

(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
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/027882 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) G01B 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065220
- (22) 国際出願日: 2010年9月6日(06.09.2010)
- (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 2009-206389 2009年9月7日(07.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋合成工業株式会社 (TOYO GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2720012 千葉県市川市上妙典1603番地 Chiba (JP). 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂井 信支 (SAKAI, Nobuji) [JP/JP]; 〒2230062 神奈川県横浜市港北区日吉本町五丁目59番26号, 101 Kanagawa (JP). 平澤 玉乃 (HIRASAWA, Tamano) [JP/JP]; 〒1350001 東京都江東区毛利二丁目3番3号 Tokyo (JP). 小林 敬 (KOBAYASHI, Kei) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Miyagi (JP). 中川 勝 (NAKAGAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

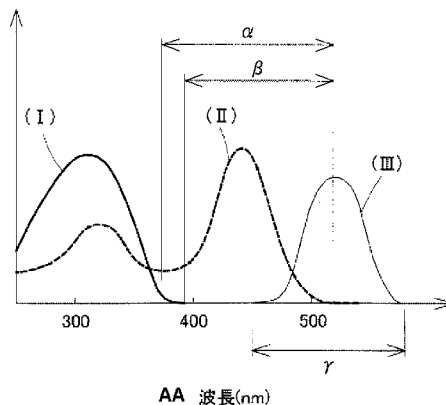
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION FOR PATTERN FORMATION, AND METHOD FOR MEASURING FILM THICKNESS USING SAME

(54) 発明の名称: パターン形成用光硬化性組成物及びこれを用いた膜厚測定方法

[図1]



AA WAVELENGTH

(57) Abstract: Disclosed is a photocurable composition which can be a transfer-receiving material layer that is used in a pattern formation wherein the transfer-receiving material layer is sandwiched between a substrate and a mold, which is provided with a recessed and projected pattern, so that the recessed and projected pattern is filled with the transfer-receiving material layer, and the mold is released therefrom after molding the transfer-receiving material layer by exposure and curing. The photocurable composition contains, per 100 parts by mass of a photocurable component, 0.0001-10 parts by mass of a fluorescent substance that has an absorption wavelength range, at which the fluorescent substance emits fluorescent light, within the range from the ultraviolet range to the visible light range, and there is substantially no absorption by the materials other than the fluorescent substance in the photocured product obtained by light exposure in at least a part of the absorption wavelength range of the fluorescent substance nor in at least a part of the wavelength range of the fluorescent light emitted by the fluorescent substance.

(57) 要約:

[続葉有]



NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF), 添付公開書類:

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
SN, TD, TG).

基板と凹凸パターンが形成されたモールドとで被転写材層を挟み込んで前記モールドの凹凸パターンに前記被転写材層を充填し、露光して硬化することにより成形した後、前記モールドを離型するパターン形成に用いられる前記被転写材層となりうる光硬化性組成物であって、蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分 100 質量部に対し 0.0001 ~ 10 質量部含有し、露光して得られる光硬化物の前記蛍光物質以外の吸収が、前記蛍光物質が有する前記吸収波長領域の少なくとも一部に実質的に無く、且つ、前記蛍光物質が発光する蛍光の波長領域の少なくとも一部に実質的に無い組成物とする。

明 細 書

発明の名称：

パターン形成用光硬化性組成物及びこれを用いた膜厚測定方法

技術分野

[0001] 本発明はパターンを有する光硬化物を光インプリントリソグラフィにより形成する際に用いるパターン形成用光硬化性組成物及びこれを用いて形成されたパターンを有する光硬化物の膜厚測定方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体集積回路の高密度化、高速化に伴い、集積回路のパターン線幅が縮小されているため微細なパターンを製造できる技術が求められている。微細なパターンの形成方法として、光ナノインプリントリソグラフィが注目されている。光ナノインプリントリソグラフィとは、微細な凹凸パターンを有するモールドを基板上に設けられたレジスト等の被転写材に押し付けることによって被転写材をモールドのパターンに充填した後、モールドを被転写材から離型することにより、被転写材にモールドの凹凸パターンが転写されたパターンを形成するものである（例えば特許文献 1 参照）。

[0003] このような光ナノインプリントリソグラフィにより形成された凹凸パターンを有する光硬化物の厚さを測定する方法として、光硬化物の断面を走査型電子顕微鏡で観察する方法があるが、光硬化物の破壊が必要であるという問題や、測定に長時間を要するという問題がある。また、エリプソメーター等の反射分光膜厚計を用いる方法は、非破壊且つ非接触の方法であるが、測定に長時間を要し、また、直径約 $5\ \mu\text{m}$ の測定領域で膜厚が光学的に平滑である必要があり、膜厚斑や凹凸構造があると膜厚の解析が難しいため、容易に膜厚を測定し難いという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許第 6 3 3 4 9 6 0 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、このような事情に鑑み、形成される凹凸パターンを有する光硬化物の膜厚を非破壊・非接触で短時間且つ容易に測定することができるパターン形成用光硬化性組成物及びこれを用いた膜厚測定方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者等は、上記課題を解決するという目的のために種々検討した結果、蛍光物質を含有する特定の光硬化性組成物が上記目的に合致することを見出し、本発明に到達した。
- [0007] かかる本発明の第1の態様は、基板と凹凸パターンが形成されたモールドとで被転写材層を挟み込んで前記モールドの凹凸パターンに前記被転写材層を充填し、露光して硬化させることにより成形した後、前記モールドを離型するパターン形成に用いられる前記被転写材層となりうる光硬化性組成物であって、蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分100質量部に対し0.0001～10質量部含有し、露光して得られる光硬化物の前記蛍光物質以外の吸収が、前記蛍光物質が有する前記吸収波長領域の少なくとも一部に実質的に無く、且つ、前記蛍光物質が発光する蛍光の波長領域の少なくとも一部に実質的に無いことを特徴とするパターン形成用光硬化性組成物にある。
- [0008] 本発明の第2の態様は、前記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長の極大値におけるモル吸光係数と、前記蛍光物質の蛍光量子収率との積が 1×10^4 以上であることを特徴とする第1の態様に記載のパターン形成用光硬化性組成物にある。
- [0009] 本発明の第3の態様は、前記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域の波長であって前記光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の前記蛍光物質以外の吸収が実質的に無い波長の光を照射して蛍光を発光させる場合において、前記被転写材層を露光する前に発光した蛍光強度の極大値をA1、露光

して硬化させた後に発光した蛍光強度の極大値を A_2 としたとき、 A_2/A_1 の値が 0.6 以上であることを特徴とする第 1 又は 2 の態様に記載のパターン形成用光硬化性組成物にある。

[0010] 本発明の第 4 の態様は、蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分 100 質量部に対し 0.0001～10 質量部含有するパターン形成用光硬化性組成物を用いて製造された凹凸パターンを有する光硬化物に、前記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域内の波長の光を照射し、発光した蛍光の強度から、前記凹凸パターンを有する光硬化物の凸部又は凹部の少なくとも一方の厚さを求めることを特徴とする膜厚測定方法にある。

[0011] 本発明の第 5 の態様は、前記凹凸パターンを有する光硬化物の凸部及び凹部の各厚さが 1 nm～20 μ m の範囲であることを特徴とする第 4 の態様に記載の膜厚測定方法にある。

[0012] 本発明の第 6 の態様は、前記凹凸パターンを有する光硬化物の凸部又は凹部の少なくとも一方の幅が 10 nm～100 μ m の範囲であることを特徴とする第 4 又は 5 の態様に記載の膜厚測定方法にある。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、蛍光物質を含有する上記特定の光硬化性組成物を用いることにより、形成される凹凸パターンを有する光硬化物の膜厚を非破壊・非接触で短時間且つ容易に測定することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 本発明の組成物に含まれる蛍光物質等の吸収スペクトル及び発光スペクトルの一例を示す図である。

[図2] 本発明の組成物を用いたパターン形成方法の概略を示す断面図である。

[図3] 実施例 1 の光硬化物の検量線を示す図である。

[図4] 実施例 1 の光硬化物の蛍光顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

- [0016] 本発明のパターン形成用光硬化性組成物は、光インプリントリソグラフィ、すなわち、光硬化性組成物からなる被転写材層を基板と凹凸パターンが形成されたモールドとで挟み込んでモールドの凹凸パターンに被転写材層を充填し、露光して硬化させることにより成形した後、モールドを離型することにより凹凸のパターンを有する光硬化物を得るパターン形成に用いられるものであり、蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分 100 質量部に対し 0.0001 ~ 10 質量部含有し、露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が、蛍光物質が有する蛍光を発光させる吸収波長領域の少なくとも一部に実質的に無く、且つ、蛍光物質が発光する蛍光の波長領域の少なくとも一部に実質的に無いものである。具体的には、所定の光硬化性成分と、蛍光物質と、必要に応じて添加する添加剤等からなる。
- [0017] 光硬化性成分とは、露光により反応して硬化する成分をいう。具体的には、光二量化型の光硬化性組成物であれば桂皮酸エステル系樹脂等の光二量性基を有する樹脂、環化ゴムービスアジド等の光架橋型の光硬化性組成物であれば光架橋剤及び環化ゴム等の高分子、エン/チオール型、ラジカル、カチオン等の光重合型の光硬化性組成物であれば光重合性基を有する化合物及び光重合開始剤である。なお、汎用性等の面から、光硬化性成分としては光重合型が最も好ましい。
- [0018] 光重合性基を有する化合物とは、ラジカル重合性基又はカチオン重合性基を有する化合物をいう。ラジカル重合性基の例としては、アクリロイル基、メタアクリロイル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。カチオン重合性基の例としては、エポキシ基、ビニロキシ基、オキセタニル基等が挙げられる。
- [0019] ラジカル重合性基を有する化合物としては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ

）アクリレートなどの（メタ）アクリレート類、モルホリン（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクトン、スチレンなどの単官能ラジカル重合性化合物や、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジアルキレングリコール（メタ）アクリレート、トリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、テトラアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレートなどの多官能ラジカル重合性化合物、及び単官能又は多官能のエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0020] カチオン重合性基を有する化合物としては、芳香族、脂環式又は脂肪族エポキシ化合物、オキセタン化合物などの環状エーテル化合物やビニルエーテル化合物などが代表的である。芳香族エポキシ化合物としては、ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。脂環式エポキシ化合物としては、例えば少なくとも1個のシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキシド含有化合物あるいはシクロペンテンオキシド含有化合物等が挙げられる。脂肪族エポキシ化合物としては、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールのジグリシジルエーテル、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。オキセタン化合物としては、ビス

フェノールA型オキセタン化合物、ビスフェノールオキセタン化合物、ビスフェノールS型オキセタン化合物、キシリレン型オキセタン化合物、フェノールノボラック型オキセタン化合物、クレゾールノボラック型オキセタン化合物、アルキルフェノールノボラック型オキセタン化合物、ビフェノール型オキセタン化合物、ビキシレノール型オキセタン化合物、ナフタレン型オキセタン化合物、ジシクロペンタジエン型オキセタン化合物、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のオキセタン化合物等が挙げられる。ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0021] 光重合性基を有する化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、ラジカル重合性基を有する化合物とカチオン重合性基を有する化合物とを併用してもよい。

[0022] 光重合開始剤とは、光の照射により、上記光重合性基を有する化合物の重合を開始させることができるラジカル、カチオン等の活性種を発生する化合物をいう。光重合開始剤は、ラジカル重合開始剤とカチオン重合開始剤とに分類できる。ラジカル重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン類、 α -アミノアルキ

ルフェノン類、アシルフォスフィンオキサイド類、チタノセン類及びオキシムエステル類、トリハロメチルトリアジン類、その他トリハロメチル基を有する化合物等が挙げられる。カチオン重合開始剤の例としては、芳香族スルホニウム塩及び芳香族ヨードニウム塩等が挙げられる。重合開始剤は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、ラジカル重合開始剤とカチオン重合開始剤とを併用してもよい。さらに、光重合開始剤と共に増感剤を用いてもよい。

[0023] パターン形成用光硬化性組成物における光重合性基を有する化合物の含有率は、光硬化性組成物の総量100質量部に対して、50～99.99質量部が好ましい。50質量部未満では光重合性基の量が少ないことにより、99.99質量部を超えると、光重合性基を有する化合物に対する光重合開始剤の割合が低くなることにより、いずれも光硬化性が低下するためである。さらに、光重合性基を1分子中に2つ以上有する光重合性基を有する化合物を、光硬化性組成物の総量100質量部に対して5質量部以上、好ましくは20質量部以上含有するのが望ましい。光架橋により光硬化物の機械的強度を向上させるためである。また、光硬化性組成物における光重合開始剤の含有率は、光重合性基を有する化合物100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。0.01質量部未満では光重合性基を有する化合物に対する光重合開始剤の割合が低くなり、光硬化性が低下する。また20質量部を超えると、光硬化性組成物に対する光重合開始剤の溶解性が低下し、実用的でないためである。

[0024] 本発明のパターン形成用光硬化性組成物に必要な応じて添加する添加剤としては、非光硬化性オリゴマーや非光硬化性ポリマー、密着性付与剤（例えば、シランカップリング剤等）、有機溶剤、レベリング剤、可塑剤、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、酸化防止剤、香料、熱架橋剤、着色剤、及び重合禁止剤等が挙げられる。また、モールドの離型性を向上させるために、イオン液体を添加してもよい。イオン液体として、例えば、融点が40℃以下のものが挙げられる。種々あるイオン液体の中でも重合性基を持つイオン液

体は、光硬化性成分であり、露光後の光硬化物の表面に染み出す等の問題が生じないため、好ましい。

[0025] 本発明のパターン形成用光硬化性組成物は、蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を含有する。ここで、蛍光とは、高エネルギーの光（光線）又は放射線を吸収した時に発する光をいい、蛍光物質がエネルギーを吸収することにより電子が励起し、それが基底状態に戻る際に放出される余分なエネルギーである。本発明においては、蛍光を発光する吸収波長領域を、紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を用いる。なお、本明細書において、紫外線領域とは波長が10nm以上400nm未満の領域であり、また、可視光線領域とは波長が400nm以上900nm以下の領域である。

[0026] さらに、本発明で用いる蛍光物質は、蛍光物質を含有する本発明のパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が、蛍光物質が有する蛍光を発光する吸収波長領域の少なくとも一部、及び、蛍光物質が発光する蛍光の波長領域の少なくとも一部に、実質的に無いという条件を満たすものである。

[0027] 本発明のパターン形成用光硬化性組成物に含まれる蛍光物質等の吸収スペクトルや蛍光スペクトルを示す図である図1を用いて具体的に説明する。図1は、波長250～600nm付近における蛍光物質を含有する本発明のパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトルを（I）で表し、蛍光物質の吸収スペクトルを（II）で表し、蛍光物質が発光する蛍光スペクトルを（III）で表す。なお、蛍光物質の吸収スペクトル（II）は図1においては二つのピークを有するが、特に効率良く蛍光を発光する吸収波長領域は、長波長側の領域（図1において α で示す。）であるので、図1の α の吸収波長領域を「蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域」として説明する。まず、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が、蛍光物質が有する蛍光を発光する吸収波長領域の少なくとも一部に実質的に無いものであることが必要で

ある。すなわち、少なくともパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が実質的に無い領域に、蛍光を発光する吸収がある蛍光物質を用いる。換言すると、蛍光物質の吸収スペクトル (II) のうち蛍光を発光する吸収波長領域 α は、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトル (I) と実質的に重ならない領域を有することが必要である。(II) のうち蛍光を発光する吸収波長領域 α が、(I) と実質的に重ならない領域を有しない場合、蛍光物質の励起が阻害されるためである。図 1 においては、波長領域 β は、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が実質的に無いため、蛍光を発光する吸収波長領域 α は、波長領域 β では吸収スペクトル (I) と実質的に重なっていない。同様に、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が、蛍光物質が発光する蛍光の波長領域の少なくとも一部に実質的に無いものであることが必要である。すなわち、少なくともパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が実質的に無い領域で、蛍光を発光する蛍光物質を用いる。換言すると、蛍光物質が発光する蛍光の波長領域を示す蛍光スペクトル (III) は、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトル (I) と実質的に重ならない領域を有することが必要である。(III) が (I) と実質的に重ならない領域を有しない場合、発光した蛍光 (III) が吸収 (I) に吸収されて蛍光発光を検出できなくなるためである。図 1 においては、波長領域 γ は、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が実質的に無いため、蛍光スペクトル (III) は、波長領域 γ では、吸収スペクトル (I) と実質的に重なっていない。

[0028] なお、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物は、光硬化性成分と蛍光物質と必要に応じて添加する添加剤等とを露光して硬化した成型体であるが、そのうち、光硬化性成分と、必要に応じて添加する添加剤等とを露光したものの吸収が「パターン形成用光硬化性組成物を露光して

得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収」である。この「パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収」は、光硬化性組成物の蛍光物質以外の成分、すなわち、光硬化性成分及び必要に応じて添加する添加剤等を露光して得られた成型体の吸収を測定することにより求めることができる。

[0029] また、図1においては、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が零の領域を、吸収が実質的に無い領域として説明したが、吸収が実質的に無いとは、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が、蛍光物質の励起や蛍光発光を妨げない程度であればよい。したがって、吸収が零の領域と零ではないが実質的に無い領域とが混在していてもよく、また、吸収が零ではないが実質的に無い領域のみでもよい。例えば、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収の膜厚 $1\ \mu\text{m}$ あたりの吸光度が 0.1 以下、好ましくは 0.05 以下であれば、吸収が実質的に無い。なお、蛍光物質が蛍光を発光する吸収の極大波長や発光した蛍光の極大波長において、パターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が、実質的に無いことが好ましい。

[0030] このような蛍光物質をパターン形成用光硬化性組成物に含有させることにより、蛍光物質の吸収スペクトル (II) のうち蛍光を発光する吸収波長領域 α がパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトル (I) と実質的に重ならない波長領域 β 内の波長の光を、パターン形成用光硬化性組成物を用いて製造された光硬化物に照射し、蛍光物質を励起させて、蛍光物質が発光する蛍光スペクトル (III) がパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトル (I) と実質的に重ならない波長領域 γ 内の蛍光の強度を測定することにより、光硬化物の厚さを非破壊・非接触で短時間且つ容易に求めることができる。なお、上記蛍光物質であれば、発光される蛍光の強度と光硬化物の膜厚とに相関関係があるため、蛍光強度と光硬化物の厚さとの関係を別途

求めておくことにより、測定された蛍光強度から光硬化物の厚さを求めることができる。ここで、蛍光を発光する吸収波長領域全てにおいて蛍光物質以外の光硬化物に吸収が実質的にあると、蛍光を発光させるために照射した光が光硬化物を透過せず、蛍光物質を励起して発光させることができない。また、発光される蛍光の波長領域全てにおいて蛍光物質以外の光硬化物の吸収が実質的にあると、発光された蛍光を検出し難くなり、蛍光強度と光硬化物の膜厚とに相関関係がなくなり、蛍光強度から光硬化物の厚さを求めることができない。

[0031] なお、蛍光物質は、パターン形成用光硬化性組成物を硬化させる光の波長付近の吸収が少ないものであることが好ましい。パターン形成用光硬化性組成物を露光して硬化させる際に、蛍光物質が光硬化を阻害しないようにするためである。

[0032] また、蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長の極大値におけるモル吸光係数 ε と、蛍光物質の蛍光量子収率 ϕf との積 $\varepsilon \cdot \phi f$ が 1×10^4 以上であることが望ましい。蛍光を発光させるためには、蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域の極大値付近の波長の光を照射するのが検出感度の点から望ましく、且つ蛍光物質の該吸収波長のモル吸光係数が大きい方が検出感度は高くなり、少量の添加でも正確に光硬化物の厚さを測定できるためである。モル吸光係数は以下のランベルト＝ベールの式から算出できる。

$$[0033] \quad \log_{10} (I_0 / I) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

I_0 : 入射光の強度

I : 透過光の強度

$\log_{10} (I_0 / I)$: 吸光度 (Abs)

ε : モル吸光係数

l : 光路長 (cm)

c : 濃度 (mol / dm³)

[0034] また、蛍光物質は、蛍光量子収率が 1 に近い方が望ましい。検出感度が高くなり、少量の添加でも正確に光硬化物の厚さを測定できるためである。

[0035] なお、蛍光物質は、光硬化性成分中に均一に分散又は溶解させることができるものである必要がある。

[0036] また、蛍光物質は、パターン形成用光硬化性組成物を露光して硬化させる際に消光や減光等が少ないものである方が望ましい。検出感度や定量性が低下するためである。具体的には、蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域の波長であって光硬化性組成物に露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収が実質的に無い波長領域（図1においては、 β ）の光を照射して蛍光を発光させる場合において、被転写材層を露光する前に発光した蛍光強度の極大値をA1、被転写材層を露光して硬化した後に発光した蛍光強度の極大値をA2としたとき、 $A2/A1$ の値が0.6以上、望ましくは0.8以上である。

[0037] 上記蛍光物質としては、例えば蛍光染料や蛍光顔料などの蛍光発光性色素、有機又は無機蛍光体等が挙げられる。特に、光硬化性組成物に溶解しやすく蛍光量子収率が高い点から、有機蛍光発光性色素が好ましい。本発明の光硬化性組成物は光ナノインプリントリソグラフィに用いられるため、リアクティブイオンエッチング等で最終的に除去できる、金属イオンを含まない有機蛍光発光性色素がより好ましい。有機蛍光発光性色素としては、例えば、ローダミン（ローダミン6G（対アニオンが、 Cl^- や BF_4^- ）、ローダミンBなど）等のキサンテン系色素や、クマリン色素、オキサジン系色素、スチルベン系色素、アリールジメチリデン系色素、シアニン系色素、ピリジン系色素、及びキナクリドン誘導体等がある。

[0038] 蛍光物質の添加量は、蛍光物質のモル吸光係数や蛍光量子収率、光硬化物の凹凸パターンの凹部や凸部の厚さにもよるが、光硬化性成分100質量部に対して0.0001～10質量部、好ましくは0.0005～5質量部、さらに好ましくは0.001～1質量部である。添加量が0.0001質量部未満では検出感度が低下し、10質量部を超えると光硬化性成分への溶解性が不十分になる場合や、蛍光物質の自己吸収が起こり、膜厚との相関関係が取れなくなる場合があるからである。

- [0039] なお、パターン形成用光硬化性組成物は基板やモールドへの塗膜形成性を良好にする上では、大気圧環境下、室温ないし室温近辺の温度にて液状を呈しているものを用いることが好ましい。具体的には、パターン形成用光硬化性組成物がモールドの凹凸パターンに充填できる程度の流動性を有することが好ましい。例えば、粘度が25℃で10Pa・s以下であればよいが、100mPa・s以下が好ましく、50mPa・s以下がさらに好ましく、25mPa・s以下が最も好ましい。粘度の測定方法としては、例えば、TOKIMEC社製のB型粘度計を用いて測定する方法が挙げられる。
- [0040] 詳しくは後述するが、このような所定の蛍光物質等の成分からなる光硬化性組成物を用いれば、形成される凹凸パターンを有する光硬化物の凹部や凸部の厚さを非破壊・非接触で短時間且つ容易に測定することができる。
- [0041] 次に、上記本発明のパターン形成用光硬化性組成物を用いて光インプリントリソグラフィにより凹凸パターンを有する光硬化物を形成する方法の一例を、図2を用いて説明する。なお、図2は、本発明のパターン形成用光硬化性組成物を用いて凹凸パターンを有する光硬化物を形成する方法の概略を示す断面図である。
- [0042] まず、図2(a)に示すように、基板1上に本発明のパターン形成用光硬化性組成物を塗布して、基板1上にパターン形成用光硬化性組成物からなる被転写材層2を設ける。なお、図2では基板1上にパターン形成用光硬化性組成物を塗布したが、モールド3にパターン形成用光硬化性組成物を塗布してもよい。
- [0043] モールド3は、表面に所望の凹凸のパターンが形成されていればよい。モールド3の材質の例としては、石英ガラス、合成樹脂等の透明なもの他、シリコン、シリコンカーバイド、酸化シリコン、ニッケル等の金属や金属酸化物等の光を透過しないものも挙げられる。モールド3の外観は、通常的光インプリントリソグラフィにおいて用いられているモールド3の外観と同様のものでよく、例えば外観が直方体状又はロール状であってよい。
- [0044] また、モールド3表面に形成されている凹凸のパターンは、通常的光イン

プリントリソグラフィにおいて用いられているモールド3の表面に形成されている凹凸のパターンと同様のものであってよいが、それに限定されるものでない。例えば、モールドの材料の表面に窪みを形成することにより凹部を形成したモールド3としてもよく、この場合、相対的に表面側に突出した部分が凸部となる。また、モールド3の材料の表面に突起を設けることにより凸部を形成したモールド3としてもよく、この場合、相対的に内側に窪んだ部分が凹部となる。さらに、原盤の材料の表面に窪みまたは突起を設けることにより形成した凹凸パターンを有する原盤を用い、この原盤を鋳型として形成したモールド3としてもよい。凹凸のパターンの各凹部の断面の形状は、正方形、長方形、半月形、またはそれら形状に類似した形状等でもよく、各凹部は、例えば、深さが1 nm～100 μm程度、開口部の幅が1 nm～100 μm程度のものであってよい。

[0045] また、後段の離型工程でモールド3と被転写材層2が硬化した光硬化物4との離型性を良好にするために、モールド3の表面に、離型処理が施されていてもよい。離型処理は気相法や液相法等により、パーフルオロ系又は炭化水素系の高分子化合物、アルコキシシラン化合物又はトリクロロシラン化合物、ダイヤモンドライクカーボン等に例示される公知の離型処理剤を用いて行うことができる。

[0046] 基板1等にパターン形成用光硬化性組成物からなる被転写材層2を形成する方法は特に限定されず、例えば、必要に応じ溶剤等で希釈したパターン形成用光硬化性組成物の塗布や滴下、具体的には、スピンコート、ロールコート、ディップコート、グラビアコート、ダイコート、カーテンコート、インクジェット塗布及びディスペンサー塗布等が挙げられる。

[0047] モールド3や基板1の全面を覆うように被転写材層2を設けてもよく、一部のみを覆うように設けてもよい。また、被転写材層2の厚さは、モールド3に形成された凹凸のパターンの凹部に充填される被転写材層2の量、例えば凹凸のパターンの凹部の深さなどを考慮して設定すればよい。

[0048] 次に、基板1とモールド3とで被転写材層2を挟みこむ。基板1をモールド

ド3に押圧しても、モールド3を基板1に押圧してもよく、基板1及びモールド3の両方を押圧してもよい。基板1やモールド3を押圧する力は、例えば、0.01～100MPa程度とすることができる。また、力をかけず、モールド3や基板1の自重による押圧でもよい。このように、基板1に対してモールド3を押圧することにより、図2（b）に示すように、モールド3の凹凸パターンに被転写材層2が充填される。

[0049] 被転写材層2とモールド3とを共に水平に保って被転写材層2とモールド3とを接触させてモールド3の凹凸パターンに被転写材層2を充填させることが好ましいが、得られるパターンに支障が生じなければ、水平に保つことに限定する必要はない。なお、従来の光インプリントリソグラフィにおける装置を用いることができる。

[0050] 次いで、図2（c）に示すように、モールド3の凹凸パターンに被転写材層2を充填した状態で被転写材層2を露光し、硬化させて光硬化物4とする（光硬化工程）。露光に用いる光源は、パターン形成用光硬化性組成物が硬化する波長の光を照射できるものであればよい。光源の例としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、水銀キセノンランプ、XeCl、KrFやArF等のエキシマーレーザー、紫外あるいは可視光レーザー、及び紫外あるいは可視光LED等が挙げられる。光の照射量は、被転写材層2を硬化させることができる量であればよい。工業的に実施する際には、通常、10J/cm²以下の範囲内で照射量を選定するとよい。なお、基板1及びモールド3のうち、照射する光に対して実質的に透明である部材の側から被転写材層2に光を照射する。

[0051] その後、図2（d）に示すように、光硬化物4からモールド3を離型することにより、モールド3の凹凸パターンが転写されたパターンを表面に有する光硬化物4を形成することができる（離型工程）。なお、離型する際には、基板とモールドとを共に水平に保って離型することが好ましいが、水平に保つことに限定する必要はない。

- [0052] パターン形成用光硬化性組成物が光により硬化する成分や熱により硬化する成分を含有する場合は、光硬化物4の強度を向上させるために、離型工程の後に、光または熱により光硬化物4をさらに硬化する工程をさらに有していてもよい。
- [0053] このように本発明のパターン形成用光硬化性組成物を用いて形成された凹凸パターンを有する光硬化物4は、破壊することなく、短時間で容易に凹部や凸部の厚さを測定することができる。
- [0054] 具体的には、まず、凹凸パターンを有する光硬化物4の厚さを測定したい領域に、パターン形成用光硬化性組成物に含有させた上記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長であって、光硬化物4の蛍光物質以外の吸収が実質的に無い波長の光、すなわち、蛍光物質が有する蛍光を発光する吸収波長領域を示す吸収スペクトル(II)のうち蛍光を発光する吸収波長領域 α がパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトル(I)と実質的に重ならない波長領域 β 内の波長の光を照射する。そして、該光の照射により蛍光物質が励起して発光する蛍光スペクトル(III)がパターン形成用光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の蛍光物質以外の吸収スペクトル(I)と実質的に重ならない波長領域 γ 内の蛍光の強度を測定する。なお、蛍光強度は、例えば、蛍光分光光度計や蛍光顕微鏡等により測定することができる。そして、上記所定の蛍光物質を用いているので発光される蛍光の強度と光硬化物4の膜厚とは相関関係があるため、蛍光強度と光硬化物の厚さとの関係を別途求めておくことにより、測定された蛍光強度から、光硬化物4の凹部や凸部の厚さを求めることができる。
- [0055] ここで、凹凸を測定する一般的な方法である表面粗さ計では非破壊の状態で凹部(残膜)の厚さは測定できないが、本発明では凹部の厚さも非破壊で測定することができる。また、X線で蛍光を発光する蛍光物質を用いて蛍光X線分析により厚さを測定することも考えられるが、蛍光X線分析は装置が大掛かりになり、測定が複雑になる等の問題があり容易に凹凸の厚さを測定することはできない。さらに、従来は非破壊の状態で凸部の厚さと凹部の厚

さとを同時に検出することはできなかったが、本発明によれば、凸部の厚さと凹部の厚さとを同時に、しかも非破壊・非接触で短時間且つ容易に測定することができる。また、光硬化物4の凸部や凹部の厚さが $1\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ のものは厚さが薄いため非破壊・非接触の測定方法で正確に厚さを求めることはできなかったが、このような微細なパターンを有する光硬化物であっても、本発明のパターン形成用光硬化性組成物を用いれば、検出感度が高いので、厚さを正確且つ短時間で容易に測定することができる。また、光硬化物4のパターンの凸部や凹部の幅が $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ のものは測定領域が狭くなるため非破壊・非接触の測定方法で正確に厚さを求めることはできなかったが、このような微細なパターンを有する光硬化物であっても、本発明のパターン形成用光硬化性組成物を用いれば、蛍光強度の検出と水平方向のパターン形状の検出を同時に行うことにより厚さを正確且つ容易に測定することができる。

[0056] なお、上記では、光インプリントリソグラフィにより凹凸パターンを有する光硬化物を形成する方法、及び、該方法によって得られた凹凸パターンを有する光硬化物の膜厚測定方法を、本発明のパターン形成用光硬化性組成物を用いた場合について説明したが、本発明のパターン形成用光硬化性組成物に限らず、蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分100質量部に対し0.0001～10質量部含有するパターン形成用光硬化性組成物であれば、適用することができる。

実施例

[0057] 以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0058] (実施例1)

<パターン形成用光硬化性組成物の調製>

光重合性化合物として2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート30質量部、ジアクリレートであるKAYARAD R-604（日本

化薬（株）製）４５質量部、及びトリメチロールプロパントリアクリレート２０質量部と、光重合開始剤として１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン５質量部とを室温で攪拌・混合して、光硬化性成分からなる液状の組成物 a を得た。

[0059] この組成物 a に、蛍光を発光する吸収波長領域を可視光線領域に有する蛍光物質ローダミン 6 G（対アニオン； BF_4^- ）を 0. 005 質量部添加し、室温で攪拌・混合して、光硬化性成分 a と蛍光物質ローダミン 6 G（対アニオン； BF_4^- ）からなる液状のパターン形成用光硬化性組成物 A を得た。表 1 にパターン形成用光硬化性組成物 A の組成を示す。また、蛍光物質ローダミン 6 G（対アニオン； BF_4^- ）における、蛍光を発光する吸収の極大波長 λ_{ex} 、発光する蛍光の極大波長 λ_{em} 、蛍光を発光する吸収の極大波長 λ_{ex} におけるモル吸光係数 ϵ 、蛍光量子収率 ϕ_f 、及び ϵ と ϕ_f との積の値を表 2 に示す。

[0060] また、光硬化性成分からなる組成物 a の光硬化物の膜厚 1 μm あたりの吸光度は、表 3 に示すように、ローダミン 6 G（対アニオン； BF_4^- ）が蛍光を発光する吸収極大波長 530 nm、及び、発光する蛍光の極大波長 560 nm において、それぞれ $7. 7 \times 10^{-3}$ 、 $7. 3 \times 10^{-3}$ であり実質的に吸収がないことを確認した。なお、吸収波長及び吸収強度は紫外－可視分光光度計（島津製作所（株）製、型番：MultiSpec-1500）、発光した蛍光波長及び蛍光強度は蛍光分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製、型番：F-7000）により測定した。

[0061] <パターン形成用光硬化性組成物の蛍光発光性評価>

調製した上記パターン形成用光硬化性組成物 A を、シリコン基板上に膜厚 120 nm になるようにスピコートした。この光硬化前の塗布膜に波長 530 nm の光を照射し、発光した蛍光強度の極大値 A1 を測定したところ、A1 は 9. 7 であった。次に上記塗布膜に波長 365 nm の紫外線を露光量 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ で照射し硬化させた。この光硬化物に波長 530 nm の光を照射し、発光した蛍光強度の極大値 A2 を測定したところ、A2 は 10. 6 であ

った。この結果、 $A2/A1$ の値は1.1であり、パターン形成用光硬化性組成物Aを光硬化させた後も十分な強度の蛍光を検出できることが確認された。

[0062] (モールドの離型処理)

高さ350nm、幅10 μ mでラインアンドスペースが1:5のラインパターンを有する1インチ角の石英モールドを純水で洗浄後、UVオゾンクリーナーで30分間処理した。これを1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリメトキシシランの1質量%ハイドロフルオロエーテル($C_4F_9OCH_3$)溶液に浸漬し、引き上げた後、室温、常圧で一昼夜放置し乾燥させた。これをハイドロフルオロエーテルに浸漬して余分な1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリメトキシシランを除き、表面に離型処理を施した石英モールドを得た。

[0063] (検量線の作成)

実施例1のパターン形成用光硬化性組成物Aをシリコン基板上にスピコートし、不活性ガス中で波長365nmの紫外線を露光量1J/cm²で光硬化させ、パターン形成用光硬化性組成物Aの光硬化膜を、膜厚を変えて5種類作製した。この光硬化膜に波長530nmの光を照射し、発光した蛍光強度を測定したところ、76、91、112、127、148であった。またこの光硬化膜に傷をつけ、触針式表面形状測定器(製品名:DEKTA K150、アルバックイーエス(株)製)で膜厚を測定したところ、それぞれ膜厚62nm、68nm、75nm、85nm、及び98nmであった。結果を図3に示す。図3に示すように、蛍光強度と膜厚には比例関係が見られた。

[0064] (パターンを有する光硬化物の形成及び膜厚測定)

実施例1のパターン形成用光硬化性組成物Aを、シリコン基板上に膜厚100nmになるようにスピコートしてパターン形成用光硬化性組成物Aからなる被転写材層を形成した。この被転写材層を上記のシリコン基板と上記の離型処理済石英モールドとで挟み込み、インプリント装置(商品名;NM

ー 801、明昌機工（株）製）を用いて0.3 MPaの圧力で押圧して、モールドの凹凸パターンにパターン形成用光硬化性組成物Aを充填した。その後、超高圧水銀ランプを用いて波長365 nmの紫外線を1 J/cm²露光して光硬化性組成物Aを硬化させることにより成形した後、モールドを離型し、モールドの凹凸形状が転写されたパターンを有する光硬化物を得た。この光硬化物に波長530 nmの光を照射し、蛍光顕微鏡を使用してパターンを有する光硬化物の凹部及び凸部から発光した蛍光強度を測定した。蛍光顕微鏡写真を図4に示す。なおオリンパス製BX60光学顕微鏡に、光源100 Wハロゲンランプ、オリンパス製蛍光キューブU-MWLG（励起波長530～550 nm、検出波長570 nm以上）、オリンパス製CCDカメラFD70、三谷商事製解析ソフトウェアWinROOFを装着した蛍光顕微鏡を発光パターン画像取得装置として用いた。画像取得条件をISO値200および取得時間7秒で発光パターン画像の取得を行い、発光強度を測定した。

[0065] そして、上記検量線をもとに、上記のパターンを有する光硬化物の凹部の蛍光強度19から凹部の厚さを求めた。この結果、光硬化物の凹部は31.4 nmであった。一方、この光硬化物に傷をナイフで付け、触針式表面粗さ計で凹部の厚さを計測したところ、凹部は32.0 nmであり、本発明の方法で正確に膜厚が測定できたことを確認した。なお、図3の検量線は、原点を通らないものであるが、上記のようにこの検量線を用いて正確に膜厚が測定できていた。実施例では、測定領域が狭く厚さが薄い凹部の厚さを非破壊且つ非接触の方法で容易に測定することができた。

[0066] （実施例2）

蛍光物質としてローダミン6G（対アニオン；Cl⁻）0.005質量部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で、光硬化性成分からなる組成物a及びパターン形成用光硬化性組成物Bを調製した。パターン形成用光硬化性組成物Bの組成を表1、ローダミン6G（対アニオン；Cl⁻）の性質を表2に示す。

[0067] また、光硬化性成分からなる組成物aの光硬化物の膜厚1 μmあたりの吸

光度は、表 3 に示すように、ローダミン 6 G（対アニオン； Cl^- ）が蛍光を発光する吸収極大波長 530 nm、及び、発光する蛍光の極大波長 560 nm において、それぞれ 7.7×10^{-3} 、 7.3×10^{-3} であり実質的に吸収がないことを確認した。なお、吸収波長及び吸収強度、発光した蛍光波長及び蛍光強度は、実施例 1 と同様にして測定した。

[0068] 調製した上記パターン形成用光硬化性組成物 B を、シリコン基板上に膜厚 120 nm になるようにスピコートした。この光硬化前の塗布膜に波長 530 nm の光を照射し、発光した蛍光強度の極大値 A1 を測定したところ、A1 は 8.7 であった。次に上記塗布膜に波長 365 nm の紫外線を露光量 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ で照射し硬化させた。この光硬化物に波長 530 nm の光を照射し、発光した蛍光強度の極大値 A2 を測定したところ、A2 は 9.1 であった。したがって、 $A2 / A1$ の値は 1.0 であり、パターン形成用光硬化性組成物 B を光硬化させた後も十分な強度の蛍光を検出でき、実施例 1 と同様に正確に膜厚が測定できることを確認した。

[0069] （実施例 3）

蛍光物質としてクマリン 540 A を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で光硬化性成分からなる組成物 a 及びパターン形成用光硬化性組成物 C を調製した。パターン形成用光硬化性組成物 C の組成を表 1、クマリン 540 A の性質を表 2 に示す。また実施例 1 と同様の方法で光硬化前後の塗布膜の蛍光強度比 $A2 / A1$ を求めた。結果を表 3 に示す。なお、蛍光を発光させるために照射した光の波長は 410 nm である。A1 は 1.0、A2 は 0.53、 $A2 / A1$ 値は 0.53 であり、蛍光強度は実施例 1 及び 2 と比較して低下したが、十分検出できる値であり、実施例 1 と同様に正確に膜厚が測定できることを確認した。

[0070] （実施例 4）

蛍光物質としてピロメテン 597 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法で光硬化性成分からなる組成物 a 及びパターン形成用光硬化性組成物 D を調製した。パターン形成用光硬化性組成物 D の組成を表 1 に、ピロメテン 5

97の性質を表2に示す。また実施例1と同様の方法で光硬化前後の塗布膜の蛍光強度比 $A2/A1$ を求めた。結果を表3に示す。なお、蛍光を発光させるために照射した光の波長は520nmである。 $A1$ は1.5、 $A2$ は0.36、 $A2/A1$ 値は0.24であり、蛍光強度は実施例1～3と比較して低下したが、十分検出できる値であり、実施例1と同様に正確に膜厚が測定できることを確認した。

[0071] (比較例1)

添加剤等としてUV Red 101 (三井化学(株)製)を1.5質量部添加したこと以外は実施例1と同様の方法で組成物bを調製した。この組成物bに、ローダミン6G (対アニオン; Cl⁻)を0.005質量部添加し、室温で攪拌・混合して、組成物bと蛍光物質ローダミン6G (対アニオン; Cl⁻)とからなる液状のパターン形成用光硬化性組成物Eを得た。

[0072] 表3に示すように、組成物bの光硬化物の膜厚1μmあたりの吸光度は、ローダミン6G (対アニオン; Cl⁻)を発光させるための吸収極大波長530nm、及び、発光した蛍光の極大波長560nmにおいてそれぞれ0.1を超えており、組成物bの光硬化物が蛍光物質の励起及び発光を阻害するため、パターン形成用光硬化性組成物Eの光硬化物の蛍光を検出することができなかった。

[0073] (比較例2)

添加剤等としてUV Yellow 1549 (三井化学(株)製)を1.5質量部添加したこと以外は実施例1と同様の方法で組成物cを調製した。この組成物cに、クマリン540Aを0.005質量部添加し、室温で攪拌・混合して、組成物cと蛍光物質クマリン540Aとからなる液状のパターン形成用光硬化性組成物Fを得た。

[0074] 表3に示すように、組成物cの光硬化物の膜厚1μmあたりの吸光度は、クマリン540Aを発光させるための吸収極大波長410nmにおいて0.1を超えており、組成物cの光硬化物が蛍光物質の励起を阻害するため、パターン形成用光硬化性組成物Fの光硬化物の蛍光を検出することができな

った。

[0075] [表1]

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
光 硬 化 性 組 成 物	光 硬 化 性 成 分	光重合 性化合 物	2-ヒト ^ロ キシ-3-フェノキシ ^ロ ビ ^ル アクリレート	30	30	30	30	30	30
			R-604	45	45	45	45	45	45
			トリメチ ^ロ ル ^ロ ロパ ^ロ ントリアクリレート	20	20	20	20	20	20
	添加剤	光重合 開始剤	1-ヒト ^ロ キシシクロヘキシルフェニルエタノン	5	5	5	5	5	5
			UV Red 101	—	—	—	—	1.5	—
			UV Yellow 1549	—	—	—	—	—	1.5
	蛍光物質		ローダ ^シ ミン6G (対アニオン;BF ₄ ⁻)	0.005	—	—	—	—	—
			ローダ ^シ ミン6G (対アニオン;Cl ⁻)	—	0.005	—	—	0.005	—
			クマリン540A	—	—	0.005	—	—	0.005
			ビ ^ロ ロメテン597	—	—	—	0.005	—	—

[0076] [表2]

名称	ローダ ^シ ミン6G (対アニオン;Cl ⁻)	ローダ ^シ ミン6G (対アニオン;BF ₄ ⁻)	クマリン 540A	ビ ^ロ ロメテン597
蛍光を発光する吸収極大波長 λ _{ex} (nm)	530	530	410	520
発光した蛍光の極大波長 λ _{em} (nm)	560	560	525	603
λ _{ex} におけるモル吸光係数 ε (dm ³ /mol cm)	1.15×10 ⁵	1.08×10 ⁵	0.19×10 ⁵	0.87×10 ⁵
蛍光量子収率 φ _f	0.99	0.99	0.38	—
ε・φ _f	11.4×10 ⁴	10.7×10 ⁴	0.72×10 ⁴	—

[0077]

[表3]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
光硬化性組成物を硬化させるために照射した光の波長X (nm)		365	365	365	365	365	365
蛍光を発光させるために照射した光の波長Y (nm)		530	530	410	520	530	410
発光した蛍光の極大波長Z (nm)		560	560	525	603	560	525
光硬化性成分の光硬化物の吸光度 (膜厚 1 μ m)	波長Y (nm)	7.7×10^{-3}	7.7×10^{-3}	7.7×10^{-3}	7.7×10^{-3}	0.15	0.14
	波長Z (nm)	7.3×10^{-3}	7.3×10^{-3}	7.3×10^{-3}	7.3×10^{-3}	0.11	1.5×10^{-3}
露光する前に発光させた蛍光の、波長Z nmにおける蛍光強度A 1		9.7	8.7	1.0	1.5	—	—
露光して硬化させた後に発光させた蛍光の、波長Z nmにおける蛍光強度A 2		10.6	9.1	0.53	0.36	—	—
波長Z nmにおける光硬化前後の塗布膜の蛍光強度比A 2 / A 1		1.1	1.0	0.53	0.24	—	—
蛍光検出感度		◎	◎	○	○	×	×

蛍光検出感度 (◎: A 2が5以上、○: $0 < A 2 < 5$ 、×: 検出不可)

符号の説明

- [0078]
- 1 基板
 - 2 被転写材層
 - 3 モールド
 - 4 光硬化物

請求の範囲

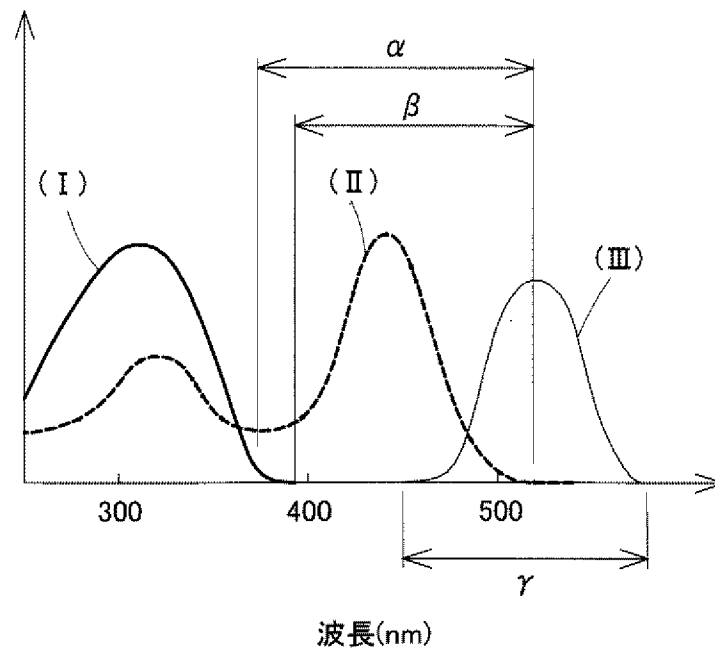
- [請求項1] 基板と凹凸パターンが形成されたモールドとで被転写材層を挟み込んで前記モールドの凹凸パターンに前記被転写材層を充填し、露光して硬化させることにより成形した後、前記モールドを離型するパターン形成に用いられる前記被転写材層となりうる光硬化性組成物であって、
- 蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分 100 質量部に対し 0.0001 ~ 10 質量部含有し、
- 露光して得られる光硬化物の前記蛍光物質以外の吸収が、前記蛍光物質が有する前記吸収波長領域の少なくとも一部に実質的に無く、且つ、前記蛍光物質が発光する蛍光の波長領域の少なくとも一部に実質的に無いことを特徴とするパターン形成用光硬化性組成物。
- [請求項2] 前記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長の極大値におけるモル吸光係数と、前記蛍光物質の蛍光量子収率との積が 1×10^4 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成用光硬化性組成物。
- [請求項3] 前記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域の波長であって前記光硬化性組成物を露光して得られる光硬化物の前記蛍光物質以外の吸収が実質的に無い波長の光を照射して蛍光を発光させる場合において、前記被転写材層を露光する前に発光した蛍光強度の極大値を A_1 、露光して硬化させた後に発光した蛍光強度の極大値を A_2 としたとき、 A_2/A_1 の値が 0.6 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成用光硬化性組成物。
- [請求項4] 蛍光を発光する吸収波長領域を紫外線領域から可視光線領域の範囲内に有する蛍光物質を光硬化性成分 100 質量部に対し 0.0001 ~ 10 質量部含有するパターン形成用光硬化性組成物を用いて製造された凹凸パターンを有する光硬化物に、前記蛍光物質が蛍光を発光する吸収波長領域内の波長の光を照射し、発光した蛍光の強度から、前記

凹凸パターンを有する光硬化物の凸部又は凹部の少なくとも一方の厚さを求めることを特徴とする膜厚測定方法。

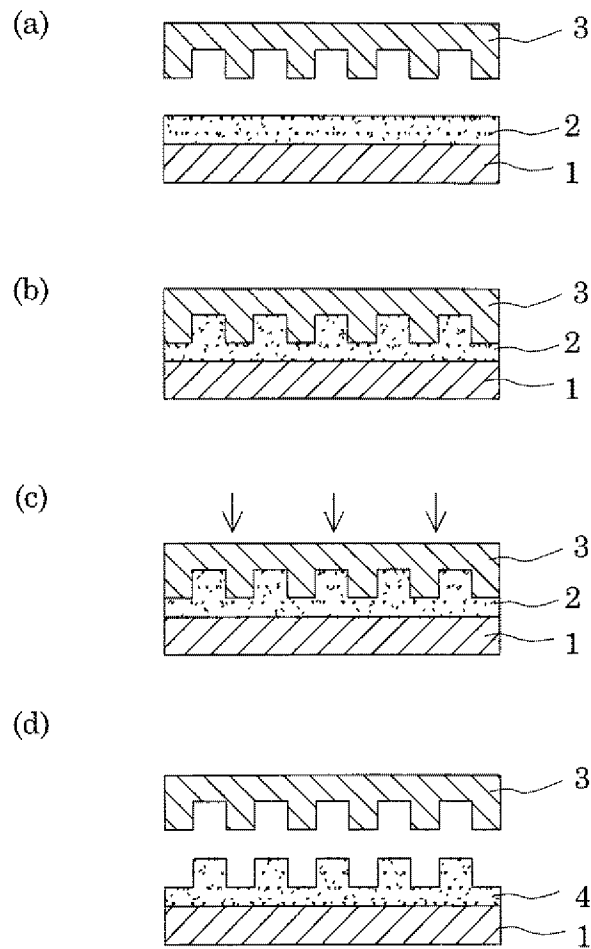
[請求項5] 前記凹凸パターンを有する光硬化物の凸部及び凹部の各厚さが $1\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲であることを特徴とする請求項4に記載の膜厚測定方法。

[請求項6] 前記凹凸パターンを有する光硬化物の凸部又は凹部の少なくとも一方の幅が $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲であることを特徴とする請求項4又は5に記載の膜厚測定方法。

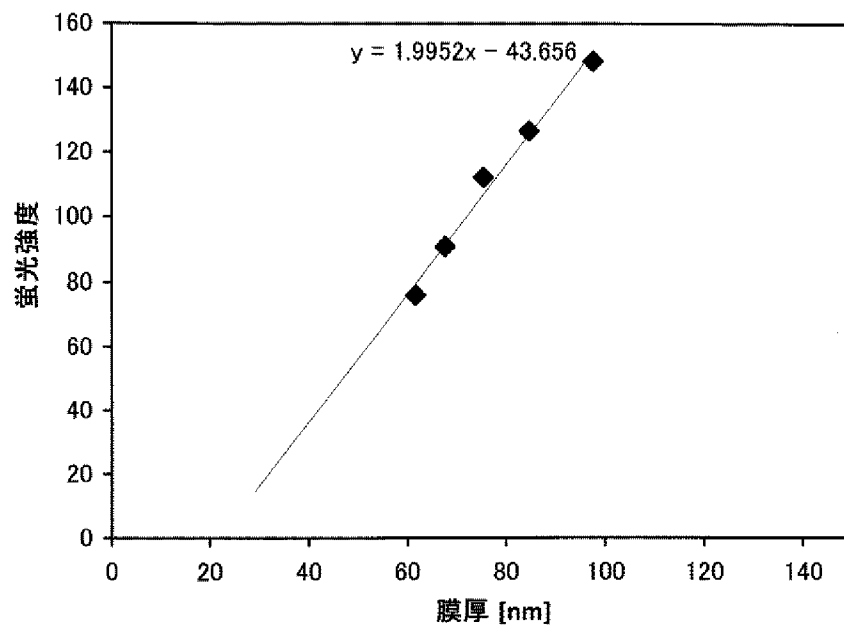
[図1]



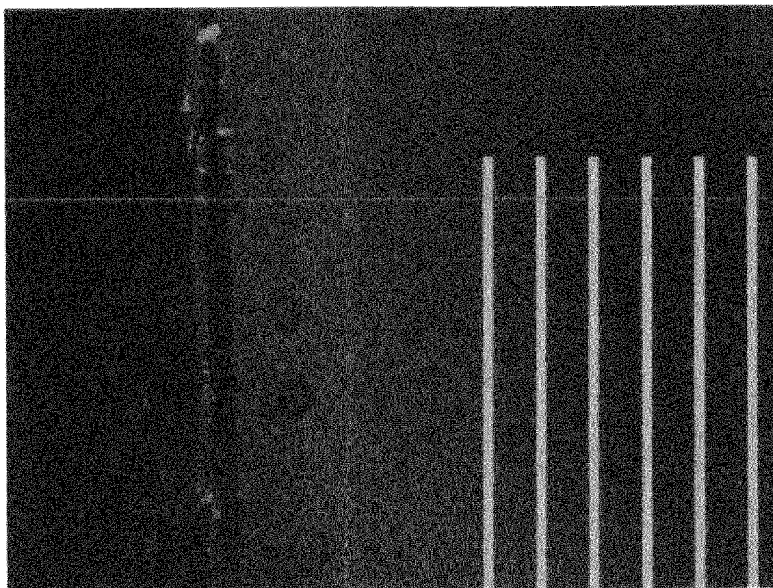
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01) i, G01B11/06(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)

H01L21/027, G01B11/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2008-183731 A (Toshiba Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text; all drawings (particularly, claim 4; paragraphs [0026], [0034]; fig. 7 to 11) & US 2009/045539 A1	1-6
Y	JP 53-045180 A (Hitachi, Ltd.), 22 April 1978 (22.04.1978), entire text; all drawings (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October, 2010 (12.10.10)

Date of mailing of the international search report

26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065220

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 63-027830 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 05 February 1988 (05.02.1988), entire text; all drawings (particularly, claims) (Family: none)	1-6
A	JP 59-208724 A (American Telephone and Telegraph Co.), 27 November 1984 (27.11.1984), entire text; all drawings (particularly, claim 1) & US 4482424 A	1-6
A	JP 08-064509 A (Canon Inc.), 08 March 1996 (08.03.1996), entire text; all drawings (particularly, claim 1) (Family: none)	1-6
A	JP 59-232344 A (Hitachi, Ltd.), 27 December 1984 (27.12.1984), entire text; all drawings (particularly, claim 1) & US 4816686 A	1-6
A	JP 02-017625 A (Hitachi, Ltd.), 22 January 1990 (22.01.1990), entire text; all drawings (particularly, claim 1) (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, G01B11/06(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（I P C）） Int.Cl. H01L21/027, G01B11/06			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 1 0年 1 9 9 6－2 0 1 0年 1 9 9 4－2 0 1 0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
Y	JP 2008-183731 A（株式会社東芝）2008.08.14, 全文全図（特に請求項4, 段落【0026】 , 【0034】 , 図7-11 参照） & US 2009/045539 A1		1-6
Y	JP 53-045180 A（株式会社日立製作所）1978.04.22, 全文全図（ファミリーなし）		1-6
Y	JP 63-027830 A（ダイセル化学工業株式会社）1988.02.05, 全文全図（特に特許請求の範囲参照）（ファミリーなし）		1-6
☒ 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 1 2 . 1 0 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 2 6 . 1 0 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 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 海 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 2 7 4	2 M 3 8 0 6

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
A	JP 59-208724 A (アメリカン・テレフォン・アンド・テレグラフ・カムパニー) 1984. 11. 27, 全文全図 (特に請求項 1 参照) & US 4482424 A	1-6
A	JP 08-064509 A (キヤノン株式会社) 1996. 03. 08, 全文全図 (特に請求項 1 参照) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 59-232344 A (株式会社日立製作所) 1984. 12. 27, 全文全図 (特に請求項 1 参照) & US 4816686 A	1-6
A	JP 02-017625 A (株式会社日立製作所) 1990. 01. 22, 全文全図 (特に請求項 1 参照) (ファミリーなし)	1-6