\text{C}$ (160°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径 $1 \mu\text{m}$ /深さ $1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが

転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0073] 実施例6(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(170°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1μm/深さ1μm)を100μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0074] 実施例7(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+45°C(180°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1μm/深さ1μm)を100μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが200Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0075] 実施例8(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+25°C(160°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径0.5μm/深さ1μm)を100μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0076] 実施例9(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+25°C(160°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径0.5μm/

深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0077] 実施例10(射出成形体のインプリント評価)

供試材1をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (170°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径 $0.5\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 200N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0078] 実施例11(射出成形体のインプリント評価)

供試材2をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (91°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (144°C)に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (91°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0079] 実施例12(射出成形体のインプリント評価)

供試材2をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (91°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (144°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径 $1\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (91°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転

写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0080] 実施例13(射出成形体のインプリント評価)

供試材2をガラス転移温度Tg-18°C(91°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(144°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm/深さ1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが500Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(91°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0081] 実施例14(射出成形体のインプリント評価)

供試材2をガラス転移温度Tg-18°C(91°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(144°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径0.5 μm/深さ1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(91°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0082] 実施例15(射出成形体のインプリント評価)

供試材3をガラス転移温度Tg-18°C(88°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+25°C(131°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(88°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0083] 実施例16(射出成形体のインプリント評価)

供試材4をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(173°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)

を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0084] 実施例17(射出成形体のインプリント評価)

供試材4をガラス転移温度 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g + 35^\circ\text{C}$ (173°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径 $1 \mu\text{m}$ /深さ $1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0085] 実施例18(射出成形体のインプリント評価)

供試材5をガラス転移温度 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g + 45^\circ\text{C}$ (180°C)に加熱した金型(パターン: $L/S = 1 \mu\text{m}/1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0086] 実施例19(射出成形体のインプリント評価)

供試材5をガラス転移温度 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $T_g + 35^\circ\text{C}$ (170°C)に加熱した金型(パターン: $L/S = 1 \mu\text{m}/1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 500N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $T_g - 18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写さ

れていた。観察結果を表1にまとめる。

[0087] 実施例20(射出成形体のインプリント評価)

供試材5をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+45°C(180°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1μm/深さ1μm)を100μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが200Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0088] 実施例21(射出成形体のインプリント評価)

供試材5をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(170°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1μm/深さ1μm)を100μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0089] 実施例22(射出成形体のインプリント評価)

供試材5をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(170°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径0.5μm/深さ1μm)を100μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0090] 実施例23(射出成形体のインプリント評価)

供試材6をガラス転移温度Tg-18°C(82°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(135°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1μm/1μm)

を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(82°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0091] 実施例24(射出成形体のインプリント評価)

供試材6をガラス転移温度Tg-18°C(82°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(135°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径 $1 \mu\text{m}$ /深さ $1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(82°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0092] 実施例25(射出成形体のインプリント評価)

供試材6をガラス転移温度Tg-18°C(82°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(135°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径 $1 \mu\text{m}$ /深さ $1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(82°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0093] 実施例26(射出成形体のインプリント評価)

供試材6をガラス転移温度Tg-18°C(82°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(135°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径 $0.5 \mu\text{m}$ /深さ $1 \mu\text{m}$)を $100 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(82°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10 \mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが

転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0094] 実施例27(射出成形体のインプリント評価)

供試材4をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+32°C(170°C)に加熱した金型(パターン:流路幅50 μm／流路深さ50 μm)を1 μm／秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが500Nに達したところで、その荷重で60秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を1 μm／秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表1にまとめる。

[0095] 実施例28(射出成形体のインプリント評価)

供試材9をガラス転移温度Tg-18°C(114°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(167°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)を100 μm／秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(114°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm／秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表2にまとめる。

[0096] 実施例29(射出成形体のインプリント評価)

供試材9をガラス転移温度Tg-18°C(114°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(167°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm／深さ1 μm)を100 μm／秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(114°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm／秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表2にまとめる。

[0097] 実施例30(射出成形体のインプリント評価)

供試材9をガラス転移温度Tg-18°C(114°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(167°C)に加熱した金型(パターン:ピラー直径0.5 μm/

深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (114°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところ良好なパターンが転写されていた。観察結果を表2にまとめる。

[0098] 比較例1(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+25^\circ\text{C}$ (160°C)に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 1000N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0099] 比較例2(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+25^\circ\text{C}$ (160°C)に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0100] 比較例3(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (170°C)に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填さ

れず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1および表3にまとめる。

[0101] 比較例4(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+45°C(180°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが200Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0102] 比較例5(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+25°C(160°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm/深さ1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0103] 比較例6(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(170°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm/深さ1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0104] 比較例7(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度Tg-18°C(117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+45°C(180°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm/深

さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 200N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(117^\circ\text{C})$ まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0105] 比較例8(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(117^\circ\text{C})$ に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+25^\circ\text{C}(160^\circ\text{C})$ に加熱した金型(パターン:ピラー直径 $0.5\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(117^\circ\text{C})$ まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0106] 比較例9(射出成形体のインプリント評価)

供試材7をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(117^\circ\text{C})$ に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}(170^\circ\text{C})$ に加熱した金型(パターン:ピラー直径 $0.5\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 200N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(117^\circ\text{C})$ まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0107] 比較例10(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(120^\circ\text{C})$ に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+25^\circ\text{C}(163^\circ\text{C})$ に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}(120^\circ\text{C})$ まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填さ

れず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0108] 比較例11(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(173°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0109] 比較例12(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+45°C(183°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが200Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0110] 比較例13(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+25°C(163°C)に加熱した金型(ホール直径1 μm/深さ1 μm)を100 μm/秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが750Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm/秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0111] 比較例14(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(173°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm/深

さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0112] 比較例15(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+45^\circ\text{C}$ (183°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径 $1\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 200N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0113] 比較例16(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+25^\circ\text{C}$ (163°C)に加熱した金型(パターン:ピラ一直径 $0.5\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 750N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0114] 比較例17(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (173°C)に加熱した金型(パターン:ピラ一直径 $0.5\mu\text{m}$ /深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 200N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂

が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0115] 比較例18(射出成形体のインプリント評価)

供試材8をガラス転移温度Tg-18°C(120°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+32°C(170°C)に加熱した金型(パターン:流路幅50 μm／流路深さ50 μm)を1 μm／秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが500Nに達したところで、その荷重で60秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(120°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を1 μm／秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表1にまとめる。

[0116] 比較例19(射出成形体のインプリント評価)

供試材10をガラス転移温度Tg-18°C(112°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(165°C)に加熱した金型(パターン:L/S=1 μm/1 μm)を100 μm／秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(112°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm／秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表2にまとめる。

[0117] 比較例20(射出成形体のインプリント評価)

供試材10をガラス転移温度Tg-18°C(112°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(165°C)に加熱した金型(パターン:ホール直径1 μm／深さ1 μm)を100 μm／秒の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが350Nに達したところで、その荷重で10秒間保持した。その後、金型の変位を保持しながら、Tg-18°C(112°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を10 μm／秒の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表2にまとめる。

[0118] 比較例21(射出成形体のインプリント評価)

供試材10をガラス転移温度Tg-18°C(112°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度Tg+35°C(165°C)に加熱した金型(パターン:ピラ一直径0.5 μm

／深さ $1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (112°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンに樹脂が充填されず、不良パターンとなっていた。観察結果を表2にまとめる。

[0119] 比較例22(射出成形体のインプリント評価)

供試材11をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (170°C)に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンが金型に接着し、欠損が生じている場合があることが確認された。観察結果を表3にまとめる。

[0120] 比較例23(射出成形体のインプリント評価)

供試材12をガラス転移温度 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)に加熱したプレート上に固定し、予め成型設定温度 $\text{Tg}+35^\circ\text{C}$ (170°C)に加熱した金型(パターン: $L/S=1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$)を $100\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で該樹脂平板表面に押し付け、金型上部に取り付けた荷重センサーが 350N に達したところで、その荷重で 10秒間 保持した。その後、金型の変位を保持しながら、 $\text{Tg}-18^\circ\text{C}$ (117°C)まで冷却し、冷却完了後、金型を $10\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で平板から離型した。電子顕微鏡で観察したところパターンが金型に接着し、欠損が生じている場合があることが確認された。観察結果を表3にまとめる。

[0121] [表1]

パターン	材料 荷重 (型の温度)	供試材1 (Tg=135°C)	供試材2 (Tg=109°C)	供試材3 (Tg=106°C)	供試材4 (Tg=138°C)	供試材5 (Tg=135°C)	供試材6 (Tg=100°C)	供試材7 (Tg=135°C)	供試材8 (Tg=138°C)	
L/S	1000N (Tg+25°C)	○ (実施例1)	-	-	-	-	-	×	(比較例1)	
	750N (Tg+25°C)	○ (実施例2)	-	○ (実施例15)	-	-	-	×	(比較例2)	
	350N (Tg+35°C)	○ (実施例3)	-	-	○ (実施例16)	-	-	×	(比較例3)	
	200N (Tg+45°C)	○ (実施例4)	-	-	-	-	-	×	(比較例4)	
ホール	750N (Tg+25°C)	○ (実施例5)	-	-	-	-	-	×	(比較例5)	
	350N (Tg+35°C)	○ (実施例6)	-	-	○ (実施例17)	○ (実施例21)	-	×	(比較例6)	
	200N (Tg+45°C)	○ (実施例7)	-	-	-	○ (実施例20)	-	×	(比較例7)	
ビラー	1000N (Tg+25°C)	○ (実施例8)	-	-	-	-	-	-	-	
	750N (Tg+25°C)	○ (実施例9)	-	-	-	-	-	×	(比較例8)	
	200N (Tg+35°C)	○ (実施例10)	-	-	-	-	-	×	(比較例9)	
L/S	750N (Tg+35°C)	-	○ (実施例11)	-	-	-	○ (実施例23)	-	-	
	500N (Tg+35°C)	-	-	-	-	○ (実施例19)	-	-	-	
	350N (Tg+45°C)	-	-	-	-	○ (実施例18)	-	-	-	
ホール	750N (Tg+35°C)	-	○ (実施例12)	-	-	-	○ (実施例24)	-	-	
	500N (Tg+35°C)	-	○ (実施例13)	-	-	-	-	-	-	
	350N (Tg+35°C)	-	-	-	-	-	○ (実施例25)	-	-	
ビラー	750N (Tg+35°C)	-	○ (実施例14)	-	-	-	○ (実施例26)	-	-	
	350N (Tg+35°C)	-	-	-	-	○ (実施例22)	-	-	-	
流路	500N (Tg+32°C)	-	-	-	○ (実施例27)	-	-	-	×	(比較例18)

[0122] [表2]

パターン	材料 荷重 (型の温度)	供試材9 (Tg=132°C)	供試材10 (Tg=130°C)	
L/S	350N (Tg+35°C)	○ (実施例28)	×	(比較例19)
ホール	350N (Tg+35°C)	○ (実施例29)	×	(比較例20)
ビラー	350N (Tg+35°C)	○ (実施例30)	×	(比較例21)

[0123] [表3]

パターン	材料 (添加剤) 荷重 (型の温度)	供試材1 (滑剤、酸化防止剤あり)	供試材11 (添加剤なし)	供試材12 (酸化防止剤のみ)	供試材7 (滑剤、酸化防止剤あり)	
L/S	350N (Tg+35°C)	○ (実施例3)	△ (比較例22)	△ (比較例23)	×	(比較例3)

L/S(ライン／スペース) : 1 μ m / 1 μ m

ホール: 直径 1 μ m / 深さ 1 μ m

ピラー: 0.5 μ m / 深さ 1 μ m

流路: 流路幅 50 μ m / 流路深さ 50 μ m

成型時の供試材の温度: Tg - 18°C

離型温度: Tg - 18°C

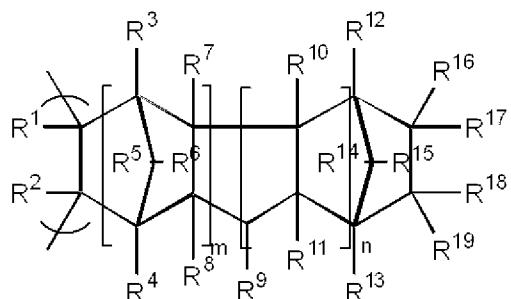
[0124] 表1および表2から、ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRとの間に特定の相関(式(1)で示される)を有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、低温・低圧での熱インプリント性に優れることが明らかとなった。

[0125] また、表3から、(1)ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRとの間に特定の相関(式(1)で示される)を有しない環状オレフィン系熱可塑性樹脂(供試材7)の場合には、パターンに樹脂が十分に充填されないこと、(2)ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRとの間に特定の相関(式(1)で示される)を有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂で滑剤を添加していないもの(供試材11, 12)は、パターンに樹脂は充填されるが、パターンが金型に接着し、欠損が生じる場合があること、(3)ガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRとの間に特定の相関(式(1)で示される)を有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、滑剤を添加しているもの(供試材1)は、低温・低圧での熱インプリント性に優れることが明らかとなった。したがって、滑剤は、インプリント後の離型性を改善し、インプリント製品の生産性(スループット)を向上することができる。

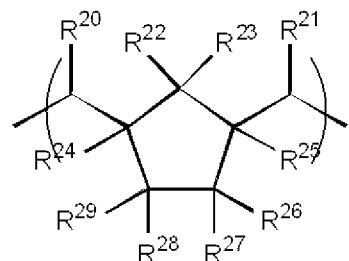
請求の範囲

[1] 射出成形体製造に供される下記化1または下記化2で表される骨格を主鎖中に少な
くとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温
度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>10で
あることを特徴とする熱インプリント用樹脂。

[化1]



[化2]

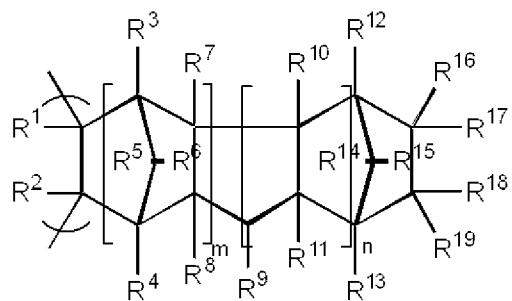


$$Tg(^\circ C) < 219 \times \log[M] - 104 \cdots \text{式(1)}$$

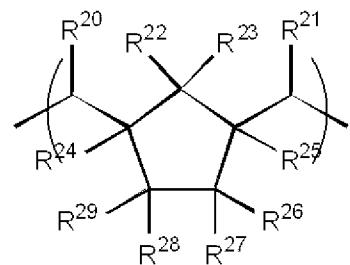
(化1、化2中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素
原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原
子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびn
は0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

[2] 射出成形体製造に供される下記化3または下記化4で表される骨格を主鎖中に少な
くとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温
度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>20お
よびTg>90°Cであることを特徴とする熱インプリント用樹脂。

[化3]



[化4]

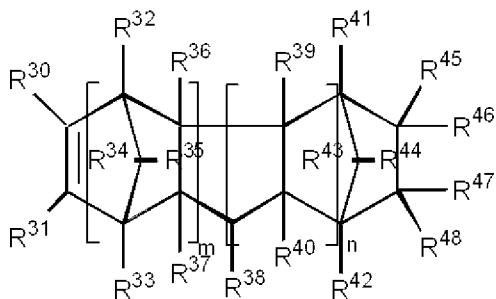


$$T_g(^{\circ}\text{C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(化3、化4中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

- [3] 前記環状オレフィン系熱可塑性樹脂が下記化5で表される環状オレフィンとα-オレフィンとの共重合体、または前記環状オレフィンの開環重合の後に水素化することで製造される重合体であることを特徴とする請求項2記載の熱インプリント用樹脂。

[化5]

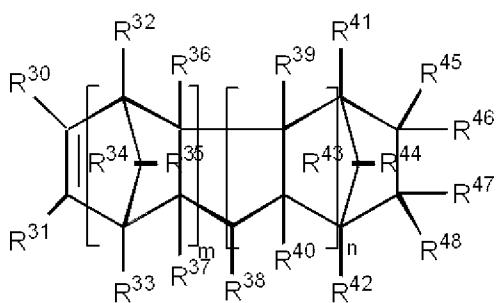


(化5中のR³⁰からR⁴⁸は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以

上の整数である。)

- [4] 1以上の添加物を含有することを特徴とする請求項2記載の熱インプリント用樹脂。
- [5] 前記添加物は、酸化防止剤および滑剤の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項4記載の熱インプリント用樹脂。
- [6] 前記化3記載の骨格を含有する樹脂が下記化6で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体であることを特徴とする請求項2, 4又は5のいずれかに記載の熱インプリント用樹脂。

[化6]

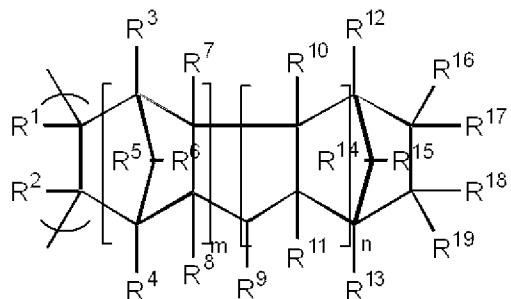


(化6中のR³⁰からR⁴⁸は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含むする置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以上の整数である。)

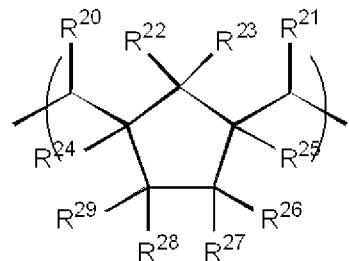
- [7] 請求項1ないし5のいずれかに記載の熱インプリント用樹脂からなる射出成型体に、当該熱インプリント用樹脂のガラス転移温度(Tg)+45°C以下に加熱された型を押圧して、前記型のパターンを転写することを特徴とする熱インプリント方法。
- [8] 請求項1ないし5のいずれかに記載の熱インプリント用樹脂からなる射出成型体に、型を押圧した後、当該熱インプリント用樹脂のガラス転移温度(Tg)-25°C以上の温度で前記型と前記熱インプリント用樹脂とを離型することを特徴とする熱インプリント方法。
- [9] 請求項1ないし5のいずれかに記載の熱インプリント用樹脂からなる射出成型体に、型を1.2MPa以下で押圧して、前記型のパターンを転写することを特徴とする熱インプリント方法。
- [10] 射出成型体製造に供される下記化7または下記化8で表される骨格を主鎖中に少な

くとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>10である環状オレフィン系熱可塑性樹脂のインプリントプロセスへの使用。

[化7]



[化8]

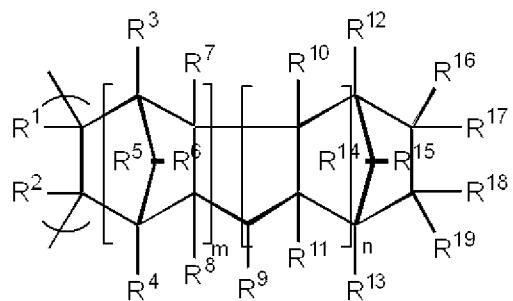


$$T_g(^\circ\text{C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

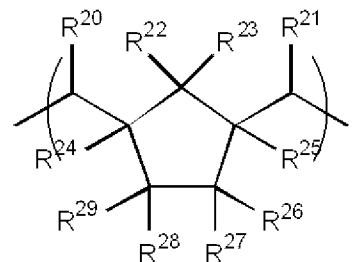
(化7、化8中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

[11] 射出成形体製造に供される下記化9または下記化10で表される骨格を主鎖中に少なくとも1種類含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂であって、樹脂のガラス転移温度Tg(°C)と260°CにおけるMFRの値([M])とが下記式(1)を満たすと共に、[M]>20およびTg>90°Cである環状オレフィン系熱可塑性樹脂のインプリントプロセスへの使用。

[化9]



[化10]



$$T_g(^{\circ}\text{C}) < 219 \times \log[M] - 104 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(化9、化10中のR¹からR²⁹は異なっていても同一でもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、炭素数1～15の炭化水素基、ハロゲン原子、または酸素、硫黄等のヘテロ原子を含有する置換基であり、互いに単環、多環構造を形成していてもよい。mおよびnは0以上の整数である。式(1)中の[M]は260°CにおけるMFRの値を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F32/00 (2006.01) i, B29C45/00 (2006.01) i, B29C59/02 (2006.01) i, C08G61/08 (2006.01) i, B29K45/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F32/00, B29C45/00, B29C59/02, C08G61/08, B29K45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-193416 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), (Family: none)	1-11
A	JP 2001-31744 A (JSR Corp.), 06 February, 2001 (06.02.01), & GB 2352244 A & DE 10035417 A1 & KR 2001069993 A & US 6447868 B1	1-11
A	JP 2001-323074 A (JSR Corp.), 20 November, 2001 (20.11.01), (Family: none)	1-11
A	JP 2001-273675 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 04 October, 2006 (04.10.06)

Date of mailing of the international search report
 10 October, 2006 (10.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316772

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-295977 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), (Family: none)	1-11
A	JP 2003-25365 A (Asahi Kasei Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), (Family: none)	1-11
P, A	JP 2006-124657 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), & CN 1754676 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F32/00(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C08G61/08(2006.01)i, B29K45/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F32/00, B29C45/00, B29C59/02, C08G61/08, B29K45/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-193416 A (日本ゼオン株式会社) 2005.07.21 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-31744 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.02.06 & GB 2352244 A & DE 10035417 A1 & KR 2001069993 A & US 6447868 B1	1-11
A	JP 2001-323074 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.11.20 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.10.2006

国際調査報告の発送日

10.10.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 J 8416

中島 庸子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-273675 A (日本ゼオン株式会社) 2001.10.05 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-295977 A (日本ゼオン株式会社) 2004.10.21 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-25365 A (旭化成株式会社) 2003.01.29 (ファミリーなし)	1-11
P A	JP 2006-124657 A (日本ゼオン株式会社) 2006.05.18 & CN 1754676 A	1-11