



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202406722 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112111873

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : B29C59/02 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/31 日本

2022-058472

(71)申請人：日商大日本印刷股份有限公司 (日本) DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：吉田幸司 YOSHIDA, KOUJI (JP)；小田博和 ODA, HIROKAZU (JP)；大川泰央
OOKAWA, YASUHIRO (JP)；佐藤広章 SATO, HIROAKI (JP)；長井隆治 NAGAI,
TAKAHARU (JP)；鈴木勝敏 SUZUKI, KATSUTOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：10 共 87 頁

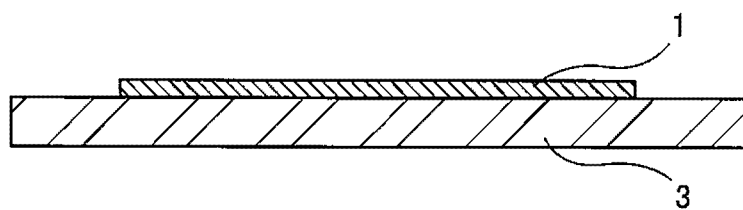
(54)名稱

硬化膜形成方法、壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可以更簡便之方法形成可用作保護膜等之硬化膜之硬化膜形成方法，其包含以下步驟：向基板供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜。

指定代表圖：



【圖1D】

符號簡單說明：

1:硬化膜

3:基板

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硬化膜形成方法、壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明提供一種可以更簡便之方法形成可用作保護膜等之硬化膜之硬化膜形成方法，其包含以下步驟：向基板供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜。

【指定代表圖】

圖1D

【代表圖之符號簡單說明】

1:硬化膜

3:基板

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬化膜形成方法、壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種硬化膜形成方法、壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】

作為於半導體用元件製造等中轉印形成微細圖案之技術，已知有奈米壓印微影法。奈米壓印微影法係如下技術：使表面形成有微細之凹凸形狀之轉印圖案之壓印模具與供給至半導體晶圓等被轉印基板上之樹脂接觸，其後使該樹脂硬化而將壓印模具之轉印圖案之凹凸形狀轉印至樹脂。奈米壓印微影法之手法有使用熱能使轉印圖案之凹凸形狀轉印至樹脂之熱轉印法、藉由曝光使樹脂硬化之光壓印法。於要求較高之對位精度之用途中，主要使用不受加熱所導致之膨脹或收縮之影響的光壓印法。

【0003】

於奈米壓印微影法所使用之壓印模具中，為了僅形成有凹凸形狀之轉印圖案之規定區域(圖案區域)與供給至被轉印基板上之樹脂接觸，於基部之主面上設置有台面狀之階差構造，並於台面狀之階差構造之上表面形

成轉印圖案。再者，於具有此種構成之壓印模具中，台面狀之階差構造之上表面成為圖案區域。台面狀之階差構造之階差(基部之主面至階差構造之上表面之高度)係由所使用之轉印裝置之機械精度等決定，一般為30 μm 左右。

【0004】

又，若壓印模具中之轉印圖案之圖案密度增加，則壓印模具與樹脂之密接面積增加，因此於使壓印模具與樹脂脫離時，需要對抗兩者間之摩擦力之力。特別是，半導體用途之轉印圖案之尺寸(size)較小，圖案密度較高，故而離型需要較大之力。因此，已知有如下手法：藉由於壓印模具之背面側(形成於轉印圖案之面之相反側)形成凹陷部，使形成有轉印圖案之規定區域(包含圖案區域之區域)之模板厚度變薄而容易彎曲，於離型時，使壓印模具之圖案區域朝向被轉印基板側而凸狀地彎曲，從而自轉印區域之外緣部依序部分地離型。

【0005】

關於光壓印法，提出有如下想法：為了抑制位於除轉印轉印圖案之區域以外之區域即非轉印區域之樹脂意外硬化，於壓印模具之第1階差構造上形成第2階差構造，並於第1階差構造之上表面之作為第2階差構造之外側區域之非圖案部(與轉印圖案區域不同之部位)設置遮光部(參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利特開2018-56545號公報

[專利文獻2]國際公開第2020/203472號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

具有第1階差構造及第2階差構造且於非圖案部(與轉印圖案區域不同之部位)設置有遮光部之壓印模具例如藉由如下方式製造：準備於第1階差構造上設置有第2階差構造之壓印模具用基板，於轉印圖案區域形成轉印圖案，其後於非圖案部形成遮光部(參照專利文獻1)。若於在具有第1階差構造及第2階差構造之壓印模具用基板之非圖案部設置遮光部後，於該壓印模具用基板之轉印圖案區域形成轉印圖案，則有如下擔憂：於製造上述壓印模具等之過程中之蝕刻步驟或洗淨步驟等中，可能會對遮光部造成損傷，因此遮光部無法於所製造之壓印模具中發揮所需之功能。為了解決此種問題，考慮於遮光部上形成保護膜而抑制對遮光部之損傷，但為了於僅設置於壓印模具用基板等之非圖案部之遮光部上形成保護膜，需要經過例如濺鍍、圖案化等步驟，形成遮光部之步驟較為繁雜。

【0008】

鑒於上述問題，本發明之目的在於提供一種可利用更簡便之方法形成可用作如上所述之保護膜等之硬化膜的硬化膜形成方法、以及利用該硬化膜形成方法之壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0009】

為了達成上述目的，本發明之一實施方式提供一種硬化膜形成方法，其包含以下步驟：向基板供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜。

【0010】

上述聚合性化合物可具有上述聚合性官能基以上述矽氧烷聚合部為中心朝外延伸之球狀結構。

上述聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下，上述硬化性樹脂可實質上不含溶劑，且具有20 cPs以下之黏度。

上述硬化性樹脂所包含之上述反應性交聯劑之含量可為49質量%～79質量%。

【0011】

使上述硬化性樹脂硬化之步驟可包含：接觸步驟，其使模具接近上述基板，使上述硬化性樹脂於上述基板與上述模具之間展開而形成被成形樹脂層；硬化步驟，其使上述被成形樹脂層硬化；及離型步驟，其將上述模具自上述硬化之被成形樹脂層拉離。

【0012】

可基於表示上述被成形樹脂層之厚度 T_0 、上述硬化膜之厚度 T 、與用以分解上述有機成分之分解處理時間 t 之關係的下述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量。

【0013】

[數學式1]

$$T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \cdots(1)$$

於上述數式(1)中， $A b^{ct}$ 表示「上述有機成分之分解處理初期時隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， αt 表示「實質上未隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， A 表示「上述有機成分之分解處理初期時上述被成形樹脂層於每單位時間之膜厚減少量」， b 及 c 為「表示上述被形成樹脂層之膜厚之依指數函數減少之係數」， $b > 1$ 且 $c < 0$ 。

【0014】

可於上述基板上設定形成上述硬化膜之硬化膜形成區域、及不形成上述硬化膜之硬化膜非形成區域，向上述硬化膜形成區域供給基於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 超過 0 之量之上述硬化性樹脂，向上述硬化膜非形成區域供給基於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 成為 0 以下之量之上述硬化性樹脂。

【0015】

上述模具具有包含凹部之凹凸構造，上述被成形樹脂層具有包含轉印上述凹凸構造之凹部而成之凸部之轉印構造及殘膜部，可基於上述凹凸構造之上述凹部之深度及上述殘膜部之厚度、以及上述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量。

【0016】

上述模具具有最小尺寸為 100 nm 以下之凹凸構造，上述被成形樹脂層具有轉印上述凹凸構造而成之轉印構造，可形成具有較上述凹凸構造之

最小尺寸小之尺寸之圖案之上述硬化膜，上述基板具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面，且至少於上述第1面具有至少1個由與上述基板之材料不同之材料所構成之材料層，可向上述材料層上供給上述硬化性樹脂。

【0017】

本發明之一實施方式提供一種硬化膜，其係藉由上述硬化膜形成方法所形成者，於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，具有上述硬化膜之表面附近之矽(Si)原子濃度最高且上述基板附近之矽(Si)原子濃度最低的濃度梯度。

【0018】

於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，亦可具有上述硬化膜之表面附近之碳(C)原子濃度最低且上述基板附近之碳(C)原子濃度最高的濃度分佈。

【0019】

本發明之一實施方式提供一種壓印模具用基板之製造方法，其包含以下步驟：準備多段模具基板，該多段模具基板具備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基部、自上述基部上述第1面突出之第1階差構造、自上述第1階差構造之上表面突出之第2階差構造、及位於上述第1階差構造之上表面之遮光膜；向上述遮光膜上及上述第2階差構造之上表面供給硬化性樹脂，於上述遮光膜上形成第1硬化性樹脂層，且於上述第2階差構造之上表面形成第2硬化性樹脂層，並使上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層硬化，上述硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；及對硬化之上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層實施電漿處理或

氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此於上述遮光膜上形成保護膜，並且將上述第2硬化性樹脂層去除；上述第2硬化性樹脂層之厚度為較上述第1硬化性樹脂層之厚度小且於形成上述保護膜期間去除之程度之厚度。

【0020】

可包含如下步驟：於上述多段模具基板之上述第2階差構造之上表面形成遮光材料層，且於將上述第2硬化性樹脂層去除後，藉由蝕刻將上述遮光材料層去除。

【0021】

本發明之一實施方式提供一種壓印模具之製造方法，其包含以下步驟：於藉由上述方法所製造之壓印模具用基板之上述保護膜上形成第1硬遮罩層，於上述第2階差構造之上表面形成第2硬遮罩層；於上述第2硬遮罩層上形成遮罩圖案；將上述遮罩圖案作為遮罩對上述第2硬遮罩層進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成硬遮罩圖案，並且將上述第1硬遮罩層去除；及將上述硬遮罩圖案作為遮罩對上述第2階差構造之上表面進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成凹凸圖案，並且將上述保護膜去除。

【0022】

本發明之一實施方式提供一種凹凸構造體之製造方法，其特徵在於具有以下步驟：準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；於上述第1面上形成具有凸圖案之芯材圖案；向上述芯材圖案上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且至少具有一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使模板與供給至上

述芯材圖案上之上述硬化性樹脂接觸並使上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被覆上述芯材圖案之上述凸圖案之頂部及側壁部、以及自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面的硬化性樹脂層；對上述硬化性樹脂層中被覆上述凸圖案之側壁部之部分實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，並且將被覆上述凸圖案之頂部之部分及被覆自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面之部分去除，藉此形成側壁圖案；及將上述芯材圖案去除。

【0023】

本發明之一實施方式提供一種圖案形成方法，其具有以下步驟：準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；向上述基板之上述第1面離散地滴加硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述離散地滴加之上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【0024】

本發明之一實施方式提供一種圖案形成方法，其具有以下步驟：準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；向上述基板之上述第1面供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；將上述模具自上述被成形樹脂層拉離；於上述被成形樹脂層上形成具有厚度分佈之抗蝕層；將上述抗蝕層作為遮罩

對上述被成形樹脂層進行蝕刻，藉此形成樹脂圖案；及對上述樹脂圖案實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【0025】

本發明之一實施方式提供一種硬遮罩形成方法，其係於形成有金屬膜之基板上之任意區域形成硬遮罩之方法，且具有以下步驟：向上述金屬膜上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；及對上述被成形樹脂層實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬遮罩。

【0026】

本發明之一實施方式提供一種絕緣膜形成方法，其係於基板上之絕緣膜形成區域形成絕緣膜之方法，且包含以下步驟：向上述絕緣膜形成區域供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成上述絕緣膜。

【0027】

本發明之一實施方式提供一種半導體裝置之製造方法，其製造具有如下構造之半導體裝置，即，於具有第1面及位於該第1面之相反側之第2

面的基板之上述第1面側，自上述第1面側起依序積層半導體層、絕緣膜及配線；上述半導體裝置之製造方法包含以下步驟：於上述第1面形成具有通道區域、及包含與上述配線接觸之接觸部之源極-汲極區域的上述半導體層；及於上述通道區域、及除上述接觸部外之區域上藉由上述方法形成上述絕緣膜。

[發明之效果]

【0028】

根據本發明，可提供一種可利用更簡便之方法形成如上所述之可用作保護膜等之硬化膜的硬化膜形成方法、以及利用該硬化膜形成方法之壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0029】

圖1A係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟的切斷端面圖。

圖1B係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟即圖1A後之步驟的切斷端面圖。

圖1C係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟即圖1B後之步驟的切斷端面圖。

圖1D係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟即圖1C後之步驟的切斷端面圖。

圖2A係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一

態樣之一步驟的切斷端面圖。

圖2B係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一態樣之一步驟即圖2A後之步驟的切斷端面圖。

圖2C係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一態樣之一步驟即圖2B後之步驟的切斷端面圖。

圖2D係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一態樣之一步驟即圖2C後之步驟的切斷端面圖。

圖3A係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖3B係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3A後之步驟的切斷端面圖。

圖3C係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3B後之步驟的切斷端面圖。

圖3D係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3C後之步驟的切斷端面圖。

圖3E係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3D後之步驟的切斷端面圖。

圖3F係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3E後之步驟的切斷端面圖。

圖4A係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖4B係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4A後之步驟的切斷端面圖。

圖4C係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4B後之步驟的切斷端面圖。

圖4D係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4C後之步驟的切斷端面圖。

圖4E係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4D後之步驟的切斷端面圖。

圖4F係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4F後之步驟的切斷端面圖。

圖5A係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖5B係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5A後之步驟的切斷端面圖。

圖5C係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5B後之步驟的切斷端面圖。

圖5D係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5C後之步驟的切斷端面圖。

圖5E係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5D後之步驟的切斷端面圖。

圖6A係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5A所示之步驟的俯視圖。

圖6B係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5B所示之步驟的俯視圖。

圖6C係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖

5C所示之步驟的俯視圖。

圖6D係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5D所示之步驟的俯視圖。

圖6E係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5E所示之步驟的俯視圖。

圖7A係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之一步驟的切斷端面圖。

圖7B係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之一步驟即圖7A後之步驟的切斷端面圖。

圖8A係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之另一態樣之一步驟的切斷端面圖。

圖8B係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之另一態樣之一步驟即圖8A後之步驟的切斷端面圖。

圖8C係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之另一態樣之一步驟即圖8B後之步驟的切斷端面圖。

圖9A係概略性地表示本發明之一實施方式之半導體裝置之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖9B係概略性地表示本發明之一實施方式之半導體裝置之製造方法之一步驟即圖9A後之步驟的切斷端面圖。

圖10係表示實施例1、參考例1及參考例2之結果之曲線圖。

【實施方式】

【0030】

參照圖式對本發明之實施方式進行說明。

於該圖式中，為了便於理解，有時使各部分之形狀、縮小比例、縱橫之尺寸比等與實物不同或者誇張地表示。於本說明書等中，使用「～」表示之數值範圍意指分別包含「～」前後所記載之數值作為下限值及上限值之範圍。於本說明書等中，「膜」、「片」、「板」等用語不會基於稱呼之不同而相互區分。例如，「板」之概念亦包含如一般可稱為「片」、「膜」之構件。

【0031】

[硬化膜形成方法]

本實施方式之硬化膜之形成方法包含向基板3供給硬化性樹脂2之步驟(參照圖1A、圖2A)、使硬化性樹脂2硬化之步驟(參照圖1B、圖1C、圖2B、圖2C)、及形成硬化膜1之步驟(參照圖1D、圖2D)。

【0032】

本實施方式中之硬化性樹脂2包含分子中具有有機成分及無機成分之聚合性化合物。無機成分為包含 SiO_x (x 為1以上)者即可，聚合性化合物為具有矽氧烷鍵作為無機成分者即可，且為具有至少一個聚合性官能基者即可。

【0033】

關於本實施方式中之硬化性樹脂2所包含之聚合性化合物，該聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下即可。作為聚合性化合物，可單獨使用將四官能性矽烷、三官能性矽烷、二官能性矽烷及單官能性矽烷作為結構單元之聚合物或低聚物等，或者將複數種該等聚合物或低聚物組合而使用。

【0034】

於本實施方式中，根據硬化性樹脂2所需之特性，較佳為使用主要將三官能性矽烷及二官能性矽烷作為結構單元者。

【0035】

關於本實施方式中之聚合性化合物，上述聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率可為10 mol%以下，較佳為7 mol%以下，尤佳為5 mol%以下。

【0036】

與單個矽原子鍵結之氧原子意指氧原子之2個鍵結鍵中之一個與矽鍵結之氧原子，而非氧原子之2個鍵結鍵均與矽原子鍵結之氧原子。上述氧原子之另一鍵結鍵只要與除矽以外者鍵結則無特別限定，尤佳為與氫或碳數1~4之烷基鍵結。

【0037】

於本實施方式中，藉由如上所述之與單個矽原子鍵結之氧原子之比率、即羥基(-OH)、烷氧基(-OR，R為碳數1~4之烷基)等具有高反應性之高反應性官能基與矽原子鍵結之比率處於上述範圍內，可提高硬化性樹脂之經時穩定性，可抑制保管中之增稠。又，出於相同之原因，亦可抑制與下述平板模具表面之間之反應，因此可發揮對平板模具之剝離性優異之效果。

【0038】

推定上述高反應性官能基於聚合性化合物中以固定比率存在之原因在於聚合性化合物之製造過程中殘存之未反應之氧原子。關於此種未反應之氧原子殘存之原因，於高反應性官能基為烷氧基(-OR，R為碳數1~4之烷基)之情形時，認為在於原料之烷氧基未水解，於羥基(-OH)之情形時，

認為在於聚合反應因位阻等而不會完全地進行。

【0039】

於本實施方式中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率表示於將上述聚合性化合物之與矽原子鍵結之氧原子數設為100之情形時與單個矽原子鍵結之氧原子數。關於該比率之測定方法，可根據²⁹Si-NMR藉由對光譜進行解析而算出。

【0040】

具體而言，若利用NMR對包含將三官能性矽烷作為結構單元之矽氧烷結構之聚合性化合物進行分析，會觀測到4種波峰，即，與矽原子鍵結之3個氧原子均未與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之3個氧原子中1個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之3個氧原子中2個與其他矽原子鍵結之成分及與矽原子鍵結之3個氧原子均與其他矽原子鍵結之成分。

【0041】

於將對該4種波峰進行積分運算而得之值、即各自之面積比率設為T⁰～T³之情形時，可由下述式(2)算出上述與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0042】

[數學式2]

$$\frac{T^0 \times 3 + T^1 \times 2 + T^2 \times 1 + T^3 \times 0}{(T^0 + T^1 + T^2 + T^3) \times 3} \times 100 \quad \cdots(2)$$

【0043】

又，於聚合性化合物中包含將二官能性矽烷作為結構單元之矽氧烷結構之情形時，觀測到3種波峰，即，與矽原子鍵結之2個氧原子均未與其

他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之2個氧原子中1個與其他矽原子鍵結之成分及與矽原子鍵結之2個氧原子均與其他矽原子鍵結之成分。

【0044】

於將對該3種波峰進行積分運算而得之值、即各自之面積比率設為 $D^0 \sim D^2$ 之情形時，可由下述式(3)算出上述與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0045】

[數學式3]

$$\frac{D^0 \times 2 + D^1 \times 1 + D^2 \times 0}{(D^0 + D^1 + D^2) \times 2} \times 100 \quad \dots(3)$$

【0046】

進而，於聚合性化合物中包含將四官能性矽烷作為結構單元之矽氧烷結構之情形時，觀測到5種波峰，即，與矽原子鍵結之4個氧原子均未與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子中1個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子中2個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子中3個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子均與其他矽原子鍵結之成分。

【0047】

於將對該5種波峰進行積分運算而得之值、即各自之面積比率設為 $Q^0 \sim Q^4$ 之情形時，可由下述式(4)算出與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0048】

[數學式4]

$$\frac{Q^0 \times 4 + Q^1 \times 3 + Q^2 \times 2 + Q^3 \times 1 + Q^4 \times 0}{(Q^0 + Q^1 + Q^2 + Q^3 + Q^4) \times 4} \times 100 \quad \cdots(4)$$

【0049】

例如，於上述硬化性樹脂2中包含將三官能性矽烷、及二官能性矽烷該兩種作為結構單元之上述聚合性化合物之情形時，可由下述式(5)算出與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0050】

[數學式5]

$$\frac{(T^0 \times 3 + T^1 \times 2 + T^2 \times 1 + T^3 \times 0) + (D^0 \times 2 + D^1 \times 1 + D^2 \times 0)}{(T^0 + T^1 + T^2 + T^3) \times 3 + (D^0 + D^1 + D^2) \times 2} \times 100$$

【0051】

上述聚合性化合物之重量平均分子量(Mw)可處於500～100000之範圍內，較佳為處於600～50000，尤佳為處於700～20000之範圍內。

【0052】

上述重量平均分子量(Mw)係由凝膠滲透層析法(GPC)測定所得之聚苯乙烯換算分子量，且設為利用過濾器孔徑為0.2 μm之薄膜過濾器加壓過濾之後以下述條件所測得之值。

【0053】

(條件)

- 裝置：Water 2695
- 樣品量：約10 mg試樣與3 mL溶劑混合
- 注入量：5 μL
- 保護管柱：LF-G(Shodex)

- 管柱：GPC LF-804×3根(Shodex)
- 管柱溫度：40℃
- 流動相：四氫呋喃
- 流速：1.0 mL/min
- 檢測器：示差折射計(Water 2414)
- 分子量校正：聚苯乙烯換算

【0054】

上述聚合性化合物具有構成有機成分之至少一部分之聚合性官能基。聚合性官能基只要為可進行聚合反應之官能基且藉由來自外部之刺激進行聚合反應，則無特別限定，例如可使用藉由光照射、熱、伴隨光照射之熱、光酸產生劑之作用等進行聚合反應之丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、環氧基、氧雜環丁基、乙烯醚基等。若為此種聚合性官能基，則合成及儲存時之穩定性、或硬化時之反應性良好，而且容易獲取原料。

【0055】

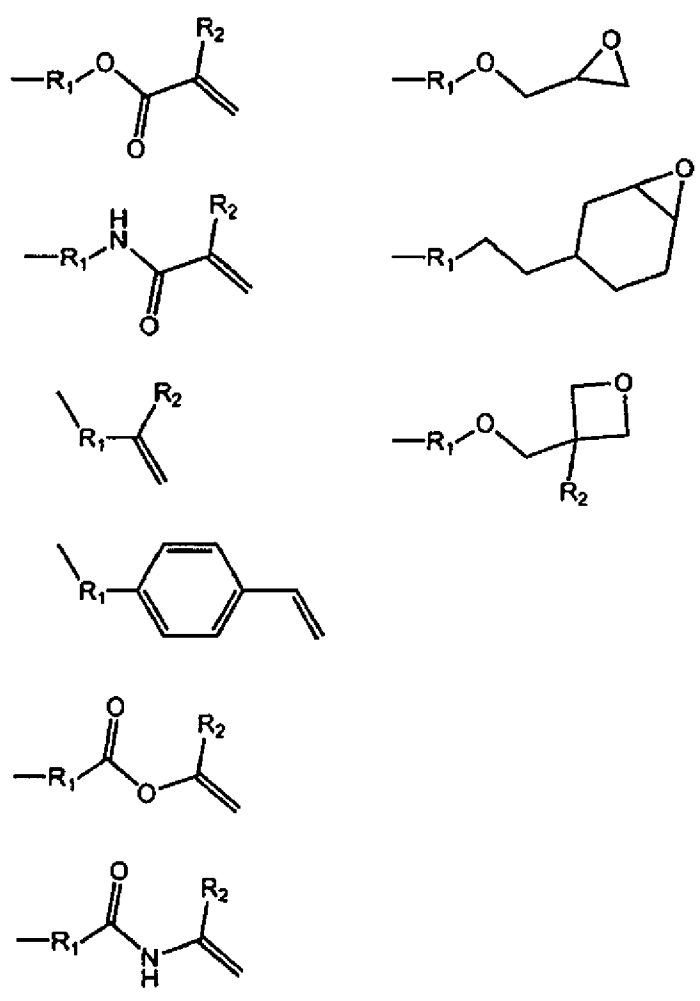
於本實施方式中，就硬化速度快、物性選擇範圍廣之方面而言，尤佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基。

【0056】

考慮到於聚合性化合物中直接與矽原子鍵結之聚合性基體積較大之情形時，有時反應性會因位阻而發生變化，對硬化性等造成影響，故而上述直接與矽原子鍵結之聚合性基之分子量可處於20～500之範圍內，較佳為處於25～400之範圍內。再者，於本實施方式中，聚合性基係指包含聚合性官能基之基。此種聚合性基較佳可例舉以下所示之結構。

【0057】

[化1]



【0058】

R₁表示「碳數1～10之經取代或未取代之烷基鏈」，R₂表示「碳數1～3之經取代或未取代之烷基鏈、或者氫原子」。又，R₁、R₂均可為直鏈亦可為支鏈。

【0059】

上述聚合性化合物之結構單元中可鍵結有至少一個上述聚合性官能基，但並不限定於此，亦可使用鍵結有兩個以上者。

【0060】

具有本實施方式中之聚合性化合物之聚合性基之結構單元例如可例

舉以下結構單元。

【0061】

三官能性者例如可例舉：3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、苯乙炔基三甲氧基矽烷、苯乙炔基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(三甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(三乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷等，其等之中，可較佳地使用3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(三甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(三乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷等。

【0062】

二官能性者例如可例舉：3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、乙烯基(甲基)二甲氧基矽烷、乙烯基(甲基)二乙氧基矽烷、烯丙基(甲基)二甲氧基矽烷、

烯丙基(甲基)二乙氧基矽烷、苯乙烯基(甲基)二甲氧基矽烷、苯乙烯基(甲基)二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷等。其等之中，可較佳地使用3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、乙烯基(甲基)二甲氧基矽烷、乙烯基(甲基)二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷等。

【0063】

亦可對具有聚合性基之結構單元組合不具有聚合性基之結構單元而使用。作為不具有聚合性基之結構單元，三官能性者可使用三甲氧基(甲基)矽烷、三乙氧基(甲基)矽烷、甲基三丙氧基矽烷、三丁氧基(甲基)矽烷、甲基三苯氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、三乙氧基(乙基)矽烷、乙基三丙氧基矽烷、三丁氧基(乙基)矽烷、乙基三苯氧基矽烷、三甲氧基(丙基)矽烷、三乙氧基(丙基)矽烷、三丙氧基(丙基)矽烷、三丁氧基(丙基)矽烷、三苯氧基(丙基)矽烷、丁基三甲氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、丁基三丙氧基矽烷、三丁氧基(丁基)矽烷、丁基三苯氧基矽烷、三甲氧基(苯

基)矽烷、三乙氧基(苯基)矽烷、苯基三丙氧基矽烷、三丁氧基(苯基)矽烷、三苯氧基(苯基)矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、環己基三丙氧基矽烷、環己基三丁氧基矽烷、環己基三苯氧基矽烷等。其等之中，可較佳地使用三甲氧基(甲基)矽烷、三乙氧基(甲基)矽烷、乙基三甲氧基矽烷、三乙氧基(乙基)矽烷、三甲氧基(苯基)矽烷、三乙氧基(苯基)矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷等。

【0064】

二官能性者可較佳地使用二甲氧基二甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、環己基(二甲氧基)甲基矽烷、環己基二乙氧基甲基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、二乙氧基二苯基矽烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷等。

【0065】

於本實施方式中，聚合性化合物之結構並無特別限定。然而，若為具有下述球狀結構之聚合性化合物、具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物，則即便實質上不含溶劑，亦可製成黏度足夠低之硬化性樹脂2，因此較佳。特別是，若為具有球狀結構之聚合性化合物，則就熱穩定性、加工均勻性等觀點而言較佳。

【0066】

球狀結構意指聚合性官能基以聚合度較高之聚合部為中心朝外延伸之結構。例如，若為樹枝狀聚合物等具有球狀結構之聚合性化合物，則聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下，僅添加少量溶劑或低黏度材料即可使硬化性樹脂2之黏度足夠低。

【0067】

具有球狀結構之聚合性化合物可例舉將三官能性矽烷作為結構單元者。其中，較佳為僅將三官能性矽烷作為結構單元者。具有此種球狀結構之聚合性化合物例如可例舉具有聚合性官能基之三官能性矽烷之六聚物～三十六聚物(分子量1000以上6300以下)之1種或2種以上之混合物。再者，具有球狀結構之聚合性化合物之分子量可處於2000以上6000以下之範圍內，較佳為處於2000以上3000以下之範圍內。

【0068】

於包含三官能性矽烷之矽氧烷之情形時，通常具有聚合性官能基以包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽氧烷聚合度較高之矽氧烷聚合部為中心朝外延伸之結構。此種球狀結構之聚合性化合物中，矽氧烷聚合部中之矽氧烷聚合度可設為較90%高、尤其是95%以上、進而為97%以上，因此聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下。

【0069】

推定該情況之原因如下。即，於在鹼性條件下進行三官能矽烷之水解反應之情形時，對Si原子產生 OH^- 之親核反應。Si原子之位阻因1個水解性基(烷氧基)之水解而減少，故而水解反應速度加快，生成3個水解性基(烷氧基)均已水解之 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 。由於 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 之所有OH基均可縮聚，故而三維地形成高密度、高聚合度之矽氧烷結構。

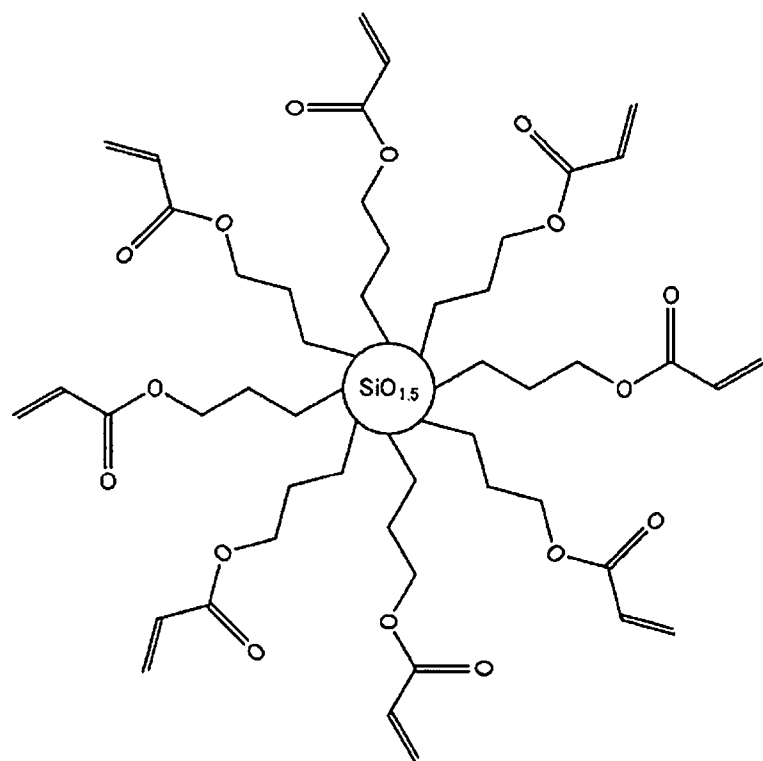
【0070】

具體而言，具有下式所示之球狀結構。再者，下述式為表示包含分別具有丙烯醯氧基丙基、及3-甲基丙烯醯氧基丙基作為聚合性基之三官能

性矽烷之八倍體之具有球狀結構之聚合性化合物的模式圖。

【0071】

[化2]



式中， $\text{SiO}_{1.5}$ 表示包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽氧烷聚合部。

【0072】

於本發明中，具有上述球狀結構之聚合性化合物可為於構成球狀結構之主骨架之矽氧烷聚合部與聚合性官能基之間之鍵結基不具有氧原子、氮原子、磷原子、硫原子者，亦可為於構成球狀結構之主骨架之矽氧烷聚合部中之矽原子(例如 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽原子)與聚合性官能基之間不具有氧原子、氮原子、磷原子、硫原子者。

【0073】

矽氧烷聚合部中之矽原子與聚合性官能基之間之鍵結基例如可例舉不含氧原子、氮原子、磷原子、及硫原子之二價烴基，較佳為直鏈狀之伸

烷基，進而較佳為 $-(CH_2)_n-$ (n 為1~9之整數)。

【0074】

具有球狀結構之聚合性化合物可藉由使至少包含水解性矽烷之水解性矽烷組合物於鹼性條件下進行水解縮合反應而獲得。

【0075】

具體而言，可藉由如下方式進行，即，將溶劑、成為原料之矽烷加入至反應器，添加作為觸媒之鹼性物質，並一面攪拌一面滴加水。鹼性觸媒之例可例舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鉀(K_2CO_3)、碳酸鈉、氨等，pH值設為8~13，典型而言可於室溫~100℃進行。

【0076】

上述成為原料之矽烷可為四官能性水解性矽烷、三官能性水解性矽烷、二官能性水解性矽烷、單官能性水解性矽烷之任一種以上，較佳為使用四官能性水解性矽烷或者三官能性水解性矽烷、特別是三官能性水解性矽烷。又，可僅使用1種水解性矽烷，亦可將2種以上併用。

【0077】

如此一來，藉由將合成步驟中之觸媒設為鹼性觸媒，水解縮合反應中所獲得之聚合性化合物具有高縮合度。因此，可減少與矽原子鍵結之氧原子中與單個矽原子鍵結之氧原子之比率，特別是減少至10 mol%以下，容易地獲得具有球狀結構之聚合性化合物。

【0078】

又，本實施方式中之聚合性化合物亦可為具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物。此種聚合性化合物具有規則結構，因此聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比

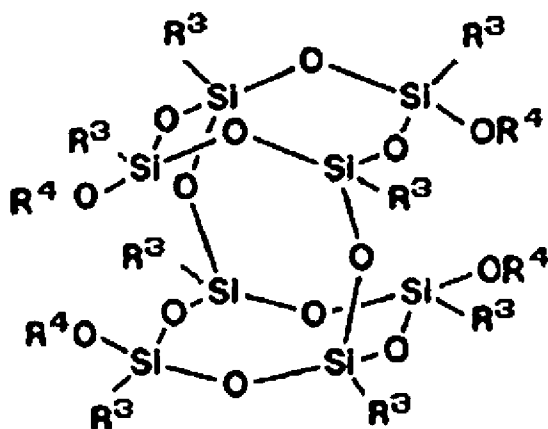
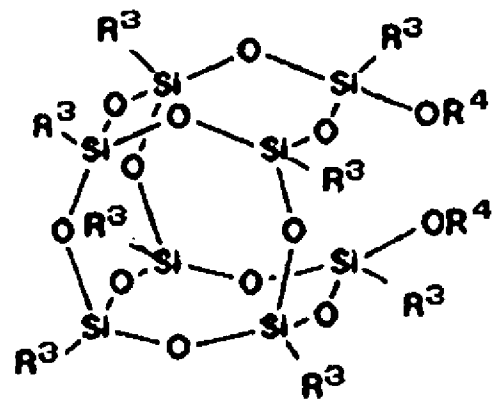
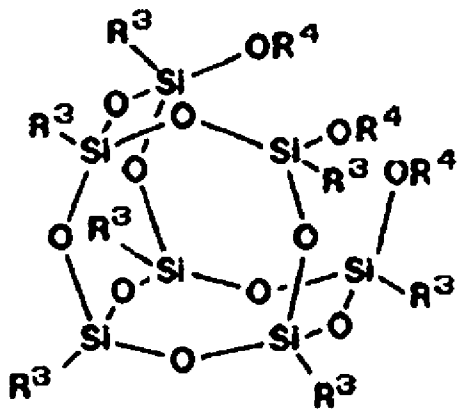
率為10 mol%以下。又，可使硬化性樹脂之黏度足夠低。

【0079】

鍵結有聚合性官能基之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物可例舉具有完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物之缺少1個頂點、1條邊、或1個面之不完全縮合型。鍵結有聚合性官能基之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物尤佳為下述式所表示者。

【0080】

[化3]



【0081】

式中， R^3 為一價烴基， R^4 為鍵結於式中之氧原子上之-Si-聚合性基、

氫原子、Na、Li等金屬離子、或四烷基銨離子(烷基為甲基、乙基、丙基、丁基等)。R³為一價烴基，較佳為碳數1~5之烷基、苯基，具體而言可例舉乙基、丁基、苯基。

【0082】

上述聚合性化合物可藉由使含聚合性官能基之化合物與氫原子、羥基、或除聚合性官能基以外之有機基與矽原子鍵結之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物進行反應而獲得。

【0083】

作為原料之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物中，氫原子、羥基、或除聚合性官能基以外之有機基鍵結於位於頂點之矽原子。除聚合性官能基以外之有機基可例舉烷氧基、烷基、苯基等。

【0084】

上述原料與含聚合性官能基之化合物之反應可例舉先前公知之反應。例如可例舉直接鍵結於矽上之氫原子與具有不飽和雙鍵之含聚合性官能基之化合物之加成反應、或直接鍵結於矽上之羥基(OH基)或烷氧基(OR基)與可形成矽氧烷鍵之含聚合性官能基之化合物之反應等。

【0085】

本實施方式中之硬化性樹脂2可包含聚合起始劑。聚合起始劑可例舉光聚合起始劑、熱聚合起始劑，尤佳為光聚合起始劑。

【0086】

光聚合起始劑係藉由光刺激而產生引起聚合性化合物之聚合反應之反應物種之物質。具體而言，可例舉藉由光刺激而產生自由基之光自由基產生劑、藉由光刺激而產生質子之光酸產生劑等。光自由基產生劑為藉由

光(紅外線、可見光線、紫外線、遠紫外線、X射線、電子束等帶電粒子束等、放射線)而產生自由基之聚合起始劑，主要用於聚合性化合物為自由基聚合性化合物之情形。另一方面，光酸產生劑為藉由光而產生酸(質子)之聚合起始劑，主要用於聚合性化合物為陽離子聚合性化合物之情形。

【0087】

光自由基產生劑例如可例舉：2,4,6-三甲基二苯基氧化膦、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-1-丁酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮等，但並不限定於其等。再者，該等光自由基產生劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合而使用。

【0088】

光酸產生劑例如可例舉鎢鹽化合物、碲化合物、磺酸酯化合物、磺醯亞胺化合物、重氮甲烷化合物，但並不限定於其等。

【0089】

熱聚合起始劑為藉由熱而產生上述聚合因子(自由基、陽離子等)之化合物。具體而言，熱聚合起始劑可例舉藉由熱而產生自由基之熱自由基產生劑、藉由熱而產生質子(H^+)之熱酸產生劑等。熱自由基產生劑主要用於聚合性化合物為自由基聚合性化合物之情形。另一方面，熱酸產生劑主要用於聚合性化合物為陽離子聚合性化合物之情形。

【0090】

熱自由基產生劑可例舉有機過氧化物或偶氮系化合物等。作為有機過氧化物，可例舉：過氧化異丙基單碳酸第三己酯、過氧化2-乙基己酸第

三己酯、過氧化3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化異丙基碳酸第三丁酯類等過氧酯類、1,1-雙(第三己基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷等過氧縮酮類、過氧化月桂醯等二醯基過氧化物類等，但並不限定於其等。又，作為偶氮系化合物，可例舉2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)等偶氮腈類，但並不限定於其等。

【0091】

熱酸產生劑例如可例舉公知之鋇鹽、銻鹽、磷鹽、二茂鐵類等。具體而言，可例舉：六氟銻酸二苯基鋇、六氟磷酸二苯基鋇、六氟硼酸二苯基鋇、六氟銻酸三苯基銻、六氟磷酸三苯基銻、六氟硼酸三苯基銻，但並不限定於其等。

【0092】

硬化性樹脂2中之聚合起始劑之含量並無特別限定，相對於上述聚合性化合物可設於0.5質量%～20質量%之範圍內，可設於1質量%～10質量%之範圍內。

【0093】

本實施方式中之硬化性樹脂2亦可實質上不含溶劑。藉由實質上不含溶劑，可抑制溶劑於硬化時浮出表面導致平坦性變差、或硬化不良。此處，「實質上不含溶劑」意指不含雜質等除無意中包含之溶劑以外之溶劑。即，例如硬化性樹脂2之溶劑之含量相對於硬化性樹脂2整體較佳為0.01質量%以下，進而較佳為0.001質量%以下。再者，溶劑意指用於一般樹脂組合物或光阻等之溶劑。即，溶劑之種類並無特別限定，只要為可使硬化性樹脂2溶解及均勻分散且不與硬化性樹脂2反應者即可。

【0094】

硬化性樹脂2亦可包含反應性交聯劑。反應性交聯劑具有聚合性官能基，例如可例舉具有2個以上之聚合性官能基者。聚合性官能基可例示含乙烯性不飽和鍵之基、環氧基等，較佳為含乙烯性不飽和鍵之基。含乙烯性不飽和鍵之基可例示(甲基)丙烯酸基、乙烯基等，更佳為(甲基)丙烯酸基，進而較佳為丙烯酸基。又，(甲基)丙烯酸基較佳為(甲基)丙烯醯氧基。1個分子中可包含2種以上之聚合性基，亦可包含2個以上之同種聚合性基。

【0095】

具有2個聚合性官能基之光聚合性單體(二官能單體)例如可例舉：三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙(羥基甲基)三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯等。該二官能單體之市售品例如可例舉Light acrylate 3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EAL、BP-4PA(以上由共榮社化學公司製造)等。又，就相容性之觀點而言，較佳為具有矽氧烷結構之多官能單體。

【0096】

反應性交聯劑之含量並無特別限定，於硬化性樹脂2中可設於0質量%～99質量%之範圍內，其中較佳為5質量%～80質量%之範圍內，尤佳為49質量%～79質量%之範圍內。

【0097】

硬化性樹脂2除包含上述聚合性化合物、聚合起始劑、反應性交聯劑以外，亦可包含其他成分。其他成分例如可視需要例舉：界面活性劑、離

型劑、矽烷偶合劑、光敏劑、抗氧化劑、有機金屬偶合劑、聚合抑制劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、抗老化劑、塑化劑、密接促進劑、光鹼產生劑、著色劑、彈性體粒子、光酸增殖劑、鹼性化合物、其他調流劑、消泡劑、分散劑等其他成分等。其他成分之含量並無特別限制，於硬化性樹脂2中較佳為5質量%以下，尤佳為3質量%以下。

【0098】

硬化性樹脂2之黏度可為20 cPs以下，較佳可為10 cPs以下，更佳可為7 cPs以下。另一方面，黏度之下限值並無特別限定，可設為1 cPs以上，較佳為1.5 cPs以上。由於硬化性樹脂2黏度非常低，故而可於凹凸構造體上抑制氣泡之產生，並且填充性良好地進行塗佈。又，若為此種低黏度，則可利用噴墨方式進行塗佈。再者，關於硬化性樹脂2之黏度，於25℃、40%RH之測定環境中，使用TA Instruments公司製造之AR-G2，向圓板上滴加硬化性樹脂2，並使直徑40 mm之標準鋼錐之剪切速度自10(1/s)向1000(1/s)變化，25℃、1000(1/s)時之值即硬化性樹脂2之黏度。

【0099】

硬化性樹脂2較佳為與標準抗蝕劑表面之接觸角表現為20°以下，進而較佳為15°以下。接觸角具體而言可於溫度25℃、濕度33%之常壓大氣下，向標準抗蝕層之表面滴加硬化性樹脂2，於5秒後使用接觸角測定裝置(協和界面科學公司製造，自動接觸角計DM-501)進行測定。標準抗蝕層例如可為以丙烯酸樹脂-苯乙烯共聚物(有機抗蝕劑樹脂)作為基礎樹脂而形成者。

【0100】

若為與標準抗蝕層具有接觸角者，則於例如用作反轉製程中之反轉

層材料時，對由抗蝕劑組合物所形成之芯材圖案之潤濕性良好，因此可以更良好之填充性進行塗佈。於硬化性樹脂2對標準抗蝕劑表現出上述接觸角之情形時，即便於實際用作芯材圖案之有機抗蝕劑材料之組成與標準抗蝕劑之組成不同之情形，亦發揮良好之潤濕性。

【0101】

硬化性樹脂2之表面自由能較佳為20 mJ/m²以上70 mJ/m²以下，尤佳為25 mJ/m²以上50 mJ/m²以下。若處於上述範圍，則例如可抑制與包含有機抗蝕劑材料之芯材圖案之相容，且於芯材圖案上充分潤濕擴散，因此較佳。

【0102】

於本實施方式之硬化膜形成方法中，供給有硬化性樹脂2之基板3並無特別限制，例如可為石英玻璃基板、鈉玻璃基板、螢石基板、氟化鈣基板、氟化鎂基板、鋇硼矽酸玻璃、鋁硼矽酸玻璃、鋁矽酸玻璃等無鹼玻璃基板等玻璃基板；聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚甲基丙烯酸甲酯基板、聚對苯二甲酸乙二酯基板等樹脂基板等透明基板；亦可為矽基板、GaAs基板、InP基板、GaN基板、GaP基板、SiC基板等半導體基板；不鏽鋼基板、鋁基板、銅基板、鐵基板等金屬基底基板；使金、銀、銅、ITO、鉻等金屬蒸鍍於玻璃基板等之表面而成之金屬蒸鍍基板等。又，亦可為將自上述基板中任意選擇之2塊以上之基板積層而成之積層基板等。再者，於本實施方式中，「透明」意指波長300 nm～450 nm之光線之透過率為70%以上，較佳為90%以上。

【0103】

基板3具有第1面3A及位於其相反側之第2面3B，硬化性樹脂2係供給

至基板3之第1面3A(參照圖1A、圖2A)。向基板3之第1面3A供給硬化性樹脂2之方法並無特別限定，例如可藉由噴墨法向基板3之第1面3A離散地供給硬化性樹脂2，亦可為使用旋轉塗佈機、噴霧塗佈機等塗敷機將硬化性樹脂2塗佈至基板3之第1面3A之方法。

【0104】

使模具4接近供給至基板3之第1面3A之硬化性樹脂2，使硬化性樹脂2於基板3與模具4之間展開而形成被成形樹脂層5(接觸步驟，參照圖1B、圖2B)。

【0105】

模具4例如可由石英玻璃基板、鈉玻璃基板、螢石基板、氟化鈣基板、氟化鎂基板、壓克力玻璃等玻璃基板、聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚對苯二甲酸乙二酯基板等樹脂基板、將自其等之中任意選擇之2塊以上之基板積層而成之積層基板等透明基板等構成。

【0106】

模具4具有第1面4A及位於其相反側之第2面4B，且可為第1面4A為平坦面之平板模具(參照圖1A)，亦可為包含凹部42之凹凸構造41形成於第1面4A者(參照圖2A)。形成於模具4之第1面4A之凹凸構造41之形狀並無特別限定，例如可例舉間隙狀、孔狀等。凹凸構造41之尺寸亦無特別限定，例如於間隙狀之凹凸構造41之情形時，凹部42於短邊方向之長度可為10 nm～100 nm左右，於孔狀之凹凸構造之情形時，凹部42之最大直徑可為10 nm～100 nm左右。再者，關於孔狀之凹部42之最大直徑，於例如該凹部42之俯視形狀為圓形之情形時為該圓之直徑，於俯視形狀為方形之情形時為該方形之對角線之長度。模具4之凹凸構造41所包含之複數個凹

部42之各尺寸可不同，於此情形時，複數個凹部42中最小之尺寸(最小尺寸)可為100 nm以下。

【0107】

一面使模具4與被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)接觸，一面使該被成形樹脂層5硬化(硬化步驟)。使被成形樹脂層5硬化之方法可根據構成該被成形樹脂層5之硬化性樹脂2之硬化類型適當選擇。例如，若硬化性樹脂2為光硬化型，則可介隔模具4向被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)照射光(例如紫外線、電子束等)。若硬化性樹脂2為熱硬化型，則可對被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)施加熱。於硬化性樹脂2為熱塑型之情形時，可使模具4與加熱而軟化之被成形樹脂層5接觸而直接冷卻，藉此使被成形樹脂層5硬化。

【0108】

硬化之被成形樹脂層5之膜厚對形成硬化膜1(參照圖1D、圖2D)而言較為重要。如下所述，藉由對硬化之被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)實施蝕刻處理，分解該被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)中之有機成分，並且使包含矽氧烷聚合部作為主成分之無機成分剩餘、濃縮，藉此形成硬化膜1。藉由對被成形樹脂層5進行之蝕刻處理，與無機成分彼此結合之同時產生無機成分之脫離。若被成形樹脂層5之膜厚相對較薄，則大部分無機成分脫離，難以形成硬化膜1，藉由被成形樹脂層5之膜厚相對較厚，相互結合之無機成分被濃縮，可形成具有所需膜厚之硬化膜1。

【0109】

因此，硬化之被成形樹脂層5之膜厚可適當設定成可形成具有所需膜厚之硬化膜1之程度。例如，可基於表示硬化之被成形樹脂層5之膜厚 T_0 、欲形成之硬化膜1之膜厚 T 、與用於分解有機成分之分解處理時間 t 之關係

的下述數式(1)，決定向基板3之第1面3A供給硬化性樹脂2之量，形成規定膜厚 T_0 之被成形樹脂層5。

【0110】

[數學式6]

$$T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \dots(1)$$

於上述數式(1)中， $A b^{ct}$ 表示「有機成分之分解處理初期時隨分解處理時間 t 變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量」， αt 表示「實質上未隨分解處理時間 t 變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量」， A 表示「有機成分之分解處理初期時被成形樹脂層5於每單位時間之膜厚減少量」， b 及 c 為「表示被成形樹脂層5之膜厚之依指數函數減少之係數」， $b > 1$ 且 $c < 0$ 。若係數 b 及 c 之絕對值均變大，則隨分解處理時間 t 變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量變大。係數 b 及 c 均隨分解被成形樹脂層5之有機成分時之條件而變化，可根據該條件適當設定。

【0111】

上述數式(1)包含被成形樹脂層5之膜厚呈依指數函數變化之成分、及呈線性函數性變化之成分。可謂藉由該呈依指數函數變化之成分表現了如下狀態：相互結合之無機成分濃縮，且該無機成分隨著分解處理時間 t 之經過而剩餘。另一方面，呈線性函數性變化之成分可謂表現了如下狀態：被成形樹脂層5之膜厚因物理性蝕刻而與分解處理時間 t 實質上成比例地減少。

【0112】

再者，「有機成分之分解處理初期」係由被成形樹脂層5(硬化性樹脂

2)所包含之有機成分之種類或對被成形樹脂層5之蝕刻處理之條件等所決定，例如可為對被成形樹脂層5開始進行蝕刻處理後經過10秒～300秒左右，較佳為自開始該蝕刻處理後經過10秒～60秒左右。

【0113】

自硬化之被成形樹脂層5將模具4拉離後(離型步驟，參照圖1C、圖2C)，對該被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)實施蝕刻處理，藉此形成硬化膜1(參照圖1D、圖2D)。對被成形樹脂層5實施之蝕刻處理可為於真空室內之放電電漿氛圍中，使用氧氣、氮氣、氫氣、氯氣、或將其等之2種以上混合而成之氣體進行蝕刻之乾式蝕刻處理(電漿處理)，亦可為藉由使具有氧化力之硫酸或過氧化氫溶液等蝕刻液與被成形樹脂層5接觸而進行蝕刻之濕式蝕刻處理(氧化處理)。藉由該等蝕刻處理，可分解有機成分，並且可使無機成分彼此結合、濃縮。其結果為，可形成主要包含無機成分之硬化膜1。

【0114】

於基板3之第1面3A形成硬化膜1時，亦可於基板3之第1面3A上設定形成硬化膜1之硬化膜形成區域31、及不形成硬化膜1之硬化膜非形成區域32，向硬化膜形成區域31以基於上述數式(1)所決定之使硬化膜1之膜厚T超過0之量供給硬化性樹脂2，向硬化膜非形成區域32以基於上述數式(1)所決定之使硬化膜1之膜厚T成為0以下之量供給硬化性樹脂2，從而形成被成形樹脂層5。例如，如圖2A～圖2D所示，於使用形成有包含凹部42之凹凸構造41之模具4形成被成形樹脂層5之情形時，與凹部42對應地形成被成形樹脂層5之凸部51，與鄰接之凹部42間之凸部對應地形成被成形樹脂層5之凹部(殘膜部)52。因此，將被成形樹脂層5之凸部51應位於之區

域設定為硬化膜形成區域31，將凹部(殘膜部)52應位於之區域設定為硬化膜非形成區域32。繼而，基於上述數式(1)決定被成形樹脂層5之凸部51之高度及被成形樹脂層5之凹部(殘膜部)52之厚度，以被成形樹脂層5之凸部51作為硬化膜1殘存且被成形樹脂層5之凹部(殘膜部)52消失之方式形成被成形樹脂層5。藉此，可形成如圖2D所示之圖案狀之硬化膜1。

【0115】

以此方式形成之硬化膜1主要包含無機成分，更具體而言，主要包含 SiO_x (x 為1以上)。上述「主要包含」意指硬化膜1亦可包含有機成分，換言之，包含硬化膜1中之無機成分之含有率較硬化性樹脂2中之無機成分之含有率大之概念。

【0116】

硬化膜1之膜厚 T 較被成形樹脂層5之膜厚 T_0 薄。其原因在於：藉由用以形成硬化膜1之蝕刻處理，被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)中之有機成分被分解，並且亦產生無機成分之脫離。因此，圖2D所示之圖案狀之硬化膜1之尺寸(凸圖案之尺寸)較圖案狀之被成形樹脂層5(參照圖2C)之尺寸(凸圖案之尺寸)小。即，藉由使用具有凹凸構造41之模具4形成硬化膜1，可形成包含尺寸較模具4之凹凸構造41之凹部42之最小尺寸小的凸圖案之硬化膜1。

【0117】

再者，於本實施方式之硬化膜形成方法中，亦可於形成硬化膜1之基板3之第1面3A設置由與構成基板3之材料不同之材料構成之至少1個材料層，並於該材料層上形成硬化膜1。該材料層並無特別限制，例如可例舉由金屬鉻等構成之硬遮罩層、由摻硼矽等P型半導體或摻砷矽等P型半導

體構成之半導體層、由ITO等構成之導電膜層等。

【0118】

[壓印模具用基板之製造方法]

對本實施方式之壓印模具用基板之製造方法進行說明。再者，雖然於本實施方式中，所例舉之方法製造之壓印模具用基板10具備：基部11，其具有第1面11A及位於該第1面11A之相反側之第2面11B；第1階差構造12，其自基部11之第1面11A突出；第2階差構造13，其自第1階差構造12之上表面部12A突出；遮光膜14，其位於第1階差構造12之上表面部12A；及作為保護膜15之硬化膜1，其位於遮光膜14上；但並不限定於製造該態樣之壓印模具用基板10之方法。

【0119】

於本實施方式中，首先，準備多段模具基板10'(參照圖3A)。多段模具基板10'具備：基部11，其具有第1面11A及位於該第1面11A之相反側之第2面11B；第1階差構造12，其自基部11之第1面11A突出；第2階差構造13，其自第1階差構造12之上表面部12A突出；及遮光膜14，其位於基部11之第1面11A、第1階差構造12之上表面部12A及第2階差構造13之上表面部13A。於基部11之第2面11B，形成有具有可物理上包圍第1階差構造12於俯視時之外緣之大小的凹陷部16。

【0120】

基部11可為常用作壓印模具用基板者，例如石英玻璃基板、鈉玻璃基板、螢石基板、氟化鈣基板、氟化鎂基板、鋇硼矽酸玻璃、鋁硼矽酸玻璃、鋁矽酸玻璃等無鹼玻璃基板等玻璃基板、聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚甲基丙烯酸甲酯基板、聚對苯二甲酸乙二酯基板等樹

脂基板、將自其等之中任意選擇之2塊以上之基板積層而成之積層基板等透明基板等。

【0121】

基部11之俯視形狀並無特別限定，例如可例舉大致矩形狀等。於基部11包含一般用於光壓印用之石英玻璃基板之情形時，通常，基部11之俯視形狀為大致矩形狀。

【0122】

基部11之大小(俯視時之大小)亦無特別限定，於基部11包含上述石英玻璃基板之情形時，例如，基部11之大小為152 mm×152 mm左右。又，考慮到強度、操作適應性等，基部11之厚度例如可於300 μm～10 mm左右之範圍內適當設定。

【0123】

自基部11之第1面11A突出之第1階差構造12於俯視下設置於基部11之大致中央。第1階差構造12具有上表面部12A，遮光膜14位於上表面部12A。於本實施方式中，藉由遮光膜14位於第1階差構造12之上表面部12A，於使用由壓印模具用基板10製造之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理中，可僅使轉印有壓印模具20之凹凸圖案21之樹脂(第2階差構造13正下方之樹脂)硬化。

【0124】

自第1階差構造12之上表面部12A突出之第2階差構造13於俯視下設置於基部11(第1階差構造12)之大致中央。第2階差構造13具有上表面部13A，遮光膜14位於上表面部13A。該遮光膜14於後續步驟中被清除。第2階差構造13之上表面部13A構成壓印模具20(參照圖4F)中形成有凹凸圖

案21之圖案區域。

【0125】

於俯視下，第1階差構造12之上表面部12A之外輪廓形狀及第2階差構造13之上表面部13A之外輪廓形狀為大致矩形狀。第2階差構造13之上表面部13A之大小(尺寸)係根據經由使用由壓印模具用基板10製作之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理而製造之製品等適當設定，例如設定為30 mm×25 mm左右。第1階差構造12之上表面部12A之外輪廓之大小(尺寸)可較第2階差構造13之上表面部13A之大小(尺寸)大10 μm ～4000 μm 左右。即，第1階差構造12之上表面部12A之寬度 W_{12A} 可設定為5 μm ～2000 μm 左右。

【0126】

第1階差構造12之突出高度 T_{12} (基部11之第1面11A與第1階差構造12之上表面部12A之間之基部11之與厚度方向平行之長度)只要可實現本實施方式中所製造之壓印模具用基板10具備第1階差構造12之目的，則無特別限制，例如可設定為10 μm ～30 μm 左右。

【0127】

第1階差構造12之上表面部12A與第2階差構造13之上表面部13A之間之基部11之與厚度方向平行之長度 T_{13} (第2階差構造13之突出高度 T_{13})並無特別限定，例如可設定為1 μm ～5 μm 左右。

【0128】

於基部11之第2面11B形成有規定大小之凹陷部16。藉由形成凹陷部16，於使用由藉由本實施方式製造之壓印模具用基板10所製作之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理時，特別是與壓印樹脂接觸時或將壓印模具20

剝離時，可使基部11、特別是第2階差構造13之上表面部13A彎曲。其結果為，於使第2階差構造13之上表面部13A(形成於上表面部13A之凹凸圖案21)與壓印樹脂接觸時，可抑制氣體滯留於形成於凸構造部3之第1上表面部311之凹凸圖案21與壓印樹脂之間，又，可自凹凸圖案21轉印至壓印樹脂而成之轉印圖案容易地將壓印模具20剝離。

【0129】

凹陷部16之俯視形狀較佳為大致圓形。藉由為大致圓形，於壓印處理時，特別是使第2階差構造13之上表面部13A與壓印樹脂接觸時或自壓印樹脂將壓印模具20剝離時，可使壓印模具20之第2階差構造13之上表面部13A於其面內實質上均勻地彎曲。

【0130】

凹陷部16於俯視時之大小並無特別限制，只要為於將凹陷部16投影至基部11之第1面11A側而成之投影區域內包圍第1階差構造12之程度之大小即可。若該投影區域為無法包圍第1階差構造12之大小，則有無法使壓印模具20之第2階差構造13之上表面部13A之整面有效地彎曲之虞。

【0131】

遮光膜14可包含可遮擋於使用由壓印模具用基板10製作之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理中照射至該壓印模具20之光(例如UV光等)的材料，例如：鉻、鈦、鉭、矽、鋁等金屬；氮化鉻、氧化鉻、氮氧化鉻等鉻系化合物、氧化鉭、氮氧化鉭、氧化硼化鉭、氮氧化硼化鉭等鉭化合物、氮化鈦、氮化矽、氮氧化矽等。又，遮光膜14之膜厚只要為可遮擋該光之厚度即可，並無特別限制。再者，遮光膜14可藉由先前公知之方法、例如濺鍍法等而形成。

【0132】

其次，向多段模具基板10'之位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上及位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14上供給硬化性樹脂2(參照圖3B)，使規定之模板17與硬化性樹脂2接觸並使硬化性樹脂2硬化，藉此於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成第1硬化性樹脂層18，於位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14上形成第2硬化性樹脂層19(參照圖3C)。繼而，自硬化之第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19將模板17拉離(參照圖3D)。

【0133】

第1硬化性樹脂層18係用以藉由後續步驟形成作為保護膜15之硬化膜1。另一方面，第2硬化性樹脂層19會於後續之形成硬化膜1之步驟中被清除而不會殘存。藉由對包含硬化性樹脂2之層實施蝕刻處理，硬化性樹脂2所包含之無機成分彼此結合，同時出現無機成分之脫離。若包含硬化性樹脂2之層之膜厚相對較薄，則大部分無機成分脫離，難以形成硬化膜1，但藉由該膜厚相對較厚，相互結合之無機成分濃縮，可形成具有所需膜厚之硬化膜1。因此，第1硬化性樹脂層18係以可形成作為保護膜15之硬化膜1之膜厚所形成，另一方面，第2硬化性樹脂層19係以藉由後續步驟中之蝕刻處理而消失之程度之膜厚所形成。即，以第2硬化性樹脂層19之膜厚較第1硬化性樹脂層18之膜厚小之方式供給硬化性樹脂2，形成第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19。具體而言，可根據上述數式(1)，決定向第1階差構造12之上表面部12A供給硬化性樹脂2之量、及向第2階差構造13之上表面部12A供給硬化性樹脂2之量。

【0134】

使第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19硬化之方法可根據構成該第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19之硬化性樹脂2之硬化類型適當選擇。例如，若硬化性樹脂2為光硬化型，則可介隔模板17向第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19(硬化性樹脂2)照射光(例如紫外線、電子束等)。若硬化性樹脂2為熱硬化型，則可對第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19(硬化性樹脂2)施加熱。

【0135】

模板17具有俯視方形環狀之凸狀部171、及凸狀部171所包圍之凹狀部172。凸狀部171與多段模具基板10'之第1階差構造12之上表面部12A對應，凸狀部171所包圍之凹狀部172與多段模具基板10'之第2階差構造13之上表面部13A對應。凸狀部171之突出高度可適當設定以使第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19分別以規定之膜厚形成。

【0136】

繼而，對第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19(硬化性樹脂2)實施蝕刻處理，藉此清除第2硬化性樹脂層19，並且於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成作為保護膜15之硬化膜1(參照圖3E)。蝕刻處理可為於真空室內之放電電漿氛圍中使用氧氣、氮氣、氬氣、氯氣、或將其等之中之2種以上混合而成之氣體進行蝕刻之乾式蝕刻處理(電漿處理)，亦可為藉由使硫酸或過氧化氫溶液等蝕刻液與第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19接觸而進行蝕刻之濕式蝕刻處理(氧化處理)。

【0137】

如上所述，第1硬化性樹脂層18之膜厚係設定為如下程度，即，藉由上述蝕刻處理可分解有機成分，並且可使無機成分彼此結合、濃縮，結果

可形成主要包含無機成分之硬化膜1。另一方面，第2硬化性樹脂層19之膜厚係設定為可藉由上述蝕刻處理而消失之程度。因此，通過上述蝕刻處理，於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成硬化膜1。另一方面，自位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14上清除第2硬化性樹脂層19，露出該遮光膜14。

【0138】

最後，藉由例如使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之乾式蝕刻處理等，將位於基部11之第1面11A之遮光膜14及位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14去除(參照圖3F)。位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上，形成有主要包含 SiO_x (x 為1以上)之作為保護膜15之硬化膜1。該硬化膜1對可蝕刻遮光膜14之氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之反應性較低，因此可保護位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14。由此，根據本實施方式，可製造於第1階差構造12之上表面部12A依序積層有遮光膜14及保護膜15之壓印模具用基板10。

【0139】

再者，於上述實施方式中，例舉了使用遮光膜14位於第2階差構造13之上表面部13A之多段模具基板10'製造壓印模具用基板10之態樣，但並不限定於此態樣。例如，亦可使用第2階差構造13之上表面部13A上不存在遮光膜14之多段模具基板10'製造壓印模具用基板10。於此情形時，亦可不於第2階差構造13之上表面部13A形成第2硬化性樹脂層19。

【0140】

[壓印模具之製造方法]

對本實施方式中之壓印模具之製造方法進行說明。

首先，準備以如圖3A～圖3F所示之方式製造之壓印模具用基板10，於位於壓印模具用基板10之基部11之第1面11A、位於第1階差構造12之上表面部12A之保護膜15及第2階差構造13之上表面部13A上形成硬遮罩層22(圖4A)。硬遮罩層22包含形成於保護膜15上之第1硬遮罩層221、形成於第2階差構造13之上表面部13A上之第2硬遮罩層222、及形成於基部11之第1面11A上之第3硬遮罩層223。

【0141】

構成硬遮罩層22之材料例如可例舉：鉻、鈦、鉭、矽、鋁等金屬；氮化鉻、氧化鉻、氮氧化鉻等鉻系化合物、氧化鉭、氮氧化鉭、氧化硼化鉭、氮氧化硼化鉭等鉭化合物、氮化鈦、氮化矽、氮氧化矽等，其等可單獨使用，或者將任意選擇之2種以上組合而使用。

【0142】

第2硬遮罩層222係用以形成為了於第2階差構造13之上表面部13A形成凹凸圖案21而實施蝕刻處理時所使用之遮罩圖案。又，第3硬遮罩層223係用以形成為了於基部11之第1面11A形成對準標記23而實施蝕刻處理時所使用之遮罩圖案。因此，可根據基部11之構成材料，考慮蝕刻選擇比等而選擇硬遮罩層22之構成材料。例如，於基部11由石英玻璃構成之情形時，可較佳地選擇氧化鉻等作為構成硬遮罩層22之材料。

【0143】

硬遮罩層22之厚度係考慮與基部11之構成材料相應之蝕刻選擇比等而適當設定。例如，於基部11由石英玻璃構成、硬遮罩層22由氧化鉻構成之情形時，硬遮罩層22之厚度可於0.5 nm～200 nm左右之範圍內適當設定。

【0144】

形成硬遮罩層22(第1硬遮罩層221、第2硬遮罩層222及第3硬遮罩層223)之方法並無特別限定，例如可例舉濺鍍法、PVD(Physical Vapor Deposition，物理氣相沈積)法、CVD(Cheical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法等公知之成膜方法。

【0145】

其次，藉由噴墨法向第2硬遮罩層222上離散地供給壓印樹脂23之液滴(參照圖4B)。與此同時，向第3硬遮罩層223上滴加壓印樹脂23(參照圖4B)。壓印樹脂23之液滴係根據旨在於第2硬遮罩層222上形成樹脂圖案231而使用之主模具24之凹凸圖案之圖案密度等配置於第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)上。滴至第3硬遮罩層223上之壓印樹脂23係根據形成於基部11之第1面11A之對準標記23之位置及大小進行配置。

【0146】

使形成於主模具24之圖案面24A之凹凸圖案與供給至第2硬遮罩層222上之壓印樹脂23接觸，使壓印樹脂23於主模具24之圖案面24A與第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)之間展開。使主模具24之圖案面及第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)之間之壓印樹脂23、及基部11之第1面11A(第3硬遮罩層223)上之壓印樹脂23硬化。藉此，可將主模具24之凹凸圖案轉印至第2硬遮罩層222上之壓印樹脂23而形成樹脂圖案231，並且可於第3硬遮罩層223上形成抗蝕劑圖案232(參照圖4C)。

【0147】

壓印樹脂23(抗蝕劑材料)並無特別限定，可使用壓印處理一般所使用

之樹脂材料(例如，紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等)。壓印樹脂23亦可包含用以使主模具24容易拉離之離型劑、用以提高對壓印模具用基板10之第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)之密接性的密接劑等。

【0148】

繼而，藉由將主模具24自硬化之壓印樹脂23拉離而形成樹脂圖案231，並視需要將該樹脂圖案231之殘膜部去除(參照圖4D)。以此方式，可於壓印模具用基板10之第2階差構造13(第2硬遮罩層222)上形成轉印有主模具24之凹凸圖案之樹脂圖案231。

【0149】

將上述樹脂圖案231用作遮罩，藉由例如使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)之蝕刻氣體之乾式蝕刻處理對形成於壓印模具用基板10之第2階差構造13之上表面部13A之第2硬遮罩層222進行蝕刻，從而形成硬遮罩圖案22P₁(參照圖4E)。與此同時，將抗蝕劑圖案232作為遮罩對第3硬遮罩層223進行蝕刻，從而形成硬遮罩圖案22P₂(參照圖4E)。再者，藉由蝕刻將位於第1階差構造12之上表面部12A之第1硬遮罩層221去除，露出保護膜15(參照圖4E)。

【0150】

將硬遮罩圖案22P₁、22P₂作為遮罩對壓印模具用基板10實施乾式蝕刻處理，於第2階差構造13之上表面部13A形成凹凸圖案21，並且於基部11之第1面11A形成對準標記23，藉此製造壓印模具20(參照圖4F)。此時，將 SiO_x (x 為1以上)作為主成分之保護膜15與壓印模具用基板10同時被蝕刻而去除。壓印模具用基板10之乾式蝕刻可根據該壓印模具用基板

10之構成材料之種類適當選擇蝕刻氣體而進行。蝕刻氣體例如可使用氟系氣體等。

【0151】

[凹凸構造體之製造方法]

對本實施方式中之凹凸構造體之製造方法進行說明。

本實施方式中之凹凸構造體之製造方法係製造由沿抗蝕劑圖案之側壁所形成之線與間隙狀之側壁圖案構成之凹凸構造體的方法，即藉由所謂之側壁法製造凹凸構造體之方法。一般於藉由側壁法製造凹凸構造體之情形時，於成為芯材之抗蝕劑圖案之側壁藉由ALD(Atomic Layer Deposition，原子層沈積)法等形成側壁材料膜，並藉由該側壁材料膜之蝕刻形成側壁圖案。於此情形時，沿芯材之側壁所形成之側壁圖案成為環狀(俯視環狀)，因此為了形成線與間隙狀之側壁圖案，需要稱為環狀切割之步驟。本實施方式中之凹凸構造體之製造方法之特徵在於無需該稱為環狀切割之步驟。

【0152】

首先，準備具有第1面31A及位於其相反側之第2面31B且於第1面31A上設置有抗蝕劑圖案之基板31。抗蝕劑圖案例如可藉由使用模具之壓印微影法、使用電子束繪圖裝置之電子束微影法、使用具有規定之開口部及遮光部之光罩之光微影法等形成。抗蝕劑圖案作為芯材圖案32用於形成下述側壁圖案36。

【0153】

於側壁圖案36作為用以蝕刻基板31之蝕刻遮罩發揮作用之情形時，側壁圖案36之高度(厚度)取決於構成側壁圖案36及基板31各者之材料之蝕

刻選擇比等，且要求該高度(厚度)達到側壁圖案36不會於基板31之蝕刻處理中消失之程度。

【0154】

另一方面，芯材圖案32係藉由使抗蝕劑圖案經蝕刻處理進行細化而形成，因此芯材圖案32之高度(厚度)變得較抗蝕劑圖案之高度(厚度)低(薄)。因此，考慮到下述形成芯材圖案之步驟中之細化量等，抗蝕劑圖案之高度(厚度)需要較側壁圖案36所要求之高度(厚度)高(厚)。

【0155】

其次，對形成於基板31之第1面31A上之抗蝕劑圖案實施細化處理，形成使該抗蝕劑圖案變細而成之芯材圖案32。抗蝕劑圖案之細化處理例如可藉由濕式蝕刻法、乾式蝕刻法、其等之組合等而實施。

【0156】

繼而，向芯材圖案32上滴加側壁材料33之液滴(參照圖5A、圖6A)。側壁材料33係使用本實施方式中之硬化性樹脂2。滴加側壁材料33之液滴之位置及數量、以及液滴之大小(一滴量)可設定為：於後續步驟中使模具34與側壁材料33接觸時，於模具34與芯材圖案32之間展開之側壁材料33不會完全地被覆芯材圖案32，且至少於俯視下不會到達芯材圖案32之長度方向兩端部。

【0157】

使具有凸圖案341之模具34與滴至芯材圖案32上之側壁材料33之液滴接觸，使側壁材料33於模具34與芯材圖案32之間展開，並於該狀態下使側壁材料33硬化，藉此形成側壁材料膜35(參照圖5B、圖6B)。其後，自硬化之側壁材料膜35將模具34拉離(參照圖5C、圖6C)。

【0158】

模具34之凸圖案341只要具有插入至鄰接之芯材圖案32之間且可於與芯材圖案32之側壁之間形成規定間隙之程度的尺寸(俯視下之短邊方向之長度)即可。可將具有此種尺寸之凸圖案341插入至鄰接之芯材圖案32之間而使模具34與側壁材料33接觸、硬化，藉此形成被覆芯材圖案32之側壁及頂部、以及自鄰接之芯材圖案32間露出之基板31之第1面31A的側壁材料膜35。

【0159】

繼而，對側壁材料膜35實施蝕刻處理(使用氧氣、氮氣、氬氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體之乾式蝕刻處理)，藉此於芯材圖案32之側壁形成側壁圖案36(參照圖5D、圖6D)。若對構成側壁材料膜35之硬化性樹脂2實施蝕刻處理，則由於位於芯材圖案32之頂部上之部分為相對薄之膜，故而側壁材料膜35消失。又，位於自鄰接之芯材圖案32間露出之基板31之第1面31A上的部分中，側壁材料膜35亦同樣地消失。另一方面，由於沿著芯材圖案32之側壁之部分為相對厚之膜，故而有機成分被分解，且無機成分結合、濃縮，形成作為側壁圖案36之硬化膜1。

【0160】

其後，藉由灰化(使用含氧氣體之電漿灰化等)將形成有側壁圖案36之芯材圖案32去除(參照圖5E、圖6E)。藉此，可僅去除芯材圖案32而使側壁圖案36殘存於基板31之第1面31A上。以此方式，可製造於基板31之第1面31A上形成有線與間隙狀之側壁圖案36之凹凸構造體30。再者，側壁圖案36亦可形成於基板31之第1面31A上所形成之包含Cr等之硬遮罩層(省略圖示)上。

【0161】**[圖案形成方法]**

對本實施方式中之圖案形成方法進行說明。再者，作為本實施方式中之圖案形成方法，例舉製造凸透鏡基板之方法(參照圖7A～圖7B)及製造菲涅耳透鏡基板之方法(參照圖8A～圖8C)進行說明，但並不限定於此態樣。

【0162】**[凸透鏡基板之製造方法]**

製造凸透鏡基板60之方法中，準備具有第1面61A及位於其相反側之第2面61B之基材61，向該基材61之第1面61A滴加硬化性樹脂2之液滴(參照圖7A)。所滴加之硬化性樹脂2之各液滴構成凸透鏡基板60中之凸透鏡62，因此硬化性樹脂2之液滴之滴加配置或大小(一滴量)可根據欲製造之凸透鏡基板60中所要求之凸透鏡62之配置或大小適當設定。

【0163】

其次，對硬化性樹脂2之液滴實施蝕刻處理(使用氧氣、氮氣、氬氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體作為蝕刻氣體之乾式蝕刻處理或者使用硫酸或過氧化氫溶液等蝕刻液之濕式蝕刻處理)。藉由該蝕刻處理，可分解硬化性樹脂2中之有機成分，且使無機成分結合、濃縮，可形成主要包含無機成分之凸透鏡62(參照圖7B)。以此方式，可製造具有作為硬化膜1之凸透鏡62之凸透鏡基板60。

【0164】**[菲涅耳透鏡基板之製造方法]**

製造菲涅耳透鏡基板之方法中，準備具有第1面71A及位於其相反側

之第2面71B之基材71，於該基材71之第1面71A形成包含硬化性樹脂2之硬化性樹脂層72。硬化性樹脂層72例如可藉由如下方式形成：向基材71之第1面71A滴加硬化性樹脂2之液滴，一面使具有平坦面之模具(省略圖示)與硬化性樹脂2之液滴接觸，一面使該硬化性樹脂2硬化。

【0165】

於硬化性樹脂層72上形成光阻層，並藉由例如利用規定之階段數對光阻層實施階段曝光而形成具有厚度分佈之樹脂層73(例如剖面鋸狀之樹脂層73)(參照圖8A)。

【0166】

其次，將樹脂層73作為遮罩對硬化性樹脂層72進行蝕刻，藉此將樹脂層73之形狀轉印至硬化性樹脂層72(參照圖8B)。於本實施方式中，形成剖面鋸狀之硬化性樹脂層72。該蝕刻例如可為使用氟系氣體等之乾式蝕刻等。

【0167】

最後，對剖面鋸狀之硬化性樹脂層72實施使用氧氣、氮氣、氫氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體作為蝕刻氣體之乾式蝕刻或者使用硫酸或過氧化氫溶液等作為蝕刻液之濕式蝕刻。藉由該蝕刻處理，可分解硬化性樹脂2中之有機成分，且使無機成分結合、濃縮，可形成主要包含無機成分之菲涅耳透鏡74(參照圖8C)。以此方式，可製造具有作為硬化膜1之菲涅耳透鏡74之菲涅耳透鏡基板70。

【0168】

[半導體裝置之製造方法]

對本實施方式中之半導體裝置之製造方法進行說明。

本實施方式中所製造之半導體裝置具有如下構造，即，於具有第1面及位於其相反側之第2面之基板之該第1面側，自第1面側起依序積層有半導體層、絕緣膜及配線。該半導體裝置之製造方法包含以下步驟：於基板81之第1面81A側形成半導體層82，該半導體層82具有通道區域821、及包含與配線接觸之接觸部之源極-汲極區域822(參照圖9A)；於包含通道區域821、及除接觸部以外之區域之絕緣膜形成區域上形成絕緣膜83(參照圖9B)。

【0169】

形成絕緣膜83之步驟包含向絕緣膜形成區域供給硬化性樹脂2之步驟、使硬化性樹脂2硬化之步驟、及藉由分解硬化之硬化性樹脂2中之有機成分並使無機成分剩餘而形成絕緣膜83之步驟。根據本實施方式，藉由使供給至絕緣膜形成區域之硬化性樹脂2硬化，並對該硬化性樹脂2實施規定之蝕刻處理(使用氧氣、氮氣、氫氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體之乾式蝕刻處理或濕式蝕刻處理)，可藉由簡易之方法形成絕緣膜83。

【0170】

以上所說明之實施方式係為了使本發明容易理解而記載，並非用以限定本發明。因此，上述實施方式中所揭示之各要素亦旨在包含屬於本發明之技術範圍之所有設計變更或均等物。

【0171】

上述實施方式之硬化膜形成方法亦可用作硬遮罩形成方法，其於形成有Cr膜等金屬膜之石英玻璃基板等之該金屬膜上形成作為硬遮罩層之硬化膜1。此種硬遮罩形成方法例如可包含以下步驟：向金屬膜供給上述硬

化性樹脂2；藉由使平板模具(例如，圖1B所示之模具4)與硬化性樹脂2接觸使之硬化而形成被成形樹脂層5；對該被成形樹脂層5實施規定之蝕刻處理，藉此分解有機成分且使無機成分結合、濃縮而形成硬化膜1。

[實施例]

【0172】

以下，例舉實施例等對本發明進行更詳細之說明，但本發明並不限定於下述實施例等。

【0173】

[實施例1]

將硬化性樹脂2塗佈於石英玻璃基板上，於自上方按壓平板模具之狀態下使硬化性樹脂2硬化而形成膜厚150 nm之被成形樹脂層5。藉由對該被成形樹脂層5實施使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之乾式蝕刻處理(蝕刻時間：1555秒)而形成膜厚95 nm之硬化膜1。圖10表示蝕刻時間與被成形樹脂層5之膜厚(nm)之關係。於圖10所示之曲線圖中，黑圓點(●)為實施例1之結果，中空菱形(◇)為下述參考例1之結果，白圈(○)為下述參考例2之結果。如圖10所示，於蝕刻時間經過300秒左右之後，幾乎觀察不到依指數函數之膜厚變動。由該結果可確認，藉由使用硬化性樹脂2形成具有規定之初始膜厚之被成形樹脂層5，並對該被成形樹脂層5實施規定之蝕刻處理，可分解有機成分，且使無機成分結合、濃縮，形成主要含有無機成分之硬化膜1。被成形樹脂層5所包含之有機成分被上述乾式蝕刻處理所分解，與此相對，無機成分不會被上述乾式蝕刻處理分解。認為於乾式蝕刻處理初期(例如自乾式蝕刻處理開始300秒以內)，主要是有機成分被分解。認為此時雖然無機成分結合、濃縮，但一部分無機成分被物理蝕刻。

因此，乾式蝕刻處理初期時，被成形樹脂層5於每單位時間之膜厚減少量相對較大(參照圖10)。另一方面，認為於被成形樹脂層5所包含之大部分有機成分被分解之後(自乾式蝕刻處理開始300秒後)，無機成分逐漸結合、濃縮，並且一部分無機成分被物理蝕刻。因此，被成形樹脂層5於每單位時間之膜厚減少量相對較小(參照圖10)。

【0174】

被成形樹脂層5之初始膜厚 T_0 與硬化膜1之膜厚 T 之關係式中，將與有機成分之分解處理時間 t 相應地變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間的減少量設為 Ab^{ct} ，將實質上未與分解處理時間 t 相應地變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量設為 αt 時，有機成分之分解處理初期時被成形樹脂層於每單位時間之膜厚減少量 A 例如可根據於30秒以內之短時間對被成形樹脂層5實施蝕刻處理時該被成形樹脂層5之膜厚之變化量，以每單位時間之變化量之形式算出。又，關於 α ，可於繼續進行被成形樹脂層5之蝕刻處理且與分解處理時間 t 相應之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量未實質上發生變化後，對此後之被成形樹脂層5之膜厚之變化量進行計測，以每單位時間之變化量之形式算出。表示被成形樹脂層5之膜厚之依指數函數現象之係數 b 及 c 可藉由適當調整數值以符合被成形樹脂層5之膜厚變化而導出，但由於數值隨分解處理之條件而變化，因此可適當根據被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)之材料或蝕刻處理條件等，導出上述數式(1)。

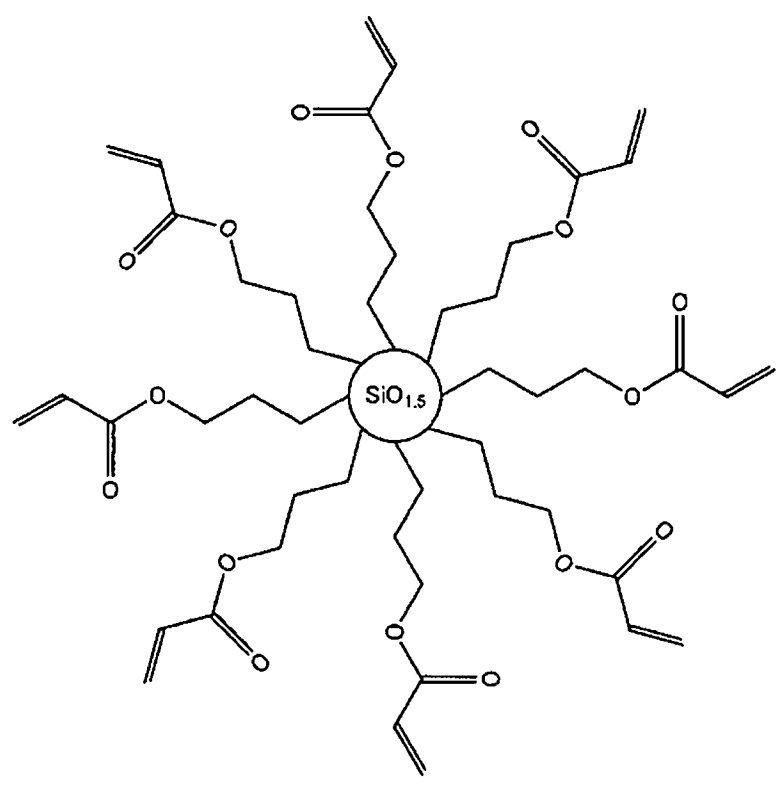
【0175】

於上述實施例1中，使用包含具有下文所示之球狀結構之聚合性化合物20質量%、反應性交聯劑(含二甲基矽氧烷之二官能丙烯酸酯，79質量%)

及光聚合起始劑(Omnirad907，1質量%)之組合物作為硬化性樹脂2。再者，於25℃、40%RH之測定環境下，使用TA Instruments公司製造之ARG2向圓板上滴加硬化性樹脂，並使直徑40 mm之標準鋼錐之剪切速度自10(1/s)向1000(1/s)變化時，作為25℃、1000(1/s)時之值的硬化性樹脂之黏度為6.4 cPs，可藉由噴墨進行塗佈。

【0176】

[化4]



式中， $\text{SiO}_{1.5}$ 表示包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽氧烷聚合部。

【0177】

上述聚合性化合物係以如下方式合成。

將3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷11.7 g溶解於93.9 g之丙酮並加溫至50℃。向其中滴加離子交換水13.5 g及碳酸鉀(K_2CO_3)0.07 g之混合溶液，於50℃攪拌5小時。利用飽和食鹽水及氯仿將所獲得之反應液洗淨並

進行萃取。將揮發成分去除，獲得具有球狀結構之上述聚合性化合物。

【0178】

[參考例1]

除將被成形樹脂層5之膜厚變更為40.5 nm以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果於乾式蝕刻處理之蝕刻時間330秒內確認被成形樹脂層5消失(參照圖10)。

【0179】

[參考例2]

除將被成形樹脂層5之膜厚變更為27.3 nm以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果於乾式蝕刻處理之蝕刻時間120秒內確認被成形樹脂層5消失(參照圖10)。

【0180】

[參考例3]

除使用包含具有球狀結構之上述聚合性化合物35質量%、反應性交聯劑(含二甲基矽氧烷之二官能丙烯酸酯，64質量%)及光聚合起始劑(Omnirad907，1質量%)之組合物作為硬化性樹脂以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果與實施例1相比，膜厚之變動更早變小，隨著時間經過，未觀察到膜厚之變動(未圖示)。再者，以與實施例1相同之方式所測得之硬化性樹脂之黏度為20 cPs，可藉由噴墨進行塗佈。

【0181】

[參考例4]

除使用包含具有球狀結構之上述聚合性化合物50質量%、反應性交聯劑(含二甲基矽氧烷之二官能丙烯酸酯，49質量%)及光聚合起始劑

(Omnirad907，1質量%)之組合物作為硬化性樹脂以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果與參考例3相比，膜厚之變動更加早地變，隨著時間經過，未觀察到膜厚之變動(未圖示)。再者，以與實施例1相同之方式所測得之硬化性樹脂之黏度為54 cPs，無法藉由噴墨進行塗佈，因此藉由旋轉塗佈進行塗佈。

【0182】

[實施例2]壓印模具之製造例

準備圖3A所示之由石英玻璃基板構成之多段模具基板10'，於第1階差構造12之上表面部12A及第2階差構造13之上表面部13A塗佈實施例1中所使用之硬化性樹脂2，將圖3C所示之模板17壓抵於硬化性樹脂2並向該硬化性樹脂2照射紫外線而使其硬化，藉此形成第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19。再者，基於上述數式(1)調整硬化性樹脂2之供給量，以使第1硬化性樹脂層18之膜厚成為80 nm，第2硬化性樹脂層19之膜厚成為30 nm。

【0183】

繼而，對第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19實施使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之乾式蝕刻處理(蝕刻時間300秒)，藉此將第2硬化性樹脂層19清除，並且於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成作為保護膜15之硬化膜1(膜厚40 nm)，製作壓印模具用基板10。

【0184】

其次，於壓印模具用基板10之基部11之第1面11A、位於第1階差構造12之上表面部12A之保護膜15及第2階差構造13之上表面部13A上，形成包含金屬Cr之硬遮罩層22(參照圖4A)，並藉由噴墨法向第2硬遮罩層

222上離散地供給壓印樹脂23之液滴(參照圖4B)。繼而，將主模具24之凹凸圖案轉印至供給至第2硬遮罩層222上之壓印樹脂23而形成樹脂圖案231，將該樹脂圖案231作為遮罩對第2硬遮罩層222進行蝕刻而形成硬遮罩圖案22P₁。繼而，將該硬遮罩圖案22P₁作為遮罩對壓印模具用基板10實施乾式蝕刻處理，於第2階差構造13之上表面部13A形成凹凸圖案21，藉此製造壓印模具20。

【0185】

[實施例3]利用側壁法之凹凸構造體之製造例

準備外形6英吋見方、厚度0.25英吋之合成石英玻璃基板作為具有第1面31A及位於其相反側之第2面31B之基板。利用旋轉塗佈法於該石英玻璃基板之第1面31A塗佈電子束感應型抗蝕劑，對該抗蝕層進行電子束繪圖並顯影，藉此形成圖案寬度48 nm、高度59 nm、半間距52 nm、線長10 μm之線與間隙形狀之抗蝕劑圖案。

【0186】

其次，利用氧電漿對抗蝕劑圖案進行乾式蝕刻而使其細化，形成圖案寬度26 nm、高度48 nm之芯材圖案32，向芯材圖案32上滴加作為側壁材料33之硬化性樹脂2之液滴。硬化性樹脂2係使用實施例1中所使用者。

【0187】

使具有圖案寬度26 nm、高度55 nm之凸圖案341之模具34與滴至芯材圖案32上之硬化性樹脂2之液滴接觸，使硬化性樹脂2於模具34與芯材圖案32之間展開，並照射紫外線而使硬化性樹脂2硬化，藉此形成側壁材料膜35(參照圖5B、圖6B)。其後，將模具34自硬化之側壁材料膜35拉離(參照圖5C、圖6C)。

【0188】

繼而，對側壁材料膜35實施使用蝕刻處理(氯系(Cl₂ + O₂)氣體之乾式蝕刻處理(蝕刻時間300秒))，藉此分解有機成分，且使無機成分結合、濃縮，從而於芯材圖案32之側壁形成圖案寬度26 nm、高度23 nm之側壁圖案36(參照圖5D、圖6D)。其後，藉由使用含氧氣體之電漿灰化，將形成有側壁圖案36之芯材圖案32去除(參照圖5E、圖6E)，製造具有線與間隙狀之側壁圖案36之凹凸構造體30。

【0189】

[實施例4]利用XPS進行之表面組成分析

將被成形樹脂層5之膜厚變更為39 nm，且進行乾式蝕刻處理直至膜厚達24 nm，除此以外，以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，藉由X射線光電子光譜法(XPS)對該硬化膜1進行表面組成分析。又，對乾式蝕刻處理前之被成形樹脂層5，亦同樣地藉由X射線光電子光譜法(XPS)進行表面組成分析。其結果為，硬化膜1及被成形樹脂層5中之元素之組成比(%)如下述表1所示。

【0190】

[表1]

		組成比(%)			
		C	O	Si	其他
乾式蝕刻處理前	被成形樹脂層表面	63	18	18	1
乾式蝕刻處理後	硬化膜表面	36	38	23	3
	硬化膜內部(基板附近)	56	22	20	2

(其他：N等)

【0191】

由表1所示之結果可確認經由乾式蝕刻處理而形成之硬化膜具有如下濃度梯度：於硬化膜表面附近，矽(Si)原子濃度變高，沿硬化膜之厚度方

向朝向硬化膜內部，矽(Si)原子濃度變低。又，可確認經由乾式蝕刻處理而形成之硬化膜具有如下濃度梯度：於硬化膜之表面附近，碳(C)原子濃度變低，沿硬化膜之厚度方向朝向硬化膜內部，碳(C)原子濃度變高。

【符號說明】

【0192】

1:硬化膜

2:硬化性樹脂

3:基板

3A:第1面

3B:第2面

4:模具

4A:第1面

4B:第2面

5:被成形樹脂層

10:壓印模具用基板

10':多段模具基板

11:基部

11A:第1面

11B:第2面

12:第1階差構造

12A:上表面部

13:第2階差構造

13A:上表面部

- 14:遮光膜
- 15:保護膜
- 16:凹陷部
- 17:模板
- 18:第1硬化性樹脂層
- 19:第2硬化性樹脂層
- 20:壓印模具
- 21:凹凸圖案
- 22:硬遮罩層
- 22P₁:硬遮罩圖案
- 22P₂:硬遮罩圖案
- 23:對準標記
- 24:主模具
- 30:凹凸構造體
- 31:硬化膜形成區域(基板)
- 31A:第1面
- 31B:第2面
- 32:硬化膜非形成區域(芯材圖案)
- 33:側壁材料
- 34:模具
- 35:側壁材料膜
- 36:側壁圖案
- 41:凹凸構造

42:凹部
 51:凸部
 52:凹部(殘膜部)
 60:凸透鏡基板
 61:基材
 61A:第1面
 61B:第2面
 62:凸透鏡
 70:菲涅耳透鏡基板
 71:基材
 71A:第1面
 71B:第2面
 72:硬化性樹脂層
 73:樹脂層
 74:菲涅耳透鏡
 81:基板
 81A:第1面
 82:半導體層
 83:絕緣膜
 171:凸狀部
 172:凹狀部
 221:第1硬遮罩層
 222:第2硬遮罩層

- 223:第3硬遮罩層
- 231:樹脂圖案
- 232:抗蝕劑圖案
- 341:凸圖案
- 821:通道區域
- 822:源極-汲極區域
- T₁₂:第1階差構造12之突出高度
- T₁₃:長度(第2階差構造13之突出高度)
- W₁₂:寬度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硬化膜形成方法，其包含以下步驟：

向基板供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使上述硬化性樹脂硬化；及

對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜。

【請求項2】

如請求項1之硬化膜形成方法，其中

上述聚合性化合物具有上述聚合性官能基以上述矽氧烷聚合部為中心朝外延伸之球狀結構。

【請求項3】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

上述聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下，

上述硬化性樹脂實質上不含溶劑，且具有20 cPs以下之黏度。

【請求項4】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

上述硬化性樹脂所包含之上述反應性交聯劑之含量為49質量%～79質量%。

【請求項5】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

使上述硬化性樹脂硬化之步驟包含：接觸步驟，其使模具接近上述基板，使上述硬化性樹脂於上述基板與上述模具之間展開而形成被成形樹脂層；硬化步驟，其使上述被成形樹脂層硬化；及離型步驟，其將上述模具自上述硬化之被成形樹脂層拉離。

【請求項6】

如請求項5之硬化膜形成方法，其中基於表示上述被成形樹脂層之厚度 T_0 、上述硬化膜之厚度 T 、與用以分解上述有機成分之分解處理時間 t 之關係的下述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量，

[數學式1]

$$T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \cdots(1)$$

於上述數式(1)中， $A b^{ct}$ 表示「上述有機成分之分解處理初期時隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， αt 表示「實質上未隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， A 表示「上述有機成分之分解處理初期時上述被成形樹脂層於每單位時間之膜厚減少量」， b 及 c 為「表示上述被形成樹脂層之膜厚之依指數函數減少之係數」， $b > 1$ 且 $c < 0$ 。

【請求項7】

如請求項6之硬化膜形成方法，其中

於上述基板上設定形成上述硬化膜之硬化膜形成區域、及不形成上述硬化膜之硬化膜非形成區域，且

向上述硬化膜形成區域供給基於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 超過0之量之上述硬化性樹脂，向上述硬化膜非形成區域供給基

於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 成為0以下之量之上述硬化性樹脂。

【請求項8】

如請求項6之硬化膜形成方法，其中

上述模具具有包含凹部之凹凸構造，

上述被成形樹脂層具有包含轉印上述凹凸構造之凹部而成之凸部之轉印構造及殘膜部，

基於上述凹凸構造之上述凹部之深度及上述殘膜部之厚度、以及上述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量。

【請求項9】

如請求項5之硬化膜形成方法，其中

上述模具具有最小尺寸為100 nm以下之凹凸構造，

上述被成形樹脂層具有轉印上述凹凸構造而成之轉印構造，且

形成具有較上述凹凸構造之最小尺寸小之尺寸之圖案之上述硬化膜。

【請求項10】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

上述基板具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面，至少於上述第1面具有至少1個由與上述基板之材料不同之材料所構成之材料層，且

向上述材料層上供給上述硬化性樹脂。

【請求項11】

一種硬化膜，其係藉由如請求項1或2之硬化膜形成方法所形成者，

於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，具有上述硬化膜之表面附

近之矽(Si)原子濃度最高且上述基板附近之矽(Si)原子濃度最低之濃度梯度。

【請求項12】

如請求項11之硬化膜，其中

於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，具有上述硬化膜之表面附近之碳(C)原子濃度最低且上述基板附近之碳(C)原子濃度最高之濃度分佈。

【請求項13】

一種壓印模具用基板之製造方法，其包含以下步驟：準備多段模具基板，該多段模具基板具備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基部、自上述基部之上表面突出之第1階差構造、自上述第1階差構造之上表面突出之第2階差構造、及位於上述第1階差構造之上表面之遮光膜；

向上述遮光膜上及上述第2階差構造之上表面供給硬化性樹脂，於上述遮光膜上形成第1硬化性樹脂層，且於上述第2階差構造之上表面形成第2硬化性樹脂層，並使上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層硬化，上述硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；及

對硬化之上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此於上述遮光膜上形成保護膜，並且將上述第2硬化性樹脂層去除；

上述第2硬化性樹脂層之厚度為較上述第1硬化性樹脂層之厚度小且

於形成上述保護膜期間被去除之程度之厚度。

【請求項14】

如請求項13之壓印模具用基板之製造方法，其包含如下步驟：

於上述多段模具基板之上述第2階差構造之上表面形成遮光材料層，
且

於將上述第2硬化性樹脂層去除後，藉由蝕刻將上述遮光材料層去除。

【請求項15】

一種壓印模具之製造方法，其包含以下步驟：

於藉由如請求項13或14之方法所製造之壓印模具用基板之上述保護膜上形成第1硬遮罩層，於上述第2階差構造之上表面形成第2硬遮罩層；

於上述第2硬遮罩層上形成遮罩圖案；

將上述遮罩圖案作為遮罩對上述第2硬遮罩層進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成硬遮罩圖案，並且將上述第1硬遮罩層去除；及

將上述硬遮罩圖案作為遮罩對上述第2階差構造之上表面進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成凹凸圖案，並且將上述保護膜去除。

【請求項16】

一種凹凸構造體之製造方法，其具有以下步驟：

準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；

於上述第1面上形成具有凸圖案之芯材圖案；

向上述芯材圖案上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及

反應性交聯劑；

使模板與供給至上述芯材圖案上之上述硬化性樹脂接觸並使上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被覆上述芯材圖案之上述凸圖案之頂部及側壁部、以及自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面的硬化性樹脂層；

對上述硬化性樹脂層中被覆上述凸圖案之側壁部之部分實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，並且將被覆上述凸圖案之頂部之部分及被覆自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面之部分去除，藉此形成側壁圖案；及

將上述芯材圖案去除。

【請求項17】

一種圖案形成方法，其具有以下步驟：

準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；

向上述基板之上述第1面離散地滴加硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使上述離散地滴加之上述硬化性樹脂硬化；及

對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【請求項18】

一種圖案形成方法，其具有以下步驟：

準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；

向上述基板之上述第1面供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始

劑、及反應性交聯劑；

使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；

將上述模具自上述被成形樹脂層拉離；

於上述被成形樹脂層上形成具有厚度分佈之抗蝕層；

將上述抗蝕層作為遮罩對上述被成形樹脂層進行蝕刻，藉此形成樹脂圖案；及

對上述樹脂圖案實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【請求項19】

一種硬遮罩形成方法，其係於形成有金屬膜之基板上之任意區域形成硬遮罩之方法，且具有以下步驟：

向上述金屬膜上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；及

對上述被成形樹脂層實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬遮罩。

【請求項20】

一種絕緣膜形成方法，其係於基板上之絕緣膜形成區域形成絕緣膜之方法，且包含以下步驟：

向上述絕緣膜形成區域供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中

具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使上述硬化性樹脂硬化；及

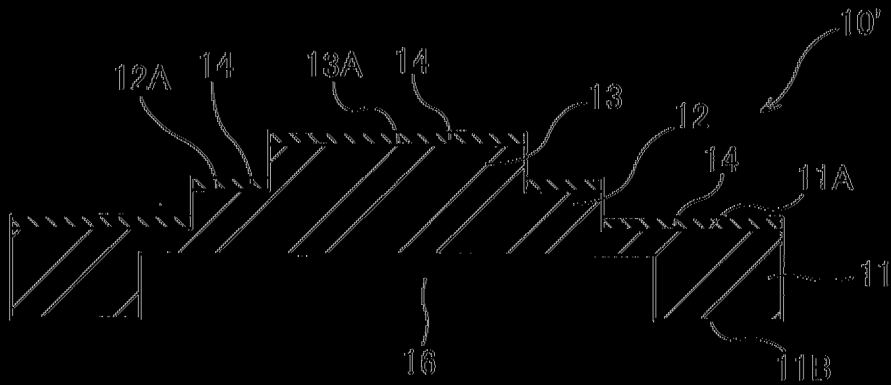
對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成上述絕緣膜。

【請求項21】

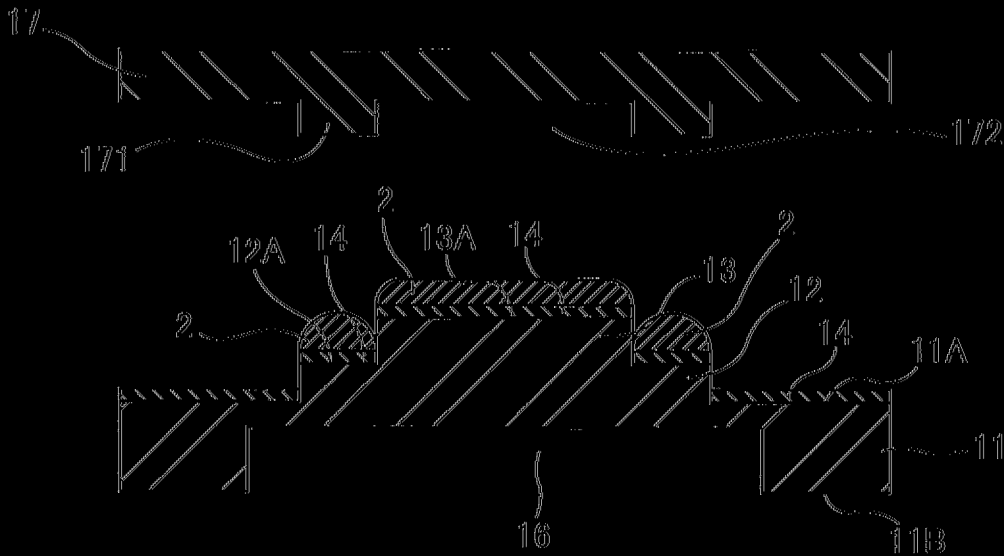
一種半導體裝置之製造方法，其製造具有如下構造之半導體裝置，即，於具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板之上述第1面側，自上述第1面側起依序積層有半導體層、絕緣膜及配線；上述半導體裝置之製造方法包含以下步驟：

於上述第1面形成具有通道區域、及包含與上述配線接觸之接觸部之源極-汲極區域的上述半導體層；及

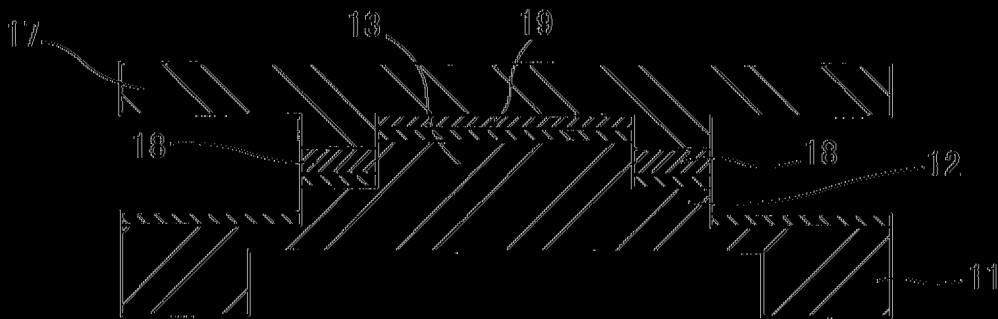
於上述通道區域、及除上述接觸部以外之區域上藉由如請求項20之方法形成上述絕緣膜。



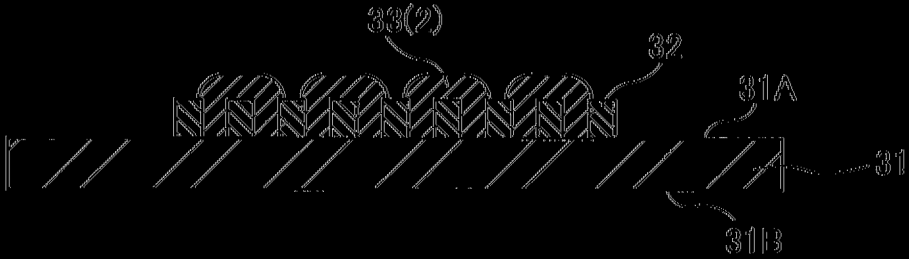
(圖3A)



(圖3B)



(圖3C)



(圖5A)



(圖5B)



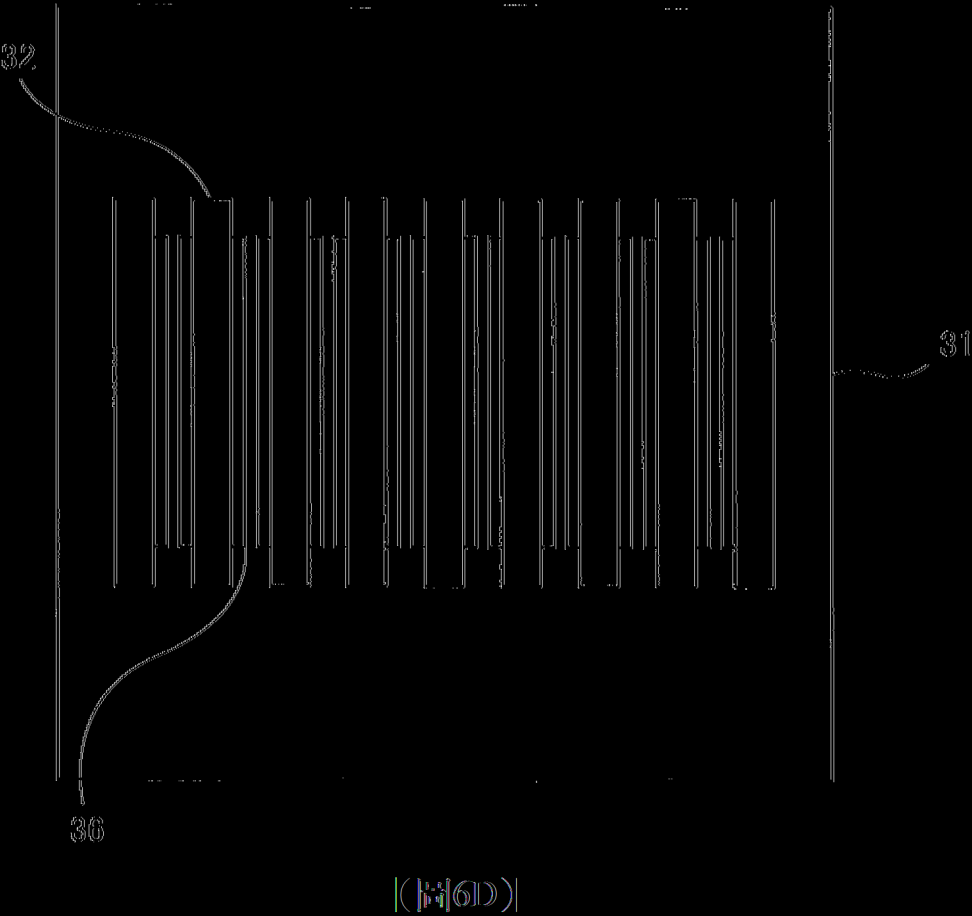
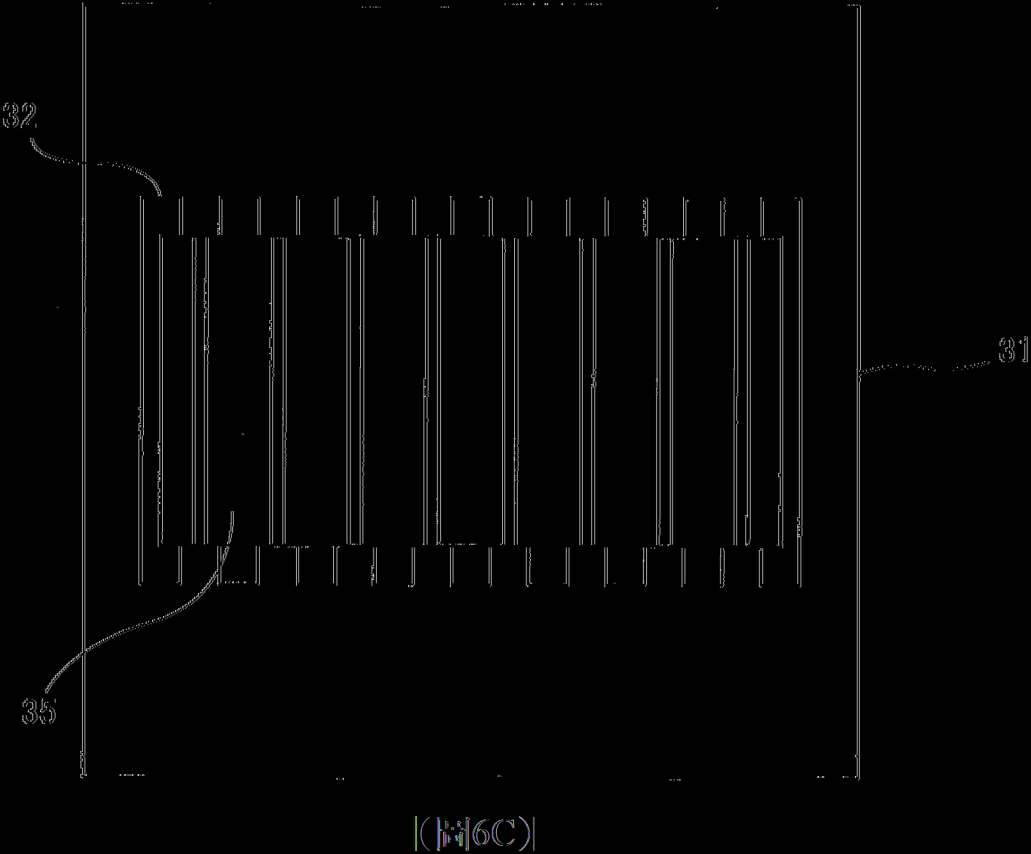
(圖5C)

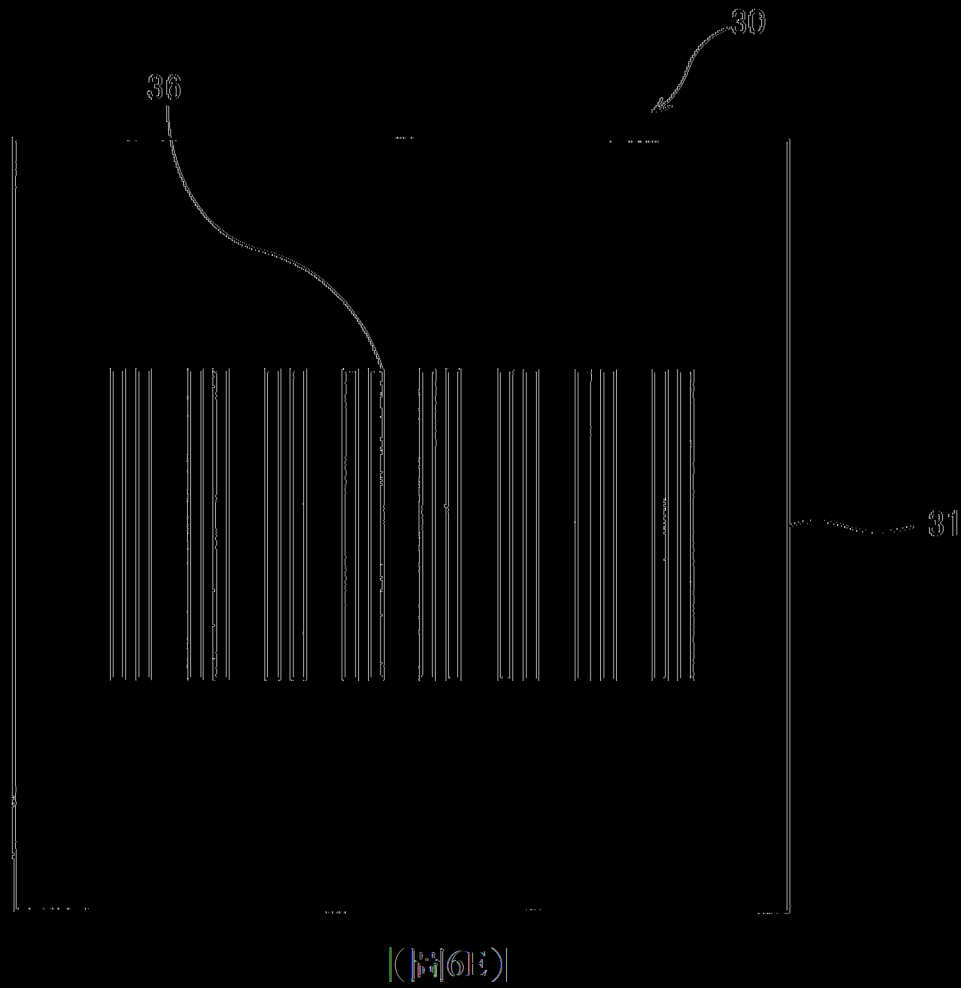


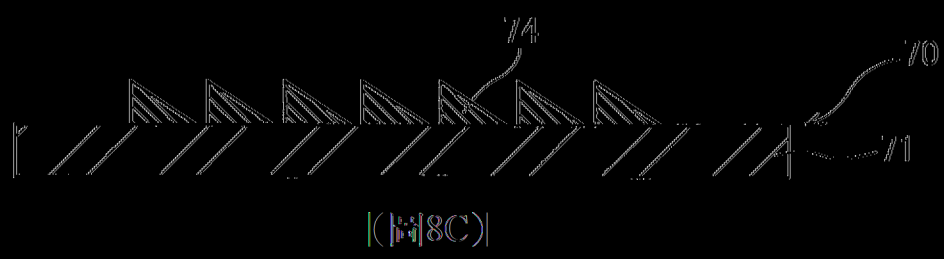
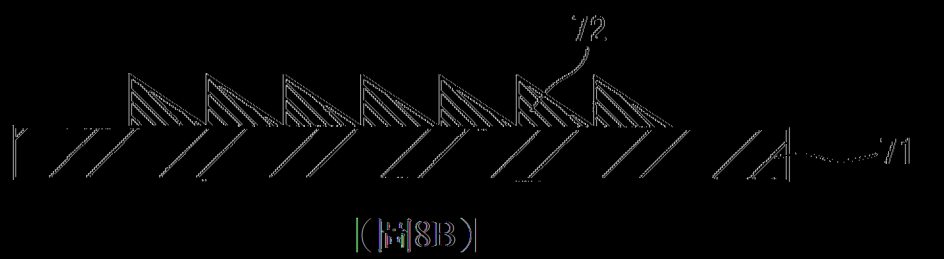
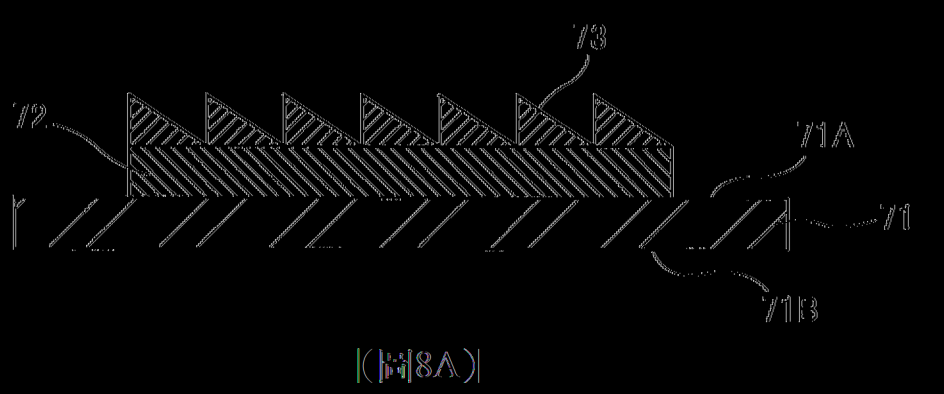
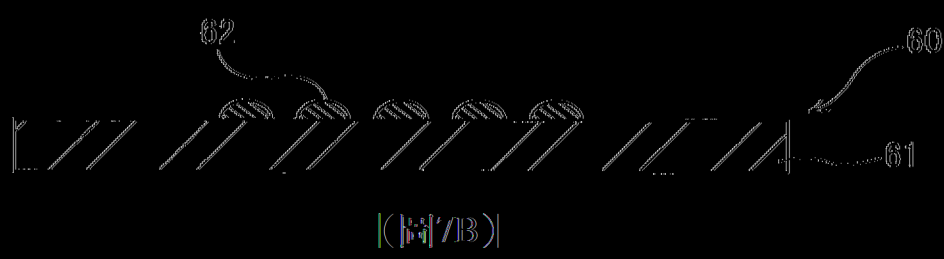
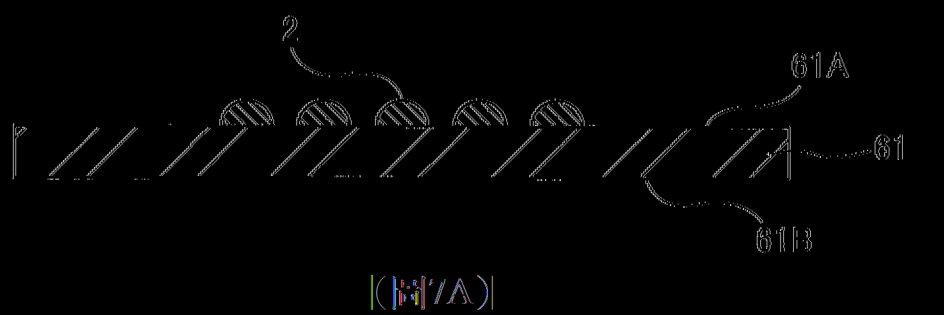
(圖5D)



(圖5E)







【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬化膜形成方法、壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種硬化膜形成方法、壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】

作為於半導體用元件製造等中轉印形成微細圖案之技術，已知有奈米壓印微影法。奈米壓印微影法係如下技術：使表面形成有微細之凹凸形狀之轉印圖案之壓印模具與供給至半導體晶圓等被轉印基板上之樹脂接觸，其後使該樹脂硬化而將壓印模具之轉印圖案之凹凸形狀轉印至樹脂。奈米壓印微影法之手法有使用熱能使轉印圖案之凹凸形狀轉印至樹脂之熱轉印法、藉由曝光使樹脂硬化之光壓印法。於要求較高之對位精度之用途中，主要使用不受加熱所導致之膨脹或收縮之影響的光壓印法。

【0003】

於奈米壓印微影法所使用之壓印模具中，為了僅形成有凹凸形狀之轉印圖案之規定區域(圖案區域)與供給至被轉印基板上之樹脂接觸，於基部之主面上設置有台面狀之階差構造，並於台面狀之階差構造之上表面形

成轉印圖案。再者，於具有此種構成之壓印模具中，台面狀之階差構造之上表面成為圖案區域。台面狀之階差構造之階差(基部之主面至階差構造之上表面之高度)係由所使用之轉印裝置之機械精度等決定，一般為30 μm 左右。

【0004】

又，若壓印模具中之轉印圖案之圖案密度增加，則壓印模具與樹脂之密接面積增加，因此於使壓印模具與樹脂脫離時，需要對抗兩者間之摩擦力之力。特別是，半導體用途之轉印圖案之尺寸(size)較小，圖案密度較高，故而離型需要較大之力。因此，已知有如下手法：藉由於壓印模具之背面側(形成於轉印圖案之面之相反側)形成凹陷部，使形成有轉印圖案之規定區域(包含圖案區域之區域)之模板厚度變薄而容易彎曲，於離型時，使壓印模具之圖案區域朝向被轉印基板側而凸狀地彎曲，從而自轉印區域之外緣部依序部分地離型。

【0005】

關於光壓印法，提出有如下想法：為了抑制位於除轉印轉印圖案之區域以外之區域即非轉印區域之樹脂意外硬化，於壓印模具之第1階差構造上形成第2階差構造，並於第1階差構造之上表面之作為第2階差構造之外側區域之非圖案部(與轉印圖案區域不同之部位)設置遮光部(參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利特開2018-56545號公報

[專利文獻2]國際公開第2020/203472號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

具有第1階差構造及第2階差構造且於非圖案部(與轉印圖案區域不同之部位)設置有遮光部之壓印模具例如藉由如下方式製造：準備於第1階差構造上設置有第2階差構造之壓印模具用基板，於轉印圖案區域形成轉印圖案，其後於非圖案部形成遮光部(參照專利文獻1)。若於在具有第1階差構造及第2階差構造之壓印模具用基板之非圖案部設置遮光部後，於該壓印模具用基板之轉印圖案區域形成轉印圖案，則有如下擔憂：於製造上述壓印模具等之過程中之蝕刻步驟或洗淨步驟等中，可能會對遮光部造成損傷，因此遮光部無法於所製造之壓印模具中發揮所需之功能。為了解決此種問題，考慮於遮光部上形成保護膜而抑制對遮光部之損傷，但為了於僅設置於壓印模具用基板等之非圖案部之遮光部上形成保護膜，需要經過例如濺鍍、圖案化等步驟，形成遮光部之步驟較為繁雜。

【0008】

鑒於上述問題，本發明之目的在於提供一種可利用更簡便之方法形成可用作如上所述之保護膜等之硬化膜的硬化膜形成方法、以及利用該硬化膜形成方法之壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0009】

為了達成上述目的，本發明之一實施方式提供一種硬化膜形成方法，其包含以下步驟：向基板供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜。

【0010】

上述聚合性化合物可具有上述聚合性官能基以上述矽氧烷聚合部為中心朝外延伸之球狀結構。

上述聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下，上述硬化性樹脂可實質上不含溶劑，且具有20 cPs以下之黏度。

上述硬化性樹脂所包含之上述反應性交聯劑之含量可為49質量%～79質量%。

【0011】

使上述硬化性樹脂硬化之步驟可包含：接觸步驟，其使模具接近上述基板，使上述硬化性樹脂於上述基板與上述模具之間展開而形成被成形樹脂層；硬化步驟，其使上述被成形樹脂層硬化；及離型步驟，其將上述模具自上述硬化之被成形樹脂層拉離。

【0012】

可基於表示上述被成形樹脂層之厚度 T_0 、上述硬化膜之厚度 T 、與用以分解上述有機成分之分解處理時間 t 之關係的下述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量。

【0013】

[數學式1]

$$T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \cdots(1)$$

於上述數式(1)中， $A b^{ct}$ 表示「上述有機成分之分解處理初期時隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， αt 表示「實質上未隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， A 表示「上述有機成分之分解處理初期時上述被成形樹脂層於每單位時間之膜厚減少量」， b 及 c 為「表示上述被成形樹脂層之膜厚之依指數函數減少之係數」， $b > 1$ 且 $c < 0$ 。

【0014】

可於上述基板上設定形成上述硬化膜之硬化膜形成區域、及不形成上述硬化膜之硬化膜非形成區域，向上述硬化膜形成區域供給基於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 超過 0 之量之上述硬化性樹脂，向上述硬化膜非形成區域供給基於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 成為 0 以下之量之上述硬化性樹脂。

【0015】

上述模具具有包含凹部之凹凸構造，上述被成形樹脂層具有包含轉印上述凹凸構造之凹部而成之凸部之轉印構造及殘膜部，可基於上述凹凸構造之上述凹部之深度及上述殘膜部之厚度、以及上述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量。

【0016】

上述模具具有最小尺寸為 100 nm 以下之凹凸構造，上述被成形樹脂層具有轉印上述凹凸構造而成之轉印構造，可形成具有較上述凹凸構造之

最小尺寸小之尺寸之圖案之上述硬化膜，上述基板具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面，且至少於上述第1面具有至少1個由與上述基板之材料不同之材料所構成之材料層，可向上述材料層上供給上述硬化性樹脂。

【0017】

本發明之一實施方式提供一種硬化膜，其係藉由上述硬化膜形成方法所形成者，於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，具有上述硬化膜之表面附近之矽(Si)原子濃度最高且上述基板附近之矽(Si)原子濃度最低的濃度梯度。

【0018】

於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，亦可具有上述硬化膜之表面附近之碳(C)原子濃度最低且上述基板附近之碳(C)原子濃度最高的濃度分佈。

【0019】

本發明之一實施方式提供一種壓印模具用基板之製造方法，其包含以下步驟：準備多段模具基板，該多段模具基板具備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基部、自上述基部上述第1面突出之第1階差構造、自上述第1階差構造之上表面突出之第2階差構造、及位於上述第1階差構造之上表面之遮光膜；向上述遮光膜上及上述第2階差構造之上表面供給硬化性樹脂，於上述遮光膜上形成第1硬化性樹脂層，且於上述第2階差構造之上表面形成第2硬化性樹脂層，並使上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層硬化，上述硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；及對硬化之上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層實施電漿處理或

氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此於上述遮光膜上形成保護膜，並且將上述第2硬化性樹脂層去除；上述第2硬化性樹脂層之厚度為較上述第1硬化性樹脂層之厚度小且於形成上述保護膜期間去除之程度之厚度。

【0020】

可包含如下步驟：於上述多段模具基板之上上述第2階差構造之上表面形成遮光材料層，且於將上述第2硬化性樹脂層去除後，藉由蝕刻將上述遮光材料層去除。

【0021】

本發明之一實施方式提供一種壓印模具之製造方法，其包含以下步驟：於藉由上述方法所製造之壓印模具用基板之上上述保護膜上形成第1硬遮罩層，於上述第2階差構造之上表面形成第2硬遮罩層；於上述第2硬遮罩層上形成遮罩圖案；將上述遮罩圖案作為遮罩對上述第2硬遮罩層進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成硬遮罩圖案，並且將上述第1硬遮罩層去除；及將上述硬遮罩圖案作為遮罩對上述第2階差構造之上表面進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成凹凸圖案，並且將上述保護膜去除。

【0022】

本發明之一實施方式提供一種凹凸構造體之製造方法，其特徵在於具有以下步驟：準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；於上述第1面上形成具有凸圖案之芯材圖案；向上述芯材圖案上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且至少具有一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使模板與供給至上

述芯材圖案上之上述硬化性樹脂接觸並使上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被覆上述芯材圖案之上述凸圖案之頂部及側壁部、以及自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面的硬化性樹脂層；對上述硬化性樹脂層中被覆上述凸圖案之側壁部之部分實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，並且將被覆上述凸圖案之頂部之部分及被覆自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面之部分去除，藉此形成側壁圖案；及將上述芯材圖案去除。

【0023】

本發明之一實施方式提供一種圖案形成方法，其具有以下步驟：準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；向上述基板之上述第1面離散地滴加硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述離散地滴加之上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【0024】

本發明之一實施方式提供一種圖案形成方法，其具有以下步驟：準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；向上述基板之上述第1面供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；將上述模具自上述被成形樹脂層拉離；於上述被成形樹脂層上形成具有厚度分佈之抗蝕層；將上述抗蝕層作為遮罩

對上述被成形樹脂層進行蝕刻，藉此形成樹脂圖案；及對上述樹脂圖案實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【0025】

本發明之一實施方式提供一種硬遮罩形成方法，其係於形成有金屬膜之基板上之任意區域形成硬遮罩之方法，且具有以下步驟：向上述金屬膜上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；及對上述被成形樹脂層實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬遮罩。

【0026】

本發明之一實施方式提供一種絕緣膜形成方法，其係於基板上之絕緣膜形成區域形成絕緣膜之方法，且包含以下步驟：向上述絕緣膜形成區域供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；使上述硬化性樹脂硬化；及對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成上述絕緣膜。

【0027】

本發明之一實施方式提供一種半導體裝置之製造方法，其製造具有如下構造之半導體裝置，即，於具有第1面及位於該第1面之相反側之第2

面的基板之上述第1面側，自上述第1面側起依序積層半導體層、絕緣膜及配線；上述半導體裝置之製造方法包含以下步驟：於上述第1面形成具有通道區域、及包含與上述配線接觸之接觸部之源極-汲極區域的上述半導體層；及於上述通道區域、及除上述接觸部外之區域上藉由上述方法形成上述絕緣膜。

[發明之效果]

【0028】

根據本發明，可提供一種可利用更簡便之方法形成如上所述之可用作保護膜等之硬化膜的硬化膜形成方法、以及利用該硬化膜形成方法之壓印模具用基板之製造方法、壓印模具之製造方法、凹凸構造體之製造方法、圖案形成方法、硬遮罩形成方法、絕緣膜形成方法及半導體裝置之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0029】

圖1A係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟的切斷端面圖。

圖1B係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟即圖1A後之步驟的切斷端面圖。

圖1C係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟即圖1B後之步驟的切斷端面圖。

圖1D係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之一步驟即圖1C後之步驟的切斷端面圖。

圖2A係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一

態樣之一步驟的切斷端面圖。

圖2B係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一態樣之一步驟即圖2A後之步驟的切斷端面圖。

圖2C係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一態樣之一步驟即圖2B後之步驟的切斷端面圖。

圖2D係概略性地表示本發明之一實施方式之硬化膜形成方法之另一態樣之一步驟即圖2C後之步驟的切斷端面圖。

圖3A係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖3B係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3A後之步驟的切斷端面圖。

圖3C係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3B後之步驟的切斷端面圖。

圖3D係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3C後之步驟的切斷端面圖。

圖3E係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3D後之步驟的切斷端面圖。

圖3F係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具用基板之製造方法之一步驟即圖3E後之步驟的切斷端面圖。

圖4A係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖4B係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4A後之步驟的切斷端面圖。

圖4C係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4B後之步驟的切斷端面圖。

圖4D係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4C後之步驟的切斷端面圖。

圖4E係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4D後之步驟的切斷端面圖。

圖4F係概略性地表示本發明之一實施方式之壓印模具之製造方法之一步驟即圖4F後之步驟的切斷端面圖。

圖5A係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖5B係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5A後之步驟的切斷端面圖。

圖5C係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5B後之步驟的切斷端面圖。

圖5D係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5C後之步驟的切斷端面圖。

圖5E係概略性地表示本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5D後之步驟的切斷端面圖。

圖6A係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5A所示之步驟的俯視圖。

圖6B係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5B所示之步驟的俯視圖。

圖6C係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖

5C所示之步驟的俯視圖。

圖6D係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5D所示之步驟的俯視圖。

圖6E係本發明之一實施方式之凹凸構造體之製造方法之一步驟即圖5E所示之步驟的俯視圖。

圖7A係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之一步驟的切斷端面圖。

圖7B係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之一步驟即圖7A後之步驟的切斷端面圖。

圖8A係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之另一態樣之一步驟的切斷端面圖。

圖8B係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之另一態樣之一步驟即圖8A後之步驟的切斷端面圖。

圖8C係概略性地表示本發明之一實施方式之圖案形成方法之另一態樣之一步驟即圖8B後之步驟的切斷端面圖。

圖9A係概略性地表示本發明之一實施方式之半導體裝置之製造方法之一步驟的切斷端面圖。

圖9B係概略性地表示本發明之一實施方式之半導體裝置之製造方法之一步驟即圖9A後之步驟的切斷端面圖。

圖10係表示實施例1、參考例1及參考例2之結果之曲線圖。

【實施方式】

【0030】

參照圖式對本發明之實施方式進行說明。

於該圖式中，為了便於理解，有時使各部分之形狀、縮小比例、縱橫之尺寸比等與實物不同或者誇張地表示。於本說明書等中，使用「～」表示之數值範圍意指分別包含「～」前後所記載之數值作為下限值及上限值之範圍。於本說明書等中，「膜」、「片」、「板」等用語不會基於稱呼之不同而相互區分。例如，「板」之概念亦包含如一般可稱為「片」、「膜」之構件。

【0031】

[硬化膜形成方法]

本實施方式之硬化膜之形成方法包含向基板3供給硬化性樹脂2之步驟(參照圖1A、圖2A)、使硬化性樹脂2硬化之步驟(參照圖1B、圖1C、圖2B、圖2C)、及形成硬化膜1之步驟(參照圖1D、圖2D)。

【0032】

本實施方式中之硬化性樹脂2包含分子中具有有機成分及無機成分之聚合性化合物。無機成分為包含 SiO_x (x 為1以上)者即可，聚合性化合物為具有矽氧烷鍵作為無機成分者即可，且為具有至少一個聚合性官能基者即可。

【0033】

關於本實施方式中之硬化性樹脂2所包含之聚合性化合物，該聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下即可。作為聚合性化合物，可單獨使用將四官能性矽烷、三官能性矽烷、二官能性矽烷及單官能性矽烷作為結構單元之聚合物或低聚物等，或者將複數種該等聚合物或低聚物組合而使用。

【0034】

於本實施方式中，根據硬化性樹脂2所需之特性，較佳為使用主要將三官能性矽烷及二官能性矽烷作為結構單元者。

【0035】

關於本實施方式中之聚合性化合物，上述聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率可為10 mol%以下，較佳為7 mol%以下，尤佳為5 mol%以下。

【0036】

與單個矽原子鍵結之氧原子意指氧原子之2個鍵結鍵中之一個與矽鍵結之氧原子，而非氧原子之2個鍵結鍵均與矽原子鍵結之氧原子。上述氧原子之另一鍵結鍵只要與除矽以外者鍵結則無特別限定，尤佳為與氫或碳數1～4之烷基鍵結。

【0037】

於本實施方式中，藉由如上所述之與單個矽原子鍵結之氧原子之比率、即羥基(-OH)、烷氧基(-OR，R為碳數1～4之烷基)等具有高反應性之高反應性官能基與矽原子鍵結之比率處於上述範圍內，可提高硬化性樹脂之經時穩定性，可抑制保管中之增稠。又，出於相同之原因，亦可抑制與下述平板模具表面之間之反應，因此可發揮對平板模具之剝離性優異之效果。

【0038】

推定上述高反應性官能基於聚合性化合物中以固定比率存在之原因在於聚合性化合物之製造過程中殘存之未反應之氧原子。關於此種未反應之氧原子殘存之原因，於高反應性官能基為烷氧基(-OR，R為碳數1～4之烷基)之情形時，認為在於原料之烷氧基未水解，於羥基(-OH)之情形時，

認為在於聚合反應因位阻等而不會完全地進行。

【0039】

於本實施方式中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率表示於將上述聚合性化合物之與矽原子鍵結之氧原子數設為100之情形時與單個矽原子鍵結之氧原子數。關於該比率之測定方法，可根據 $^{29}\text{Si-NMR}$ 藉由對光譜進行解析而算出。

【0040】

具體而言，若利用NMR對包含將三官能性矽烷作為結構單元之矽氧烷結構之聚合性化合物進行分析，會觀測到4種波峰，即，與矽原子鍵結之3個氧原子均未與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之3個氧原子中1個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之3個氧原子中2個與其他矽原子鍵結之成分及與矽原子鍵結之3個氧原子均與其他矽原子鍵結之成分。

【0041】

於將對該4種波峰進行積分運算而得之值、即各自之面積比率設為 $T^0 \sim T^3$ 之情形時，可由下述式(2)算出上述與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0042】

[數學式2]

$$\frac{T^0 \times 3 + T^1 \times 2 + T^2 \times 1 + T^3 \times 0}{(T^0 + T^1 + T^2 + T^3) \times 3} \times 100 \quad \cdots(2)$$

【0043】

又，於聚合性化合物中包含將二官能性矽烷作為結構單元之矽氧烷結構之情形時，觀測到3種波峰，即，與矽原子鍵結之2個氧原子均未與其

他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之2個氧原子中1個與其他矽原子鍵結之成分及與矽原子鍵結之2個氧原子均與其他矽原子鍵結之成分。

【0044】

於將對該3種波峰進行積分運算而得之值、即各自之面積比率設為 $D^0 \sim D^2$ 之情形時，可由下述式(3)算出上述與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0045】

[數學式3]

$$\frac{D^0 \times 2 + D^1 \times 1 + D^2 \times 0}{(D^0 + D^1 + D^2) \times 2} \times 100 \quad \dots(3)$$

【0046】

進而，於聚合性化合物中包含將四官能性矽烷作為結構單元之矽氧烷結構之情形時，觀測到5種波峰，即，與矽原子鍵結之4個氧原子均未與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子中1個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子中2個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子中3個與其他矽原子鍵結之成分、與矽原子鍵結之4個氧原子均與其他矽原子鍵結之成分。

【0047】

於將對該5種波峰進行積分運算而得之值、即各自之面積比率設為 $Q^0 \sim Q^4$ 之情形時，可由下述式(4)算出與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0048】

[數學式4]

$$\frac{Q^0 \times 4 + Q^1 \times 3 + Q^2 \times 2 + Q^3 \times 1 + Q^4 \times 0}{(Q^0 + Q^1 + Q^2 + Q^3 + Q^4) \times 4} \times 100 \quad \dots(4)$$

【0049】

例如，於上述硬化性樹脂2中包含將三官能性矽烷、及二官能性矽烷該兩種作為結構單元之上述聚合性化合物之情形時，可由下述式(5)算出與單個矽原子鍵結之氧原子之比率(mol%)。

【0050】

[數學式5]

$$\frac{(T^0 \times 3 + T^1 \times 2 + T^2 \times 1 + T^3 \times 0) + (D^0 \times 2 + D^1 \times 1 + D^2 \times 0)}{(T^0 + T^1 + T^2 + T^3) \times 3 + (D^0 + D^1 + D^2) \times 2} \times 100$$

【0051】

上述聚合性化合物之重量平均分子量(Mw)可處於500～100000之範圍內，較佳為處於600～50000，尤佳為處於700～20000之範圍內。

【0052】

上述重量平均分子量(Mw)係由凝膠滲透層析法(GPC)測定所得之聚苯乙烯換算分子量，且設為利用過濾器孔徑為0.2 μm之薄膜過濾器加壓過濾之後以下述條件所測得之值。

【0053】

(條件)

- 裝置：Water 2695
- 樣品量：約10 mg試樣與3 mL溶劑混合
- 注入量：5 μL
- 保護管柱：LF-G(Shodex)

- 管柱：GPC LF-804×3根(Shodex)
- 管柱溫度：40℃
- 流動相：四氫呋喃
- 流速：1.0 mL/min
- 檢測器：示差折射計(Water 2414)
- 分子量校正：聚苯乙烯換算

【0054】

上述聚合性化合物具有構成有機成分之至少一部分之聚合性官能基。聚合性官能基只要為可進行聚合反應之官能基且藉由來自外部之刺激進行聚合反應，則無特別限定，例如可使用藉由光照射、熱、伴隨光照射之熱、光酸產生劑之作用等進行聚合反應之丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、環氧基、氧雜環丁基、乙烯醚基等。若為此種聚合性官能基，則合成及儲存時之穩定性、或硬化時之反應性良好，而且容易獲取原料。

【0055】

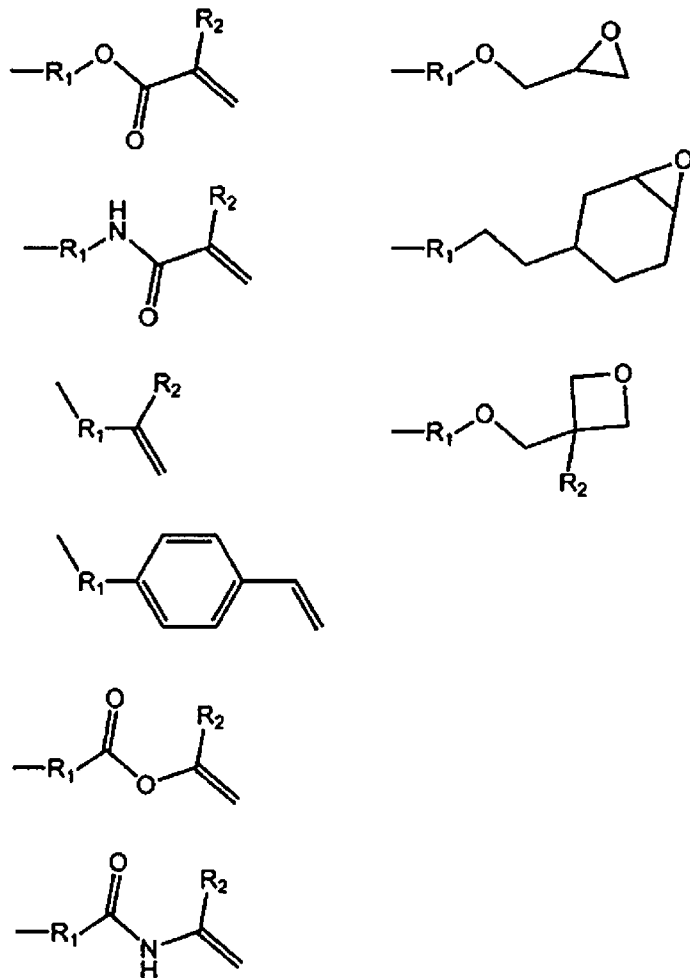
於本實施方式中，就硬化速度快、物性選擇範圍廣之方面而言，尤佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基。

【0056】

考慮到於聚合性化合物中直接與矽原子鍵結之聚合性基體積較大之情形時，有時反應性會因位阻而發生變化，對硬化性等造成影響，故而上述直接與矽原子鍵結之聚合性基之分子量可處於20～500之範圍內，較佳為處於25～400之範圍內。再者，於本實施方式中，聚合性基係指包含聚合性官能基之基。此種聚合性基較佳可例舉以下所示之結構。

【0057】

[化1]



【0058】

R_1 表示「碳數1～10之經取代或未取代之烷基鏈」， R_2 表示「碳數1～3之經取代或未取代之烷基鏈、或者氫原子」。又， R_1 、 R_2 均可為直鏈亦可為支鏈。

【0059】

上述聚合性化合物之結構單元中可鍵結有至少一個上述聚合性官能基，但並不限定於此，亦可使用鍵結有兩個以上者。

【0060】

具有本實施方式中之聚合性化合物之聚合性基之結構單元例如可例

舉以下結構單元。

【0061】

三官能性者例如可例舉：3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、苯乙烯基三甲氧基矽烷、苯乙烯基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(三甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(三乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷等，其等之中，可較佳地使用3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(三甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(三乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷等。

【0062】

二官能性者例如可例舉：3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、乙烯基(甲基)二甲氧基矽烷、乙烯基(甲基)二乙氧基矽烷、烯丙基(甲基)二甲氧基矽烷、

烯丙基(甲基)二乙氧基矽烷、苯乙烯基(甲基)二甲氧基矽烷、苯乙烯基(甲基)二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷等。其等之中，可較佳地使用3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基(甲基)二乙氧基矽烷、乙烯基(甲基)二甲氧基矽烷、乙烯基(甲基)二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二乙氧基矽烷基)丙基]甲基氧雜環丁烷等。

【0063】

亦可對具有聚合性基之結構單元組合不具有聚合性基之結構單元而使用。作為不具有聚合性基之結構單元，三官能性者可使用三甲氧基(甲基)矽烷、三乙氧基(甲基)矽烷、甲基三丙氧基矽烷、三丁氧基(甲基)矽烷、甲基三苯氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、三乙氧基(乙基)矽烷、乙基三丙氧基矽烷、三丁氧基(乙基)矽烷、乙基三苯氧基矽烷、三甲氧基(丙基)矽烷、三乙氧基(丙基)矽烷、三丙氧基(丙基)矽烷、三丁氧基(丙基)矽烷、三苯氧基(丙基)矽烷、丁基三甲氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、丁基三丙氧基矽烷、三丁氧基(丁基)矽烷、丁基三苯氧基矽烷、三甲氧基(苯

基)矽烷、三乙氧基(苯基)矽烷、苯基三丙氧基矽烷、三丁氧基(苯基)矽烷、三苯氧基(苯基)矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、環己基三丙氧基矽烷、環己基三丁氧基矽烷、環己基三苯氧基矽烷等。其等之中，可較佳地使用三甲氧基(甲基)矽烷、三乙氧基(甲基)矽烷、乙基三甲氧基矽烷、三乙氧基(乙基)矽烷、三甲氧基(苯基)矽烷、三乙氧基(苯基)矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷等。

【0064】

二官能性者可較佳地使用二甲氧基二甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、環己基(二甲氧基)甲基矽烷、環己基二乙氧基甲基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、二乙氧基二苯基矽烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷等。

【0065】

於本實施方式中，聚合性化合物之結構並無特別限定。然而，若為具有下述球狀結構之聚合性化合物、具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物，則即便實質上不含溶劑，亦可製成黏度足夠低之硬化性樹脂2，因此較佳。特別是，若為具有球狀結構之聚合性化合物，則就熱穩定性、加工均勻性等觀點而言較佳。

【0066】

球狀結構意指聚合性官能基以聚合度較高之聚合部為中心朝外延伸之結構。例如，若為樹枝狀聚合物等具有球狀結構之聚合性化合物，則聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下，僅添加少量溶劑或低黏度材料即可使硬化性樹脂2之黏度足夠低。

【0067】

具有球狀結構之聚合性化合物可例舉將三官能性矽烷作為結構單元者。其中，較佳為僅將三官能性矽烷作為結構單元者。具有此種球狀結構之聚合性化合物例如可例舉具有聚合性官能基之三官能性矽烷之六聚物～三十六聚物(分子量1000以上6300以下)之1種或2種以上之混合物。再者，具有球狀結構之聚合性化合物之分子量可處於2000以上6000以下之範圍內，較佳為處於2000以上3000以下之範圍內。

【0068】

於包含三官能性矽烷之矽氧烷之情形時，通常具有聚合性官能基以包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽氧烷聚合度較高之矽氧烷聚合部為中心朝外延伸之結構。此種球狀結構之聚合性化合物中，矽氧烷聚合部中之矽氧烷聚合度可設為較90%高、尤其是95%以上、進而為97%以上，因此聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下。

【0069】

推定該情況之原因如下。即，於在鹼性條件下進行三官能矽烷之水解反應之情形時，對Si原子產生 OH^- 之親核反應。Si原子之位阻因1個水解性基(烷氧基)之水解而減少，故而水解反應速度加快，生成3個水解性基(烷氧基)均已水解之 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 。由於 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 之所有OH基均可縮聚，故而三維地形成高密度、高聚合度之矽氧烷結構。

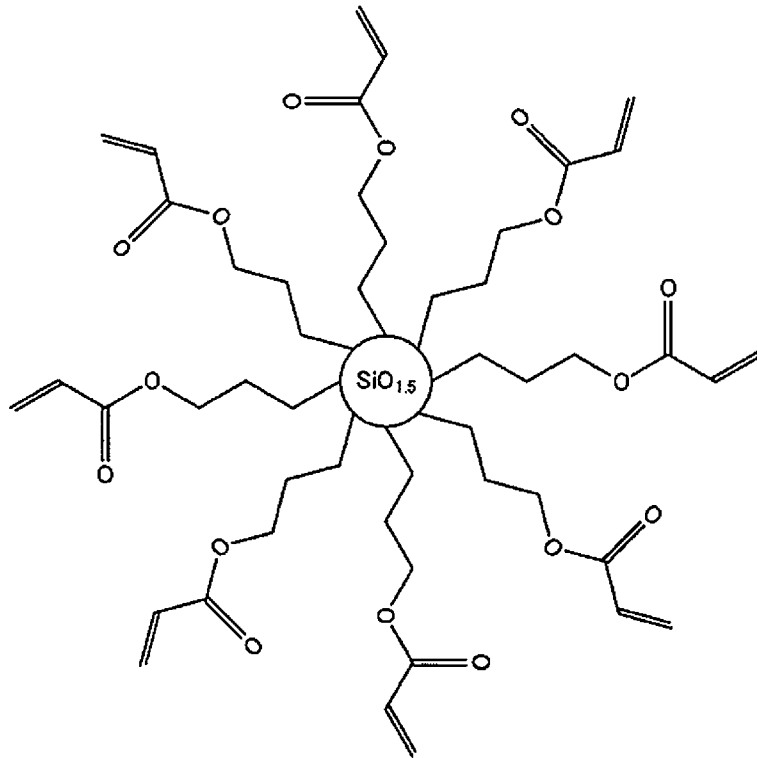
【0070】

具體而言，具有下式所示之球狀結構。再者，下述式為表示包含分別具有丙烯醯氧基丙基、及3-甲基丙烯醯氧基丙基作為聚合性基之三官能

性矽烷之八倍體之具有球狀結構之聚合性化合物的模式圖。

【0071】

[化2]



式中， $\text{SiO}_{1.5}$ 表示包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽氧烷聚合部。

【0072】

於本發明中，具有上述球狀結構之聚合性化合物可為於構成球狀結構之主骨架之矽氧烷聚合部與聚合性官能基之間之鍵結基不具有氧原子、氮原子、磷原子、硫原子者，亦可為於構成球狀結構之主骨架之矽氧烷聚合部中之矽原子(例如 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽原子)與聚合性官能基之間不具有氧原子、氮原子、磷原子、硫原子者。

【0073】

矽氧烷聚合部中之矽原子與聚合性官能基之間之鍵結基例如可例舉不含氧原子、氮原子、磷原子、及硫原子之二價烴基，較佳為直鏈狀之伸

烷基，進而較佳為 $-(CH_2)_n-$ (n 為1~9之整數)。

【0074】

具有球狀結構之聚合性化合物可藉由使至少包含水解性矽烷之水解性矽烷組合物於鹼性條件下進行水解縮合反應而獲得。

【0075】

具體而言，可藉由如下方式進行，即，將溶劑、成為原料之矽烷加入至反應器，添加作為觸媒之鹼性物質，並一面攪拌一面滴加水。鹼性觸媒之例可例舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鉀(K_2CO_3)、碳酸鈉、氨等，pH值設為8~13，典型而言可於室溫~100℃進行。

【0076】

上述成為原料之矽烷可為四官能性水解性矽烷、三官能性水解性矽烷、二官能性水解性矽烷、單官能性水解性矽烷之任一種以上，較佳為使用四官能性水解性矽烷或者三官能性水解性矽烷、特別是三官能性水解性矽烷。又，可僅使用1種水解性矽烷，亦可將2種以上併用。

【0077】

如此一來，藉由將合成步驟中之觸媒設為鹼性觸媒，水解縮合反應中所獲得之聚合性化合物具有高縮合度。因此，可減少與矽原子鍵結之氧原子中與單個矽原子鍵結之氧原子之比率，特別是減少至10 mol%以下，容易地獲得具有球狀結構之聚合性化合物。

【0078】

又，本實施方式中之聚合性化合物亦可為具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物。此種聚合性化合物具有規則結構，因此聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比

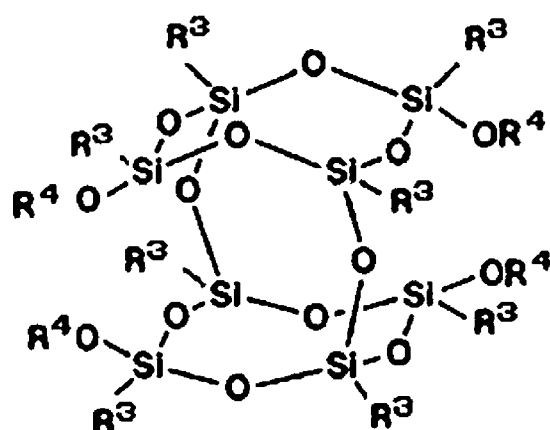
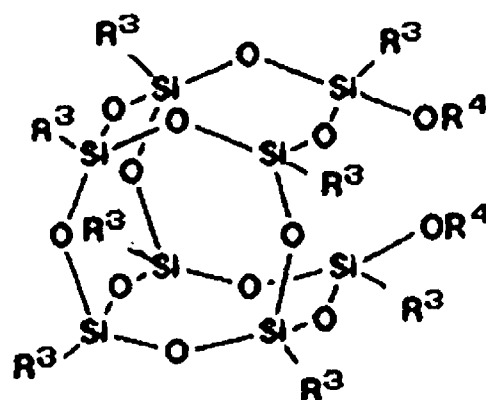
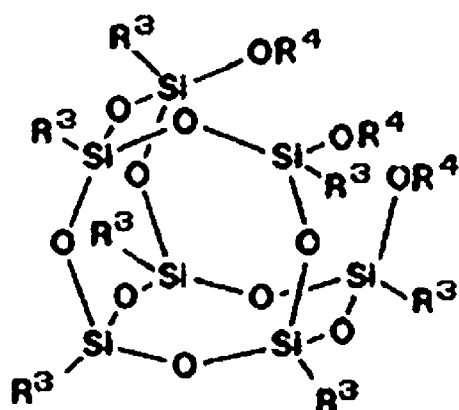
率為10 mol%以下。又，可使硬化性樹脂之黏度足夠低。

【0079】

鍵結有聚合性官能基之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物可例舉具有完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物之缺少1個頂點、1條邊、或1個面之不完全縮合型。鍵結有聚合性官能基之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物尤佳為下述式所表示者。

【0080】

[化3]



【0081】

式中， R^3 為一價烴基， R^4 為鍵結於式中之氧原子上之-Si-聚合性基、

氫原子、Na、Li等金屬離子、或四烷基銨離子(烷基為甲基、乙基、丙基、丁基等)。R³為一價烴基，較佳為碳數1~5之烷基、苯基，具體而言可例舉乙基、丁基、苯基。

【0082】

上述聚合性化合物可藉由使含聚合性官能基之化合物與氫原子、羥基、或除聚合性官能基以外之有機基與矽原子鍵結之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物進行反應而獲得。

【0083】

作為原料之具有不完全地縮合之骨架之多面體矽氧烷低聚物中，氫原子、羥基、或除聚合性官能基以外之有機基鍵結於位於頂點之矽原子。除聚合性官能基以外之有機基可例舉烷氧基、烷基、苯基等。

【0084】

上述原料與含聚合性官能基之化合物之反應可例舉先前公知之反應。例如可例舉直接鍵結於矽上之氫原子與具有不飽和雙鍵之含聚合性官能基之化合物之加成反應、或直接鍵結於矽上之羥基(OH基)或烷氧基(OR基)與可形成矽氧烷鍵之含聚合性官能基之化合物之反應等。

【0085】

本實施方式中之硬化性樹脂2可包含聚合起始劑。聚合起始劑可例舉光聚合起始劑、熱聚合起始劑，尤佳為光聚合起始劑。

【0086】

光聚合起始劑係藉由光刺激而產生引起聚合性化合物之聚合反應之反應物種之物質。具體而言，可例舉藉由光刺激而產生自由基之光自由基產生劑、藉由光刺激而產生質子之光酸產生劑等。光自由基產生劑為藉由

光(紅外線、可見光線、紫外線、遠紫外線、X射線、電子束等帶電粒子束等、放射線)而產生自由基之聚合起始劑，主要用於聚合性化合物為自由基聚合性化合物之情形。另一方面，光酸產生劑為藉由光而產生酸(質子)之聚合起始劑，主要用於聚合性化合物為陽離子聚合性化合物之情形。

【0087】

光自由基產生劑例如可例舉：2,4,6-三甲基二苯基氧化膦、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-1-丁酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮等，但並不限定於其等。再者，該等光自由基產生劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合而使用。

【0088】

光酸產生劑例如可例舉鎘鹽化合物、碲化合物、磺酸酯化合物、磺醯亞胺化合物、重氮甲烷化合物，但並不限定於其等。

【0089】

熱聚合起始劑為藉由熱而產生上述聚合因子(自由基、陽離子等)之化合物。具體而言，熱聚合起始劑可例舉藉由熱而產生自由基之熱自由基產生劑、藉由熱而產生質子(H^+)之熱酸產生劑等。熱自由基產生劑主要用於聚合性化合物為自由基聚合性化合物之情形。另一方面，熱酸產生劑主要用於聚合性化合物為陽離子聚合性化合物之情形。

【0090】

熱自由基產生劑可例舉有機過氧化物或偶氮系化合物等。作為有機過氧化物，可例舉：過氧化異丙基單碳酸第三己酯、過氧化2-乙基己酸第

三己酯、過氧化3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化異丙基碳酸第三丁酯類等過氧酯類、1,1-雙(第三己基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷等過氧縮酮類、過氧化月桂醯等二醯基過氧化物類等，但並不限定於其等。又，作為偶氮系化合物，可例舉2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)等偶氮腈類，但並不限定於其等。

【0091】

熱酸產生劑例如可例舉公知之銹鹽、銻鹽、磷鹽、二茂鐵類等。具體而言，可例舉：六氟銻酸二苯基銹、六氟磷酸二苯基銹、六氟硼酸二苯基銹、六氟銻酸三苯基銻、六氟磷酸三苯基銻、六氟硼酸三苯基銻，但並不限定於其等。

【0092】

硬化性樹脂2中之聚合起始劑之含量並無特別限定，相對於上述聚合性化合物可設於0.5質量%～20質量%之範圍內，可設於1質量%～10質量%之範圍內。

【0093】

本實施方式中之硬化性樹脂2亦可實質上不含溶劑。藉由實質上不含溶劑，可抑制溶劑於硬化時浮出表面導致平坦性變差、或硬化不良。此處，「實質上不含溶劑」意指不含雜質等除無意中包含之溶劑以外之溶劑。即，例如硬化性樹脂2之溶劑之含量相對於硬化性樹脂2整體較佳為0.01質量%以下，進而較佳為0.001質量%以下。再者，溶劑意指用於一般樹脂組合物或光阻等之溶劑。即，溶劑之種類並無特別限定，只要為可使硬化性樹脂2溶解及均勻分散且不與硬化性樹脂2反應者即可。

【0094】

硬化性樹脂2亦可包含反應性交聯劑。反應性交聯劑具有聚合性官能基，例如可例舉具有2個以上之聚合性官能基者。聚合性官能基可例示含乙烯性不飽和鍵之基、環氧基等，較佳為含乙烯性不飽和鍵之基。含乙烯性不飽和鍵之基可例示(甲基)丙烯酸基、乙烯基等，更佳為(甲基)丙烯酸基，進而較佳為丙烯酸基。又，(甲基)丙烯酸基較佳為(甲基)丙烯醯氧基。1個分子中可包含2種以上之聚合性基，亦可包含2個以上之同種聚合性基。

【0095】

具有2個聚合性官能基之光聚合性單體(二官能單體)例如可例舉：三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙(羥基甲基)三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯等。該二官能單體之市售品例如可例舉Light acrylate 3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EAL、BP-4PA(以上由共榮社化學公司製造)等。又，就相容性之觀點而言，較佳為具有矽氧烷結構之多官能單體。

【0096】

反應性交聯劑之含量並無特別限定，於硬化性樹脂2中可設於0質量%~99質量%之範圍內，其中較佳為5質量%~80質量%之範圍內，尤佳為49質量%~79質量%之範圍內。

【0097】

硬化性樹脂2除包含上述聚合性化合物、聚合起始劑、反應性交聯劑以外，亦可包含其他成分。其他成分例如可視需要例舉：界面活性劑、離

型劑、矽烷偶合劑、光敏劑、抗氧化劑、有機金屬偶合劑、聚合抑制劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、抗老化劑、塑化劑、密接促進劑、光鹼產生劑、著色劑、彈性體粒子、光酸增殖劑、鹼性化合物、其他調流劑、消泡劑、分散劑等其他成分等。其他成分之含量並無特別限制，於硬化性樹脂2中較佳為5質量%以下，尤佳為3質量%以下。

【0098】

硬化性樹脂2之黏度可為20 cPs以下，較佳可為10 cPs以下，更佳可為7 cPs以下。另一方面，黏度之下限值並無特別限定，可設為1 cPs以上，較佳為1.5 cPs以上。由於硬化性樹脂2黏度非常低，故而可於凹凸構造體上抑制氣泡之產生，並且填充性良好地進行塗佈。又，若為此種低黏度，則可利用噴墨方式進行塗佈。再者，關於硬化性樹脂2之黏度，於25℃、40%RH之測定環境中，使用TA Instruments公司製造之AR-G2，向圓板上滴加硬化性樹脂2，並使直徑40 mm之標準鋼錐之剪切速度自10(1/s)向1000(1/s)變化，25℃、1000(1/s)時之值即硬化性樹脂2之黏度。

【0099】

硬化性樹脂2較佳為與標準抗蝕劑表面之接觸角表現為20°以下，進而較佳為15°以下。接觸角具體而言可於溫度25℃、濕度33%之常壓大氣下，向標準抗蝕層之表面滴加硬化性樹脂2，於5秒後使用接觸角測定裝置(協和界面科學公司製造，自動接觸角計DM-501)進行測定。標準抗蝕層例如可為以丙烯酸樹脂-苯乙烯共聚物(有機抗蝕劑樹脂)作為基礎樹脂而形成者。

【0100】

若為與標準抗蝕層具有接觸角者，則於例如用作反轉製程中之反轉

層材料時，對由抗蝕劑組合物所形成之芯材圖案之潤濕性良好，因此可以更良好之填充性進行塗佈。於硬化性樹脂2對標準抗蝕劑表現出上述接觸角之情形時，即便於實際用作芯材圖案之有機抗蝕劑材料之組成與標準抗蝕劑之組成不同之情形，亦發揮良好之潤濕性。

【0101】

硬化性樹脂2之表面自由能較佳為20 mJ/m²以上70 mJ/m²以下，尤佳為25 mJ/m²以上50 mJ/m²以下。若處於上述範圍，則例如可抑制與包含有機抗蝕劑材料之芯材圖案之相容，且於芯材圖案上充分潤濕擴散，因此較佳。

【0102】

於本實施方式之硬化膜形成方法中，供給有硬化性樹脂2之基板3並無特別限制，例如可為石英玻璃基板、鈉玻璃基板、螢石基板、氟化鈣基板、氟化鎂基板、鋇硼矽酸玻璃、鋁硼矽酸玻璃、鋁矽酸玻璃等無鹼玻璃基板等玻璃基板；聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚甲基丙烯酸甲酯基板、聚對苯二甲酸乙二酯基板等樹脂基板等透明基板；亦可為矽基板、GaAs基板、InP基板、GaN基板、GaP基板、SiC基板等半導體基板；不鏽鋼基板、鋁基板、銅基板、鐵基板等金屬基底基板；使金、銀、銅、ITO、鉻等金屬蒸鍍於玻璃基板等之表面而成之金屬蒸鍍基板等。又，亦可為將自上述基板中任意選擇之2塊以上之基板積層而成之積層基板等。再者，於本實施方式中，「透明」意指波長300 nm～450 nm之光線之透過率為70%以上，較佳為90%以上。

【0103】

基板3具有第1面3A及位於其相反側之第2面3B，硬化性樹脂2係供給

至基板3之第1面3A(參照圖1A、圖2A)。向基板3之第1面3A供給硬化性樹脂2之方法並無特別限定，例如可藉由噴墨法向基板3之第1面3A離散地供給硬化性樹脂2，亦可為使用旋轉塗佈機、噴霧塗佈機等塗敷機將硬化性樹脂2塗佈至基板3之第1面3A之方法。

【0104】

使模具4接近供給至基板3之第1面3A之硬化性樹脂2，使硬化性樹脂2於基板3與模具4之間展開而形成被成形樹脂層5(接觸步驟，參照圖1B、圖2B)。

【0105】

模具4例如可由石英玻璃基板、鈉玻璃基板、螢石基板、氟化鈣基板、氟化鎂基板、壓克力玻璃等玻璃基板、聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚對苯二甲酸乙二酯基板等樹脂基板、將自其等之中任意選擇之2塊以上之基板積層而成之積層基板等透明基板等構成。

【0106】

模具4具有第1面4A及位於其相反側之第2面4B，且可為第1面4A為平坦面之平板模具(參照圖1A)，亦可為包含凹部42之凹凸構造41形成於第1面4A者(參照圖2A)。形成於模具4之第1面4A之凹凸構造41之形狀並無特別限定，例如可例舉間隙狀、孔狀等。凹凸構造41之尺寸亦無特別限定，例如於間隙狀之凹凸構造41之情形時，凹部42於短邊方向之長度可為10 nm～100 nm左右，於孔狀之凹凸構造之情形時，凹部42之最大直徑可為10 nm～100 nm左右。再者，關於孔狀之凹部42之最大直徑，於例如該凹部42之俯視形狀為圓形之情形時為該圓之直徑，於俯視形狀為方形之情形時為該方形之對角線之長度。模具4之凹凸構造41所包含之複數個凹

部42之各尺寸可不同，於此情形時，複數個凹部42中最小之尺寸(最小尺寸)可為100 nm以下。

【0107】

一面使模具4與被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)接觸，一面使該被成形樹脂層5硬化(硬化步驟)。使被成形樹脂層5硬化之方法可根據構成該被成形樹脂層5之硬化性樹脂2之硬化類型適當選擇。例如，若硬化性樹脂2為光硬化型，則可介隔模具4向被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)照射光(例如紫外線、電子束等)。若硬化性樹脂2為熱硬化型，則可對被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)施加熱。於硬化性樹脂2為熱塑型之情形時，可使模具4與加熱而軟化之被成形樹脂層5接觸而直接冷卻，藉此使被成形樹脂層5硬化。

【0108】

硬化之被成形樹脂層5之膜厚對形成硬化膜1(參照圖1D、圖2D)而言較為重要。如下所述，藉由對硬化之被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)實施蝕刻處理，分解該被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)中之有機成分，並且使包含矽氧烷聚合部作為主成分之無機成分剩餘、濃縮，藉此形成硬化膜1。藉由對被成形樹脂層5進行之蝕刻處理，與無機成分彼此結合之同時產生無機成分之脫離。若被成形樹脂層5之膜厚相對較薄，則大部分無機成分脫離，難以形成硬化膜1，藉由被成形樹脂層5之膜厚相對較厚，相互結合之無機成分被濃縮，可形成具有所需膜厚之硬化膜1。

【0109】

因此，硬化之被成形樹脂層5之膜厚可適當設定成可形成具有所需膜厚之硬化膜1之程度。例如，可基於表示硬化之被成形樹脂層5之膜厚 T_0 、欲形成之硬化膜1之膜厚 T 、與用於分解有機成分之分解處理時間 t 之關係

的下述數式(1)，決定向基板3之第1面3A供給硬化性樹脂2之量，形成規定膜厚 T_0 之被成形樹脂層5。

【0110】

[數學式6]

$$T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \dots(1)$$

於上述數式(1)中， $A b^{ct}$ 表示「有機成分之分解處理初期時隨分解處理時間 t 變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量」， αt 表示「實質上未隨分解處理時間 t 變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量」， A 表示「有機成分之分解處理初期時被成形樹脂層5於每單位時間之膜厚減少量」， b 及 c 為「表示被成形樹脂層5之膜厚之依指數函數減少之係數」， $b > 1$ 且 $c < 0$ 。若係數 b 及 c 之絕對值均變大，則隨分解處理時間 t 變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量變大。係數 b 及 c 均隨分解被成形樹脂層5之有機成分時之條件而變化，可根據該條件適當設定。

【0111】

上述數式(1)包含被成形樹脂層5之膜厚呈依指數函數變化之成分、及呈線性函數性變化之成分。可謂藉由該呈依指數函數變化之成分表現了如下狀態：相互結合之無機成分濃縮，且該無機成分隨著分解處理時間 t 之經過而剩餘。另一方面，呈線性函數性變化之成分可謂表現了如下狀態：被成形樹脂層5之膜厚因物理性蝕刻而與分解處理時間 t 實質上成比例地減少。

【0112】

再者，「有機成分之分解處理初期」係由被成形樹脂層5(硬化性樹脂

2)所包含之有機成分之種類或對被成形樹脂層5之蝕刻處理之條件等所決定，例如可為對被成形樹脂層5開始進行蝕刻處理後經過10秒～300秒左右，較佳為自開始該蝕刻處理後經過10秒～60秒左右。

【0113】

自硬化之被成形樹脂層5將模具4拉離後(離型步驟，參照圖1C、圖2C)，對該被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)實施蝕刻處理，藉此形成硬化膜1(參照圖1D、圖2D)。對被成形樹脂層5實施之蝕刻處理可為於真空室內之放電電漿氛圍中，使用氧氣、氮氣、氫氣、氯氣、或將其等之2種以上混合而成之氣體進行蝕刻之乾式蝕刻處理(電漿處理)，亦可為藉由使具有氧化力之硫酸或過氧化氫溶液等蝕刻液與被成形樹脂層5接觸而進行蝕刻之濕式蝕刻處理(氧化處理)。藉由該等蝕刻處理，可分解有機成分，並且可使無機成分彼此結合、濃縮。其結果為，可形成主要包含無機成分之硬化膜1。

【0114】

於基板3之第1面3A形成硬化膜1時，亦可於基板3之第1面3A上設定形成硬化膜1之硬化膜形成區域31、及不形成硬化膜1之硬化膜非形成區域32，向硬化膜形成區域31以基於上述數式(1)所決定之使硬化膜1之膜厚 T 超過0之量供給硬化性樹脂2，向硬化膜非形成區域32以基於上述數式(1)所決定之使硬化膜1之膜厚 T 成為0以下之量供給硬化性樹脂2，從而形成被成形樹脂層5。例如，如圖2A～圖2D所示，於使用形成有包含凹部42之凹凸構造41之模具4形成被成形樹脂層5之情形時，與凹部42對應地形成被成形樹脂層5之凸部51，與鄰接之凹部42間之凸部對應地形成被成形樹脂層5之凹部(殘膜部)52。因此，將被成形樹脂層5之凸部51應位於之區

域設定為硬化膜形成區域31，將凹部(殘膜部)52應位於之區域設定為硬化膜非形成區域32。繼而，基於上述數式(1)決定被成形樹脂層5之凸部51之高度及被成形樹脂層5之凹部(殘膜部)52之厚度，以被成形樹脂層5之凸部51作為硬化膜1殘存且被成形樹脂層5之凹部(殘膜部)52消失之方式形成被成形樹脂層5。藉此，可形成如圖2D所示之圖案狀之硬化膜1。

【0115】

以此方式形成之硬化膜1主要包含無機成分，更具體而言，主要包含 SiO_x (x 為1以上)。上述「主要包含」意指硬化膜1亦可包含有機成分，換言之，包含硬化膜1中之無機成分之含有率較硬化性樹脂2中之無機成分之含有率大之概念。

【0116】

硬化膜1之膜厚 T 較被成形樹脂層5之膜厚 T_0 薄。其原因在於：藉由用以形成硬化膜1之蝕刻處理，被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)中之有機成分被分解，並且亦產生無機成分之脫離。因此，圖2D所示之圖案狀之硬化膜1之尺寸(凸圖案之尺寸)較圖案狀之被成形樹脂層5(參照圖2C)之尺寸(凸圖案之尺寸)小。即，藉由使用具有凹凸構造41之模具4形成硬化膜1，可形成包含尺寸較模具4之凹凸構造41之凹部42之最小尺寸小的凸圖案之硬化膜1。

【0117】

再者，於本實施方式之硬化膜形成方法中，亦可於形成硬化膜1之基板3之第1面3A設置由與構成基板3之材料不同之材料構成之至少1個材料層，並於該材料層上形成硬化膜1。該材料層並無特別限制，例如可例舉由金屬鉻等構成之硬遮罩層、由摻硼矽等P型半導體或摻砷矽等P型半導

體構成之半導體層、由ITO等構成之導電膜層等。

【0118】

[壓印模具用基板之製造方法]

對本實施方式之壓印模具用基板之製造方法進行說明。再者，雖然於本實施方式中，所例舉之方法製造之壓印模具用基板10具備：基部11，其具有第1面11A及位於該第1面11A之相反側之第2面11B；第1階差構造12，其自基部11之第1面11A突出；第2階差構造13，其自第1階差構造12之上表面部12A突出；遮光膜14，其位於第1階差構造12之上表面部12A；及作為保護膜15之硬化膜1，其位於遮光膜14上；但並不限定於製造該態樣之壓印模具用基板10之方法。

【0119】

於本實施方式中，首先，準備多段模具基板10'(參照圖3A)。多段模具基板10'具備：基部11，其具有第1面11A及位於該第1面11A之相反側之第2面11B；第1階差構造12，其自基部11之第1面11A突出；第2階差構造13，其自第1階差構造12之上表面部12A突出；及遮光膜14，其位於基部11之第1面11A、第1階差構造12之上表面部12A及第2階差構造13之上表面部13A。於基部11之第2面11B，形成有具有可物理上包圍第1階差構造12於俯視時之外緣之大小的凹陷部16。

【0120】

基部11可為常用作壓印模具用基板者，例如石英玻璃基板、鈉玻璃基板、螢石基板、氟化鈣基板、氟化鎂基板、鋇硼矽酸玻璃、鋁硼矽酸玻璃、鋁矽酸玻璃等無鹼玻璃基板等玻璃基板、聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚甲基丙烯酸甲酯基板、聚對苯二甲酸乙二酯基板等樹

脂基板、將自其等之中任意選擇之2塊以上之基板積層而成之積層基板等透明基板等。

【0121】

基部11之俯視形狀並無特別限定，例如可例舉大致矩形狀等。於基部11包含一般用於光壓印用之石英玻璃基板之情形時，通常，基部11之俯視形狀為大致矩形狀。

【0122】

基部11之大小(俯視時之大小)亦無特別限定，於基部11包含上述石英玻璃基板之情形時，例如，基部11之大小為152 mm×152 mm左右。又，考慮到強度、操作適應性等，基部11之厚度例如可於300 μm～10 mm左右之範圍內適當設定。

【0123】

自基部11之第1面11A突出之第1階差構造12於俯視下設置於基部11之大致中央。第1階差構造12具有上表面部12A，遮光膜14位於上表面部12A。於本實施方式中，藉由遮光膜14位於第1階差構造12之上表面部12A，於使用由壓印模具用基板10製造之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理中，可僅使轉印有壓印模具20之凹凸圖案21之樹脂(第2階差構造13正下方之樹脂)硬化。

【0124】

自第1階差構造12之上表面部12A突出之第2階差構造13於俯視下設置於基部11(第1階差構造12)之大致中央。第2階差構造13具有上表面部13A，遮光膜14位於上表面部13A。該遮光膜14於後續步驟中被清除。第2階差構造13之上表面部13A構成壓印模具20(參照圖4F)中形成有凹凸圖

案21之圖案區域。

【0125】

於俯視下，第1階差構造12之上表面部12A之外輪廓形狀及第2階差構造13之上表面部13A之外輪廓形狀為大致矩形狀。第2階差構造13之上表面部13A之大小(尺寸)係根據經由使用由壓印模具用基板10製作之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理而製造之製品等適當設定，例如設定為30 mm×25 mm左右。第1階差構造12之上表面部12A之外輪廓之大小(尺寸)可較第2階差構造13之上表面部13A之大小(尺寸)大10 μm ～4000 μm 左右。即，第1階差構造12之上表面部12A之寬度 W_{12A} 可設定為5 μm ～2000 μm 左右。

【0126】

第1階差構造12之突出高度 T_{12} (基部11之第1面11A與第1階差構造12之上表面部12A之間之基部11之與厚度方向平行之長度)只要可實現本實施方式中所製造之壓印模具用基板10具備第1階差構造12之目的，則無特別限制，例如可設定為10 μm ～30 μm 左右。

【0127】

第1階差構造12之上表面部12A與第2階差構造13之上表面部13A之間之基部11之與厚度方向平行之長度 T_{13} (第2階差構造13之突出高度 T_{13})並無特別限定，例如可設定為1 μm ～5 μm 左右。

【0128】

於基部11之第2面11B形成有規定大小之凹陷部16。藉由形成凹陷部16，於使用由藉由本實施方式製造之壓印模具用基板10所製作之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理時，特別是與壓印樹脂接觸時或將壓印模具20

剝離時，可使基部11、特別是第2階差構造13之上表面部13A彎曲。其結果為，於使第2階差構造13之上表面部13A(形成於上表面部13A之凹凸圖案21)與壓印樹脂接觸時，可抑制氣體滯留於形成於凸構造部3之第1上表面部311之凹凸圖案21與壓印樹脂之間，又，可自凹凸圖案21轉印至壓印樹脂而成之轉印圖案容易地將壓印模具20剝離。

【0129】

凹陷部16之俯視形狀較佳為大致圓形。藉由為大致圓形，於壓印處理時，特別是使第2階差構造13之上表面部13A與壓印樹脂接觸時或自壓印樹脂將壓印模具20剝離時，可使壓印模具20之第2階差構造13之上表面部13A於其面內實質上均勻地彎曲。

【0130】

凹陷部16於俯視時之大小並無特別限制，只要為於將凹陷部16投影至基部11之第1面11A側而成之投影區域內包圍第1階差構造12之程度之大小即可。若該投影區域為無法包圍第1階差構造12之大小，則有無法使壓印模具20之第2階差構造13之上表面部13A之整面有效地彎曲之虞。

【0131】

遮光膜14可包含可遮擋於使用由壓印模具用基板10製作之壓印模具20(參照圖4F)之壓印處理中照射至該壓印模具20之光(例如UV光等)的材料，例如：鉻、鈦、鋇、矽、鋁等金屬；氮化鉻、氧化鉻、氮氧化鉻等鉻系化合物、氧化鋇、氮氧化鋇、氧化硼化鋇、氮氧化硼化鋇等鋇化合物、氮化鈦、氮化矽、氮氧化矽等。又，遮光膜14之膜厚只要為可遮擋該光之厚度即可，並無特別限制。再者，遮光膜14可藉由先前公知之方法、例如濺鍍法等而形成。

【0132】

其次，向多段模具基板10'之位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上及位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14上供給硬化性樹脂2(參照圖3B)，使規定之模板17與硬化性樹脂2接觸並使硬化性樹脂2硬化，藉此於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成第1硬化性樹脂層18，於位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14上形成第2硬化性樹脂層19(參照圖3C)。繼而，自硬化之第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19將模板17拉離(參照圖3D)。

【0133】

第1硬化性樹脂層18係用以藉由後續步驟形成作為保護膜15之硬化膜1。另一方面，第2硬化性樹脂層19會於後續之形成硬化膜1之步驟中被清除而不會殘存。藉由對包含硬化性樹脂2之層實施蝕刻處理，硬化性樹脂2所包含之無機成分彼此結合，同時出現無機成分之脫離。若包含硬化性樹脂2之層之膜厚相對較薄，則大部分無機成分脫離，難以形成硬化膜1，但藉由該膜厚相對較厚，相互結合之無機成分濃縮，可形成具有所需膜厚之硬化膜1。因此，第1硬化性樹脂層18係以可形成作為保護膜15之硬化膜1之膜厚所形成，另一方面，第2硬化性樹脂層19係以藉由後續步驟中之蝕刻處理而消失之程度之膜厚所形成。即，以第2硬化性樹脂層19之膜厚較第1硬化性樹脂層18之膜厚小之方式供給硬化性樹脂2，形成第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19。具體而言，可根據上述數式(1)，決定向第1階差構造12之上表面部12A供給硬化性樹脂2之量、及向第2階差構造13之上表面部12A供給硬化性樹脂2之量。

【0134】

使第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19硬化之方法可根據構成該第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19之硬化性樹脂2之硬化類型適當選擇。例如，若硬化性樹脂2為光硬化型，則可介隔模板17向第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19(硬化性樹脂2)照射光(例如紫外線、電子束等)。若硬化性樹脂2為熱硬化型，則可對第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19(硬化性樹脂2)施加熱。

【0135】

模板17具有俯視方形環狀之凸狀部171、及凸狀部171所包圍之凹狀部172。凸狀部171與多段模具基板10'之第1階差構造12之上表面部12A對應，凸狀部171所包圍之凹狀部172與多段模具基板10'之第2階差構造13之上表面部13A對應。凸狀部171之突出高度可適當設定以使第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19分別以規定之膜厚形成。

【0136】

繼而，對第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19(硬化性樹脂2)實施蝕刻處理，藉此清除第2硬化性樹脂層19，並且於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成作為保護膜15之硬化膜1(參照圖3E)。蝕刻處理可為於真空室內之放電電漿氛圍中使用氧氣、氮氣、氬氣、氯氣、或將其等之中之2種以上混合而成之氣體進行蝕刻之乾式蝕刻處理(電漿處理)，亦可為藉由使硫酸或過氧化氫溶液等蝕刻液與第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19接觸而進行蝕刻之濕式蝕刻處理(氧化處理)。

【0137】

如上所述，第1硬化性樹脂層18之膜厚係設定為如下程度，即，藉由上述蝕刻處理可分解有機成分，並且可使無機成分彼此結合、濃縮，結果

可形成主要包含無機成分之硬化膜1。另一方面，第2硬化性樹脂層19之膜厚係設定為可藉由上述蝕刻處理而消失之程度。因此，通過上述蝕刻處理，於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成硬化膜1。另一方面，自位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14上清除第2硬化性樹脂層19，露出該遮光膜14。

【0138】

最後，藉由例如使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之乾式蝕刻處理等，將位於基部11之第1面11A之遮光膜14及位於第2階差構造13之上表面部13A之遮光膜14去除(參照圖3F)。位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上，形成有主要包含 SiO_x (x 為1以上)之作為保護膜15之硬化膜1。該硬化膜1對可蝕刻遮光膜14之氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之反應性較低，因此可保護位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14。由此，根據本實施方式，可製造於第1階差構造12之上表面部12A依序積層有遮光膜14及保護膜15之壓印模具用基板10。

【0139】

再者，於上述實施方式中，例舉了使用遮光膜14位於第2階差構造13之上表面部13A之多段模具基板10'製造壓印模具用基板10之態樣，但並不限定於此態樣。例如，亦可使用第2階差構造13之上表面部13A上不存在遮光膜14之多段模具基板10'製造壓印模具用基板10。於此情形時，亦可不於第2階差構造13之上表面部13A形成第2硬化性樹脂層19。

【0140】

[壓印模具之製造方法]

對本實施方式中之壓印模具之製造方法進行說明。

首先，準備以如圖3A～圖3F所示之方式製造之壓印模具用基板10，於位於壓印模具用基板10之基部11之第1面11A、位於第1階差構造12之上表面部12A之保護膜15及第2階差構造13之上表面部13A上形成硬遮罩層22(圖4A)。硬遮罩層22包含形成於保護膜15上之第1硬遮罩層221、形成於第2階差構造13之上表面部13A上之第2硬遮罩層222、及形成於基部11之第1面11A上之第3硬遮罩層223。

【0141】

構成硬遮罩層22之材料例如可例舉：鉻、鈦、鉭、矽、鋁等金屬；氮化鉻、氧化鉻、氮氧化鉻等鉻系化合物、氧化鉭、氮氧化鉭、氧化硼化鉭、氮氧化硼化鉭等鉭化合物、氮化鈦、氮化矽、氮氧化矽等，其等可單獨使用，或者將任意選擇之2種以上組合而使用。

【0142】

第2硬遮罩層222係用以形成為了於第2階差構造13之上表面部13A形成凹凸圖案21而實施蝕刻處理時所使用之遮罩圖案。又，第3硬遮罩層223係用以形成為了於基部11之第1面11A形成對準標記23而實施蝕刻處理時所使用之遮罩圖案。因此，可根據基部11之構成材料，考慮蝕刻選擇比等而選擇硬遮罩層22之構成材料。例如，於基部11由石英玻璃構成之情形時，可較佳地選擇氧化鉻等作為構成硬遮罩層22之材料。

【0143】

硬遮罩層22之厚度係考慮與基部11之構成材料相應之蝕刻選擇比等而適當設定。例如，於基部11由石英玻璃構成、硬遮罩層22由氧化鉻構成之情形時，硬遮罩層22之厚度可於0.5 nm～200 nm左右之範圍內適當設定。

【0144】

形成硬遮罩層22(第1硬遮罩層221、第2硬遮罩層222及第3硬遮罩層223)之方法並無特別限定，例如可例舉濺鍍法、PVD(Physical Vapor Deposition，物理氣相沈積)法、CVD(Cheical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法等公知之成膜方法。

【0145】

其次，藉由噴墨法向第2硬遮罩層222上離散地供給壓印樹脂23之液滴(參照圖4B)。與此同時，向第3硬遮罩層223上滴加壓印樹脂23(參照圖4B)。壓印樹脂23之液滴係根據旨在於第2硬遮罩層222上形成樹脂圖案231而使用之主模具24之凹凸圖案之圖案密度等配置於第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)上。滴至第3硬遮罩層223上之壓印樹脂23係根據形成於基部11之第1面11A之對準標記23之位置及大小進行配置。

【0146】

使形成於主模具24之圖案面24A之凹凸圖案與供給至第2硬遮罩層222上之壓印樹脂23接觸，使壓印樹脂23於主模具24之圖案面24A與第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)之間展開。使主模具24之圖案面及第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)之間之壓印樹脂23、及基部11之第1面11A(第3硬遮罩層223)上之壓印樹脂23硬化。藉此，可將主模具24之凹凸圖案轉印至第2硬遮罩層222上之壓印樹脂23而形成樹脂圖案231，並且可於第3硬遮罩層223上形成抗蝕劑圖案232(參照圖4C)。

【0147】

壓印樹脂23(抗蝕劑材料)並無特別限定，可使用壓印處理一般所使用

之樹脂材料(例如，紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等)。壓印樹脂23亦可包含用以使主模具24容易拉離之離型劑、用以提高對壓印模具用基板10之第2階差構造13之上表面部13A(第2硬遮罩層222)之密接性的密接劑等。

【0148】

繼而，藉由將主模具24自硬化之壓印樹脂23拉離而形成樹脂圖案231，並視需要將該樹脂圖案231之殘膜部去除(參照圖4D)。以此方式，可於壓印模具用基板10之第2階差構造13(第2硬遮罩層222)上形成轉印有主模具24之凹凸圖案之樹脂圖案231。

【0149】

將上述樹脂圖案231用作遮罩，藉由例如使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)之蝕刻氣體之乾式蝕刻處理對形成於壓印模具用基板10之第2階差構造13之上表面部13A之第2硬遮罩層222進行蝕刻，從而形成硬遮罩圖案22P₁(參照圖4E)。與此同時，將抗蝕劑圖案232作為遮罩對第3硬遮罩層223進行蝕刻，從而形成硬遮罩圖案22P₂(參照圖4E)。再者，藉由蝕刻將位於第1階差構造12之上表面部12A之第1硬遮罩層221去除，露出保護膜15(參照圖4E)。

【0150】

將硬遮罩圖案22P₁、22P₂作為遮罩對壓印模具用基板10實施乾式蝕刻處理，於第2階差構造13之上表面部13A形成凹凸圖案21，並且於基部11之第1面11A形成對準標記23，藉此製造壓印模具20(參照圖4F)。此時，將 SiO_x (x 為1以上)作為主成分之保護膜15與壓印模具用基板10同時被蝕刻而去除。壓印模具用基板10之乾式蝕刻可根據該壓印模具用基板

10之構成材料之種類適當選擇蝕刻氣體而進行。蝕刻氣體例如可使用氟系氣體等。

【0151】

[凹凸構造體之製造方法]

對本實施方式中之凹凸構造體之製造方法進行說明。

本實施方式中之凹凸構造體之製造方法係製造由沿抗蝕劑圖案之側壁所形成之線與間隙狀之側壁圖案構成之凹凸構造體的方法，即藉由所謂之側壁法製造凹凸構造體之方法。一般於藉由側壁法製造凹凸構造體之情形時，於成為芯材之抗蝕劑圖案之側壁藉由ALD(Atomic Layer Deposition，原子層沈積)法等形成側壁材料膜，並藉由該側壁材料膜之蝕刻形成側壁圖案。於此情形時，沿芯材之側壁所形成之側壁圖案成為環狀(俯視環狀)，因此為了形成線與間隙狀之側壁圖案，需要稱為環狀切割之步驟。本實施方式中之凹凸構造體之製造方法之特徵在於無需該稱為環狀切割之步驟。

【0152】

首先，準備具有第1面31A及位於其相反側之第2面31B且於第1面31A上設置有抗蝕劑圖案之基板31。抗蝕劑圖案例如可藉由使用模具之壓印微影法、使用電子束繪圖裝置之電子束微影法、使用具有規定之開口部及遮光部之光罩之光微影法等形成。抗蝕劑圖案作為芯材圖案32用於形成下述側壁圖案36。

【0153】

於側壁圖案36作為用以蝕刻基板31之蝕刻遮罩發揮作用之情形時，側壁圖案36之高度(厚度)取決於構成側壁圖案36及基板31各者之材料之蝕

刻選擇比等，且要求該高度(厚度)達到側壁圖案36不會於基板31之蝕刻處理中消失之程度。

【0154】

另一方面，芯材圖案32係藉由使抗蝕劑圖案經蝕刻處理進行細化而形成，因此芯材圖案32之高度(厚度)變得較抗蝕劑圖案之高度(厚度)低(薄)。因此，考慮到下述形成芯材圖案之步驟中之細化量等，抗蝕劑圖案之高度(厚度)需要較側壁圖案36所要求之高度(厚度)高(厚)。

【0155】

其次，對形成於基板31之第1面31A上之抗蝕劑圖案實施細化處理，形成使該抗蝕劑圖案變細而成之芯材圖案32。抗蝕劑圖案之細化處理例如可藉由濕式蝕刻法、乾式蝕刻法、其等之組合等而實施。

【0156】

繼而，向芯材圖案32上滴加側壁材料33之液滴(參照圖5A、圖6A)。側壁材料33係使用本實施方式中之硬化性樹脂2。滴加側壁材料33之液滴之位置及數量、以及液滴之大小(一滴量)可設定為：於後續步驟中使模具34與側壁材料33接觸時，於模具34與芯材圖案32之間展開之側壁材料33不會完全地被覆芯材圖案32，且至少於俯視下不會到達芯材圖案32之長度方向兩端部。

【0157】

使具有凸圖案341之模具34與滴至芯材圖案32上之側壁材料33之液滴接觸，使側壁材料33於模具34與芯材圖案32之間展開，並於該狀態下使側壁材料33硬化，藉此形成側壁材料膜35(參照圖5B、圖6B)。其後，自硬化之側壁材料膜35將模具34拉離(參照圖5C、圖6C)。

【0158】

模具34之凸圖案341只要具有插入至鄰接之芯材圖案32之間且可於與芯材圖案32之側壁之間形成規定間隙之程度的尺寸(俯視下之短邊方向之長度)即可。可將具有此種尺寸之凸圖案341插入至鄰接之芯材圖案32之間而使模具34與側壁材料33接觸、硬化，藉此形成被覆芯材圖案32之側壁及頂部、以及自鄰接之芯材圖案32間露出之基板31之第1面31A的側壁材料膜35。

【0159】

繼而，對側壁材料膜35實施蝕刻處理(使用氧氣、氮氣、氫氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體之乾式蝕刻處理)，藉此於芯材圖案32之側壁形成側壁圖案36(參照圖5D、圖6D)。若對構成側壁材料膜35之硬化性樹脂2實施蝕刻處理，則由於位於芯材圖案32之頂部上之部分為相對薄之膜，故而側壁材料膜35消失。又，位於自鄰接之芯材圖案32間露出之基板31之第1面31A上的部分中，側壁材料膜35亦同樣地消失。另一方面，由於沿著芯材圖案32之側壁之部分為相對厚之膜，故而有機成分被分解，且無機成分結合、濃縮，形成作為側壁圖案36之硬化膜1。

【0160】

其後，藉由灰化(使用含氧氣體之電漿灰化等)將形成有側壁圖案36之芯材圖案32去除(參照圖5E、圖6E)。藉此，可僅去除芯材圖案32而使側壁圖案36殘存於基板31之第1面31A上。以此方式，可製造於基板31之第1面31A上形成有線與間隙狀之側壁圖案36之凹凸構造體30。再者，側壁圖案36亦可形成於基板31之第1面31A上所形成之包含Cr等之硬遮罩層(省略圖示)上。

【0161】**[圖案形成方法]**

對本實施方式中之圖案形成方法進行說明。再者，作為本實施方式中之圖案形成方法，例舉製造凸透鏡基板之方法(參照圖7A～圖7B)及製造菲涅耳透鏡基板之方法(參照圖8A～圖8C)進行說明，但並不限定於此態樣。

【0162】**[凸透鏡基板之製造方法]**

製造凸透鏡基板60之方法中，準備具有第1面61A及位於其相反側之第2面61B之基材61，向該基材61之第1面61A滴加硬化性樹脂2之液滴(參照圖7A)。所滴加之硬化性樹脂2之各液滴構成凸透鏡基板60中之凸透鏡62，因此硬化性樹脂2之液滴之滴加配置或大小(一滴量)可根據欲製造之凸透鏡基板60中所要求之凸透鏡62之配置或大小適當設定。

【0163】

其次，對硬化性樹脂2之液滴實施蝕刻處理(使用氧氣、氮氣、氬氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體作為蝕刻氣體之乾式蝕刻處理或者使用硫酸或過氧化氫溶液等蝕刻液之濕式蝕刻處理)。藉由該蝕刻處理，可分解硬化性樹脂2中之有機成分，且使無機成分結合、濃縮，可形成主要包含無機成分之凸透鏡62(參照圖7B)。以此方式，可製造具有作為硬化膜1之凸透鏡62之凸透鏡基板60。

【0164】**[菲涅耳透鏡基板之製造方法]**

製造菲涅耳透鏡基板之方法中，準備具有第1面71A及位於其相反側

之第2面71B之基材71，於該基材71之第1面71A形成包含硬化性樹脂2之硬化性樹脂層72。硬化性樹脂層72例如可藉由如下方式形成：向基材71之第1面71A滴加硬化性樹脂2之液滴，一面使具有平坦面之模具(省略圖示)與硬化性樹脂2之液滴接觸，一面使該硬化性樹脂2硬化。

【0165】

於硬化性樹脂層72上形成光阻層，並藉由例如利用規定之階段數對光阻層實施階段曝光而形成具有厚度分佈之樹脂層73(例如剖面鋸狀之樹脂層73)(參照圖8A)。

【0166】

其次，將樹脂層73作為遮罩對硬化性樹脂層72進行蝕刻，藉此將樹脂層73之形狀轉印至硬化性樹脂層72(參照圖8B)。於本實施方式中，形成剖面鋸狀之硬化性樹脂層72。該蝕刻例如可為使用氟系氣體等之乾式蝕刻等。

【0167】

最後，對剖面鋸狀之硬化性樹脂層72實施使用氧氣、氮氣、氫氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體作為蝕刻氣體之乾式蝕刻或者使用硫酸或過氧化氫溶液等作為蝕刻液之濕式蝕刻。藉由該蝕刻處理，可分解硬化性樹脂2中之有機成分，且使無機成分結合、濃縮，可形成主要包含無機成分之菲涅耳透鏡74(參照圖8C)。以此方式，可製造具有作為硬化膜1之菲涅耳透鏡74之菲涅耳透鏡基板70。

【0168】

[半導體裝置之製造方法]

對本實施方式中之半導體裝置之製造方法進行說明。

本實施方式中所製造之半導體裝置具有如下構造，即，於具有第1面及位於其相反側之第2面之基板之該第1面側，自第1面側起依序積層有半導體層、絕緣膜及配線。該半導體裝置之製造方法包含以下步驟：於基板81之第1面81A側形成半導體層82，該半導體層82具有通道區域821、及包含與配線接觸之接觸部之源極-汲極區域822(參照圖9A)；於包含通道區域821、及除接觸部以外之區域之絕緣膜形成區域上形成絕緣膜83(參照圖9B)。

【0169】

形成絕緣膜83之步驟包含向絕緣膜形成區域供給硬化性樹脂2之步驟、使硬化性樹脂2硬化之步驟、及藉由分解硬化之硬化性樹脂2中之有機成分並使無機成分剩餘而形成絕緣膜83之步驟。根據本實施方式，藉由使供給至絕緣膜形成區域之硬化性樹脂2硬化，並對該硬化性樹脂2實施規定之蝕刻處理(使用氧氣、氮氣、氬氣、氯氣、或將其等中之2種以上混合而成之氣體之乾式蝕刻處理或濕式蝕刻處理)，可藉由簡易之方法形成絕緣膜83。

【0170】

以上所說明之實施方式係為了使本發明容易理解而記載，並非用以限定本發明。因此，上述實施方式中所揭示之各要素亦旨在包含屬於本發明之技術範圍之所有設計變更或均等物。

【0171】

上述實施方式之硬化膜形成方法亦可用作硬遮罩形成方法，其於形成有Cr膜等金屬膜之石英玻璃基板等之該金屬膜上形成作為硬遮罩層之硬化膜1。此種硬遮罩形成方法例如可包含以下步驟：向金屬膜供給上述硬

化性樹脂2；藉由使平板模具(例如，圖1B所示之模具4)與硬化性樹脂2接觸使之硬化而形成被成形樹脂層5；對該被成形樹脂層5實施規定之蝕刻處理，藉此分解有機成分且使無機成分結合、濃縮而形成硬化膜1。

[實施例]

【0172】

以下，例舉實施例等對本發明進行更詳細之說明，但本發明並不限定於下述實施例等。

【0173】

[實施例1]

將硬化性樹脂2塗佈於石英玻璃基板上，於自上方按壓平板模具之狀態下使硬化性樹脂2硬化而形成膜厚150 nm之被成形樹脂層5。藉由對該被成形樹脂層5實施使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之乾式蝕刻處理(蝕刻時間：1555秒)而形成膜厚95 nm之硬化膜1。圖10表示蝕刻時間與被成形樹脂層5之膜厚(nm)之關係。於圖10所示之曲線圖中，黑圓點(●)為實施例1之結果，中空菱形(◇)為下述參考例1之結果，白圈(○)為下述參考例2之結果。如圖10所示，於蝕刻時間經過300秒左右之後，幾乎觀察不到依指數函數之膜厚變動。由該結果可確認，藉由使用硬化性樹脂2形成具有規定之初始膜厚之被成形樹脂層5，並對該被成形樹脂層5實施規定之蝕刻處理，可分解有機成分，且使無機成分結合、濃縮，形成主要含有無機成分之硬化膜1。被成形樹脂層5所包含之有機成分被上述乾式蝕刻處理所分解，與此相對，無機成分不會被上述乾式蝕刻處理分解。認為於乾式蝕刻處理初期(例如自乾式蝕刻處理開始300秒以內)，主要是有機成分被分解。認為此時雖然無機成分結合、濃縮，但一部分無機成分被物理蝕刻。

因此，乾式蝕刻處理初期時，被成形樹脂層5於每單位時間之膜厚減少量相對較大(參照圖10)。另一方面，認為於被成形樹脂層5所包含之大部分有機成分被分解之後(自乾式蝕刻處理開始300秒後)，無機成分逐漸結合、濃縮，並且一部分無機成分被物理蝕刻。因此，被成形樹脂層5於每單位時間之膜厚減少量相對較小(參照圖10)。

【0174】

被成形樹脂層5之初始膜厚 T_0 與硬化膜1之膜厚 T 之關係式中，將與有機成分之分解處理時間 t 相應地變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間的減少量設為 Ab^{ct} ，將實質上未與分解處理時間 t 相應地變化之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量設為 αt 時，有機成分之分解處理初期時被成形樹脂層於每單位時間之膜厚減少量 A 例如可根據於30秒以內之短時間對被成形樹脂層5實施蝕刻處理時該被成形樹脂層5之膜厚之變化量，以每單位時間之變化量之形式算出。又，關於 α ，可於繼續進行被成形樹脂層5之蝕刻處理且與分解處理時間 t 相應之被成形樹脂層5之膜厚於每單位時間之減少量未實質上發生變化後，對此後之被成形樹脂層5之膜厚之變化量進行計測，以每單位時間之變化量之形式算出。表示被成形樹脂層5之膜厚之依指數函數現象之係數 b 及 c 可藉由適當調整數值以符合被成形樹脂層5之膜厚變化而導出，但由於數值隨分解處理之條件而變化，因此可適當根據被成形樹脂層5(硬化性樹脂2)之材料或蝕刻處理條件等，導出上述數式(1)。

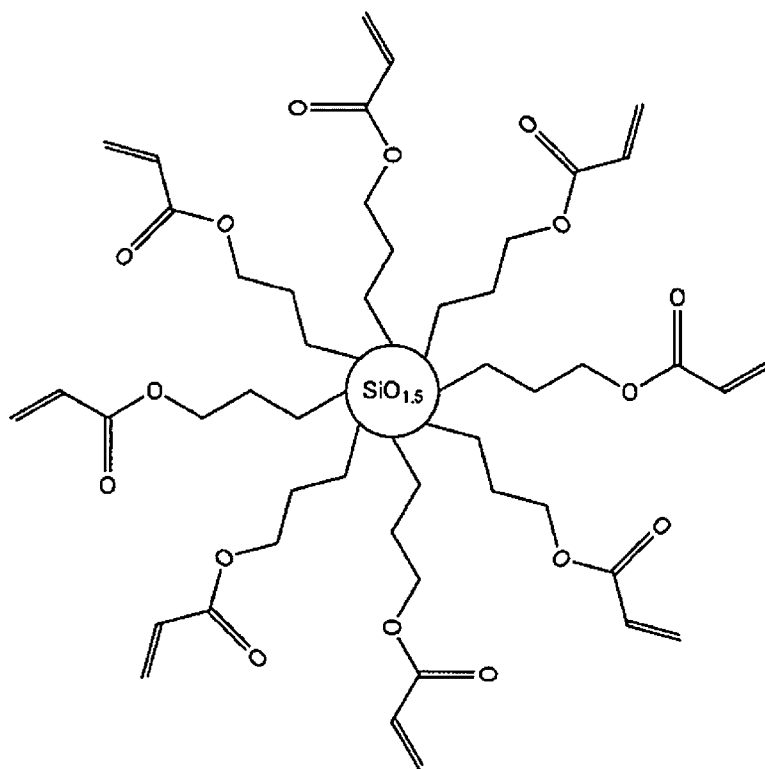
【0175】

於上述實施例1中，使用包含具有下文所示之球狀結構之聚合性化合物20質量%、反應性交聯劑(含二甲基矽氧烷之二官能丙烯酸酯，79質量%)

及光聚合起始劑(Omnirad907，1質量%)之組合物作為硬化性樹脂2。再者，於25℃、40%RH之測定環境下，使用TA Instruments公司製造之ARG2向圓板上滴加硬化性樹脂，並使直徑40 mm之標準鋼錐之剪切速度自10(1/s)向1000(1/s)變化時，作為25℃、1000(1/s)時之值的硬化性樹脂之黏度為6.4 cPs，可藉由噴墨進行塗佈。

【0176】

[化4]



式中， $\text{SiO}_{1.5}$ 表示包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 單元之矽氧烷聚合部。

【0177】

上述聚合性化合物係以如下方式合成。

將3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷11.7 g溶解於93.9 g之丙酮並加溫至50℃。向其中滴加離子交換水13.5 g及碳酸鉀(K_2CO_3)0.07 g之混合溶液，於50℃攪拌5小時。利用飽和食鹽水及氯仿將所獲得之反應液洗淨並

進行萃取。將揮發成分去除，獲得具有球狀結構之上述聚合性化合物。

【0178】

[參考例1]

除將被成形樹脂層5之膜厚變更為40.5 nm以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果於乾式蝕刻處理之蝕刻時間330秒內確認被成形樹脂層5消失(參照圖10)。

【0179】

[參考例2]

除將被成形樹脂層5之膜厚變更為27.3 nm以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果於乾式蝕刻處理之蝕刻時間120秒內確認被成形樹脂層5消失(參照圖10)。

【0180】

[參考例3]

除使用包含具有球狀結構之上述聚合性化合物35質量%、反應性交聯劑(含二甲基矽氧烷之二官能丙烯酸酯，64質量%)及光聚合起始劑(Omnirad907，1質量%)之組合物作為硬化性樹脂以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果與實施例1相比，膜厚之變動更早變小，隨著時間經過，未觀察到膜厚之變動(未圖示)。再者，以與實施例1相同之方式所測得之硬化性樹脂之黏度為20 cPs，可藉由噴墨進行塗佈。

【0181】

[參考例4]

除使用包含具有球狀結構之上述聚合性化合物50質量%、反應性交聯劑(含二甲基矽氧烷之二官能丙烯酸酯，49質量%)及光聚合起始劑

(Omnirad907，1質量%)之組合物作為硬化性樹脂以外，欲以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，結果與參考例3相比，膜厚之變動更加早地變，隨著時間經過，未觀察到膜厚之變動(未圖示)。再者，以與實施例1相同之方式所測得之硬化性樹脂之黏度為54 cPs，無法藉由噴墨進行塗佈，因此藉由旋轉塗佈進行塗佈。

【0182】

[實施例2]壓印模具之製造例

準備圖3A所示之由石英玻璃基板構成之多段模具基板10'，於第1階差構造12之上表面部12A及第2階差構造13之上表面部13A塗佈實施例1中所使用之硬化性樹脂2，將圖3C所示之模板17壓抵於硬化性樹脂2並向該硬化性樹脂2照射紫外線而使其硬化，藉此形成第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19。再者，基於上述數式(1)調整硬化性樹脂2之供給量，以使第1硬化性樹脂層18之膜厚成為80 nm，第2硬化性樹脂層19之膜厚成為30 nm。

【0183】

繼而，對第1硬化性樹脂層18及第2硬化性樹脂層19實施使用氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)氣體之乾式蝕刻處理(蝕刻時間300秒)，藉此將第2硬化性樹脂層19清除，並且於位於第1階差構造12之上表面部12A之遮光膜14上形成作為保護膜15之硬化膜1(膜厚40 nm)，製作壓印模具用基板10。

【0184】

其次，於壓印模具用基板10之基部11之第1面11A、位於第1階差構造12之上表面部12A之保護膜15及第2階差構造13之上表面部13A上，形成包含金屬Cr之硬遮罩層22(參照圖4A)，並藉由噴墨法向第2硬遮罩層

222上離散地供給壓印樹脂23之液滴(參照圖4B)。繼而，將主模具24之凹凸圖案轉印至供給至第2硬遮罩層222上之壓印樹脂23而形成樹脂圖案231，將該樹脂圖案231作為遮罩對第2硬遮罩層222進行蝕刻而形成硬遮罩圖案22P₁。繼而，將該硬遮罩圖案22P₁作為遮罩對壓印模具用基板10實施乾式蝕刻處理，於第2階差構造13之上表面部13A形成凹凸圖案21，藉此製造壓印模具20。

【0185】

[實施例3]利用側壁法之凹凸構造體之製造例

準備外形6英吋見方、厚度0.25英吋之合成石英玻璃基板作為具有第1面31A及位於其相反側之第2面31B之基板。利用旋轉塗佈法於該石英玻璃基板之第1面31A塗佈電子束感應型抗蝕劑，對該抗蝕層進行電子束繪圖並顯影，藉此形成圖案寬度48 nm、高度59 nm、半間距52 nm、線長10 μm之線與間隙形狀之抗蝕劑圖案。

【0186】

其次，利用氧電漿對抗蝕劑圖案進行乾式蝕刻而使其細化，形成圖案寬度26 nm、高度48 nm之芯材圖案32，向芯材圖案32上滴加作為側壁材料33之硬化性樹脂2之液滴。硬化性樹脂2係使用實施例1中所使用者。

【0187】

使具有圖案寬度26 nm、高度55 nm之凸圖案341之模具34與滴至芯材圖案32上之硬化性樹脂2之液滴接觸，使硬化性樹脂2於模具34與芯材圖案32之間展開，並照射紫外線而使硬化性樹脂2硬化，藉此形成側壁材料膜35(參照圖5B、圖6B)。其後，將模具34自硬化之側壁材料膜35拉離(參照圖5C、圖6C)。

【0188】

繼而，對側壁材料膜35實施使用蝕刻處理(氯系(Cl₂ + O₂)氣體之乾式蝕刻處理(蝕刻時間300秒))，藉此分解有機成分，且使無機成分結合、濃縮，從而於芯材圖案32之側壁形成圖案寬度26 nm、高度23 nm之側壁圖案36(參照圖5D、圖6D)。其後，藉由使用含氧氣體之電漿灰化，將形成有側壁圖案36之芯材圖案32去除(參照圖5E、圖6E)，製造具有線與間隙狀之側壁圖案36之凹凸構造體30。

【0189】

[實施例4]利用XPS進行之表面組成分析

將被成形樹脂層5之膜厚變更為39 nm，且進行乾式蝕刻處理直至膜厚達24 nm，除此以外，以與實施例1相同之方式形成硬化膜1，藉由X射線光電子光譜法(XPS)對該硬化膜1進行表面組成分析。又，對乾式蝕刻處理前之被成形樹脂層5，亦同樣地藉由X射線光電子光譜法(XPS)進行表面組成分析。其結果為，硬化膜1及被成形樹脂層5中之元素之組成比(%)如下述表1所示。

【0190】

[表1]

		組成比(%)			
		C	O	Si	其他
乾式蝕刻處理前	被成形樹脂層表面	63	18	18	1
乾式蝕刻處理後	硬化膜表面	36	38	23	3
	硬化膜內部(基板附近)	56	22	20	2

(其他：N等)

【0191】

由表1所示之結果可確認經由乾式蝕刻處理而形成之硬化膜具有如下濃度梯度：於硬化膜表面附近，矽(Si)原子濃度變高，沿硬化膜之厚度方

向朝向硬化膜內部，矽(Si)原子濃度變低。又，可確認經由乾式蝕刻處理而形成之硬化膜具有如下濃度梯度：於硬化膜之表面附近，碳(C)原子濃度變低，沿硬化膜之厚度方向朝向硬化膜內部，碳(C)原子濃度變高。

【符號說明】

【0192】

1:硬化膜

2:硬化性樹脂

3:基板

3A:第1面

3B:第2面

4:模具

4A:第1面

4B:第2面

5:被成形樹脂層

10:壓印模具用基板

10':多段模具基板

11:基部

11A:第1面

11B:第2面

12:第1階差構造

12A:上表面部

13:第2階差構造

13A:上表面部

- 14:遮光膜
- 15:保護膜
- 16:凹陷部
- 17:模板
- 18:第1硬化性樹脂層
- 19:第2硬化性樹脂層
- 20:壓印模具
- 21:凹凸圖案
- 22:硬遮罩層
- 22P₁:硬遮罩圖案
- 22P₂:硬遮罩圖案
- 23:對準標記
- 24:主模具
- 30:凹凸構造體
- 31:硬化膜形成區域(基板)
- 31A:第1面
- 31B:第2面
- 32:硬化膜非形成區域(芯材圖案)
- 33:側壁材料
- 34:模具
- 35:側壁材料膜
- 36:側壁圖案
- 41:凹凸構造

42:凹部
51:凸部
52:凹部(殘膜部)
60:凸透鏡基板
61:基材
61A:第1面
61B:第2面
62:凸透鏡
70:菲涅耳透鏡基板
71:基材
71A:第1面
71B:第2面
72:硬化性樹脂層
73:樹脂層
74:菲涅耳透鏡
81:基板
81A:第1面
82:半導體層
83:絕緣膜
171:凸狀部
172:凹狀部
221:第1硬遮罩層
222:第2硬遮罩層

223:第3硬遮罩層

231:樹脂圖案

232:抗蝕劑圖案

341:凸圖案

821:通道區域

822:源極-汲極區域

T_{12} :第1階差構造12之突出高度

T_{13} :長度(第2階差構造13之突出高度)

W_{12A} :寬度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硬化膜形成方法，其包含以下步驟：

向基板供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使上述硬化性樹脂硬化；及

對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜。

【請求項2】

如請求項1之硬化膜形成方法，其中

上述聚合性化合物具有上述聚合性官能基以上述矽氧烷聚合部為中心朝外延伸之球狀結構。

【請求項3】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

上述聚合性化合物所包含之與矽原子鍵結之氧原子中，與單個矽原子鍵結之氧原子之比率為10 mol%以下，

上述硬化性樹脂實質上不含溶劑，且具有20 cPs以下之黏度。

【請求項4】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

上述硬化性樹脂所包含之上述反應性交聯劑之含量為49質量%～79質量%。

【請求項5】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

使上述硬化性樹脂硬化之步驟包含：接觸步驟，其使模具接近上述基板，使上述硬化性樹脂於上述基板與上述模具之間展開而形成被成形樹脂層；硬化步驟，其使上述被成形樹脂層硬化；及離型步驟，其將上述模具自上述硬化之被成形樹脂層拉離。

【請求項6】

如請求項5之硬化膜形成方法，其中基於表示上述被成形樹脂層之厚度 T_0 、上述硬化膜之厚度 T 、與用以分解上述有機成分之分解處理時間 t 之關係的下述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量，

[數學式1]

$$T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \cdots(1)$$

於上述數式(1)中， $A b^{ct}$ 表示「上述有機成分之分解處理初期時隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， αt 表示「實質上未隨上述分解處理時間 t 變化之上述被成形樹脂層之膜厚於每單位時間之減少量」， A 表示「上述有機成分之分解處理初期時上述被成形樹脂層於每單位時間之膜厚減少量」， b 及 c 為「表示上述被成形樹脂層之膜厚之依指數函數減少之係數」， $b > 1$ 且 $c < 0$ 。

【請求項7】

如請求項6之硬化膜形成方法，其中

於上述基板上設定形成上述硬化膜之硬化膜形成區域、及不形成上述硬化膜之硬化膜非形成區域，且

向上述硬化膜形成區域供給基於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 超過0之量之上述硬化性樹脂，向上述硬化膜非形成區域供給基

於上述數式(1)所決定之使上述硬化膜之厚度 T 成為0以下之量之上述硬化性樹脂。

【請求項8】

如請求項6之硬化膜形成方法，其中

上述模具具有包含凹部之凹凸構造，

上述被成形樹脂層具有包含轉印上述凹凸構造之凹部而成之凸部之轉印構造及殘膜部，

基於上述凹凸構造之上述凹部之深度及上述殘膜部之厚度、以及上述數式(1)，決定向上述基板供給上述硬化性樹脂之量。

【請求項9】

如請求項5之硬化膜形成方法，其中

上述模具具有最小尺寸為100 nm以下之凹凸構造，

上述被成形樹脂層具有轉印上述凹凸構造而成之轉印構造，且

形成具有較上述凹凸構造之最小尺寸小之尺寸之圖案之上述硬化膜。

【請求項10】

如請求項1或2之硬化膜形成方法，其中

上述基板具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面，至少於上述第1面具有至少1個由與上述基板之材料不同之材料所構成之材料層，且

向上述材料層上供給上述硬化性樹脂。

【請求項11】

一種硬化膜，其係藉由如請求項1或2之硬化膜形成方法所形成者，

於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，具有上述硬化膜之表面附

近之矽(Si)原子濃度最高且上述基板附近之矽(Si)原子濃度最低之濃度梯度。

【請求項12】

如請求項11之硬化膜，其中

於上述硬化膜沿厚度方向之組成分佈中，具有上述硬化膜之表面附近之碳(C)原子濃度最低且上述基板附近之碳(C)原子濃度最高之濃度分佈。

【請求項13】

一種壓印模具用基板之製造方法，其包含以下步驟：準備多段模具基板，該多段模具基板具備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基部、自上述基部之上表面突出之第1階差構造、自上述第1階差構造之上表面突出之第2階差構造、及位於上述第1階差構造之上表面之遮光膜；

向上述遮光膜上及上述第2階差構造之上表面供給硬化性樹脂，於上述遮光膜上形成第1硬化性樹脂層，且於上述第2階差構造之上表面形成第2硬化性樹脂層，並使上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層硬化，上述硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；及

對硬化之上述第1硬化性樹脂層及上述第2硬化性樹脂層實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此於上述遮光膜上形成保護膜，並且將上述第2硬化性樹脂層去除；

上述第2硬化性樹脂層之厚度為較上述第1硬化性樹脂層之厚度小且

於形成上述保護膜期間被去除之程度之厚度。

【請求項14】

如請求項13之壓印模具用基板之製造方法，其包含如下步驟：

於上述多段模具基板之上述第2階差構造之上表面形成遮光材料層，
且

於將上述第2硬化性樹脂層去除後，藉由蝕刻將上述遮光材料層去除。

【請求項15】

一種壓印模具之製造方法，其包含以下步驟：

於藉由如請求項13或14之方法所製造之壓印模具用基板之上述保護膜上形成第1硬遮罩層，於上述第2階差構造之上表面形成第2硬遮罩層；

於上述第2硬遮罩層上形成遮罩圖案；

將上述遮罩圖案作為遮罩對上述第2硬遮罩層進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成硬遮罩圖案，並且將上述第1硬遮罩層去除；及

將上述硬遮罩圖案作為遮罩對上述第2階差構造之上表面進行蝕刻，藉此於上述第2階差構造之上表面形成凹凸圖案，並且將上述保護膜去除。

【請求項16】

一種凹凸構造體之製造方法，其具有以下步驟：

準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；

於上述第1面上形成具有凸圖案之芯材圖案；

向上述芯材圖案上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及

反應性交聯劑；

使模板與供給至上述芯材圖案上之上述硬化性樹脂接觸並使上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被覆上述芯材圖案之上述凸圖案之頂部及側壁部、以及自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面的硬化性樹脂層；

對上述硬化性樹脂層中被覆上述凸圖案之側壁部之部分實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，並且將被覆上述凸圖案之頂部之部分及被覆自鄰接之上述凸圖案間露出之上述第1面之部分去除，藉此形成側壁圖案；及

將上述芯材圖案去除。

【請求項17】

一種圖案形成方法，其具有以下步驟：

準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；

向上述基板之上述第1面離散地滴加硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使上述離散地滴加之上述硬化性樹脂硬化；及

對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【請求項18】

一種圖案形成方法，其具有以下步驟：

準備具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板；

向上述基板之上述第1面供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始

劑、及反應性交聯劑；

使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；

將上述模具自上述被成形樹脂層拉離；

於上述被成形樹脂層上形成具有厚度分佈之抗蝕層；

將上述抗蝕層作為遮罩對上述被成形樹脂層進行蝕刻，藉此形成樹脂圖案；及

對上述樹脂圖案實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬化膜圖案。

【請求項19】

一種硬遮罩形成方法，其係於形成有金屬膜之基板上之任意區域形成硬遮罩之方法，且具有以下步驟：

向上述金屬膜上供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使模具接近上述基板，使於上述基板與上述模具之間展開之上述硬化性樹脂硬化，藉此形成被成形樹脂層；及

對上述被成形樹脂層實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成硬遮罩。

【請求項20】

一種絕緣膜形成方法，其係於基板上之絕緣膜形成區域形成絕緣膜之方法，且包含以下步驟：

向上述絕緣膜形成區域供給硬化性樹脂，該硬化性樹脂包含分子中

具有矽氧烷鍵且具有至少一個聚合性官能基之聚合性化合物、聚合起始劑、及反應性交聯劑；

使上述硬化性樹脂硬化；及

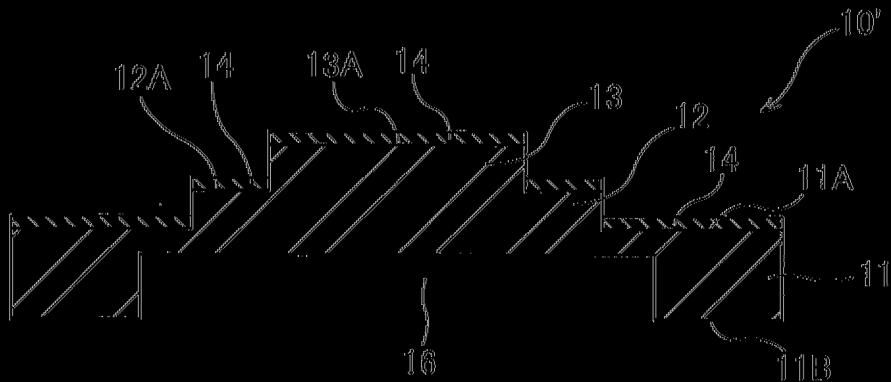
對上述硬化之硬化性樹脂實施電漿處理或氧化處理，分解上述硬化性樹脂所包含之有機成分，使矽氧烷聚合部殘留，藉此形成上述絕緣膜。

【請求項21】

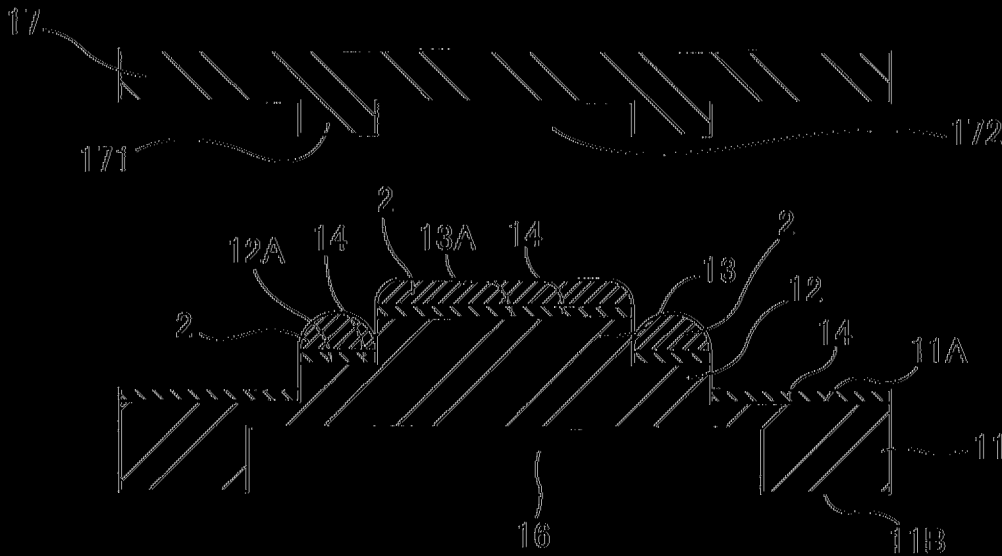
一種半導體裝置之製造方法，其製造具有如下構造之半導體裝置，即，於具有第1面及位於該第1面之相反側之第2面的基板之上述第1面側，自上述第1面側起依序積層有半導體層、絕緣膜及配線；上述半導體裝置之製造方法包含以下步驟：

於上述第1面形成具有通道區域、及包含與上述配線接觸之接觸部之源極-汲極區域的上述半導體層；及

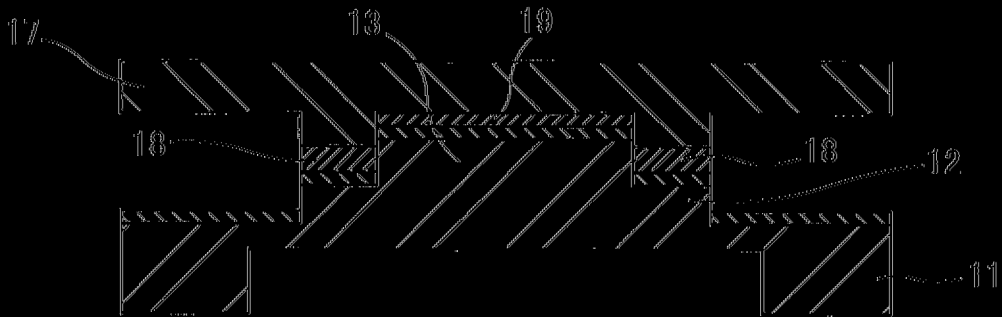
於上述通道區域、及除上述接觸部以外之區域上藉由如請求項20之方法形成上述絕緣膜。



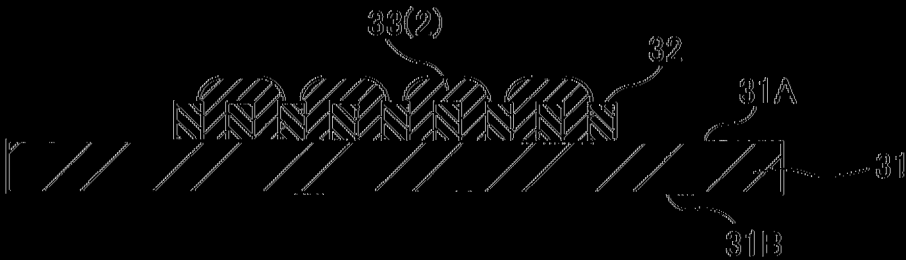
(圖3A)



(圖3B)



(圖3C)



(圖5A)



(圖5B)



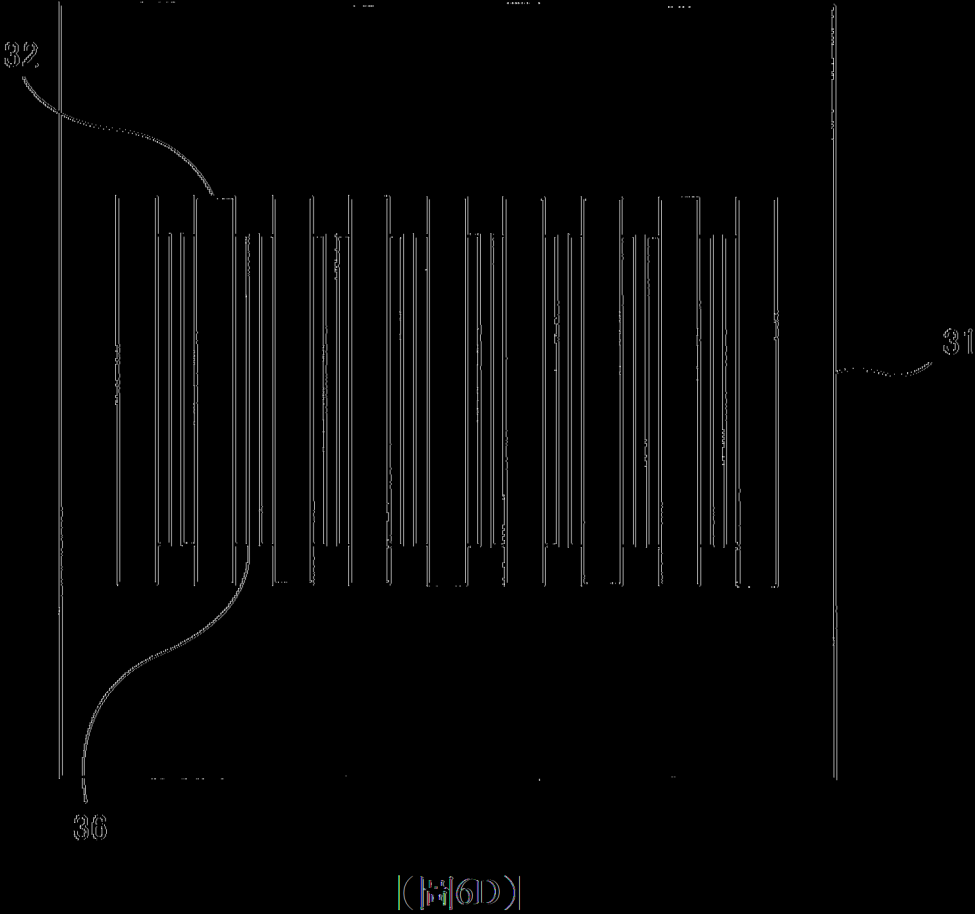
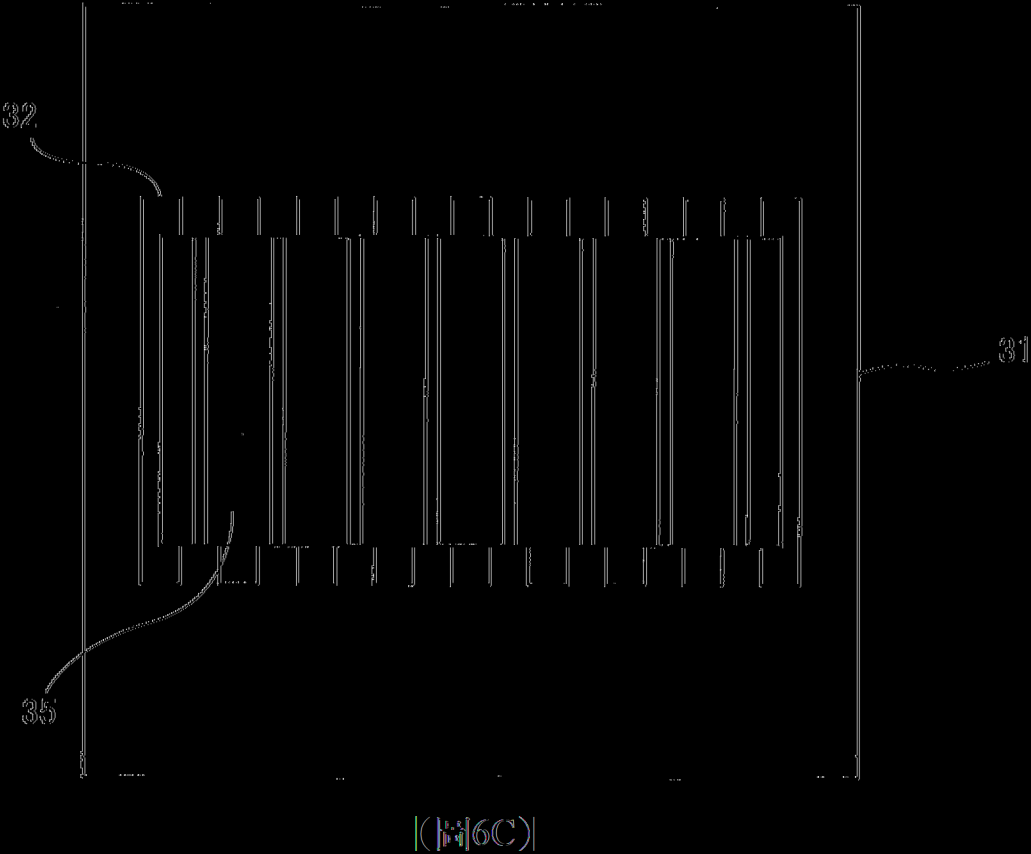
(圖5C)

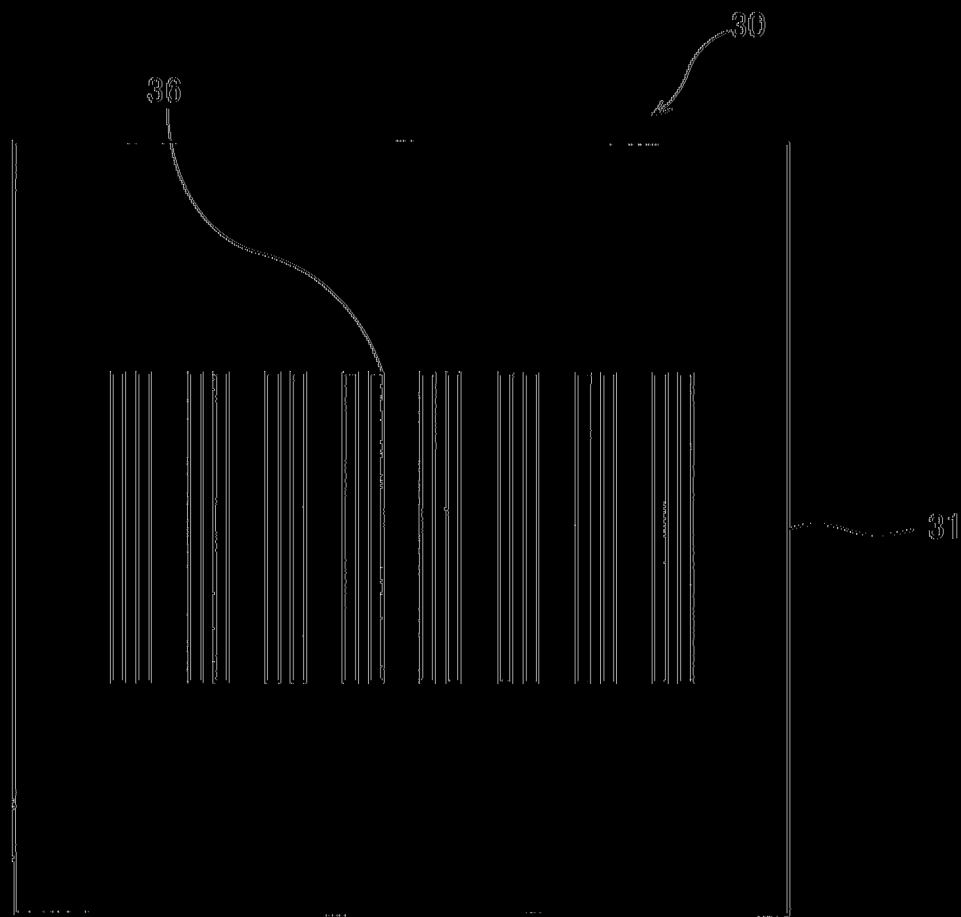


(圖5D)



(圖5E)





(圖6)

