



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102473601 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080036150. 8 *B29C 59/02* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 08. 17 *C08F 2/46* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *B29L 7/00* (2006. 01)
194269/2009 2009. 08. 25 JP *B81C 1/00* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 02. 15
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2010/063872 2010. 08. 17
(87) PCT申请的公布数据
W02011/024673 JA 2011. 03. 03
(71) 申请人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72) 发明人 小林淳平 加藤拓 首藤圭介
铃木正睦
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 段承恩 田欣
(51) Int. Cl.
H01L 21/027 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

高硬度压印材料

(57) 摘要

本发明的课题为提供一种形成高硬度膜的压印材料。作为解决本发明课题的方法是一种含有 (A) 成分、(B) 成分和 (C) 成分的压印材料。(A) 成分: 分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物; (B) 成分: 分子内具有 2 个聚合性基团的化合物; (C) 成分: 光自由基引发剂。

1. 一种压印材料,其含有 (A) 成分、(B) 成分和 (C) 成分,
(A) 成分:分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物,
(B) 成分:分子内具有 2 个聚合性基团的化合物,
(C) 成分:光自由基引发剂。
2. 根据权利要求 1 所述的压印材料,其还含有溶剂作为 (D) 成分。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的压印材料,其还含有分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物作为 (E) 成分。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的压印材料,基于所述 (A) 成分和所述 (B) 成分的合计 100 质量份,分别含有 10 ~ 30 质量份的 (A) 成分和 90 ~ 70 质量份的 (B) 成分。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的压印材料,其特征在于,所述 (A) 成分和所述 (B) 成分为具有选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基和烯丙基中的至少 1 种有机基团作为聚合性基团的化合物。
6. 一种转印有图案的膜,其是由权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的压印材料制作的。
7. 一种光学部件,其在基材上具备权利要求 6 所述的转印有图案的膜。
8. 一种固体摄像元件,其在基材上具备权利要求 6 所述的转印有图案的膜。
9. 一种半导体元件,其在基材上具备权利要求 6 所述的转印有图案的膜。
10. 一种图像显示元件,其在基材上具备权利要求 6 所述的转印有图案的膜。
11. 一种电子器件,其在基材上具备权利要求 6 所述的转印有图案的膜。

高硬度压印材料

技术领域

[0001] 本发明涉及压印材料、以及由该材料制作并转印有图案的膜。更具体而言,本发明涉及形成具有高硬度、高透明性和烘烤后的耐裂性的膜的压印材料、以及由该材料制作并转印有图案的膜。

背景技术

[0002] 1995年,现普林斯顿大学的チヨウ教授等人提出了纳米压印光刻这样的新技术(专利文献1)。纳米压印光刻为下述技术:使具有任意图案的模具与形成有树脂膜的基材接触,对该树脂膜加压,同时使用热或光作为外部刺激,在固化后的该树脂膜上形成目标图案;该纳米压印光刻具有下述优点:与以往的半导体器件制造中的光刻等相比,能够简便、廉价地实现纳米水平的加工。因此,纳米压印光刻是被期待代替光刻技术而用于制造半导体器件、光学器件、显示器、存储介质、生物芯片等的技术,因而关于纳米压印光刻所用的光纳米压印光刻用固化性组合物,已作出多种报告(专利文献2、3)。

[0003] 然而,迄今为止,虽然已公开了多种材料作为纳米压印光刻所用的材料(以下,称为“压印材料”),但尚未作出形成赋予对于具有结构物的光学部件、层间绝缘膜等而言有用的高硬度和透明性、并且烘烤后不产生裂纹的膜的压印材料的报告。

[0004] 专利文献1:美国专利第5772905号说明书

[0005] 专利文献2:日本特开2008-105414号公报

[0006] 专利文献3:日本特开2008-202022号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明是基于上述情况而提出的,其要解决的课题是提供一种形成具有高硬度、高透明性和烘烤后的耐裂性的膜的压印材料。此外,提供一种由该材料制作并转印有图案的膜。

[0009] 具体而言,关于烘烤后的耐裂性,以提供形成即使在230℃烘烤后骤冷也观察不到裂纹的膜的材料为目的,关于硬度,以提供形成具有例如以铅笔硬度计为3H以上的硬度的膜的材料为目的,关于透明性,以提供形成具有例如98%以上的高透射率的膜的材料为目的。

[0010] 特别是,本发明的特征在于提供一种压印材料,其形成具有高硬度、高透明性和烘烤后的耐裂性等各种特性全部得到满足的性能的膜。

[0011] 另外,在本说明书中,所形成的图案尺寸不限于纳米级,将包含例如微米级情况的光纳米压印技术称为光压印。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过使分子内具有5个以上聚合性基团的化合物和分子内具有2个聚合性基团的化合物包含在压印材料中,从

而由该压印材料形成的膜具有上述各个特性全部得到满足的性能,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及一种压印材料,其含有 (A) 成分、(B) 成分和 (C) 成分,

[0015] (A) 成分:分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物,

[0016] (B) 成分:分子内具有 2 个聚合性基团的化合物,

[0017] (C) 成分:光自由基引发剂。

[0018] 发明的效果

[0019] 在本发明中,由于分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物和分子内具有 2 个聚合性基团的化合物包含在压印材料中,因此由该压印材料制作并转印有图案的膜在烘烤后不产生裂纹,并具有高硬度和高透明性。

[0020] 本发明的压印材料能够光固化,并且该固化膜在模具的脱模时不发生图案的一部分剥离,因此获得了准确地形成有所需图案的膜。因此,能够实现良好的光压印的图案形成。

[0021] 此外,本发明的压印材料可以在任意的基材上成膜,压印后所形成的转印有图案的膜不仅可以适用于图像显示装置用或太阳能电池用的防反射部件、太阳能电池用的聚光部件、光学透镜、光波导等光学部件,而且可以适用于场效应晶体管等半导体元件的层间绝缘膜和 / 或栅极绝缘膜、CMOS 图像传感器等固体摄像元件、有机 EL 元件等图像显示元件。通过使用本发明的压印材料,可以在例如防反射部件的表面上形成蛾眼结构。

[0022] 此外,本发明的压印材料,通过改变上述 (A) 成分和 (B) 成分的具有聚合性基团的化合物的种类和比例,可以控制固化速度、动态粘度、膜厚。因此,关于本发明的压印材料,能够设计与要制造的器件种类以及曝光工艺和烘烤工艺的种类对应的材料,并可以扩大工艺裕量,因此可以适用于光学部件的制造。

具体实施方式

[0023] 本发明具有以下特征:通过使用分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物和分子内具有 2 个聚合性基团的化合物,从而提高由包含它们的压印材料形成的膜的烘烤后的耐裂性,同时赋予高硬度、高透明性这样的性质。即,是含有 (A) 成分的“分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物”、(B) 成分的“分子内具有 2 个聚合性基团的化合物”、和 (C) 成分的“光自由基引发剂”的压印材料。此外,是除了 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分以外,还可以含有溶剂作为 (D) 成分、可以含有分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物作为 (E) 成分的压印材料。

[0024] 以下,对各成分进行详细地说明。

[0025] <(A) 成分>

[0026] (A) 成分的“分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物”表示一分子中具有 5 个以上聚合性基团,并且该聚合性基团位于分子末端,不具有 Si-O-Si 键的化合物,可以为该化合物的混合物。5 个以上聚合性基团为例如 5 个~6 个聚合性基团。此外,作为该聚合性基团,是指例如选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基和烯丙基中的至少 1 种的有机基团。这里,丙烯酰氧基 (acryloyloxy) 有时表述为丙烯酰氧基 (acryloxy),甲基丙烯酰氧基 (methacryloyloxy) 有时表述为甲基丙烯酰氧基 (methacryloxy)。

[0027] 作为上述 (A) 成分分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物,可列举例如,二季

戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯。

[0028] 上述分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物能够作为市售品来获得,作为其具体例,可列举 KAYARAD(注册商标)DPHA、KAYARAD D-310、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120(以上,日本化药株式会社制)、アロニックス(注册商标)M-400、アロニックス M-402、アロニックス M-403、アロニックス M-404、アロニックス M-405、アロニックス M-406(以上,东亚合成株式会社制)、A-DPH(新中村化学工业株式会社制)等。

[0029] 上述分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0030] 本发明中的(A)成分可以对由包含该(A)成分的压印材料形成的膜赋予硬度,其含量基于该(A)成分和后述的(B)成分的合计 100 质量份优选为 10~30 质量份。在该比例过低的情况下,该膜的硬度降低,在过高的情况下,烘烤后产生裂纹,难以获得目标物性。

[0031] <(B)成分>

[0032] (B)成分的“分子内具有 2 个聚合性基团的化合物”表示一分子中具有 2 个聚合性基团,并且该聚合性基团位于分子末端,不具有 Si-O-Si 键的化合物,可以为该化合物的混合物。此外,作为该聚合性基团,是指例如选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基和烯丙基中的至少 1 种的有机基团。

[0033] 作为上述(B)成分的分子内具有 2 个聚合性基团的化合物,可列举例如,新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、2-羟基丙二醇二丙烯酸酯、2-羟基丙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、亚异丙基二醇二丙烯酸酯、亚异丙基二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-双(丙烯酰基)半胱氨酸、N,N'-双(甲基丙烯酰基)半胱氨酸、硫二甘醇二丙烯酸酯、硫二甘醇二甲基丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯、双酚 F 二丙烯酸酯、双酚 S 二丙烯酸酯、9,9-二[(4-羟乙氧基)苯基]芴二甲基丙烯酸酯、二烯丙基醚双酚 A、邻二烯丙基双酚 A、马来酸二烯丙酯等。

[0034] 上述分子内具有 2 个聚合性基团的化合物能够作为市售品来获得,作为其具体例,可列举 KAYARAD(注册商标)R-526、KAYARAD NPGDA、KAYARAD PEG400DA、KAYARAD MANDA、KAYARAD R-167、KAYARAD HX-220、KAYARAD HX-620、KAYARAD R-551、KAYARADR-712、KAYARAD R-604、KAYARAD R-684(以上,日本化药株式会社制)、アロニックス(注册商标)M-203S、アロニックス M-208、アロニックス M-211B、アロニックス M-215、アロニックス M-220、アロニックス M-225、アロニックス M-270、アロニックス M-240(以上,东亚合成株式会社制)、ビスコート 195、ビスコート 230、ビスコート 260、ビスコート 265、ビスコート 310HP、ビスコート 335、ビスコート 700(以上,大阪有机化学工业株式会社制)、A-200、A-400、A-600、A-1000、ABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPP-3、A-DOD、DOD-N、A-DCP、A-IBD-2E、A-NPG、701A、A-B1206PE、A-HD-N、APG-100、APG-200、APG-400、APG-700、1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BD、BG、HD-N、NOD、IND、BPE-100、BPE-200、BPE-300、BPE-500、BPE-900、BPE-1300N、NPG、DCP、1206PE、701、3PG、9PG(以上,新中村化学工业株式会社制)。

[0035] 上述分子内具有 2 个聚合性基团的化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0036] 本发明中的 (B) 成分可以对由包含该 (B) 成分的压印材料形成的膜赋予耐裂性, 其含量基于 (A) 成分和 (B) 成分的合计 100 质量份优选为 90 ~ 70 质量份。在该比例过低的情况下, 烘烤后产生裂纹, 在过高的情况下, 该膜的硬度降低, 难以获得目标物性。

[0037] <(C) 成分>

[0038] 作为 (C) 成分的光自由基引发剂, 可列举例如, 叔丁基过氧化间苯二甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰二氧基)己烷、1,4-双[α -(叔丁基二氧基)异丙氧基]苯、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基二氧基)己烯过氧化氢(2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルジオキシ)ヘキセンヒドロペルオキシド)、 α -(异丙基苯基)异丙基过氧化氢、2,5-二甲基己烷、叔丁基过氧化氢、1,1-双(叔丁基二氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、丁基-4,4-双(叔丁基二氧基)戊酸酯、过氧化环己酮、2,2',5,5'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔戊基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3'-双(叔丁基过氧化羰基)-4,4'-二羧基二苯甲酮、叔丁基过氧化苯甲酸酯、二叔丁基二过氧化间苯二甲酸酯等有机过氧化物、9,10-蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌等醌类、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、 α -甲基苯偶姻、 α -苯基苯偶姻等苯偶姻衍生物、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-{4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苄基}-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、苯酰甲酸甲酯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)-丁烷-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、1-[4-(苯硫基)-1,2-辛烷二酮 2-(0-苯甲酰肟)], 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-乙酮 1-(0-乙酰肟)等, 但只要对光固化时使用的光源有吸收的化合物即可, 没有特别的限制。

[0039] 上述光自由基引发剂能够作为市售品来获得, 作为其具体例, 可列举 IRGACURE(注册商标)651、IRGACURE 184、IRGACURE 500、IRGACURE 2959、IRGACURE 127、IRGACURE 754、IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 379EG、IRGACURE 819、IRGACURE 819DW、IRGACURE 1800、IRGACURE 1870、IRGACURE784、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02、IRGACURE 250、DAROCUR(注册商标)1173、DAROCUR MBF、DAROCUR TPO、DAROCUR 4265(以上, BASF ジャパン株式会社(旧チバ・ジャパン株式会社)制)、KAYACURE(注册商标)DETX、KAYACURE MBP、KAYACURE DMBI、KAYACURE EPA、KAYACURE OA(以上, 日本化药株式会社制)、VICURE-10、VICURE 55(以上, STAUFFER Co. LTD 制)、ESACURE KIP150、ESACURE TZT、ESACURE 1001、ESACUREKTO46、ESACURE KB1、ESACURE KL200、ESACURE KS300、ESACURE EB3、トリアジン-PMS、トリアジンA、トリアジンB(以上, 日本シイベルヘグナー株式会社制)、アデカオプトマー N-1717、アデカオプトマー N-1414、アデカオプトマー N-1606(株式会社 ADEKA(旧旭电子工业株式会社)制)等。

[0040] 上述光自由基引发剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0041] 本发明的压印材料中的 (C) 成分的含量相对于上述 (A) 成分和上述 (B) 成分的总质量优选为 0.5phr ~ 30phr, 更优选为 1phr ~ 20phr。这是因为, 在该比例为 0.1phr 以下

的情况下,得不到充分的固化性,从而导致图案形成特性变差和由压印材料形成的膜的硬度降低。这里,phr 表示相对于 (A) 成分和 (B) 成分的总质量 100g 的光自由基引发剂的质量。

[0042] <(D) 成分>

[0043] 在本发明中,可以含有溶剂作为 (D) 成分。

[0044] 作为 (D) 成分的溶剂发挥作为 (A) 成分分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物的粘度调节的作用。

[0045] 作为上述溶剂,可列举例如,甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚、丙二醇、丙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、二甘醇二甲基醚、丙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇二乙基醚、双丙甘醇单甲基醚、二甘醇单甲基醚、双丙甘醇单乙基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇二甲基醚、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、双丙酮醇、糠醇、四氢糠醇、丙二醇、苄醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、 γ -丁内酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丁基酮、环己酮、2-庚酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丁酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、烯丙醇、正丙醇、2-甲基-2-丁醇、异丁醇、正丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基己醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、1,3-丙二醇、1-甲氧基-2-丁醇、双丙酮醇、糠醇、四氢糠醇、丙二醇、苄醇、异丙基醚、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲亚砜、N-环己基-2-吡咯烷等,只要是可调节上述 (A) 成分的粘度的化合物即可,没有特别的限制。

[0046] 然而,从与分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物、分子内具有 2 个聚合性基团的化合物和光自由基引发剂的相容性的观点出发,优选为丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、双丙酮醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙二醇、丙二醇、己二醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、二甘醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、环己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯等。

[0047] 上述溶剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0048] <(E) 成分>

[0049] 在本发明中,可以含有分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物作为 (E) 成分。

[0050] (E) 成分的“分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物”表示一分子中具有 2 个以上聚合性基团,并且主链具有 Si-O-Si 键(硅氧烷键)的聚合物或低聚物的化合物,可以为该化合物的混合物。此外,作为该聚合性基团,是指例如选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基和烯丙基中的至少 1 种的有机基团。

[0051] 上述分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物能够作为市售品来获得,作为其具体例,可列举 X-22-164、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-164E(以上,信越化学工业株式会社制)、BYK(注册商标)-UV3570、BYK-UV3500、BYK-UV3510(以上,ビツケミー・ジヤパン株式会社制)等。

[0052] 上述分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0053] 本发明中的 (E) 成分可以在由包含该 (E) 成分的压印材料形成的膜的溶剂浸渍时赋予防止从基材剥离的剥离防止性,其含量基于上述 (A) 成分和上述 (B) 成分的合计 100 质量份优选为 1 ~ 20 质量份,更优选为 3 质量份以上。在该比例过低的情况下,剥离防止性降低,在过高的情况下,该膜的硬度降低,难以获得目标物性。

[0054] 本发明的压印材料中,只要不损害本发明的效果就可以根据需要含有光敏剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、表面活性剂、附着辅助剂等。

[0055] 作为上述光敏剂,可列举例如,噻吨系、咕吨系、酮系、噻喃~~翁~~盐系、碱性苯乙烯基系、部花青系、3-取代香豆素系、3,4-取代香豆素系、菁系、吡啶系、噻嗪系、吩噻嗪系、葱系、晕苯系、苯并葱系、茈系、香豆素酮系、香豆素系、硼酸盐系等。

[0056] 上述光敏剂可以单独使用或两种以上组合使用。通过使用该光敏剂,可以调整 UV 区域的波长。

[0057] 作为上述紫外线吸收剂,可列举例如, TINUVIN(注册商标)PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 328、TINUVIN 384-2、TINUVIN400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 477、TINUVIN 479、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN5100、TINUVIN 400-DW、TINUVIN 477-DW、TINUVIN 99-DW、TINUVIN 123-DW、TINUVIN 5050、TINUVIN 5060、TINUVIN 5151(以上, BASF ジャパン株式会社(旧チバ・ジャパン株式会社)制)等。

[0058] 上述紫外线吸收剂可以单独使用或两种以上组合使用。通过使用该紫外线吸收剂,有时可以控制光固化时由压印材料形成的膜的最表面的固化速度,并可以提高脱模性。

[0059] 作为上述抗氧化剂,可列举例如, IRGANOX(注册商标)1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 1520L(以上, BASF ジャパン株式会社(旧チバ・ジャパン株式会社)制)等。

[0060] 上述抗氧化剂可以单独使用或两种以上组合使用。通过使用该抗氧化剂,可以防止因为氧化而由压印材料形成的膜变为黄色。

[0061] 作为上述表面活性剂,可列举例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烷基醚类、聚氧乙烷辛基苯酚醚、聚氧乙烷壬基苯酚醚类的聚氧乙烷基芳基醚类、聚氧乙烷-聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烷失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烷失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烷失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烷失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烷失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烷失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、商品名エフトツブ(注册商标)EF301、エフトツブ EF303、エフトツブ EF352(三菱マテリアル电子化成株式会社(旧株式会社ジエムコ)制)、商品名メガファック(注册商标)F171、メガファック F173、メガファック R-08、メガファック R-30(DIC 株式会社制)、フロラード FC430、FC431(住友スリーエム株式会社制)、商品名アサヒガード(注册商标)AG710、サーフロン(注册商标)S-382、サーフロン SC101、サーフロン SC102、サーフロン SC103、サーフロン SC104、サーフ

ロン SC105、サーフロン SC106(旭硝子株式会社制)等氟系表面活性剂、和有机硅氧烷聚合物 KP341(信越化学工业株式会社制)、BYK(注册商标)-302、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-370、BYK-375、BYK-378(ビツクケミー・ジヤパン株式会社制)等。

[0062] 上述表面活性剂可以单独使用或两种以上组合使用。在使用表面活性剂的情况下,其比例相对于上述(A)成分和上述(B)成分的总质量优选为0.01phr~10phr,更优选为0.01phr~5phr。

[0063] 作为上述附着辅助剂,可列举例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。通过使用该附着辅助剂,与基材的附着性提高。该附着辅助剂的含量相对于上述(A)成分和上述(B)成分的总质量优选为5phr~50phr,更优选为10phr~50phr。

[0064] 本发明的压印材料的调制方法没有特别的限制,只要(A)成分、(B)成分、(C)成分以及(D)成分和/或(E)成分处于均匀混合的状态即可。此外,关于将(A)成分~(E)成分混合时的顺序,只要获得均匀的溶液则没有问题,没有特别的限制。作为其调制方法,可列举例如,在(A)成分中以规定的比例混合(B)成分和(C)成分的方法等。此外,还可列举在其中进一步混合(D)成分和/或(E)成分而制成均匀溶液的方法等。此外,可列举在该调制方法的适当阶段,根据需要进一步添加其它添加剂进行混合的方法。

[0065] 此外,在使用作为(D)成分的溶剂的情况下,为了使溶剂蒸发,可以对光照射前的被膜和光照射后的被膜的至少一者进行烘烤。作为烘烤设备,没有特别的限定,例如,使用电热板、烘箱、熔炉,只要可以在适当的气氛下,即大气、氮气等非活性气体、真空中等进行烘烤即可。在以蒸发溶剂为目的时,烘烤温度没有特别的限制,可以在例如40°C~200°C进行。

[0066] 本发明的压印材料通过涂布在基材上并光固化,然后进行加热,从而可以获得所需的被膜。作为涂布方法,可列举公知或众所周知的方法,例如,旋转涂布法、浸渍法、流涂法、喷墨法、喷射法、棒涂法、凹版涂布法、狭缝涂布法、辊涂法、转印印刷法、刷涂法、刮板涂布法、气刀涂布法等。

[0067] 作为用于涂布本发明的压印材料的基材,可列举例如,包含硅、形成有氧化铟锡(ITO)膜的玻璃(以下,简称为“ITO基板”)、形成有氮化硅(SiN)膜的玻璃、形成有氧化铟锌(IZO)膜的玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三乙酰纤维素(TAC)、丙烯酸系、塑料、玻璃、石英、陶瓷等的基材。此外,还能够使用具有挠性的柔性基材。

[0068] 作为使本发明的压印材料固化的光源,没有特别的限制,可列举例如,高压水银灯、低压水银灯、金属卤化物灯、KrF受激准分子激光、ArF受激准分子激光、F₂受激准分子激光、电子束(EB)、远紫外线(EUV)等。此外,波长通常可以使用436nm的G射线、405nm的H射线、365nm的I射线或GHI混合射线。此外,曝光量优选为30~2000mJ/cm²,更优选为30~1000mJ/cm²。

[0069] 关于进行光压印的装置,只要可获得目标图案即可,没有特别的限制,可以使用例如,东芝机械株式会社制的ST50、Obducat社制的Sindre(注册商标)60、明昌机构株式会社制的NM-0801HB等市售的装置。

[0070] 作为本发明所用的用于光压印的模具材料,可列举例如,石英、硅、镍、羰基硅烷、玻璃碳等,只要可以获得目标图案即可,没有特别的限制。此外,为了提高脱模性,可以对模

具进行在其表面上形成氟系化合物等的薄膜的脱模处理。作为脱模处理中使用的脱模剂，可列举例如，ダイキン工业株式会社制的オブツール（注册商标）HD等，只要可以获得目标图案即可，没有特别的限制。

[0071] 光压印的图案只要选择适合于目标电子器件的图案即可，图案尺寸也基于此。图案尺寸为例如纳米级和微米级。

[0072] 实施例

[0073] 以下，列举实施例和比较例更具体地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

[0074] [被膜形成用涂布液的调制]

[0075] <实施例 1>

[0076] 在 KAYARAD(注册商标)DPHA(日本化药株式会社制)(以下，简称为“DPHA”)3g 中添加 KAYARAD(注册商标)新戊二醇二丙烯酸酯(日本化药株式会社制)(以下，简称为“NPGDA”)7g(DPHA 和 NPGDA 的合计 100 质量份内，70 质量份)、IRGACURE(注册商标)OXE01(BASF ジヤパン株式会社(旧チバ・ジヤパン株式会社)制)(以下，简称为“OXE01”)0.5g(相对于 DPHA 和 NPGDA 的总质量为 5phr)，调制出压印材料 PNI-01。

[0077] <实施例 2>

[0078] 在 2g 的 DPHA 中添加 8g 的 NPGDA(DPHA 和 NPGDA 的合计 100 质量份内，80 质量份)、0.5g 的 OXE01(相对于 DPHA 和 NPGDA 的总质量为 5phr)，调制出压印材料 PNI-02。

[0079] <实施例 3>

[0080] 在 1g 的 DPHA 中添加 9g 的 NPGDA(DPHA 和 NPGDA 的合计 100 质量份内，90 质量份)、0.5g 的 OXE01(相对于 DPHA 和 NPGDA 的总质量为 5phr)，调制出压印材料 PNI-03。

[0081] <实施例 4>

[0082] 除了将实施例 1 中使用的 NPGDA 变更为具有 2 个甲基丙烯酰氧基的 1G(新中村化学株式会社制)(以下，简称为“1G”)以外，与实施例 1 同样地调制出压印材料 PNI-04。

[0083] <实施例 5>

[0084] 除了将实施例 2 中使用的 NPGDA 变更为 1G 以外，与实施例 2 同样地调制出压印材料 PNI-05。

[0085] <实施例 6>

[0086] 除了将实施例 3 中使用的 NPGDA 变更为 1G 以外，与实施例 3 同样地调制出压印材料 PNI-06。

[0087] <实施例 7>

[0088] 除了将实施例 1 中使用的 DPHA 变更为 A-DPH(新中村化学株式会社制)(以下，简称为“A-DPH”)以外，与实施例 1 同样地调制出压印材料 PNI-07。

[0089] <实施例 8>

[0090] 除了将实施例 2 中使用的 DPHA 变更为 A-DPH 以外，与实施例 2 同样地调制出压印材料 PNI-08。

[0091] <实施例 9>

[0092] 除了将实施例 3 中使用的 DPHA 变更为 A-DPH 以外，与实施例 3 同样地调制出压印材料 PNI-09。

[0093] <实施例 10>

[0094] 除了将实施例 1 中使用的 DPHA 和 NPGDA 分别变更为 A-DPH、1G 以外,与实施例 1 同样地调制出压印材料 PNI-10。

[0095] < 实施例 11 >

[0096] 除了将实施例 2 中使用的 DPHA 和 NPGDA 分别变更为 A-DPH、1G 以外,与实施例 2 同样地调制出压印材料 PNI-11。

[0097] < 实施例 12 >

[0098] 除了将实施例 3 中使用的 DPHA 和 NPGDA 分别变更为 A-DPH、1G 以外,与实施例 3 同样地调制出压印材料 PNI-12。

[0099] < 实施例 13 >

[0100] 在由实施例 1 获得的压印材料 PNI-01 中添加 2.6g 的丙二醇单甲基醚乙酸酯(以下,简称为“PGMEA”),调制出压印材料 PNI-13。

[0101] < 实施例 14 >

[0102] 在由实施例 2 获得的压印材料 PNI-02 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-14。

[0103] < 实施例 15 >

[0104] 在由实施例 3 获得的压印材料 PNI-03 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-15。

[0105] < 实施例 16 >

[0106] 在由实施例 4 获得的压印材料 PNI-04 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-16。

[0107] < 实施例 17 >

[0108] 在由实施例 5 获得的压印材料 PNI-05 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-17。

[0109] < 实施例 18 >

[0110] 在由实施例 6 获得的压印材料 PNI-06 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-18。

[0111] < 实施例 19 >

[0112] 在由实施例 7 获得的压印材料 PNI-07 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-19。

[0113] < 实施例 20 >

[0114] 在由实施例 8 获得的压印材料 PNI-08 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-20。

[0115] < 实施例 21 >

[0116] 在由实施例 9 获得的压印材料 PNI-09 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-21。

[0117] < 实施例 22 >

[0118] 在由实施例 10 获得的压印材料 PNI-10 中添加 2.6g 的 PGMEA,调制出压印材料 PNI-22。

[0119] < 实施例 23 >

- [0120] 在由实施例 11 获得的压印材料 PNI-11 中添加 2.6g 的 PGMEA, 调制出压印材料 PNI-23。
- [0121] < 实施例 24 >
- [0122] 在由实施例 12 获得的压印材料 PNI-12 中添加 2.6g 的 PGMEA, 调制出压印材料 PNI-24。
- [0123] < 实施例 25 >
- [0124] 在由实施例 1 获得的 PNI-01 中添加作为 (E) 成分的 X-22-164 (信越化学工业株式会社制) 0.5g (DPHA 和 NPGDA 的合计 100 质量份内, 5 质量份), 调制出压印材料 PNI-25。
- [0125] < 实施例 26 >
- [0126] 除了将实施例 25 中使用的 X-22-164 变更为 BYK (注册商标)-UV3570 (ビツクケミー・ジヤパン株式会社制) 以外, 与实施例 25 同样地调制出压印材料 PNI-26。
- [0127] < 实施例 27 >
- [0128] 除了将实施例 25 中使用的 X-22-164 变更为 BYK (注册商标)-UV3500 (ビツクケミー・ジヤパン株式会社制) 以外, 与实施例 25 同样地调制出压印材料 PNI-27。
- [0129] < 比较例 1 >
- [0130] 在 10g 的 DPHA 中添加 0.5g 的 OXE01 (相对于 DPHA 为 5phr), 调制出压印材料 PNI-A。
- [0131] < 比较例 2 >
- [0132] 在 10g 的 A-DPH 中添加 0.5g 的 OXE01 (相对于 A-DPH 为 5phr), 调制出压印材料 PNI-B。
- [0133] < 比较例 3 >
- [0134] 在 10g 的 NPGDA 中添加 0.5g 的 OXE01 (相对于 NPGDA 为 5phr), 调制出压印材料 PNI-C。
- [0135] < 比较例 4 >
- [0136] 在 10g 的 1G 中添加 0.5g 的 OXE01 (相对于 1G 为 5phr), 调制出压印材料 PNI-D。
- [0137] < 比较例 5 >
- [0138] 在由比较例 1 获得的压印材料 PNI-A 中添加 2.6g 的 PGMEA, 调制出压印材料 PNI-E。
- [0139] < 比较例 6 >
- [0140] 在由比较例 2 获得的压印材料 PNI-B 中添加 2.6g 的 PGMEA, 调制出压印材料 PNI-F。
- [0141] < 比较例 7 >
- [0142] 在由比较例 3 获得的压印材料 PNI-C 中添加 2.6g 的 PGMEA, 调制出压印材料 PNI-G。
- [0143] < 比较例 8 >
- [0144] 在由比较例 4 获得的压印材料 PNI-C 中添加 2.6g 的 PGMEA, 调制出压印材料 PNI-H。
- [0145] [光压印用被膜的制作]
- [0146] 在石英基板上旋转涂布由实施例 1 获得的压印材料 PNI-01, 从而获得光压印用被

膜 (PNI-01F)。

[0147] 在石英基板上旋转涂布由实施例 2 获得的压印材料 PNI-02,从而获得光压印用被膜 (PNI-02F)。

[0148] 在石英基板上旋转涂布由实施例 3 获得的压印材料 PNI-03,从而获得光压印用被膜 (PNI-03F)。

[0149] 在石英基板上旋转涂布由实施例 4 获得的压印材料 PNI-04,从而获得光压印用被膜 (PNI-04F)。

[0150] 在石英基板上旋转涂布由实施例 5 获得的压印材料 PNI-05,从而获得光压印用被膜 (PNI-05F)。

[0151] 在石英基板上旋转涂布由实施例 6 获得的压印材料 PNI-06,从而获得光压印用被膜 (PNI-06F)。

[0152] 在石英基板上旋转涂布由实施例 7 获得的压印材料 PNI-07,从而获得光压印用被膜 (PNI-07F)。

[0153] 在石英基板上旋转涂布由实施例 8 获得的压印材料 PNI-08,从而获得光压印用被膜 (PNI-08F)。

[0154] 在石英基板上旋转涂布由实施例 9 获得的压印材料 PNI-09,从而获得光压印用被膜 (PNI-09F)。

[0155] 在石英基板上旋转涂布由实施例 10 获得的压印材料 PNI-10,从而获得光压印用被膜 (PNI-10F)。

[0156] 在石英基板上旋转涂布由实施例 11 获得的压印材料 PNI-11,从而获得光压印用被膜 (PNI-11F)。

[0157] 在石英基板上旋转涂布由实施例 12 获得的压印材料 PNI-12,从而获得光压印用被膜 (PNI-12F)。

[0158] 在石英基板上旋转涂布由实施例 13 获得的压印材料 PNI-13,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-13F)。

[0159] 在石英基板上旋转涂布由实施例 14 获得的压印材料 PNI-14,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-14F)。

[0160] 在石英基板上旋转涂布由实施例 15 获得的压印材料 PNI-15,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-15F)。

[0161] 在石英基板上旋转涂布由实施例 16 获得的压印材料 PNI-16,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-16F)。

[0162] 在石英基板上旋转涂布由实施例 17 获得的压印材料 PNI-17,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-17F)。

[0163] 在石英基板上旋转涂布由实施例 18 获得的压印材料 PNI-18,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-18F)。

[0164] 在石英基板上旋转涂布由实施例 19 获得的压印材料 PNI-19,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-19F)。

[0165] 在石英基板上旋转涂布由实施例 20 获得的压印材料 PNI-20,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟,从而获得光压印用被膜 (PNI-20F)。

[0166] 在石英基板上旋转涂布由实施例 21 获得的压印材料 PNI-21, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-21F)。

[0167] 在石英基板上旋转涂布由实施例 22 获得的压印材料 PNI-22, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-22F)。

[0168] 在石英基板上旋转涂布由实施例 23 获得的压印材料 PNI-23, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-23F)。

[0169] 在石英基板上旋转涂布由实施例 24 获得的压印材料 PNI-24, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-24F)。

[0170] 在石英基板上旋转涂布由实施例 25 获得的压印材料 PNI-25, 从而获得光压印用被膜 (PNI-25F)。

[0171] 在石英基板上旋转涂布由实施例 26 获得的压印材料 PNI-26, 从而获得光压印用被膜 (PNI-26F)。

[0172] 在石英基板上旋转涂布由实施例 27 获得的压印材料 PNI-27, 从而获得光压印用被膜 (PNI-27F)。

[0173] 在石英基板上旋转涂布由比较例 1 获得的压印材料 PNI-A, 从而获得光压印用被膜 (PNI-AF)。

[0174] 在石英基板上旋转涂布由比较例 2 获得的压印材料 PNI-B, 从而获得光压印用被膜 (PNI-BF)。

[0175] 在石英基板上旋转涂布由比较例 3 获得的压印材料 PNI-C, 从而获得光压印用被膜 (PNI-CF)。

[0176] 在石英基板上旋转涂布由比较例 4 获得的压印材料 PNI-D, 从而获得光压印用被膜 (PNI-DF)。

[0177] 在石英基板上旋转涂布由比较例 5 获得的压印材料 PNI-E, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-EF)。

[0178] 在石英基板上旋转涂布由比较例 6 获得的压印材料 PNI-F, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-FF)。

[0179] 在石英基板上旋转涂布由比较例 7 获得的压印材料 PNI-G, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-GF)。

[0180] 在石英基板上旋转涂布由比较例 8 获得的压印材料 PNI-H, 采用 100℃ 的电热板进行预烘烤 1 分钟, 从而获得光压印用被膜 (PNI-HF)。

[0181] [光压印]

[0182] 作为压印装置, 使用 NM-0801HB (明昌机构株式会社制)。将由实施例 1 ~ 实施例 27 以及比较例 1 ~ 比较例 8 中获得的各压印材料制作而成的光压印用被膜进行图案形成试验。所用的模具为硅制, 图案为 120nm 的线与间隙 (line and space)。模具使用: 预先浸渍在 オプツール (注册商标) HD (ダイキン工业株式会社制) 中, 使用温度为 90℃、湿度为 90RH% 的高温高湿装置处理 2 小时, 以纯水进行冲洗, 然后以空气干燥后的模具。

[0183] 以使硅制模具粘接于由实施例 1 中获得的压印材料 PNI-01 制作而成的光压印用被膜 PNI-01F 的状态, 对上述压印装置进行设置。光压印在通常 23℃ 的条件下以下述顺序来进行: a) 经 10 秒加压至 1000N; b) 使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光; c) 经 10 秒泄

压;d)将模具与基板分离而脱模,将模具剥离后,在230℃利用洁净烘箱(TABAI ESPEC社制PVHC-210)进行烘烤1小时。将光压印后和烘烤后的结果示于表1中。

[0184] 关于由实施例2~实施例27以及比较例1~比较例8中获得的各压印材料制作而成的光压印用被膜,也与上述同样地进行光压印和烘烤。将光压印后和烘烤后的结果示于表1中。

[0185] [表1]

[0186]

	光压印用被膜	图案的情况			烘烤后的裂纹
		光固化	剥离	形状	
实施例1	PNI-01F	○	○	○	○
实施例2	PNI-02F	○	○	○	○
实施例3	PNI-03F	○	○	○	○
实施例4	PNI-04F	○	○	○	○
实施例5	PNI-05F	○	○	○	○
实施例6	PNI-06F	○	○	○	○
实施例7	PNI-07F	○	○	○	○
实施例8	PNI-08F	○	○	○	○
实施例9	PNI-09F	○	○	○	○
实施例10	PNI-10F	○	○	○	○
实施例11	PNI-11F	○	○	○	○
实施例12	PNI-12F	○	○	○	○
实施例13	PNI-13F	○	○	○	○
实施例14	PNI-14F	○	○	○	○
实施例15	PNI-15F	○	○	○	○
实施例16	PNI-16F	○	○	○	○
实施例17	PNI-17F	○	○	○	○
实施例18	PNI-18F	○	○	○	○
实施例19	PNI-19F	○	○	○	○
实施例20	PNI-20F	○	○	○	○
实施例21	PNI-21F	○	○	○	○
实施例22	PNI-22F	○	○	○	○
实施例23	PNI-23F	○	○	○	○
实施例24	PNI-24F	○	○	○	○
实施例25	PNI-25F	○	○	○	○
实施例26	PNI-26F	○	○	○	○
实施例27	PNI-27F	○	○	○	○
比较例1	PNI-AF	○	○	○	×
比较例2	PNI-BF	○	○	○	×
比较例3	PNI-CF	○	×	×	○
比较例4	PNI-DF	○	×	×	○
比较例5	PNI-EF	○	○	○	×
比较例6	PNI-FF	○	○	○	×
比较例7	PNI-GF	○	×	×	○
比较例8	PNI-HF	○	×	×	○

[0187] 在表1中,“光固化”是指在曝光后膜是否固化的评价,“○”表示已固化,“×”表示未固化。“剥离”是指在脱模时图案的一部分是否因为附着于模具等而剥离的评价,“○”表示未剥离,“×”表示观察到剥离。“形状”是指模具的图案是否被良好地转印至脱模后的膜上的评价,“○”表示已被良好地转印,“×”表示未被良好地转印。“烘烤后的裂纹”是指

在光压印后进行烘烤,自然冷却时是否产生裂纹的评价,“○”表示未观察到裂纹,“×”表示观察到裂纹。

[0188] 由表 1 的结果可知,由实施例 1~实施例 27 中获得的各压印材料制作而成的光压印用被膜能够通过光压印形成良好的图案。另一方面,由比较例 1、2、5 和 6 中获得的各压印材料制作而成的光压印用被膜在烘烤后产生裂纹。此外,由比较例 3、4、7 和 8 中获得的各压印材料制作而成的光压印用被膜都在脱模时图案的一部分剥离,模具的图案未良好地转印至脱模后的膜上。

[0189] 由以上的结果明确了,关于具有烘烤后的耐裂性、并且通过光压印能够形成所需图案的压印材料的构成,(A)成分:分子内具有 5 个以上聚合性基团的化合物、(B)成分:分子内具有 2 个聚合性基团的化合物、和 (C)成分:光自由基引发剂是必须的。此外,明确了可以含有 (D)成分:溶剂、(E)成分:分子内具有 2 个以上聚合性基团的有机硅化合物。

[0190] [铅笔硬度试验]

[0191] 铅笔硬度试验采用 JIS K5600-5-4 所记载的方法来进行。作为试验机,使用电动铅笔划痕硬度试验机 No. 553-M(株式会社安田精机制作所制)。在铅笔硬度试验中,硬度的指标以(硬)9H > 8H > 7H > 6H > 5H > 4H > 3H > 2H > H > F > HB > B > 2B > 3B > 4B > 5B > 6B(软)来表示。

[0192] 在硅晶片上旋转涂布由实施例 1 获得的压印材料 PNI-01,在其上覆盖石英基板,在通常 23°C 的条件下以下述顺序在硅晶片上制作光固化膜:a)经 10 秒加压至 1000N;b)使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光;c)经 10 秒泄压;d)将石英基板与硅晶片分离而脱模,利用洁净烘箱在 230°C 烘烤 1 小时,然后进行铅笔硬度试验。将其结果示于表 2 中。

[0193] 使用由实施例 2~实施例 12 和实施例 25~实施例 27 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行铅笔硬度试验。将其结果示于表 2 中。

[0194] 在硅晶片上旋转涂布由实施例 13 获得的压印材料 PNI-13,采用 100°C 的电热板进行预烘烤 1 分钟,在其上覆盖石英基板,在通常 23°C 的条件下以下述顺序在硅晶片上制作光固化膜:a)经 10 秒加压至 1000N;b)使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光;c)经 10 秒泄压;d)将石英基板与硅晶片分离而脱模,利用洁净烘箱在 230°C 烘烤 1 小时后,进行铅笔硬度试验。将其结果示于表 2 中。

[0195] 使用由实施例 14~实施例 24 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行铅笔硬度试验。将其结果示于表 2 中。

[0196] 在硅晶片上旋转涂布由比较例 1 获得的压印材料 PNI-A,在其上覆盖石英基板,在通常 23°C 的条件下以下述顺序在硅晶片上制作光固化膜:a)经 10 秒加压至 1000N;b)使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光;c)经 10 秒泄压;d)将石英基板与硅晶片分离而脱模,利用洁净烘箱在 230°C 进行烘烤 1 小时,结果产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0197] 除了使用由比较例 2 获得的压印材料 PNI-B 来代替上述 PNI-A 以外,与上述同样地制作光固化膜,进行烘烤,但在烘烤后产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0198] 使用由比较例 3 和比较例 4 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行铅笔硬度试验。将其结果示于表 2 中。

[0199] 在硅晶片上旋转涂布由比较例 5 获得的压印材料 PNI-E,采用 100°C 的电热板进行预烘烤 1 分钟,在其上覆盖石英基板,在通常 23°C 的条件下以下述顺序在硅晶片上制作光

固化膜 :a) 经 10 秒加压至 1000N ;b) 使用高压水银灯进行 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光 ;c) 经 10 秒泄压 ;d) 将石英基板与硅晶片分离而脱模,利用洁净烘箱在 230°C 进行烘烤 1 小时,结果产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0200] 除了使用由比较例 6 获得的压印材料 PNI-F 来代替上述 PNI-E 以外,与上述同样地制作光固化膜,进行烘烤,但烘烤后产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0201] 使用由比较例 7 和比较例 8 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行铅笔硬度试验。将其结果示于表 2 中。

[0202] [表 2]

[0203]

	压印材料	铅笔硬度
实施例 1	PNI-01	4H
实施例 2	PNI-02	3H
实施例 3	PNI-03	3H
实施例 4	PNI-04	4H
实施例 5	PNI-05	4H
实施例 6	PNI-06	4H
实施例 7	PNI-07	4H
实施例 8	PNI-08	4H
实施例 9	PNI-09	3H
实施例 10	PNI-10	4H
实施例 11	PNI-11	4H
实施例 12	PNI-12	4H
实施例 13	PNI-13	4H
实施例 14	PNI-14	3H
实施例 15	PNI-15	3H
实施例 16	PNI-16	4H
实施例 17	PNI-17	4H

实施例 18	PNI-18	3H
实施例 19	PNI-19	4H
实施例 20	PNI-20	4H
实施例 21	PNI-21	4H
实施例 22	PNI-22	4H
实施例 23	PNI-23	4H
实施例 24	PNI-24	3H
实施例 25	PNI-25	3H
实施例 26	PNI-26	3H
实施例 27	PNI-27	3H
比较例 1	PNI-A	不可测定 (裂纹)
比较例 2	PNI-B	不可测定 (裂纹)
比较例 3	PNI-C	B
比较例 4	PNI-D	H
比较例 5	PNI-E	不可测定 (裂纹)
比较例 6	PNI-F	不可测定 (裂纹)
比较例 7	PNI-G	B
比较例 8	PNI-H	H

[0204] 由表 2 的结果可知,由实施例 1 ~ 实施例 27 获得的各压印材料都能够形成具有 3H 以上的铅笔硬度的被膜。另一方面,由比较例 1、2、5 和 6 获得的各压印材料在烘烤后产生裂纹,不能形成被膜。由比较例 3、4、7 和 8 获得的各压印材料,都可形成 H 以下的铅笔硬度。由以上结果可知,使用本发明的压印材料而获得的膜具有 3H 以上的铅笔硬度。

[0205] [透射率的测定]

[0206] 透射率测定使用 UV-2550 UV-VISIBLESPECTROPHOTOMETER (株式会社岛津制作所制), 算出波长 400nm 时样品膜厚 2 μ m 时的透射率。

[0207] 在石英基板上旋转涂布由实施例 1 获得的压印材料 PNI-01, 在其上覆盖其它石英基板, 在通常 23°C 的条件下以下述顺序在石英基板上制作光固化膜 : a) 经 10 秒加压至 1000N ; b) 使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光 ; c) 经 10 秒泄压 ; d) 将覆盖的石英基板

从下侧的石英基板分离而脱模,利用洁净烘箱在 230℃进行烘烤 1 小时,然后进行透射率测定。将其结果示于表 3 中。

[0208] 使用由实施例 2 ~ 实施例 12 以及实施例 25 ~ 实施例 27 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行透射率测定。将其结果示于表 3 中。

[0209] 在石英基板上旋转涂布由实施例 13 获得的压印材料 PNI-13,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟。然后,覆盖其它石英基板,在通常 23℃的条件下以下述顺序在石英基板上制作光固化膜 :a) 经 10 秒加压至 1000N ;b) 使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光 ;c) 经 10 秒泄压 ;d) 将覆盖的石英基板从下侧的石英基板分离而脱模,利用洁净烘箱在 230℃进行烘烤 1 小时,然后进行透射率测定。将其结果示于表 3 中。

[0210] 使用由实施例 14 ~ 实施例 24 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行透射率测定。将其结果示于表 3 中。

[0211] 在石英基板上旋转涂布由比较例 1 获得的压印材料 PNI-A,在其上覆盖其它石英基板,在通常 23℃的条件下以下述顺序在石英基板上制作光固化膜 :a) 经 10 秒加压至 1000N ;b) 使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光 ;c) 经 10 秒泄压 ;d) 将覆盖的石英基板从下侧的石英基板分离而脱模,利用洁净烘箱在 230℃进行烘烤 1 小时,结果产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0212] 除了使用由比较例 2 获得的压印材料 PNI-B 来代替上述 PNI-A 以外,与上述同样地制作光固化膜,进行烘烤,但烘烤后产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0213] 使用由比较例 3 和比较例 4 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行透射率测定。将其结果示于表 3 中。

[0214] 在石英基板上旋转涂布由比较例 5 获得的压印材料 PNI-E,采用 100℃的电热板进行预烘烤 1 分钟。然后,覆盖其它石英基板,在通常 23℃的条件下以下述顺序在石英基板上制作光固化膜 :a) 经 10 秒加压至 1000N ;b) 使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光 ;c) 经 10 秒泄压 ;d) 将覆盖的石英基板从下侧的石英基板分离而脱模,利用洁净烘箱在 230℃进行烘烤 1 小时,结果产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0215] 除了使用由比较例 6 获得的压印材料 PNI-F 来代替上述 PNI-E 以外,与上述同样地进行光固化膜的制作和烘烤,但烘烤后产生裂纹,因而不能获得被膜。

[0216] 使用由比较例 7 和比较例 8 获得的各压印材料,与上述同样地制作光固化膜,烘烤后,进行透射率测定。将其结果示于表 3 中。

[0217] [表 3]

[0218]

	压印材料	透射率 (%)
实施例 1	PNI-01	98%
实施例 2	PNI-02	98%
实施例 3	PNI-03	98%
实施例 4	PNI-04	98%

实施例 5	PNI-05	98%
实施例 6	PNI-06	98%
实施例 7	PNI-07	98%
实施例 8	PNI-08	98%
实施例 9	PNI-09	98%
实施例 10	PNI-10	98%
实施例 11	PNI-11	98%
实施例 12	PNI-12	98%
实施例 13	PNI-13	98%
实施例 14	PNI-14	98%
实施例 15	PNI-15	98%
实施例 16	PNI-16	98%
实施例 17	PNI-17	98%
实施例 18	PNI-18	98%
实施例 19	PNI-19	98%
实施例 20	PNI-20	98%
实施例 21	PNI-21	98%
实施例 22	PNI-22	98%
实施例 23	PNI-23	98%
实施例 24	PNI-24	98%
实施例 25	PNI-25	98%
实施例 26	PNI-26	98%
实施例 27	PNI-27	98%
比较例 1	PNI-A	不可测定 (裂纹)

比较例 2	PNI-B	不可测定 (裂纹)
比较例 3	PNI-C	98%
比较例 4	PNI-D	98%
比较例 5	PNI-E	不可测定 (裂纹)
比较例 6	PNI-F	不可测定 (裂纹)
比较例 7	PNI-G	98%
比较例 8	PNI-H	98%

[0219] 由表 3 的结果确认了,关于由实施例 1 ~ 实施例 27 获得的各压印材料,所得的被膜都达到了高透射率。

[0220] [剥离性 (stripping) 试验]

[0221] 剥离性 (stripping) 试验中,制作将单乙醇胺与二甲亚砷以质量比 70 : 30 混合成的溶液,加热至 80℃,然后使基材上形成的被膜在该溶液中浸渍 15 分钟,确认浸渍时有无从基材剥离。此外,关于浸渍后的被膜,利用电热板在 100℃ 进行烘烤 1 分钟,通过以下式子算出浸渍后的残膜率。

[0222] 残膜率 = (浸渍后在 100℃ 烘烤 1 分钟后的膜厚) / (浸渍前的膜厚)

[0223] 在石英基板上旋转涂布由实施例 25 ~ 实施例 27 获得的各压印材料,在其上覆盖其它石英基板,在通常 23℃ 的条件下以下述顺序在石英基板上制作光固化膜 :a) 经 10 秒加压至 1000N ;b) 使用高压水银灯进行 500mJ/cm² 的曝光 ;c) 经 10 秒泄压 ;d) 将覆盖的石英基板从下侧的石英基板分离而脱模,利用洁净烘箱在 230℃ 进行烘烤 1 小时,然后进行剥离性试验。将其结果示于表 4 中。

[0224] [表 4]

[0225]

	压印材料	剥离	残膜率
实施例 25	PNI-25	○	99.9%
实施例 26	PNI-26	○	99.9%
实施例 27	PNI-27	○	99.9%

[0226] 在表 4 中,“剥离”是指浸渍时膜是否从基材剥离的评价,“○”表示未剥离,“×”表示已剥离。由表 4 的结果可知,包含 (E) 成分的由实施例 25 ~ 实施例 27 获得的各压印材料未从基材剥离,能够形成残膜率高的被膜。

[0227] 产业可利用性

[0228] 通过本发明的压印材料而获得的膜可以适用于场效应晶体管等半导体元件、固体摄像元件、图像显示元件等电子器件、以及光学部件。