

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年9月17日(17.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/113357 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 59/02 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052402
- (22) 国際出願日: 2009年2月13日(13.02.2009)
- (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 2008-065777 2008年3月14日(14.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 公立大学法人大阪府立大学 (Osaka Prefecture University Public Corporation) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府堺市中央区学園町1-1 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白井 正充 (SHIRAI, Masamitsu) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府堺市中央区学園町1-1 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 平井 義彦 (HIRAI, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府堺市中央区学園町1-1 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 杉本 勝徳 (SUGIMOTO, Katsunori); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺1丁目14番22号日進ビル Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

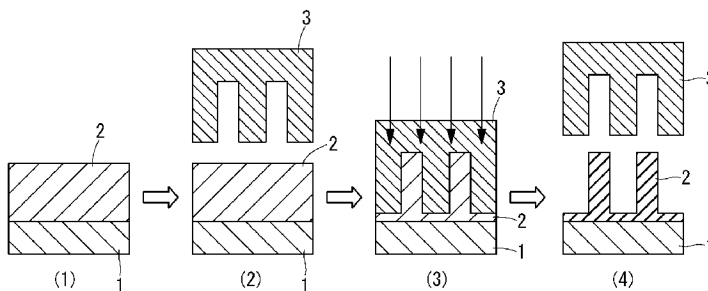
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: OPTICAL IMPRINT METHOD, MOLD DUPLICATING METHOD, AND MOLD DUPLICATE

(54) 発明の名称: 光インプリント方法、モールド複製方法及びモールドの複製品

[図1]



(57) Abstract: Provided is an optical imprint method and so on, which keeps an expensive mold out of dirt and which has high productivity. This optical imprint method comprises applying a rework type optical crosslinking/curing resin to a substrate (1) thereby to form a resin layer (2), pushing a mold (3) to the resin layer (2), then emitting a first wavelength light, and peeling the mold (3) from the resin layer (2) so that a pattern is transferred to the resin layer (2). The rework type crosslinking/curing resin is crosslinked/cured by irradiating the resin with the first wavelength light, and is solubilized in a solvent by irradiating or heating the same with a second wavelength light having a shorter wavelength than the first wavelength. Even if a groove in the mold (3) is closed with the crosslinked/cured resin, therefore, the crosslinked/cured resin can be again solubilized by irradiating the mold (3) with the second wavelength light, so that the resin can be easily removed.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2009/113357 A1



高価なモールドを汚損せず、生産性が高い光インプリント方法等を提供する。この発明の光インプリント方法は、基板 1 にリワーク型光架橋・硬化樹脂を塗布して樹脂層 2 を形成し、樹脂層 2 にモールド 3 を押付けたのち、第 1 波長の光を照射して、モールド 3 を樹脂層 2 から剥離することにより、パターンを樹脂層 2 に転写する。また、リワーク型光架橋・硬化樹脂は、第 1 波長の光を照射することによって架橋・硬化し、第 1 波長よりも波長が短い第 2 波長の光の照射や加熱によって溶媒に可溶化する。そのため、モールド 3 の溝が架橋・硬化した樹脂によって閉塞しても、第 2 波長の光をモールド 3 に照射すること等によって、架橋・硬化した樹脂を再可溶化して、容易に除去することができる。

明 細 書

光インプリント方法、モールド複製方法及びモールドの複製品

技術分野

[0001] この発明は、新規な光インプリント方法、この方法を利用してモールドを複製するモールド複製方法及び複製されたモールドの複製品に関する。

背景技術

[0002] 大規模集積回路や液晶ディスプレイなどの電子デバイス、光集積回路や光ディスクなどの光デバイス、免疫分析チップやDNAチップなどの化学・バイオ関連デバイスなどを効率よく安価に製造する微細加工方法として、インプリント方法が注目されている。

[0003] インプリント方法は、熱インプリントと光インプリントの2つに大別できる。熱インプリント方法とは、モールドを熱で軟化させた樹脂に押し付け、樹脂を冷却して樹脂を硬化させたのち、モールドを樹脂から剥離することによって、モールド上に形成された凹凸(以下、パターンと略記する。)を樹脂に転写する方法である。

[0004] このように、熱インプリント方法は、樹脂が軟化した状態で加圧しなければならないため、加温機構と高いプレス圧力を供給できるプレス機構とを備えた大掛かりな製造装置が必要であるとの問題点があった。

[0005] また、樹脂を加温、冷却するための時間が必要であり、生産性が低くなるという問題点があった。さらに、樹脂の加温と冷却によって樹脂が膨張、収縮するため、高精度の製品を製造することが困難であるとの問題点があった。

[0006] 一方、光インプリント方法は、透明モールドを光硬化性樹脂に押付けて、紫外線等の電磁波を照射して光硬化性樹脂を硬化させたのち、モールドを光硬化性樹脂から剥離することによって、モールド上に形成されたパターンを樹脂に転写する方法である(特許文献1を参照。)

[0007] 光インプリント方法では、モールド内に光硬化性樹脂を充填して、電磁波を照射できればよいので、プレス圧力はそれほど高くなくてもよく、場合によっては加圧しなくてもよい。そのため、熱インプリント方法とは異なり、大規模な製造装置を必要としない。

- [0008] また、光硬化性樹脂は加温しなくても硬化でき、冷却しなくても離型できるため、熱インプリント方法と比べれば生産性は高い。さらに、熱によって樹脂やモールドが膨張、収縮することがないため、高精度の製品を製造できる。このように、光インプリント方法は、熱インプリント方法に比べて優れた点を備えている。
- [0009] ただ、光インプリント方法でも、熱インプリント方法と同様に、ニッケル、単結晶シリコン、石英等やサファイヤなどの透明材料をフォトソグラフィ方法等によって加工した高価(数百万円～数千万円)なモールドを必要とする。また、光インプリント方法でも、熱インプリント方法と同様に、モールドと硬化した樹脂とを剥離する際に、モールドと硬化した樹脂との圧着や摩擦が原因で、部分的に樹脂がモールドとともに剥離して、モールドの溝を閉塞することがある。
- [0010] そのため、光インプリント方法においても、パターン転写を繰り返すうちに、モールドの溝が閉塞して、高価なモールドが汚損するとともに、転写したパターンの一部に欠損が生じてしまうとの問題点があった。
- [0011] この問題点を解決するために、モールドの表面を予めシランカップリング剤等からなる離型剤で処理して、モールドと樹脂との付着力を低減すること、樹脂と付着し難い材料でモールドを作成することが試みられている。ただ、離型剤処理や非粘着性材料の使用によってもモールドの汚損を完全に防ぐことはできず、転写するごとに離型剤処理する場合は生産性が低下するという問題点があった(特許文献2、非特許文献1を参照。)
- [0012] また、高価なモールドを直接使用するのではなく、モールドの複製品を作り、この複製品を使用して光インプリントを行うことも試みられている(特許文献3を参照。)。ただ、モールドからその正確な複製物を作ることは困難であり、複製物を作る際にモールドの溝が閉塞して、モールドが汚損する可能性もあった。
- [0013] さらに、前記の光インプリント方法では、モールドの凸部によって押された部分にも樹脂層が残存(以下、残膜と略記する。)し、この残膜を除去するためには、酸素ガス等によるドライエッチングが必要である。そして、この残膜処理が、光インプリント方法の生産性を低下させる要因となっていた(非特許文献1及び非特許文献2を参照。)

。

[0014] 一方、ある特定の波長の光を照射することによって架橋・硬化し、前記波長とは異なる波長の光の照射や加熱によって溶媒に再可溶化するリワーク型光架橋・硬化樹脂について、発明者らを含む多くの研究者が以前から研究していた(非特許文献3を参照。)

先行技術文献

[0015] 特許文献1:特開2007-329276

特許文献2:特表2005-515617

特許文献3:特開2007-245684

[0016] 非特許文献1:前田 龍太郎編著「ナノインプリントのはなし」日刊工業新聞社2005年

非特許文献2:谷口 淳著「はじめてのナノインプリント技術」工業調査会 2005年

非特許文献3:白井 正充「リワーク能を有する光架橋・硬化樹脂」高分子論文集,vol. 65, No.2, pp.113-123(Feb., 2008)

発明の概要

[0017] そこで、この発明は、高価なモールドを汚損させることなく、生産性の高い光インプリント方法、高価なモールドを汚損することなく安価かつ正確に複製することができるモールド複製方法、及びこのモールド複製方法により複製されたモールドの複製品を提供することを課題とする。

[0018] 発明者らは、前記リワーク型光架橋・硬化樹脂を使用すれば、上記の課題を解決することができることを考え出し、この発明を完成させた。

[0019] すなわち、この発明の請求項1に記載の光インプリント方法は、(1)第1波長の光を照射すると架橋・硬化するとともに、第1波長よりも短い第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により溶媒に再可溶化するリワーク型光架橋・硬化樹脂を、基板に塗布して樹脂層を形成する塗布工程と、(2)モールドを樹脂層に押付ける押付工程と、(3)第1波長の光を樹脂層に照射する第1露光工程と、(4)モールドを樹脂層から剥離して、パターンを形成するパターン形成工程とをこの順序で含む、方法である。

[0020] この発明の請求項2に記載の光インプリント方法は、請求項1に記載の光インプリン

ト方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂が、(a)両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えているモノマーと、(b)第1波長の光を照射するとラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤と、(c)第2波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤及び加熱すると酸を発生する熱酸発生剤の少なくとも一方とを含む、方法である。

[0021] この発明の請求項3に記載の光インプリント方法は、請求項2に記載の光インプリント方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂の光ラジカル重合可能な架橋性基がアクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の酸分解性基がアセタール基、ケタール基、ヘミアセタールエステル基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である、方法である。

[0022] この発明の請求項4に記載の光インプリント方法は、請求項1から請求項3の何れかに記載の光インプリント方法であって、第2波長の光を樹脂層に照射する第2露光工程を含む、方法である。

[0023] この発明の請求項5に記載の光インプリント方法は、請求項1から請求項4の何れかに記載の光インプリント方法であって、第2波長の光を、樹脂層から剥離した後のモールドに照射する第2露光工程を含む、方法である。

[0024] この発明の請求項6に記載の光インプリント方法は、請求項1に記載の光インプリント方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂が、(d)両末端に光カチオン重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に熱分解性基を備えているモノマーと、(e)第1波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤とを含む、方法である。

[0025] この発明の請求項7に記載の光インプリント方法は、請求項6に記載の光インプリント方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂の光カチオン重合可能な架橋性基がエポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタン基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の熱分解性基がアセタール基、ケタール基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である、方法である。

- [0026] この発明の請求項8に記載の光インプリント方法は、請求項1、請求項6又は請求項7の何れかに記載の光インプリント方法であって、樹脂層から剥離した後のモールドを加熱する加熱工程を含む、方法である。
- [0027] この発明の請求項9に記載のモールド複製方法は、(1)第1波長の光を照射すると架橋・硬化するとともに、第1波長よりも短い第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により溶媒に再可溶化するリワーク型光架橋・硬化樹脂を、第1基板に塗布して第1樹脂層を形成する第1塗布工程と、(2)モールドを第1樹脂層に押付ける押付工程と、(3)第1波長の光を第1樹脂層に照射する露光工程と、(4)モールドを第1樹脂層から剥離して、パターンを形成するパターン形成工程と、(5)第2波長よりも波長の長い光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により架橋・硬化するとともに、光の照射及び加熱によっては溶媒に再可溶化しない架橋・硬化樹脂を、パターン上に塗布して第2樹脂層を形成する第2塗布工程と、(6)第2樹脂層の上に第2基板を設置する第2基板設置工程と、(7)第2樹脂層を架橋・硬化する波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方によって、第2樹脂層を架橋・硬化する第2樹脂層架橋・硬化工程と、(8)第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方によって、パターンを可溶化する可溶化工程と、(9)可溶化したパターン及び第1基板を除去する除去工程とをこの順序で含む、方法である。
- [0028] この発明の請求項10に記載のモールド複製方法は、請求項9に記載のモールド複製方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂が、(a)両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えているモノマーと、(b)第1波長の光を照射するとラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤と、(c)第2波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤及び加熱すると酸を発生する熱酸発生剤の少なくとも一方と、を含む、方法である。
- [0029] この発明の請求項11に記載のモールド複製方法は、請求項10に記載のモールド複製方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂の光ラジカル重合可能な架橋性基がアクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の酸分解性基がアセタール基、ケタール基、ヘミアセタールエステル基、第3級カルボン酸エステ

ル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である、方法である。

[0030] この発明の請求項12に記載のモールド複製方法は、請求項9から請求項11の何れかに記載のモールド複製方法であって、第2波長の光を、第1樹脂層から剥離した後のモールドに照射する第2露光工程を含む、方法である。

[0031] この発明の請求項13に記載のモールド複製方法は、請求項9に記載のモールド複製方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂が、(d)両末端に光カチオン重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に熱分解性基を備えているモノマーと、(e)第1波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤とを含む、方法である。

[0032] この発明の請求項14に記載のモールド複製方法は、請求項13に記載のモールド複製方法であって、リワーク型光架橋・硬化樹脂の光カチオン重合可能な架橋性基がエポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタン基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の熱分解性基がアセタール基、ケタール基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である、方法である。

[0033] この発明の請求項15に記載のモールド複製方法は、請求項9、請求項13又は請求項14の何れかに記載のモールド複製方法であって、第1樹脂層から剥離した後のモールドを加熱する加熱工程を含む、方法である。

[0034] この発明の請求項16に記載のモールド複製方法は、請求項9から請求項15の何れかに記載のモールド複製方法であって、第2基板が可撓性を有する材料からなる、方法である。

[0035] この発明の請求項17に記載のモールド複製方法は、請求項9から請求項16の何れかに記載のモールド複製方法であって、除去工程で使用する溶媒が、水、アルカリ水溶液、熱水、エタノール、メタノール、からなる群れより選ばれる少なくとも1種を含む溶媒である、方法である。

[0036] この発明の請求項18に記載のモールドの複製品は、請求項9から請求項17の何れかに記載のモールド複製方法によって得られうる、ものである。

[0037] 請求項1に記載の光インプリント方法によれば、樹脂層を架橋・硬化してモールドを

剥離した際に、仮に樹脂がモールドの溝を閉塞しても、モールドに第2波長の光を照射したり、モールドを加熱したりすることによって、閉塞している樹脂を溶媒に再可溶化して除去できる。

- [0038] 請求項2～請求項3、請求項6～請求項7に記載の光インプリント方法によれば、特定構造のモノマーを使用することによって、モールドの汚損を考慮することなく、既存の光重合を利用する光インプリント方法を実施することができる。
- [0039] 請求項4に記載の光インプリント方法によれば、第2波長の光を照射する時間を調整することによって、ドライエッチングをすることなく、基板上の残膜(ベース層)を除去することができる。
- [0040] 請求項5又は請求項8に記載の光インプリント方法によれば、モールドの溝を閉塞しても直ぐに除去できるので、インプリントの度にモールドの溝が閉塞しているか否かを確認する必要がない。そのため、インプリントの生産性を向上することができる。
- [0041] 請求項9に記載のモールド複製方法によれば、従来からある架橋・硬化樹脂を使用することによって、モールドを容易に複製することができる。そして、この複製を利用して光インプリント方法を行うことにより、元のモールドを汚損することなく、元のモールドに忠実な光インプリント方法を実施することができる。
- [0042] 請求項10～請求項11、請求項13～請求項14に記載のモールド複製方法によれば、特定構造のモノマーを使用することによって、元のモールドの汚損を考慮することなく、既存の光重合を利用してモールドを複製できる。
- [0043] 請求項12、請求項15に記載のモールド複製方法によれば、モールドの溝が閉塞しても直ぐに除去されるので、インプリントの度にモールドの溝が閉塞しているか否かを確認する必要がない。そのため、モールドの複製効率を向上することができる。
- [0044] 請求項16に記載のモールド複製方法によれば、モールドの複製品をローラの外面に取り付けることができ、このローラを使用すれば、連続的に高い効率でインプリント方法を実施することができる。
- [0045] 請求項17に記載の複製方法によれば、自然環境をあまり汚染することなく、分解後のリワーク型光架橋・硬化樹脂を除去することができる。
- [0046] 請求項18に記載のモールドの複製品によれば、高価なモールドの代わりに安価で

正確な複製品を使用することによって、インプリント方法による製品を効率的かつ安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0047] [図1]この発明の光インプリント方法を工程順に示す概略図である。
- [図2]この発明のモールド複製方法を工程順に示す概略図である。
- [図3]リワーク型光架橋・硬化樹脂のバリエーションを示す概略図である。
- [図4]リワーク型光架橋・硬化樹脂に使用するモノマーの一例であるDCA3の合成経路を示す図である。
- [図5]光照射によるリワーク型光架橋・硬化樹脂の化学変化を示す概略図である。
- [図6]この発明の光インプリント方法により得られた1次パターンの光学顕微鏡写真である。
- [図7]この発明のモールド複製方法により得られた2次パターンの光学顕微鏡写真である。
- [図8]モールド、1次パターン及び2次パターンを段差計により比較し、この発明の光インプリント方法の転写性能及びモールド複製方法の複製性能を評価した結果を示すグラフである。
- [図9]別のリワーク型光架橋・硬化樹脂に使用する熱酸発生剤の一例であるCHTSの合成経路を示す図である。
- [図10]光照射と加熱による別のリワーク型光架橋・硬化樹脂の化学変化を示す概略図である。
- [図11]別のリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用した場合のモールド、1次パターン、2次パターンの光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0048] 1. 光インプリント方法

この発明の光インプリント方法は、(1)塗布工程、(2)押付工程、(3)第1露光工程、(4)パターン形成工程、の各工程をこの順番で含む方法である。そこで、図1に基づいて、各工程について詳説する。

[0049] (1) 塗布工程

塗布工程は、図1の(1)に示すように、リワーク型光架橋・硬化樹脂を基板1に塗布して樹脂層2を形成する工程である。以下に、1)リワーク型光架橋・硬化樹脂、2)基板、3)塗布方法について説明する。

[0050] 1)リワーク型光架橋・硬化樹脂

リワーク型光架橋・硬化樹脂とは、第1波長の光を照射すると架橋・硬化するとともに、第1波長よりも短い第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方によって、溶媒に再可溶化する樹脂のことである。なお、溶媒としては水系や有機溶媒系などの各種溶媒が挙げられる。

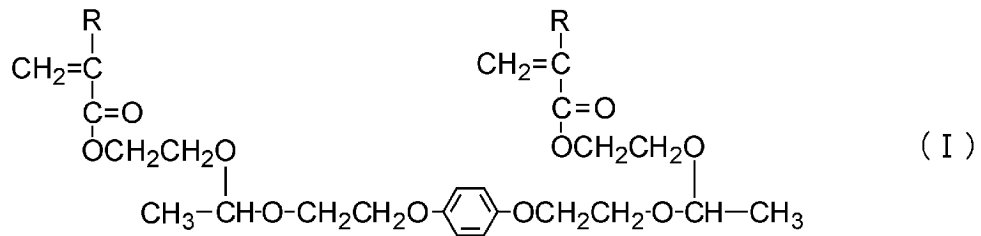
[0051] リワーク型光架橋・硬化樹脂としては、例えば、(A)第1波長の光を照射するとラジカルを発生して架橋・硬化するとともに、第2波長の光を照射する又は加熱すると分解する光ラジカル硬化型のリワーク型光架橋・硬化樹脂、(B)第1波長の光を照射すると酸を発生して架橋・硬化するとともに、加熱すると分解する光カチオン硬化型のリワーク型光架橋・硬化樹脂等が挙げられる。

[0052] (A)の光ラジカル硬化型のリワーク型光架橋・硬化樹脂としては、例えば、(a)両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えているモノマーと、(b)第1波長の光を照射するとラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤と、(c)第2波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤及び加熱すると酸を発生する熱酸発生剤の少なくとも一方と、を含むものが挙げられる。

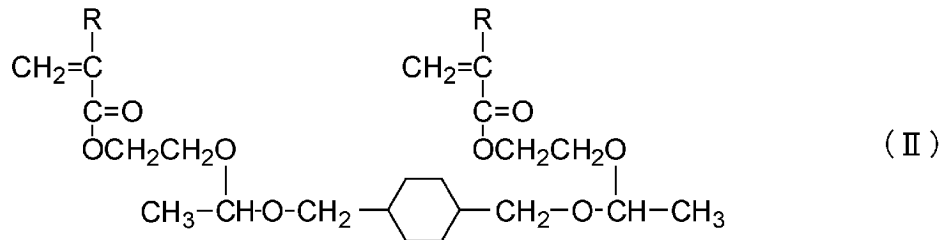
[0053] 前記(a)モノマーは、両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えている。なお、光ラジカル重合可能な架橋性基としては、例えば、アクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基などが挙げられる。また、酸分解性基とは、酸によって分解する官能基のことであり、例えば、アセタール基、ケタール基、ヘミアセタールエステル基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基などが挙げられる。

[0054] このような(a)モノマーとしては、例えば、後述する実施例に記載のDCA3、下記の化学式(I)に示すDA1(式中のRはH又はCH₃の何れかを表す。)、及び下記の化学式(II)に示すDA2(式中のRはH又はCH₃の何れかを表す。)等が挙げられる。

[0055] [化1]



[0056] [化2]



[0057] また、前記(b)光ラジカル重合開始剤は、第1波長の光を照射するとラジカルを発生する公知のラジカル重合開始剤であれば特に限定することなく使用することができる。ただ、安価な高圧水銀灯を光源として使用できるため、i線(365nm)の光でラジカルを発生する化合物であることが好ましい。

[0058] このような(b)光ラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(以下、DMPAと略記する。)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0059] さらに、(c)光酸発生剤は、第2波長の光を照射すると酸を発生する公知の光酸発生剤であれば特に限定することなく使用することができる。第2波長が第1波長よりも短いため、リワーク型光架橋・硬化樹脂に第1波長の光を照射しても、ラジカルは発生するが酸は発生しない。そのため、リワーク型光架橋・硬化樹脂に第1波長の光を照射しても、モノマー同士が分子間で架橋・硬化するだけで、モノマー自身は分解しない。

[0060] このような(c)光酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸(以下、TPSTと略記する。)、4,4'-ビス(tert-ブチル)フェニルヨードニウムトリプレート(例えば商品名:BBI-105、みどり化学製)、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート等が挙げられる。

[0061] 加えて、(c)熱酸発生剤は、加熱すると酸を発生する公知の熱酸発生剤であ

れば特に限定することなく使用することができる。熱酸発生剤に第1波長の光を照射しても酸は生じないため、リワーク型光架橋・硬化樹脂に第1波長の光を照射しても、ラジカルは発生するが酸は発生しない。そのため、リワーク型光架橋・硬化樹脂に第1波長の光を照射しても、モノマー同士が分子間で架橋・硬化するだけで、モノマー自身は分解しない。

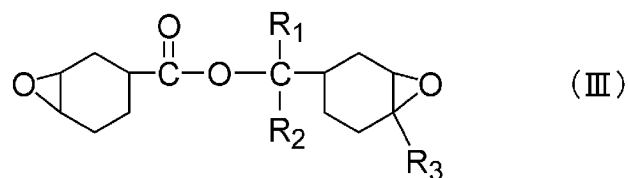
[0062] また、このような(c)熱酸発生剤としては、例えば、後述する実施例に記載のp-トルエンスルホナート(以下、CHTSと略記する。)、トリフルオロメタンスルホナート、ノナフルオノブタンスルホナート等が挙げられる。

[0063] 一方、(B)の光カチオン硬化型のリワーク型光架橋・硬化樹脂としては、例えば、(d)両末端に光カチオン重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に熱分解性基を備えているモノマーと、(e)第1波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤と、を含むものが挙げられる。

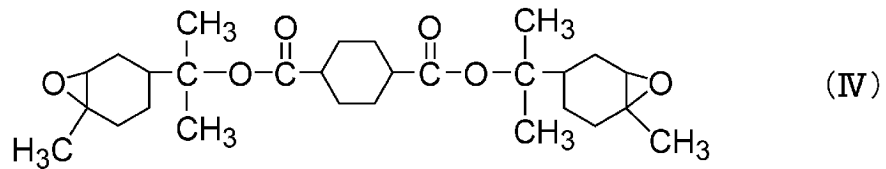
[0064] 前記(d)モノマーは、両末端に光カチオン重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に熱分解性基を備えている。なお、光カチオン重合可能な架橋性基としては、例えば、エポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタン基等が挙げられる。また、熱分解性基とは熱によって分解する官能基のことであり、例えば、アセタール基、ケタール基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基などが挙げられる。

[0065] このような(d)モノマーとしては、例えば、下記の化学式(III)に示すDCA1a(式中の R_1 は CH_3 、 R_2 は CH_3 、 R_3 はHをそれぞれ表している。)及びDCA1b(式中の R_1 は CH_3 、 R_2 は CH_3 、 R_3 は CH_3 をそれぞれ表している。)、化学式(IV)に示すDCA1c、化学式(V)に示すDCA2が挙げられる。

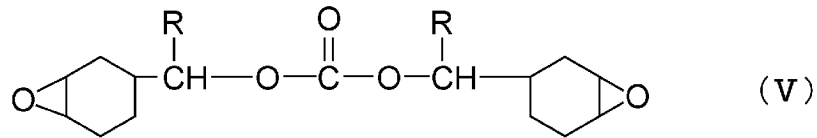
[0066] [化3]



[0067] [化4]



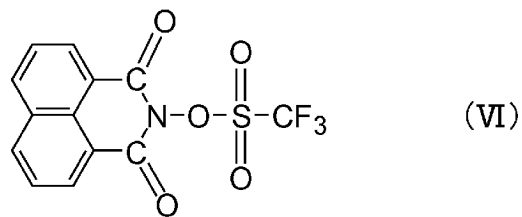
[0068] [化5]



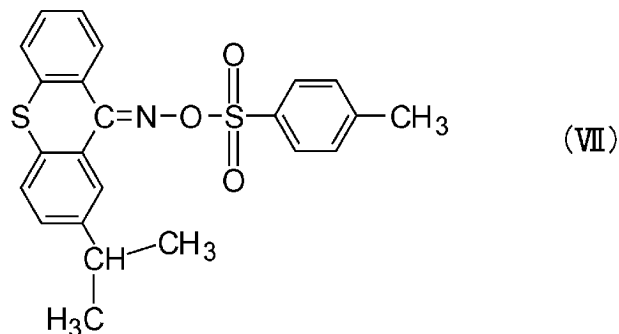
[0069] (e) 光酸発生剤は、第1の波長の光を照射すると酸を発生する公知の光酸発生剤であれば特に限定することなく使用することができる。なお、(B)の光カチオン硬化型のリワーク型光架橋・硬化樹脂は加熱により溶媒に再可溶化されるので、第2波長の光の照射については考慮する必要はない。そのため、この(e)光酸発生剤には、(c)光酸発生剤よりもより長波長の光によって酸を発生するものが使用できる。

[0070] このような(e)光酸発生剤としては、例えば、下記の化学式(VI)に示すN-トリフルオロメタンсульフォニロキシ-1,8-ナフチルイミド(以下、NITfと略記する。)、下記の化学式(VI)に示すp-トルエンスルホン酸 2-イソプロピルチオキサントン オキシム(以下、ITXTSと略記する。)が挙げられる。

[0071] [化6]



[0072] [化7]



[0073] これら各成分の割合は用途、使用する化合物に応じて任意に変更することができる

。ただし、基板への塗布を考えると1～300mPa・sの比較的低粘度の液体となるように調製することが好ましい。

[0074] 2) 基板

基板1は、光インプリント方法で通常の使用する基板であれば特に限定することなく使用できる。例えば、単結晶シリコン板、ニッケル板、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略記する。)フィルムなどが挙げられる。

[0075] 3) 塗布方法

樹脂の塗布は、光インプリント方法で行われている公知の方法であれば特に限定することなく使用できる。例えば、スピコートで成膜する方法、シリンジ、スポイト、インクジェットなどで樹脂を基板に滴下する方法などが挙げられる。なお、樹脂層の厚さは、強度の点から、基板1上に1 μ m程度又はそれ以下とするのが適当である。

[0076] (2) 押付工程

押付工程は、図1の(2)に示すように、モールド3を樹脂層2に押付ける工程である。モールド3は、単結晶シリコン、ニッケル板、石英、サファイヤ等のモールド作成に一般的に使用されている材料から、フォトリソグラフィ等の公知の方法によって製造したものであれば特に制限なく使用できる。なお、基板1及びモールド3の何れかは、第1波長の光を透過しなければならない。

[0077] また、モールド3を樹脂層2に押付ける際の押付け圧力は、通常的光インプリント方法と同程度であり、大きい場合でも10気圧以下、リワーク型光架橋・硬化樹脂の粘度によっては、モールド3を樹脂層2の上に置くだけで殆ど加圧しなく(1気圧以下)でもよい。

[0078] (3) 第1露光工程

第1露光工程は、図1の(3)に示すように、第1波長の光を樹脂層2に照射して、樹脂層2を構成するリワーク型光架橋・硬化樹脂を架橋・硬化する工程である。なお、光の照射は、モールド3が第1波長の光を透過する場合には、図1の(3)に示すようにモールド3側から照射し、基板1が第1波長の光を透過するのであれば基板1側から照射する。

[0079] また、第1波長は、後述する第2波長よりも長ければよいが、利便性を考えると300nm

m~450nmが好ましい。特に、安価な高圧水銀灯が使用できるため、i線(365nm)を発生する光源が好ましい。なお、露光時間は使用するリワーク型光架橋・硬化樹脂の種類、樹脂層2の厚さ、光源の波長や強度に応じて、自由に調節すればよい。

[0080] (4)パターン形成工程

パターン形成工程は、図1の(4)に示すように、モールド3を樹脂層2から剥離して、パターンを形成する工程である。なお、モールド3と樹脂層2の剥離は、光インプリント方法で行われている公知の方法、例えば基板1を固定した状態でモールド3を上方向に機械的に引き上げる方法、反対にモールド3を固定した状態で基板1を機械的に降下させる方法等によって実施できる。

[0081] このように、この発明の光インプリント方法では、樹脂層2にリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用している。そのため、モールド3の溝が閉塞してしても、モールド3に第2波長の光を照射するか、モールド3を加熱するかの少なくとも一方を行うことによって、溝中で架橋・硬化した樹脂を再可溶化してモールドの汚損を容易に修復することができる。

[0082] そして、この発明の光インプリント方法によって、半導体のMOS、液晶ディスプレイの機能性フィルムなどの電子デバイス、導波路、発光ダイオード、光ディスク等の光デバイス、バイオセンサーや細胞培養シート等のバイオ関連デバイス、インクジェットプリンタのヘッド、圧力センサ等のMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)など、従来からあるナノインプリント製品をより効率的かつ安価製造することができる。

[0083] (5)その他

この発明の光インプリント方法では、第2波長の光の照射によって溶媒に再可溶化するリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用し、第2波長を透過するモールドを使用した場合、前記(1)から(4)の工程に加えて、(3)第1露光工程の後、又は(4)パターン形成工程の後に、第2波長の光を樹脂層2に照射する(5)第2露光工程を加えてもよい。第2露光工程を加えることによって、第2波長の光を照射する時間を調整すれば、ドライエッチングをすることなく、基板上の残膜(ベース層)を除去することができる。

[0084] 2.モールド複製方法

この発明のモールド複製方法は、(1)第1塗布工程、(2)押付工程、(3)露光工程

、(4)パターン形成工程、(5)第2塗布工程、(6)第2基板設置工程、(7)第2樹脂層架橋・硬化工程、(8)可溶化工程、(9)除去工程、をこの順序で含む方法である。そこで、図2に基づいて、各工程について詳説する。

[0085] (1)第1塗布工程

第1塗布工程は、図2の(1)に示すように、リワーク型光架橋・硬化樹脂を、第1波長の光を透過する第1基板1に塗布して、第1樹脂層2を形成する工程である。なお、リワーク型光架橋・硬化樹脂、塗布方法は、1.光インプリント方法の(1)に記載の塗布工程と同一であり、第1基板1は基板1と同一のものである。そのため、これらについての記載は省略する。

[0086] (2)押付工程

押付工程は、図2の(2)に示すように、モールド3を第1樹脂層2に押付ける工程である。モールド3や加圧方法の詳細については、1.光インプリント方法の(2)に記載の押付工程と同一であるため、記載を省略する。なお、第1基板1及びモールド3の少なくとも何れか一つは、第1波長の光を透過しなければならない。

[0087] (3)露光工程

露光工程は、図1の(3)に示すように、第1波長の光を第1樹脂層2に照射する工程であり、第1波長の光の光源や照射方法の詳細については、1.光インプリント方法の(3)に記載の第1露光工程と同一であるため、記載を省略する。

[0088] (4)パターン形成工程

パターン形成工程は、図2の(4)に示すように、モールド3を第1樹脂層2から剥離してパターンを形成する工程である。なお、具体的な剥離方法は、1.光インプリント方法の(4)に記載のパターン形成工程と同一であるため、記載を省略する。

[0089] (5)第2塗布工程

第2塗布工程は、図2の(5)に示すように、架橋・硬化樹脂を、第1基板1のパターン上に塗布して、第2樹脂層4を形成する工程である。ここで架橋・硬化樹脂は、第2波長よりも波長の長い光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により架橋・硬化するとともに、光の照射及び加熱によっては溶媒に再可溶化しない公知の樹脂であれば、特に問題なく使用できる。

- [0090] なお、製造工程を簡略化するため、光架橋・硬化樹脂の架橋・硬化樹脂に使用する光は、第1波長と同じ波長であることが好ましい。また、第1樹脂層2が加熱により分解するリワーク型光架橋・硬化樹脂である場合には、第1樹脂層の分解を防ぐため、加熱によって架橋・硬化する架橋・硬化樹脂は使用しないほうがよい。
- [0091] このような架橋・硬化樹脂としては、例えば、多官能メタクリルモノマー、多官能アクリルモノマー、多官能エポキシ樹脂(プレポリマー)と、光ラジカル重合開始剤、光酸発生剤、熱重合開始剤などの重合開始剤とを含む樹脂が挙げられる。
- [0092] 多官能メタクリルモノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。
- [0093] 多官能アクリルモノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。
- [0094] 多官能エポキシ樹脂(プレポリマー)としては、例えば、グリセロールポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。
- [0095] 光ラジカル重合開始剤及び光酸発生剤としては、リワーク型光架橋・硬化樹脂に使用しているものと同じものが使用できる。そのため、これらについては記載を省略する。
- [0096] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等が挙げられる。
- [0097] なお、架橋・硬化樹脂の塗布方法は、1.光インプリント方法の(1)に記載の塗布工程と同様に、スピコート法やインクジェット法などの公知の方法によって実施することができる。また、第2樹脂層4の厚さは、少なくとも第1樹脂層2から形成されたパターンを覆い隠せるよう、第1樹脂層2の厚さよりも厚くなければならない。
- [0098] (6)第2基板設置工程
- 第2基板設置工程は、図2の(6)に示すように、第2樹脂層4上に第2基板5を設置する工程である。具体的には、第2基板5で第2樹脂層4の上側を覆ったのち、第2基

板5と第2樹脂層4とが分離しないように加圧・固定する。なお、加圧の方法や圧力は、1.光インプリント方法の(2)に記載の押付工程と同じであるため、記載を省略する。

[0099] 第2基板5は、光インプリント方法で通常の使用する基板であれば特に限定することなく使用できる。例えば、単結晶シリコン板、ニッケル板などに加えて、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの可撓性を有する材料が挙げられる。ただ、第1基板及び第1基板の何れかは、第2波長の光と第2樹脂層4を架橋・硬化する光を透過しなければならない。

[0100] なお、可撓性を有する材料を使用して複製したモールドの複製は、ローラの外面に取り付けることができ、このローラを使用すれば、連続的に高い効率でインプリント方法を実施できる。

[0101] (7)第2樹脂層架橋・硬化工程

第2樹脂層架橋・硬化工程は、第2樹脂層が光架橋・硬化する架橋・硬化樹脂である場合には、図2の(7)に示すように、第2波長よりも波長の長い光を第2樹脂層4に照射して、第2樹脂層4を架橋・硬化する工程である。

[0102] 第2波長よりも長い波長の光としては、前記のように製造装置を簡略化するため、第1波長の光が好ましい。なお、露光の方法は、1.光インプリント方法の(3)に記載の第1露光工程と同じであるため、記載を省略する。

[0103] また、第2樹脂層が熱により架橋・硬化する架橋・硬化樹脂である場合には、公知の方法、例えば、第1基板1の下側、又は第2基板5の上側に設けられたヒータによる加熱等を特に限定することなく使用できる。

[0104] (8)可溶化工程

可溶化工程は、図2の(8)に示すように、第2波長の光の照射等することにより、架橋・硬化したリワーク型光架橋・硬化樹脂を分子内で分解させ、第1基板1上に形成されたパターンを可溶化する工程である。なお、第2波長の光は、図2の(8)に示すように、第1基板1が第2波長の光を透過するのであれば、第1基板側1から照射すればよく、第2基板5が第2波長の光を透過するのであれば、第2基板5側から照射すればよい。

[0105] また、加熱によるパターンの再可溶化には、公知の方法、例えば、第1基板1の下

側、又は第2基板5の上側に設けられたヒータによる加熱等を特に限定することなく使用できる。

[0106] (9)除去工程

除去工程は、第1基板1及びその上に設けられたパターンを除去する工程である。この工程の結果、モールドの複製品10が得られる。なお、除去の方法は、従来からある精密部品の洗浄方法であれば特に限定することなく使用することができる。具体的には、(8)可溶化工程が終了のち、溶媒に浸漬して超音波振動を加える方法、溶媒に浸漬して攪拌する方法、溶媒を吹きかけて第1基板1やパターンを吹き飛ばす方法等が挙げられる。

[0107] なお、除去工程では第2樹脂層を溶解・膨潤・変形しなければ有機系溶媒、水系溶媒の何れであっても使用できるが、自然環境に与える付加が少ないことから水、アルカリ水溶液、熱水、エタノール、メタノールなどの使用が好ましい。また、必要に応じて複数の溶媒を混合して使用してもよい。

[0108] このように、この発明のモールド複製方法では、第1樹脂層2にリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用している。そのため、光インプリント方法等を利用することによって、高精度のモールドを容易に複製することができる。

[0109] 3. 他のリワーク型光架橋・硬化樹脂

リワーク型光架橋・硬化樹脂は、前記の例に限定されるわけではなく、他にも様々なものが挙げられる。例えば、(1)高分子と架橋剤との混合物型、(2)側鎖に官能基を有する高分子型、(3)多官能モノマー型が挙げられる。そこで、これらの詳細について、図3に基づいて、以下に説明する。

[0110] (1)高分子と架橋剤の混合物型

この型のリワーク型光架橋・硬化樹脂は、図3の(1)に示すように、高分子21、架橋剤22を含むものである。高分子21は、その側差の末端に架橋性基を備えているとともに、架橋性基と主鎖の間に酸分解性基又は熱分解性基を備えたものである。また、架橋剤22は、その末端に架橋性基を備えており、分子内に酸分解性基又は熱分解性基を備えているものである。

[0111] このような高分子21と架橋剤22は、これら分子が備えている架橋性基、酸分解性

基、熱分解性基を架橋・分解するラジカル重合開始剤、光酸発生剤、加熱プロセス等と組み合わせることによって、リワーク型光架橋・硬化樹脂として使用することができる。

[0112] なお、架橋性基とは、1.光インプリント方法に記載したラジカルに加えて、酸等によって互いに結合可能な官能基のことであり、例えば、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基などが挙げられる。また、酸分解性基及び熱分解性基は、1.光インプリント方法に記載したものと同一である。

[0113] (2)側鎖に官能基を有する高分子型

この型のリワーク型光架橋・硬化樹脂は、図3の(2)に示すように、高分子23などを含むものである。なお、この高分子23は図3の(1)に示す高分子21と同じものであり、高分子21と同様に、ラジカル重合開始剤、光酸発生剤等と組み合わせることによって、リワーク型光架橋・硬化樹脂として使用することができる。

[0114] (3)多官能モノマー型

この型のリワーク型光架橋・硬化樹脂は、図3の(3)に示すように、その側差の末端に架橋性基を備えているとともに、側差の末端と主鎖の間には酸分解性基又は熱分解性基を備えているモノマー24を含んでいるものである。なお、このモノマー24の架橋性基、酸分解性基及び熱分解性基は(1)に記載したものと同一であり、モノマー24はラジカル重合開始剤、光酸発生剤等と組み合わせることによって、リワーク型光架橋・硬化樹脂として使用することができる。

[0115] 以下に、この発明を実施例により説明するが、この発明の特許請求の範囲は如何なる意味においても下記の実施例により限定されるものではない。

実施例 1

[0116] 1. モノマーDCA3の合成

図4に示す反応経路に沿って、両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えているモノマーDCA3を合成した。以下にその詳細について説明する。なお、図4と以下の説明との関係を明確にするため、同一の化合物には同一の番号を付与してある。

[0117] (1)試薬

1,3-アダマンタンジカルボン酸(以下、化合物1と略記する。)は、東京化成工業より購入したものをそのまま使用した。塩化チオニル、2-ビニロキシエタノール、トリエチルアミン、p-TSAはアルドリッチから購入したものをそのまま使用した。

[0118] (2)測定装置

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルはFT-NMRスペクトロメーター(JEOL、GX-270)により測定した。IRスペクトルはFT-IRスペクトロメーター(JASCO、FT/IR-410)により測定した。融点(m p)は熱重量分析器(島津製作所、TGA-50)により測定した。

[0119] (3)モノマーの合成

1)トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1,3-ジカルボニル ジクロリドの合成

文献(M.D.Heagy,QWang,G.A.Olah,G.K.S.Prakash,J.Org.Chem.,60, 7351(1995))に従って合成した。具体的には、化合物1(1.9g,8.5mmol)を2つ口フラスコに入れ、窒素下で塩化チオニル(25ml)を加えた。フラスコの内容物を3時間還流したのち、過剰の塩化チオニルを留去して蒸発乾固し、白色固体であるトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1,3-ジカルボニル ジクロリド(以下、化合物2と略記する。)を得た(粗収量:2.1g、粗収率:95%)。なお、この化合物2は以下に示す分析結果から同定した。

[0120] mp:74-75°C,IR(KBr)2950,1780 cm^{-1}

[0121] 2)トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1,3-ジカルボン酸 ビス(2-ビニルオキシエチレン)エステルの合成

2-ビニロキシエタノール(2.0g,22.7mmol)、トリエチルアミン(4.0ml)、クロロホルム(10ml)を3つ口フラスコに入れ、窒素下、0°Cで化合物2(2.1g,8.1mmol)のクロロホルム(15ml)溶液を滴下したのち、室温で18時間攪拌した。

[0122] 反応混合物を分液漏斗に移して1M塩酸で中性になるまで洗浄したのち、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及びイオン交換水で洗浄した。有機層を分取して、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留した無色透明液体をシリカゲル中圧カラム(展開溶媒:クロロホルム)で精製し、無色粘性液体であるトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1,3-ジカルボン酸ビス(2-ビニルオキシエチレン)エステル(以下、化合物3と略記する。)を得た(収量:1.53g、収率:56%)。なお、この化合物3は以下に示す分析結果から同定した。

[0123] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.5(2H,q,O-CH=CH₂,Ha),4.2(4H,t,-C(=O)-CH₂-,Hb),4.1,3.9(4H,dd,O-CH=CH₂,Hc),3.8(4H,t,-CH₂-O,Hd),2.1-1.6(14H,m,adamantane,He)

[0124] 3)DCA3の合成

窒素下で、p-TSA(36mg,0.21mmol)のTHF(6ml)溶液、メタクリル酸(1.08g,12.6mmol)を3つ口フラスコに入れ、化合物3(1.53g,4.2mmol)のTHF溶液10mlを3つ口フラスコに入れ、水浴中で6時間攪拌した。

[0125] 反応混合物からTHFをエバポレータで留去したのち、ジエチルエーテルを加えた。このジエチルエーテル溶液を分液漏斗に移し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水でそれぞれ3回ずつ洗浄した。有機層を分取して、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒をエバポレータで留去した。残留した無色透明液体をシリカゲル中圧カラム(展開溶媒:クロロホルム)で精製し、無色粘性液体であるDCA3を得た(収量:1.2g、収率:53%)。なお、DCA3は以下に示す分析結果から同定した。

[0126] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.1,5.6(4H,s,CH₂=C,Ha),6.0-5.9(2H,m,O-CH(CH₃)-O,Hb),4.2(4H,t,-C(=O)-CH₂-,Hc),3.8-3.6(4H,m,-CH₂-O,Hd),1.6-2.1(14H,m,adamantane,He),1.9(6H,s,-CH₃,Hf),1.3(6H,m,O-CH(CH₃)-O,Hg)

実施例 2

[0127] 2. 光インプリント

実施例1で合成したDCA3を含むリワーク型光架橋・硬化樹脂を調製し、このリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用して光インプリント方法によりパターン転写を行った。以下に、その詳細について説明する。なお、特に記載しない限り、以下の作業は暗室状態にしたクリーンルーム中で行った。

[0128] (1) 試薬等

モノマーは、実施例1で合成したDCA3を使用した。また、光ラジカル重合開始剤は、DMPA(東京化成工業製)を使用し、光酸発生剤は商品名BBI-105(みどり化学製)を使用した。さらに、基板には石英板(25mm×25mm、厚さ1mm)を使用した。

[0129] (2) 装置

スピncerコーターは1H-D3(ミカサ製)を使用し、光インプリント装置はMNI-1000HC(マルニ製)を使用した。また、第1波長(365nm)の光の光源には、Ushio UM-102(ウ

シオ電機製)を使用し、ガラスフィルターUV-D36B(東芝ガラス製)を重ねて使用した。さらに、モールドは、大きさ25mm×25mm、ライン幅20 μ m、溝の深さ1 μ mのニッケル製モールドを使用した。

[0130] (3)リワーク型光架橋・硬化樹脂の調製

モノマー、光ラジカル重合開始剤、及び光酸発生剤を重量比で100:1:1となるようにビーカーに入れ、マグネチックスターラーを使用して5~10分間混合し、リワーク型光架橋・硬化樹脂を調製した。

[0131] (4)光インプリント

調製したリワーク型光架橋・硬化樹脂を、シリンジで石英板の表面に滴下した(塗布工程)。基板を光インプリント装置にセットして、樹脂層の上にモールドを置き、0.8Mpaの圧力で押付けた(押付工程)。

[0132] 石英板側から、樹脂層に向かって第1波長の光を3分間照射した(第1露光工程)。基板とそれに付着しているモールドを一緒に光インプリント装置から取り外して、基板からモールドを剥離し、モールドの転写物(以下、1次パターンと略記する。)を得た(パターン形成工程)。

実施例 3

[0133] 3.モールドの複製

実施例2に記載の光インプリント方法を応用して、モールドの複製を行った。以下に、その詳細について説明する。なお、特に記載しない限り、以下の作業は暗室状態にしたクリーンルーム中で行った。

[0134] (1)試薬等

光架橋・硬化樹脂は、商品名PAK-01(東洋合成工業製)を使用し、厚さ1mmの変性PETフィルムは、汎用品(アクリサンデー製)を使用した。また、第2波長(254nm)の光の光源は、Ushio ULO-6DQ(ウシオ電機製)を使用した。

[0135] (2)モールドの複製

実施例2に記載のリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用する光インプリント方法によって、厚さ約1 μ mのパターンが形成された石英板を得た(第1塗布工程、押付工程、露光工程、パターン形成工程)。第1基板のパターンが形成されている面に光架橋・硬

化樹脂を滴下して、第2樹脂層を形成した(第2塗布工程)。

[0136] 第2樹脂層の上にPETフィルムを置いて、これを光インプリント装置にセットして、12 Mpaの圧力で押付けた状態で保持した(第2基板設置工程)。この状態で、第1基板を介してパターン及び第2樹脂層に第1波長(365nm)の光を3分間照射して、第2樹脂層を架橋・硬化した(第2樹脂層架橋・硬化工程)。その後つづけて、第2波長(254 nm)の光を5分間照射してパターン部分だけを再可溶化した(可溶化工程)。なお、第1波長及び第2の光の照射によるリワーク型光架橋・硬化樹脂の変化を図5に示す。

[0137] パターンが再可溶化した石英板をメタノールに浸漬して、PETフィルムから石英板を剥がし、第2樹脂層の間に存在していたパターンも溶解した(除去工程)。最後に、PETフィルムを自然乾燥して、PETフィルム上にモールドの複製(以下、2次パターンと略記する)を得た。

実施例 4

[0138] 4.転写性能及び複製性能の評価

実施例2で作成した1次パターン及び実施例3で作成した2次パターンを、光学顕微鏡と段差計により観察・測定し、この発明の光インプリント方法の転写性能及びモールド複製方法の複製性能を評価した。なお、光学顕微鏡は、Nikon 245377(ニコン製)を使用した。また、段差計は、ET-3000(小阪研究所製)を使用した。観察・測定の結果を図6～図8に示す。

[0139] 図6は1次パターンの光学顕微鏡写真であり、図7は2次パターンの光学顕微鏡写真である。なお、両図の(1)、(2)はそれぞれ同一のモールドを使用した光学顕微鏡写真である。これらの図から、パターンを乱すことなく、モールドを基板に転写、複製できることが確認できた。

[0140] また、図8は段差計の測定結果を示すグラフである。このグラフからモールドと1次パターンでは線幅と高さがほぼ一致している。一方、2次パターンでは線幅は完全に一致しているものの、高さは10%程度収縮していることが分かった。すなわち、光学顕微鏡による観察結果に加えて段差計によっても、モールドを基板に高精度で転写、複製できることが確認できた。

実施例 5

[0141] 5. 熱酸発生剤の合成

加熱により分解して酸を発生する熱酸発生剤CHTSを、図9に示す反応経路に沿って合成した。その詳細を以下に示す。

[0142] (1) 試薬等

シクロヘキサノールはアルドリッチから購入したものをそのまま使用した。また、ピリジンはアルドリッチから購入したものを蒸留して使用した(蒸留ピリジン)。さらに、p-トルエンスルホンクロリドは東京化成工業から購入したものをそのまま使用した。なお、測定装置は実施例1と同じものを使用した。熱分解温度については示差熱・熱重量同時測定装置DTG-60(島津製)により測定した。

[0143] (2) 熱酸発生剤の合成

シクロヘキサノール2.6g(26.0mmol)、蒸留ピリジン31mlを、塩化カルシウム管および温度計を備えた100ml四つ口フラスコに入れた。フラスコを氷浴で冷却して3°C以下に保ちながら、p-トルエンスルホンクロリド5.0g(26.2mmol)を固体用ロートにより徐々に加えたのち、5時間攪拌した。

[0144] 反応液を氷入りの硫酸水溶液(4N、150ml)が入った分液漏斗に投入し(この際、投入後のpHがpH1であることを確認する。)、クロロホルム100mlで3回抽出したのち、イオン交換水150mlで2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液150mlで2回洗浄した。クロロホルム相を分取して、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。

[0145] 得られた黄色液体4.0gをシリカゲル中圧カラム(展開溶媒:クロロホルム)で精製して、真空乾燥し、無色透明液体3.5gを得た。この無色透明液体をヘキサン80mlに溶解して、一晚フリーザーにて静置したのち、析出した白色結晶をろ別・真空乾燥して、白色針状結晶であるCHTSを得た(収量:2.8g、収率:42%)。なお、CHTSは以下に示す分析結果から同定した。

[0146] 熱分解温度:130°C、¹H-NMR(300MHz,CDCl₃): δ 7.73,7.26(d,4H,aromatic),4.43(m,1H,CH),2.38(s,3H,CH₃),1.77-1.12(br,10H,-(CH₂)_n-)。

実施例 6

[0147] 6. 光インプリント

実施例1で合成したDCA3、実施例5で合成したCHTSを含むリワーク型光架橋・硬

化樹脂を調製し、このリワーク型光架橋・硬化樹脂を使用して光インプリント方法によりパターンを転写を行った。以下に、その詳細について説明する。なお、特に記載しない限り、以下の作業は暗室状態にしたクリーンルーム中で行った。

[0148] (1) 試薬等

モノマーは実施例1で合成したDCA3を使用し、光ラジカル重合開始剤はDMPA(東京化成工業製)を使用し、熱酸発生剤は実施例5で合成したCHTSを使用した。装置は、実施例2で使用したものと同一のものを使用した。ただし、第1基板には第1基板は石英板でヘキサメチルジシラザン(HMDS)で表面処理した石英板(25mm×25mm、厚さ1mm)を使用した。また、モールドは、大きさ25mm×25mm、ライン幅10 μ m、溝の深さ1 μ mの石英製モールドを使用した。

[0149] (2) リワーク型光架橋・硬化樹脂の調製

モノマー、光ラジカル重合開始剤、及び熱酸発生剤を重量比で100:1:5となるようにビーカーに入れ、マグネチックスターラーを使用して5~10分間混合し、リワーク型光架橋・硬化樹脂を調製した。

[0150] (3) 光インプリント

調製したリワーク型光架橋・硬化樹脂を、シリンジで基板の表面に滴下した(塗布工程)。基板を光インプリント装置にセットして、樹脂層の上にモールドを置き、0.8Mpaの圧力で押付けた(押付工程)。

[0151] 石英製モールド側から、樹脂層に向かって第1波長の光を3分間照射した(第1露光工程、露光光量:200mJ/cm²)。基板とそれに付着しているモールドを一緒に光インプリント装置から取り外して、基板からモールドを剥離し、モールドの転写物(以下、1次パターンと略記する。)を得た(パターン形成工程)。

実施例 7

[0152] 7. モールドの複製

実施例6で転写したパターンを使用して石英製モールドの複製を行った。以下に、その詳細について説明する。なお、特に記載しない限り、以下の作業は暗室状態にしたクリーンルーム中で行った。また、複数の基板を区別するため、実施例6の基板をこれ以後は第1基板と呼ぶ。

[0153] (1) 試薬等

光架橋・硬化樹脂は、A-TMM-3L NEW(新中村化学工業製)にDMPA(1wt%、東京化成工業製)を混ぜたものを使用した。装置等は、実施例3に記載したのと同じものを使用した。ただし、第2基板には、3-(トリメキシシリル)プロピルメタクリレートで表面処理したシリコン板(第2基板)を使用した。また、ホットプレートは、Koike社製 Model HM-15を使用した。

[0154] (2) モールドの複製

実施例6により得られた第1基板の厚さ約 $1\mu\text{m}$ のパターンの上に光架橋・硬化樹脂を滴下して、第2樹脂層を形成した(第2塗布工程)。第2樹脂層の上に第2基板を置いて、これを光インプリント装置にセットして、 0.8Mpa の圧力で押付けた状態で保持した(第2基板設置工程)。

[0155] この状態で、第1基板を介してパターン及び第2樹脂層に第1波長(365nm)の光を3分間照射して(露光光量: $200\text{mJ}/\text{cm}^2$)、第2樹脂層を架橋・硬化した(第2樹脂層架橋・硬化工程)。

[0156] 第1基板に第2基板を重ねたものを光インプリント装置から取り外したのち、 140°C のホットプレート上で10分間加熱して、パターン部分だけを再可溶化した(可溶化工程)。なお、第1波長及び加熱によるリワーク型光架橋・硬化樹脂の変化を図10に示す。

[0157] 第1基板に第2基板を重ねたものをメタノールに浸漬して、第1基板から第2基板を剥がし、第2樹脂層の間に存在していたパターンも溶解した(除去工程)。最後に、第2基板を自然乾燥して、第2基板上にモールドの複製(以下、2次パターンと略記する)を得た。

実施例 8

[0158] 8. 転写性能及び複製性能の評価

実施例6で作成した1次パターン及び実施例7で作成した2次パターンを、光学顕微鏡により観察し、この発明の光インプリント方法の転写性能及びモールド複製方法の複製性能を評価した。光学顕微鏡は実施例4と同じものを使用した。その結果を図11に示す。

[0159] ここで、図11(1)はモールドの光学顕微鏡写真であり、図11(2)は1次パターンの

光学顕微鏡写真であり、(3)は2次パターンの光学顕微鏡写真である。これらの図から、この発明の光インプリント方法によって10 μ m線幅のモールドを基板に良好に転写することができること、この発明のモールド複製方法によって10 μ m線幅のモールドを良好に複製できること、が確認できた。

請求の範囲

- [1] (1)第1波長の光を照射すると架橋・硬化するとともに、第1波長よりも短い第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により溶媒に再可溶化するリワーク型光架橋・硬化樹脂を、基板に塗布して樹脂層を形成する塗布工程と、
(2)モールドを樹脂層に押付ける押付工程と、
(3)第1波長の光を樹脂層に照射する第1露光工程と、
(4)モールドを樹脂層から剥離して、パターンを形成するパターン形成工程と、
をこの順序で含む光インプリント方法。
- [2] リワーク型光架橋・硬化樹脂が、
(a)両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えているモノマーと、
(b)第1波長の光を照射するとラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤と、
(c)第2波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤及び加熱すると酸を発生する熱酸発生剤の少なくとも一方と、
を含む請求項1に記載の光インプリント方法。
- [3] リワーク型光架橋・硬化樹脂の光ラジカル重合可能な架橋性基がアクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の酸分解性基がアセタール基、ケタール基、ヘミアセタールエステル基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である請求項2に記載の光インプリント方法。
- [4] 第2波長の光を樹脂層に照射する第2露光工程を含む請求項1から請求項3の何れかに記載の光インプリント方法。
- [5] 第2波長の光を、樹脂層から剥離した後のモールドに照射する第2露光工程を含む請求項1から請求項4の何れかに記載の光インプリント方法。
- [6] リワーク型光架橋・硬化樹脂が、
(d)両末端に光カチオン重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に熱分解性基を備えているモノマーと、

(e) 第1波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤と、
を含む請求項1に記載の光インプリント方法。

- [7] リワーク型光架橋・硬化樹脂の光カチオン重合可能な架橋性基がエポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタン基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の熱分解性基がアセタール基、ケタール基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である請求項6に記載の光インプリント方法。
- [8] 樹脂層から剥離した後のモールドを加熱する加熱工程を含む請求項1、請求項6又は請求項7の何れかに記載の光インプリント方法。
- [9] (1) 第1波長の光を照射すると架橋・硬化するとともに、第1波長よりも短い第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により溶媒に再可溶化するリワーク型光架橋・硬化樹脂を、第1基板に塗布して第1樹脂層を形成する第1塗布工程と、
(2) モールドを第1樹脂層に押付ける押付工程と、
(3) 第1波長の光を第1樹脂層に照射する露光工程と、
(4) モールドを第1樹脂層から剥離して、パターンを形成するパターン形成工程と、
(5) 第2波長よりも波長の長い光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方により架橋・硬化するとともに、光の照射及び加熱によっては溶媒に再可溶化しない架橋・硬化樹脂を、パターン上に塗布して第2樹脂層を形成する第2塗布工程と、
(6) 第2樹脂層の上に第2基板を設置する第2基板設置工程と、
(7) 第2樹脂層を架橋・硬化する波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方によって、第2樹脂層を架橋・硬化する第2樹脂層架橋・硬化工程と、
(8) 第2波長の光の照射及び加熱のうちの少なくとも一方によって、パターンを可溶化する可溶化工程と、
(9) 可溶化したパターン及び第1基板を除去する除去工程と、
をこの順序で含むモールド複製方法。
- [10] リワーク型光架橋・硬化樹脂が、
(a) 両末端に光ラジカル重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に酸分解性基を備えているモノマーと、

(b) 第1波長の光を照射するとラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤と、
(c) 第2波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤及び加熱すると酸を発生する熱酸発生剤の少なくとも一方と、
を含む請求項9に記載のモールド複製方法。

[11] リワーク型光架橋・硬化樹脂の光ラジカル重合可能な架橋性基がアクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の酸分解性基がアセタール基、ケタール基、ヘミアセタールエステル基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である請求項10に記載のモールド複製方法。

[12] 第2波長の光を、第1樹脂層から剥離した後のモールドに照射する第2露光工程を含む請求項9から請求項11の何れかに記載のモールド複製方法。

[13] リワーク型光架橋・硬化樹脂が、
(d) 両末端に光カチオン重合可能な架橋性基を備え、両架橋性基の間に熱分解性基を備えているモノマーと、
(e) 第1波長の光を照射すると酸を発生する光酸発生剤と、
を含む請求項9に記載のモールド複製方法。

[14] リワーク型光架橋・硬化樹脂の光カチオン重合可能な架橋性基がエポキシ基、ビニルエーテル基、オキシタン基からなる群れより選ばれる官能基であり、リワーク型光架橋・硬化樹脂の熱分解性基がアセタール基、ケタール基、第3級カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、スルホン酸エステル基からなる群れより選ばれる官能基である請求項13に記載のモールド複製方法。

[15] 第1樹脂層から剥離した後のモールドを加熱する加熱工程を含む請求項9、請求項13又は請求項14の何れかに記載のモールド複製方法。

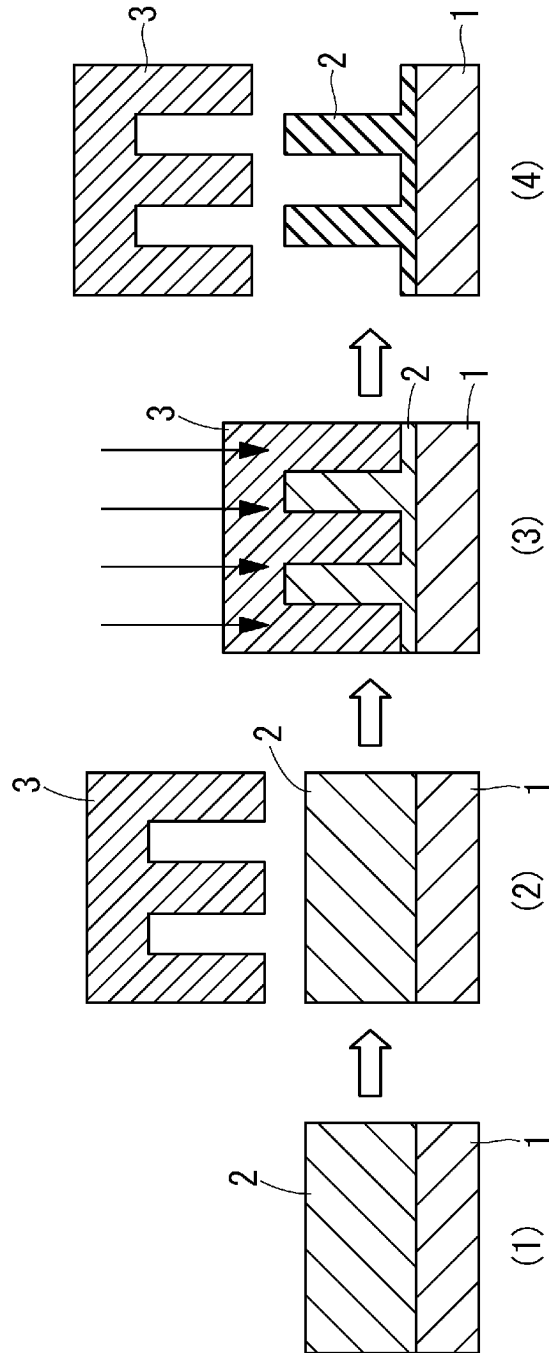
[16] 第2基板が、可撓性を有する材料からなる請求項9から請求項15の何れかに記載のモールド複製方法。

[17] 除去工程で使用する溶媒が、水、アルカリ水溶液、熱水、エタノール、メタノール、からなる群れより選ばれる少なくとも1種を含む溶媒である請求項9から請求項16の

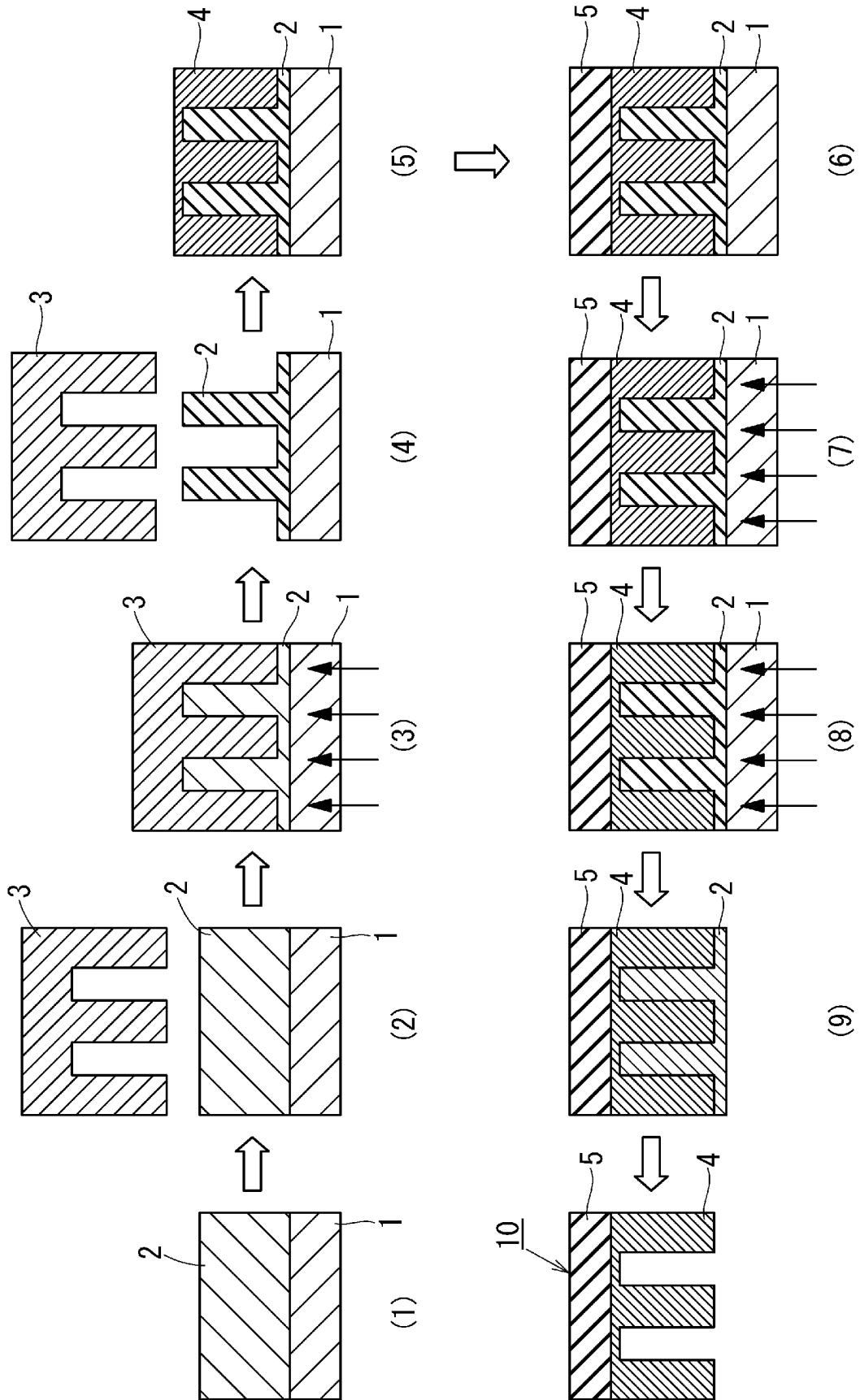
何れかに記載のモールド複製方法。

- [18] 請求項9から請求項17の何れかに記載のモールド複製方法によって得られうるモールドの複製品。

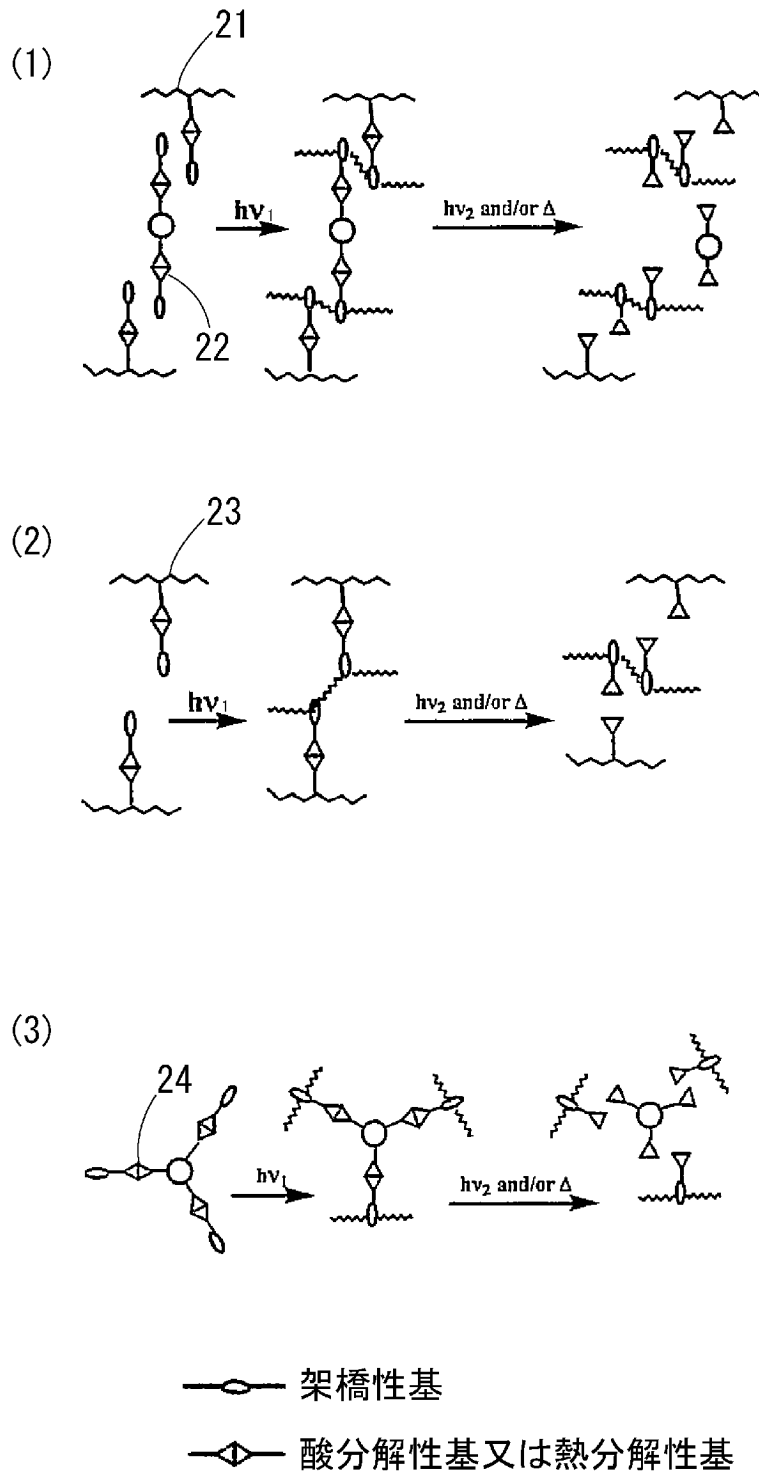
[図1]



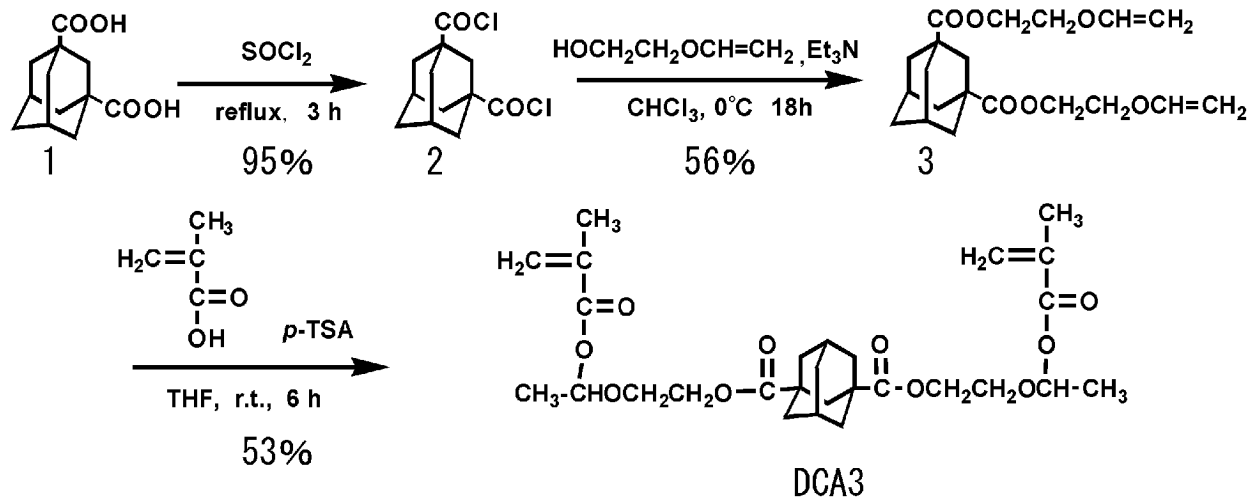
[図2]



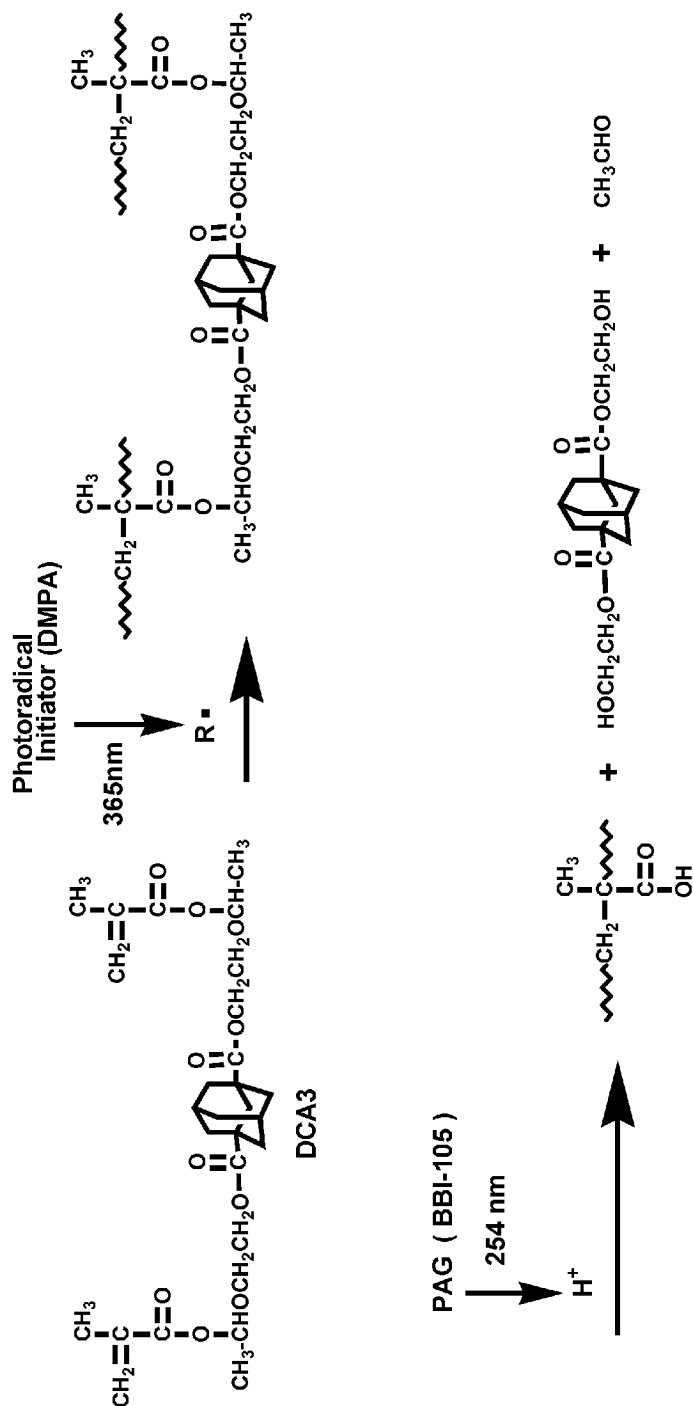
[図3]



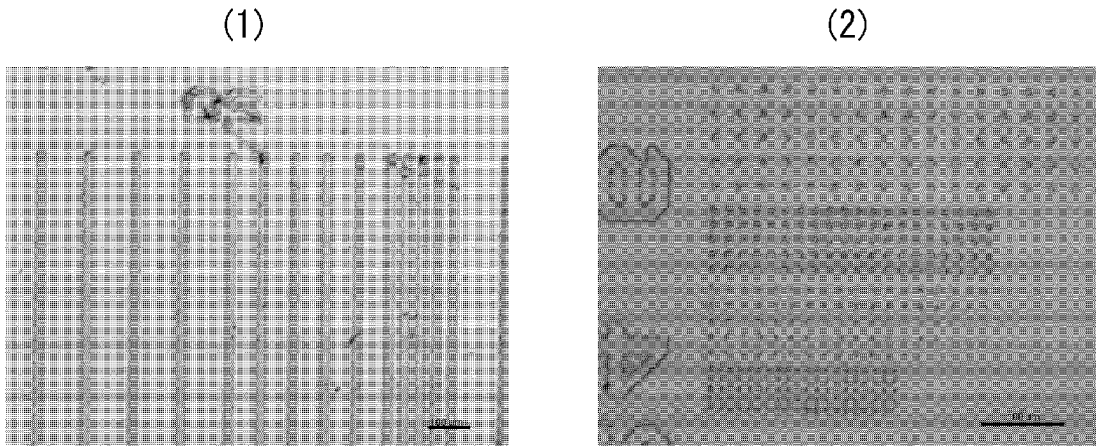
[図4]



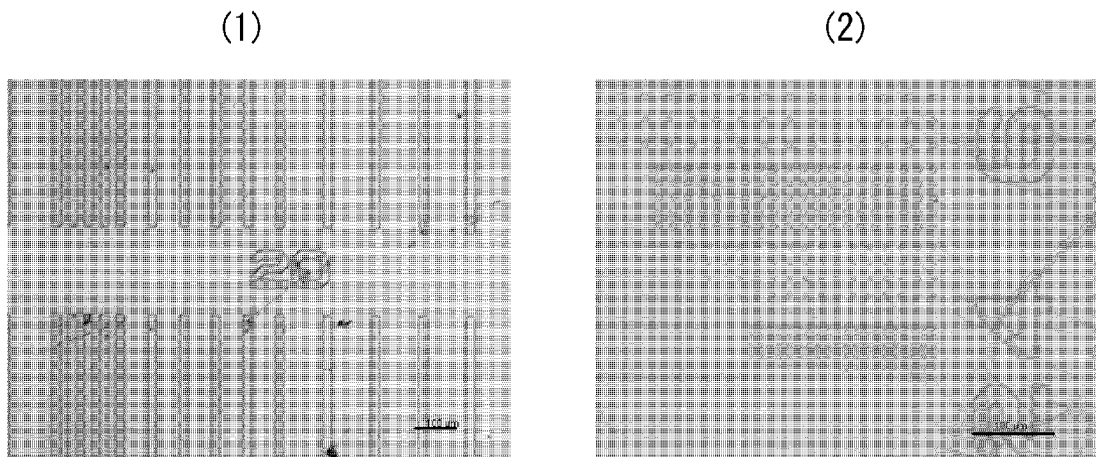
[図5]



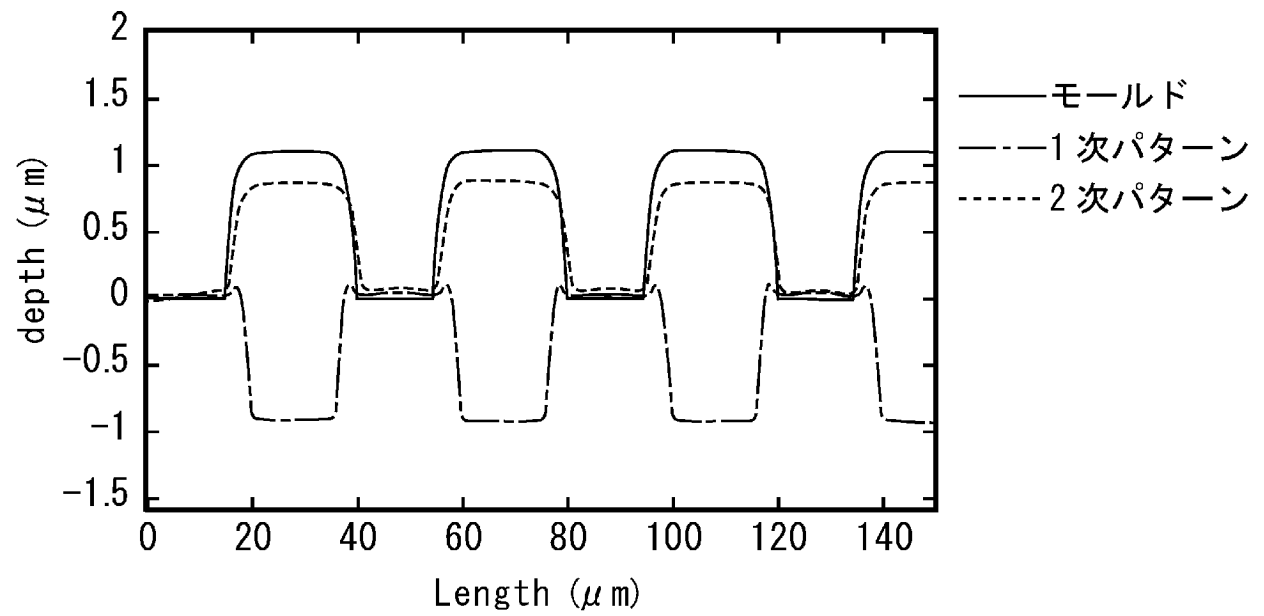
[図6]



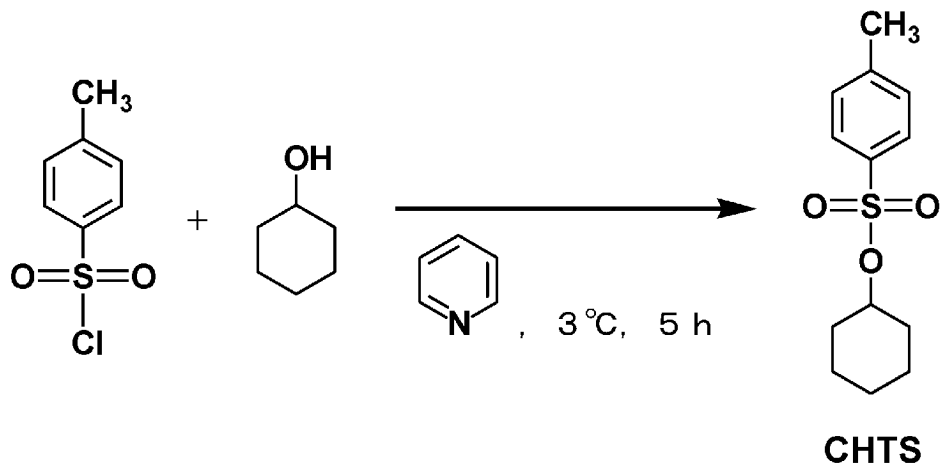
[図7]



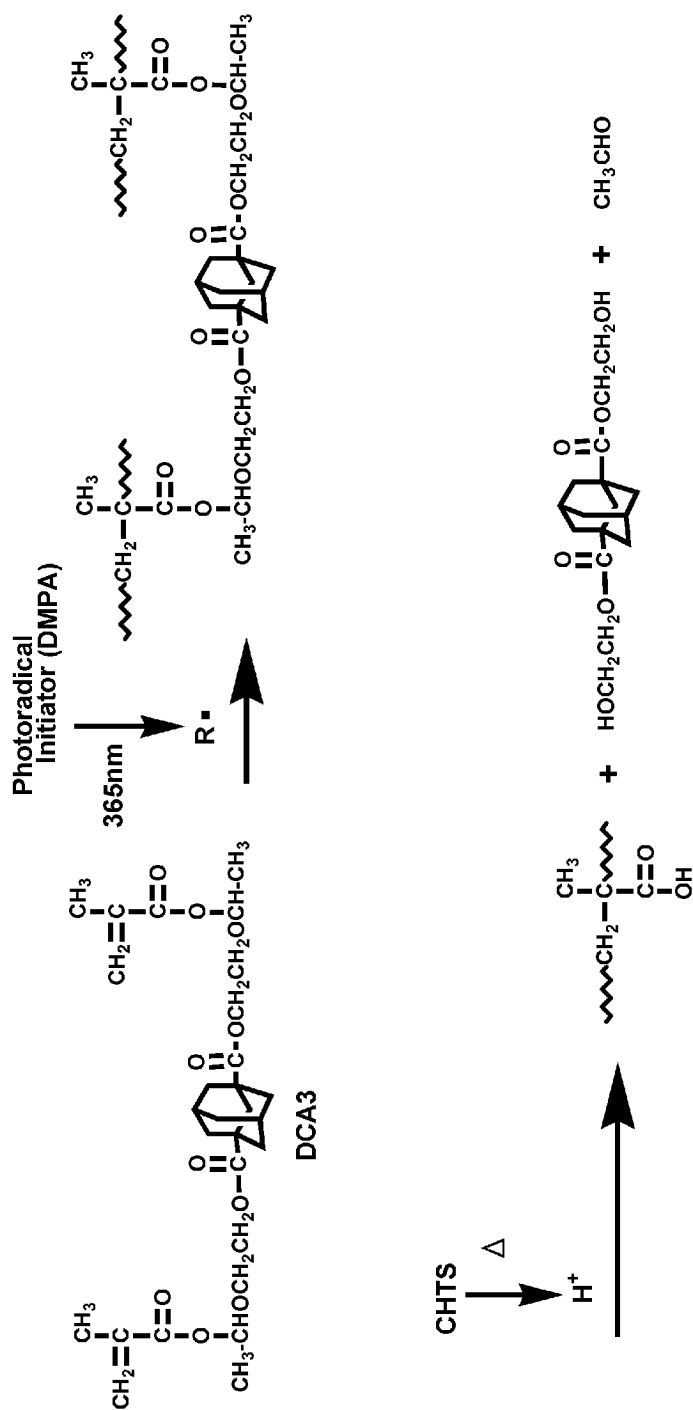
[図8]



[図9]

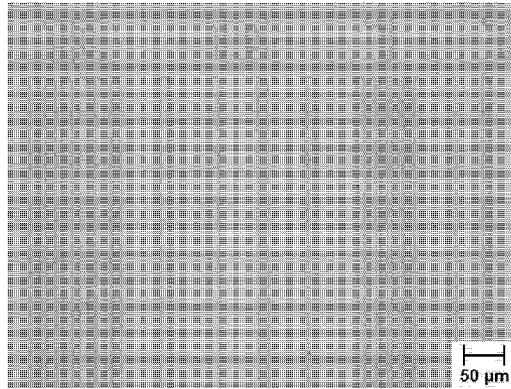


[図10]

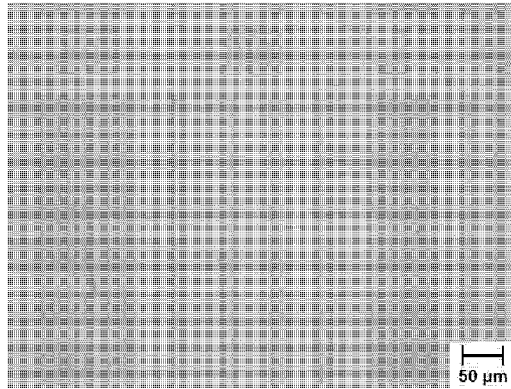


[図11]

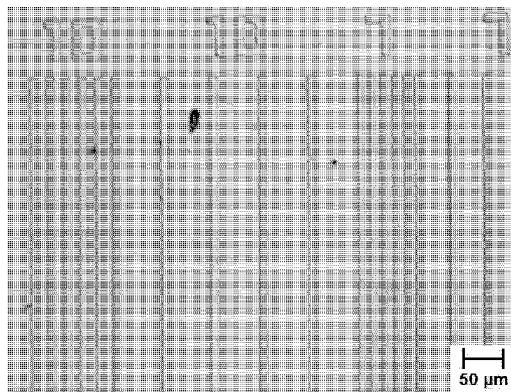
(1)



(2)



(3)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/052402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C59/02(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

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)
B29C59/02, H01L21/027, B29C33/38, G11B7/24-7/26

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 2007-324504 A (Ibaraki University, Kabushiki Kaisha MEPJ), 13 December, 2007 (13.12.07), Full text; all drawings (particularly, column 6, lines 11 to 28) (Family: none)	1, 4, 5, 8 2, 3, 6, 7
Y	Masamitsu SHIRAI, "Photocrosslinkable Polymers with Reworkable Properties", Biodegradable Gel, 25 February, 2008 (25.02.08), Vol.65, No.2, pages 113 to 123	2, 3, 6, 7, 9-18
Y	JP 2004-225106 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Full text; all drawings (particularly, page 5, line 17 to page 6, line 9; Fig. 1) (Family: none)	9-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 May, 2009 (01.05.09)	Date of mailing of the international search report 19 May, 2009 (19.05.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052402

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 04-157637 A (Nikon Corp.), 29 May, 1992 (29.05.92), Full text; all drawings (particularly, page 3, lower left column, line 20 to page 4, upper left column, line 20; Fig. 1) (Family: none)	9-18
Y	JP 03-278337 A (Nikon Corp.), 10 December, 1991 (10.12.91), Full text; all drawings (particularly, page 4, upper left column, line 12 to upper right column, line 6) (Family: none)	9-18
Y	JP 2002-120286 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 April, 2002 (23.04.02), Full text; all drawings (particularly, column 14, line 12 to column 15, line 36) (Family: none)	16
Y	JP 2007-245702 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 September, 2007 (27.09.07), Full text; all drawings (particularly, page 10, lines 4 to 9) (Family: none)	16
A	JP 2005-533393 A (Molecular Imprints Inc.), 04 November, 2005 (04.11.05), Full text; all drawings & WO 2004/016406 A1 & US 2004/0008334 A1 & EP 1549475 A1	1-18
A	JP 2006-516065 A (Molecular Imprints Inc.), 15 June, 2006 (15.06.06), Full text; all drawings & WO 2004/013693 A2 & US 6916584 B2 & EP 1573395 A2	1-18
A	JP 2007-245684 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 September, 2007 (27.09.07), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
A	JP 2007-83628 A (Nikon Corp.), 05 April, 2007 (05.04.07), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
A	JP 2007-220797 A (NEC Corp.), 30 August, 2007 (30.08.07), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-332211 A (Mitsubishi Electric Corp.), 21 November, 2003 (21.11.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052402

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

It cannot be said that the invention of claim 1 has the special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art in view of the disclosed contents of JP 2007-324504 A.

Therefore, the inventions of claims 1 - 18 are not so technically related as to involve one or two or more of the same or corresponding special technical features.

Hence, the inventions of claims 1 - 18 are not so relative as to form a single general inventive concept.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052402

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

However, no additional search fee was required, since the inventions of claims 2 - 8 could be searched without requiring any additional fee.

Moreover, it is admitted that the inventions of claims 9 - 18 constitute one invention, since they are so technically related as to involve the special technical feature of a mold duplicating method comprising a solubilizing step of solubilizing a pattern.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C59/02(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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. B29C59/02, H01L21/027, B29C33/38, G11B7/24-7/26

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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 請求項の番号
X	JP 2007-324504 A (国立大学法人茨城大学, 株式会社MEPJ) 2007.12.13, 全文, 全図 (特に第6欄第11-28行) (ファミリーなし)	1, 4, 5, 8
Y		2, 3, 6, 7
Y	白井正充, リワーク能を有する光架橋・硬化樹脂, 高分子論文集, 2008.02.25, 第65巻/第2号, 第113-123頁	2, 3, 6, 7, 9-18

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

01.05.2009

国際調査報告の発送日

19.05.2009

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)

佐藤 秀樹

2M

4456

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

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 請求項の番号
Y	JP 2004-225106 A (株式会社日本製鋼所) 2004.08.12, 全文, 全図 (特に、第5頁第17行-第6頁第9行, 図1) (ファミリーなし)	9-18
Y	JP 04-157637 A (株式会社ニコン) 1992.05.29, 全文, 全図 (特に、 第3頁左下欄第20行-第4頁左上欄第20行, 第1図) (ファミリーなし)	9-18
Y	JP 03-278337 A (株式会社ニコン) 1991.12.10, 全文, 全図 (特に、 第4頁左上欄第12行-右上欄第6行) (ファミリーなし)	9-18
Y	JP 2002-120286 A (三菱化学株式会社) 2002.04.23, 全文, 全図 (特 に、第14欄第12行-第15欄第36行) (ファミリーなし)	16
Y	JP 2007-245702 A (旭硝子株式会社) 2007.09.27, 全文, 全図 (特 に、第10頁第4-9行) (ファミリーなし)	16
A	JP 2005-533393 A (モレキュラー・インプリンツ・インコーポレー テッド) 2005.11.04, 全文, 全図 & WO 2004/016406 A1 & US 2004/0008334 A1 & EP 1549475 A1	1-18
A	JP 2006-516065 A (モレキュラー・インプリンツ・インコーポレー テッド) 2006.06.15, 全文, 全図 & WO 2004/013693 A2 & US 6916584 B2 & EP 1573395 A2	1-18
A	JP 2007-245684 A (積水化学工業株式会社) 2007.09.27, 全文, 全 図 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2007-83628 A (株式会社ニコン) 2007.04.05, 全文, 全図 (ファ ミリーなし)	1-18
A	JP 2007-220797 A (日本電気株式会社) 2007.08.30, 全文, 全図 (ファ ミリーなし)	1-18
A	JP 2003-332211 A (三菱電機株式会社) 2003.11.21, 全文, 全図 (ファ ミリーなし)	1-18

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に係る発明は、特開2007-324504号公報の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、PCT規則13.2の第2文の意味における特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

それ故、請求の範囲1-18に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にない。

したがって、請求の範囲1-18に係る発明は、単一の一般的発明概念を形成するように関連していない。しかしながら、請求の範囲2-8に係る発明については、追加手数料を要求するまでもなく調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

また、請求の範囲9-18に係る発明については、パターンを可溶化する可溶化工程を含むモールド複製方法という、特別な技術的特徴を含む技術的な関係を有するから、1の発明を構成するものと認める。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。