

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 25 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655218

研究課題名（和文） 離型剤を必要としない UV ナノインプリント用樹脂モールドの開発

研究課題名（英文） Development of De-molding Agent-Free Resin Mold for UV Nanoimprint

## 研究代表者

白井 正充 (SHIRAI MASAMITSU)

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：00081331

研究成果の概要（和文）：UV インプリントではインプリント過程での石英モールドの汚損は避けられない。本研究では、高価な石英モールドの代替として、レプリカ樹脂モールドを作製する方法を確立した。さらに、樹脂モールド用材料として、離型剤を必要としない特性を有する樹脂材料を開発した。また、表面科学の立場から、樹脂モールド表面の親水/疎水特性と UV インプリント樹脂の剥離性の関連を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The fouling of the quartz mold during the UV imprint process is a serious problem. A process for making the replicated resin mold was established. Furthermore, the replicated resin mold which was not required a treatment with de-molding agent was devised. A relationship between the surface property of the resin mold and that of the UV cured resin surface was evaluated.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：UVインプリント、樹脂モールド、レプリカモールド、離型剤フリー、UV硬化樹脂、分解性光硬化樹脂

## 1. 研究開始当初の背景

ナノインプリント法による微細加工手法は Chou らにより開発された (S. Y. Chou et al., Appl. Phys. Lett., 67, 3114(1995))。ナノインプリント法には、熱ナノインプリント法と光を用いる UV ナノインプリント法がある。加熱・冷却を必要としない UV ナノインプリント法は、室温でのインプリントが可能である点や光硬化樹脂が利用できるという特長がある。インプリント法によるパターン形成では、数百  $\mu\text{m}$  から 10 nm 程度までの広範囲なサイズの加工に適している。UV ナノインプリントでは、パターン加工した表面を持った透明な石英モールドを用いる。石英モールドは、その表面のパターン形成には電子線リソ

グラフィックを用いた微細加工法が用いられるので極めて高価である。また、モールドとインプリント形成物を剥離するためには、モールドの表面をフッ素樹脂系離型剤で修飾することが必要である。しかしながら、多数回の UV インプリントプロセスでは、石英モールド表面の離型剤の劣化による高価なモールドの汚損が問題になっている。含フッ素系樹脂をベースにして、離型剤を必要としない樹脂モールドを作製する試みがなされている (Y. Kawaguchi et al., Proc. NNT08, 14B1-5-45(2008)) が、実用に供することが可能な成果は得られていない。現在、離型剤を必要としない樹脂モールドの開発が待たれている。

## 2. 研究の目的

UVインプリントにおいては石英モールドが用いられる。本研究では、石英モールドの代替として、安価な光硬化樹脂製のレプリカモールドの作製法を確立する。さらに、モールド用光硬化樹脂として、離型剤を必要としない特性を有する樹脂を開発する。また、作製した硬化樹脂製のレプリカモールドを用いて、UVナノインプリントを実施し、その性能を評価する。さらに、樹脂モールド表面の特性とインプリント材料の剥離性を表面科学の立場から明らかにする。

## 3. 研究の方法

硬化樹脂製のモールドの作製は、石英モールドをマスターモールドとして、レプリカを硬化樹脂で作製した。この方法では、まず石英モールドを用いて分解型UV硬化樹脂のインプリントパターンを得て、これをプレートモールドとして使う。次いでプレートモールドを用いて、再度汎用のUV硬化樹脂を用いてUVインプリントを行い、レプリカの樹脂モールドを得た。プレートモールド用の低収縮性の分解型硬化樹脂を設計・合成した。モールド用硬化樹脂に関しては、光硬化時(365nm光使用)の収縮率が小さく、硬化後の樹脂が高強度でかつ親水性表面を有する樹脂を設計した。アクリル型多官能モノマーをベースにして、光でスルホン酸基やアミノ基を発生するビニルモノマーとのブレンド系光硬化させた。硬化樹脂モールドの表面の親水化は254nm光照射より行った。樹脂モールド表面の親水/疎水特性は表面の水接触角を測定し、UVインプリント過程における剥離特性との相関を明らかにした。

## 4. 研究成果

離型剤を必要としないUVナノインプリント用のレプリカ樹脂モールドを作製することを目的として、以下の3項目について研究した。

### (1) 分解性を有する低収縮型UV硬化樹脂の開発

レプリカ樹脂モールド作製のために必要なプレート樹脂モールドは、分解性を有する低収縮性光硬化樹脂で作製することが必要である。分解型低収縮性光硬化樹脂を新規に開発した。分解性を有する多官能メタクリルモノマーを種々合成した。これらのモノマーは、分解性ユニットとして分子内にヘミアセタールエステル構造を有するものであり、ジビニルエーテルとメタクリル酸から合成した。モノマーの化学構造を図1に示す。

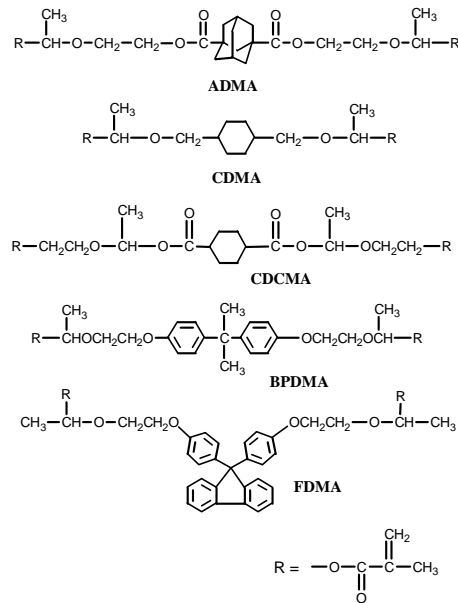


図1. 分解型2官能メタクリラートの例

これらのモノマーは通常的光ラジカル重合開始剤により硬化する。光DSCから評価した重合性はADMA > CDMA > CDCMA > BPDMA > FDMAの順に低下した。また、これらのモノマーを用いてUVインプリントした時の収縮率は、CDMA > CDCMA > ADMA ~ BPDMAの順に低下し、ADMAやBPDMAでは1%程度であった。

これらのモノマーを光硬化させて得た薄膜の酸存在下での分解温度は室温から60°C程度であった。一方、酸不在下での硬化物の分解温度は160~180°Cであった。これらの知見から、光重合性及び分解性に優れ、低収縮性であるADMAはプレートモールド作製の樹脂として適していることが分かった。

### (2) レプリカ樹脂モールドの作製

硬化樹脂でレプリカ樹脂モールドを作製する方法として、分解型硬化樹脂をプレートモールドとして用いる方法を開発した。高い精度でレプリカ樹脂モールドを作製するためには、硬化収縮の小さい分解型光硬化樹脂でプレートモールドを作製することが必要である。本研究で見出した分解型モノマーADMAをプレートモールドに用いたレプリカ樹脂モールドを作製する方法を図2に示す。は複製樹脂モールドの作製過程で使用する犠牲材料である。概念を図3に示す。

この方法では、石英モールドのパターンを反転したプレートモールドを分解型光硬化樹脂で作製する。次に、このプレートモールドを用いて、樹脂モールドを作製する。得られる樹脂モールドは、もとの石英モールド

ドと同じパターンを有するレプリカ樹脂モールドである。この方法では、硬化したテンプレートモールドは、光照射で分解した後、溶解して取り除く。石英モールドのパターン（線幅 20 $\mu\text{m}$  で深さ 1 $\mu\text{m}$ ）とレプリカ樹脂モールドのパターンとの深さ方向のずれは 2%程度であり、高精度なレプリカ樹脂モールドが得られた。

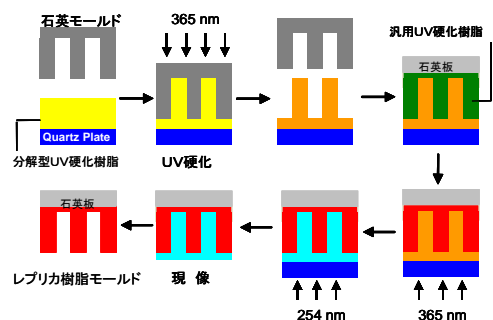


図 2. レプリカ樹脂モールドの作製プロセス

汎用の多官能アクリル樹脂を用いて、レプリカ樹脂モールドを使った UV インプリントでは、良好なインプリントパターンを得ることができた。石英モールドおよびレプリカ樹脂モールド（ペンタエリスリトールテトラアクリラートをを用いて作製）を用い、汎用の 6 官能アクリラートモノマー（ジペンタエリスリトールヘキサアクリラート（DPHA））を UV インプリントした場合、共に高精度な転写パターンを得ることができた（図 3）。

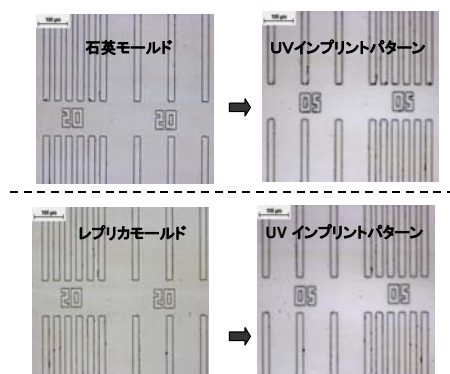


図 3. 石英モールドおよびレプリカモールドを使用して得た UV インプリントパターン

(3) 表面親水化した樹脂モールドの作製とそれを用いた UV インプリント

#### ①設計コンセプト

UV インプリントではモールドの離型プロセスは極めて重要である。通常、石英モールド

の表面は含フッ素樹脂で修飾して表面を疎水化して用いる。表面処理した石英モールド表面の水接触角は 110 度程度であり、汎用の硬化アクリル樹脂の水接触角は 60 度程度であり、その差はおおよそ 50 度である。このことは、水接触角を基準にすると、接触角の差を 50 度にすれば、離型が達成される事を示している。本研究では、レプリカ樹脂モールドの表面を親水化し、硬化アクリル樹脂との水接触角の差が 50 度である系を構築した。

#### ②光酸・塩基発生型モノマーの開発

樹脂モールド表面の親水化を達成するために、スルホン基を表面に固定した。図 4 に示すように、光で酸やアミンを発生するビニルモノマー（1~4）を合成し、このものと多官能アクリラートモノマーの混合物からなるレプリカ樹脂モールドを作製した。1 は 254nm 光照射により、カルボン酸ユニットを生成する。2、3 は 254nm 光照射によりスルホン酸基を生成する。また、4b と 4b は 254nm 光照射により、第 1 級アミノ基を生成する。カルボン酸基やアミノ基を生成した表面を有するモールド表面の水接触角は 33~43 度であった。一方、スルホン酸基を生成した表面を持つモールド表面の水接触角は 30~33 度であった。

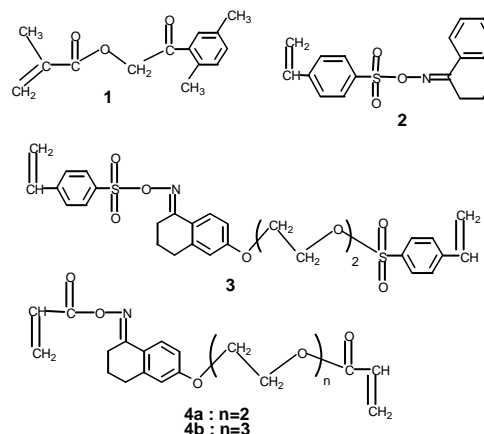


図 4. 光酸発生型ビニルモノマー

#### ③レプリカ樹脂モールドによる UV インプリント

親水性表面を有するレプリカ樹脂モールドを用いて UV インプリントを行った。インプリント用の樹脂としては、DPHA と含フッ素アクリルモノマー（2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルアクリラート（PA-8F））の混合物（8:2、wt/wt）を用いた。このものの光硬化物の水接触角は 92 度であった。表面にアミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基のいずれを有する樹脂モールドを用いても、離型剤処理をしなくても、UV インプリントによるパターン作製が可能であった。また、

スルホン酸基を表面に有するレプリカ樹脂モールドを用いた場合には、複数回のUVインプリントを達成することができた(図5)。

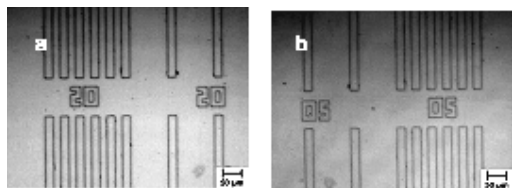


図5. (a) スルホン酸基表面含有レプリカ樹脂モールド、(b) DPHA/PA-8F=80/20(wt/wt)のUVインプリントパターン

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

- ① S. Horii, K. Yamane, H. Okamura, M. Shirai, "Photoacid- and Photobase-Generating Monomers for Surface Modification of Cured Resin: Application to Novel Resin Mold for UV Imprint", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有、**25**, (2012), pp.735-740.
- ② 岡村晴之、初瀬達也、白井正充、"ヘミアセタールエステル部位を有する新規メタクリラートの合成とリワーク型樹脂への応用"、*ネットワークポリマー*、査読有、**35**, (2013), pp. 2-7.
- ③ 白井正充、"分解性を有する架橋・硬化ポリマーの合成と応用"、*高分子*、査読有、**61**, 2012, pp. 865-867.
- ④ H. Okamura, E. Yamaguchi, M. Shirai, "Photo-cross-linking of Modified Polystyrene Having Degradable Linkages", *React. Func. Polym.*, 査読有、**71**, 2011, pp. 480-488.
- ⑤ D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "Reworkable Dimethacrylates with Low Shrinkage and Their Application to UV Imprint Lithography", *J. Mater. Chem.*, 査読有、**21**, 2011, pp. 10407-10417.
- ⑥ 岡村晴之、白井正充、"リワーク型低収縮性ジメタクリレートとそのUVインプリント材料への応用"、*ネットワークポリマー*、査読有、**33**, 2011, pp. 74-78.

[学会発表] (計20件)

- ① M. Shirai, "Synthesis and UV Curing of Multi-functional Monomers with Degradable Property", *SERMACS 2012*, 2012年11月14日、アメリカ。
- ② M. Shirai, "Photoacid and Photobase Generating Monomers: Photochemistry and Application to UV Imprint Materials", *European Symposium on Photopolymer Science 2012*,

2012年9月5日、イタリア。

- ③ M. Shirai, "Photoacid and Photobase Generators for UV Curing", *The 2nd International Forum on Radiation Curing Industrial Development*, 2012年9月20日、中国。
- ④ 白井正充、"新規リワーク型多官能メタクリラートのUVインプリント材料への応用"、第61回高分子年次大会、2012年5月29日、横浜。
- ⑤ M. Shirai, "Preparation of Novel Resin Mold for UV Imprint Lithography using UV-Curable Monomers", *RadTech UV & EB Technology Expo and Conference*, 2012年5月1日、アメリカ。
- ⑥ M. Shirai, "UV Imprint Lithography: Process, Materials, Materials, and Applications", *Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience*, 2011年11月29日、韓国。
- ⑦ M. Shirai, "Novel Resin Mold for UV nanoimprint: A Demolding Agent Free System", *37th International Conference on Micro and NanoEngineering*, 2011年9月20日、ドイツ。
- ⑧ M. Shirai, "Novel Monomers with Degradable Property and Their Application to UV Imprint Lithography", *Photopolymerization Fundamentals 2011*, 2011年6月27日、アメリカ。
- ⑨ 白井正充、"離型剤フリーなUVインプリント用モールドのための樹脂材料"、第60回高分子年次大会、2011年5月25日、大阪。

[図書] (計3件)

- ① 白井正充、*光学用粘・接着剤と貼り合わせ技術* (分担執筆)、S & T出版、2012年、pp. 104-113.
- ② 白井正充、"高機能アクリル樹脂の開発と応用" (分担執筆)、シーエムシー出版、2011年、pp. 77-86.
- ③ 白井正充、"高分子の架橋と分解Ⅲ" (監修、分担執筆)、2011年、シーエムシー出版、2011年、pp. 1-6, および pp. 261-267.

[その他]

ホームページ等  
<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

白井 正充 (SHIRAI MASAMITSU)  
大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授  
研究者番号: 00081331