

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5033874号
(P5033874)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | |
|--------------------|------------------|--------------------|-------------|
| H01L 21/027 | (2006.01) | H01L 21/30 | 502D |
| C08G 65/331 | (2006.01) | C08G 65/331 | Z NM |
| C08F 299/00 | (2006.01) | C08F 299/00 | |
| B29C 59/02 | (2006.01) | B29C 59/02 | Z |

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2009-518186 (P2009-518186)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月22日 (2007.6.22)
 (65) 公表番号 特表2009-543340 (P2009-543340A)
 (43) 公表日 平成21年12月3日 (2009.12.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/014641
 (87) 國際公開番号 WO2008/005208
 (87) 國際公開日 平成20年1月10日 (2008.1.10)
 審査請求日 平成22年4月9日 (2010.4.9)
 (31) 優先権主張番号 11/479,779
 (32) 優先日 平成18年6月30日 (2006.6.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

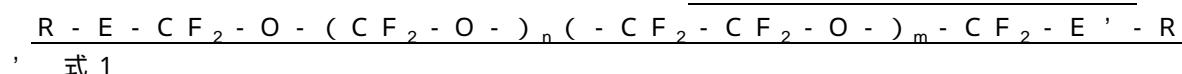
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】印刷フォーム前駆体およびこの前駆体からのスタンプの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学線への露光によって重合できるフッ素化化合物を含む組成物の層と、この層に隣接し、化学線に対して透明な可撓性フィルムの支持体とを含み、化学線に対する露光の際に、前記層が少なくとも 10 メガパスカルの弾性率を有し、前記フッ素化化合物が式 1



(式中、n および m は、それぞれ、ランダムに分布するパーフルオロメチレンオキシおよびパーフルオロエチレンオキシ主鎖繰り返しサブユニットの数を示し、かつ、m / n の比は 0.2 / 1 ~ 5 / 1 であることができ、同一または異なるものであることができる E および E' はそれぞれ、1 ~ 10 個の炭素原子の線状アルキル、1 ~ 10 個の炭素原子の分岐アルキル、1 ~ 10 個の炭素原子の線状炭化水素エーテル、および 1 ~ 10 個の炭素原子の分岐炭化水素エーテルからなる群から選択される延長セグメントであり、および、同一または異なるものであることができる R および R' は、アクリレート、メタクリレート、アリル、およびビニルエーテルからなる群から選択される光反応性セグメントである)

で表されるパーフルオロポリエーテル化合物であることを特徴とするレリーフ構造を形成するための印刷フォーム前駆体。

【請求項 2】

(a) 化学線に対して透明な可撓性フィルムの支持体と、化学線への露光によって重合

10

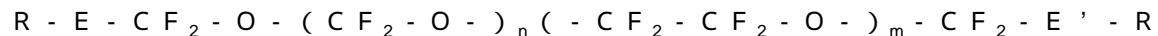
20

できるフッ素化化合物の組成物の層とを含む印刷フォーム前駆体を、レリーフパターンを有するマスター上へ提供する工程であって、前記組成物層がレリーフパターンに接触する工程と、

(b) 前記組成物層を、前記支持体を通して化学線に露光させてこの層を重合させる工程と、

(c) 前記重合した層を前記マスターから分離して前記マスターのレリーフパターンに対応するレリーフ面を有するスタンプを形成する工程と
を含み、

前記フッ素化化合物が式1



, 式1

10

(式中、nおよびmは、それぞれ、ランダムに分布するパーカルオロメチレンオキシおよびパーカルオロエチレンオキシ主鎖繰り返しサブユニットの数を示し、かつ、m / nの比は0.2 / 1 ~ 5 / 1 であることができ、同一または異なるものであることができるEおよびE'はそれぞれ、1~10個の炭素原子の線状アルキル、1~10個の炭素原子の分岐アルキル、1~10個の炭素原子の線状炭化水素エーテル、および1~10個の炭素原子の分岐炭化水素エーテルからなる群から選択される延長セグメントであり、および、同一または異なるものであることができるRおよびR'は、アクリレート、メタクリレート、アリル、およびビニルエーテルからなる群から選択される光反応性セグメントである)

20

で表されるパーカルオロポリエーテル化合物である

ことを特徴とする印刷フォーム前駆体からのスタンプの製造方法。

【請求項3】

請求項2に記載の方法に従って製造されることを特徴とする印刷スタンプ。

【請求項4】

(A) 請求項2に従ってスタンプを製造する工程であって、スタンプのレリーフ面が隆起部と陥凹部とを含む工程と、

(B) インクを前記スタンプのレリーフ面上に提供する工程と、

(C) 前記インクを前記レリーフ面の隆起部から基材へ転写する工程と
を含むことを特徴とする基材のパターン化方法。

30

【請求項5】

(A) 請求項2に従ってスタンプを製造する工程であって、スタンプのレリーフ面が隆起部と陥凹部とを含む工程と、

(B) 化学線への露光によって硬化できる電子材料の層を基材上に提供する工程と、

(C) 前記スタンプを前記電子材料の層上へプレスする工程と、

(D) 前記電子材料を化学線に露光させて前記電子材料を硬化させる工程と、

(E) 前記スタンプを前記基材上の前記硬化した電子材料から分離する工程と
を含むことを特徴とする基材のパターン化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、印刷フォーム前駆体と、この印刷フォーム前駆体からのレリーフ構造を有するスタンプの形成方法と、特に、電子部品およびデバイスを微細加工するのに用いるためのレリーフ面を有するスタンプを形成するための印刷フォーム前駆体とに関する。

【背景技術】

【0002】

ソフトリソグラフィーは、微細パターンおよび微細構造を作り出すためのスタンプ、金型、またはマスクとしてパターン化エラストマープロックを使用する共通機能を共有する。ソフトリソグラフィーは、マイクロコンタクト印刷(μCP)、レプリカ成形(REM)、エンボス化、マイクロトランスファー成形(μTM)、キャピラリーでのマイクロ成

50

形（MIMIC）、溶剤アシストマイクロ成形（SAMIM）、および位相シフトフォトリソグラフィーをはじめとする、微細パターンおよび構造を作り出すためにパターン化レリーフ構造のエラストマーブロックを使用する幾つかの技法を包含する。

【0003】

ソフトリソグラフィーに利用されるスタンプは、通常ポリジメチルシリコサン（PDMS）からなるエラストマー材料で形成されることが多い。PDMSは、フィラーおよび重合触媒だけでなく反応性モノマー、反応性オリゴマーまたはそれらの混合物を意味する。高精度ソフトリソグラフィーに使用されるスタンプの現行製造方法では、液体PDMSは、ネガ・レリーフマイクロ回路パターンが表現されている金型中へ導入される。ポリマーはその後直ぐに硬化して固化スタンプを生み出し、スタンプは金型から取り出される。固化スタンプはポジ・レリーフに表現されたマイクロ回路パターンを有する。ソフトリソグラフィー印刷方法における後続工程で基材に転写されるのはこのパターンである。10

【0004】

ポリジメチルシリコサン（PDMS）ベースの網状構造は、ソフトリソグラフィー技法に幾つかの利点を与える。例えば、PDMSは紫外線を高度に通し、かつ、非常に低いヤング（Young）率を有し、そのことは、亀裂の可能性なしに、表面の凹凸にさえコンフォーマルコンタクトに必要な可撓性をそれに与える。さらに、スタンプの可撓性は、マスターからのスタンプの容易な剥離を促進し、脆い特徴を損傷することなくスタンプが多数の印刷工程に耐えることを可能にする。しかしながら、PDMSに固有の幾つかの特性はその可能性を厳しく制限する。第1に、PDMSベースのエラストマーは、ほとんどの有機可溶性化合物に曝されたときに膨潤する。スタンプの耐膨潤性は、スタンプ上の特徴の忠実度が保持される必要があるので、大半のソフトリソグラフィー技法において重要である。さらに、酸性または塩基性水溶液はPDMSと反応し、それはポリマー鎖の分解を引き起こし得る。第2に、PDMSの表面エネルギーは容易に制御することができず、高い忠実度を必要とする印刷手順で問題を引き起こし得る。この理由のために、PDMSベースの金型のパターン化表面は、プラズマ処理、引き続くフルオロアルキルトリクロロシランの蒸着を用いてフッ素化されてもよい。しかしながら、これらのフッ素処理シリコーンは、有機溶剤に曝されたときに依然として膨潤する。第3に、PDMS金型に用いられる材料の最も普通に用いられる商業的に入手可能な形態、ダウ・ケミカルズ（Dow Chemicals）製のシルガード（SYLGARD）シリコーンエラストマーベースは、多くの用途にとって低すぎる弾性率を有する。これらの普通に使用されるPDMS材料の低い弾性率は、特徴のたるみおよび曲げをもたらし、従って、正確なパターン配置および整列を必要とする方法に好適ではない。20

【0005】

石英ガラスおよびシリコンなどの、剛性材料もまた、インプリントリソグラフィーに使用してきた。これらの材料は、弾性率および耐膨潤性の点でPDMSより優れているが、可撓性に欠ける。可撓性のかかる欠如は、基材とのコンフォーマルコンタクトを妨げ、分離中に金型および／または複製物に欠陥をもたらす。場合により、基材への剛性金型の十分な接触を確実にするために真空を用いることが必要であるかもしれない。剛性材料の別の欠点は、従来のフォトリソグラフィーまたは電子ビーム（e-ビーム）リソグラフィーを用いることによって典型的に製造される、コストのかかるそして製作するのが困難な硬い金型を用いる必要があることである。40

【0006】

PCT公報（特許文献1）は、高忠実度特徴を作り出すための有機材料の接触成形などの高分解能ソフトまたはインプリントリソグラフィー用途での、フッ素化エラストマーベースの材料、具体的にはパーフルオロポリエーテル（PFPF）ベースの材料の使用を開示している。フッ素化エラストマー材料は、この材料が普通の炭化水素ベースの有機溶剤または酸性もしくは塩基性水溶液中で膨潤も溶解もしないので耐溶剤性である。PFPF材料は低い表面エネルギーを有し、非毒性であり、UVを通し、高度にガス透過性であり、そして硬化してマスター金型から容易に剥離するエラストマーになる。パターン化鋳型50

は、低粘度液体材料をマスター鋳型上へキャストし、次に液体材料を硬化させることによってエラストマー・ベースの材料から形成される。エラストマー・ベースの成形材料の特性は、この材料を製造するために使用される原料の組成を調整することによって調整することができる。弾性率は、低い（おおよそ1 MPa）から数GPaに調整することができる。これらのパターン化鋳型またはスタンプは自立性である、すなわち、エラストマー層単独でスタンプを形成する。

【0007】

P F P E でできた自立性スタンプは、寸法不安定性の問題を持ち得る、すなわち、エラストマー層は、成形中におよび使用中に変形しましたは反り得る。さらに、自立性スタンプは、スタンプが高分解能パターンの印刷に用いられるのを不可能にする表面粗さを有し得る。さらに、エラストマー材料の均一な厚さを有する比較的大きい寸法（約12×12インチ）の自立性スタンプを形成することは困難である。10

【0008】

米国特許公報（特許文献2）は、マイクロコンタクト印刷スタンプの製造方法を開示している。この方法では、エラストマー性マイクロコンタクト印刷スタンプは、エラストマー性モノマーまたはオリゴマーを、マイクロ回路パターンを画定するフォトレジストマスターを有する金型で硬化させることによって形成される。金型は、フォトレジストマスターの反対側に、可撓性バックプレーンと可撓性バックプレーンに積層された平らな剛性平面部材シートとからなる可撓性裏地アセンブリを含む。接着剤が可撓性バックプレーンと平面部材シートとの間に配置される。バックプレーンは可撓性金属である。エラストマー性モノマーまたはオリゴマーは熱硬化されて熱硬化エラストマースタンプを生み出す。硬化後に、平らな剛性平面部材は、紫外光またはレーザー光への露光によってスタンプの可撓性バックプレーンから離層される。可撓性バックプレーンは、マイクロコンタクトスタンプと共に残る。20

【0009】

米国特許公報（特許文献2）に関して、可撓性バックプレーンは単独ではむらの問題を防ぐのに十分ではないので、平らな剛性平面部材が熱硬化エラストマー層の収縮から生じる可撓性バックプレーンのむらを防ぐ。スタンプのこの製造方法は、それが、可撓性バックプレーンを剛性平面部材に積層し、そしてエラストマーを熱硬化させた後に、可撓性バックプレーンを剛性平面部材から剥離するという追加の工程を与えるので、むしろ面倒で、時間がかかる。30

【0010】

従って、寸法安定性があり、そして高分解能パターン、特に約10ミクロン以下の特徴を有するパターンを必要とする様々なソフトリソグラフィー技法に使用することができる印刷フォーム前駆体が当該技術分野で必要とされている。印刷フォーム前駆体は、マイクロ電子デバイスおよび部品に用いるのに好適なファインピッチ電子パターンを生み出すことができるレリーフ構造を形成できるべきである。さらに、この印刷フォーム前駆体からスタンプを形成する簡単な方法も必要とされている。

【0011】

【特許文献1】国際公開第2005/101466 A2号パンフレット40

【特許文献2】米国特許第6,656,308 B2号明細書

【特許文献3】米国特許第3,810,874号明細書

【特許文献4】米国特許第3,849,504号明細書

【特許文献5】米国特許第5,391,587号明細書

【特許文献6】米国再発行特許第RE35,060号明細書

【特許文献7】米国特許第2,760,863号明細書

【特許文献8】米国特許第3,036,913号明細書

【非特許文献1】I.スカイスト（I. Skeist）編、「接着剤ハンドブック（Handbook of Adhesives）」、第3版、ニューヨーク、Van Nostrand Reinhold Company、1990年、特に第38章

50

50

【発明の開示】**【課題を解決するための手段】****【0012】**

本発明に従って、レリーフ構造を形成するための印刷フォーム前駆体が提供される。印刷フォーム前駆体は、化学線への露光によって重合できるフッ素化化合物を含む組成物の層と、この層に隣接し、化学線に対して透明な可撓性フィルムの支持体とを含む。

【0013】

本発明の別の態様に従って、印刷フォーム前駆体からのスタンプの製造方法が提供される。本方法は、(a)印刷フォーム前駆体を、レリーフパターンを有するマスター上へ提供する工程であって、組成物層がこのレリーフパターンに接触する工程と、(b)この層を、支持体を通して化学線に露光させて層を重合させる工程と、(c)重合した層をマスターから分離してマスターのレリーフパターンに対応するレリーフ面を有するスタンプを形成する工程とを含む。10

【発明を実施するための最良の形態】**【0014】**

以下の詳細な説明の全体にわたって、類似の参照文字は、図面の全ての図で類似の要素を意味する。

【0015】

本発明は、印刷フォーム前駆体と印刷フォーム前駆体からのスタンプの製造方法とを記載する。スタンプは、マイクロコンタクト印刷、インプリンティング（エンボス化）、レプリカ成形、マイクロトランスファー成形、およびマイクロ成形を含むが、それらに限定されない、ソフトリソグラフィー技法に用いるのに好適である。スタンプは、特に電子部品およびデバイスの製作における電子パターンの印刷に、より具体的には微小型回路の印刷に好適であるレリーフ構造を含む。印刷フォーム前駆体は、化学線に反応するフッ素化化合物を含有する組成物の層と化学線に対して透明な、感光性層に隣接する可撓性フィルムの支持体とを含む。フッ素化化合物を含有する組成物はまた、感光性組成物と呼ばれてもよい。フッ素化化合物は、エラストマー性であってもよいし、または化学線に対する露光の際にエラストマー性になってもよい。支持体は、エラストマー層が製造中に曲がりも反りもしないように寸法安定性をスタンプに与える。支持体はまた、ソフトリソグラフィー最終使用プロセスの全体にわたってスタンプのレリーフ構造の完全性を維持するのに役立つ。特に、支持体を有するスタンプは、エラストマー・レリーフ構造がミクロンスケール、すなわち、1～10ミクロン以下でパターンを印刷することができるよう寸法安定性がある。本発明の印刷フォーム前駆体から製造されたスタンプはまた、印刷されているミクロンスケールの電子パターンの高分解能を確実にするのに十分に滑らかである印刷レリーフ面を有する。スタンプにおける支持体の存在はまた、ソフトリソグラフィー操作中のスタンプの取り扱いにも役立つ。加えて、スタンプにおける支持体の存在は、印刷中のスタンプの寿命を延ばすことができる。スタンプはまた、本明細書では鋳型、またはプレート、または印刷プレート、または印刷フォームとも呼ばれる。20

【0016】

特に明記しない限り、以下の用語は本明細書で用いるところでは以下に定義されるような意味を有する。40

【0017】

「化学線」は、感光性組成物の物理的または化学的特性を変えるための反応を開始できる放射線を意味する。

【0018】

「可視放射線または可視光」は、約390～770nmの波長の放射線を意味する。

【0019】

「紫外線または紫外光」は、約10～約390nmの波長の放射線を意味する。

【0020】

可視および紫外について与えられた範囲の波長は一般的な目安であること、そして紫外50

線および可視線と一般に考えられるものの間に放射線波長の幾らかの重複があつてもよいことに留意されたい。

【0021】

印刷フォーム前駆体は、化学線に感応性の組成物の層を含む、すなわち、組成物は感光性である。用語「感光性」は、感光性組成物が、化学線に応答すると、反応、特に光化学反応を開始できるいかなる系も包含する。化学線に対する露光の際に、モノマーおよび／またはオリゴマーの鎖生長重合が、縮合メカニズムによってまたはフリーラジカル付加重合によって誘発される。全ての光重合可能メカニズムが考えられるが、本発明の組成物または方法は、1つまたは複数の末端エチレン性不飽和基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーのフリーラジカル開始付加重合との関連で説明されるであろう。これに関連して、光開始剤系は、化学線に露光されるときモノマーおよび／またはオリゴマーの重合を開始させるために必要とされるフリーラジカルの源としての機能を果たすことができる。10

【0022】

本組成物は、組成物が光開始付加重合によってポリマーを形成できる少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するフッ素化化合物を含有するので感光性である。本感光性組成物はまた、光重合を誘発するために化学線によって活性化される開始系を含有してもよい。フッ素化化合物は非末端エチレン性不飽和基を有してもよいし、および／または組成物は、架橋を促進するモノマーなどの、1つまたは複数の他の成分を含有してもよい。従って、用語「光重合性」は、光重合性である、光架橋性である、または両方である系を包含することを意図される。本明細書で用いるところでは、光重合はまた硬化と呼ばれてもよい。20

【0023】

感光性組成物は、化学線に対する露光の際に重合するフッ素化化合物を含む。フッ素化化合物はエラストマー性であつてもよいし、または化学線に対する露光の際にエラストマー性になってもよく、こうしてフッ素化エラストマーベースの材料を形成する。本スタンプのフッ素化エラストマーベースの材料の層はまた、フッ素化エラストマー層、硬化した層、または硬化したエラストマー層、またはエラストマー層と呼ばれてもよい。好適なエラストマーベースのフッ素化化合物には、パーフルオロポリエーテル、フルオロオレフィン、フッ素化熱可塑性エラストマー、フッ素化工ポキシ樹脂、重合反応によって重合するまたは架橋ができるフッ素化モノマーおよびフッ素化オリゴマーが含まれるが、それらに限定されない。一実施形態では、フッ素化化合物は、反応して重合しそしてフッ素化エラストマー材料を形成する1つまたは複数の末端エチレン性不飽和基を有する。エラストマーベースのフッ素化化合物は、印刷フォーム前駆体および／またはその使用に好適なスタンプの所望の特性を達成するために、ホモ重合させるかまたはポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、および他のものなどのポリマーと共に重合させることができる。化学線への露光は、フッ素化化合物を重合させ、そして印刷スタンプとしてのその使用を、高圧および／または室温より上の高温の適用を不要にするのに十分である。化学線への露光によって硬化するフッ素化化合物を含有する組成物の利点は、組成物が比較的速く（例えば、分単位以下で）硬化し、そしてP D M Sベースの系などの熱硬化する組成物と比較されるときに特に、プロセス開発が簡単であることである。エラストマーベースのフッ素化化合物を含有する組成物の別の利点は、組成物が溶剤を含まず、従ってその使用でV O C（揮発性有機化合物）懸念が全くないことである。30

【0024】

一実施形態では、本印刷フォーム前駆体は、フッ素化化合物がパーフルオロポリエーテル（P F P E）化合物である感光性組成物の層を含む。パーフルオロポリエーテル化合物は、少なくとも主要な割合のパーフルオロエーテルセグメントを含む化合物、すなわち、パーフルオロポリエーテルである。P F P E化合物中に存在するパーフルオロエーテルの主要な割合は、P F P E化合物の総重量を基準として、80重量パーセント以上である。パーフルオロポリエーテル化合物はまた、フッ素化されていない炭化水素または炭化水素40

エーテル、および／またはフッ素化されていてもよいが過フッ素化されていない炭化水素または炭化水素エーテルである1つまたは複数の延長セグメントを含んでもよい。一実施形態では、パーフルオロポリエーテル化合物は、少なくとも主要な割合のパーフルオロポリエーテルセグメントおよび末端光反応性セグメントと、場合により、フッ素化されていない炭化水素の延長セグメントとを含む。パーフルオロポリエーテル化合物は、この化合物を化学線に反応性にする1つまたは複数の末端エチレン性不飽和基（すなわち、光反応性セグメント）で官能化される。光反応性セグメントはまた、光重合性セグメントと呼ばれてもよい。

【0025】

パーフルオロポリエーテル化合物は限定されず、線状および分岐構造体を含み、線状主鎖構造のパーフルオロポリエーテル化合物が好ましい。P F P E 化合物はモノマーであってもよいが、典型的にはオリゴマーで、室温で液体である。パーフルオロポリエーテル化合物は、オリゴマーパーフルオロエーテルセグメントを有するオリゴマニ官能性モノマーと考えられてもよい。パーフルオロポリエーテル化合物は光化学的に重合してスタンプのエラストマー層をもたらす。P F P E ベースの材料の利点は、P F P E が高度にフッ素化されており、とりわけ、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、およびアセトニトリルなどの有機溶剤による膨潤に耐性があることであり、そのことはソフトリソグラフィー技法での使用に望ましい。P F P E ベースの材料はまた疎水性であり、典型的には90度より大きい水接触角を示す。

【0026】

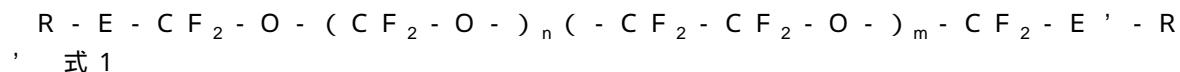
この実施形態では、P F P E 化合物の分子量は特に制限されない。しかしながら、約4000未満の分子量を有するP F P E 化合物が、より効果的におよび完全に硬化することができる、低いヘーズを有する組成物を形成する。一実施形態では、組成物は、数平均分子量が約250～約4000である分子量の範囲を有するP F P E 化合物の混合物を含有する。特に明記しない限り、フッ素化化合物、すなわち、P F P E 化合物の分子量は、約1000未満の分子量についてはG C - M S および約1000より大きい分子量についてはゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)によって測定されるような数平均分子量である。

【0027】

重合のための光反応性基で官能化されたパーフルオロポリエーテル化合物の製造は、当該技術分野で周知である。光反応性基を有するパーフルオロポリエーテル化合物の好適な製造方法は、例えば米国特許公報(特許文献3)および米国特許公報(特許文献4)に記載されている。

【0028】

一実施形態では、感光性組成物は、フッ素化化合物として、式1：



(式中、nおよびmは、それぞれ、ランダムに分布するパーフルオロメチレンオキシ(CF₂O)およびパーフルオロエチレンオキシ(CF₂CF₂O)主鎖繰り返しサブユニットの数を示し、かつm/nの比は0.2/1～5/1であることができ、同一または異なるものであることができるEおよびE'はそれぞれ、1～10個の炭素原子の線状アルキル、1～10個の炭素原子の分岐アルキル、1～10個の炭素原子の線状炭化水素エーテル、および1～10個の炭素原子の分岐炭化水素エーテルからなる群から選択される延長セグメントであり、および、同一または異なるものであることができるRおよびR'は、アクリレート、メタクリレート、アリル、およびビニルエーテルからなる群から選択される光反応性セグメントである)

のパーフルオロポリエーテル化合物を含む。アクリレートおよびメタクリレートが光反応性セグメント、RおよびR'に好ましい。光反応性セグメントは、化学線に対する露光の際にフリーラジカル反応を受けて重合したエラストマー性生成物を形成するであろう光重合性セグメントである。炭化水素エーテルの延長セグメントは、セグメントの内部および

10

20

30

40

50

/または末端であることができる1つまたは複数のエーテル酸素原子を有することができる。アルキルおよび炭化水素エーテルの延長セグメント、EおよびE'のそれぞれは、非フッ素化であることができるか、またはフッ素化されていることができるが、過フッ素化されていない。一実施形態では、延長セグメント、EおよびE'は、1~10個の炭素原子の非フッ素化炭化水素エーテルである。

【0029】

式1のPFPPE化合物の一実施形態では、nおよびmは、約250~約4000の分子量の式1の化合物を与える、ランダムに分布するパーカルオロメチレンオキシおよびパーカルオロエチレンオキシ主鎖繰り返しサブユニットの数を示す。別の実施形態では、式1のPFPPE化合物は約250~約4000の平均分子量を有する。式1のPFPPE化合物の一実施形態では、同一または異なるものであることができる延長セグメントEおよびE'は、1~4個の炭素原子を有する線状アルキル、および1~4個の炭素原子を有する分岐アルキルからなる群から選択される。式1のPFPPE化合物の別の実施形態では、同一または異なるものであることができる延長セグメントEおよびE'は、1~4個の炭素原子を有する線状炭化水素エーテル、および1~4個の炭素原子を有する分岐炭化水素エーテルからなる群から選択される。

【0030】

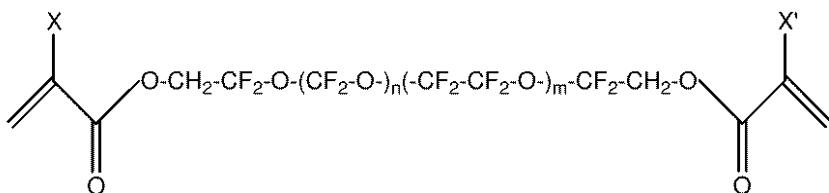
好みの一実施形態では、感光性組成物は、フッ素化化合物として、式1A

【0031】

【化1】

10

20



式1A

【0032】

30

(式中、nおよびmは、それぞれ、ランダムに分布するパーカルオロメチレンオキシ(CF₂O)およびパーカルオロエチレンオキシ(CF₂CF₂O)主鎖繰り返しサブユニットの数を示し、かつm/nの比は0.2/1~5/1であることができ、および、同一または異なるものであることができるXおよびX'は、水素およびメチルからなる群から選択される)

のパーカルオロポリエーテル化合物を含む。

【0033】

式1Aのパーカルオロポリエーテル化合物の好適な一製造方法は、過フッ素化ポリエーテルジオールを塩化アクリロイルと反応させることによる。

【0034】

40

式1AのPFPPE化合物の一実施形態では、nおよびmは、約250~約4000の分子量の式1Aの化合物を与える、ランダムに分布するパーカルオロメチレンオキシおよびパーカルオロエチレンオキシ主鎖繰り返しサブユニットの数を示す。別の実施形態では、式1AのPFPPE化合物は約250~約4000の平均分子量を有する。一実施形態では、式1AのPFPPE化合物の分子量は約250~約3800である。別の実施形態では、式1AのPFPPE化合物の分子量は約900~約3000である。別の実施形態では、式1AのPFPPE化合物の分子量は約900~約2100である。

【0035】

約4000未満、特に約2000未満の分子量を有するPFPPE化合物(式1および1AのPFPPE化合物をはじめとする)のエラストマー層を有するスタンプは、少なくとも

50

10メガパスカルの弾性率を有する。弾性率が10メガパスカルより上、好ましくは20メガパスカルより上、最も好ましくは35メガパスカルより上であるエラストマー層を有するスタンプは、電子デバイスおよび部品について特徴の高いアスペクト比（スタンプ上の特徴の幅を特徴の高さで割ることによって求められる）だけでなく、特徴対空間パターンの低い比（特徴の幅を特徴間の幅で割ることによって求められる）を印刷できる。

【0036】

10メガパスカルより大きい弾性率を有する、スタンプの硬化したエラストマー層は、印刷方法に役立つより少ないたるみを示す。スタンプのレリーフ面のたるみは、レリーフ面の陥凹部の最低面が、レリーフ面の隆起部の最高面の方へしほんでいるかまたはたるんでいる現象である。たるみはまたスタンプの屋根崩壊と呼ばれてもよい。レリーフ面のたるみは陥凹部に、画像が全くあるべきではない所を印刷させる。

10

【0037】

一実施形態では、本感光性組成物は、フリーラジカル反応を受けて高分子エラストマー性生成物を形成する1つまたは複数の重合官能基を有するフッ素化エラストマーベースの化合物の1つまたは混合物からなってもよい。別の実施形態では、感光性組成物は、フリーラジカル反応を受けて高分子エラストマー性生成物を形成する1つまたは複数の重合官能基を有するPFPF_nE化合物の1つまたは混合物からなってもよい。別の実施形態では、感光性組成物は、高分子エラストマー性生成物を形成するための式1で表されるPFPF_nE化合物の1つまたは混合物からなってもよい。別の実施形態では、感光性組成物は、高分子エラストマー性生成物を形成するための式1Aで表されるPFPF_nE化合物の1つまたは混合物からなってもよい。

20

【0038】

別の実施形態では、本感光性組成物は、フッ素化エラストマーベースの化合物と共に1つまたは複数の成分および/または添加剤を含んでもよい。この1つまたは複数の成分は、それらが感光性組成物の無色透明のまたは実質的に無色透明の（曇っていないかまたは霞んでいない）層が生み出される程度にフッ素化エラストマーベースの化合物と相溶性であるという条件で感光性組成物中に存在してもよい。相溶性とは、2つ以上の成分が化学線の感知できる散乱を引き起こすことなく分散されているかまたは互いに混和性である状態を保つ能力を意味する。典型的にはこれは、成分がフッ素化化合物に可溶であるときに実現される。相溶性はしばしば、成分の相対的な割合によって制限され、非相溶性は感光性組成物中のヘーズの形成によって証明される。露光前または露光中にかかる組成物から形成された層の幾らかの淡いヘーズは、印刷フォームの製造で許容することができるが、ヘーズは回避されるのが好ましい。低いヘーズを有するかまたはヘーズを全く有さない感光性組成物は、より効果的におよび完全に硬化する、すなわち光重合する。使用される成分の量はそれ故、望ましくない光散乱またはヘーズを生み出す濃度より低い相溶性濃度に制限される。

30

【0039】

一実施形態では、本感光性組成物は、フッ素化エラストマーベースの化合物と共に光開始剤を含む。別の実施形態では、感光性組成物は、光開始剤とフッ素化エラストマーベースの化合物と共に1つまたは複数のエチレン性不飽和化合物とを含む。

40

【0040】

光開始剤は、化学線に感応性であり、過度の停止なしに重合を開始させるフリーラジカルを発生させる任意の単一化合物か化合物の組み合わせであることができる。公知のクラスの光開始剤のいずれか、特に、芳香族ケトン、キノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、アリールケトン、ペルオキシド、ビイミダゾール、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシリアルキルフェニルアセトホン(acetophone)、ジアルコキシアセトフェノン、トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド誘導体、アミノケトン、ベンゾイルシクロヘキサノール、メチルチオフェニルモルホリノケトン、モルホリノフェニルアミノケトン、アルファ-ハロゲノアセトフェノン、オキシスルホニルケトン、スルホニルケトン、ベンゾイルオキシムエステル、チオキサントロン、カンファーキノン、ケトクマリ

50

ン、ミヒラー (M i c h l e r ' s) ケトンなどの、フリーラジカル光開始剤が使用されてもよい。あるいはまた、光開始剤は、それらの 1 つが放射線により活性化された増感剤によってそうするようにされたときにフリーラジカルを提供する、化合物の混合物であってもよい。液体光開始剤は、それらが組成物中によく分散するので特に好適である。好ましくは、開始剤は紫外線に感応性である。光開始剤は一般に、感光性組成物の重量を基準として 0 . 0 0 1 % ~ 1 0 . 0 % の量で存在する。一実施形態では、光開始剤は、感光性組成物の重量を基準として 0 . 5 ~ 5 重量 % の量で存在する。

【 0 0 4 1 】

光開始剤は、芳香族ケトン型の公知のフッ素を含まない光開始剤をベースとするフッ素化光開始剤を含むことができる。本フッ素化光開始剤は、その連結が光子吸収およびラジカル形成特性を有意に低下させないように、フッ素化分子中の官能基を光開始剤またはその前駆体の官能基と反応させることによって末端フルオロアルキル基を有するフッ素含有部分が光開始剤に結合しているものである。好適なフッ素化光開始剤の例は、ウー (W u) によって米国特許公報 (特許文献 5) および米国特許公報 (特許文献 6) に開示されている。一実施形態では、フッ素化光開始剤はフッ素化芳香族ケトンである。フッ素化光開始剤を使用することの利点は、フッ素化光開始剤が典型的にはフッ素化エラストマーベースの化合物と高度に相溶性であり、そして典型的には感光性組成物の無色透明の、曇っていない層を生み出すことである。

【 0 0 4 2 】

本組成物は、モノマーと呼ばれてもよい、光開始付加重合できる 1 つまたは複数のエチレン性不飽和化合物を含んでもよい。典型的には少なくとも 1 つのエチレン性不飽和化合物はガス状ではなく、標準大気圧で 1 0 0 以上上の沸点を有する。エチレン性不飽和化合物はフッ素化されていない。本組成物は、一官能性または多官能性アクリレートおよび / または一官能性または多官能性メタクリレートを含有してもよい。一実施形態では、組成物は、光重合プロセス中に同時に起こる架橋を可能にするために 2 つ、 3 つまたはそれ以上のアクリレートまたはメタクリレート基を持ったモノマーを含有する。

【 0 0 4 3 】

化学線によって活性化される組成物に使用することができるモノマーは、当該技術分野で周知であり、付加重合エチレン性不飽和化合物を含むが、それらに限定されない。付加重合化合物はまた、オリゴマーであってもよく、単独またはオリゴマーの混合物であることができる。本組成物は、单一モノマーまたはモノマーの組み合わせを含有することができる。付加重合できるモノマー化合物は、組成物の 5 % 未満、好ましくは 3 重量 % 未満の量で存在することができる。

【 0 0 4 4 】

好適なモノマーには、限定されないが、アルコールおよびポリオールのアクリレートモノエステル、アルコールおよびポリオールのアクリレートポリエステル、アルコールおよびポリオールのメタクリレートモノエステル、ならびにアルコールおよびポリオールのメタクリレートポリエステルが含まれ、ここで好適なアルコールおよびポリオールには、アルカノール、アルキレングリコール、トリメチロールプロパン、エトキシル化トリメチロールプロパン、ペニタエリスリトール、およびポリアクリロールオリゴマーが含まれる。他の好適なモノマーには、イソシアネート、エステル、エポキシドなどのアクリレート誘導体およびメタクリレート誘導体が含まれる。一官能性および多官能性アクリレートまたはメタクリレートの組み合わせが使用されてもよい。

【 0 0 4 5 】

本組成物は場合により、ヘーズのない分散系を形成するためにフッ素化エラストマーベースの化合物で光開始剤の分散性を向上させるための少なくとも 1 つの界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤はまた、印刷フォーム前駆体の層を形成するためのマスター上への光開始剤組成物の塗布またはコーティングに役立つかもしれない。界面活性剤は、界面活性剤が感光性組成物中で混和性であるという条件で特に制限されない。一般に、界面活性剤は制限されず、非イオン性およびイオン性 (陰イオン性、陽イオン性、および両性)

10

20

30

40

50

界面活性剤を含むことができる。一実施形態では、界面活性剤は1つまたは複数のフッ素化部分を含む。ゾニール（Zonyl）（登録商標）製品タイプPM4700およびFC3573（本願特許出願人製）は、界面活性剤をまた含有するモノマーとして本感光性組成物で用いるのに好適なフッ素化材料の例である。界面活性剤は、組成物の約0.001～1重量%の量で存在することができる。

【0046】

本感光性組成物は、組成物を安定化させるかあるいは強化するために熱重合防止剤、加工助剤、酸化防止剤、増感剤などのような他の成分を含有してもよい。

【0047】

支持体は可撓性フィルム、好ましくは可撓性ポリマーフィルムである。可撓性支持体は、反りもひずみもなしに、スタンプのエラストマー性レリーフ面を印刷可能な電子基材に合わせるかまたは実質的に合わせることができる。支持体はまた、スタンプをマスターから剥離しながら、スタンプのエラストマー層と共に曲げができるほど十分に可撓性である。支持体は、スタンプを製造するおよび使用するための条件の全体にわたって反応性ではなく、安定なままであるフィルムを形成するほとんど任意のポリマー材料であることができる。好適なフィルム支持体の例には、トリアセチルセルロースなどのセルロースフィルムならびにポリオレфин、ポリカーボネート、ポリイミド、およびポリエスチルなどの熱可塑性材料が挙げられる。ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートなどの、ポリエチレンのフィルムが好ましい。フレキシブルガラスもまた支持体内に包含される。典型的には支持体は2～50ミル（0.0051～0.13cm）の厚さを有する。一実施形態では、可撓性フィルムは4～15ミル（0.010～0.038cm）である。典型的には支持体はシート形態にあるが、この形態に限定されない。支持体は、感光性組成物を重合させる化学線に対して透明かまたは実質的に透明である。支持体は、印刷フォーム前駆体からスタンプを形成するためのプロセスの間、および印刷のプロセスの間フッ素化エラストマーベースの組成物の硬化した層のひずみを安定化させ、最小限にする。支持体の安定化効果は、フッ素化化合物の分子量が約4000未満であるときに、そして特に約2000未満の分子量で明らかになる。印刷スタンプ中の支持体の存在はまた、スタンプの寿命を延長することができ、スタンプ刻印の数の増加を可能にする。さらに、幾つかの最終使用用途では、スタンプによって印刷中の材料を硬化させることができるようにスタンプ用の支持体の透明性が必要である。例えば、スタンプは、スタンプによって印刷中の電子インクを硬化するために透明な支持体を通して露光されてもよい。これに関連して電子インクについての電子という用語は限定されないが、例えば、導電体、半導体、誘電体などを含むことができる。

【0048】

支持体の表面は、プライマー層などの、接着促進面を含むことができるか、または支持体への接着層の接着を促進するために処理することができる。支持体付近の表面は、支持体と接着層とのまたは支持体と感光性組成物との強い接着性を与えるための接着材料もしくはプライマーの下塗層または固着層を含むことができる。米国特許公報（特許文献7）および米国特許公報（特許文献8）に開示されている下塗組成物が好適である。支持体の表面は、支持体と接着層（または感光性組成物）との接着を促進するために火炎処理、弱酸、または電子処理で処理する、例えばコロナ処理することができる。

【0049】

支持体がその透明性および可撓性を保持するという条件で、支持体の一面はまた、金属の薄層を含んでもよい。好ましくは金属の薄層は、フッ素化エラストマーベースの組成物の層に隣接し、それと接触している。金属の薄層は、レリーフ面の陥凹部とレリーフ面の隆起部との間の異なる表面エネルギーをスタンプに提供し、それによってスタンプの印刷能力を向上させるかもしれない。これは具体的には、陥凹部でのエラストマー材料の残りの層（すなわち、フロア）をプラズマ処理によって除去することができる場合である。支持体上の任意の金属層としての使用に好適な金属および金属層の提案される厚さの例は、次の通りである。

10

20

30

40

50

【0050】

【表1】

| 金属 | 厚さの範囲 |
|--------------------------|---------------------------|
| ITO(酸化インジウムスズ) | 10~2000 オングストローム(1~200nm) |
| SiO _x (酸化ケイ素) | 10~2000 オングストローム(1~200nm) |
| Al(アルミニウム) | 10~200 オングストローム(1~20nm) |
| Cr(クロム) | 10~200 オングストローム(1~20nm) |
| Ti(チタン) | 10~200 オングストローム(1~20nm) |
| Cu(銅) | 10~200 オングストローム(1~20nm) |

【0051】

支持体の一面はまた、接着剤の層を含んでもよい。接着層は、接着促進面上に、または支持体のプライマー層上に、または支持体の表面上に直接存在することができる。接着層は、支持体の表面を全てまたは実質的に全て覆う。接着剤は、接着剤がフッ素化エラストマー・ベースの組成物を重合させる化学線を光学的に通すという条件で限定されない。使用に好適な接着剤は、（非特許文献1）に見いだすことができる。好適な接着剤の例には、天然ゴム；ブチルゴム；ステレン-イソブレン-ステレンブロックコポリマーおよびステレン-ブタジエンブロックコポリマーなどの、ステレン系ブロックコポリマー；ステレン-ブタジエンゴム；イソブチレンのホモポリマー；エチレン-酢酸ビニルコポリマー；ポリ(アクリレートエステル)、およびアクリルラテックスなどの、アクリル；シリコーン；ポリウレタン；ならびにそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。一実施形態では、接着剤は、紫外線への露光によって、活性化される、すなわち結合するおよび硬化する接着剤である。一実施形態では、接着剤はポリウレタンアクリレートである。別の実施形態では、接着剤は、約240~600の分子量を有する、式1および1Aで表されるPFPPE化合物などの、ポリフルオロポリエーテル化合物ができる。この場合には、印刷フォーム前駆体から形成されたスタンプは多層であろう、すなわちフッ素化エラストマー・ベースの材料の2層を有する。接着剤はまた、層の接着性または他の特性を調整するために、または支持体上に層を形成するための接着剤の塗布に役立つために添加剤を含んでもよい。接着層の厚さは限定されない。一実施形態では、接着層の厚さは1~5マイクロメートル(ミクロン)であることができる。別の実施形態では、接着層の厚さは1ミクロン未満であることができる。

【0052】

(スタンプの製造方法)

図1~5について参照すると、印刷フォーム前駆体10からのスタンプ5の製造方法は成形操作で行われる。図1は、マイクロ電子特徴のネガ・レリーフのパターン13が(マスター)基材15の表面14上に形成されたマスター12を示す。基材15は、任意の滑らかなまたは実質的に滑らかな金属、プラスチック、セラミックまたはガラスであることができる。一実施形態では、マスター基材はガラスまたはシリコン平面である。典型的には、基材15上のレリーフパターン13は、十分に当該技術分野の技能内である従来法によって、フォトレジスト材料で形成される。プラスチック格子フィルムおよび石英格子フィルムもまたマスターとして使用することができる。ナノメートルのオーダーの非常に微細な特徴が望まれる場合、マスターはe-ビーム線でシリコンウェーハ上に形成することができる。

【0053】

マスター12は、感光性組成物の均一な層の形成を助けるためにその外周に沿って金型ハウジング中におよび/またはスペーサー付きで(図示せず)置かれててもよい。本発明の

10

20

30

40

50

方法は、金型ハウジングまたはスペーサーの不存在下にスタンプを形成することによって簡略化することができる。

【0054】

図2に示されるような一実施形態では、印刷フォーム前駆体10用の支持体16は、支持体16に接着剤の層18を塗布し、そして化学線、例えば、紫外線への露光により接着剤を硬化させることによって製造される。接着層18の塗布は、所望の厚さおよび均一性を提供するのに好適な任意の方法によって行うことができる。別の実施形態(図示せず)では、支持体はプライマー層を含むか、または支持体への感光性組成物の接着を促進するために処理される。

【0055】

図3に示されるように、感光性組成物20が導入されてレリーフパターン13を有するマスター12の表面上へ層を形成する。感光性組成物は、注入、流し込み、液体キャスティングおよびコーティングを含むがそれらに限定されない、任意の好適な方法によってマスター12上へ導入することができる。コーティングの好適な方法の例には、スピンドルコーティング、浸漬コーティング、スロットコーティング、ローラーコーティング、ドクターブレーディングが挙げられる。一実施形態では、感光性組成物は、液体をマスター上へ流し込むことによって層20を形成する。感光性組成物の層20は、化学線への露光後に、硬化した組成物が約5～50ミクロンの厚さを有する固体エラストマー層を形成するようにマスター上に形成される。一実施形態では、フッ素化組成物の硬化したエラストマー層は、約10～30ミクロンの厚さを有する。

10

【0056】

支持体16は、存在する場合接着層18が感光性組成物の層に隣接し、そして好ましくは接触して印刷フォーム前駆体10を形成するようにマスター12の反対側の感光性組成物層20上に配置される。一実施形態では、支持体16は、層への支持体の十分な接触を確実にするためにわずかな圧力をかけて手動で組成物層20上に置くことができる。支持体16は、印刷フォーム前駆体10を達成するのに好適な任意の方法で組成物層に付けることができる。一実施形態では、平らなガラス板を支持体16の上部に配置して均一な厚さの感光性組成物層20を形成することができる。場合により、ガラス板は層20を硬化させるための露光の間存在してもよいし、その場合、前駆体はガラス板を通して露光されるであろう。組成物が4000未満の分子量を有するPFPF化合物からなる実施形態では、組成物は典型的には、支持体16と組成物層20との間の空気の閉じ込めを最小限にすることを助ける低い粘度を有するであろう。

20

【0057】

図4に示されるように、印刷フォーム前駆体10を透明な支持体16を通した化学線に対する露光の際に、感光性層20は重合し、スタンプ5用のフッ素化組成物のエラストマー層24を形成する。感光性組成物の層20は、化学線への露光によって硬化するかまたは重合する。典型的には追加の圧力は、組成物をそのエラストマー性状態へ重合させるために全く必要ではない。さらに、典型的には露光は、露光中の大気酸素の存在および酸素が重合反応に及ぼすかもしれない影響をなくすかまたは最小限にするために、窒素雰囲気中で行われる。

30

【0058】

印刷フォーム前駆体は、紫外(UV)または可視光などの、化学線に露光される。化学線は、透明な支持体を通って感光性材料に入る。露光した材料は重合しある／または架橋し、マスター上のレリーフパターンに対応するレリーフ面を有する固体エラストマー層を有するスタンプまたはプレートになる。一実施形態では、好適な露光エネルギーは、365nmのI-ライナー露光装置で約10～20ジュールである。

40

【0059】

化学線源は、紫外、可視、および赤外波長領域を包含する。ある特定の化学線源の適合性は、感光性組成物の感光性と、特にフッ素化エラストマー・ベースの化合物および任意の開始剤ある／または印刷フォーム前駆体を製造するのに使用された少なくとも1つのモ

50

ノマーとによって決定される。印刷フォーム前駆体の好ましい感光性は、より良好な室内灯安定性を与えることからスペクトルのUVおよび深可視領域に存在する。好適な可視およびUV源の例には、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、蛍光ランプ、電子閃光装置、電子ビーム装置、レーザー、および写真フラッドランプが挙げられる。最も好適なUV線源は、水銀蒸気ランプ、特に太陽灯である。これらの放射線源は一般に、310～400nmの長波UV線を発する。これらの特定のUV源に感応性の印刷フォーム前駆体は、310～400nmを吸収するフッ素化エラストマーベースの化合物（および開始剤）を使用する。

【0060】

図5に示されるように、支持体16を含むスタンプ5は、剥離によってマスター12から分離される。スタンプ5上の支持体16は、支持体およびスタンプがマスター12から分離するために必要な曲げに耐えることができるという点において十分に可撓性である。支持体16は、硬化したエラストマー層と共に残って、ソフトリソグラフィー印刷方法に関連した微細パターンおよび微細構造を再現するために必要な寸法安定性をスタンプ5に提供する。スタンプ5は、支持体16の反対側に、マスター12のレリーフパターン13のネガに対応する陥凹部28と隆起部30とを有するレリーフ面26を含む。一実施形態では、レリーフ面26は、約0.1～10ミクロンの、隆起部30と陥凹部28との間の高さの差、すなわちレリーフ深さを有する。別の実施形態では、レリーフ深さは0.3～5ミクロンである。スタンプのレリーフ面は、レリーフの陥凹部のフロア（最低面）として硬化したフッ素化エラストマー材料の層を含んでもよい。別の実施形態（図示せず）では、レリーフ面の陥凹部の最低面は支持体であってもよい。または、レリーフ面の陥凹部の最低面は、接着層かまたは薄い金属層であってもよい。幾つかの最終使用用途では、スタンプの隆起面は電子デバイスまたは部品用のパターンを提供する。

10

【0061】

そのエラストマー性パターン化レリーフ面を有するスタンプは、微細パターンおよび微細構造を作り出すためのソフトリソグラフィー法での使用に好適である。ソフトリソグラフィー法には、マイクロコンタクト印刷（μCP）、レプリカ成形（REM）、エンボス化、マイクロトランスファー成形（μTM）、キャピラリーでのマイクロ成形（MIMIC）、溶剤アシストマイクロ成形（SAMIM）、および位相シフトフォトリソグラフィーが含まれる。

20

【0062】

本印刷フォーム前駆体がマイクロレンズアレイ、導光路、光学スイッチ、フレネル帯ブレート、2進要素、光学素子、フィルター、ディスプレイ材料、記録媒体、マイクロリアクターチップ、および反射防止コーティング成分用などの他の用途に使用できることもまた考えられる。

【実施例】

【0063】

特に明記しない限り、全ての百分率は全体組成物の重量を基準にしている。

【0064】

（用語解説）

BHT：ブチル化ヒドロキシトルエン

30

PFPE：パーフルオロポリエーテル

FLK-D20ジオール：パーフルオロポリエーテルジオール（2000の分子量）

FLK-D40ジオール：パーフルオロポリエーテルジオール（4000の分子量）

E10-DA/CN4000：PFPEジアクリレート（1000の分子量）

PTFE：ポリテトラフルオロエチレン

THF：テトラヒドロフラン

UV：紫外線

【0065】

（実施例1）

40

50

次の実施例は、ポリフルオロポリエーテル(P F P E)とフッ素化光開始剤とを有する感光性組成物でできたスタンプの製造を実証する。

【 0 0 6 6 】

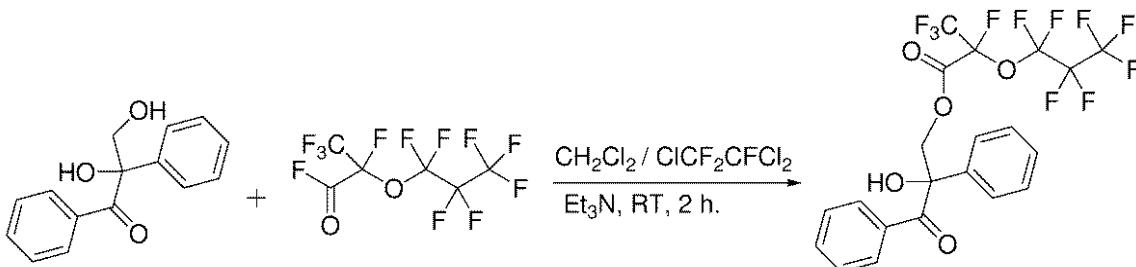
式 1 A で表されるポリフルオロポリエーテル化合物、D 2 0 - D A ジアクリレートを以下の手順によって製造した。無水 THF (1 0 0 mL) 中のソルベイ・ソレクシス(ニュージャージー州トロフェア) (Solvay Solexis (Thorofare , NJ)) から購入した F L K - D 2 0 ジオール (Diol) (1 0 g, 0 . 0 0 5 モル、1 当量) および B H T (1 重量 % F L K - D 2 0, 0 . 0 0 1 g) の溶液を、滴下漏斗、温度計、冷却器および N₂ パージアダプターを備えた 3 口丸底反応フラスコ (2 5 0 mL) 中で攪拌させた。反応フラスコを、氷水浴を用いて 0 に冷却した。トリエチルアミン (1 . 9 4 8 g, 0 . 0 1 9 3 モル、3 . 8 5 当量) を、THF 中の F L K - D 2 0 ジオールの溶液に 1 5 分間にわたって滴加した。反応物を 0 に維持した。塩化アクリロイル (1 . 5 8 5 g, 0 . 0 1 8 5 モル、3 . 5 当量) を装入した第 2 滴下漏斗を溶液に 6 0 分間にわたって滴加した。混合物の温度は 5 を超えさせなかった。塩化アクリロイルを添加すると濃い塩が沈澱した。混合物を 2 時間 1 0 ~ 1 5 に暖め、次に室温に達するようにし、ここで反応物を N₂ 霧囲気下に一晩攪拌した。反応混合物を 5 0 0 mL の蒸留水に注ぎ込み、2 時間攪拌した。D 2 0 - D A を酢酸エチルまたは塩化メチレンで水溶液から抽出して約 8 3 % 転化率を与えた。粗生成物を、溶液をアルミナカラムに通すことによって精製して透明の無色オイルをもたらした。製造されたパーフルオロポリエーテル(プレポリマー) 化合物の構造は式 1 A で表され、アクリレート末端基(ここで、X および X' は水素である) を有し、数平均基準で約 2 0 0 0 の分子量を有した。

【 0 0 6 7 】

フッ素化開始剤を、次の手順で次の反応に従って製造した。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 】



20

フッ素化開始剤

【 0 0 6 9 】

【表2】

| 化合物 | 構造 | モル 質量 (g) | 反応 質量 (g) | モル | 容量 (mL) | 当量 |
|--------------------|--|-----------------|-----------------|-------|------------|------|
| アルファ-ヒドロキシメチルベンゾイン | C ₁₅ H ₁₄ O ₃ | 242.27 | 20.00 | 0.083 | | 1.00 |
| HFPO-ダイマー酸フッ化物 | C ₆ F ₁₂ O ₂ | 332.044 | 32.89 | 0.099 | | 1.20 |
| 塩化メチレン | | | | | 100 | |
| フレオン(Freon)-113 | | | | | 60 | |
| トリエチルアミン | Et ₃ N | 101.19 | 8.35 | 0.083 | | 1.00 |
| 生成物 | C ₂₁ H ₁₃ F ₁₁ O ₅ | 554.307 | 45.76 | 0.083 | | |

【0070】

(フッ素化光開始剤の製造手順)

500 mL 丸底フラスコに - ヒドロキシメチルベンゾイン (20.14 g)、トリエチルアミン (フルカ (Fuka)、8.40 g) および塩化メチレン (100 mL) を加えた。混合物を室温で正の窒素圧下に磁気攪拌した。別のフラスコに HFPO ダイマー酸フッ化物 (32.98 g) およびフレオン-113 (CFC₁₂CF₂Cl、アルドリッヂ (Aldrich)、60 mL) を加えた。酸フッ化物溶液を、発熱反応を制御するために攪拌中の - ヒドロキシメチルベンゾイン溶液へ 4~5 で 30 分にわたって滴加した。反応ポットを、滴加が完了した後室温で 2.5 時間攪拌した。

【0071】

反応物を 4 × 500 mL 飽和 NaCl 溶液で洗浄した。有機層を MgSO₄ 上で乾燥させ、セライト / 塩化メチレンパッド上で濾過した。TLC 分析は、粗生成物中に残った少量の出発原料を示唆した。生成物を真空で濃縮し、次にヘキサン (100 mL) に溶解させた。この溶液をシリカゲル上へプレ吸収させ、90 : 10 ヘキサン : EtOAc 溶出液を使用してシリカカラムを通して洗浄した。所望の生成物を、ジアステレオマーの混合物である淡黄色オイルとして単離した (33 g、72 % 収率)。

【0072】

感光性組成物を、1重量% のカーボンベースのフッ素化開始剤を、予め製造したパーフルオロポリエーテル D20-D A ジアクリレートと混合することによって調製した。混合物を室温で 24 時間攪拌した。

【0073】

マスターとして使用される 4 インチのシリコンウェーハ上の現像されたフォトレジストパターン上へ液体 PFPFPE 感光性組成物を注ぎ、25マイクロメートル (ミクロン) の湿潤厚さを有する層を形成することによって印刷フォーム前駆体を製造した。

【0074】

3000 rpm でのスピンドルティングによって UV 硬化性の光学的に透明な接着剤、タイプ NOA73 (ノーランド・プロダクツ、ニュージャージー州クランベリー (Norland Products; Cranbury, NJ) から購入した) の層を 5 ミクロンの厚さで 5 ミル (0.0127 cm) メリネックス (Melinex) (登録商標) 561 ポリエステルフィルム支持体上へ塗布し、次に窒素雰囲気中 90 秒間の 1.6 ワット電力 (20 mWatt/cm²) での紫外線 (350~400 nm) への露光により硬化させることによって支持体を製造した。

【0075】

支持体をマスターの反対側の PFPFPE プレポリマー層 (空気層界面) 上に、接着剤が層と接触するように置いた。層を、365 nm の I - ライナー (OA1マスク・アライナー (Mask Aligner)、モデル 200) を用いて支持体を通して 600 秒間露光させて PFPFPE 層を硬化させまたは重合させ、スタンプを形成した。スタンプは次にマス

10

20

30

40

50

ターから剥離され、マスターのパターンに対応するレリーフ面を有した。スタンプのレリーフ面は、光学顕微鏡写真によって光学的に特徴づけられた。顕微鏡写真は、フォトレジストマスターのネガ画像である10ミクロンの点および線特徴を示した。欠陥が全くないかまたは非常に小さいので、スタンプは優れた点および線特徴を有した。ヘーズは、ASTM(米国材料試験協会)D1003に従ってヘイズガード・プラス(Haze guard Plus)(BYKガードナー(BYK Gardner)製)で測定した。プレートのヘーズは0.21%であった。

【0076】

(実施例2)

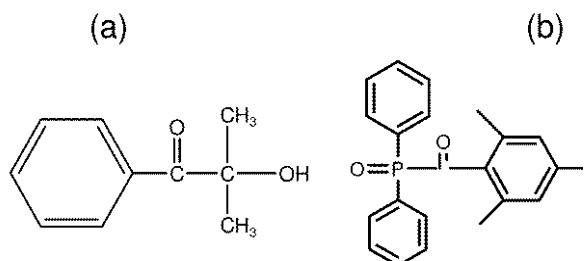
次の実施例は、非フッ素化光開始剤入りポリフルオロポリエーテル組成物でできたスタンプの製造を実証する。

【0077】

ポリフルオロポリエーテル化合物、D20-DAジアクリレートを実施例1に記載されたように製造した。プレート組成物を、下に例示される1重量%の非フッ素化光開始剤、ダロキュア(Darocur)4265(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、スイス国バーゼル(Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland)製)をD20-DAと混合することによって調製した。ダロキュア4265は、(a)および(b)に示される2つの構造物の50/50混合物である。混合物を室温で24時間攪拌した。

【0078】

【化3】



【0079】

非フッ素化光開始剤はPFPPEプレポリマー化合物に不混和性であり、不均質混合物にした。不均質混合物を次に使用して実施例1に記載された手順に従ってPFPPEスタンプを製造した。

【0080】

スタンプのレリーフ面は、光学顕微鏡写真によって光学的に特徴づけられた。顕微鏡写真是良好な10ミクロンの点および線特徴ならびに多くの気泡を示した。気泡は、点および線特徴の幾つかでは欠陥であった。PFPPEジアクリレートプレポリマー化合物と開始剤との不混和性は、スタンプ中の多くの気泡につながった。スタンプのヘーズは実施例1に記載されたように測定され、0.48%であった。非フッ素化光開始剤を有するスタンプのヘーズは、フッ素化光開始剤で製造された実施例1の相当品スタンプのヘーズよりも高かった。

【0081】

実施例2のスタンプは、PFPPE(プレポリマー)化合物と非フッ素化光開始剤との不混和性のためにより高いヘーズを有した。より高いヘーズは、架橋密度が局所的に異なることができ、それが次に大きい面積でスタンプの寸法安定性に影響を及ぼし得るようにPFPPEエラストマー層の露光に影響を与える。曇りはまた、電子インプリンティングに必要な微細特徴の品質を形成するためのPFPPE層の効果的で均一な硬化を制限し得る。実施例2のスタンプのレリーフ面は幾らかの気泡を有したが、このスタンプは、支持体が存在するために反りも曲がりもせず、幾つかのソフトリソグラフィー最終使用用途に有用で

10

20

30

40

50

あるかもしれない。

【0082】

(実施例3および4)

次の実施例は、支持体ありおよび支持体なしで製造されたスタンプの寸法安定性の差を実証する。

【0083】

両スタンプとも、4インチ(10.16cm)シリコン(Si)ウェーハが高度に平らで均一な表面を提供するのでそれをマスターとして使用して製造した。

【0084】

実施例3のスタンプは、スタンプがメリネックス(登録商標)561ポリエステル支持体を含まないことを除いて、実施例1に従って製造した。層を、365nmのI-ライナー波長で10分間、窒素ボックス中で露光させた(マスターの反対側を通して)。硬化したスタンプの厚さは約1.5mmであった。層は硬化して支持体なしのスタンプ(すなわち、自立スタンプ)を形成したが、硬化プロセス中にマスターから離層し、大きく変形した。

10

【0085】

実施例4のスタンプは、スタンプが支持体を含むことを除いて、実施例1に従って製造した。混合物をマスター上へ注いだ後、実施例1に記載されたように接着層を有する5ミルのメリネックス(登録商標)561ポリエステル支持体を、UV硬化前にPFPFプレポリマー/空気界面(すなわち、マスターの反対側の層)に付けた。層を、365nm波長で10分間、窒素ボックス中で支持体を通して露光させた。スタンプはSiウェーハから剥離され、マスター上のパターンに対応するレリーフ面を有した。スタンプは硬化中に変形しなかった。スタンプを積層によってマスター上へ再配置した後、スタンプ上のレリーフ面はSiウェーハ上の対応するパターン区域と適合し、スタンプがその寸法安定性を維持し、積層プロセスの全体にわたって変形しないことを示した。

20

【0086】

(実施例5および6)

次の実施例は、支持体ありおよび支持体なしで製造されたPFPFのスタンプの表面粗さの差を実証する。

【0087】

30

両スタンプとも、4インチ(10.16cm)シリコン(Si)ウェーハがスタンプの生じた表面粗さを評価するのに十分な、高度に平らで均一な表面を提供するのでそれをマスターとして使用して製造した。

【0088】

式1Aで表されるポリフルオロポリエーテル化合物、D40-DAはサートマー(Sartomer)によって供給され、入手したままの状態で使用した。製造されたポリフルオロポリエーテル化合物(プレポリマー)は、アクリレート末端基を有する(XおよびX'は水素である)、式1Aで表される構造を有し、分子量は約4000であった。

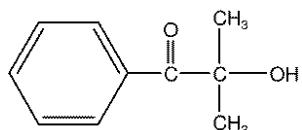
【0089】

実施例5については、スタンプ組成物を、上に製造されたD40-DA・PFPFプレポリマーを1重量%の光開始剤、ダロキュア1173(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、イスラエル製)と混合することによって調製した。ダロキュア1173の構造は次の通りである。

40

【0090】

【化4】



【0091】

混合物を周囲温度で24時間攪拌した。均一な混合物を次に、厚さ1.5mmにSiウェーハ上へ注いだが、支持体はPFPFエラストマーの層に全く付けなかった。層を、365nmのI-ライナー波長で10分間、窒素ボックス中でマスターの反対側の層から露光させて層を硬化させ、スタンプを形成した。硬化したスタンプの厚さは約1.5mmであった。

【0092】

スタンプの表面粗さは、AFM画像および表面粗さ計算を提供するナノスコープIV原子間力顕微鏡(NanoScope IV Atomic Force Microscope)(ビーコ・インスツルメント(Veeco Instrument)製)を用いて測定した。AFM画像は、周囲条件下にタッピングモード(Tapping Mode)で取得した。マスターと接触していたスタンプの表面を粗さについて測定した。実施例5のスタンプの表面粗さは非常に粗く、33nmの二乗平均粗さを有した。

【0093】

エラストマー層の変形も実施例5のスタンプ用のマスターからの層の離層も、顕微鏡的に全く観察されなかった。しかしながら、本出願人らは、支持体が硬化中にスタンプを安定化させるために存在しないので実施例5のスタンプが高い表面粗さを有し、そして非常に小さなスケールでの寸法不安定性が生じたと考える。

【0094】

実施例6のスタンプは、実施例1に記載されたような接着層を有する5ミル(12.7cm)メリネックス(登録商標)561ポリエステルフィルム支持体が硬化前にPFPF(プレポリマー)化合物の層に付けられたことを除いて、実施例5のスタンプと同じように製造した。スタンプをSiウェーハから剥離した。実施例6のスタンプは滑らかな表面を有し、4.6nmの二乗平均粗さを有した。

【0095】

実施例6スタンプの表面粗さは、実施例5スタンプの表面粗さよりも著しく粗くなかった。スタンプの滑らかな表面は、粗かったレリーフ面を有する実施例5のスタンプと比較して、改善されたコンフォーマルコンタクトおよび印刷プロセスで基材上へのインクの均一な印刷を提供する。

【0096】

(実施例7および8)

次の実施例7および8は、異なる分子量を有するPFPFエラストマー間の、ウェーハ基材上のスタンプの特徴のたるみの差を実証する。

【0097】

パーフルオロポリエーテル化合物、E10-DAは、製品タイプCN4000としてサートマーによって供給され、入手したままの状態で使用した。E10-DAは式1(式中、RおよびR'はそれぞれアクリレートであり、Eは $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{CH}_2$ の線状非フッ素化炭化水素エーテルであり、E'は $(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}$ の線状炭化水素エーテルである)に一致した構造を有し、そして約1000の分子量を有する。

【0098】

Siウェーハマスターを、SU-8タイプ2、ネガ・フォトレジスト(マイクロ・ケム、マサチューセッツ州ニュートン(MICRO CHEM, Newton, MA)製)を使用して徐々に増加する線および幅を有するパターンで製造した。SU-8タイプ2フォ

10

20

30

40

50

トレジストを、低い高さの線特徴を製造するために 5 / 3 の重量比でガンマブチロラクトンで希釈した。希釈した S U - 8 タイプ 2 を、3 0 0 0 r p m で 6 0 秒間 S i ウェーハ上にスピンコートした。コートしたウェーハを 6 5 ° で 1 分間そして 9 5 ° で 1 分間予備焼成した。予備焼成したウェーハを、徐々に増加する線および幅パターンを有するガラスフォトマスクを通してマスク・アライナー（実施例 1 に記載された）を用いて 7 秒間 U V 露光させた。ガラスフォトマスクを、露光の間予備焼成したウェーハの最上部上に真空接触させた。露光したウェーハを 6 5 ° で 1 分間そして 9 5 ° で 1 分間、後焼成し、次に S U - 8 現像液（マイクロ・ケム製）中で 6 0 秒間現像した。生じた線特徴は、型彫機（ K L A 、テンコル（ T e n c o r ） P 1 5 ）で測定された 3 5 0 n m の高さを有する。

【 0 0 9 9 】

10

実施例 7 については、スタンプ組成物を、E 1 0 - D A · P F P E プレポリマーを 1 重量 % の光開始剤、ダロキュア 1 1 7 3 と混合することによって調製した。混合物を周囲温度で 2 4 時間攪拌し、0 . 4 5 ミクロン P T F E フィルターで濾過した。均一な混合物を、フォトレジストのパターンを用いて、製造された S i ウェーハマスター上へ注いだ。

【 0 1 0 0 】

N O A 7 3 の接着層を、3 0 0 0 r p m で 6 0 秒間スピンコートすることによって 5 ミルのメリネックス（登録商標）5 6 1 ポリエステルフィルム支持体上に塗布し、次に窒素環境中 9 0 秒間の U V 線への露光によって硬化させた。支持体を、接着層が P F P E 層に接触するように P F P E 層上に配置した。P F P E 層を、マスク・アライナーを用いて 1 0 分間 U V に支持体を通して露光させることによって硬化させて支持体ありのスタンプを形成した。スタンプは S i ウェーハマスターから剥離され、マスター上のパターンに対応するレリーフ面を有した。

20

【 0 1 0 1 】

スタンプを平らな S i ウェーハ上に置いて顕微鏡下に線特徴のたるみを観察した。特徴のたるみは 5 0 ミクロン線からスタートし、間隔特徴（ s p a c i n g f e a t u r e ）を開けた。この結果から、このスタンプのたるみについてのアスペクト比（ w / h ）は約 1 4 0 であった。（ 5 0 ミクロン（幅） / 3 5 0 n m （高さ））。

【 0 1 0 2 】

30

スタンプ（エラストマー層および支持体）の弾性率は、バーコビッチ（ B e r k o v i c h ）ダイヤモンド圧子（ 1 4 2 度の傾斜角度）を備えたハイシトロン・トリボインデンター（ H y s i t r o n T r i b o I n d e n t e r ）を用いて測定した。実施例 7 のスタンプの弾性率は 4 4 M P a （メガパスカル、 1 0 ⁶ パスカル）であった。塑性変形は全く観察されなかったので、支持体は弾性率に影響を与えず、かつ、測定された弾性率が実質的にスタンプのフッ素化エラストマーベースの層の弾性率であると考えられる。

【 0 1 0 3 】

実施例 8 については、スタンプ組成物を、実施例 6 のスタンプ組成物と同じように調製した。実施例 8 のスタンプは、徐々に増加する線および幅パターンを有する S i ウェーハマスターを使用して実施例 7 のスタンプと同じように製造した。

【 0 1 0 4 】

40

実施例 8 のスタンプを平らな S i ウェーハ上に置いて顕微鏡下に線特徴のたるみを観察した。特徴のたるみは 5 ミクロン線から開始し、間隔特徴を開けた。この結果から、スタンプのたるみについてのアスペクト比（ 5 ミクロン（幅） / 3 5 0 n m （高さ））は約 1 4 であった。

【 0 1 0 5 】

実施例 8 のスタンプの弾性率は 9 メガパスカルであると測定された。

【 0 1 0 6 】

実施例 7 および 8 からのスタンプの比較は、4 0 0 0 の分子量を有する P F P E でできた実施例 8 のスタンプが、スタンプの低い弾性率から生じたたるみ問題のために高アスペクト比特徴を印刷するのに適切ではないことを示した。1 0 0 0 の分子量を有する P F P E でできた実施例 7 のスタンプは、より高い弾性率およびより高いアスペクト比を有し、微

50

細な特徴を印刷すると予期される。

【0107】

実施例7のスタンプを使用して銀色インク(トルエン中20重量%ナノ粒子銀色インク)をポリエチレンテレフタレート基材(マイラー(Mylar)(登録商標))上に印刷した。このスタンプは5ミクロン線幅の高分解能線を印刷した。実施例8のスタンプを使用して銀色インクを印刷した場合、本出願人らは、印刷された線が実施例7のスタンプで印刷された線ほど良好ではないだろうと予期する。すなわち、実施例8のスタンプは5ミクロン線幅の高分解能線を印刷できない。これは、銀色インクが実施例8スタンプ表面をうまく十分に濡らさないであろうし(スタンプの低い表面エネルギーのために)、スタンプのたるみがレリーフ面の陥凹領域を印刷することによって低分解能画像をもたらすであろうからである。10

【0108】

(実施例9および10)

次の実施例は、フッ素化化合物の層と可撓性フィルムとの間に硬化性接着層なしの支持体を有する印刷フォーム前駆体を実証する。

【0109】

実施例9については、実施例7について記載されたように感光性組成物を調製し、支持体および接着層ありのスタンプを形成した。この支持体ありのスタンプのPFPFエラストマー層は、硬化するときに変形も反りもしなかった。20

【0110】

ハイランド(Highland)6200テープのストリップを、スタンプのPFPFエラストマー層面の少なくとも一部上へ積層し、素早く取り除いた。テープは、エラストマー層を、接着剤を被覆した支持体から持ち上げも離層もしなかった。

【0111】

実施例10については、メリネックス支持体フィルムがUV硬化性NOA接着層を含まないことを除いて、実施例7のスタンプについて記載されたように感光性組成物を調製し、支持体ありのスタンプを形成した。PFPF層と接触したメリネックス支持体フィルムの表面は、接着を促進するために表面処理した。この支持体ありのスタンプのPFPF層は、硬化するときに変形も反りもしなかった。30

【0112】

実施例9について記載されたように、ハイランド6200テープのストリップをPFPF面上に積層し、素早く取り除いた。テープは、エラストマー層を表面処理された支持体から持ち上げも離層もしなかった。

【0113】

これらの結果は、追加の接着層の存在が支持体へのフッ素化エラストマー層の接着性を高めたということ以外に、支持体が、追加の接着層の存在にもかかわらず、スタンプの硬化したフッ素化エラストマー層に寸法安定性を与えたことを実証する。

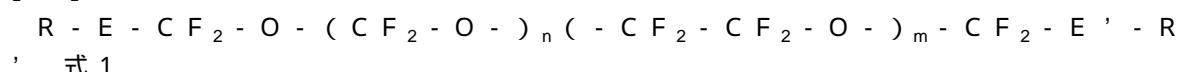
以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 化学線への露光によって重合できるフッ素化化合物を含む組成物の層と、この層に隣接し、化学線に対して透明な可撓性フィルムの支持体とを含むことを特徴とするレリーフ構造を形成するための印刷フォーム前駆体。40

[2] 前記フッ素化化合物がパーフルオロポリエーテル化合物であることを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[3] 化学線に対する露光の際に、前記層が少なくとも10メガパスカルの弾性率を有することを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[4] 前記パーフルオロポリエーテルが式1



(式中、nおよびmは、それぞれ、ランダムに分布するパーフルオロメチレンオキシおよびパーフルオロエチレンオキシ主鎖繰り返しサブユニットの数を示し、かつ、m / nの50

比は0.2/1~5/1であることができ、同一または異なるものであることができるEおよびE'はそれぞれ、1~10個の炭素原子の線状アルキル、1~10個の炭素原子の分岐アルキル、1~10個の炭素原子の線状炭化水素エーテル、および1~10個の炭素原子の分岐炭化水素エーテルからなる群から選択される延長セグメントであり、および、同一または異なるものであることができるRおよびR'は、アクリレート、メタクリレート、アリル、およびビニルエーテルからなる群から選択される光反応性セグメントである。)

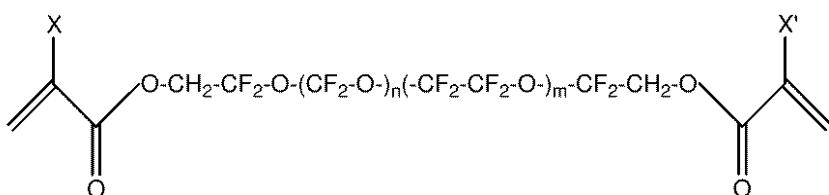
で表されることを特徴とする[2]に記載の印刷フォーム前駆体。

[5] nおよびmが約250~約4000の分子量の式1の化合物を与えることを特徴とする[4]に記載の印刷フォーム前駆体。
10

[6] 式1の化合物が約250~約4000の分子量を有することを特徴とする[4]に記載の印刷フォーム前駆体。

[7] 前記パーカルオロポリエーテルが式1A

【化1】



20

式1A

(式中、nおよびmは、それぞれ、ランダムに分布するパーカルオロメチレンオキシおよびパーカルオロエチレンオキシ主鎖繰り返しサブユニットの数を示し、かつ、m/nの比は0.2/1~5/1であることができ、および、同一または異なるものであることができるXおよびX'は、水素およびメチルからなる群から選択される。)

で表されることを特徴とする[2]に記載の印刷フォーム前駆体。

[8] 前記パーカルオロポリエーテル化合物が約250~4000の分子量を有することを特徴とする[7]に記載の印刷フォーム前駆体。
30

[9] 前記パーカルオロポリエーテル化合物が約900~2100の分子量を有することを特徴とする[7]に記載の印刷フォーム前駆体。

[10] 前記フッ素化化合物がエラストマーであることを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[11] 前記組成物層が、化学線に対する露光の際にエラストマ-性になることを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[12] 前記組成物層が5~50ミクロンの厚さを有することを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[13] 前記支持体がセルロースフィルム、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリイミド、およびポリエチレンからなる群から選択されるポリマーフィルムであることを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。
40

[14] 前記組成物が光開始剤をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[15] 前記組成物がフッ素化光開始剤をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[16] 前記組成物が界面活性剤をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[17] 前記組成物がエチレン性不飽和化合物をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[18] 前記組成物が一官能性アクリレート、多官能性アクリレート、一官能性メタク
50

リレート、多官能性メタクリレート、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されるモノマーをさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[19] 前記支持体と前記組成物層との間に接着剤の層をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[20] 前記支持体と前記組成物層との間に金属の層をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の印刷フォーム前駆体。

[21] (a) 化学線に対して透明な可撓性フィルムの支持体と、化学線への露光によって重合できるフッ素化化合物の組成物の層とを含む印刷フォーム前駆体を、レリーフパターンを有するマスター上へ提供する工程であって、前記組成物層がレリーフパターンに接觸する工程と、
10

(b) 前記組成物層を、前記支持体を通して化学線に露光させてこの層を重合させる工程と、

(c) 前記重合した層を前記マスターから分離して前記マスターのレリーフパターンに対応するレリーフ面を有するスタンプを形成する工程と
を含むことを特徴とする印刷フォーム前駆体からのスタンプの製造方法。

[22] 前記化学線が紫外線であることを特徴とする[21]に記載の方法。

[23] 前記フッ素化化合物がパーカルオロポリエーテル化合物であることを特徴とする[21]に記載の方法。

[24] [21]に記載の方法に従って製造されることを特徴とする印刷スタンプ。

[25] (A) [21]に従ってスタンプを製造する工程であって、スタンプのレリーフ面が隆起部と陥凹部とを含む工程と、
20

(B) インクを前記スタンプのレリーフ面上に提供する工程と、

(C) 前記インクを前記レリーフ面の隆起部から基材へ転写する工程と
を含むことを特徴とする基材のパターン化方法。

[26] (A) [21]に従ってスタンプを製造する工程であって、スタンプのレリーフ面が隆起部と陥凹部とを含む工程と、

(B) 化学線への露光によって硬化できる電子材料の層を基材上に提供する工程と、

(C) 前記スタンプを前記電子材料の層上へプレスする工程と、

(D) 前記電子材料を化学線に露光させて前記電子材料を硬化させる工程と、

(E) 前記スタンプを前記基材上の前記硬化した電子材料から分離する工程と
30
を含むことを特徴とする基材のパターン化方法。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】マイクロ回路または他の電子経路のレリーフにパターンを有するマスターの立断面図である。

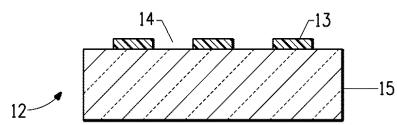
【図2】接着剤の層を有する支持体の一実施形態の立断面図である。

【図3】支持体とマスターとの間にフッ素化エラストマー(PFPE)の層を有する印刷フォーム前駆体の一実施形態の立断面図である。

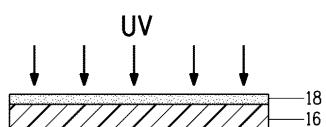
【図4】エラストマーの層が硬化するために化学線に露光中である図3の印刷フォーム前駆体の立断面図である。
40

【図5】マスターから分離中である印刷フォーム前駆体で形成されたスタンプの立断面図である。スタンプは、マスターのレリーフパターンに対応するレリーフ面を有し、そして特に、スタンプ表面は、マスターのレリーフパターンにネガ型または反対であるレリーフパターンである。

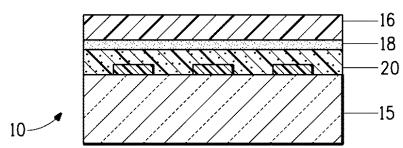
【図1】



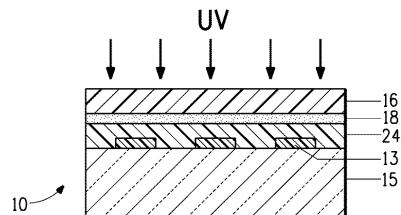
【図2】



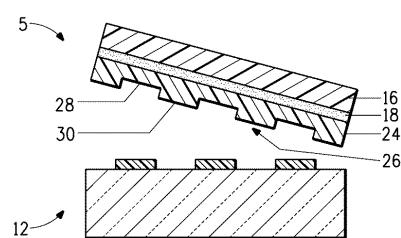
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 マリア ペトルーシ - サミージャ
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン ブライドル パス 22
(72)発明者 グラシエラ ベアトリズ ブランシェ
アメリカ合衆国 19806 デラウェア州 ウィルミントン アイビー ロード 33
(72)発明者 ロバート プロムクイスト
アメリカ合衆国 07981 ニュージャージー州 ホイッパニー バーチ ヒル ドライブ 3
0
(72)発明者 イ ヘ ヒュン
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 グリーンビル セナトリアル ドライブ 126エ
-

審査官 新井 重雄

(56)参考文献 国際公開第2004/090636 (WO, A1)
国際公開第2005/101466 (WO, A1)
特開平09-236926 (JP, A)
特開2004-191919 (JP, A)
米国特許出願公開第2006/0021533 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027
B29C 59/02
C08F 299/00
C08G 65/331