



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월10일
(11) 등록번호 10-1767179
(24) 등록일자 2017년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(21) 출원번호 10-2009-0126769
(22) 출원일자 2009년12월18일
심사청구일자 2014년09월16일
(65) 공개번호 10-2010-0071925
(43) 공개일자 2010년06월29일
(30) 우선권주장
08172342.1 2008년12월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/139,030 2008년12월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070031858 A*
KR1020080023252 A*
US20080000373 A1*
JP2008542081 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
오브듀캇 아베
스웨덴 룬드 쉴레바겐 2 (우: 22363)
(72) 발명자
닐손 야콥
스웨덴 에사이-227 31 룬드 회그보배겐 1 피
킬 마티아스 킬
스웨덴 에사이-211 45 말뫼 홀름가탄 6비
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
석혜선, 김용인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박지영

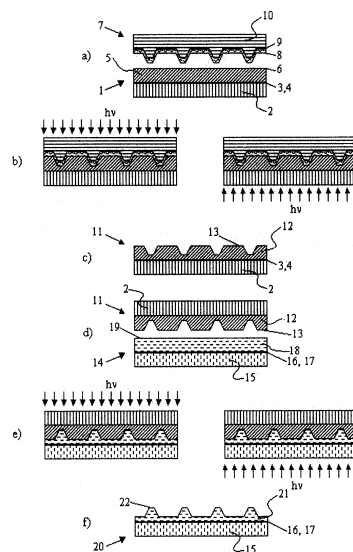
(54) 발명의 명칭 폴리머 물질 표면 상호작용을 변화시키는 방법 및 공정

(57) 요약

본 발명은 광 반응성 화합물, 특히 광개시제 및 아크릴레이트 또는 에폭사이드와 같은 중합가능한 단기능 또는 다기능 모노머들을 포함하는 경화성 물질들을 제공하는 것이다. 물질은 경화 시에 상기 화학 조성물에 공유결합할 수 있는 능력을 가진 작용기들에 의해 완전히 또는 부분적으로 중결된 플루오르-계면활성제들을 함유할 수 있

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



다. 경화성 조성물들은 순수한 아크릴레이트계이거나 아크릴레이트, 에폭사이드 또는 바이닐 에터와 같은 모노머들의 다른 형태의 하이브리드이다. 중합가능한 모노머들은 자유 라디칼 광개시제들 또는 양이온성 광개시제들과 같은 다른 형태의 광개시제를 사용하여 경화될 수 있어서, 결국에는 다른 형태의 모노머들, 예를 들어, 아크릴레이트 및 에폭사이드의 상호침투 네트워크를 포함하는 하이브리드 레지스트를 형성한다. 아크릴레이트/에폭사이드 하이브리드 시스템은, 아크릴레이트의 증가된 변환과 낮은 수축 때문에, 높은 나노임프린트 리소그래피 공정 정확성 면에서 향상된 복제 특성들을 보여준다.

(72) 발명자

링 요한

스웨덴 에스이-214 23 말뫼 크리스티안스타스가탄
10비

에이다리 바박

스웨덴 에스이-244 65 푸롤룬드 쇠드라 욕배겐 10

명세서

청구범위

청구항 1

중간 폴리머 스탬프(IPS)의 제조방법으로서, 중간 폴리머 스탬프는 패턴이 패턴화된 주형으로부터 중간 폴리머 스탬프로 옮겨지고 중간 폴리머 스탬프로부터 기판 레지스트의 표면상으로 옮겨지는 2-단계 임프린트 방법에 사용할 수 있고, 방법은

적어도 하나의 중합가능한 단기능 또는 다기능 아크릴레이트;

적어도 하나의 에폭사이드;

적어도 하나의 자유 라디칼 광개시제 및 적어도 하나의 양이온성 광개시제; 및

하이드록시 또는 아크릴레이트 종결 그룹을 가진 적어도 하나의 플루오르-계면활성제를 포함하는 광경화성 조성물을 제공하는 단계;

광경화성 조성물을 유연한 기판상에 코팅하여 광경화성 폴리머 막을 형성하는 단계;

패턴화된 주형을 광경화성 폴리머 막의 표면에 대해 압축함으로써 패턴을 패턴화된 주형으로부터 광경화성 폴리머 막의 표면으로 옮기는 단계로, 패턴화된 주형은 부착 방지층으로 표면 처리되지 않는 것인 단계;

광경화성 조성물을 제 1 파장 및 제 2 파장의 복사에 순차적으로 노출시켜 광경화성 폴리머 막을 경화시키는 단계로, 광경화성 조성물은 광경화에 의해 중합된 아크릴레이트 및 에폭사이드의 상호침투 네트워크들을 포함하는 하이브리드 물질을 형성하는 것인 단계; 및

경화된 폴리머 막으로부터 주형을 제거하여 낮은 표면 에너지를 가진 유연한 중간 폴리머 스탬프를 제공하는 단계

를 포함하는 것인 중간 폴리머 스탬프(IPS)의 제조방법.

청구항 2

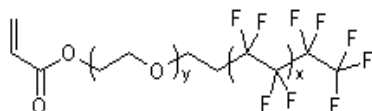
제 1 항에 있어서,

플루오르-계면활성제는 $Y_p-X-CF_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_2-X-Y_p$ 구조를 가진 과불소폴리에터 코폴리머이고, 여기서 X는 지방족 우레탄 빌딩 블록이고, Y는 (메타)아크릴레이트이고, m 및 n은 정수이고, p는 1 또는 2이고, 코폴리머의 과불소폴리에터 부분의 분자량은 1500-2000g/mol이고, 비 m/n은 1.5 내지 2.5인 중간 폴리머 스탬프(IPS)의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

플루오르-계면활성제는 다음 구조:



(여기서 x는 0 내지 6의 정수이고, y는 0 내지 15의 정수이다)

를 가진 아크릴 에스터를 포함하는 것인 중간 폴리머 스탬프(IPS)의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

중간 폴리머 스탬프/기판 레지스트 계면의 부착일은 $27.86 \sim 54.00 \text{ mJ/m}^2$ 이며, 중간 폴리머 스탬프/기판 레지스

트 계면의 계면 에너지는 $0.05 \sim 3.87 \text{ mJ/m}^2$ 인 중간 폴리머 스탬프(IPS)의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 중간 폴리머 스탬프는 나노 임프린트 리소그래피 응용 분야에서 사용되는 것인 중간 폴리머 스탬프(IPS)의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 패턴 복제 및 특히 복제 물질의 화학적 및 물리적 특성들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노구조 - 즉, 약 100nm 이하의 구조들을 재생하기 위한 가장 강력한 기술들 중 하나는 나노임프린트 리소그래피(NIL)이다. 나노임프린트 리소그래피에서 주형 - 주로 스탬프로 불림 - 의 표면 패턴의 역전된 복제물이 기판을 포함하고, 그 위에 도포된 물체, 예를 들어, 폴리머 물질과 같이 주로 레지스트로 불리는 성형가능한 층의 막 속으로 옮겨진다. 물체를 폴리머 막의 유리 전이 온도 이상의 온도로 가열한 후, 스탬프는 막에 대해 압축되고, 냉각되고 스탬프로부터 분리되어 - 주로 디몰딩으로 불림 - 원하는 패턴을 가진 폴리머 막을 형성한다. 이 공정은 "열 임프린트 공정"으로 정의된다. 임프린팅 물질들의 다른 열팽창계수들은 마이크로미터 및 나노미터 구조들의 복제가 요구되는 열 임프린트 공정에서 파괴적일 수 있다. 선택적으로, 포토-레지스트 물질, 즉, 광자 복사에 노출되자마자 경화되는 수지 조성물이 기판을 덮는다. 이것은 소위 "광자-임프린트 공정"은 기판 또는 스탬프가 투명할 것을 필요로 한다. 임프린트에 이어지는 공정에서, 물체 - 기판 및 패턴화된 폴리머 막을 포함 - 는 패턴을 기판의 표적 표면으로 옮기기 위해 임프린트된 영역들 내에서 기판을 식각함으로써 후-가공될 수 있다.

[0003] 임프린트 공정에서 주형으로부터의 패턴을 물체에 옮기는 방법이 제안되었고, JPA 2008-515059, 미국특허출원 11/450377, 미국특허출원 11/268574 및 미국특허출원 11/305157에 개시된 2 단계 공정을 포함한다.

[0004] 임프린트 공정에 사용된 주형 또는 마스터는 일반적으로 고가의 제품이고 따라서 주형에 대한 마모 또는 손상은 최소화되어야 한다. 주형은 임의의 물질로 제조될 수 있으나, 선택적으로 점착 방지층이 제공된 주로 Si, Ni, Ti, 다른 금속들 또는 석영으로 주로 제조될 수 있다. 반면에, 임프린트될 물체는 때때로 금속, 합금, 유기 또는 탄소질 물질을 포함하는 다른 층들로 코팅된 유리, 석영, 금속, 실리콘, 또는 다른 반도체 물질과 같은 비교적 단단한 물질로 주로 제조된다. 이들의 표면에 비교적 부드러운 성형가능한 임프린트 층이 노출된다. 물체의 임프린팅은 평행한 배열이 중요한 결정적인 순간이고, 임프린트된 돌출 구조들 아래에, 주로 약 10nm 미만의 성형가능한 층의 매우 작은 잔류층이 바람직하다. 따라서 어떠한 평행하지 않은 배열 또는 과도한 압력은 주형에 손상을 일으킬 수 있다. 제안된 2 단계 임프린트 방법에 의해, 주형은 주형 물질보다 더 부드러운 폴리머 물질에 대해서만 사용될 것이어서, 손상의 위험을 최소화한다.

[0005] 광자-기초 2 단계 임프린트 공정에서 가장 중요한 특성들 중 하나는 1) 최초 주형 및 IPS 레지스트 및 2) 경화되고 패턴화된 IPS 레지스트 및 기판 레지스트의 두 계면들 사이의 점착 방지(anti-sticking) 또는 부착 방지(anti-adhesion) 특성들이다.

발명의 내용

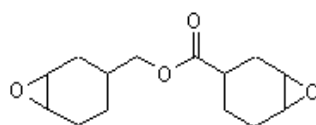
해결 하고자하는 과제

[0006] 임프린트 공정에서 주형의 패턴을 물체에 옮기는 방법이 제안되었고, 광자 복사에 의한 경화를 포함하는 2 단계 공정을 포함한다. 제 1 단계에서, 구조화된 표면을 가진 주형은 주형 표면의 역전된 구조화된 표면 패턴을 가진 유연한 폴리머 복제품을 형성하기 위해 폴리머 물질과 접촉한다. 본 발명에서 중간 폴리머 스탬프(IPS)로 불린다. 제 2 단계에서, IPS가 제 2 주형으로 사용된다. 기판은 성형 물질로 코팅되고 IPS 패턴은 기판상에 도포된 성형 물질의 표면 속에 임프린트된다. 기판상에 이렇게 형성된 패턴은 원래 주형의 패턴과 동일하다. 본 발명은 IPS 및 기판을 위한 경화성 물질을 제공하며, 광 반응성 화합물들, 특히 광개시제들 및 단 기능 및 다기능 아크릴레이트, 에폭사이드 및 바이닐 에터를 포함한다. IPS는 경화 시에 레지스트에 공유결합할 수 있는 능력을 가진 화학적 작용기들에 의해 완전히 또는 부분적으로 중결된 플루오르-계면활성제 실록산들을 함유할 수 있다. 본 발명은 간편한 산업용 도포를 위해 특히 향상된 복제 정확성을 위해 개발된 IPS 및 기판 레지스트 - 순수한 아크릴레이트계 물질 또는 하이브리드 물질 - 모두를 위한 경화성 물질들을 제공한다. 궁극적으로, 향상된 복제 정확성은 순수한 아크릴레이트계 레지스트와 비교해서, 아크릴레이트 모노머들의 낮은 수축과 높은 변환을 나타내는 아크릴레이트 및 에폭사이드와 같은 다른 형태의 모노머들의 상호침투 네트워크들을 포함하는 하이브리드

폴리머들의 사용에 의해 성취된다. 후자의 특성은 IPS 및 아크릴레이트계 기판 레지스트들의 공중합을 피하기 위해서 중요하다.

과제 해결수단

- [0007] 두 개의 다른 물질들 사이의 계면에서 부착-방지 또는 부착은 표면 에너지 또는 계면 에너지와 강하게 관련이 있다. 경화되지 않은 레지스트의 표면 에너지는 특정 화합물, 예를 들어, 플루오르-계면활성제 또는 실록산의 주입에 의해 현저하게 감소할 수 있다. 플루오르-계면활성제 상은 플루오르-계면활성제가 적은 상과 플루오르-계면활성제가 많은 상으로 분리되고 플루오르-계면활성제가 많은 상은 주로 레지스트의 표면에 가깝게 위치한다. 경화 후, 플루오르-계면활성제 함유 레지스트들의 표면들은 20mJ/m^2 이하의 낮은 표면 에너지와 다른 유기 및 유기 용매들과의 관찰된 큰 접촉각을 특징으로 한다. 물질들을 포함하는 폴리실록산은 비교적 낮은 표면 에너지를 특징으로 한다.
- [0008] 표 1: 표 1은 다른 표면들 상에 제공된 물, 1,5-펜테인다이올, 다이아이도메테인 및 에틸렌 글리콜에 대한 접촉각 측정 결과를 나타낸다.
- [0009] 표 1은 물, 1,5-펜테인다이올, 다이아이도메테인 및 에틸렌 글리콜과의 전형적인 접촉각을 나타낸다. 100° 보다 큰 물 접촉각은 경화 후 제제들에 대해 관찰될 수 있다. 또한, 오웬과 웬디트의 모델에 따라 표면 에너지가 극성력과 분산력으로 분리되는 경우, IPS의 표면 에너지(γ)는 분산력 기여(γ^d)에 의해 강하게 지배되는 반면 극성 기여(γ^p)는 플루오르-계면활성제들의 비극성 때문에 매우 낮다.
- [0010] 표 2: 표 2는 오웬, 웬디트, 라벨 및 카엘블의 모델을 사용하는 표 1의 접촉각 결과들로부터 계산한 이들의 분산력 및 극성 기여와 함께 표면 에너지를 나타낸다. 또한, 표는 표 2에 도시된 선별된 표면 에너지 기여로부터 계산한 다른 표면들에 대한 계산된 부착일과 계면 에너지들을 포함한다.
- [0011] 표 2는 스탬프/IPS의 다른 표면들 또는 계면들의 특징을 위해 중요한 일부 변수들, 예를 들어, γ , γ^d , γ^p , W_A , $\gamma_{1,2}$ 를 나타낸다. 다른 변수들은 접촉각 측정으로부터 계산되었다(표 1). 예상대로, 계면들은 대략 30mJ/m^2 의 낮은 부착일(W_A) 및 거의 0mJ/m^2 부터 1mJ/m^2 미만까지의 낮은 계면 에너지($\gamma_{1,2}$)를 특징으로 한다. 낮은 부착일은 조인트가 디몰딩이 쉽게 수행될 수 있도록 낮은 부착 강도를 나타낼 때 매우 유리하다. 낮은 계면 에너지들은 계면을 만드는 두 표면이 화학적으로 매우 유사할 때, 예를 들어, 두 개의 완전히 유사한 물질로 이루어진 조인트가 0mJ/m^2 의 계면 에너지를 나타낼 때 발견된다.
- [0012] 경화 후 높은 등급의 가교와 낮은 용해도를 나타내는 다른 단기능 또는 다기능 모노머들 및/또는 올리고머들의 혼합물들을 함유하는 제제들이 임프린트 물질들로 사용된다. 아크릴레이트계 레지스트들은 높은 반응성을 특징으로 하며 광발생 자유 라디칼의 존재하에서, 주위 온도에서 산소의 부존재하에서, 빠르게 중합한다. 아크릴레이트들은 많은 이유 때문에 매력적인 물질이나, 중합 후 높은 산소 민감도와 중합시 큰 수축과 같은 단점들을 겪는다. 에폭사이드와 바이닐 에터의 양이온 유도 중합은 비교적 느리나, 레지스트의 우수한 기계적 특성, 낮은 수축 및 산소 비민감성 공정과 같은 여러 장점들을 제공한다. 본 발명의 개선은 어떻게 다른 폴리머들의 물질 특성들이 아크릴레이트와 에폭사이드를 포함하는 하이브리드 폴리머 시스템을 형성하는 상호침투 폴리머 네트워크(IPNs)의 적절한 비를 혼합함으로써 양립될 수 있는지를 기술한다[바브리크 등]. IPNs의 합성은 다른 메커니즘, 통상적으로 광 개시 자유 라디칼 메커니즘 및 광 개시 양이온성 메커니즘을 통해 중합된 모노머들의 광 개시 중합에 의해 얻어질 수 있다.
- [0013] 개발된 IPS 레지스트는 아크릴레이트와 에폭사이드를 포함하는 순수한 아크릴레이트계 레지스트 또는 하이브리드 레지스트일 수 있다. 에폭시 작용기들의 높은 반응성은 필수적이고 다음 구조:



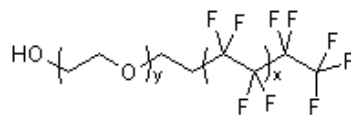
- [0014]
- [0015] 를 가진 비스사이클로지방족 에폭사이드와 같은 높은 고유 링 스트레인을 가진 사이클 에폭사이드에 의해 얻어진다. 링 스트레인은 높은 경화 속도로 유도하는 원자들의 바람직하지 않은 고 에너지 공간 배향 때문에 불안정

화되어 추가 열 경화 단계를 피한다. 높은 에폭사이드 반응성에도 불구하고, 아크릴레이트 및 에폭시계 하이브리드 레지스트들은 아크릴레이트들의 완전한 변환 및 에폭사이드의 낮은 변환에 근접하게 유도하는 아크릴레이트 모노머들의 빠른 경화를 일반적으로 특징으로 한다. 아크릴레이트들의 높은 변환은 만일 기관 레지스트가 아크릴레이트계인 경우 필수적인데, IPS 레지스트의 표면에 밀접하게 존재하는 남아있는 아크릴레이트들이 IPS 레지스트와 기관 레지스트 사이의 공유 결합들의 형성을 유도하는 기관 레지스트의 중합 공정에 참여할 수 있기 때문이다.

[0016] 광개시제들과 방사능 파장을 적절히 선택하면 하이브리드 IPNs의 연속적인 성장을 가능하게 한다[데커], [데커, 데커]. 하이브리드 중합의 이런 세심한 고안은 에폭시 네트워크 합성의 개시 이전에, 높은 가교 아크릴레이트 네트워크의 합성을 가능하게 한다. 이것은 경화되지 않은 IPS 체제를, 예를 들어, 2,4,6-트라이메틸벤조일페닐 포스핀산염에 의해서만 흡수되고 양이온성 광개시제에 의해 흡수되지 않는 투과된 복사에너지(파장 > 350nm)에 노출시킴으로써 성취된다. 제 2 단계에서, 샘플은 양이온성 광개시제, 예를 들어, 트리아릴설포늄 헥사플루오르인산염에 의해 흡수된 투과되지 않은 광자 기초 복사에너지에 노출되어, 존재하는 아크릴레이트 폴리머 네트워크 내에서 에폭시 모노머들의 중합을 개시하여 IPNs를 형성한다. 연쇄 중합은 감소된 폴리머 수축과 같은 물질 특성들의 개선을 위한 가능성 있는 기술로 제공되는데, 이는 에폭사이드의 낮은 수축과 더 높은 임프린트 정확성 등 때문이다.

[0017] IPS 레지스트의 점착 방지 처리는 IPS 레지스트 및 기관 레지스트의 방출을 용이하게 하는 낮은 표면 에너지를 일으킨다. 경화된 IPS 레지스트의 표면 처리를 피하기 위해서, 특정 플루오르-계면활성제들 또는 실록산들이 경화되기 전에 성형 물질에 첨가되는 경우 유익하다. 특히, 소수성 플루오르-계면활성제들 분자는 점착 방지층을 형성하는 성형 레지스트의 표면으로 확산하도록 만들어질 수 있다. 이 기술과 관련된 공통적인 문제는 많은 플루오르-계면활성제들이 큰 물질에 단지 약하게 비 공유결합적으로 결합한다는 것이고, 플루오르-계면활성제들은 주형 스탬프의 오염들 때문에, 여러 NIL 공정에서 덜 사용된다. 본 발명은 비 공유결합 모드로 이전에 사용된 플루오르-계면활성제들의 효과적인 공유 결합을 위해 개발된 기술들뿐만 아니라 IPS 레지스트/기관 레지스트 임프린팅 기술을 위해 개발되고 최적화된 새로운 플루오르-계면활성제들을 사용함으로써 이런 문제들을 극복한다.

[0018] Zonyl[®] FSO-100은 플루오르계면활성제이고, 과불소화 알킬 사슬 블록 및 유리 하이드록시 작용기로 종결된 에틸렌 글리콜 블록으로 구성된다. 이것은 듀폰에 의해 제조되고 다음 구조를 가진다:

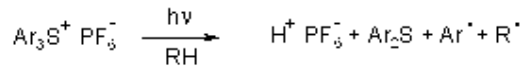


[0019] 여기서 x는 0 내지 7의 정수이고 y는 0 내지 15의 정수이다.

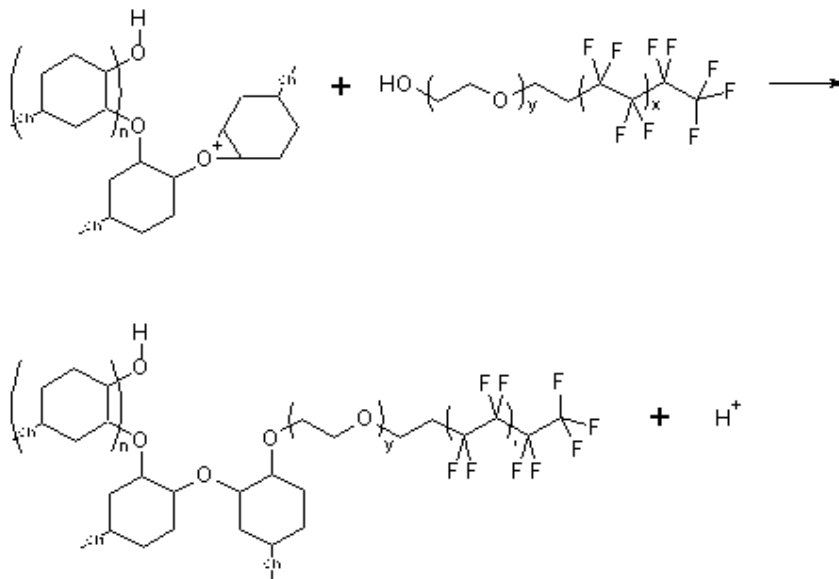
[0020]

[0021] Zonyl[®] FSO-100은 비 공유결합된 점착 방지제로서만 NIL 응용분야에 사용되고 있다. 플루오르계면활성제의 말단 하이드록실기는 이하에 설명된 메커니즘에 따라 사슬 이동제로 작용하는 에폭사이드 또는 바이닐 에터 모노머의 양이온성 중합에 관여한다:

Photoinitiation



Chain transfer

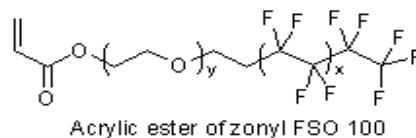


[0022]

[0023]

Zonyl[®] FSO-100 분자는 고 반응성 에폭사이드 또는 바이닐 에터에 공유결합될 수 있으나, 일반적으로, 아크릴레이트와 같은 실온에서 중합가능한 다른 형태들의 모노머들에 공유결합되지 않는다. IPS 레지스트에 대한 공유결합을 위해 적절한 다른 관련 플루오르-계면활성제는 다음 구조를 가진 Zonyl[®] FSO-100의 아크릴 에스터이다:

[0024]



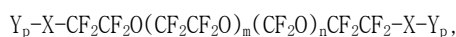
[0025]

여기서 x는 0 내지 7의 정수이고 y는 0 내지 15의 정수이다. Zonyl[®] FSO-100의 아크릴 에스터는 실시예에서 기술된 절차에 따라 염화 아크릴로일에 의한 Zonyl[®] FSO-100의 처리에 의해 제조되었고 IPS 제제에서 플루오르-계면활성제로 사용될 수 있다.

[0026]

점착 방지층을 형성하는 성형 레지스트의 표면으로 확산할 수 있는 능력을 가진 효과적인 플루오르-계면활성제들로서 강한 효능을 나타낸 분자들의 한 종류는 아크릴레이트와 같은 하나 이상의 화학적 작용기들로 종결된 과불소폴리에터(PFPE)계 유도체 말단이다. 예를 들어, PFPE 주쇄는 직선형 또는 가지형 지방족 우레탄 블록 코폴리머 사슬을 통해 아크릴레이트에 연결되었고 다음 구조를 갖게 제조된다:

[0027]



[0028]

여기서 X는 지방족 우레탄 빌딩 블록이고, Y는 (메타)아크릴레이트이고, m 및 n은 정수이고, p는 1 또는 2이다. 코폴리머의 PFPE 부분의 분자량은 1500-2000g/mol이고 비 m/n은 1.5 내지 2.5이다.

효과

[0029]

상기와 같이 본 발명의 경화성 조성물들은 순수한 아크릴레이트계이거나 아크릴레이트, 에폭사이드 또는 바이닐 에터와 같은 모노머들의 다른 형태의 하이브리드이고, 아크릴레이트/에폭사이드 하이브리드 시스템은, 아크릴레이트의 증가된 변환과 낮은 수축 때문에, 높은 나노임프린트 리소그래피 공정 정확성 면에서 향상된 복제 특성들을 보여준다.

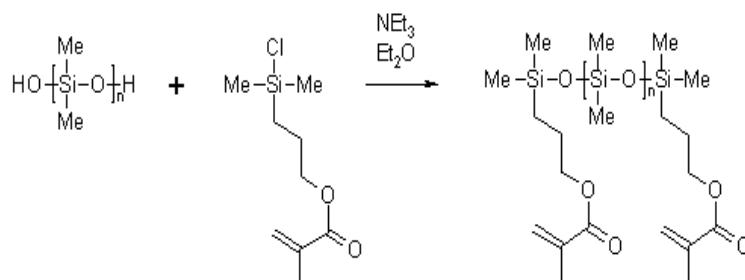
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030]

기판 레지스트

[0031]

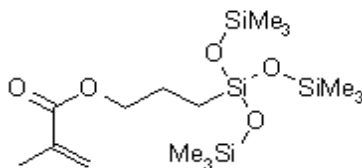
기판 레지스트는 순수한 아크릴레이트계 레지스트 또는 두 형태의 폴리머로부터 결합된 물질 특성들을 가진 아크릴레이트와 바이닐 에터의 하이브리드 레지스트일 수 있다. 아크릴레이트와 바이닐 에터를 포함하는 하이브리드는 라디칼 중합에 의해 형성된 공중합된 아크릴레이트와 바이닐 에터 네트워크 모두 및 양이온성 중합에 의해 형성된 바이닐 에터 네트워크로 구성될 것이다. 아크릴레이트/바이닐 에터 하이브리드에 형성된 네트워크들은 자유 라디칼과 양이온성 중합 모두가 일어날 수 있는 바이닐 에터의 능력 때문에 훨씬 높은 정도로 공유결합으로 연결된 아크릴레이트/에폭사이드 하이브리드와 비교될 것이다[Decker, Decker]. 기판 레지스트는 다양한 아크릴옥시-기능화된 실록산들을 함유할 수 있다. 이들은 아래 반응식에 의해 예를 들은 3-메타크릴옥시프로필다이메틸클로로실란과 같은 다양한 아크릴옥시실란들에 의한 하이드록실-중결 폴리다이메틸실록산들의 실란화에 의해 통상적으로 제조된 자유 라디칼 중합성 실록산들이다:



[0032]

[0033]

여기서 n은 대략 7이다. 아크릴옥시-기능화된 실록산들의 합성은 여러 특허들(예를 들어, 미국특허 제 4675346호)에 기술되고 약간의 아크릴옥시-기능화된 실록산들을 구입할 수 있다. 기능화된 실록산들은 수소-중결 폴리다이메틸실록산들과 올레핀의 전이-금속 촉매화된 수소화규소첨가(hydrosilylation)를 사용하여 합성될 수 있다. 계면 에너지를 최소화하기 위해서, 기능화된 폴리다이메틸실록산들은 기판 레지스트 및 IPS 레지스트의 표면/계면으로 확산할 수 있다. 표면 작용기들에 밀접한 반응성 아크릴레이트의 부착의 감소된 일과 낮은 농도는 디몰딩 공정을 돕는 것으로 생각된다. 부착일의 유사한 감소는 경화되지 않은 기판 레지스트, 예를 들어, 다음 구조를 가진 메타크릴옥시프로필트리스(트라이메틸실록시)실란에 다른 아크릴옥시실란들을 첨가함으로써 성취될 수 있다:



[0034]

[0035]

경화되지 않은 기판 레지스트에 실란들을 첨가하면 기판 레지스트의 식각 저항력을 개량시킬 것이다.

[0036]

본 발명의 주요 목적들 중 하나는 IPS 레지스트와 기판 레지스트 모두의 표면 에너지를 조절함으로써 디몰딩 공정을 쉽게 하고 IPS와 기판 레지스트의 계면에서 화학적 상호작용들을 최소화하는 것이다. 결과적으로, 임프린트는 기판 레지스트로서 최초로 설계된 제제가 IPS 레지스트로서 최초로 설계된 제제를 기초로 한 기판 레지스트와 함께 IPS 레지스트로서 사용되는 경우 성공적일 수 있다. 그러나, IPS 레지스트 제제만 플루오르-계면활성제들을 함유할 수 있는 반면 기판 레지스트와 IPS는 기능화된 실록산들을 함유할 수 있다.

[0037]

실험

[0038]

Zonyl® FSO 100의 아크릴 에스터

[0039]

Zonyl® FSO 100의 아크릴 에스터는 하이드록실 사슬 중결 불소화된 Zonyl® FSO 100($M_w \sim 725\text{g/mol}$, ^{19}F 및 ^1H NMR 분석에 의해 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x$, $n \sim 4$ 및 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y$, $n \sim 8$)로 제조하였다[페리어 등]. 30mL의 다이클로로메테인 속의 Zonyl® FSO 100(5.0g, 6.9mmol)과 염화 아크릴로일(0.75g, 8.3mmol)의 용액에 트라이에틸아민(0.3mL)을 첨가하

였고 혼합물을 0℃에서 4시간 동안 교반한 후 주위 온도로 가열하고 추가로 12시간 동안 교반하였다. 반응물에 50mL의 에틸 아세테이트를 첨가하고 혼합물을 30mL의 NaHCO₃의 포화 수용액으로 2회 추출하였다. 유기층을 MgSO₄ 위에서 건조하고 감압하에서 농축시켜 노란색 오일로서 아크릴 Zonyl[®] FSO 100 에스터를 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.43 ppm (1H, dd, CH₂=CH-), 6.15 ppm (1H, dd, CH₂=CH-), 5.83 ppm (1H, dd, CH₂=CH-), 4.31 ppm (2H, m, -COO-CH₂-), 3.6-3.8 ppm (32H, m, O-CH₂-CH₂-O), 2.43 ppm (2H, m, CH₂-CF₂-).

[0040]

기관 레지스트

[0041]

기관 레지스트는 순수한 아크릴레이트계 레지스트 또는 아크릴레이트와 바이닐 에터 또는 아크릴레이트와 에폭 사이드를 포함하는 두 형태의 폴리머로부터 결합된 물질 특성들을 가진 하이브리드 레지스트일 수 있다.

[0042]

IPS 레지스트 조성물 1

[0043]

조성물 1("IPS50"으로 부름)은 대략 0.25중량%의 플루오르-계면활성제 Y-X-CF₂CF₂O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y를 함유하는 순수한 아크릴레이트계 IPS 제제이고, 여기서 X는 짧은 직선형 우레탄 블록 코폴리머 사슬이고 Y는 메타크릴레이트기이다.

[0044]

IPS 레지스트 조성물 2

[0045]

조성물 2("IPS70/95"로 부름)는 대략 1중량%의 Zonyl[®] FSO-100 유도체를 함유하는 아크릴레이트/에폭사이드-하이브리드 IPS 제제이다.

[0046]

IPS 레지스트 조성물 3

[0047]

조성물 3("IPS105"로 부름)은 대략 1중량%의 플루오르-계면활성제 Y₂-X-CF₂CF₂O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y₂를 함유하는 아크릴레이트/에폭사이드-하이브리드 IPS 제제이고, 여기서 X는 긴 가지형 우레탄 블록 코폴리머 사슬이고 Y는 아크릴레이트기이다.

[0048]

IPS 레지스트 조성물 4

[0049]

조성물 4("IPS110"으로 부름)는 대략 0.8중량%의 플루오르-계면활성제 Y₂-X-CF₂CF₂O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y₂를 함유하는 아크릴레이트/에폭사이드-하이브리드 IPS 제제이고, 여기서 X는 긴 가지형 우레탄 블록 코폴리머 사슬이고 Y는 아크릴레이트기, 0.6중량%의 Zonyl[®] FSO 100의 아크릴 에스터이다.

[0050]

IPS 레지스트 조성물 5

[0051]

조성물 5("IPS102"로 부름)는 대략 1중량%의 플루오르-계면활성제 Y₂-X-CF₂CF₂O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y₂를 함유하는 순수한 아크릴레이트계 IPS 제제이고, 여기서 X는 긴 가지형 우레탄 블록 코폴리머 사슬이고 Y는 아크릴레이트기이다.

[0052]

기관 레지스트 조성물 1

[0053]

기관 레지스트 1("SR20/47"로 부름)은 기능화된 실록산들이 없는 순수한 아크릴레이트계 기관 레지스트 제제이다.

[0054]

기관 레지스트 조성물 2

[0055]

기관 레지스트 2 조성물("SR02"로 부름)은 기능화된 실록산들을 함유하는 순수한 아크릴레이트계 기관 레지스트 제제이다.

[0056]

기관 레지스트 조성물 3

[0057]

기관 레지스트 3 조성물("SR35"로 부름)은 기능화된 실록산들을 함유하는 순수한 아크릴레이트계 기관 레지스트 제제이다.

[0058]

공정의 설명:

[0059]

각각 도 1a 및 1b에 나타낸 대로 두 물질 어셈블리(1 및 14)는 도 2에 도시된 2 단계 공정을 성공시키기 위한 필수 전제조건으로 생각될 수 있다. 여기서, 제 1 단계는 도 2a-2c에 도시되며 제 2 단계는 2d-2f에 도시된다.

도 2a에서 실리콘, 석영, 니켈 또는 다른 금속들, 합금 또는 가능하면 폴리머 물질과 같은 물질들로 구성된 스탬프 또는 주형(10)은 대략 마이크로미터 또는 나노미터의 높이와 폭을 가진 골, 홈, 볼록부 또는 오목부를 포함하는 패턴화된 표면(9)을 가진다. 주형 표면(9)은 일반적으로 부착-방지층(8)이 제공되나, 전적으로 그런 것은 아니다. 주형(10)은 표본(1)의 표면(6)과 접촉하는 부착 방지층(8)의 표면이 제공된다. 1-40bar의 압력이 가해져 주형(10)과 표본(1)을 함께 압축한다. 레지스트(5)는 주형 표면(9)의 공극들을 채울 것이고 주형 접촉 방지층(8)과 레지스트 표면(6) 사이의 계면의 계면 에너지를 최소화하기 위해서, 플루오르-계면활성제들이 주로 표면(6)에 밀접하게 결합할 것이다.

[0060] 접착 방지층(8), 폴리머 운반 물체(2) 및 광-중합성 레지스트(5) 및 가능하면 부착 향상제(4)를 갖춘 주형(10)을 포함하는 샌드위치 배열은 도 2b에 도시된 대로 주형(10)의 뒷면을 통해 또는 폴리머 운반 물체(2)를 통해 광자들이 조사된다. 첫 번째 경우에 주형은 투명해야하는 반면, 두 번째 경우에, 폴리머 운반 물체는 이 필요조건을 충족해야 한다.

[0061] 경화시키면 응고된 낮은 표면 에너지 복제물을 생산하며, 최초 주형의 패턴과 반대의 패턴을 가진다. 주형(10)은 유연한 폴리머 복제물(11)로부터 분리되거나 디몰드되어 도 2c에 도시된 대로 폴리머 운반 물체(2) 상에 코팅된 응고된 폴리머 막(12)의 표면상에 양각 이미지를 남긴다. 디몰딩 후 표면(13)의 패턴들의 가소성 변형이 관찰되지 않거나 레지스트 립-오프(rip-off), 예를 들어, 주형(10) 상의 레지스트(12)의 잔류가 관찰되지 않는다. 유연한 폴리머 복제물(11)은 중간 폴리머 스탬프(IPS)로 불린다.

[0062] 2 단계 공정의 제 2 단계에서, IPS(11) 상의 표면(13)의 패턴은 도 2d - 2f에 도시된 대로 표적 기관으로 옮겨진다. 여기서, 표면(13)은 경화되지 않은 광 경화성 레지스트의 얇은 성형층(18)에 의해 덮인 표면(16)을 가진 기관(15)을 포함하는 물체(14)의 표면(19)과 접촉하게 될 것이다. 부착 향상제로 작용하는 얇은 유기층(17)은 기관 표면(16)과 레지스트(18) 사이에 위치될 것이다.

[0063] 도 2e에 도시된 대로, 1 내지 40bar의 가해진 압력의 도움으로 IPS(11)와 물체(14)는 함께 힘을 받아서 광자 복사에너지로 경화될 것이다. 디몰딩 후 IPS(11)의 표면(13) 상의 패턴의 역전은 도 2f에 도시된 대로, 층(21)의 표면(22)에 형성되었다.

[0064] 실시예들:

[0065] 여러 IPS와 기관 레지스트 제제들은 평가되었고, 높은 복제 정확성을 보여주며 산업적으로 쉽고 적절하게 사용될 수 있는 개량된 임프린트 공정을 위한 물질들로서 필수 조건들을 충족한다. 다른 제제들은 IPS 표면(도 2c 또는 2d에서 13)의 추가 부착 방지 처리 없이 2 단계 공정 - 도 2에 개략적으로 기술 - 내에서 사용될 수 있어서, 플라즈마 처리 및/또는 추가 박막에 의한 코팅과 같은 외부 공정이 필요 없다.

[0066] 100nm 이하만큼 작은 패턴을 나타내는 Ni 스탬프 또는 주형의 5개의 선택된 예들은 2006년 일본특허 제 3892460 호에 기술된 대로 얇은 부착 방지막에 의해 덮이고 아래에 기술된 접촉각 측정뿐만 아니라 임프린트 검사들을 위해 사용되었다.

[0067] 표 1은 다른 표면들에 도포된 물, 1,5-펜테인다이올, 다이아이도메테인 및 에틸렌 글리콜에 대한 접촉각을 나타낸다. 모든 측정은 테클리스의 트랙커 장치(Tracker instrument)로 수행하였다. 연구된 표면들은 3개의 다른 항목으로 나눌 수 있다:

[0068] 1) 열 1 및 열 2는 소수성 부착 방지 Ni 주형 또는 스탬프(도 2a의 표면(8))에 대한 데이터를 나타낸다.

[0069] 2) 열 3 내지 열 7은 3-(트라이메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트와 같은 부착 향상제로 선처리된 실리콘 웨이퍼 상에 다른 제제들을 스핀 코팅함으로써 제조된 다른 IPS 레지스트 IPS102, IPS105, IPS110, IPS50 및 IPS70/95의 접촉각을 나타낸다. 최종 막 두께는 600-1200nm로 측정되었다. 플루오르-계면활성제들이 존재하기 때문에, 표면들은 경화 후 뚜렷한 소수성을 나타낸다.

[0070] 열 8 내지 열 10은 3-(트라이메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트와 같은 부착 향상제로 선처리된 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅함으로써 제조된 기관 레지스트 SR35, SR02 및 SR20/47에 대한 접촉각을 나타낸다. 최종 막 두께는 SR02에 대해 대략 70nm이고 SR35 및 SR20/47에 대해 600nm이다. 경화된 불소화되지 않은 기관 레지스트(열 8-10)의 표면들에 대해 관찰된 접촉각들은 불소화된 IPS 레지스트의 표면들에 대해 관찰된 접촉각들보다 현저하게 낮다(열 3-7).

[0071] 표 1에 나타난 접촉각들의 도움으로, 이들의 분산력 및 극성 기여와 함께 계면 에너지들은 오웬, 엔디트, 라벨 및 카엘블의 모델을 사용하여 계산되었다. 다른 값들은 표 2 행 2 및 4에 나타내어진다. 또한, 계산된 부착일

및 선별된 표면 에너지들 기여로부터 계산된 다른 계면들에 대한 계면 에너지들은 표 2, 행 5에 도시된다. 계산된 변수들은 5개 그룹으로 나뉜 다음 계면들을 나타내야 한다:

그룹 1:

그룹 1은 최초 Ni 주형, 여러 경화된-IPS 레지스트 조성물 및 (경화 후 도 2a의 표면(8) 및 도 1a 및 2a의 표면(6)에 해당하는) 이들의 계면들을 특징으로 하는 변수들을 나타낸다. 패턴화된 Ni 스탬프 표면은 분산력 기여(γ^d)에 의해 지배된 낮은 표면 에너지를 특징으로 한다.

그룹 2-5:

그룹 2 내지 5에 나타낸 변수들은 여러 IPS 레지스트 조성물들 및 여러 기관 레지스트 조성물들의 계면들을 나타낸다. 각 그룹은 하나의 IPS 레지스트 내지 하나의 또는 두 개의 기관 레지스트의 계면들을 나타낸다. 값들은 경화 후 도 2c의 표면(13)과 도 1b와 2d의 표면(19) 사이의 표면들과 계면들을 나타낸다. 기관 레지스트들의 계산된 표면 에너지들은 계면활성제를 함유하는 IPS 레지스트들의 표면 에너지보다 현저하게 크다.

실시예 1:

1.5 μ m 두께 막의 IPS 레지스트인 IPS 70/95는 125 μ m의 두께를 가진 폴리카보네이트 막 위에 스핀 코팅하였다. 2 단계 임프린트 공정은 도 2에 따라 수행하였다. 점착 방지 처리된 Ni 스탬프(1)를 30bar의 압력으로 60초 동안 폴리머 막에 대해 압축하였고, 레지스트는 도 2b에 도시된 대로 90초 동안 광자 복사로 경화하였다. 노출 시간 동안 가해진 압력은 30bar로 유지하였다. 그 후에, Ni 스탬프는 경화된 IPS로부터 분리하였다. 완전히 경화된 IPS 레지스트를 갖춘 폴리카보네이트 막을 포함하는 IPS는 제 2 임프린트 공정에서 사용하였다(도 2d). SR02 기관 레지스트는 향상된 부착을 위해 부착 향상제로서 사용된 3-(트라이메톡시실릴)프로필 아크릴레이트로 선처리된 실리콘 웨이퍼 상에 50nm의 두께로 스핀 코팅하였다. 제 2 임프린트는 30초의 광자 복사 시간으로 상기한 대로 수행하였다(도 2e). 디몰딩 후, 경화된 기관 레지스트는 AFM에 의해 검사하였다. 도 3a는 도 3a의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기관 레지스트 표면(도 2f에서 표면(22))의 이미지를 나타낸다.

실시예 2:

Ni 스탬프(2)에 의한 임프린트는 제 2 임프린트 단계에서 기관 레지스트로서 1 μ m 두께의 SR20/47 막을 사용하고 - 제 2 임프린트 단계에서 - 60초의 광자 복사 시간으로 실시예 1의 설명에 따라 수행하였다. 도 3b는 도 3b의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기관 레지스트 표면의 이미지를 나타낸다.

실시예 3:

Ni 스탬프(3)에 의한 임프린트는 실시예 1의 설명에 따라 수행하였다. 그러나, 도포된 기관 레지스트(SR02)는 70nm 두께이었다. 도 3c는 도 3c의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기관 레지스트 표면의 이미지를 나타낸다.

실시예 4:

Ni 스탬프(3)에 의한 임프린트는 제 1 임프린트 단계에서 IPS 레지스트로서 1 μ m 두께의 IPS 110 막을 사용하여 실시예 3의 설명에 따라 수행하였다. 도 3d는 도 3d의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기관 레지스트 표면의 이미지를 나타낸다.

실시예 5:

Ni 스탬프(1)에 의한 임프린트는 제 1 임프린트 단계에서 IPS 레지스트로서 1.5 μ m 두께의 IPS 105 막을 사용하여 실시예 1의 설명에 따라 수행하였다. 도 3e는 도 3e의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기관 레지스트 표면의 이미지를 나타낸다.

실시예 6:

더 작은 구조 크기를 나타내는 Ni 스탬프(4)에 의한 임프린트는 실시예 5의 설명에 따라 수행하였다. 도 3f는 도 3f의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기관 레지스트 표면의 이미지를 나타낸다.

실시예 7

대형 패턴을 나타내는 Ni 스탬프(5)에 의한 임프린트는 제 1 임프린트 단계에서 IPS로서 1.5 μ m 두께의 IPS 50 막 및 제 2 임프린트 단계에서 기관 레지스트로서 1 μ m 두께의 SR20/47 막을 사용하고 두 임프린트 단계에서 60

초의 광자 복사 시간으로 실시예 1의 설명에 따라 수행하였다. 도 3g는 도 3g의 캡션에 제공된 도포된 Ni 스탬프 패턴의 치수를 가진 기판 레지스트 표면의 이미지를 나타낸다.

표 1

[0090]

		물[°]	1,5-펜테인 다이올[°]	다이아이도- 메테인[°]	에틸렌 글리콜[°]
1	패턴화된 Ni 스탬프	107,6	87,5	92,5	-
2	패턴화되지 않은 Ni 스탬프	106,3	81,4	87,7	-
3	IPS102	104,2	86,1	79,0	-
4	IPS105	105,1	86,5	86,2	-
5	IPS110	105,4	83,5	89,7	-
6	IPS50	100,7	-	78,8	88,1
7	IPS70/95	100,2	-	-	-
8	SR35	82,0	67,4	72,1	-
9	SR02	85,3	57,0	57,6	-
10	SR20/47	79,1	54,3	47,1	-

표 2

[0091]

행 → 그룹 ↓	행 1: 주형	행 2: 주형의 표면 에너지			행 3: 복제물	행 4: 복제물의 표면 에너지			행 5: 계면 변수들	
		γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]		γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]	WA [mJ/m ²]	$\gamma_{1,2}$ [mJ/m ²]
그룹 1	패턴화된 Ni 스탬프	13,14	11,37	1,77	IPS102	19,18	18,03	1,15	31,50	0,83
					IPS105	16,09	14,44	1,65	29,04	0,19
					IPS110	14,77	12,82	1,95	27,86	0,05
그룹 2	IPS 102	19,18	18,03	1,15	SR35	29,30	21,69	7,61	45,47	3,01
					SR02	33,69	29,95	3,74	50,63	2,25
그룹 3	IPS 105	16,09	14,44	1,65	SR35	29,30	21,69	7,61	42,48	2,91
					SR02	33,69	29,95	3,74	46,56	3,22
그룹 4	IPS 110	14,77	12,82	1,95	SR35	29,30	21,69	7,61	41,10	3,01
					SR02	33,69	29,95	3,74	44,95	3,87
그룹 5	IPS 15	20,15	18,13	2,02	SR20/47	36,25	31,64	4,61	54,00	2,40

[0092]

참조문헌:

[0093]

[Adamson, Gast] A.W. Adamson and A.P. Gast "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley & Sons, Inc., New York, Sixth Edition, 1997.

[0094]

[Decker] C. Decker, "UV-radiation curing chemistry" Pigment & Resin Technology, Vol 30(5), 2001, pp 278-286.

[0095]

[Decker, Decker] C. Decker, D. Decker, "Photoinitiated polymerization of vinyl ether and acrylate monomer mixturess" J.M.S.-Pure Appl. Chem., Vol A34(4), 1997, pp 605-625.

[0096]

[Hiemenz, Rajagopalan] P.C. Hiemenz and R. Rajagopalan, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, Third Edition, 1997.

[0097]

[Perrier et al] S. Perrier, S.G. Jackson, D.M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, Tetrahedron, Vol 58, 2002, pp 4053-4059; S. Perrier, S.G. Jackson, D.M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, macromolecules, Vol 36, 2003, pp 9042-9047.

[0098]

[Pocius] A.V. Pocius "Adhesion and Adhesive Technology", Hanser Publishers, Munich, Second Edition,

2002.

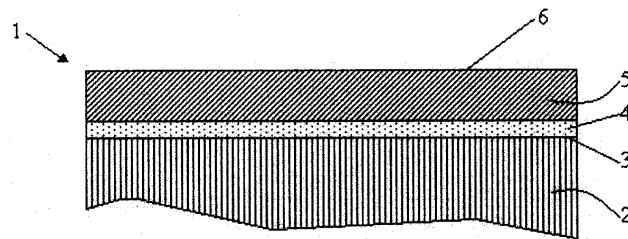
- [0099] [Vabrik et al] R. Vabrik, I. Czajlik, G. Tury, I. Rusznak, A. Ille, A. Vig, "A study of epoxy resin - acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks", *Journal of applied polymer science*, Vol 68, 1998, pp 111-119.

도면의 간단한 설명

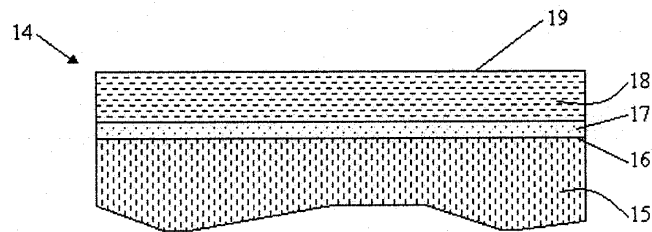
- [0100] 도 1은 a) 폴리머 운반 물체를 덮는 다른 층들 및 b) 기판을 덮는 다른 층들을 나타낸다.
- [0101] 도 2는 UV 기초 2-단계 임프린트 공정을 개략적으로 나타낸다.
- [0102] 도 3은 UV 기초 2-단계 임프린트 공정을 사용하여 임프린트를 수행한 후 기판 레지스트 표면들의 AFM 이미지를 나타낸다. 다양한 패턴 크기와 다른 IPS 및 기판 레지스트 제제를 가진 스탬프들이 사용되었다.

도면

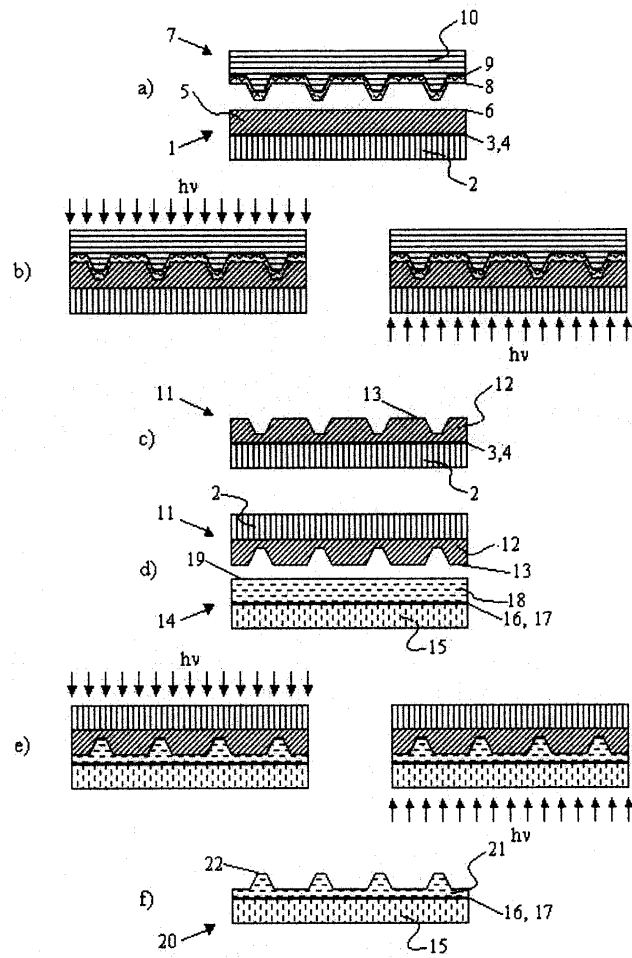
도면1a



도면1b



도면2



도면3

