



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118974885 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031542.2

(22) 申请日 2023.03.24

(30) 优先权数据

2022-058472 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011841 2023.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190168 JA 2023.10.05

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本

(72) 发明人 吉田幸司 小田博和 大川泰央

佐藤广章 长井隆治 铃木胜敏

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

H01L 21/027 (2006.01)

B29C 59/02 (2006.01)

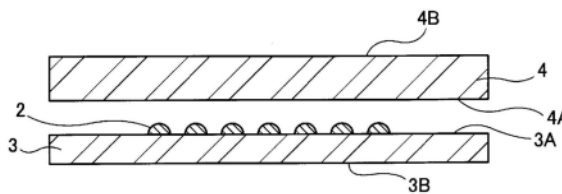
权利要求书4页 说明书30页 附图14页

(54) 发明名称

固化膜形成方法、压印模具用基板的制造方法、压印模具的制造方法、凹凸结构体的制造方法、图案形成方法、硬掩模形成方法、绝缘膜形成方法和半导体装置的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够以更简便的方法形成能够用作保护膜等的固化膜的固化膜形成方法。上述方法包括：向基板(3)供给固化性树脂(2)的工序(图1A)，所述固化性树脂(2)包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂；使上述固化性树脂固化的工序(图1B)；以及对上述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理，将上述固化性树脂中所含的有机成分分解，使硅氧烷聚合部残留，由此形成固化膜(1)的工序(图1D)。



1. 一种固化膜形成方法,其包括:

向基板供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;

使所述固化性树脂固化的工序;以及

对所述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理,将所述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成固化膜的工序。

2. 根据权利要求1所述的固化膜形成方法,其中,所述聚合性化合物具有以所述硅氧烷聚合部为中心,所述聚合性官能团向外方向延伸的球状结构。

3. 根据权利要求1或2所述的固化膜形成方法,其中,所述聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中,与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol%以下,

所述固化性树脂实质上不含溶剂,且具有20cPs以下的粘度。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的效果膜形成方法,其中,所述固化性树脂中所含的所述反应性交联剂的含量为49质量%~79质量%。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化膜形成方法,其中,使所述固化性树脂固化的工序包括:

使模具接近所述基板,使所述固化性树脂在所述基板与所述模具之间展开而形成被成形树脂层的接触工序;

使所述被成形树脂层固化的固化工序;以及

使所述模具从所述固化后的被成形树脂层脱离的脱模工序。

6. 根据权利要求5所述的固化膜形成方法,其中,基于表示所述被成形树脂层的厚度 T_0 、所述固化膜的厚度 T 、以及用于分解所述有机成分的分解处理时间 t 的关系的下述数学式(1),确定向所述基板供给所述固化性树脂的量,

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

在所述数学式(1)中, $A b^{ct}$ 表示“所述有机成分的分解处理的初期的随所述分解处理时间 t 相应地变化的所述被成形树脂层的膜厚的每单位时间的减少量”, αt 表示“实质上随所述分解处理时间 t 相应地变化的所述被成形树脂层的膜厚的每单位时间的减少量”, A 表示“所述有机成分的分解处理的初期的每单位时间的所述被成形树脂层的膜厚减少量”, b 和 c 是“表示所述被成形树脂层的膜厚的指数函数的减少的系数”, $b>1$ 且 $c<0$ 。

7. 根据权利要求6所述的固化膜形成方法,其中,在所述基板上设定形成所述固化膜的固化膜形成区域和不形成所述固化膜的固化膜非形成区域,

向所述固化膜形成区域供给基于所述数学式(1)以所述固化膜的厚度 T 超过0的方式确定的量的所述固化性树脂,向所述固化膜非形成区域供给基于所述数学式(1)以所述固化膜的厚度 T 成为0以下的方式确定的量的所述固化性树脂。

8. 根据权利要求6或7所述的固化膜形成方法,其中,所述模具具有包含凹部的凹凸结构,

所述被成形树脂层具有转印结构和残膜部,所述转印结构包含转印有所述凹凸结构的凹部的凸部,

基于所述凹凸结构的所述凹部的深度和所述残膜部的厚度、以及所述数学式(1),确定

向所述基板供给所述固化性树脂的量。

9. 根据权利要求5所述的固化膜形成方法, 其中, 所述模具具有最小尺寸为100nm以下的凹凸结构,

所述被成形树脂层具有转印有所述凹凸结构的转印结构,

所述固化膜形成方法形成具有尺寸小于所述凹凸结构的最小尺寸的图案的所述固化膜。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的固化膜形成方法, 其中, 所述基板具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面, 所述基板至少在所述第1面具有利用与所述基板材料不同的材料构成的至少1个材料层,

所述固化膜形成方法向所述材料层上供给所述固化性树脂。

11. 一种固化膜, 其是通过权利要求1~10中任一项所述的固化膜形成方法形成的固化膜,

在沿着所述固化膜的厚度方向的组成分布中, 具有所述固化膜的表面附近的硅(Si)原子的浓度最高、所述基板的附近的硅(Si)原子的浓度最低的浓度梯度。

12. 根据权利要求11所述的固化膜, 其中, 在沿着所述固化膜的厚度方向的组成分布中, 具有所述固化膜的表面附近的碳(C)原子的浓度最低、所述基板的附近的碳(C)原子的浓度最高的浓度分布。

13. 一种压印模具用基板的制造方法, 其包括:

准备多级模具基板的工序, 所述多级模具基板具备基部、第1高低差结构、第2高低差结构和遮光膜, 所述基部具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面, 所述第1高低差结构从所述基部的所述第1面突出, 所述第2高低差结构从所述第1高低差结构的上表面突出, 所述遮光膜位于所述第1高低差结构的上表面;

向所述遮光膜上和所述第2高低差结构的上表面供给固化性树脂, 在所述遮光膜上形成第1固化性树脂层, 并且在所述第2高低差结构的上表面形成第2固化性树脂层, 使所述第1固化性树脂层和所述第2固化性树脂层固化的工序, 所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂; 以及

对固化后的所述第1固化性树脂层和所述第2固化性树脂层实施等离子体处理或氧化处理, 将所述固化性树脂中所含的有机成分分解, 使硅氧烷聚合部残留, 由此在所述遮光膜上形成保护膜, 并且将所述第2固化性树脂层除去的工序,

所述第2固化性树脂层的厚度小于所述第1固化性树脂层的厚度, 并且是在形成所述保护膜的期间被除去的程度的厚度。

14. 根据权利要求13所述的压印模具用基板的制造方法, 其中, 在所述多级模具基板的所述第2高低差结构的上表面形成遮光材料层,

在除去所述第2固化性树脂层后, 包括通过蚀刻除去所述遮光材料层的工序。

15. 一种压印模具的制造方法, 其包括:

在通过权利要求13或14所述的方法制造的压印模具用基板的所述保护膜上形成第1硬掩模层, 在所述第2高低差结构的上表面形成第2硬掩模层的工序;

在所述第2硬掩模层上形成掩模图案的工序;

通过将所述掩模图案作为掩模对所述第2硬掩模层进行蚀刻, 从而在所述第2高低差结

构的上表面形成硬掩模图案,并且除去所述第1硬掩模层的工序;以及

通过将所述硬掩模图案作为掩模对所述第2高低差结构的上表面进行蚀刻,从而在所述第2高低差结构的上表面形成凹凸图案,并且除去所述保护膜的工序。

16. 一种凹凸结构体的制造方法,其具有:

准备具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的工序;

在所述第1面上形成具有凸图案的芯材图案的工序;

向所述芯材图案上供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;

通过使模板与供给至所述芯材图案上的所述固化性树脂接触并固化,从而形成固化性树脂层的工序,所述固化性树脂层被覆所述芯材图案的所述凸图案的顶部和侧壁部、以及从相邻的所述凸图案间露出的所述第1面;

对所述固化性树脂层中的被覆所述凸图案的侧壁部的部分实施等离子体处理或氧化处理,将所述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,并且将被覆所述凸图案的顶部的部分和被覆从相邻的所述凸图案间露出的所述第1面的部分除去,从而形成侧壁图案的工序;以及

除去所述芯材图案的工序。

17. 一种图案形成方法,其具有:

准备具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的工序;

向所述基板的所述第1面离散地滴下固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;

使所述离散地滴下的所述固化性树脂固化的工序;以及

对所述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理,将所述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成固化膜图案的工序。

18. 一种图案形成方法,其具有:

准备具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的工序;

向所述基板的所述第1面供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;

使模具接近所述基板,使在所述基板与所述模具之间展开的所述固化性树脂固化,由此形成被成形树脂层的工序;

将所述模具从所述被成形树脂层脱离的工序;

在所述被成形树脂层上形成具有厚度分布的抗蚀层的工序;

将所述抗蚀层作为掩模对所述被成形树脂层进行蚀刻,由此形成树脂图案的工序;以及

对所述树脂图案实施等离子体处理或氧化处理,将所述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成固化膜图案的工序。

19. 一种硬掩模形成方法,其是在形成有金属膜的基板上的任意区域形成硬掩模的方法,所述硬掩模形成方法具有:

向所述金属膜上供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且

具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂；

使模具接近所述基板，使在所述基板与所述模具之间展开的所述固化性树脂固化，由此形成被成形树脂层的工序；以及

对所述被成形树脂层实施等离子体处理或氧化处理，将所述固化性树脂中所含的有机成分分解，使硅氧烷聚合部残留，由此形成硬掩模的工序。

20. 一种绝缘膜形成方法，其是在基板上的绝缘膜形成区域形成绝缘膜的方法，所述绝缘膜形成方法包括：

向所述绝缘膜形成区域供给固化性树脂的工序，所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂；

使所述固化性树脂固化的工序；以及

对所述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理，将所述固化性树脂中所含的有机成分分解，使硅氧烷聚合部残留，由此形成所述绝缘膜的工序。

21. 一种半导体装置的制造方法，其中，所述半导体装置具有如下结构：在具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的所述第1面侧，从所述第1面侧起依次层叠有半导体层、绝缘膜和布线，所述制造方法包括：

在所述第1面形成所述半导体层的工序，所述半导体层具有沟道区域和源/漏区域，所述源/漏区域包含与所述布线接触的接触部；以及

通过权利要求20所述的方法在所述沟道区域和除了所述接触部以外的区域之上形成所述绝缘膜的工序。

固化膜形成方法、压印模具用基板的制造方法、压印模具的制造方法、凹凸结构体的制造方法、图案形成方法、硬掩模形成方法、绝缘膜形成方法和半导体装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固化膜形成方法、压印模具用基板的制造方法、压印模具的制造方法、凹凸结构体的制造方法、图案形成方法、硬掩模形成方法、绝缘膜形成方法和半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体用器件制造等中,作为转印形成精细的图案的技术,已知有纳米压印光刻。纳米压印光刻是如下技术:使在表面形成有微细的凹凸形状的转印图案的压印模具与供给到半导体晶片等被转印基板之上的树脂接触后,使该树脂固化,使压印模具的转印图案的凹凸形状转印至树脂的技术。作为纳米压印光刻的方法,有使用热能将转印图案的凹凸形状转印至树脂的热压印法、和通过曝光使树脂固化的光压印法。在要求高对位精度的用途中,主要使用不受由加热引起的膨胀、收缩的影响的光压印法。

[0003] 在纳米压印光刻所使用的压印模具中,以仅使形成有凹凸形状的转印图案的规定的区域(图案区域)与供给到被转印基板之上的树脂接触的方式,在基部的主面之上设置台面状的高低差结构,在台面状的高低差结构的上表面形成转印图案。需要说明的是,在这样的构成的压印模具中,台面状的高低差结构的上表面成为图案区域。台面状的高低差结构的高低差(从基部的主面到高低差结构的上表面的高度)由所使用的压印装置的机械精度等确定,但通常为30 μm 左右。

[0004] 另外,如果压印模具中的转印图案的图案密度增加,则压印模具与树脂的密合面积增加,因此在压印模具与树脂的脱模时,需要对抗两者间的摩擦力的力。特别是半导体用途的转印图案由于其尺寸(尺寸)小、图案密度高,所以脱模需要大的力。因此,已知如下方法:通过在压印模具的背面侧(与形成有转印图案的面相反的一侧)形成凹陷部,从而使形成有转印图案的规定的区域(包括图案区域的区域)的模板的厚度变薄而容易弯曲,在脱模时,使压印模具的图案区域朝向被转印基板侧呈凸状弯曲,从转印区域的外缘部依次局部地脱模。

[0005] 在光压印法中,为了抑制使位于作为转印转印图案的区域以外的区域的非转印区域的树脂意图外地固化,提出了在压印模具的第1高低差结构之上形成第2高低差结构,在第1高低差结构的上表面的、作为第2高低差结构的外侧的区域的非图案部(与转印图案区域不同的部位)设置遮光部(参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2018-56545号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2020/203472号小册子

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 具有第1高低差结构和第2高低差结构且在非图案部(与转印图案区域不同的部位)设置有遮光部的压印模具例如通过准备在第1高低差结构之上设置有第2高低差结构的压印模具用基板,在转印图案区域形成转印图案后,在非图案部形成遮光部来制造(参照专利文献1)。如果在具有第1高低差结构和第2高低差结构的压印模具用基板的非图案部设置遮光部后,在该压印模具用基板的转印图案区域形成转印图案,则在制造上述压印模具等的过程中的蚀刻工序、清洗工序等中,有时会对遮光部造成损伤,因此在所制造的压印模具中遮光部有可能无法发挥所期望的功能。为了解决这样的课题,考虑在遮光部上形成保护膜,抑制对遮光部的损伤,但为了在仅设置于压印模具用基板等非图案部的遮光部上形成保护膜,例如需要经过溅射、图案化等工序,形成遮光部的工序是繁琐的。

[0012] 鉴于上述课题,本发明的目的在于提供:能够以更简便的方法形成能够用作上述那样的保护膜等的固化膜的固化膜形成方法、以及利用了该固化膜形成方法的压印模具用基板的制造方法、压印模具的制造方法、凹凸结构体的制造方法、图案形成方法、硬掩模形成方法、绝缘膜形成方法和半导体装置的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了实现这样的目的,作为本发明的一个实施方式,提供一种固化膜形成方法,其包括:向基板供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;使上述固化性树脂固化的工序;以及对上述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成固化膜的工序。

[0015] 上述聚合性化合物可以具有以上述硅氧烷聚合部为中心,上述聚合性官能团向外方向延伸的球状结构。

[0016] 可以是上述聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中,与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol %以下,上述固化性树脂实质上不含有溶剂,且具有20cPs以下的粘度。

[0017] 上述固化性树脂中所含的上述反应性交联剂的含量可以为49质量%~79质量%。

[0018] 使上述固化性树脂固化的工序可以包括:使模具接近上述基板,使上述固化性树脂在上述基板与上述模具之间展开而形成被成形树脂层的接触工序;使上述被成形树脂层固化的固化工序;以及使上述模具从上述固化后的被成形树脂层脱离的脱模工序。

[0019] 可以基于表示上述被成形树脂层的厚度 T_0 、上述固化膜的厚度 T 、以及用于分解上述有机成分的分解处理时间 t 的关系的下述数学式(1),确定向上述基板供给上述固化性树脂的量。

[0020] [数1]

$$[0021] \quad T = T_0 - \int_0^t Ab^{ct} dt - \alpha t \quad \cdots(1)$$

[0022] 在上述数学式(1)中, Ab^{ct} 表示“上述有机成分的分解处理的初期的随上述分解处理时间 t 相应地变化的上述被成形树脂层的膜厚的每单位时间的减少量”, αt 表示“实质上随上述分解处理时间 t 相应地变化的上述被成形树脂层的膜厚的每单位时间的减少量”,

A表示“上述有机成分的分解处理的初期的每单位时间的上述被成形树脂层的膜厚减少量”, b 和 c 是“表示上述被成形树脂层的膜厚的指数函数的减少的系数”, $b>1$ 且 $c<0$ 。

[0023] 可以是,在上述基板上设定形成上述固化膜的固化膜形成区域和不形成上述固化膜的固化膜非形成区域,向上述固化膜形成区域供给基于上述数学式(1)以上述固化膜的厚度 T 超过0的方式确定的量的上述固化性树脂,向上述固化膜非形成区域供给基于上述数学式(1)以上述固化膜的厚度 T 成为0以下的方式确定的量的上述固化性树脂。

[0024] 可以是,上述模具具有包含凹部的凹凸结构,上述被成形树脂层具有转印结构和残膜部,所述转印结构包含转印有上述凹凸结构的凹部的凸部,基于上述凹凸结构的上述凹部的深度和上述残膜部的厚度、以及上述数学式(1),确定向上述基板供给上述固化性树脂的量。

[0025] 可以是,上述模具具有最小尺寸为100nm以下的凹凸结构,上述被成形树脂层具有转印有上述凹凸结构的转印结构,形成具有尺寸小于上述凹凸结构的最小尺寸的图案的上述固化膜;也可以是,上述基板具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面,上述基板至少在上述第1面具有利用与上述基板材料不同的材料构成的至少1个材料层,向上述材料层上供给上述固化性树脂。

[0026] 作为本发明的一个实施方式,提供一种固化膜,其是通过上述固化膜形成方法形成的固化膜,在沿着上述固化膜的厚度方向的组成分布中,具有上述固化膜的表面附近的硅(Si)原子的浓度最高、上述基板的附近的硅(Si)原子的浓度最低的浓度梯度。

[0027] 可以是,在沿着上述固化膜的厚度方向的组成分布中,具有上述固化膜的表面附近的碳(C)原子的浓度最低、上述基板的附近的碳(C)原子的浓度最高的浓度分布。

[0028] 作为本发明的一个实施方式,提供一种压印模具用基板的制造方法,其包括:准备多级模具基板的工序,所述多级模具基板具备基部、第1高低差结构、第2高低差结构和遮光膜,所述基部具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面,所述第1高低差结构从上述基部的上述第1面突出,所述第2高低差结构从上述第1高低差结构的上表面突出,所述遮光膜位于上述第1高低差结构的上表面;向上述遮光膜上和上述第2高低差结构的上表面供给固化性树脂,在上述遮光膜上形成第1固化性树脂层,并且在上述第2高低差结构的上表面形成第2固化性树脂层,使上述第1固化性树脂层和上述第2固化性树脂层固化的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;以及对固化后的上述第1固化性树脂层和上述第2固化性树脂层实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此在上述遮光膜上形成保护膜,并且将上述第2固化性树脂层除去的工序,上述第2固化性树脂层的厚度小于上述第1固化性树脂层的厚度,并且是在形成上述保护膜的期间被除去的程度的厚度。

[0029] 可以是,在上述多级模具基板的上述第2高低差结构的上表面形成遮光材料层,在除去上述第2固化性树脂层后,包括通过蚀刻除去上述遮光材料层的工序。

[0030] 作为本发明的一个实施方式,提供一种压印模具的制造方法,其包括:在通过上述方法制造的压印模具用基板的上述保护膜上形成第1硬掩模层,在上述第2高低差结构的上表面形成第2硬掩模层的工序;在上述第2硬掩模层上形成掩模图案的工序;通过将上述掩模图案作为掩模对上述第2硬掩模层进行蚀刻,从而在上述第2高低差结构的上表面形成硬

掩模图案,并且除去上述第1硬掩模层的工序;以及通过将上述硬掩模图案作为掩模对上述第2高低差结构的上表面进行蚀刻,从而在上述第2高低差结构的上表面形成凹凸图案,并且除去上述保护膜的工序。

[0031] 作为本发明的一个实施方式,提供一种凹凸结构体的制造方法,其特征在于,其具有:准备具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的工序;在上述第1面上形成具有凸图案的芯材图案的工序;向上述芯材图案上供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;通过使模板与供给至上述芯材图案上的上述固化性树脂接触并固化,从而形成固化性树脂层的工序,所述固化性树脂层被覆上述芯材图案的上述凸图案的顶部和侧壁部、以及从相邻的上述凸图案间露出的上述第1面;对上述固化性树脂层中的被覆上述凸图案的侧壁部的部分实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,并且将被覆上述凸图案的顶部的部分和被覆从相邻的上述凸图案间露出的上述第1面的部分除去,从而形成侧壁图案的工序;以及除去上述芯材图案的工序。

[0032] 作为本发明的一个实施方式,提供一种图案形成方法,其具有:准备具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的工序;向上述基板的上述第1面离散地滴下固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;使上述离散地滴下的上述固化性树脂固化的工序;以及对上述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成固化膜图案的工序。

[0033] 作为本发明的一个实施方式,提供一种图案形成方法,其具有:准备具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的工序;向上述基板的上述第1面供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;使模具接近上述基板,使在上述基板与上述模具之间展开的上述固化性树脂固化,由此形成被成形树脂层的工序;将上述模具从上述被成形树脂层脱离的工序;在上述被成形树脂层上形成具有厚度分布的抗蚀层的工序;将上述抗蚀层作为掩模对上述被成形树脂层进行蚀刻,由此形成树脂图案的工序;以及对上述树脂图案实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成固化膜图案的工序。

[0034] 作为本发明的一个实施方式,提供一种硬掩模形成方法,其是在形成有金属膜的基板上的任意区域形成硬掩模的方法,所述硬掩模形成方法具有:向上述金属膜上供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;使模具接近上述基板,使在上述基板与上述模具之间展开的上述固化性树脂固化,由此形成被成形树脂层的工序;以及对上述被成形树脂层实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成硬掩模的工序。

[0035] 作为本发明的一个实施方式,提供一种绝缘膜形成方法,其是在基板上的绝缘膜形成区域形成绝缘膜的方法,所述绝缘膜形成方法包括:向上述绝缘膜形成区域供给固化性树脂的工序,所述固化性树脂包含分子中具有硅氧烷键且具有至少一个聚合性官能团的

聚合性化合物、聚合引发剂和反应性交联剂;使上述固化性树脂固化的工序;以及对上述固化后的固化性树脂实施等离子体处理或氧化处理,将上述固化性树脂中所含的有机成分分解,使硅氧烷聚合部残留,由此形成上述绝缘膜的工序。

[0036] 作为本发明的一个实施方式,提供一种半导体装置的制造方法,其中,所述半导体装置具有如下结构:在具有第1面和位于该第1面的相反侧的第2面的基板的上述第1面侧,从上述第1面侧起依次层叠有半导体层、绝缘膜和布线,所述制造方法包括:在上述第1面形成上述半导体层的工序,所述半导体层具有沟道区域和源/漏区域,所述源/漏区域包含与上述布线接触的接触部;以及通过上述的方法在上述沟道区域和除了上述接触部以外的区域之上形成上述绝缘膜的工序。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,能够提供能够以更简便的方法形成能够用作上述那样的保护膜等的固化膜的固化膜形成方法、以及利用了该固化膜形成方法的压印模具用基板的制造方法、压印模具的制造方法、凹凸结构体的制造方法、图案形成方法、硬掩模形成方法、绝缘膜形成方法和半导体装置的制造方法。

附图说明

[0039] 图1A是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的一个工序的切割端面图。

[0040] 图1B是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的接续图1A的一个工序的切割端面图。

[0041] 图1C是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的接续图1B的一个工序的切割端面图。

[0042] 图1D是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的接续图1C的一个工序的切割端面图。

[0043] 图2A是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的另一方式的一个工序的切割端面图。

[0044] 图2B是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的另一方式的接续图2A的一个工序的切割端面图。

[0045] 图2C是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的另一方式的接续图2B的一个工序的切割端面图。

[0046] 图2D是示意地表示本发明的一个实施方式的固化膜形成方法的另一方式的接续图2C的一个工序的切割端面图。

[0047] 图3A是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具用基板的制造方法的一个工序的切割端面图。

[0048] 图3B是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具用基板的制造方法的接续图3A的一个工序的切割端面图。

[0049] 图3C是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具用基板的制造方法的接续图3B的一个工序的切割端面图。

[0050] 图3D是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具用基板的制造方法的接续

图3C的一个工序的切割端面图。

[0051] 图3E是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具用基板的制造方法的接续图3D的一个工序的切割端面图。

[0052] 图3F是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具用基板的制造方法的接续图3E的一个工序的切割端面图。

[0053] 图4A是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具的制造方法的一个工序的切割端面图。

[0054] 图4B是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具的制造方法的接续图4A的一个工序的切割端面图。

[0055] 图4C是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具的制造方法的接续图4B的一个工序的切割端面图。

[0056] 图4D是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具的制造方法的接续图4C一个工序的切割端面图。

[0057] 图4E是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具的制造方法的接续图4D的一个工序的切割端面图。

[0058] 图4F是示意地表示本发明的一个实施方式的压印模具的制造方法的接续图4F的一个工序的切割端面图。

[0059] 图5A是示意地表示本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的一个工序的切割端面图。

[0060] 图5B是示意地表示本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的接续图5A的一个工序的切割端面图。

[0061] 图5C是示意地表示本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的接续图5B的一个工序的切割端面图。

[0062] 图5D是示意地表示本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的接续图5C的一个工序的切割端面图。

[0063] 图5E是示意地表示本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的接续图5D一个工序的切割端面图。

[0064] 图6A是作为本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的一个工序的图5A所示的工序的俯视图。

[0065] 图6B是作为本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的一个工序的图5B所示的工序的俯视图。

[0066] 图6C是作为本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的一个工序的图5C所示的工序的俯视图。

[0067] 图6D是作为本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的一个工序的图5D所示的工序的俯视图。

[0068] 图6E是作为本发明的一个实施方式的凹凸结构体的制造方法的一个工序的图5E所示的工序的俯视图。

[0069] 图7A是示意地表示本发明的一个实施方式的图案形成方法的一个工序的切割端面图。

[0070] 图7B是示意地表示本发明的一个实施方式的图案形成方法的接续图7A的一个工序的切割端面图。

[0071] 图8A是示意地表示本发明的一个实施方式的图案形成方法的另一方式的一个工序的切割端面图。

[0072] 图8B是示意地表示本发明的一个实施方式的图案形成方法的另一方式的接续图8A的一个工序的切割端面图。

[0073] 图8C是示意地表示本发明的一个实施方式的图案形成方法的另一方式的接续图8B的一个工序的切割端面图。

[0074] 图9A是示意地表示本发明的一个实施方式的半导体装置的制造方法的一个工序的切割端面图。

[0075] 图9B是示意地表示本发明的一个实施方式的半导体装置的制造方法的接续图9A的一个工序的切割端面图。

[0076] 图10是表示实施例1、参考例1和参考例2的结果的图表。

具体实施方式

[0077] 参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0078] 在该附图中,为了容易理解,有时将各部的形状、比例尺、纵横的尺寸比等从实物变更或者夸张地示出。在本说明书等中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的各个数值作为下限值和上限值的范围。在本说明书等中,“膜”、“片”、“板”等术语不基于呼称的不同而相互区别。例如,“板”是也包括通常可被称为“片”、“膜”那样的构件的概念。

[0079] [固化膜形成方法]

[0080] 本实施方式的固化膜的形成方法包括:向基板3供给固化性树脂2的工序(参照图1A、图2A);使固化性树脂2固化的工序(参照图1B、图1C、图2B、图2C);以及形成固化膜1的工序(参照图1D、图2D)。

[0081] 本实施方式中的固化性树脂2包含在分子中具有有机成分和无机成分的聚合性化合物。无机成分只要包含 SiO_x (x 为1以上)即可,聚合性化合物只要具有硅氧烷键作为无机成分即可,只要具有至少一个聚合性官能团即可。

[0082] 对于本实施方式中的固化性树脂2中所含的聚合性化合物而言,在该聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中,与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol%以下即可。作为聚合性化合物,可以将以四官能性硅烷、三官能性硅烷、二官能性硅烷和单官能性硅烷为结构单元的聚合物、低聚物等单独使用或将多种组合使用。

[0083] 在本实施方式中,根据固化性树脂2所期望的特性,优选使用主要以三官能性硅烷和二官能性硅烷为结构单元的树脂。

[0084] 对于本实施方式中的聚合性化合物而言,在上述聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中,与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol%以下即可,优选为7mol%以下,特别优选为5mol%以下。

[0085] 与单个硅原子键合的氧原子是指氧原子的2个键合键中的一个与硅键合的氧原子,是指并非氧原子的2个键合键这两者与硅原子键合的氧原子。上述氧原子的另一个键合

键只要与硅以外键合就没有特别限定,特别优选与氢或碳原子数1~4的烷基键合。

[0086] 在本实施方式中,通过使如上所述的与单个硅原子键合的氧原子的比例、即羟基(-OH)、烷氧基(-OR,R为碳原子数1~4的烷基)之类的具有高反应性的高反应性官能团与硅原子键合的比例为上述范围内,从而能够提高固化性树脂的经时稳定性,能够抑制保存中的增稠。另外,基于同样的理由,还能够抑制与后述的平板模具的表面之间的反应,因此起到对平板模具的剥离性优异的效果。

[0087] 上述高反应性官能团在聚合性化合物中以一定的比例存在的理由推断为在聚合性化合物的制造过程中残留的未反应的氧原子。作为这样的未反应的氧原子残留的理由,在高反应性官能团为烷氧基(-OR,R为碳原子数1~4的烷基)的情况下,认为原料的烷氧基的水解未进行,在高反应性官能团为羟基(-OH)的情况下,认为因空间位阻等而导致聚合反应未完全进行。

[0088] 在本实施方式中,与单个硅原子键合的氧原子的比例表示在将上述聚合性化合物的与硅原子键合的氧原子的数量设为100的情况下,与单个硅原子键合的氧原子的数量。该比例的测定方法可以通过利用 ^{29}Si -NMR来分析光谱而算出。

[0089] 具体而言,如果利用NMR对包含以三官能性硅烷为结构单元的硅氧烷结构的聚合性化合物进行分析,则观测到:与硅原子键合的3个氧原子均未与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的3个氧原子中的1个与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的3个氧原子中的2个与其他硅原子键合的成分、以及与硅原子键合的3个氧原子全部与其他硅原子键合的成分的4个峰。

[0090] 在将该4个峰进行积分而得到的值、即各自的面积的比率设为 $T^0 \sim T^3$ 的情况下,可以根据下述式(2)算出上述与单个硅原子键合的氧原子的比例(mol%)。

[0091] [数2]

$$[0092] \quad \frac{T^0 \times 3 + T^1 \times 2 + T^2 \times 1 + T^3 \times 0}{(T^0 + T^1 + T^2 + T^3) \times 3} \times 100 \quad \dots(2)$$

[0093] 另外,在聚合性化合物中包含以二官能性硅烷为结构单元的硅氧烷结构的情况下,观测到:与硅原子键合的2个氧原子全部未与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的2个氧原子中的1个与其他硅原子键合的成分、以及与硅原子键合的2个氧原子全部与其他硅原子键合的成分的3个峰。

[0094] 在将该3个峰进行积分而得到值、即各自的面积的比率设为 $D^0 \sim D^2$ 的情况下,可以根据下述式(3)算出上述与单个硅原子键合的氧原子的比例(mol%)。

[0095] [数3]

$$[0096] \quad \frac{D^0 \times 2 + D^1 \times 1 + D^2 \times 0}{(D^0 + D^1 + D^2) \times 2} \times 100 \quad \dots(3)$$

[0097] 此外,在聚合性化合物中包含以四官能性硅烷为结构单元的硅氧烷结构的情况下,观测到:与硅原子键合的4个氧原子全部未与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的4个氧原子中的1个与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的4个氧原子中的2个与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的4个氧原子中的3个与其他硅原子键合的成分、与硅原子键合的4个氧原子全部与其他硅原子键合的成分的5个峰。

[0098] 在将对该5个峰进行积分而得到的值、即各自的面积的比率设为 $Q^0 \sim Q^4$ 的情况下,可以根据下述式(4)算出与单个硅原子键合的氧原子的比例(mol%)。

[0099] [数4]

$$[0100] \quad \frac{Q^0 \times 4 + Q^1 \times 3 + Q^2 \times 2 + Q^3 \times 1 + Q^4 \times 0}{(Q^0 + Q^1 + Q^2 + Q^3 + Q^4) \times 4} \times 100 \quad \dots(4)$$

[0101] 例如,在上述固化性树脂2中包含以三官能性硅烷和二官能性硅烷这两种为结构单元的上述聚合性化合物的情况下,可以根据下述式(5)算出与单个硅原子键合的氧原子的比例(mol%)。

[0102] [数5]

$$[0103] \quad \frac{(T^0 \times 3 + T^1 \times 2 + T^2 \times 1 + T^3 \times 0) + (D^0 \times 2 + D^1 \times 1 + D^2 \times 0)}{(T^0 + T^1 + T^2 + T^3) \times 3 + (D^0 + D^1 + D^2) \times 2} \times 100 \quad \dots(5)$$

[0104] 上述聚合性化合物的重均分子量(M_w)只要在500~100000的范围内即可,优选为600~50000的范围内,特别优选为700~20000的范围内。

[0105] 上述重均分子量(M_w)是基于凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算分子量,是用过滤器孔径为0.2 μ m的膜滤器加压过滤后在下述条件下测定的值。

[0106] (条件)

- [0107] • 装置:Water 2695
- [0108] • 样品量:相对于溶剂3mL,试样为10mg左右
- [0109] • 注入量:5 μ L
- [0110] • 保护柱:LF-G(Shodex)
- [0111] • 柱:GPC LF-804 $\times$ 3根(Shodex)
- [0112] • 柱温:40 $^{\circ}$ C
- [0113] • 流动相:四氢呋喃
- [0114] • 流速:1.0mL/min
- [0115] • 检测器:差示折射计(Water 2414)
- [0116] • 分子量校正:聚苯乙烯换算

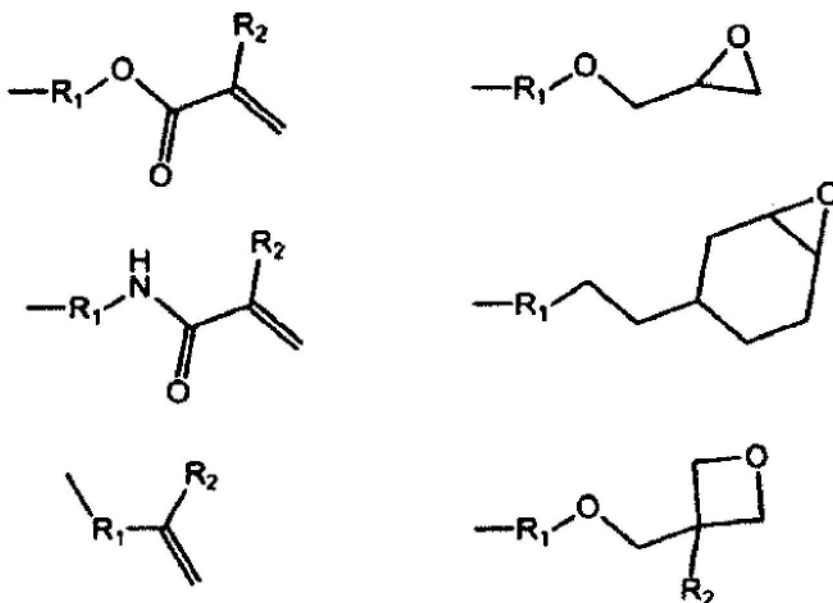
[0117] 上述聚合性化合物具有构成有机成分的至少一部分的聚合性官能团。作为聚合性官能团,是能够进行聚合反应的官能团,只要通过来自于外部的刺激而进行聚合反应就没有特别限定,例如可以使用:通过光照射、热、伴随光照射的热、光产酸剂的作用等而进行聚合反应的丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、环氧基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基等。如果为这样的聚合性官能团,则合成和贮藏时的稳定性、固化时的反应性良好,并且原料容易获得。

[0118] 在本实施方式中,从固化速度、物性选择的范围的广度方面出发,特别优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基。

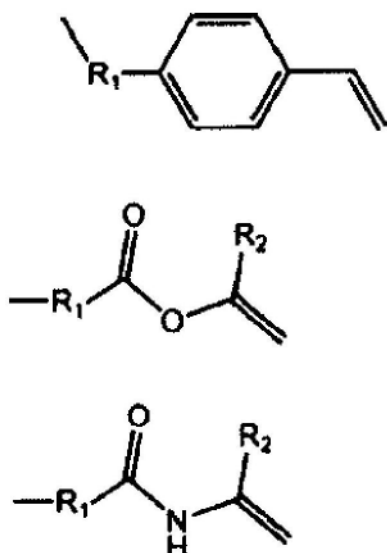
[0119] 在聚合性化合物中,在与硅原子直接键合的聚合性基团体积大的情况下,如果考虑到反应性因空间位阻而发生变化,有时对固化性等造成影响的方面,则上述与硅原子直接键合的聚合性基团的分子量在20~500的范围内即可,优选在25~400的范围内。需要说明的是,在本实施方式中,聚合性基团是指包含聚合性官能团的基团。作为这样的聚合性基

团,作为优选者,可举出以下所示的结构。

[0120] [化学式1]



[0121]



[0122] R_1 表示“碳原子数1~10的取代或未取代的烷基链”, R_2 表示“碳原子数1~3的取代或未取代的烷基链、或氢原子”。另外, R_1 、 R_2 均可以为直链,也可以为支链。

[0123] 上述聚合性官能团只要在上列聚合性化合物的结构单元中键合有至少一个即可, 但不限于此, 也可以使用键合有两个以上的上述聚合性官能团而成者。

[0124] 作为本实施方式中的聚合性化合物的具有聚合性基团的结构单元,例如可举出以下的结构单元。

[0125] 作为三官能性的结构单元,例如可举出3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、苯乙烯基三甲氧基硅烷、苯乙烯基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,

4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-乙基-3-[3'-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-[3'-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷等,其中,优选使用3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-乙基-3-[3'-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-[3'-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷等。

[0126] 作为二官能性的结构单元,例如可举出:3-丙烯酰氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基(甲基)二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基(甲基)二乙氧基硅烷、乙烯基(甲基)二甲氧基硅烷、乙烯基(甲基)二乙氧基硅烷、烯丙基(甲基)二甲氧基硅烷、烯丙基(甲基)二乙氧基硅烷、苯乙烯基(甲基)二甲氧基硅烷、苯乙烯基(甲基)二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)二乙氧基硅烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷、二甲氧基甲基乙烯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷等。其中,优选使用3-丙烯酰氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基(甲基)二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基(甲基)二乙氧基硅烷、乙烯基(甲基)二甲氧基硅烷、乙烯基(甲基)二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)二乙氧基硅烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-[3'-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基]甲基氧杂环丁烷等。

[0127] 相对具有聚合性基团的结构单元,也可以组合使用不具有聚合性基团的结构单元。作为不具有聚合性基团的结构单元,作为三官能性的结构单元,可以使用:三甲氧基(甲基)硅烷、三乙氧基(甲基)硅烷、甲基三丙氧基硅烷、三丁氧基(甲基)硅烷、甲基三苯氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、三乙氧基(乙基)硅烷、乙基三丙氧基硅烷、三丁氧基(乙基)硅烷、乙基三苯氧基硅烷、三甲氧基(丙基)硅烷、三乙氧基(丙基)硅烷、三丙氧基(丙基)硅烷、三丁氧基(丙基)硅烷、三苯氧基(丙基)硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、丁基三丙氧基硅烷、三丁氧基(丁基)硅烷、丁基三苯氧基硅烷、三甲氧基(苯基)硅烷、三乙氧基(苯基)硅烷、苯基三丙氧基硅烷、三丁氧基(苯基)硅烷、三苯氧基(苯基)硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、环己基三丙氧基硅烷、环己基三丁氧基硅烷、环己基三苯氧基硅烷等。其中,可以优选使用三甲氧基(甲基)硅烷、三乙氧基(甲基)硅烷、乙基三甲氧基硅烷、三乙氧基(乙基)硅烷、三甲氧基(苯基)硅烷、三乙氧基(苯基)硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷等。

[0128] 作为二官能性的结构单元,可以优选使用:二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、环己基(二甲氧基)甲基硅烷、环己基二乙氧基甲基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、二乙氧基二苯基硅烷、二甲氧基甲基乙烯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷等。

[0129] 在本实施方式中,聚合性化合物的结构没有特别限定。然而,如果为后述的具有球状结构的聚合性化合物、具有不完全缩合的骨架的多面体硅氧烷低聚物,则即使实质上不含有溶剂,也能够制成粘度充分低的固化性树脂2,因此优选。特别是,若是具有球状结构的聚合性化合物,则从热稳定性、加工均匀性等观点出发优选。

[0130] 球状结构是指以聚合度高的聚合部为中心,聚合性官能团向外方向延伸的结构。例如,如果为树状高分子等具有球状结构的聚合性化合物,则在聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中,与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol %以下,仅通过少量添加溶剂、低粘度材料就能够充分降低固化性树脂2的粘度。

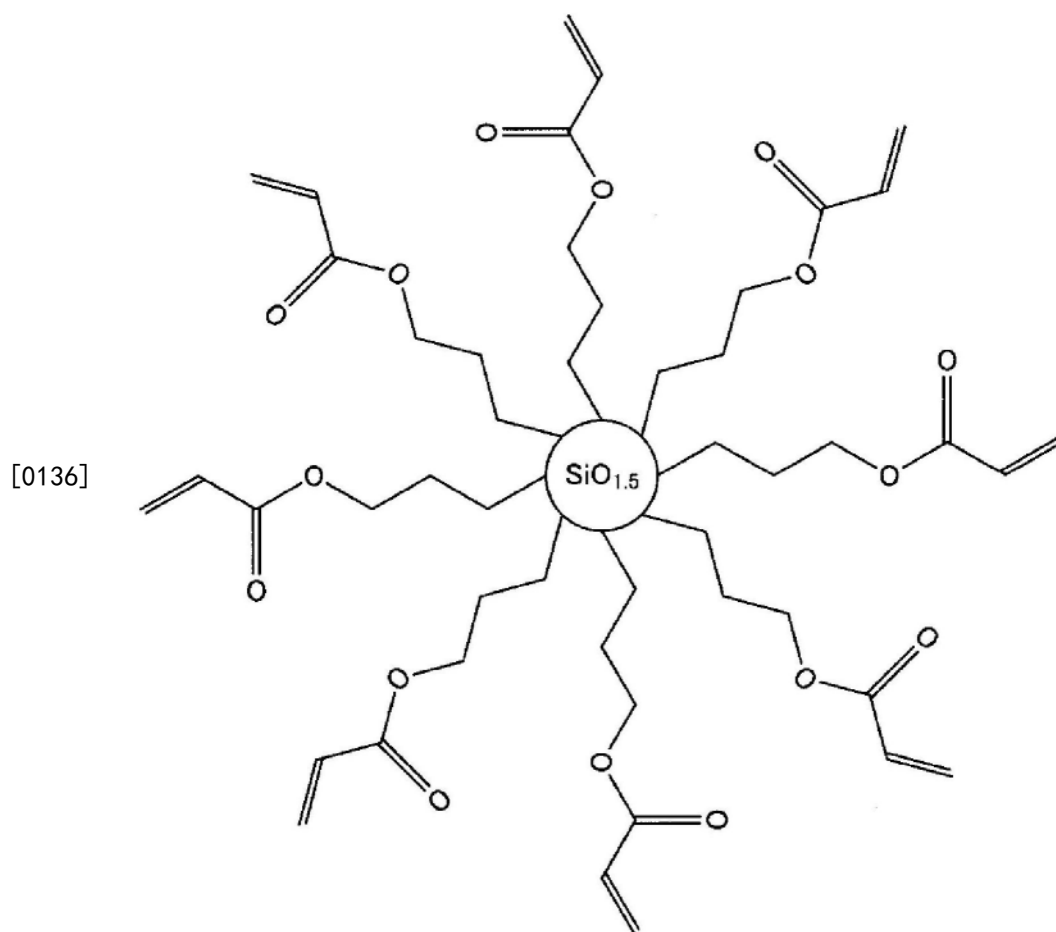
[0131] 作为具有球状结构的聚合性化合物,可举出以三官能性硅烷为结构单元的聚合性化合物。其中,优选为仅以三官能性硅烷为结构单元的聚合性化合物。具有这样的球状结构的聚合性化合物例如可举出:具有聚合性官能团的三官能性硅烷的6聚体~36聚体(分子量1000以上且6300以下)的1种或2种以上的混合物。需要说明的是,具有球状结构的聚合性化合物的分子量可以在2000以上且6000以下的范围内,也可以优选在2000以上且3000以下的范围内。

[0132] 在为包含三官能性硅烷的硅氧烷的情况下,通常具有如下结构:以包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 单元的硅氧烷聚合度高的硅氧烷聚合部作为中心,聚合性官能团向外方向延伸。关于这样的球状结构的聚合性化合物,硅氧烷聚合部中的硅氧烷聚合度可以高于90%,特别是可以设为95%以上,进一步可以设为97%以上,因此,聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol %以下。

[0133] 推测这是由于以下的理由。即,在碱性条件下进行三官能硅烷的水解反应的情况下,发生 OH^- 对Si原子的亲核反应。1个水解性基团(烷氧基)被水解,从而Si原子的空间位阻减少,因此水解反应速度增大,生成3个水解性基团(烷氧基)全部被水解的 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 。 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 的所有OH基能够缩聚,因此三维地形成高密度·高聚合度的硅氧烷结构。

[0134] 具体而言,具有下述式所示的球状结构。需要说明的是,下述式是表示具有球状结构的聚合性化合物的示意图,所述具有球状结构的聚合性化合物包含分别具有丙烯酰氧基丙基和3-甲基丙烯酰氧基丙基作为聚合性基团的三官能性硅烷的8聚体。

[0135] [化学式2]



[0137] 式中, $\text{SiO}_{1.5}$ 表示包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 单元的硅氧烷聚合部。

[0138] 在本发明中,作为上述具有球状结构的聚合性化合物,可以是在构成球状结构的主骨架的硅氧烷聚合部与聚合性官能团之间的键合基团中不具有氧原子、氮原子、磷原子、硫原子的聚合性化合物,也可以是在构成球状结构的主骨架的硅氧烷聚合部中的硅原子(例如, $\text{SiO}_{3/2}$ 单元的硅原子)与聚合性官能团之间不具有氧原子、氮原子、磷原子、硫原子的聚合性化合物。

[0139] 作为硅氧烷聚合部中的硅原子与聚合性官能团之间的键合基团,例如可举出不含氧原子、氮原子、磷原子和硫原子的2价烃基,优选为直链状的亚烷基,进一步优选为 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n 为1~9的整数)。

[0140] 具有球状结构的聚合性化合物可以通过使至少包含水解性硅烷的水解性硅烷组合物在碱性条件下进行水解缩合反应而得到。

[0141] 具体而言,可以通过将溶剂、作为原料的硅烷投入到反应器中,添加作为催化剂的碱性物质,一边搅拌一边滴下水来进行。作为碱性催化剂的例子,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸钠、氨等,设为 $\text{pH}8 \sim 13$,典型的是可以在室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 下进行。

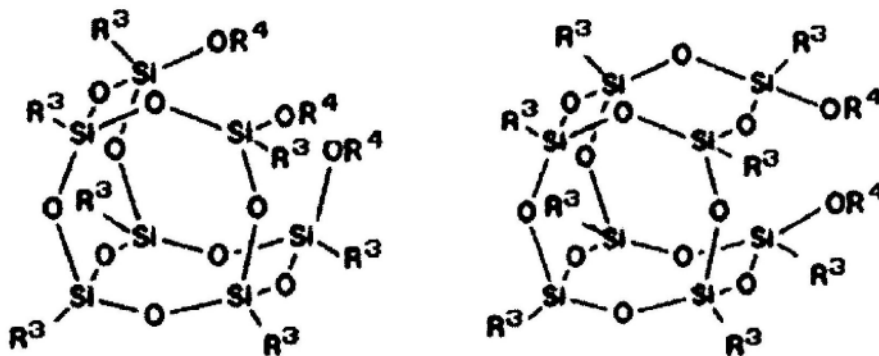
[0142] 上述作为原料的硅烷只要是四官能性水解性硅烷、三官能性水解性硅烷、二官能性水解性硅烷、单官能性水解性硅烷中的任1种以上即可,优选使用四官能性水解性硅烷或三官能性水解性硅烷、特别优选使用三官能性水解性硅烷。另外,水解性硅烷可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0143] 这样,通过将合成工序中的催化剂设为碱性催化剂,从而水解缩合反应中得到的聚合性化合物成为高缩合度。因此,能够容易地得到:使与硅原子键合的氧原子中的与单个硅原子键合的氧原子的比例降低、特别是降低至10mol%以下的、具有球状结构的聚合性化合物。

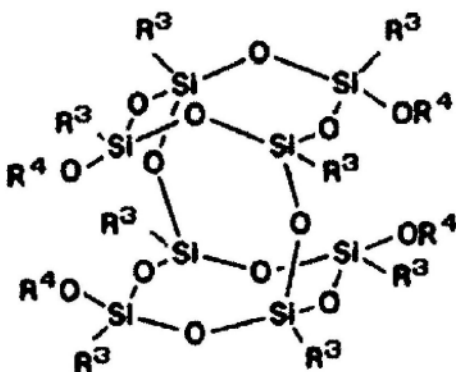
[0144] 另外,本实施方式中的聚合性化合物可以是具有不完全缩合的骨架的多面体硅氧烷低聚物。这样的聚合性化合物由于具有规则的结构,所以聚合性化合物中所含的与硅原子键合的氧原子中与单个硅原子键合的氧原子的比例为10mol%以下。另外,能够充分降低固化性树脂的粘度。

[0145] 作为键合有聚合性官能团的具有不完全缩合的骨架的多面体硅氧烷低聚物,可举出:具有完全缩合的骨架的多面体硅氧烷低聚物缺少1个顶点、1个边或1个面的不完全缩合型。作为键合有聚合性官能团的具有不完全缩合的骨架的多面体硅氧烷低聚物,特别优选为下述式所示的多面体硅氧烷低聚物。

[0146] [化学式3]



[0147]



[0148] 式中, R^3 为1价烃基, R^4 为与式中的氧原子键合的-Si-聚合性基团、氢原子、Na、Li等金属离子、或四烷基铵离子(作为烷基,有甲基、乙基、丙基、丁基等)。 R^3 为1价烃基,优选碳原子数1~5的烷基、苯基,具体而言,可举出乙基、丁基、苯基。

[0149] 上述聚合性化合物可以通过使含聚合性官能团的化合物与多面体硅氧烷低聚物进行反应而得到,所述多面体硅氧烷低聚物具有氢原子、羟基、或除了聚合性官能团以外的有机基团与硅原子键合的不完全缩合的骨架。

[0150] 作为原料的具有不完全缩合的骨架的多面体硅氧烷低聚物在位于顶点的硅原子

上键合有氢原子、羟基、或除了聚合性官能团以外的有机基团。作为聚合性官能团以外的有机基团,可举出烷氧基、烷基、苯基等。

[0151] 上述原料与含聚合性官能团的化合物的反应可举出以往公知的反应。例如,可举出:与硅直接键合的氢原子、与具有不饱和双键的含聚合性官能团的化合物的加成反应;与硅直接键合的羟基(OH基)或烷氧基(OR基)、与能够形成硅氧烷键的含聚合性官能团的化合物的反应等。

[0152] 本实施方式中的固化性树脂2只要包含聚合引发剂即可。作为聚合引发剂,可举出光聚合引发剂、热聚合引发剂,特别优选光聚合引发剂。

[0153] 光聚合引发剂是通过光刺激而产生引起聚合性化合物的聚合反应的反应物种的物质。具体而言,可举出通过光刺激而产生自由基的光自由基产生剂、通过光刺激而产生质子的光产酸剂等。光自由基产生剂是通过光(红外线、可见光线、紫外线、远紫外线、X射线、电子束等带电粒子束等、放射线)而产生自由基的聚合引发剂,主要用于聚合性化合物为自由基聚合性化合物的情况。另一方面,光产酸剂是通过光而产生酸(质子)的聚合引发剂,主要用于聚合性化合物为阳离子聚合性化合物的情况。

[0154] 作为光自由基产生剂,例如可举出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-吗啉代-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮等,但不仅限于这些。需要说明的是,这些光自由基产生剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0155] 作为光产酸剂,例如可举出鎓盐化合物、砜化合物、磺酸酯化合物、磺酰亚胺化合物、重氮甲烷化合物,但不仅限于这些。

[0156] 作为热聚合引发剂,为通过热而产生上述聚合因子(自由基、阳离子等)的化合物。具体而言,热聚合引发剂可举出通过热而产生自由基的热自由基产生剂、通过热而产生质子(H^+)的热产酸剂等。热自由基产生剂主要用于聚合性化合物为自由基聚合性化合物的情况。另一方面,热产酸剂主要用于聚合性化合物为阳离子聚合性化合物的情况。

[0157] 作为热自由基产生剂,可举出有机过氧化物、偶氮系化合物等。作为有机过氧化物,可举出:叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、过氧化-2-乙基己酸叔己酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯类等过氧化酯类、1,1-双(叔己基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷等过氧化缩酮类、过氧化月桂酰等二酰基过氧化物类等,但不仅限于这些。另外,作为偶氮系化合物,可举出2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)等偶氮腈类,但不仅限于这些。

[0158] 作为热产酸剂,例如可举出:公知的碘鎓盐、铊盐、铋盐、二茂铁类等。具体而言,可举出:二苯基碘鎓六氟锑酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟硼酸盐、三苯基铊六氟锑酸盐、三苯基铊六氟磷酸盐、三苯基铊六氟硼酸盐,但并不仅限于这些。

[0159] 固化性树脂2中的聚合引发剂的含量没有特别限定,相对于上述聚合性化合物可以设为0.5质量%~20质量%的范围内,可以设为1质量%~10质量%的范围内。

[0160] 本实施方式中的固化性树脂2可以实质上不含溶剂。通过实质上不含溶剂,能够抑制因固化时溶剂在表面浮出而导致的平坦性的变差、固化不良。在此,“实质上不含溶剂”是

指:不包含杂质等非有意地包含的溶剂以外的溶剂。即,例如,相对于固化性树脂2整体,固化性树脂2的溶剂的含量优选为0.01质量%以下,进一步优选为0.001质量%以下。需要说明的是,溶剂是指通常的树脂组合物、光致抗蚀剂等所使用的溶剂。即,溶剂的种类只要是使固化性树脂2溶解并均匀分散、且不与固化性树脂2反应的溶剂的种类就没有特别限定。

[0161] 固化性树脂2可以包含反应性交联剂。作为反应性交联剂,是具有聚合性官能团的反应性交联剂,例如可举出具有2个以上聚合性官能团的反应性交联剂。作为聚合性官能团,可例示含烯属不饱和键的基团、环氧基等,适合为含烯属不饱和键的基团。作为含烯属不饱和键的基团,可例示(甲基)丙烯酰基、乙烯基等,更优选(甲基)丙烯酰基,进一步优选丙烯酰基。另外,(甲基)丙烯酰基优选为(甲基)丙烯酰氧基。可以在1个分子中包含2种以上的聚合性基团,也可以包含2个以上的相同种类的聚合性基团。

[0162] 作为具有2个聚合性官能团的光聚合性单体(2官能单体),例如可举出:三羟甲基丙烷二(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、双(羟甲基)三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯等。作为该2官能单体的市售品,例如可举出Light Acrylate 3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EAL、BP-4PA(以上,共荣社化学公司制)等。另外,从相容性的观点出发,优选具有硅氧烷结构的多官能单体。

[0163] 反应性交联剂的含量没有特别限定,在固化性树脂2中,可以设为0质量%~99质量%的范围内,其中,优选5质量%~80质量%的范围内,特别优选49质量%~79质量%的范围内。

[0164] 固化性树脂2除了上述聚合性化合物、聚合引发剂、反应性交联剂以外还可以包含其他成分。作为其他成分,例如根据需要可举出:表面活性剂、脱模剂、硅烷偶联剂、光敏化剂、抗氧化剂、有机金属偶联剂、阻聚剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗老化剂、增塑剂、密合促进剂、光产碱剂、着色剂、弹性体粒子、光酸增殖剂、碱性化合物、其他流动调节剂、消泡剂、分散剂等其他成分等。其他成分的含量没有特别限制,在固化性树脂2中优选为5质量%以下,特别优选为3质量%以下。

[0165] 固化性树脂2的粘度为20cPs以下即可,优选为10cPs以下,更优选为7cPs以下即可。另一方面,粘度的下限值没有特别限定,可以设为1cPs以上,优选为1.5cPs以上。由于固化性树脂2的粘度非常低,所以能够在凹凸结构体上抑制气泡的产生并填充性良好地进行涂布。另外,如果为这样的低粘度,则能够以喷墨方式进行涂布。需要说明的是,固化性树脂2的粘度是在25℃、40%RH的测定环境下使用TA Instruments公司制AR-G2,在圆盘板上滴下固化性树脂2,使直径40mm的标准钢锥的剪切速度变为10~1000(1/s)时的、25℃、1000(1/s)时的值。

[0166] 固化性树脂2相对于标准抗蚀剂的表面的接触角优选显示20°以下,进一步优选为15°以下。关于接触角,具体而言,可以在温度25℃、湿度33%的常压大气下,在标准抗蚀层的表面滴下固化性树脂2,然后在5秒后使用接触角测定装置(协和界面科学公司制,自动接触角计DM-501)进行测定。作为标准抗蚀层,例如只要是以丙烯酸-苯乙烯(日文:アクリルースチレン)共聚物(有机抗蚀树脂)为基础树脂而形成的层即可。

[0167] 如果具有相对于标准抗蚀层的接触角,则例如在作为反转工艺中的反转层材料使

用时,对由抗蚀剂组合物形成的芯材图案的润湿性变得良好,因此能够填充性更良好地进行涂布。在固化性树脂2相对于标准抗蚀剂显示出上述接触角的情况下,即使在实际用作芯材图案的有机抗蚀剂材料的组成与标准抗蚀剂的组成不同的情况下,也发挥良好的润湿性。

[0168] 固化性树脂2的表面自由能优选为 $20\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上且 $70\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下,特别优选为 $25\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下。如果为上述范围,则例如能够抑制与由有机抗蚀剂材料形成的芯材图案的相容,并且在芯材图案上充分地润湿扩展,因此优选。

[0169] 在本实施方式的固化膜形成方法中,供给固化性树脂2的基板3没有特别限制,例如可以为:石英玻璃基板、钠钙玻璃基板、萤石基板、氟化钙基板、氟化镁基板、钽硼硅酸盐玻璃、氨基硼硅酸玻璃、铝硅酸盐玻璃等无碱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、聚对苯二甲酸乙二醇酯基板等树脂基板等透明基板;也可以为硅基板、GaAs基板、InP基板、GaN基板、GaP基板、SiC基板等半导体基板;不锈钢基板、铝基板、铜基板、铁基板等金属基底基板;使金、银、铜、ITO、铬等金属蒸镀于玻璃基板等的表面而成的金属蒸镀基板等。另外,也可以是从上述中任意选择的2个以上的基板层叠而成的层叠基板等。需要说明的是,在本实施方式中,“透明”是指波长 $300\text{nm} \sim 450\text{nm}$ 的光线的透射率为70%以上,优选为90%以上。

[0170] 基板3具有第1面3A和位于其相反侧的第2面3B,向基板3的第1面3A供给固化性树脂2(参照图1A、图2A)。向基板3的第1面3A供给固化性树脂2的方法没有特别限定,例如,可以通过喷墨法向基板3的第1面3A离散地供给固化性树脂2,也可以是使用旋涂机、喷涂机等涂敷机向基板3的第1面3A涂布固化性树脂2的方法。

[0171] 使模具4接近供给至基板3的第1面3A的固化性树脂2,使固化性树脂2在基板3与模具4之间展开而形成被成形树脂层5(接触工序,参照图1B、图2B)。

[0172] 模具4例如利用石英玻璃基板、钠钙玻璃基板、萤石基板、氟化钙基板、氟化镁基板、丙烯酸玻璃等玻璃基板、聚碳酸酯基板、聚丙烯基板、聚乙烯基板、聚对苯二甲酸乙二醇酯基板等树脂基板、将从它们中任意选择的2个以上的基板层叠而成的层叠基板等透明基板等构成即可。

[0173] 模具4可以是具有第1面4A和位于其相反侧的第2面4B、且第1面4A为平坦面的平板模具(参照图1A),也可以是在第1面4A形成有包含凹部42的凹凸结构41的模具(参照图2A)。形成于模具4的第1面4A的凹凸结构41的形状没有特别限定,例如可举出间隔状(日文:スペース状)、孔状(日文:ホール状)等。凹凸结构41的尺寸也没有特别限定,例如在间隔状的凹凸结构41的情况下,凹部42的短边方向的长度为 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 左右即可,在孔状的凹凸结构的情况下,凹部42的最大直径为 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 左右即可。需要说明的是,孔状的凹部42的最大直径例如在该凹部42的俯视形状为圆形状的情况下为该圆的直径,在该凹部42的俯视形状为方形的情况下为该方形的对角线的长度。模具4的凹凸结构41所含的多个凹部42的各尺寸可以不同,在该情况下,多个凹部42中的最小的尺寸(最小尺寸)为 100nm 以下即可。

[0174] 在模具4与被成形树脂层5(固化性树脂2)接触的同时,使该被成形树脂层5固化(固化工序)。使被成形树脂层5固化的方法根据构成该被成形树脂层5的固化性树脂2的固化类型适当选择即可。例如,如果固化性树脂2为光固化型,则隔着模具4对被成形树脂层5(固化性树脂2)照射光(例如紫外线、电子束等)即可。如果固化性树脂2为热固化型,则对被

成形树脂层5(固化性树脂2)施加热即可。在固化性树脂2为热塑型的情况下,使模具4与加热而软化了的被成形树脂层5接触,直接冷却,由此使被成形树脂层5固化即可。

[0175] 固化后的被成形树脂层5的膜厚对于形成固化膜1(参照图1D、图2D)而言是重要的。如后所述,通过对固化后的被成形树脂层5(固化性树脂2)实施蚀刻处理,从而使该被成形树脂层5(固化性树脂2)中的有机成分分解,并且使包含硅氧烷聚合部作为主成分的无机成分残留・浓缩,由此形成固化膜1。通过对被成形树脂层5进行蚀刻处理,从而在无机成分彼此的键合的同时,发生无机成分的脱离。如果被成形树脂层5的膜厚相对薄,则大部分的无机成分脱离,难以形成固化膜1,但通过使被成形树脂层5的膜厚相对厚,从而相互键合的无机成分被浓缩,能够形成具有所期望的膜厚的固化膜1。

[0176] 因此,固化后的被成形树脂层5的膜厚只要适当设定为能够形成具有所期望的膜厚的固化膜1的程度即可。例如,基于表示固化后的被成形树脂层5的膜厚 T_0 、要形成的固化膜1的膜厚 T 、以及用于分解有机成分的分解处理时间 t 的关系的下述数学式(1),确定向基板3的第1面3A供给的固化性树脂2的供给量,形成规定的膜厚 T_0 的被成形树脂层5即可。

[0177] [数6]

$$[0178] \quad T = T_0 - \int_0^t A b^{ct} dt - \alpha t \quad \cdots(1)$$

[0179] 在上述数学式(1)中, $A b^{ct}$ 表示“有机成分的分解处理的初期的随分解处理时间 t 相应地变化的被成形树脂层5的膜厚的每单位时间的减少量”, αt 表示“实质上随分解处理时间 t 相应地变化的被成形树脂层5的膜厚的每单位时间的减少量”, A 表示“有机成分的分解处理的初期的每单位时间的被成形树脂层5的膜厚减少量”, b 和 c 是“表示被成形树脂层5的膜厚的指数函数的减少的系数”, $b>1$ 且 $c<0$ 。如果系数 b 和 c 的绝对值都变大,则随分解处理时间 t 相应地变化的被成形树脂层5的膜厚的每单位时间的减少量变大。系数 b 和 c 分别根据分解被成形树脂层5的有机成分时的条件而变化,可以根据该条件适当设定。

[0180] 上述数学式(1)包括被成形树脂层5的膜厚呈指数函数变化的成分和呈线形函数变化的成分。可以说,通过该呈指数函数变化的成分,从而表示相互键合的无机成分浓缩,随着分解处理时间 t 的经过,该无机成分逐渐残留的状态。另一方面,可以说,呈线形函数变化的成分表示被成形树脂层5的膜厚因物理性的蚀刻而与分解处理时间 t 实质上成比例地减少的状态。

[0181] 需要说明的是,“有机成分的分解处理的初期”是根据被成形树脂层5(固化性树脂2)中所含的有机成分的种类、针对被成形树脂层5的蚀刻处理的条件等而确定的,例如,只要是从针对被成形树脂层5的蚀刻处理的开始起经过10秒后~经过300秒后左右即可,优选为从该蚀刻处理的开始起经过10秒后~经过60秒后左右。

[0182] 在从固化后的被成形树脂层5脱离模具4之后(脱模工序,参照图1C、图2C),对该被成形树脂层5(固化性树脂2)实施蚀刻处理,由此形成固化膜1(参照图1D、图2D)。作为对被成形树脂层5实施的蚀刻处理,可以是在真空腔室内的放电等离子体气氛中使用氧气、氮气、氩气、氯气、或它们中的2种以上的混合气体进行蚀刻的干式蚀刻处理(等离子体处理),也可以是通过使被成形树脂层5与具有氧化力的硫酸、双氧水等蚀刻液接触来进行蚀刻的湿式蚀刻处理(氧化处理)。通过这些蚀刻处理,能够分解有机成分,并且能够使无机成分彼此键合、浓缩。作为其结果,能够形成主要包含无机成分的固化膜1。

[0183] 在基板3的第1面3A形成固化膜1时,可以在基板3的第1面3A上设定形成固化膜1的固化膜形成区域31和不形成固化膜1的固化膜非形成区域32,以基于上述数学式(1)按照固化膜1的膜厚 T 超过0的方式而确定的量,向固化膜形成区域31供给固化性树脂2,以基于上述数学式(1)按照固化膜1的膜厚 T 成为0以下的方式而确定的量,向固化膜非形成区域32供给固化性树脂2,从而形成被成形树脂层5。例如,如图2A~2D所示,在使用形成有包含凹部42的凹凸结构41的模具4形成被成形树脂层5的情况下,被成形树脂层5的凸部51与凹部42对应地形成,被成形树脂层5的凹部(残膜部)52与相邻的凹部42间的凸部对应地形成。因此,将被成形树脂层5的凸部51应位于的区域设定为固化膜形成区域31,将凹部(残膜部)52应位于区域设定为固化膜非形成区域32。然后,基于上述数学式(1)确定被成形树脂层5的凸部51的高度和被成形树脂层5的凹部(残膜部)52的厚度,形成被成形树脂层5,以使得被成形树脂层5的凸部51作为固化膜1残留,并且被成形树脂层5的凹部(残膜部)52消失。由此,能够形成如图2D所示的图案状的固化膜1。

[0184] 如此形成的固化膜1主要包含无机成分,更具体而言,主要包含 SiO_x (x 为1以上)。上述“主要包含”是指固化膜1中也可以包含有机成分,换言之,包括固化膜1中的无机成分的含有比例大于固化性树脂2中的无机成分的含有比例这样的概念。

[0185] 固化膜1的膜厚 T 比被成形树脂层5的膜厚 T_0 薄。其原因在于,通过用于形成固化膜1的蚀刻处理,而将被成形树脂层5(固化性树脂2)中的有机成分分解,并且也产生无机成分的脱离。因此,图2D所示的图案状的固化膜1的尺寸(凸图案的尺寸)小于图案状的被成形树脂层5(参照图2C)的尺寸(凸图案的尺寸)。即,通过使用具有凹凸结构41的模具4形成固化膜1,能够形成包含尺寸小于模具4的凹凸结构41的凹部42的最小尺寸的凸图案的固化膜1。

[0186] 需要说明的是,在本实施方式的固化膜形成方法中,可以在形成固化膜1的基板3的第1面3A设置利用与构成基板3的材料不同的材料构成的至少1个材料层,也可以在该材料层上形成固化膜1。作为该材料层,没有特别限制,例如可举出:利用金属铬等构成的硬掩模层、利用硼掺杂硅等P型半导体、砷掺杂硅等P型半导体构成的半导体层、利用ITO等构成的导电膜层等。

[0187] [压印模具用基板的制造方法]

[0188] 对本实施方式的压印模具用基板的制造方法进行说明。需要说明的是,在本实施方式中,列举制造如下压印模具用基板10的方法为例,所述压印模具用基板10具备:具有第1面11A和位于该第1面11A的相反侧的第2面11B的基部11;从基部11的第1面11A突出的第1高低差结构12;从第1高低差结构12的上表面部12A突出的第2高低差结构13;位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14;以及位于遮光膜14上的作为保护膜15的固化膜1,但并不限定于制造该方式的压印模具用基板10的制造方法。

[0189] 在本实施方式中,首先,准备多级模具基板10'(参照图3A)。多级模具基板10'具备:具有第1面11A和位于该第1面11A的相反侧的第2面11B的基部11;从基部11的第1面11A突出的第1高低差结构12;从第1高低差结构12的上表面部12A突出的第2高低差结构13;以及位于基部11的第1面11A、第1高低差结构12的上表面部12A和第2高低差结构13的上表面部13A的遮光膜14。在基部11的第2面11B形成有凹陷部16,该凹陷部16具有能够在物理上涵盖第1高低差结构12的俯视时的外缘的大小。

[0190] 基部11只要是作为压印模具用基板而言是通常的基板、例如为石英玻璃基板、钠

钙玻璃基板、萤石基板、氟化钙基板、氟化镁基板、钽硼硅酸盐玻璃、氨基硼硅酸玻璃、铝硅酸盐玻璃等无碱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、聚对苯二甲酸乙二醇酯基板等树脂基板、将从它们中任意选择的2个以上基板的层叠而成的层叠基板等透明基板等即可。

[0191] 作为基部11的俯视形状,没有特别限定,例如可举出大致矩形状等。在基部11由通常用于光压印的石英玻璃基板形成的情况下,通常基部11的俯视形状为大致矩形状。

[0192] 基部11的大小(俯视时的大小)也没有特别限定,但在基部11由上述石英玻璃基板形成的情况下,例如基部11的大小为152mm×152mm左右。另外,考虑到强度、处理适应性等,基部11的厚度例如可以在300 μ m~10mm左右的范围内适当设定。

[0193] 从基部11的第1面11A突出的第1高低差结构12在俯视时设置于基部11的大致中央。第1高低差结构12具有上表面部12A,并且遮光膜14位于上表面部12A。在本实施方式中,通过使遮光膜14位于第1高低差结构12的上表面部12A,从而在使用了由压印模具用基板10制造的压印模具20(参照图4F)的压印处理中,能够仅使转印有压印模具20的凹凸图案21的树脂(第2高低差结构13的正下方的树脂)固化。

[0194] 从第1高低差结构12的上表面部12A突出的第2高低差结构13在俯视时设置于基部11(第1高低差结构12)的大致中央。第2高低差结构13具有上表面部13A,并且遮光膜14位于上表面部13A。该遮光膜14在之后的工序中被除去。第2高低差结构13的上表面部13A在压印模具20(参照图4F)中构成形成有凹凸图案21的图案区域。

[0195] 在俯视时,第1高低差结构12的上表面部12A的外廓形状和第2高低差结构13的上表面部13A的外廓形状为大致矩形状。第2高低差结构13的上表面部13A的大小(尺寸)根据经过使用了由压印模具用基板10制作的压印模具20(参照图4F)的压印处理而制造的产品等来适当设定,例如设定为30mm×25mm左右。第1高低差结构12的上表面部12A的外廓的大小(尺寸)比第2高低差结构13的上表面部13A的大小(尺寸)大10 μ m~4000 μ m左右即可。即,第1高低差结构12的上表面部12A的宽度 W_{12A} 可以设定为5 μ m~2000 μ m左右。

[0196] 第1高低差结构12的突出高度 T_{12} (基部11的第1面11A与第1高低差结构12的上表面部12A之间的与基部11的厚度方向平行的长度)只要能够实现在本实施方式中制造的压印模具用基板10具备第1高低差结构12的目的,则没有特别限制,例如可以设定为10 μ m~30 μ m左右。

[0197] 第1高低差结构12的上表面部12A与第2高低差结构13的上表面部13A之间的与基部11的厚度方向平行的长度 T_{13} (第2高低差结构13的突出高度 T_{13})没有特别限定,例如可以设定为1 μ m~5 μ m左右。

[0198] 在基部11的第2面11B形成有规定大小的凹陷部16。通过形成凹陷部16,从而在使用了由通过本实施方式制造的压印模具用基板10制作的压印模具20(参照图4F)的压印处理时,特别是在与压印树脂的接触时、压印模具20的剥离时,能够使基部11、特别是第2高低差结构13的上表面部13A弯曲。其结果是,在使第2高低差结构13的上表面部13A(形成于上表面部13A的凹凸图案21)与压印树脂接触时,能够抑制在形成于凸结构部3的第1上表面部311的凹凸图案21与压印树脂之间夹入气体的情形,另外,能够容易地从将凹凸图案21转印于压印树脂而得的转印图案将压印模具20剥离。

[0199] 凹陷部16的俯视形状优选为大致圆形状。通过为大致圆形状,从而在压印处理时,

特别是在使第2高低差结构13的上表面部13A与压印树脂接触时、从压印树脂剥离压印模具20时,能够使压印模具20的第2高低差结构13的上表面部13A在其面内实质上均匀地弯曲。

[0200] 凹陷部16的俯视时的大小只要是在将凹陷部16投影到基部11的第1面11A侧的投影区域内涵盖第1高低差结构12的程度的大小就没有特别限制。如果该投影区域为不能涵盖第1高低差结构12的大小,则有可能无法使压印模具20的第2高低差结构13的上表面部13A的整个面有效地弯曲。

[0201] 遮光膜14利用如下材料构成即可,所述材料能够在使用了由压印模具用基板10制作的压印模具20(参照图4F)的压印处理中对照射到该压印模具20的光(例如UV光等)进行遮光,例如为铬、钛、钽、硅、铝等金属;氮化铬、氧化铬、氮氧化铬等铬系化合物、氧化钽、氮氧化钽、氧化硼化钽(日文:酸化硼化タンタル)、氮氧化硼化钽(日文:酸窒化硼化タンタル)等钽化合物、氮化钛、氮化硅、氮氧化硅等。另外,遮光膜14的膜厚只要是能够遮挡该光的厚度就没有特别限制。需要说明的是,遮光膜14可以通过以往公知的方法、例如溅射法等形成。

[0202] 接下来,向多级模具基板10'的位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14上和位于第2高低差结构13的上表面部13A的遮光膜14上供给固化性树脂2(参照图3B),使规定的模板17与固化性树脂2接触并固化,由此在位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14上形成第1固化性树脂层18,在位于第2高低差结构13的上表面部13A的遮光膜14上形成第2固化性树脂层19(参照图3C)。然后,从固化后的第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19脱离模板17(参照图3D)。

[0203] 第1固化性树脂层18用于通过后续工序形成作为保护膜15的固化膜1。另一方面,第2固化性树脂层19在之后的形成固化膜1的工序中不会残留而被除去。通过对包含固化性树脂2的层实施蚀刻处理,从而在固化性树脂2中所含的无机成分彼此键合的同时发生无机成分的脱离。如果包含固化性树脂2的层的膜厚相对较薄,则大部分无机成分脱离,难以形成固化膜1,但通过使该膜厚相对较厚,从而相互键合的无机成分被浓缩,能够形成具有所期望的膜厚的固化膜1。因此,第1固化性树脂层18以能够形成作为保护膜15的固化膜1的膜厚来形成,另一方面,第2固化性树脂层19以通过之后的工序中的蚀刻处理而消失的程度的膜厚来形成。即,以第2固化性树脂层19的膜厚小于第1固化性树脂层18的膜厚的方式供给固化性树脂2,形成第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19。具体而言,通过上述数学式(1)确定向第1高低差结构12的上表面部12A供给的固化性树脂2的供给量和向第2高低差结构13的上表面部13A供给的固化性树脂2的供给量即可。

[0204] 使第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19固化的方法根据构成该第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19的固化性树脂2的固化类型适当选择即可。例如,如果固化性树脂2为光固化型,则隔着模板17对第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19(固化性树脂2)照射光(例如紫外线、电子束等)即可。如果固化性树脂2为热固化型,则对第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19(固化性树脂2)施加热即可。

[0205] 模板17具有俯视时为方形环状的凸状部171和被凸状部171包围的凹状部172。凸状部171对应于多级模具基板10'的第1高低差结构12的上表面部12A,被凸状部171包围的凹状部172对应于多级模具基板10'的第2高低差结构13的上表面部13A。凸状部171的突出高度以第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19分别以规定的膜厚形成的方式适当设定

即可。

[0206] 接下来,对第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19(固化性树脂2)实施蚀刻处理,由此除去第2固化性树脂层19,并且在位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14上形成作为保护膜15的固化膜1(参照图3E)。作为蚀刻处理,可以是在真空腔室内的放电等离子体气氛中使用氧气、氮气、氩气、氯气、或它们中的2种以上的混合气体进行蚀刻的干式蚀刻处理(等离子体处理),也可以是通过使硫酸、双氧水等蚀刻液与第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19接触而进行蚀刻的湿式蚀刻处理(氧化处理)。

[0207] 如上所述,第1固化性树脂层18的膜厚被设定为如下程度:通过上述蚀刻处理,能够分解有机成分,并且能够使无机成分彼此键合、浓缩,作为其结果,能够形成主要包含无机成分的固化膜1。另一方面,第2固化性树脂层19的膜厚被设定为能够通过上述蚀刻处理而消失的程度。因此,通过上述蚀刻处理,从而在位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14上形成固化膜1。另一方面,从位于第2高低差结构13的上表面部13A的遮光膜14上除去第2固化性树脂层19,该遮光膜14露出。

[0208] 最后,通过例如使用了氯系(Cl_2+O_2)气体的干式蚀刻处理等来除去位于基部11的第1面11A的遮光膜14和位于第2高低差结构13的上表面部13A的遮光膜14(参照图3F)。在位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14上,形成主要包含 SiO_x (x 为1以上)的作为保护膜15的固化膜1。该固化膜1相对于能够蚀刻遮光膜14的氯系(Cl_2+O_2)气体的反应性低,因此能够保护位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14。因此,根据本实施方式,能够制造在第1高低差结构12的上表面部12A依次层叠有遮光膜14和保护膜15的压印模具用基板10。

[0209] 需要说明的是,在上述实施方式中,列举了使用遮光膜14位于第2高低差结构13的上表面部13A的多级模具基板10'来制造压印模具用基板10的方式为例,但并不限定于该方式。例如,也可以使用在第2高低差结构13的上表面部13A不存在遮光膜14的多级模具基板10'来制造压印模具用基板10。在该情况下,也可以不在第2高低差结构13的上表面部13A形成第2固化性树脂层19。

[0210] [压印模具的制造方法]

[0211] 对本实施方式中的压印模具的制造方法进行说明。

[0212] 首先,准备如图3A~图3F所示那样制造的压印模具用基板10,在压印模具用基板10的基部11的第1面11A、位于第1高低差结构12的上表面部12A的保护膜15和第2高低差结构13的上表面部13A上形成硬掩模层22(图4A)。硬掩模层22包括:形成在保护膜15上的第1硬掩模层221、形成在第2高低差结构13的上表面部13A上的第2硬掩模层222、以及形成在基部11的第1面11A上的第3硬掩模层223。

[0213] 作为构成硬掩模层22的材料,例如可举出铬、钛、钽、硅、铝等金属;氮化铬、氧化铬、氮氧化铬等铬系化合物、氧化钽、氮氧化钽、氧化硼化钽、氮氧化硼化钽等钽化合物、氮化钛、氮化硅、氮氧化硅等,它们可以单独使用,或者组合任意选择的2种以上使用。

[0214] 第2硬掩模层222用于形成:为了在第2高低差结构13的上表面部13A形成凹凸图案21而实施蚀刻处理时使用的掩模图案。另外,第3硬掩模层223用于形成:为了在基部11的第1面11A形成对准标记23而实施蚀刻处理时使用的掩模图案。因此,根据基部11的构成材料,考虑到蚀刻选择比等,选择硬掩模层22的构成材料即可。例如,在基部11利用石英玻璃构成

的情况下,作为构成硬掩模层22的材料,可以适当选择氧化铬等。

[0215] 硬掩模层22的厚度考虑与基部11的构成材料相应的蚀刻选择比等而适当设定。例如,在基部11利用石英玻璃构成、硬掩模层22利用氧化铬构成的情况下,硬掩模层22的厚度可以在0.5nm~200nm左右的范围内适当设定。

[0216] 作为形成硬掩模层22(第1硬掩模层221、第2硬掩模层222和第3硬掩模层223)的方法,没有特别限定,例如可举出溅射法、PVD(Physical Vapor Deposition:物理气相沉积)法、CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)法等公知的成膜方法。

[0217] 接下来,通过喷墨法将压印树脂23的液滴离散地供给到第2硬掩模层222上(参照图4B)。与此同时,在第3硬掩模层223上滴下压印树脂23(参照图4B)。根据为了在第2硬掩模层222上形成树脂图案231而使用的主模具24的凹凸图案的图案密度等,将压印树脂23的液滴配置在第2高低差结构13的上表面部13A(第2硬掩模层222)上。滴下到第3硬掩模层223上的压印树脂23根据形成于基部11的第1面11A的对准标记23的位置和大小而配置。

[0218] 使形成于主模具24的图案面24A的凹凸图案与供给到第2硬掩模层222上的压印树脂23接触,使压印树脂23在主模具24的图案面24A与第2高低差结构13的上表面部13A(第2硬掩模层222)之间展开。使主模具24的图案面与第2高低差结构13的上表面部13A(第2硬掩模层222)之间的压印树脂23以及基部11的第1面11A(第3硬掩模层223)上的压印树脂23固化。由此,能够将主模具24的凹凸图案转印到第2硬掩模层222上的压印树脂23而形成树脂图案231,并且能够在第3硬掩模层223上形成抗蚀剂图案232(参照图4C)。

[0219] 作为压印树脂23(抗蚀剂材料),没有特别限定,可以使用在压印处理中通常使用的树脂材料(例如紫外线固化性树脂、热固化性树脂等)。在压印树脂23中,也可以包含用于容易地脱离主模具24的脱模剂、用于提高压印模具用基板10的第2高低差结构13与上表面部13A(第2硬掩模层222)的密合性的密合剂等。

[0220] 接下来,通过从固化后的压印树脂23脱离主模具24而形成树脂图案231,根据需要除去该树脂图案231的残膜部(参照图4D)。这样,能够在压印模具用基板10的第2高低差结构13(第2硬掩模层222)上形成转印有主模具24的凹凸图案的树脂图案231。

[0221] 将上述树脂图案231用作掩模,例如,通过使用氯系(Cl_2+O_2)的蚀刻气体的干式蚀刻处理,对形成于压印模具用基板10的第2高低差结构13的上表面部13A的第2硬掩模层222进行蚀刻,形成硬掩模图案22P₁(参照图4E)。与此同时,将抗蚀剂图案232作为掩模对第3硬掩模层223进行蚀刻,形成硬掩模图案22P₂(参照图4E)。需要说明的是,位于第1高低差结构12的上表面部12A的第1硬掩模层221通过蚀刻而被除去,保护膜15露出(参照图4E)。

[0222] 通过将硬掩模图案22P₁、22P₂作为掩模对压印模具用基板10实施干式蚀刻处理,在第2高低差结构13的上表面部13A形成凹凸图案21,并且在基部11的第1面11A形成对准标记23,由此制造压印模具20(参照图4F)。此时,以 SiO_x (x 为1以上)为主成分的保护膜15与压印模具用基板10同时被蚀刻而被除去。压印模具用基板10的干式蚀刻可以根据该压印模具用基板10的构成材料的种类适当选择蚀刻气体来进行。作为蚀刻气体,例如可以使用氟系气体等。

[0223] [凹凸结构体的制造方法]

[0224] 对本实施方式中的凹凸结构体的制造方法进行说明。

[0225] 本实施方式中的凹凸结构体的制造方法是制造由沿着抗蚀剂图案的侧壁而形成

的线与间隙状(日文:ラインアンドスペース状)的侧壁图案构成的凹凸结构体的方法,是通过所谓的侧壁法制造凹凸结构体的方法。通常,在通过侧壁法制造凹凸结构体的情况下,在成为芯材的抗蚀剂图案的侧壁通过ALD法等形成侧壁材料膜,并通过该侧壁材料膜的蚀刻形成侧壁图案。在该情况下,沿着芯材的侧壁形成的侧壁图案成为环状(俯视环状),因此为了形成线与间隙状的侧壁图案,需要被称为环切的工序。在本实施方式中的凹凸结构体的制造方法中,具有不需要该被称为环切的工序的特征。

[0226] 首先,准备具有第1面31A和位于其相反侧的第2面31B、且在第1面31A上设置有抗蚀剂图案的基板31。抗蚀剂图案例如可以通过使用了模具的压印光刻、使用了电子束描绘装置的光刻、使用了具有规定的开口部和遮光部的掩模的光刻法等来形成。抗蚀剂图案发挥作为用于形成后述的侧壁图案36的芯材图案32的作用。

[0227] 在侧壁图案36发挥作为用于蚀刻基板31的蚀刻掩模的作用的情况下,侧壁图案36的高度(厚度)要求为:根据分别构成侧壁图案36和基板31的材料的蚀刻选择比等,在基板31的蚀刻处理中侧壁图案36不会消失的程度的高度(厚度)。

[0228] 另一方面,芯材图案32是通过将抗蚀剂图案用于蚀刻处理而减薄(日文:スリミング)形成的,因此芯材图案32的高度(厚度)比抗蚀剂图案的高度(厚度)低(薄)。因此,考虑到后述的形成芯材图案的工序中的减薄量等,需要使抗蚀剂图案的高度(厚度)比侧壁图案36所要求的高度(厚度)高(厚)。

[0229] 接下来,对在基板31的第1面31A上形成的抗蚀剂图案实施减薄处理,形成使该抗蚀剂图案变细了的芯材图案32。抗蚀剂图案的减薄处理例如可以通过湿式蚀刻法、干式蚀刻法、它们的组合等来实施。

[0230] 接下来,在芯材图案32上滴下侧壁材料33的液滴(参照图5A、图6A)。作为侧壁材料33,使用本实施方式中的固化性树脂2。侧壁材料33的滴下液滴的位置和数量、以及液滴的大小(一滴量)如下设定即可,即,在之后的工序中使模具34与侧壁材料33接触时,在模具34与芯材图案32之间展开的侧壁材料33不会完全被覆芯材图案32,且至少不会到达俯视时的芯材图案32的长度方向两端部。

[0231] 使具有凸图案341的模具34与滴下到芯材图案32上的侧壁材料33的液滴接触,使侧壁材料33在模具34与芯材图案32之间展开,在该状态下使侧壁材料33固化,由此形成侧壁材料膜35(参照图5B、图6B)。然后,将模具34从固化后的侧壁材料膜35脱离(参照图5C、图6C)。

[0232] 模具34的凸图案341只要具有插入到相邻的芯材图案32之间、并且能够在与芯材图案32的侧壁之间形成规定的间隙的程度的尺寸(俯视时的短边方向的长度)即可。通过将具有这样的尺寸的凸图案341插入到相邻的芯材图案32之间,使模具34与侧壁材料33接触并固化,从而能够形成将芯材图案32的侧壁和顶部、以及从相邻的芯材图案32间露出的基板31的第1面31A被覆的侧壁材料膜35。

[0233] 接下来,通过对侧壁材料膜35实施蚀刻处理(使用氧气、氮气、氩气、氯气、或混合了它们中的2种以上的气体的干式蚀刻处理),从而在芯材图案32的侧壁形成侧壁图案36(参照图5D、图6D)。如果对构成侧壁材料膜35的固化性树脂2实施蚀刻处理,则由于位于芯材图案32的顶部上的部分相对为薄膜,因此侧壁材料膜35消失。另外,位于从相邻的芯材图案32间露出的基板31的第1面31A上的部分也同样地,侧壁材料膜35消失。另一方面,由于沿

着芯材图案32的侧壁的部分为相对厚的膜,因此有机成分被分解,并且无机成分键合・浓缩,形成作为侧壁图案36的固化膜1。

[0234] 然后,通过灰化(使用含氧的气体的等离子体灰化等)除去形成有侧壁图案36的芯材图案32(参照图5E、图6E)。由此,能够仅除去芯材图案32,使侧壁图案36残留在基板31的第1面31A上。这样,能够制造在基板31的第1面31A上形成有线与间隙状的侧壁图案36的凹凸结构体30。需要说明的是,侧壁图案36也可以形成于:在基板31的第1面31A形成的利用Cr等构成的硬掩模层(省略图示)上。

[0235] [图案形成方法]

[0236] 对本实施方式中的图案形成方法进行说明。需要说明的是,作为本实施方式中的图案形成方法,列举制造凸透镜基板的方法(参照图7A~图7B)和制造菲涅耳透镜基板的方法(参照图8A~图8C)为例子进行说明,但并不限定于该方式。

[0237] [凸透镜基板的制造方法]

[0238] 在制造凸透镜基板60的方法中,准备具有第1面61A和位于其相反侧的第2面61B的基材61,向该基材61的第1面61A滴下固化性树脂2的液滴(参照图7A)。由于所滴下的固化性树脂2的各液滴将构成凸透镜基板60中的凸透镜62,所以固化性树脂2的液滴的滴下配置、大小(一滴量)根据想要制造的凸透镜基板60中所要求的凸透镜62的配置、大小而适当设定即可。

[0239] 接下来,对固化性树脂2的液滴实施蚀刻处理(使用氧气、氮气、氩气、氯气、或将它们中的2种以上混合而成的气体作为蚀刻气体的干式蚀刻处理、或者使用硫酸、双氧水等蚀刻液的湿式蚀刻处理)。通过该蚀刻处理,从而能够将固化性树脂2中的有机成分分解,并且产生无机成分的键合・浓缩,能够形成主要包含无机成分的凸透镜62(参照图7B)。这样,能够制造具有作为固化膜1的凸透镜62的凸透镜基板60。

[0240] [菲涅耳透镜基板的制造方法]

[0241] 就制造菲涅耳透镜基板的方法而言,准备具有第1面71A和位于其相反侧的第2面71B的基材71,在该基材71的第1面71A形成包含固化性树脂2的固化性树脂层72。固化性树脂层72例如可以通过将固化性树脂2的液滴滴下到基材71的第1面71A,一边使具有平坦面的模具(省略图示)与固化性树脂2的液滴接触一边使该固化性树脂2固化而形成。

[0242] 在固化性树脂层72上形成光致抗蚀剂层,例如以规定的灰度(日文:階調)数对光致抗蚀剂层实施灰度曝光,由此形成具有厚度分布的树脂层73(例如截面锯齿形状的树脂层73)(参照图8A)。

[0243] 接下来,将树脂层73作为掩模对固化性树脂层72进行蚀刻,由此将树脂层73的形状转印至固化性树脂层72(参照图8B)。在本实施方式中,形成截面锯齿形状的固化性树脂层72。该蚀刻例如是使用了氟系气体等的干式蚀刻等即可。

[0244] 最后,对截面锯齿形状的固化性树脂层72实施使用氧气、氮气、氩气、氯气、或将它们中的2种以上混合而成的气体作为蚀刻气体的干式蚀刻、或者使用硫酸、双氧水等作为蚀刻液的湿式蚀刻。通过该蚀刻处理,能够将固化性树脂2中的有机成分分解,并且产生无机成分的键合・浓缩,能够形成主要包含无机成分的非涅耳透镜74(参照图8C)。这样,能够制造具有作为固化膜1的非涅耳透镜74的非涅耳透镜基板70。

[0245] [半导体装置的制造方法]

[0246] 对本实施方式中的半导体装置的制造方法进行说明。

[0247] 本实施方式中制造的半导体装置具有如下结构：在具有第1面和位于其相反侧的第2面的基板的该第1面侧，从第1面侧起依次层叠有半导体层、绝缘膜和布线。该半导体装置的制造方法包括：在基板81的第1面81A侧形成半导体层82的工序，该半导体层82具有沟道区域821、和包含与布线接触的接触部的源/漏区域822的（参照图9A）；以及在包含沟道区域821和除了接触部以外的区域的绝缘膜形成区域之上形成绝缘膜83的工序（参照图9B）。

[0248] 形成绝缘膜83的工序包括：将固化性树脂2供给至绝缘膜形成区域的工序；使固化性树脂2固化的工序；以及通过将固化后的固化性树脂2中的有机成分分解并使无机成分残留而形成绝缘膜83的工序。根据本实施方式，通过使供给至绝缘膜形成区域的固化性树脂2固化，并对该固化性树脂2实施规定的蚀刻处理（使用氧气、氮气、氩气、氯气、或将它们中的2种以上混合而成的气体的干式蚀刻处理或湿式蚀刻处理），可以通过简易的方法形成绝缘膜83。

[0249] 以上说明的实施方式是为了容易理解本发明而记载的，并不是为了限定本发明而记载的。因此，上述实施方式所公开的各要素也包括属于本发明的技术范围的全部设计变更、等价物。

[0250] 上述实施方式的固化膜形成方法可以用作在形成有Cr膜等金属膜的石英玻璃基板等的该金属膜上形成作为硬掩模层发挥功能的固化膜1的硬掩模形成方法。这样的硬掩模形成方法例如包括如下工序即可：向金属膜供给上述固化性树脂2的工序、通过使平板模具（例如图1B所示的模具4）与固化性树脂2接触并使其固化而形成被成形树脂层5的工序、通过对该被成形树脂层5实施规定的蚀刻处理来分解有机成分且使无机成分键合・浓缩而形成固化膜1的工序。

[0251] 实施例

[0252] 以下，列举实施例等进一步对本发明进行详细说明，但本发明不受下述实施例等任何限定。

[0253] [实施例1]

[0254] 在石英玻璃基板上涂布固化性树脂2，在从上方按压平板模具的状态下使其固化，形成膜厚150nm的被成形树脂层5。通过对该被成形树脂层5实施使用了氯系（ $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ）气体的干式蚀刻处理（蚀刻时间：1555秒），从而形成膜厚95nm的固化膜1。在图10中示出蚀刻时间与被成形树脂层5的膜厚（nm）的关系。在图10所示的图表中，黑圆（●）是实施例1的结果，空心的菱形（◇）是后述的参考例1的结果，白圆（○）是后述的参考例2的结果。如图10所示，蚀刻时间经过300秒左右后，几乎看不到指数函数的膜厚的变动。根据该结果，确认了通过使用固化性树脂2形成具有规定的初期膜厚的被成形树脂层5，对该被成形树脂层5实施规定的蚀刻处理，从而能够使有机成分分解，并且使无机成分键合・浓缩，形成主要含无机成分的固化膜1。被成形树脂层5中所含的有机成分通过上述干式蚀刻处理而分解，与此相对，无机成分不会通过上述干式蚀刻处理而分解。在干式蚀刻处理的初期（例如从干式蚀刻处理开始起300秒以内）中，认为主要是有机成分被分解。此时，认为无机成分被键合・浓缩，但一部分无机成分被物理蚀刻。因此，在干式蚀刻处理的初期，被成形树脂层5的每单位时间的膜厚减少量相对较大（参照图10）。另一方面，认为在被成形树脂层5中所含的大部分有机成分被分解后（从干式蚀刻处理开始起300秒以后），无机成分的键合・浓缩进行，并且一

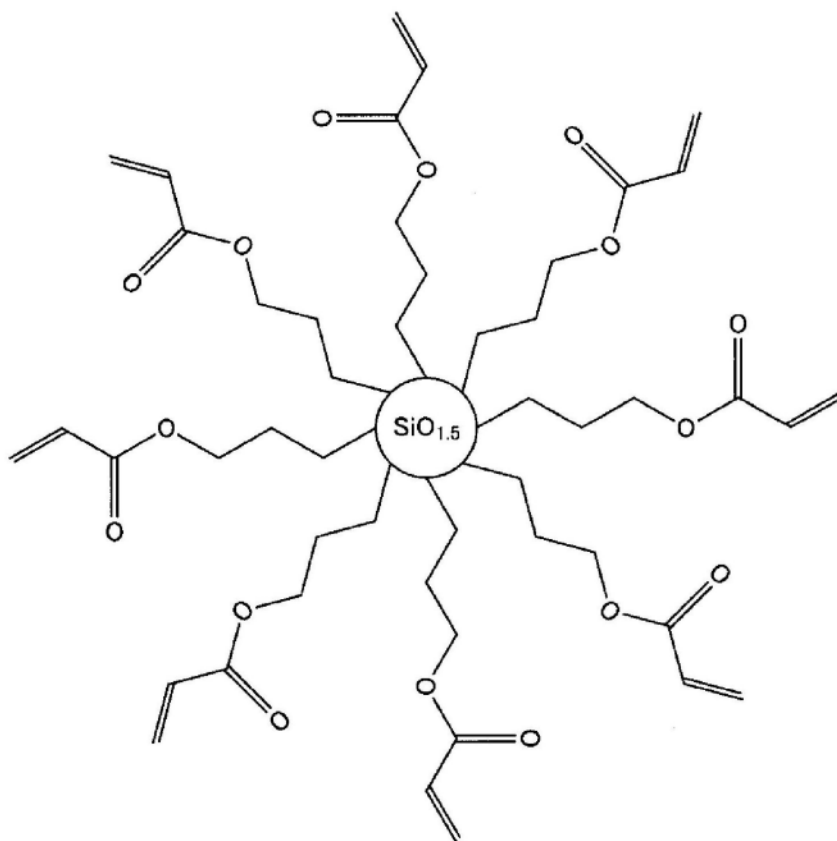
部分无机成分被物理蚀刻。因此,被成形树脂层5的每单位时间的膜厚减少量相对变小(参照图10)。

[0255] 关于被成形树脂层5的初期膜厚 T_0 与固化膜1的膜厚 T 的关系式,在将根据有机成分的分解处理时间 t 而变化的被成形树脂层5的膜厚的每单位时间的减少量设为 Ab^{ct} ,将实质上根据分解处理时间 t 而变化的被成形树脂层5的膜厚的每单位时间的减少量设为 αt 时,关于有机成分的分解处理的初期的每单位时间的被成形树脂层的膜厚减少量即 A ,例如可以根据在30秒以下的短时间内对被成形树脂层5实施蚀刻处理时的该被成形树脂层5的膜厚的变化量,作为每单位时间的变化量而算出。另外, α 可以通过测量在被成形树脂层5的蚀刻处理继续、且被成形树脂层5的膜厚的每单位时间的减少量根据分解处理时间 t 实质上不变之后的被成形树脂层5的膜厚的变化量,从而作为每单位时间的变化量来算出。关于表示被成形树脂层5的膜厚的指数函数的现象的系数即 b 和 c ,可以通过适当调整数值来导出,以便适合于被成形树脂层5的膜厚的变化,但由于数值根据分解处理的条件而变化,所以只要适宜地根据被成形树脂层5(固化性树脂2)的材料、蚀刻处理条件等来导出上述数学式(1)即可。

[0256] 在上述实施例1中,作为固化性树脂2,使用了包含下述所示的具有球状结构的聚合性化合物20质量%、反应性交联剂(含有二甲基硅氧烷的2官能丙烯酸酯,79质量%)和光聚合引发剂(Omnirad907,1质量%)的组合物。需要说明的是,在25℃、40%RH的测定环境中,使用TA Instruments公司制AR-G2,在圆盘板上滴下固化性树脂,使直径40mm的标准钢锥变化为剪切速度10~1000(1/s)时的、25℃、1000(1/s)时的值即固化性树脂的粘度为6.4cPs,可以通过喷墨进行涂布。

[0257] [化学式4]

[0258]



[0259] 式中, $\text{SiO}_{1.5}$ 表示包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 单元的硅氧烷聚合部。

[0260] 上述聚合性化合物以如下方式合成。

[0261] 将3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷11.7g溶解于93.9g的丙酮,加热至50℃。向其中滴下离子交换水13.5g与碳酸钾(K_2CO_3) 0.07g的混合溶液,在50℃搅拌5小时。将所得到的反应液用饱和食盐水和氯仿进行清洗和萃取。除去挥发成分,得到了具有球状结构的上述聚合性化合物。

[0262] [参考例1]

[0263] 除了将被成形树脂层5的膜厚变更为40.5nm以外,与实施例1同样地操作而想要形成固化膜1时,结果在干式蚀刻处理的蚀刻时间330秒时确认到被成形树脂层5的消失(参照图10)。

[0264] [参考例2]

[0265] 除了将被成形树脂层5的膜厚变更为27.3nm以外,与实施例1同样地操作而想要形成固化膜1时,结果在干式蚀刻处理的蚀刻时间120秒时确认到被成形树脂层5的消失(参照图10)。

[0266] [参考例3]

[0267] 作为固化性树脂,使用包含具有球状结构的上述聚合性化合物35质量%、反应性交联剂(含二甲基硅氧烷的2官能丙烯酸酯,64质量%)和光聚合引发剂(Omnirad907,1质量%)的组合物,除此以外,与实施例1同样地操作而想要形成固化膜1时,结果膜厚的变动比实施例1更快地变小,随着时间经过,观察不到膜厚的变动(未图示)。需要说明的是,与实施例1同样地测定的固化性树脂的粘度为20cPs,可以通过喷墨进行涂布。

[0268] [参考例4]

[0269] 作为固化性树脂,使用包含具有球状结构的上述聚合性化合物50质量%、反应性交联剂(含二甲基硅氧烷的2官能丙烯酸酯,49质量%)和光聚合引发剂(Omnirad907,1质量%)的组合物,除此以外,与实施例1同样地操作而想要形成固化膜1时,结果膜厚的变动比参考例3更快地变小,随着时间经过,观察不到膜厚的变动(未图示)。需要说明的是,与实施例1同样地测定的固化性树脂的粘度为54cPs,无法通过喷墨进行涂布,因此通过旋涂进行了涂布。

[0270] [实施例2]压印模具的制造例

[0271] 准备图3A所示的利用石英玻璃基板构成的多级模具基板10',在第1高低差结构12的上表面部12A和第2高低差结构13的上表面部13A涂布实施例1中使用的固化性树脂2,将图3C所示的模板17按压于固化性树脂2,对该固化性树脂2照射紫外线而使其固化,由此形成第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19。需要说明的是,以第1固化性树脂层18的膜厚成为80nm、第2固化性树脂层19的膜厚成为30nm的方式,基于上述数学式(1)调整固化性树脂2的供给量。

[0272] 接下来,通过对第1固化性树脂层18和第2固化性树脂层19实施使用了氯系($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)气体的干式蚀刻处理(蚀刻时间300秒),从而将第2固化性树脂层19除去,并且在位于第1高低差结构12的上表面部12A的遮光膜14上形成作为保护膜15的固化膜1(膜厚40nm),制作了压印模具用基板10。

[0273] 接下来,在压印模具用基板10的基部11的第1面11A、位于第1高低差结构12的上表

面部12A的保护膜15和第2高低差结构13的上表面部13A上,形成包含金属Cr的硬掩模层22(参照图4A),通过喷墨法将压印树脂23的液滴离散地供给到第2硬掩模层222上(参照图4B)。然后,将主模具24的凹凸图案转印于供给到第2硬掩模层222上的压印树脂23而形成树脂图案231,将该树脂图案231作为掩模对第2硬掩模层222进行蚀刻而形成硬掩模图案22P₁。然后,将该硬掩模图案22P₁作为掩模对压印模具用基板10实施干式蚀刻处理,在第2高低差结构13的上表面部13A形成凹凸图案21,由此制造压印模具20。

[0274] [实施例3]基于侧壁法的凹凸结构体的制造例

[0275] 作为具有第1面31A和位于其相反侧的第2面31B的基板,准备外形为6英寸见方且厚度为0.25英寸的合成石英玻璃基板。通过旋涂法将电子束感应型抗蚀剂涂布于该石英玻璃基板的第1面31A,对该抗蚀层进行电子束描绘,进行显影,由此形成图案宽度48nm、高度59nm、半节距52nm、线长10 μ m的线与间隙形状的抗蚀剂图案。

[0276] 接下来,利用氧等离子体对抗蚀剂图案进行干式蚀刻而使其变薄,形成图案宽度26nm、高度48nm的芯材图案32,在芯材图案32上滴下作为侧壁材料33的固化性树脂2的液滴。作为固化性树脂2,使用实施例1中使用的固化性树脂。

[0277] 使具有图案宽度26nm、高度55nm的凸图案341的模具34与滴下到芯材图案32上的固化性树脂2的液滴接触,使固化性树脂2在模具34与芯材图案32之间展开,照射紫外线使其固化,由此形成侧壁材料膜35(参照图5B、图6B)。然后,从固化后的侧壁材料膜35脱离模具34(参照图5C、图6C)。

[0278] 接下来,通过对侧壁材料膜35实施蚀刻处理(使用了氯系(Cl₂+O₂)气体的干式蚀刻处理(蚀刻时间300秒)),使有机成分分解,并且使无机成分键合·浓缩,在芯材图案32的侧壁形成图案宽度26nm、高度23nm的侧壁图案36(参照图5D、图6D)。然后,通过使用了含氧气体的等离子体灰化除去形成有侧壁图案36的芯材图案32(参照图5E、图6E),制造具有线与间隙状的侧壁图案36的凹凸结构体30。

[0279] [实施例4]基于XPS的表面组成分析

[0280] 除了将被成形树脂层5的膜厚变更为39nm,进行干式蚀刻处理直到膜厚变为24nm以外,与实施例1同样地操作,形成固化膜1,利用X射线光电子能谱法(XPS)对该固化膜1进行表面组成分析。另外,对于干式蚀刻处理前的被成形树脂层5,也同样地进行了基于X射线光电子能谱法(XPS)的表面组成分析。其结果是,固化膜1和被成形树脂层5中的元素的组成比(%)如下述表1所示。

[0281] [表1]

[0282]

		组成比(%)				
		C	O	Si	其他	
[0282]	干式蚀刻处理前	被成形树脂层表面	63	18	18	1
	干式蚀刻处理后	固化膜表面	36	38	23	3
		固化膜内部(基板附近)	56	22	20	2

[0283] (其他:N等)

[0284] 根据表1所示的结果确认到,经过干式蚀刻处理而形成的固化膜具有如下浓度梯度:在固化膜的表面附近硅(Si)原子的浓度变高,硅(Si)原子的浓度沿着固化膜的厚度方向朝向固化膜内部变低。另外,确认到,经过干式蚀刻处理而形成的固化膜具有如下浓度梯

度:在固化膜的表面附近碳(C)原子的浓度变低,碳(C)原子的浓度沿着固化膜的厚度方向朝向固化膜内部变高。

[0285] 附图标记说明

[0286] 1…固化膜

[0287] 2…固化性树脂

[0288] 10…压印模具用基板

[0289] 20…压印模具

[0290] 30…凹凸结构体

[0291] 60…凸透镜基板

[0292] 70…菲涅耳透镜基板

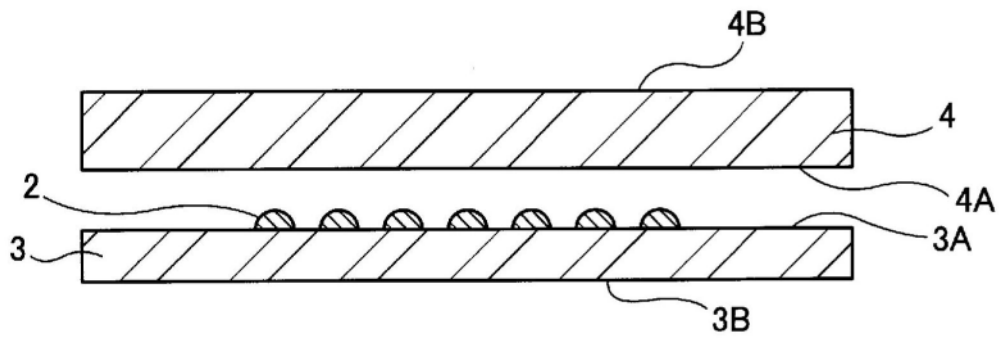


图1A

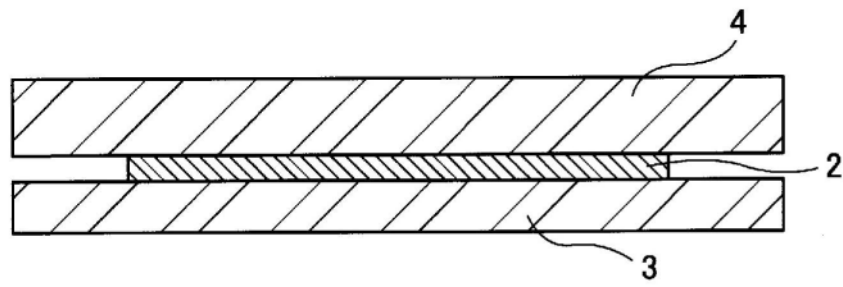


图1B

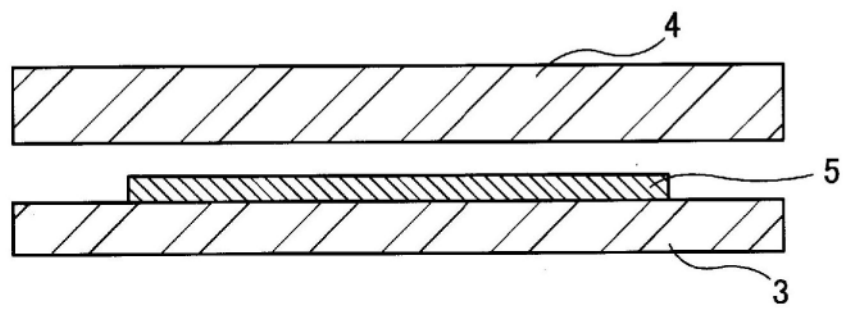


图1C

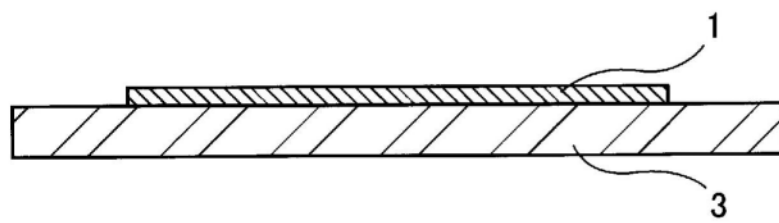


图1D

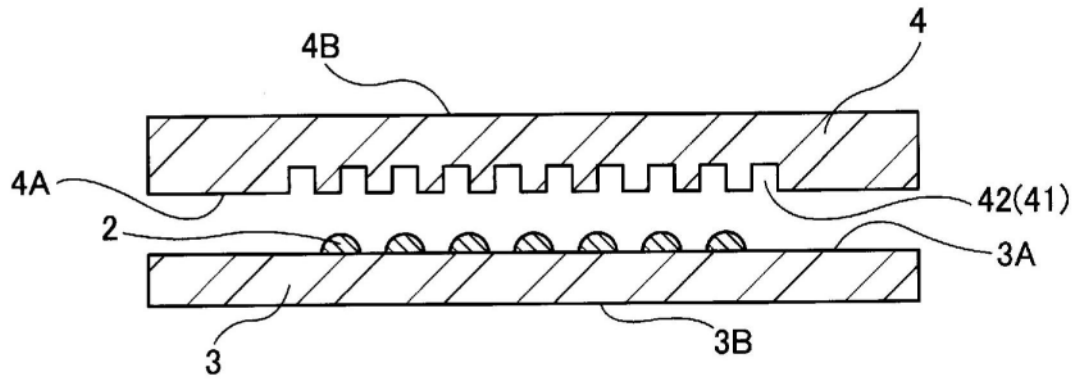


图2A

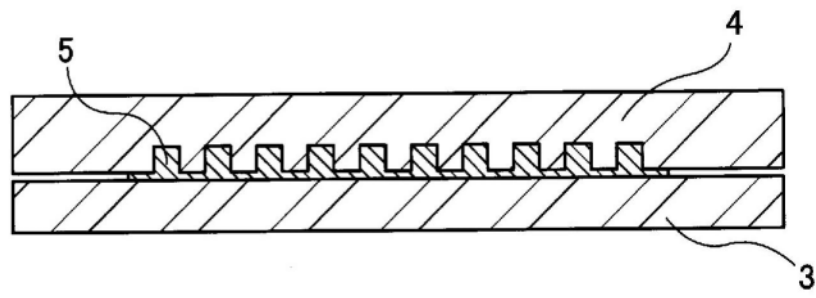


图2B

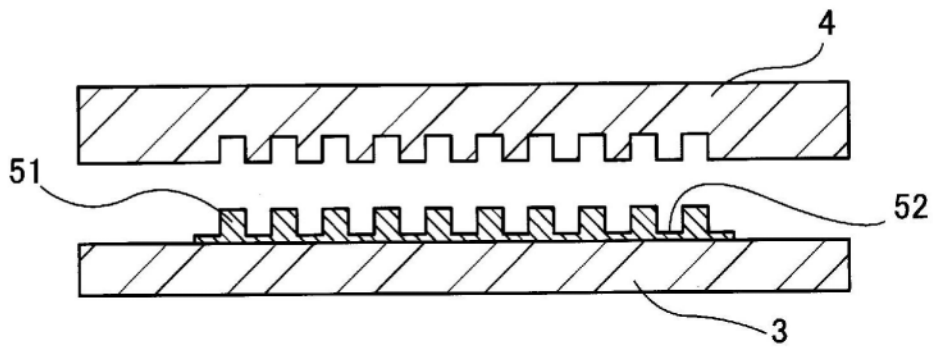


图2C

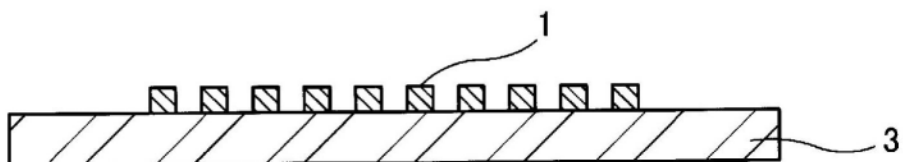


图2D

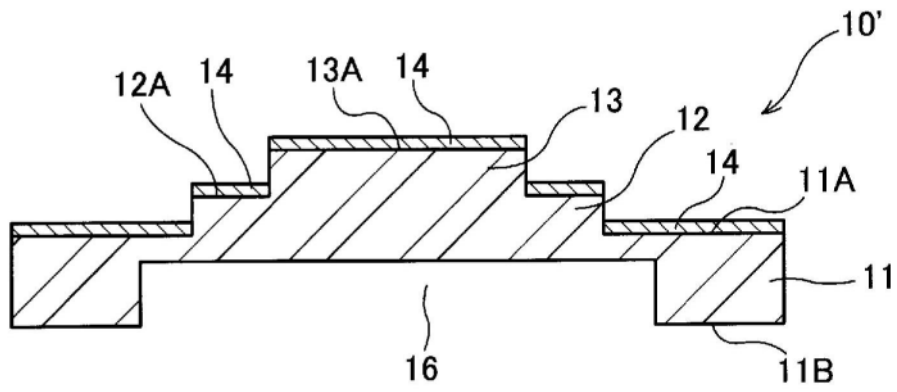


图3A

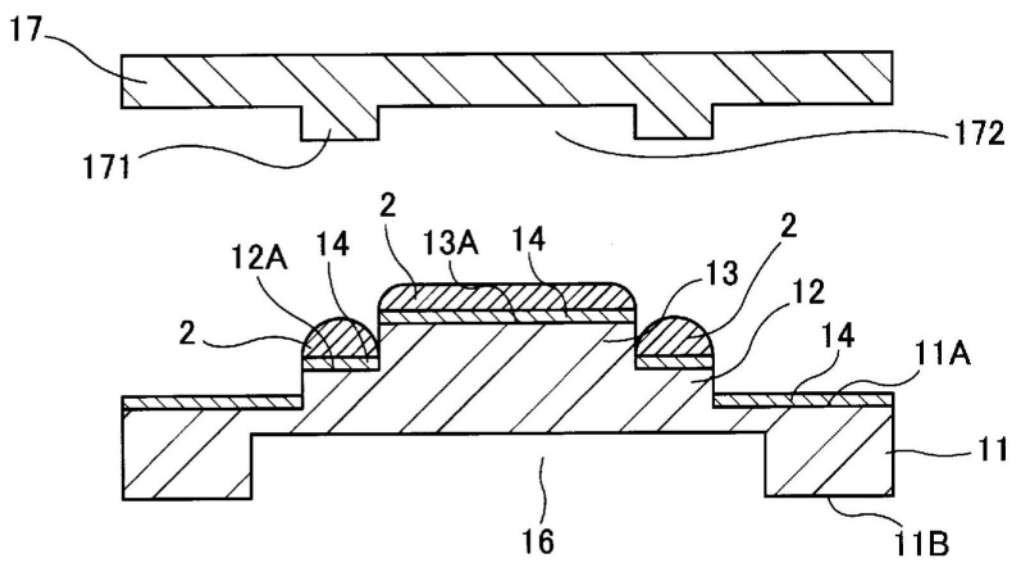


图3B

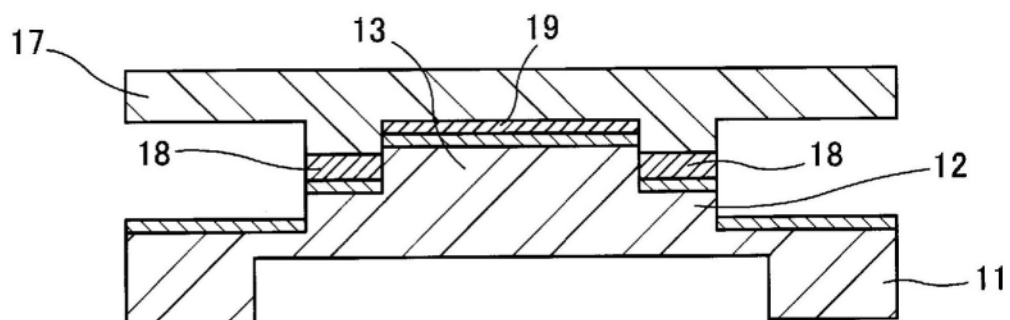


图3C

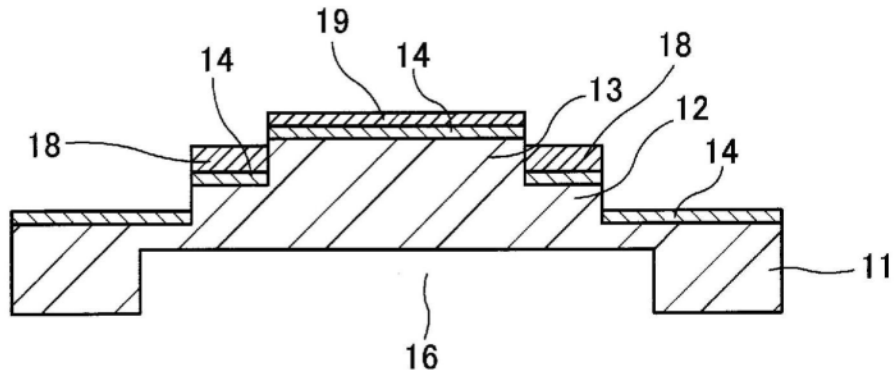


图3D

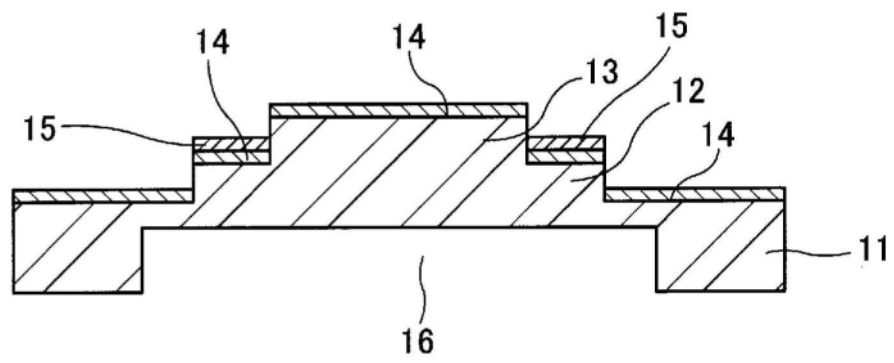


图3E

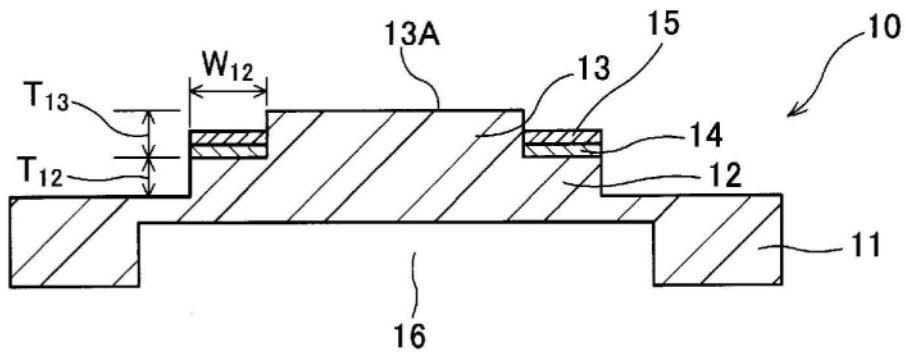


图3F

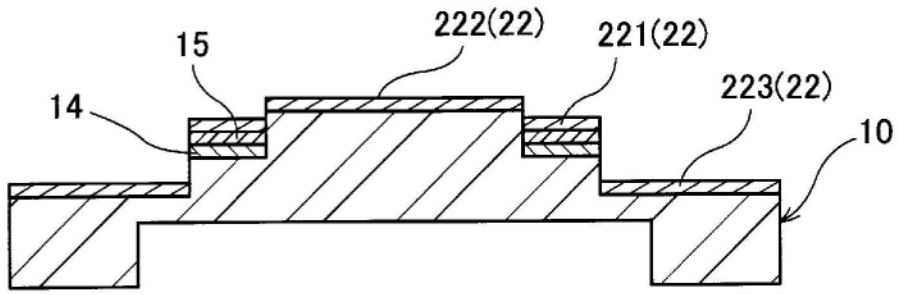


图4A

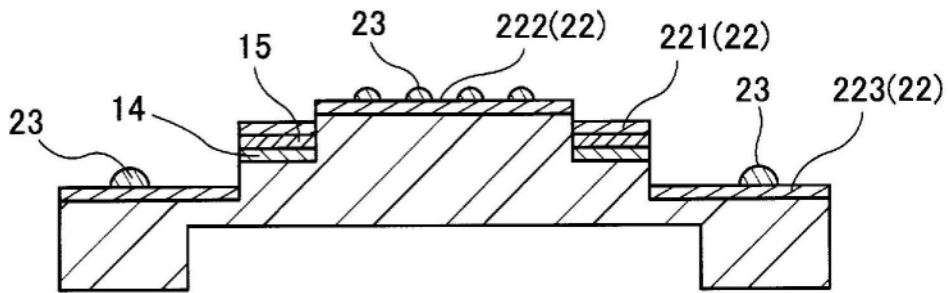


图4B

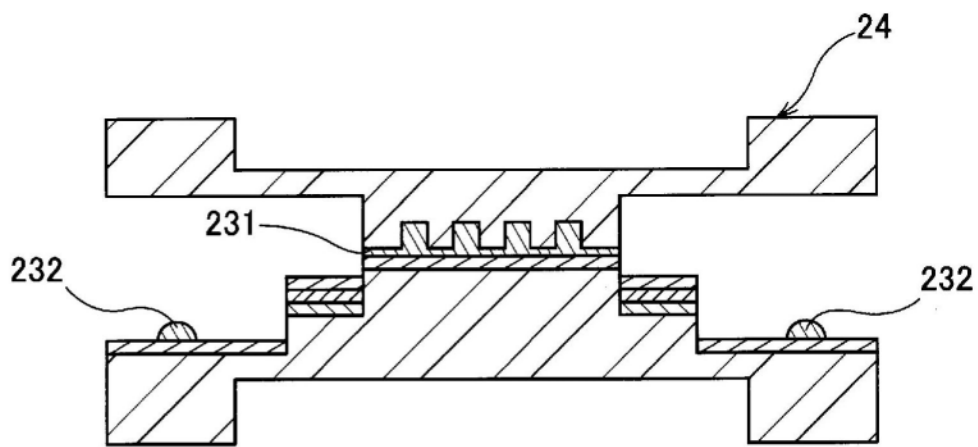


图4C

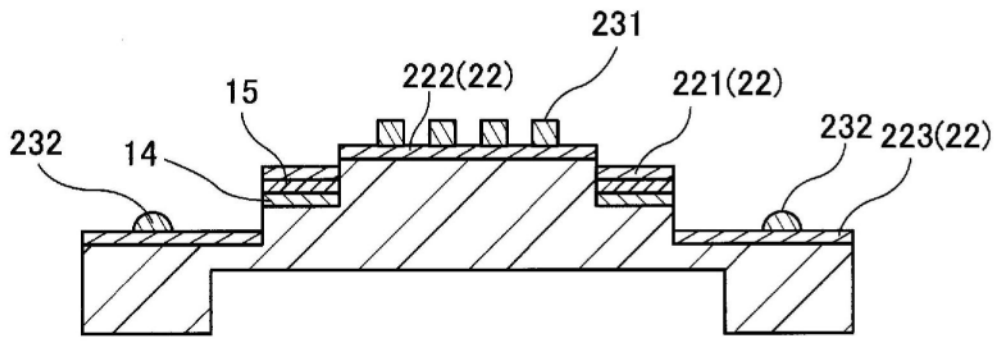


图4D

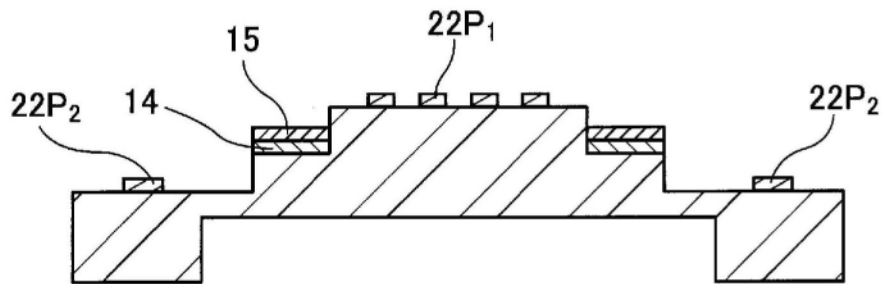


图4E

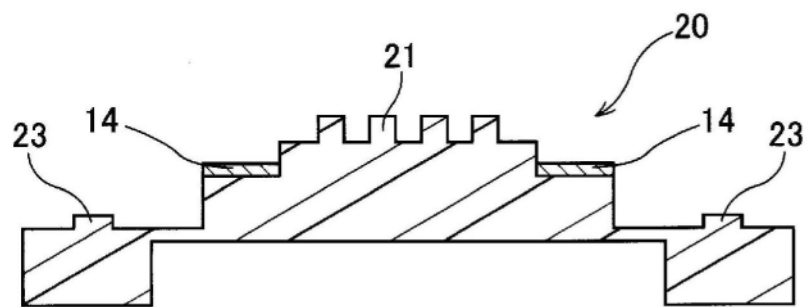


图4F

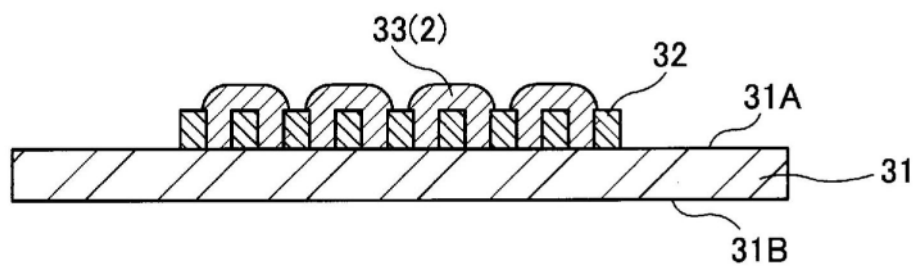


图5A

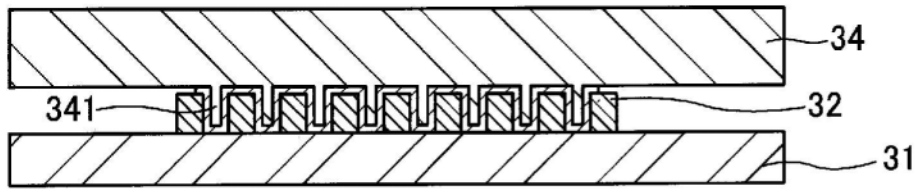


图5B

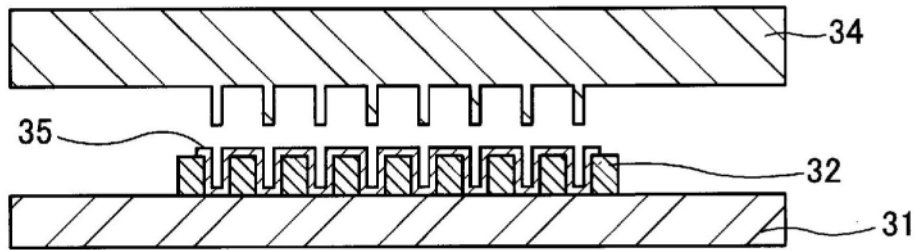


图5C

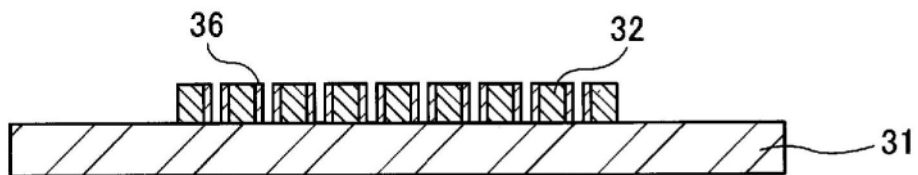


图5D

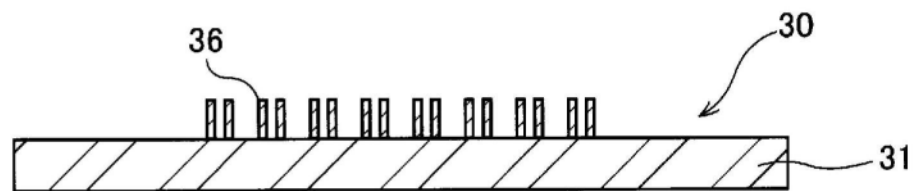


图5E

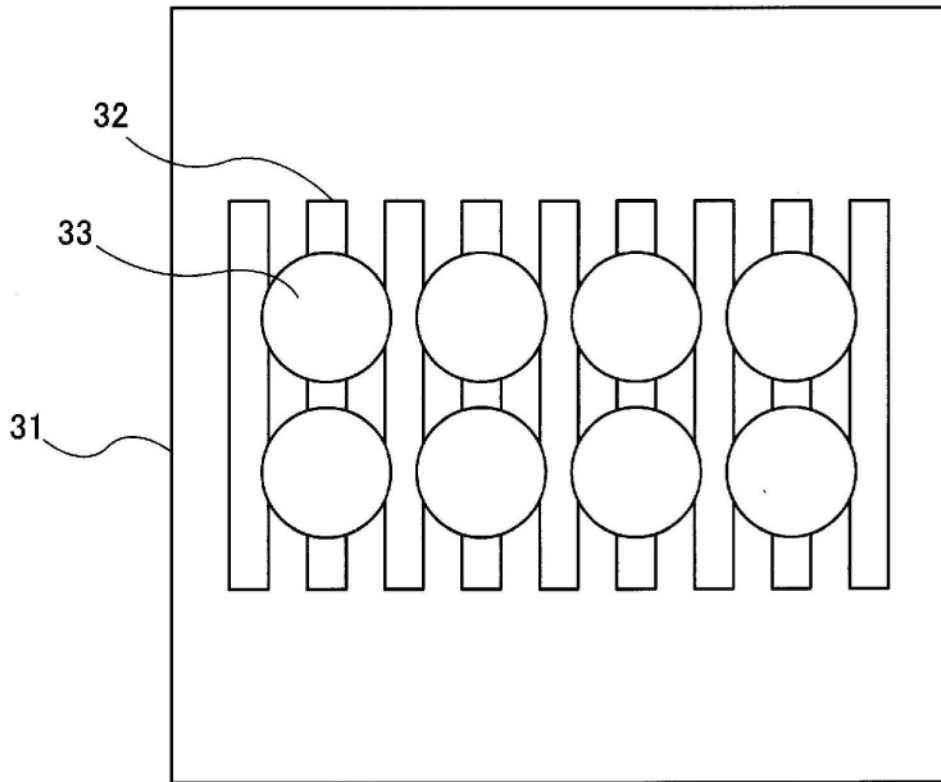


图6A

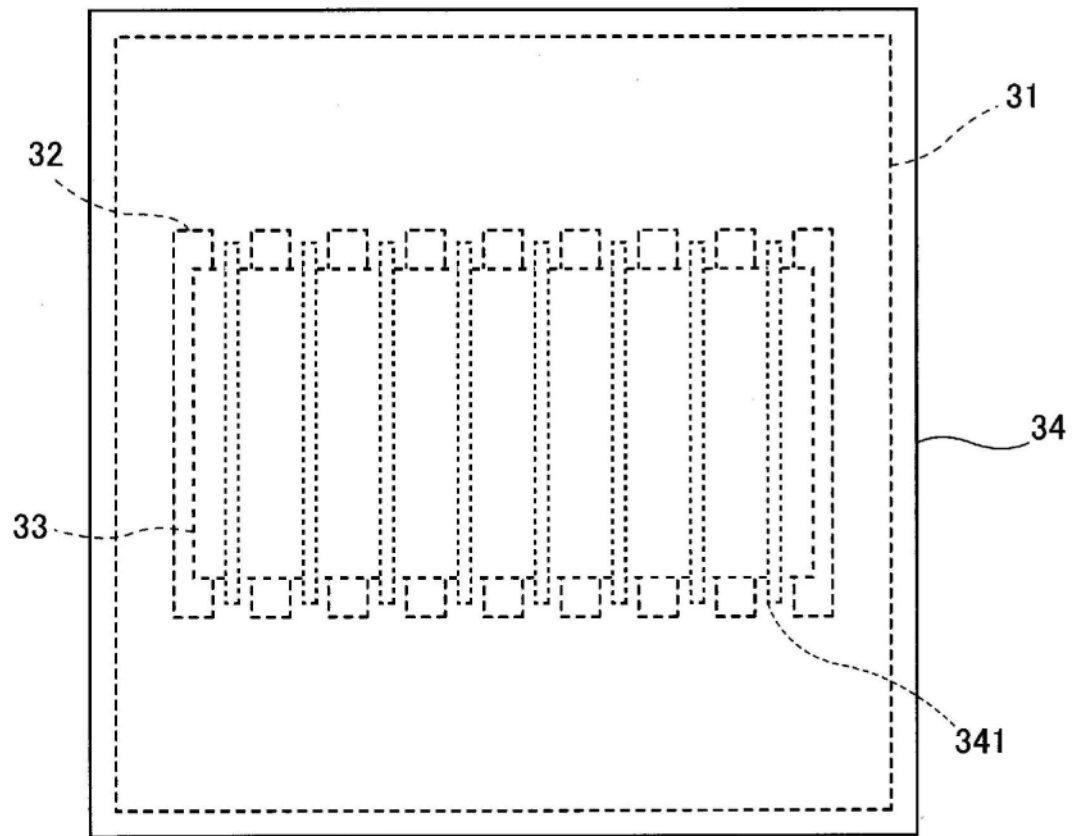


图6B

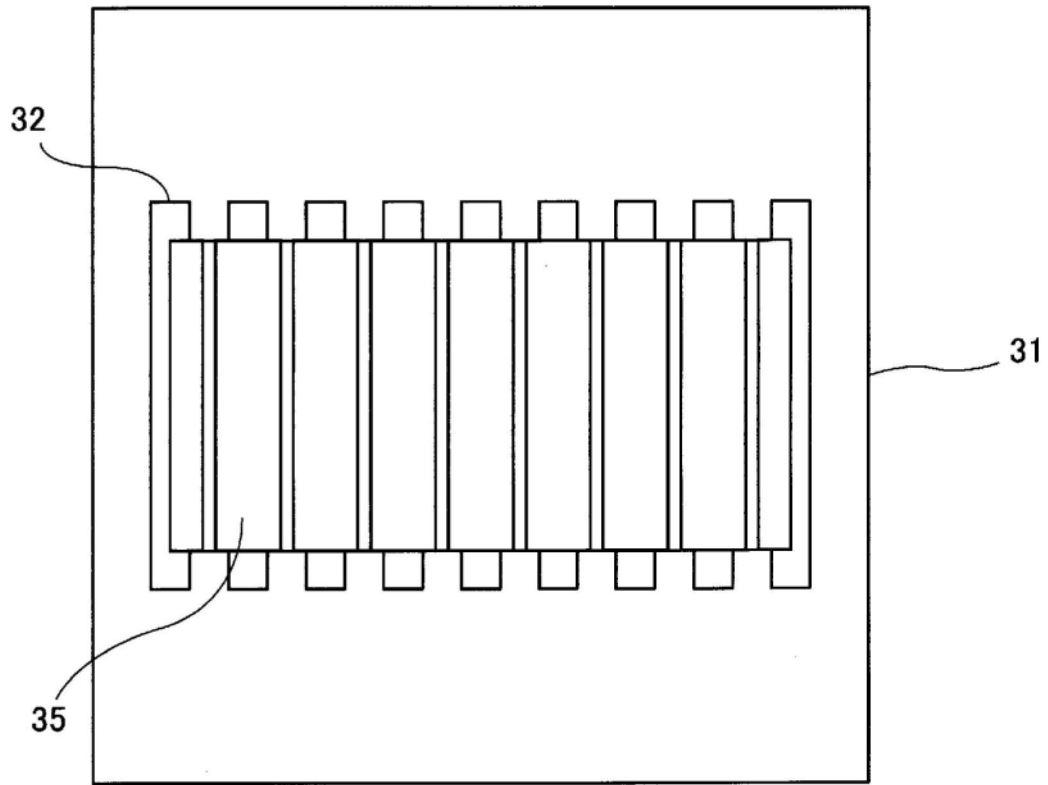


图6C

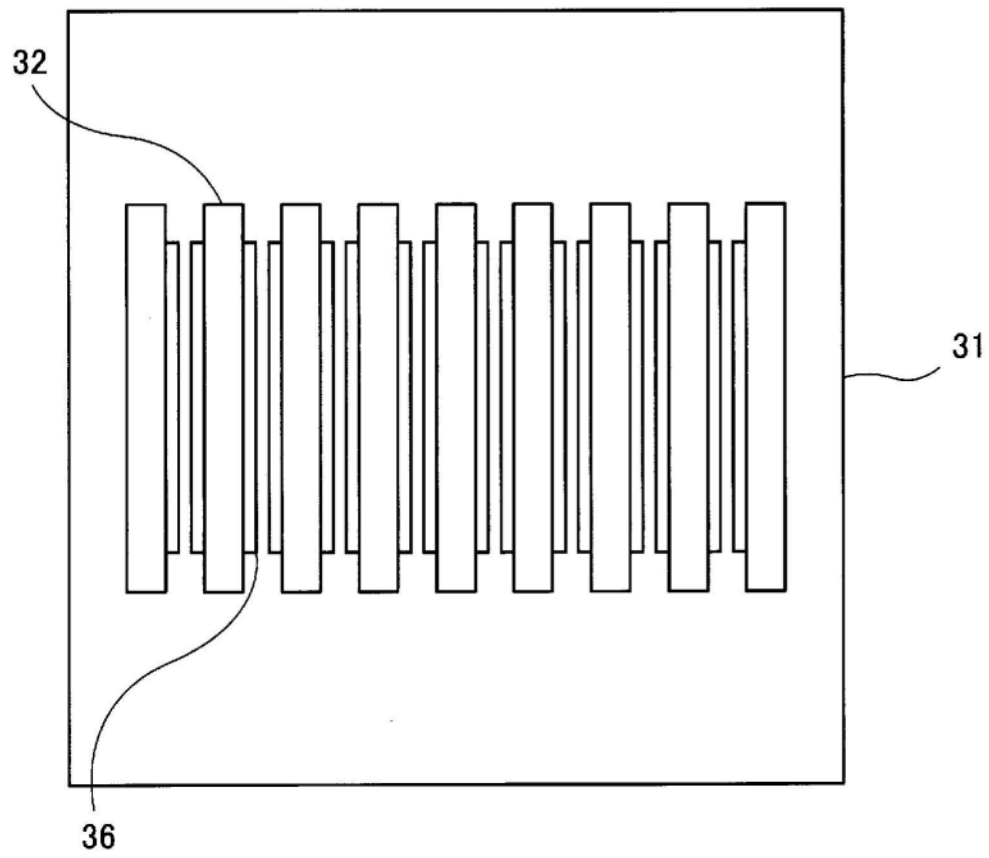


图6D

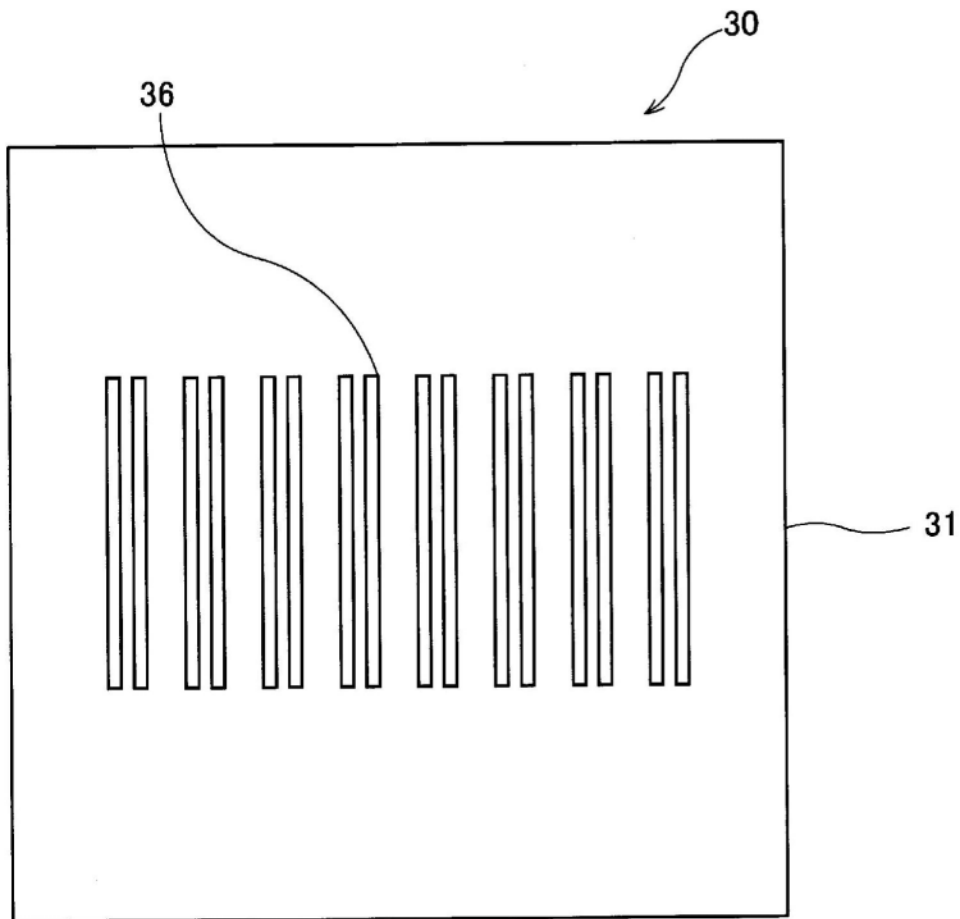


图6E

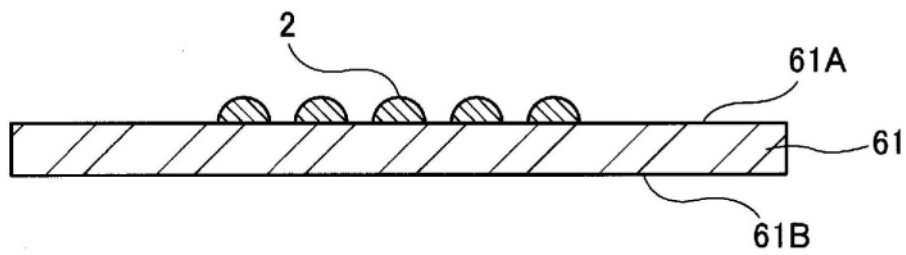


图7A

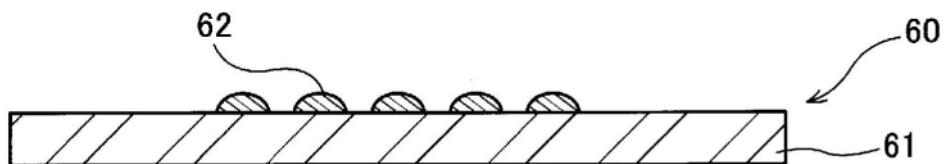


图7B

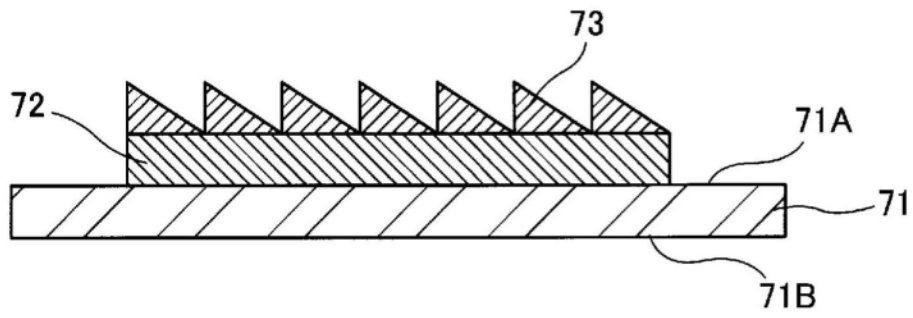


图8A

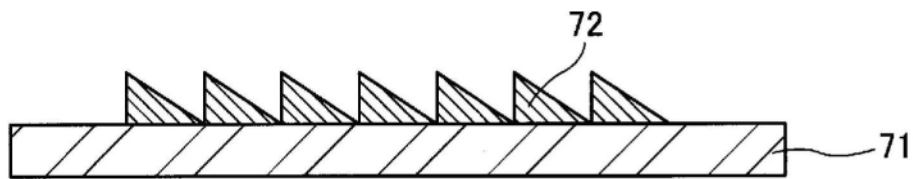


图8B

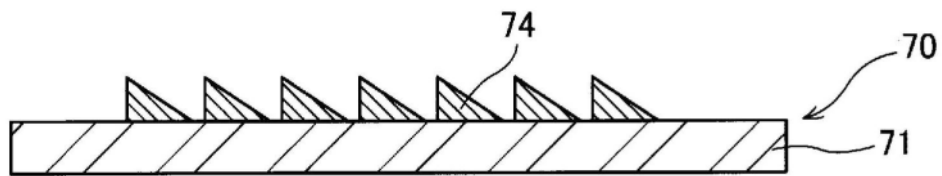


图8C

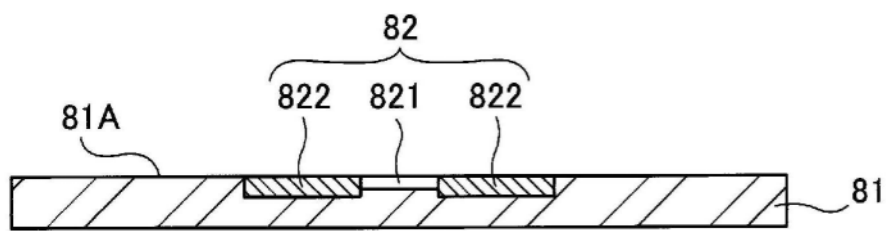


图9A

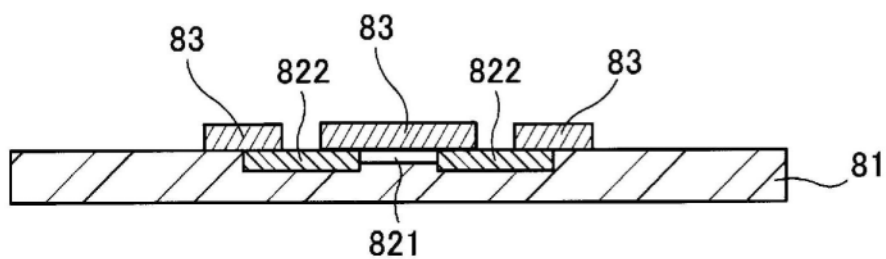


图9B

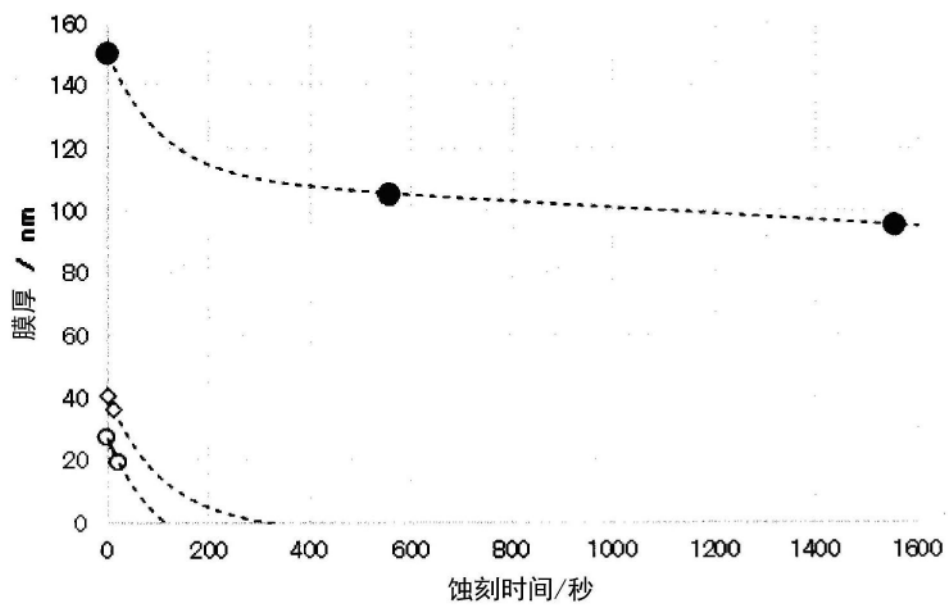


图10