

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 23 日 (23.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/030625 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **B29C 59/02**, C08F 2/50, 4/32, 14/18, 20/22, H01L 21/027 // B29K 27:00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015666
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 29 日 (29.08.2005)
- (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2004-269803 2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 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): 川口 泰秀 (KAWAGUCHI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 浅川 昭彦 (ASAKAWA, Akihiko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 石関 健二 (ISHIZEKI, Kenji) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 江里口 武 (ERIGUCHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町

1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 柏木 王明 (KASHIWAGI, Kimiaki) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 白川 大祐 (SHIRAKAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル 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, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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,

/ 続葉有 /

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING FINE STRUCTURE, AND METHOD OF FORMING PATTERN

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、微細構造体の製造方法およびパターン形成方法

(57) Abstract: A curable composition; a process for producing a fine structure; and a method of forming a pattern. The curable composition is a composition for use with a mold having a pattern reverse to a fine pattern. The composition is sandwiched between the reversal pattern side of the mold and a surface of a substrate, pressed, and then cured to form a fine pattern of a cured object on the substrate surface. The composition comprises as essential ingredients a fluoromonomer (A) and a fluorinated polymerization initiator (B). The process for fine structure production and the method of pattern formation comprise, in the following order, a step in which the curable composition is sandwiched between that side of a mold which has a pattern reverse to a fine pattern and a surface of a substrate and then pressed, a step in which the curable composition is cured to form a cured object, and a step in which the cured object is released from the mold.

(57) 要約:

硬化性組成物、微細構造体の製造方法およびパターン形成方法に関する。
本発明の硬化性組成物は、微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面との間に挟持して押圧した後に硬化させることによって、硬化物の微細パターンを基材表面に形成するための硬化性組成物であり、かつフッ素原子を含有するモノマー (A) と、フッ素原子を含有する重合開始剤 (B) とを必須とする。微細構造体の製造方法およびパターンの形成方法は、該硬化性組成物を微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面の間に挟持して押圧する工程、硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程、該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行う。

WO 2006/030625 A1



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).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

硬化性組成物、微細構造体の製造方法およびパターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、硬化性組成物、微細構造体の製造方法およびパターン形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、微細パターンの反転パターンを有するモールドと基材を押圧させて微細パターンを基材表面に形成させる方法（いわゆる、ナノインプリント法。）が、種々の微細構造体の製造方法として注目されている（特許文献1～4参照。）。
- [0003] なかでも、微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドの該反転パターン面と基材表面の間に光硬化性組成物を挟持して押圧する工程、光照射により光硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程、該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行う、該硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体の製造方法が注目されている。
- [0004] 前記光硬化性組成物として、特許文献5にはフッ素原子を有しない光重合開始剤とフッ素原子を有する特定モノマーを含む光硬化性組成物が記載されている。特許文献6にはフッ素原子を有しない光重合開始剤と、ペルフルオロポリエーテル構造とメタクリロイル基を有するモノマーとを含む光硬化性組成物が記載されている。

- [0005] 特許文献1: 米国特許第5772905号明細書
特許文献2: 米国特許第6482742号明細書
特許文献3: 米国特許第6719915号明細書
特許文献4: 米国特許第6696220号明細書
特許文献5: 国際公開04/104059号パンフレット
特許文献6: 国際公開05/030822号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献5および特許文献6に記載の光硬化性組成物において、モノマーの総量

に対する光重合開始剤の実際の含有量は、それぞれ1～2質量%である。硬度等の物性を有する硬化物を形成するためには、長時間の光照射または高温でモノマーの重合を行う必要があり効率が悪い。前記光重合開始剤の含有量を2質量%超とした場合には、光硬化性組成物が不均一になりやすく硬化物の物性が低下する。

[0007] 本発明は、微細構造体を形成するための硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いた微細構造体の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は下記の発明を提供する。

<1>微細パターン of 反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と、基材表面との間に挟持して押圧した後に硬化させることによって、硬化物の微細パターンを基材表面に形成するための硬化性組成物であり、かつフッ素原子を有するモノマー(A)と、フッ素原子を有する重合開始剤(B)とを含有することを特徴とする硬化性組成物。

[0009] <2>微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が1nm～500 μ mである<1>に記載の硬化性組成物。

[0010] <3>モノマー(A)のフッ素含有量が40～70質量%である<1>または<2>に記載の硬化性組成物。

[0011] <4>重合開始剤(B)が、フッ素原子を有する光重合開始剤である<1>～<3>のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0012] <5>硬化性組成物が、モノマー(A)とフッ素原子を有しないモノマー(C)を含み、モノマー(A)とモノマー(C)の総量に対するモノマー(A)の含有量が50質量%以上である<1>～<4>のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0013] <6>硬化性組成物が、モノマー(A)とフッ素原子を有しないモノマー(C)を含み、モノマー(A)中に含まれるフッ素原子の総量がモノマー(A)とモノマー(C)の総量に対して30質量%以上である<1>～<5>のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0014] <7>硬化性組成物が、モノマー(A)とモノマー(C)の総量に対して重合開始剤(B)を1～16質量%含む<1>～<6>のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0015] <8>硬化性組成物が、含フッ素界面活性剤を含む<1>～<7>のいずれかに

記載の硬化性組成物。

- [0016] <9>硬化性組成物が、実質的に溶媒を含まない<1>～<8>のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [0017] <10>フッ素原子を有するモノマー(A)と、フッ素原子を有する重合開始剤(B)とを含有する硬化性組成物を、微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面の間に挟持して押圧する工程、硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程、該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行うことにより、硬化性組成物の硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体を得ることを特徴とする微細構造体の製造方法。
- [0018] <11>微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が1nm～500 μ mである<10>に記載の微細構造体の製造方法。
- [0019] <12>フッ素原子を有するモノマー(A)と、フッ素原子を有する重合開始剤(B)とを含有する硬化性組成物を、微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面の間に挟持して押圧する工程、硬化性組成物からモールドを剥離する工程、硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程を順に行うことにより、硬化性組成物の硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体を得ることを特徴とする微細構造体の製造方法。
- [0020] <13>微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が1nm～500 μ mである<12>に記載の微細構造体の製造方法。
- [0021] <14>フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物、およびフッ素原子を有する光重合開始剤を含む硬化性組成物を基板上に塗布する工程と、表面にパターンが形成されたモールドを、パターンが硬化性組成物に接触するように、基板上の硬化性組成物に押しつける工程と、モールドを硬化性組成物に押しつけた状態で硬化性組成物を光照射により硬化させる工程と、硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターンの形成方法。
- [0022] <15>基板と、表面にパターンが形成されたモールドとを、パターンが基板側になるように接近または接触させる工程と、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物、およびフッ素原子を有する光重合開始剤を含む硬化性組成物を、基板とモールド

ドとの間に充填する工程と、基板とモールドとが接近または接触した状態で硬化性組成物を光照射により硬化させる工程と、硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

[0023] <16>パターンの最小寸法が、 $50\mu\text{m}$ 以下である<14>または<15>に記載のパターンの形成方法。

発明の効果

[0024] 本発明の硬化性組成物は、フッ素原子を有するモノマーと該モノマーに対して相溶性の高いフッ素原子を有する重合開始剤とを含有することから、均一な組成物となり相分離の問題もない。よって、本発明の硬化性組成物からは、硬度等の物性に優れた硬化物を容易に形成できる。また本発明の光硬化性組成物とその硬化物は、離型性に優れることからモールドからの剥離が容易であり微細パターンを高精度に形成できる。したがって、硬化性組成物の硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体を容易かつ高精度に製造できる。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 本明細書において、アクリル酸とメタクリル酸を総称して(メタ)アクリル酸と、アクリレートとメタクリレートを総称して(メタ)アクリレートと、アクリロイル基とメタクリロイル基を総称して(メタ)アクリロイル基と、記す。モノマーは、重合性の不飽和結合含有基(以下、単に重合性の不飽和基ともいう。)またはエポキシ基等の重合性基を有するモノマーを意味する。モノマーは、重合性の不飽和基を有するモノマーであるのが好ましい。重合性の不飽和基は、ビニル基、トリフルオロビニル基、アリル基または(メタ)アクリロイル基が好ましく、重合性の観点から、ビニル基、トリフルオロビニル基または(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

[0026] 本発明におけるモノマー(A)のフッ素含有量は、40～70質量%であるのが好ましく、45～65質量%であるのが特に好ましい。フッ素含有量とは、モノマー(A)を構成するすべての原子の総質量に対するフッ素原子の質量の割合である。

[0027] モノマー(A)のフッ素含有量を40質量%以上とすることで硬化物の離型性が特に優れる。またモノマー(A)のフッ素含有量を70質量%以下とすることで重合開始剤(B)との相溶性がより向上し、硬化性組成物を均一に調整しやすい。またモノマー(A)

)は1種のモノマー(A)を用いても2種以上のモノマー(A)を用いてもよい。

[0028] モノマー(A)は、下記モノマーa1(ただし、nは1～4の整数を、Xは水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を、 R^F は炭素数1～30のn価含フッ素有機基を、示す。)、または下記モノマーa2(ただし、Qは1～3個の炭素原子から主鎖が構成される総炭素数1～10の2価有機基を示す。)であるのが好ましい。

[0029] $(CH_2 = CXCOO) R^F_n$ (a1)

$CF_2 = CF - Q - CH = CH_2$ (a2)

モノマーa1におけるnは、1または2であるのが好ましい。Xは、水素原子、またはメチル基であるのが好ましい。 R^F の炭素数は、4～24であるのが特に好ましい。

[0030] nが1である場合、 R^F は1価含フッ素有機基である。1価含フッ素有機基は、炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されていてもよいポリフルオロアルキル基が好ましく、式 $-(CH_2)_{f1} R^{F1}$ で表される基(ただし、f1は1～3の整数を、 R^{F1} は炭素数4～16の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されていてもよいポリフルオロアルキル基を示す。)が特に好ましい。

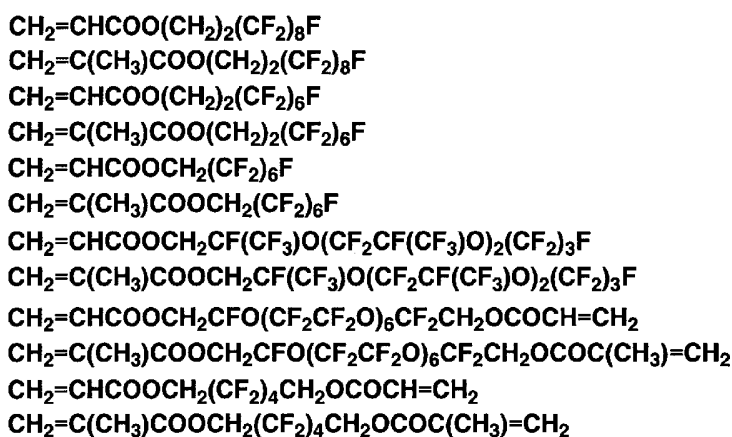
[0031] nが2である場合、 R^F は2価含フッ素有機基である。2価含フッ素有機基は、炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されていてもよいポリフルオロアルキレン基が好ましく、式 $-(CH_2)_{f2} R^{F2} (CH_2)_{f3} -$ で表される基(ただし、f2およびf3はそれぞれ1～3の整数を、 R^{F2} は炭素数4～16の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されていてもよいポリフルオロアルキレン基を示す。)が特に好ましい。

[0032] モノマーa2におけるQは、メチレン、ジメチレンおよびトリメチレンからなる群から選ばれる基を主鎖とし該主鎖中の水素原子が、フッ素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～6のアルキル基、および炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～6のヒドロキシアルキル基から選ばれる基で置換された基であり、かつ該基中の炭素原子－水素原子結合を形成する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換された基が好ましく、 $-CF_2 C(CF_3)(OH)CH_2-$ 、 $-CF_2 C(CF_3)(OH)-$ 、 $-CF_2 C(CF_3)(OCH_2 OCH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2 C$

$\text{H}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH})\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH})-$ が特に好ましい。ただし、基の向きは左側が $\text{CF}_2=\text{CF}-$ に結合することを意味する。

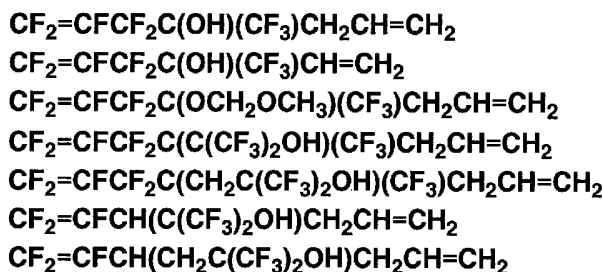
モノマーa1の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0033] [化1]



モノマーa2の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0034] [化2]



本発明における硬化性組成物は、硬化物の物性(硬度、屈折率、透明性、耐熱性等。)を調整する観点から、フッ素原子を有しないモノマー(C)を含んでいてもよい。

[0035] モノマー(C)としては、下記の化合物等が挙げられる。

オレフィン:ノルボルネン、ノルボルナジエン、ブタジエン等。

ビニルエーテル:シクロヘキシルメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等。

ビニルエステル:酢酸ビニル、ビニルピバレート等。

(メタ)アクリル酸およびその誘導体:(メタ)アクリル酸、フェノキシエチル(メタ)アクリル酸等。

レート、ベンジル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等。

[0036] スチレンおよびその誘導体:スチレン、tert-ブトキシスチレン、2-メトキシ-4-ビニルフェノール、tert-ブチル-4-ビニルフェニルカルボネート等。

[0037] 本発明の硬化性組成物がモノマー(C)を含む場合、モノマー(A)とモノマー(C)の総量に対するモノマー(A)の含有量は、50質量%以上であるのが好ましく、75質量%以上であるのが特に好ましい。また本発明の硬化性組成物がモノマー(C)を含む場合、モノマー(A)中に含まれるフッ素原子の総量は、モノマー(A)とモノマー(C)の総量に対して30質量%以上であるのが好ましく、45質量%以上であるのが特に好ましい。また該フッ素原子の総量は、60質量%以下であるのが好ましい。

[0038] 本発明の硬化性組成物におけるモノマー(A)とモノマー(C)の総量(本発明の硬化性組成物がモノマー(C)を含まない場合には、モノマー(A)の総量。)は、50質量%以上であるのが好ましく、75質量%以上であるのが特に好ましい。

[0039] 本発明における重合開始剤(B)は、フッ素原子を有する光重合開始剤またはフッ素原子を有する熱重合開始剤であるのが好ましい。光重合開始剤とは光によりラジカル反応またはイオン反応を引き起こす含フッ素化合物である。光重合開始剤は、含フッ素有機化合物が好ましい。硬化が容易でモールドの微細パターンを高精度に形成できるため、本発明の硬化性組成物は光照射によりモノマー(A)を重合させて

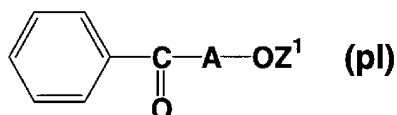
硬化物を形成させるのが好ましい。重合開始剤(B)はフッ素原子を有する光重合開始剤であるのが特に好ましい。フッ素原子を有する光重合開始剤におけるフッ素含有量は、10～70質量%が好ましく、20～60質量%が特に好ましい。

[0040] フッ素原子を有する光重合開始剤としては、フッ素原子を有する有機過酸化物、フッ素原子を有するアセトフェノン系化合物が挙げられる。

フッ素原子を有する有機過酸化物としては、ペルフルオロ(*t*-ブチルペルオキシド)、ペルフルオロベンゾイルペルオキシドが挙げられる。

アセトフェノン系化合物としては、下式(pI)で表される化合物が挙げられる。

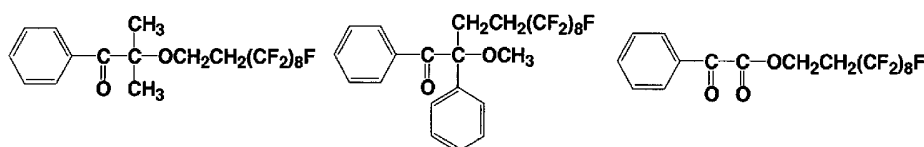
[0041] [化3]



[0042] ただし、Aは式 $-\text{C}(\text{Z}^2)(\text{Z}^3)-$ で表される基またはカルボニル基を示す。Aが式 $-\text{C}(\text{Z}^2)(\text{Z}^3)-$ で表される基である場合、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数2～20のポリフルオロアルキル基またはアリール基を示し、少なくとも1つの基は炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数2～20のポリフルオロアルキル基である。Aがカルボニル基である場合、 Z^1 は炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数2～20のポリフルオロアルキル基を示す。

[0043] 式(pI)で表される化合物としては、下記化合物等が挙げられる。

[0044] [化4]



熱重合開始剤(B2)としては、フッ素原子を有する有機過酸化物が好ましく、含フッ素ジアシルペルオキシド、含フッ素ペルオキシジカーボネート、含フッ素ペルオキシエステル、含フッ素ジアルキルペルオキシド、または含フッ素ジアリールペルオキシド

が特に好ましい。

[0045] 含フッ素ジアシルペルオキシドとしては、 $[\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[(\text{CF}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}]_2$ 等が挙げられる。ただし、 C_6F_5 はペルフルオロフェニル基を示す(以下同様。)

[0046] 含フッ素ペルオキシジカーボネートとしては、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOC}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_w\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}]_2$ (w は1～3の整数を示す。)、 $[\text{C}_6\text{F}_5\text{OC}(\text{O})\text{O}]_2$ 、 $[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}]_2$ 等が挙げられる。

[0047] 含フッ素ペルオキシエステルとしては、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOOC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHOOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHOOC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOOC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$ 等が挙げられる。

[0048] 含フッ素ジアルキルペルオキシドとしては、 $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2$ 、 $[(\text{CF}_3)_3\text{CO}]_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OOC}(\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。
ただし、 C_6F_4 はペルフルオロ(1,4-フェニレン)基を示す。

[0049] 含フッ素ジアリールペルオキシドとしては、 $[\text{C}_6\text{F}_5\text{O}]_2$ 等が挙げられる。

[0050] 本発明の硬化性組成物は、モノマー(A)とモノマー(C)の総量(本発明の硬化性組成物がモノマー(C)を含まない場合には、モノマー(A)の総量。)に対して重合開始剤(B)を、0.1～16質量%含むのが好ましく、2超～14質量%含むのがより好ましく、3～12質量%含むのが特に好ましい。この場合、モノマー(A)の重合が高密度かつ短時間に進行し、十分な物性を有する硬化物を容易に形成できる。

[0051] また本発明の硬化性組成物は、含フッ素界面活性剤を含むのが好ましい。本発明の硬化性組成物が含フッ素界面活性剤を含む場合、硬化性組成物および硬化性組成物の硬化物は、離型性がさらに向上し、モールドからの剥離が円滑に実施できる。また含フッ素界面活性剤は、モノマー(A)およびモノマー(C)に対して高い相溶性を有し硬化性組成物の安定性をより向上させる。含フッ素界面活性剤のフッ素含有量は、10～70質量%が好ましく、20～40質量%が特に好ましい。含フッ素界面活性剤は、水溶性であっても脂溶性であってもよい。

- [0052] 含フッ素界面活性剤は、アニオン性含フッ素界面活性剤、カチオン性含フッ素界面活性剤、両性含フッ素界面活性剤、またはノニオン性含フッ素界面活性剤であるのが好ましい。モノマー(A)とモノマー(C)に対する相溶性が特に優れることから、ノニオン性含フッ素界面活性剤であるのが特に好ましい。
- [0053] アニオン性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルカルボン酸塩、ポリフルオロアルキル燐酸エステル、ポリフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。これらの界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-111(商品名、セイミケミカル社製)、フロラードFC-143(商品名、スリーエム社製)、メガファークF-120(商品名、大日本インキ工業社製)等が挙げられる。
- [0054] カチオン性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキル基を有する脂肪族第1級アミン酸、ポリフルオロアルキル基を有する脂肪族第2級アミン酸、ポリフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。これらの界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-121(商品名、セイミケミカル社製)、フロラードFC-134(商品名、スリーエム社製)、メガファークF-150(商品名、大日本インキ工業社製)等が挙げられる。
- [0055] 両性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルベタイン等が挙げられる。これらの界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-132(商品名、セイミケミカル社製)、フロラードFX-172(商品名、スリーエム社製)、メガファークF-120(商品名、大日本インキ工業社製)等が挙げられる。
- [0056] ノニオン性含フッ素界面活性剤としては、ポリフルオロアルキルアミノキサイド、またはポリフルオロアルキル・アルキレンオキサイド付加物、または R^F 基を有するモノマーに基づくモノマー単位を含むポリマー等が挙げられる。ノニオン性含フッ素界面活性剤は、 R^F 基を有するモノマーに基づくモノマー単位を含むオリゴマー(質量平均分子量は1000~8000)が好ましい。 R^F 基を有するモノマーは、フルオロ(メタ)アクリレートであるのが好ましく、フルオロアルキル(メタ)アクリレートであるのが特に好ましい。
- [0057] ノニオン性含フッ素界面活性剤の具体例としては、サーフロンS-145(商品名、セイミケミカル社製)、サーフロンS-393(商品名、セイミケミカル社製)、サーフロンK

H-20(商品名、セイメケミカル社製)、サーフロンKH-40(商品名、セイメケミカル社製)、フロラードFC-170(商品名、スリーエム社製)、フロラードFC-430(商品名、スリーエム社製)、メガファークF-141(商品名、大日本インキ工業社製)等が挙げられる。

- [0058] 本発明の硬化性組成物は、モノマー(A)とモノマー(C)の総量(本発明の硬化性組成物がモノマー(C)を含まない場合は、モノマー(A)の総量。)に対して含フッ素界面活性剤を0.1超～5質量%含むのが好ましく、0.5～2.5質量%含むのが特に好ましい。
- [0059] 本発明の硬化性組成物は、溶媒を含んでいてもよく実質的に溶剤を含んでいなくてもよい。モールドの反転パターン面と基材表面との間に挟持して押圧する際に溶媒を除去する操作が不要であることから、本発明の硬化性組成物は実質的に溶媒を含まないのが好ましい。本発明の硬化性組成物は、モノマー(A)と重合開始剤(B)の相溶性が高いため溶媒を含むことなく均一な組成物を形成できる。ただし、硬化性組成物の調整に際して用いた溶媒は、残存溶媒として含まれていてもよい。この場合も、溶媒は極力、硬化性組成物から留去されているのが好ましい。硬化性組成物が実質的に溶媒を含まない場合には、硬化における硬化性組成物の体積収縮が小さい効果もある。
- [0060] 本発明の硬化性組成物は、微細パターンの反転パターンを有するモールド(以下、単にモールドともいう。)の該反転パターン面と基材表面との間に挟持して押圧した後、硬化させることによって、硬化物の微細パターンを基材表面に形成するために用いられる。本発明の硬化性組成物は、モールドの反転パターン面と基材表面との間に挟持して押圧したまま硬化させてもよく、モールドの反転パターン面と基材表面との間に挟持して押圧した後モールドを剥離させてから硬化させてもよい。
- [0061] 基材表面に形成される微細パターンは、硬化性組成物の硬化物からなる凹凸構造によって形成される。この凹凸構造を有する構造体を以下、凹凸構造体という。凹凸構造体は硬化性組成物の硬化物からなり、基材表面に配置され、微細パターンを形成している。凹凸構造体は、凹凸形状を表面に有する連続体からなる層構造を有していてもよく、独立した突起体の集合からなる構造を有していてもよい。前者は、基材

表面を覆う硬化物の層からなりその硬化物の層の表面が凹凸形状をなしている構造をいう。後者は、硬化物からなる突起体が基材表面に独立して多数存在し、基材表面からなる凹部とともに凹凸形状をなしている構造をいう。いずれの場合も凸構造をなす部分(突起体)は硬化性組成物の硬化物からなる。さらに、凹凸構造体はそれら2つの構造を基材表面の異なる位置で併有する構造を有していてもよい。

[0062] 微細パターンはこの凹凸構造により形成される。凹凸構造体の凸構造をなす部分や突起体(以下両者を凸構造部という)は硬化物層表面や基材表面に線状や点状に存在し、その線や点の形状は特に限定されない。線状の凸構造部は直線に限られず、曲線や折れ曲がり形状であってもよい。またその線が多数平行に存在して縞状をなしていてもよい。線状の凸構造部の断面形状(線の伸びる方向に対して直角方向の断面の形状。)は特に限定されるものではなく、例えば長方形、台形、三角形、半円形等が挙げられる。点状の凸構造部の形状もまた特に限定されるものではない。例えば、底面形状が長方形、正方形、菱形、六角形、三角形、円形等である柱状や錐状の形状、半球形、多面体形などが挙げられる。

[0063] 線状の凸構造部の幅(底部の幅をいう)の平均は1nm~100 μ mが好ましく、10nm~10 μ mが特に好ましい。点状の凸構造部の底面の長さの平均は1nm~100 μ mが好ましく、10nm~10 μ mが特に好ましい。ただし、この点状の凸構造部の底面の長さとは、点が線に近い形状に伸びている場合は、その伸びた方向とは直角方向の長さをいい、そうでない場合は底面形状の最大長さをいう。線状および点状の凸構造部の高さの平均は1nm~100 μ mが好ましく、10nm~10 μ mが特に好ましい。さらに、凹凸構造が密集している部分において、隣接する凸構造部間の距離(底部間の距離をいう。)の平均は1nm~500 μ mが好ましく、10nm~50 μ mが特に好ましい。このように、凸構造におけるこれらの最小寸法は、500 μ m以下が好ましく、50 μ m以下が特に好ましい。下限は1nmが好ましい。この最小寸法とは上記凸構造部の幅、長さおよび高さのうち最小のものをいう。

[0064] 基材は、平面状の基材であっても曲面状の基材であってもよい。基材としては、シリコンウェハ、ガラス、石英ガラス、金属等の無機材料製基材;フッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機材料製基材が挙げられる。表面

処理(シランカップリング処理、シラザン処理等。)により硬化性組成物との密着性を向上させた基材を用いてもよい。

[0065] モールドは上記微細パターンの反転パターンを有する。反転パターンとは上記微細パターンにおける凹凸構造が逆になった(すなわち、凹が凸に、凸が凹になった)パターンをいう。モールドにおける反転パターンの形状は上記微細パターンに対応する凹凸構造を有する。すなわち、上記微細パターンの凸構造部の形状は反転パターンにおける凹構造部の形状となる。反転パターンの凹構造部の形状や寸法は上記微細パターンの形状や寸法に対応する。ただし、反転パターンの凹構造部の深さ(上記微細パターンの凸構造部の高さに対応する。)は上記微細パターンの凸構造部の高さとは異なる場合があり得る。その場合も含め、反転パターンの凹構造における最小寸法は、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、下限は 1nm が好ましい。本発明の硬化性組成物はモールドにおけるこのような微細な反転パターンであっても微細なパターンが高精度で転写された硬化物を形成できる。

[0066] モールドとしては、シリコンウェハ、SiC、マイカ等の非透光材料製モールド;ガラス、ポリジメチルシロキサン、透明フッ素樹脂等の透光材料製モールドが挙げられる。本発明の硬化性組成物が光硬化性である場合には、透光材料製基材または透光材料製モールドを用いるのが好ましい。

[0067] 本発明は、モノマー(A)と重合開始剤(B)とを含有する硬化性組成物を微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面との間に挟持して押圧する工程(以下、工程1という。)、硬化性組成物の硬化により硬化物を形成する工程(以下、工程2という。)、該硬化物からモールドを剥離する工程(以下、工程3という。)を順に行う、硬化性組成物の硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体(以下、単に微細構造体ともいう。)の製造方法を提供する。前記硬化性組成物は、本発明の硬化性組成物であるのが好ましい。

[0068] 工程1の具体的な態様としては、下記工程11、下記工程12、および下記工程13が挙げられる。

工程11:硬化性組成物を基材表面に配置し、次いで該硬化性組成物がモールドのパターン面に接するように、該基材と前記モールドとを挟持して押圧する工程。

工程12:硬化性組成物をモールドのパターン面に配置し、次いで基材表面が該硬化性組成物に接するように、前記基材と該モールドとを挟持して押圧する工程。

[0069] 工程13:基材とモールドを組み合わせて、基材表面とモールドのパターン面との間に空隙を形成し、次いで該空隙に硬化性組成物を充填して、モールドのパターン面と基材の間に硬化性組成物を挟持して押圧する工程。

[0070] 工程11および工程12における硬化性組成物の配置は、ポッティング法、スピコート法、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、ダイコート法、ラングミュアブロジェット法、真空蒸着法等の方法を用い、硬化性組成物を基材表面に被覆して行うのが好ましい。硬化性組成物は、基材全面に被覆させても基材一部のみに被覆させてもよい。基材とモールドを押圧する際のプレス圧力(ゲージ圧)は、0超～10MPaが好ましく、0.1～5MPaがより好ましい。

[0071] 工程13において、空隙に硬化性組成物を充填する方法としては、毛細管現象により空隙に硬化性組成物を吸引する方法が挙げられる。

[0072] 工程2における硬化性組成物の硬化は、硬化性組成物が光硬化性である場合には光照射により、硬化性組成物が熱硬化性である場合には加熱により行うのが好ましい。光照射による硬化性組成物の硬化は、透光材料製モールドを用いた場合には該モールド側から光照射する方法、透光材料製基材を用いた場合には該基材側から光照射する方法によって行うのが好ましい。光は200～400nmの波長光であるのが好ましい。この場合の系の温度は0～60℃であるのが好ましい。

[0073] また本発明は、モノマー(A)と重合開始剤(B)とを含有する硬化性組成物を基材表面と微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面との間に挟持して押圧する工程(以下、工程4という。)、該硬化性組成物からモールドを剥離する工程(以下、工程5という。)、硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程(以下、工程6という。)を順に行う微細構造体の製造方法を提供する。前記硬化性組成物は、本発明の硬化性組成物であるのが好ましい。

[0074] 工程4の具体的な態様としては、前記工程1の具体的な態様(下記工程11、下記工程12、下記工程13等。)と同じ態様が挙げられる。

[0075] 工程6における硬化性組成物の硬化は、硬化性組成物が光硬化性である場合に

は光照射により、硬化性組成物が熱硬化性である場合には加熱により行うのが好ましい。光照射による硬化性組成物の硬化は、透光材料製モールドを用いた場合には該モールド側から光照射する方法、透光材料製基材を用いた場合には該基材側から光照射する方法によって行うのが好ましい。光は200～400nmの波長光であるのが好ましい。この場合の系の温度は0～60℃であるのが好ましい。

[0076] 本発明の製造方法で得られた微細構造体は、本発明の硬化性組成物の硬化物からなる微細突起体が微細パターンを形成して基材表面に配置された微細構造体である。該微細構造体は、耐熱性、耐薬品性、離型性、光学特性(透明性や低屈折率性)等の物性に優れる。

[0077] 本発明の製造方法で得られた微細構造体は、マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリー素子、ブレース素子、フォトニクス結晶等の光学素子;AR(Anti Reflection)コート部材、バイオチップ、 μ -TAS(Micro-Total Analysis Systems)用のチップ、マイクロリアクターチップ、記録メディア、ディスプレイ材料、触媒の担持体、フィルター、センサー部材等として有用である。

[0078] 本発明の好ましい態様としては、下記パターンの形成方法1、および下記パターンの形成方法2が挙げられる。

[0079] [パターンの形成方法1]

フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物、およびフッ素原子を有する光重合開始剤を含む硬化性組成物を基板上に塗布する工程と、表面にパターンが形成されたモールドを、パターンが硬化性組成物に接触するように、基板上の硬化性材料に押しつける工程と、モールドを硬化性組成物に押しつけた状態で硬化性組成物を光照射により硬化させる工程と、硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する工程とを有するパターンの形成方法。

[0080] [パターンの形成方法2]

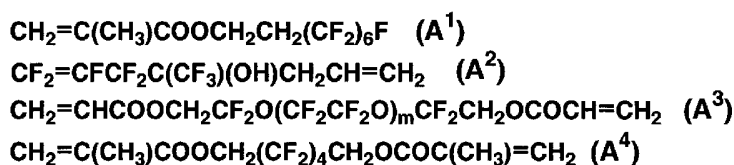
基板と、表面にパターンが形成されたモールドとを、パターンが基板側になるように接近または接触させる工程と、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物、およびフッ素原子を有する光重合開始剤を含有する硬化性組成物を、基板とモールド

との間に充填する工程と、基板とモールドとが接近または接触した状態で硬化性組成物を光照射により硬化させる工程と、硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する工程とを有するパターン形成方法。

- [0081] パターンの形成方法1およびパターンの形成方法2におけるパターンの最小寸法は、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物は、フッ素含有量が40～70質量%のモノマー(A)であるのが好ましい。

実施例

- [0082] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。
- [0083] モノマー(A)として、下記モノマーA¹(フッ素含有量57.2%)、下記モノマーA²(フッ素含有量56.3%)、下記モノマーA³(mは1～10の数を示し、モノマーA³はmの数の異なる化合物の混合物からなる。)(フッ素含有量約54.2%)、および／または下記モノマーA⁴(フッ素含有量約38.2%)を用いた。
- [0084] [化5]



重合開始剤(B)として、ペルフルオロベンゾイルペルオキシド(以下、開始剤B¹という。)を用いた。フッ素原子を有しない光重合開始剤として、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製の「イルガキュア 184(商品名)」(以下、開始剤D¹という。)を用いた。

- [0085] 含フッ素界面活性剤として、ポリフルオロアルキル(メタ)アクリレートオリゴマーであるノニオン系含フッ素界面活性剤(セイミケミカル社製、商品名:サーフロンS-393)を用いた。
- [0086] 光源として、1.5kHz～2.0kHzにおける主波長光が255nm、315nmおよび365nmの高圧水銀灯(照射強度63mJ/cm²)を用いた。
- [0087] それぞれの光硬化性組成物におけるモノマーの総量に対する光重合開始剤の割

合(質量%)を、開始剤含有率として%表示する。

[0088] [例1]光硬化性組成物、および微細構造体の製造例(その1)

モノマーA¹の0.60g、モノマーA³の0.36g、および開始剤B¹の0.04gを混合して相溶させてから、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過して光硬化性組成物1(開始剤含有率4.2%)を得た。

[0089] シリコンウェハ上に光硬化性組成物1(0.8 μ L)を滴下して、シリコンウェハ上に光硬化性組成物1からなる層を形成した。つぎに、幅1 μ m、深さ260nm、長さ10 μ mの凹構造を表面に有する石英製モールドとシリコンウェハの該層側を挟持して、25℃にて0.5MPaの圧力(ゲージ圧)で押圧した。つぎにモールド側から光源を30秒間照射して、光硬化性組成物1を硬化させた。つぎにモールドをシリコンウェハから剥離して、光硬化性組成物1の硬化物の、モールドの凹構造が反転した凸構造(幅0.99 μ m、高さ258nmの凸構造。)からなる微細パターンが表面に形成されたシリコンウェハからなる微細構造体を得た。

[0090] [例2]光硬化性組成物、および微細構造体の製造例(その2)

モノマーA¹の0.60g、モノマーA³の0.35g、含フッ素界面活性剤の0.01gおよび開始剤B¹の0.04gを混合して相溶させてから、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過して光硬化性組成物2(開始剤含有率4.2%)を得た。光硬化性組成物1のかわりに光硬化性組成物2を用いる以外は、例1と同様にして、光硬化性組成物2の硬化物の、モールドの凹構造が反転した凸構造(幅0.99 μ m、高さ259nmの凸構造。)からなる微細パターンが表面に形成されたシリコンウェハからなる微細構造体を得た。

[0091] [例3]光硬化性組成物、および微細構造体の製造例(その3)

モノマーA¹の0.60g、モノマーA⁴の0.35g、含フッ素界面活性剤の0.01gおよび開始剤B¹の0.04gを加えて相溶させてから、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過して光硬化性組成物3(開始剤含有率4.2%)を得た。光硬化性組成物1のかわりに光硬化性組成物3を用いる以外は、例1と同様にして、光硬化性組成物3の硬化物の、モールドの凹構造が反転した凸構造(幅0.97 μ m、高さ257nmの凸構造。)からなる微細パターンが表面に形成されたシリコンウェハからなる微細構造体を得た。

[0092] [例4]光硬化性組成物、および微細構造体の製造例(その4)

モノマーA²の0.90g、および開始剤B¹の0.10gを混合して相溶させてから、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過して光硬化性組成物4(開始剤含有率11.1%)を得た。光硬化性組成物1のかわりに光硬化性組成物4を用いる以外は、例1と同様にして、光硬化性組成物4の硬化物の、モールドの凹構造が反転した凸構造からなる微細パターンが表面に形成されたシリコンウェハからなる微細構造体を得た。

[0093] [例5(比較例)]光硬化性組成物、および微細構造体の製造例。

モノマーA¹の0.60g、モノマーA³の0.35g、含フッ素界面活性剤の0.01gおよび開始剤D¹の0.005gを混合して相溶させてから、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過して光硬化性組成物(開始剤含有率0.5%)を得た。該光硬化性組成物を光硬化性組成物1のかわりに用いる以外は、例1と同様に光硬化性組成物の硬化を行ったが、光硬化性組成物を十分に硬化させるために光源の300秒間の照射が必要であった。

[0094] [例6(比較例)]硬化性組成物の調整例

モノマーA¹の0.60g、モノマーA³の0.35g、含フッ素界面活性剤の0.01gおよび開始剤D¹の0.04gを順に混合して各成分を相溶させようと試みたが、光重合開始剤が溶けきらず、均一な組成物を形成できなかった。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の硬化性組成物を用いることにより、所望の物性と微細パターンを有する微細構造体を効率よく容易に製造できる。本発明の製造方法は、光学素子(マイクロレンズアレイ、光導波路、光スイッチング、フレネルゾーンプレート、バイナリー光学素子、ブレード光学素子、フォトニクス結晶等。)、ARコート部材、バイオチップ、 μ -TAS用チップ、マイクロリアクターチップ、記録メディア、ディスプレイ材料、触媒担持体、フィルター、センサー部材等の製造方法、半導体装置の製造プロセスにおける微細加工方法に利用できる。

なお、2004年9月16日に出願された日本特許出願2004-269803号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と、基材表面との間に挟持して押圧した後に硬化させることによって、硬化物の微細パターンを基材表面に形成するための硬化性組成物であり、かつフッ素原子を有するモノマー(A)と、フッ素原子を有する重合開始剤(B)とを含有することを特徴とする硬化性組成物。
- [2] 微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が1nm～500 μ mである請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] モノマー(A)のフッ素含有量が40～70質量%である請求項1または2に記載の硬化性組成物。
- [4] 重合開始剤(B)が、フッ素原子を有する光重合開始剤である請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [5] 硬化性組成物が、モノマー(A)とフッ素原子を有しないモノマー(C)を含み、モノマー(A)とモノマー(C)の総量に対するモノマー(A)の含有量が50質量%以上である請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [6] 硬化性組成物が、モノマー(A)とフッ素原子を有しないモノマー(C)を含み、モノマー(A)中に含まれるフッ素原子の総量がモノマー(A)とモノマー(C)の総量に対して30質量%以上である請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [7] 硬化性組成物が、モノマー(A)とモノマー(C)の総量に対して重合開始剤(B)を1～16質量%含む請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [8] 硬化性組成物が、含フッ素界面活性剤を含む請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [9] 硬化性組成物が、実質的に溶媒を含まない請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [10] フッ素原子を有するモノマー(A)と、フッ素原子を有する重合開始剤(B)とを含有する硬化性組成物を、微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面の間に挟持して押圧する工程、硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程、該硬化物からモールドを剥離する工程を順に行うことにより、硬化性組成物の硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体

を得ることを特徴とする微細構造体の製造方法。

- [11] 微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が $1\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ である請求項10に記載の微細構造体の製造方法。
- [12] フッ素原子を有するモノマー(A)と、フッ素原子を有する重合開始剤(B)とを含有する硬化性組成物を、微細パターンの反転パターンを有するモールドの該反転パターン面と基材表面の間に挟持して押圧する工程、硬化性組成物からモールドを剥離する工程、硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する工程を順に行うことにより、硬化性組成物の硬化物の微細パターンが表面に形成された基材からなる微細構造体を得ることを特徴とする微細構造体の製造方法。
- [13] 微細パターンが、凹凸構造からなり、凸構造部の高さの平均が $1\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ である請求項12に記載の微細構造体の製造方法。
- [14] フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物、およびフッ素原子を有する光重合開始剤を含む硬化性組成物を基板上に塗布する工程と、表面にパターンが形成されたモールドを、パターンが硬化性組成物に接触するように、基板上の硬化性組成物に押しつける工程と、モールドを硬化性組成物に押しつけた状態で硬化性組成物を光照射により硬化させる工程と、硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターンの形成方法。
- [15] 基板と、表面にパターンが形成されたモールドとを、パターンが基板側になるように接近または接触させる工程と、フッ素含有量が40～70質量%の重合性化合物、およびフッ素原子を有する光重合開始剤を含む硬化性組成物を、基板とモールドとの間に充填する工程と、基板とモールドとが接近または接触した状態で硬化性組成物を光照射により硬化させる工程と、硬化性組成物の硬化物からモールドを分離する工程とを有することを特徴とするパターンの形成方法。
- [16] パターンの最小寸法が、 $50\mu\text{m}$ 以下である請求項14または15に記載のパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B29C59/02, C08F2/50, 4/32, 14/18, 20/22, H01L21/027//B29K27:00

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)

Int.Cl.⁷ B29C59/00-18, C08F14/18, G02B3/00-14, G02B5/00-32, G03F7/00-42

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 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
X	JP 2004-163490 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 6, 15; Par. Nos. [0035], [0040], [0046] & CA 2436324 A1 & US 2004/105155 A1 & JP 2004-163491 A & JP 2004-62061 A	1-16
Y	JP 2004-123831 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claim 14; Par. Nos. [0046], [0077], [0090] (Family: none)	1-16

☒ 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
 14 September, 2005 (14.09.05)

 Date of mailing of the international search report
 04 October, 2005 (04.10.05)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-191919 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims 1, 8; Par. Nos. [0054], [0056]; examples & US 2004/137334 A1	1-16
Y	JP 2004-250627 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 September, 2004 (09.09.04), Par. No. [0034] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-332275 A (AUSIMONT S.p.A.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims 1, 2 & EP 1238988 A1 & US 2002/128411 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B29C59/02, C08F2/50, 4/32, 14/18, 20/22, H01L21/027 // B29K27:00

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.⁷ B29C59/00-18, C08F14/18, G02B3/00-14, G02B5/00-32, G03F7/00-42

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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
X	JP 2004-163490 A (日本板硝子株式会社) 2004. 06. 10, 【請求項 6】、 【請求項 15】、【0035】、【0040】、【0046】 & CA 2436324 A1 & US 2004/105155 A1 & JP 2004-163491 A & JP 2004-62061 A	1-16
Y	JP 2004-123831 A (大日本印刷株式会社) 2004. 04. 22, 【請求項 14】、 【0046】、【0077】、【0090】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2004-191919 A (大日本印刷株式会社) 2004. 07. 08, 【請求項 1】、 【請求項 8】、【0054】、【0056】、実施例 & US 2004/137334 A1	1-16

☒ 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」 国際出願日前で、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

14. 09. 2005

国際調査報告の発送日

04. 10. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

須藤 康洋

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

3550

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
Y	JP 2004-250627 A (旭硝子株式会社) 2004. 09. 09, 【0034】 (ファ ミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-332275 A (AUSIMONT SOCIETA PER AZIONI) 2002. 11. 22, 【請 求項 1】、【請求項 2】 & EP 1238988 A1 & US 2002/128411 A1	1-16