



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I443138 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098143046

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L101/04 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

B41N1/22 (2006.01)

B41M3/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/19 歐洲專利局

08172338.9

2008/12/19 美國

61/139,023

(71)申請人：歐達凱特公司 (瑞典) OBDUCAT AB (SE)

瑞典

(72)發明人：凱爾 馬休斯 KEIL, MATTHIAS (DE)；尼爾森 賈克柏 NILSSON, JAKOB

(SE)；林 喬漢 RING, JOHAN (SE)；海達利 巴貝克 HEIDARI, BABAK (SE)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

US 2008/0000373A1

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

修改聚合物薄膜表面交互作用之程序和方法

PROCESS AND METHOD FOR MODIFYING POLYMER FILM SURFACE INTERACTION

(57)摘要

本發明提供一種聚合物薄膜表面交互作用性質的修改。在此方法中，聚合物運載物件被一種化學組成物覆蓋，該組成物包含光可聚合化合物、光起始劑或能夠起始聚合反應的觸媒以及半氟化分子。所製得的聚合物模具含有半氟化部分，其係主要位於圖案化表面的表面上及接近表面區域上。該聚合物模具係適合作為在奈米壓印微影術方法中作為具有修改性質的模板。

The invention provides a modification of a polymer film surface interaction properties. In this process a polymer carrier object is covered by a chemical composition, comprising photo-polymerizable compounds, photo-initiators or catalysts with the ability to initiate polymerization and semi-fluorinated molecules. The so-produced polymer mold contains semi-fluorinated moieties, which are predominantly located on the surface and on the surface near region of the patterned surface. The polymer mold is suitable as a template with modified properties in a nano-imprint lithography process.

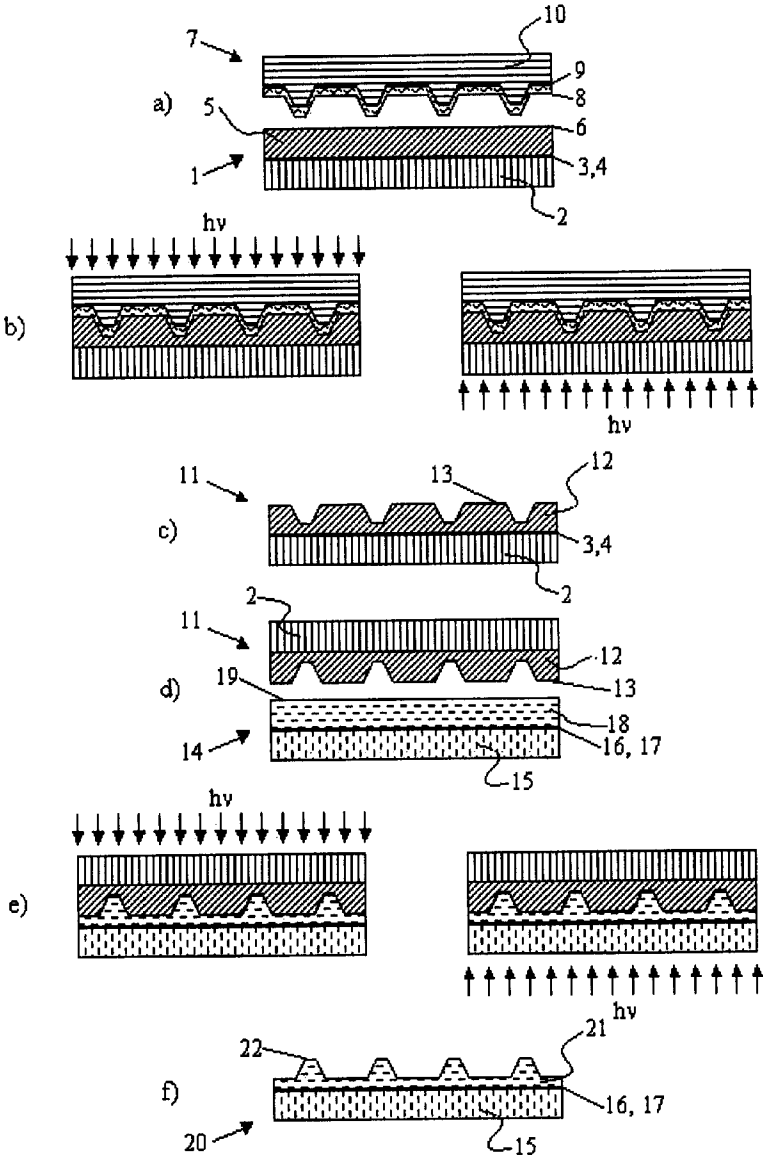


圖 2

- 1 . . . 材料組合或試樣
- 2 . . . 聚合物運載物件
- 4 . . . 助黏劑
- 5 . . . 抗蝕劑
- 6 . . . 表面
- 8 . . . 抗黏著層或抗黏層
- 9 . . . 圖案化表面或模板表面
- 10 . . . 印模或模板
- 11 . . . 可撓性聚合物複本或中間聚合物印模(IPS)
- 12 . . . 經凝固聚合物薄膜或殘餘抗蝕劑
- 13 . . . 表面
- 14 . . . 材料組合或物件
- 15 . . . 基板
- 16 . . . 表面
- 17 . . . 有機層
- 18 . . . 可塑層或抗蝕劑
- 19 . . . 表面
- 21 . . . 層
- 22 . . . 表面

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98143046

C08L 12/04

※ 申請日：98.12.16

※IPC 分類：C08J 5/00

B41N 1/22

B41M 3/00

一、發明名稱：(中文/英文)

修改聚合物薄膜表面交互作用之程序和方法

PROCESS AND METHOD FOR MODIFYING
POLYMER FILM SURFACE INTERACTION

二、中文發明摘要：

本發明提供一種聚合物薄膜表面交互作用性質的修改。在此方法中，聚合物運載物件被一種化學組成物覆蓋，該組成物包含光可聚合化合物、光起始劑或能夠起始聚合反應的觸媒以及半氟化分子。所製得的聚合物模具含有半氟化部分，其係主要位於圖案化表面的表面上及接近表面區域上。該聚合物模具係適合作為在奈米壓印微影術方法中作為具有修改性質的模板。

三、英文發明摘要：

The invention provides a modification of a polymer film surface interaction properties. In this process a polymer carrier object is covered by a chemical composition, comprising photo-polymerizable compounds, photo-initiators or catalysts with the ability to initiate

polymerization and semi-fluorinated molecules. The so-produced polymer mold contains semi-fluorinated moieties, which are predominantly located on the surface and on the surface near region of the patterned surface. The polymer mold is suitable as a template with modified properties in a nano-imprint lithography process.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 材料組合或試樣
- 2 聚合物運載物件
- 4 助黏劑
- 5 抗蝕劑
- 6 表面
- 8 抗黏著層或抗黏層
- 9 圖案化表面或模板表面
- 10 印模或模板
- 11 可撓性聚合物複本或中間聚合物印模(IPS)
- 12 經凝固聚合物薄膜或殘餘抗蝕劑
- 13 表面
- 14 材料組合或物件
- 15 基板
- 16 表面
- 17 有機層
- 18 可塑層或抗蝕劑
- 19 表面
- 21 層
- 22 表面

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於奈米壓印，且詳言之係關於具有抗黏性質或抗黏著性質的聚合物模具。

【先前技術】

再現奈米結構（亦即，100 nm 或更小數量級之結構）之最有效技術之一為奈米壓印微影術（nanoimprint lithography, NIL）。在奈米壓印微影術中，模板（通常稱為印模）之表面圖案的反向複本被轉移至一物件中，該物件包含一基板及向其施加之一可塑層薄膜（通常稱為抗蝕劑，例如聚合物材料）。在將物件加熱至高於聚合物薄膜之玻璃轉移溫度的溫度後，將印模朝向該薄膜按壓，冷卻且自印模釋放（通常稱為脫模），獲得具有所要圖案之聚合物薄膜。此方法被定義為「熱壓印方法」。或者，在暴露於光照射後即固化之光阻材料（亦即樹脂組成物）覆蓋基板。此所謂之「光子壓印方法」需要基板或印模為透明的。在壓印之後的方法中，包含基板及經圖案化之聚合物薄膜的物件可被後加工，例如藉由在壓印區內蝕刻基板，以將圖案轉移至基板之目標表面。

已提出一種在壓印方法中將圖案自模板轉移至物件之方法，其涉及一個兩步驟方法，該方法描述於 JPA 第 2008-515059 號、美國專利申請案第 11/450377 號、美國專利申請案第 11/268574 號及美國專利申請案第 11/305157 號

中。

壓印方法中所用之模板或母板一般為高成本產品，且因此應使模板之磨損或破壞最小化。模板可由任何材料製成，但通常由 Si、Ni、Ti、其他金屬或石英製成，且視情況具有一抗黏層。另一方面，欲被壓印之物件通常由相對硬的材料（諸如玻璃、石英、金屬、金屬氧化物、矽或另一半導體材料）製成，有時塗覆有包含金屬、合金、有機材料或含碳材料之不同層。在其表面上，暴露一相當軟之可塑壓印層。物件之壓印為至關重要的時刻，其中平行配置是重要的，且在壓印突出結構的情況下需要可塑層之殘餘層極小（通常為小於 10 nm 之數量級）。任何非平行配置或超壓可能因此對模板造成破壞。藉由所提出之兩步驟壓印法，模板將僅抵靠比模板材料軟的聚合物材料來使用，藉此使破壞的風險最小化。

如果模板及基板不是由相同材料製成（一般亦非如此），其將具有不同的熱膨脹係數。此意味著在模板及基板的加熱及冷卻期間，膨脹及收縮程度將不同。即使尺寸變化很小，可能在壓印方法中造成破壞，因為將被轉移的圖案的特徵係為微米或奈米數量級。因此結果可能為複製失真。

以光子之兩步驟壓印方法中的最關鍵特性之一為 1) 初始模板與 IPS 抗蝕劑及 2) 經固化且圖案化之 IPS 抗蝕劑與基板抗蝕劑的兩界面之間的抗黏特性或抗黏著性質。

【發明內容】

已提出一種在壓印方法中將圖案自模板轉移至物件之方法，該方法涉及以光子為主的兩步驟方法。在第一步驟中，使具有結構化表面之模板與聚合物材料接觸，產生可撓性聚合物複本，該複本具有模板表面之反向結構化表面圖案。本文中稱為中間聚合物印模（IPS）。在第二步驟中，使用 IPS 複本作為模板，以製得第二複本。其被塗覆可塑表面，以得到顯示與初始模板之圖案相同的複本。

在將塗覆光可聚合化合物的聚合物運載物件向模板按壓、變形及使用 2STU，例如 STU 方法固化時，製得 IPS。在脫模之後，圖案化的 IPS 將作為新模板而被施用，在以光子為主的壓印方法中複製其圖案。在最重要的性質當中，2 步驟壓印方法為初始模板及 IPS 抗蝕劑以及固化及圖案化 IPS 抗蝕劑及基板抗蝕劑的二者界面的抗黏性質或抗黏著性質。

本發明目的係提供一種包含光反應性化合物的材料，該化合物具有一或多種化學官能基類型，例如丙烯酸酯、環氧化物或乙烯醚。此外，該材料包含光起始劑或觸媒以及半氟化分子。當用模板表面（展現低表面能）與此材料接觸時，半氟化分子將會擴散至朝向模板表面的化學組成物表面的接近表面區域。此材料被塗覆在聚合物運載物件上以及被用於經改良的壓印方法中，其具有高複製保真度，且其容易及適合供產業利用。

【實施方式】

初始印模或模板通常係配備抗黏層(亦即自組裝單層薄膜)以減少其表面能，此係敘述於日本專利第 3892460(2006 年)及美國專利申請號 11/597570。通常觀察常用於接觸角測量的各種液體的高接觸角，如表 1 所例示。特別是對水而言，所觀察的接觸角高於 100°，此係由於經抗黏處理表面的高疏水性之故。

包含含有氟界面活性劑之抗蝕劑組成物的 IPS 的抗黏著性質：

半氟化分子或氟界面活性劑具有即使在低濃度下有效地降低液相的表面能的特徵。因此，將氟界面活性劑導入包含光反應性化合物的組成物可藉由在液體表面形成濃縮氟碳層而降低表面能。發生相分離而成為富含氟界面活性劑相及少含氟界面活性劑相，其熱動力學可由吉布氏吸附方程式描述

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dC} \right)_T \quad [1]$$

Γ 為表面(界面)過量濃度， C 為氟界面活性劑的分子濃度， γ 為表面(界面)能及 R/T 為分子氣體常數/溫度(例如參見[Hiemenz, Rajagopalan]))。如果將氟界面活性劑導入包含光反應化合物的組成物， $d\gamma/dC$ 將會變成負值而因此 Γ 變成正數。此導致氟界面活性劑於表面(界面)處濃縮以降低表面(界面)能。

關於二步驟壓印方法，在第一步驟中，配備抗黏層的印模將被往包含氟界面活性劑的非固化抗蝕劑組成物按

壓。該非固化抗蝕劑可被視為具有高黏度的液體。抗蝕劑被沉積至聚合物運載物件上。

本文中，”聚合物運載物件”用語指的是可撓性、延展性及透明聚合物試樣，其包含熱塑性或熱固性聚合物材料。典型的材料為聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、以及聚萘二甲酸乙二酯(PEN)。較佳者，聚合物運載物件係均勻地由一或多種此些材料製成，但是或者在替代具體實例中，該材料亦可包含其他化合物。聚合物運載物件可為薄聚合物薄膜，其係製備於擠製方法(典型厚度為 50 至 200 微米)[Osswald]或者碟狀物，其係在射出模造方法協助下製造(典型厚度為 300 微米至多達 1 毫米)。

經抗黏處理的印模的低表面能($<20\text{mJ/m}^2$ —參見表 2)導致氟界面活性劑在抗蝕劑/印模界面濃縮以減少其界面能(參見方程式 1)。發生的相分離將會影響在抗蝕劑/印模界面的黏著功，其係定義如

$$W_A = \gamma_{\text{印模}} + \gamma_{\text{抗蝕劑}} - \gamma_{\text{印模,抗蝕劑}} \quad [2]$$

黏著功可被視為必須自固體表面(例如印模)去除液體(例如抗蝕劑)所需要的功(參見[Adamson, Gast])。通常而言，包含配備抗黏層的印模及包含氟界面活性劑的抗蝕劑組成物的界面的黏著功 W_A (方程式 2)低於包含經抗黏處理的印模及不含氟界面活性劑的抗蝕劑者，因為在第一種情況下，印模及非固化抗蝕劑二者表現低表面能， $\gamma_{\text{印模}}$ 及 $\gamma_{\text{抗}}$

蝕劑，且即使界面能 $\gamma_{\text{印模, 抗蝕劑}}$ 非常低，WA 將為低值。另一方面，相較於非含氟種類，包含氟界面活性劑的抗蝕劑將會得到更顯著可濕性的印模（亦即會觀察到更小的接觸角），因為氟界面活性劑減少抗蝕劑的表面能以及額外地印模抗蝕劑界面的界面能-作為濕潤劑。較佳的濕潤導致更顯著及更快速的圖案滲透，此係在藉由導入低濃度氟界面活性劑而使抗蝕劑的黏度幾乎維持不變的假設下。該行為可由以下關係表示：

$$z(t) = \left(\frac{r\gamma_{\text{抗蝕劑}} \cos \theta_{\infty}}{2\eta} \left[t - \frac{a}{c} + \frac{ae^{-ct}}{c} \right] \right)^{1/2} \quad [3]$$

其中 $z(t)$ 為抗蝕劑進入圖案中的垂直滲透距離，該圖案包含在時間為 t 時具有直徑 r 的圓柱孔。液體具有黏度 η 及表面能 $\gamma_{\text{抗蝕劑}}$ ， θ_{∞} 為在無限時間之後的接觸角，以及 a 及 c 為可調整的參數（參見，例如 [Pocius]）。如果將不會施用外在壓力，則方程式有效。

因此，導入氟界面活性劑具有三項優點；第一，增加圖案滲透使壓印方法中施用於印模及 IPS 二者之間的壓力減少，第二，方法時間的減少，以及第三，減少表面能，其改良可濕潤性，以及，在固化後，與不純物粒子的黏著性，造成印模的較佳清淨效應。

表 1 顯示與水、1,5-戊二醇、二碘甲烷及乙二醇之典型接觸角。對固化後之不同調配物可觀察到大於 100° 之水接觸角。此外，根據 Owens 及 Wendt 模型，當表面能被分成極性力及分散力時，IPS 之表面能 γ 主要受分散分量 γ^d 支

配，而極性分量 γ^p 由於氟界面活性劑之非極性而極低。

表 2 呈現一些對於特性化印模/IPS 之不同表面或界面重要之參數，例如 γ 、 γ^d 、 γ^p 、 W_A 、 $\gamma_{1,2}$ 。已根據接觸角量測結果（表 1）計算出不同參數。如所預期，界面之特徵為約 30 mJ/m^2 之低黏著功 W_A 及幾乎 0 mJ/m^2 直至 1 mJ/m^2 以下之低界面能 $\gamma_{1,2}$ 。當接合處應展現低黏著強度以便可容易地進行脫模時，低黏著功極其有利。當形成界面之兩個表面的化學性質極其相似時（例如其極性）發現低界面能。例如，由兩種完全相似的材料組成之接合處展現 0 mJ/m^2 之界面能。

施用包含含有氟界面活性劑之抗蝕劑組成物的 IPS 作為用於奈米壓印微影術的模具：

如果施用位於接合處的界面的材料不同，將發生大界面能，例如一者表現高極性而一者為幾乎非極性。在 Owens 及 Wendt 模型中，黏著功可表示為：

$$W_A = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad [4]$$

其中 γ_1^d 及 γ_1^p 為固化 IPS 抗蝕劑（指定為 1）以及非固化基板抗蝕劑（指定為 2）的分散分量及極性分量 - 參見 [Pocius]。考量固化 IPS 抗蝕劑的低表面能 - 其係藉其分散分量主導 - 適合施用於基板抗蝕劑的材料可以減少在方程式 [4] 中的 W_A 的方式選擇。

另一方面，較高的極性分量 γ_2^p 將不會大幅減少 W_A ，因為低值 γ_1^p 之故。然而，更具極性基板抗蝕劑將會使濕潤

性質降解。濕潤性為黏著性的重要性質。由極性成分構成的非固化抗蝕劑表現高表面能，以及因此高內聚功($W_c = 2\gamma_{\text{液體}}$)。此高內聚功導致液體的濕潤行為減少，而 IPS 表面表現低表面能。根據方程式[3]，具有奈米結構化 IPS 表面的滲透被降解，以及-甚至更重要的-擴散入位於 IPS 表面上小於 10 nm-尺寸微孔或孔腔被減少。

在基板抗蝕劑固化之後，方程式[2]及[4]的黏著功 W_A 必須以達到該功的方式被修飾，其係需要打斷介於二固體材料界面鍵結 W_B ：

$$W_B = f(W_A)\zeta \quad [5]$$

此處， $f(W_A)$ 為 W_A 的函數且 ζ 被定義為描述機械能進入材料的損耗的函數。如果二種材料為完全脆性，其在脫模時不會表現機械變形，則 $W_B = W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}$ 。此功可被認作可在界面鍵結中得到的實際黏著中之最小者。不同的參數，描述固/固界面，亦例示於表 2 中。相較於 Ni 印模/IPS 抗蝕劑界面，IPS 抗蝕劑/基板抗蝕劑界面的特徵為略高的 W_A 值(約 40 至 54 mJ/m²)以及較高的 $\gamma_{1,2}$ (約 2 至 4 mJ/m²)。較高的 $\gamma_{1,2}$ 可被解讀為建立 IPS 抗蝕劑/基板抗蝕劑界面的該二表面在化學上的類似度不如建立 Ni 印模/IPS 抗蝕劑界面的該二表面。顯著的機械互鎖(導致在脫模時的塑性變形)可增加 W_A 從典型低於 60 mJ/m² 的數值至 W_B 的數 J/m²。此處， ζ 將會增加，甚至當 W_A 小時， W_B 將會相當大。

另一項重要參數為在介於非固化基板抗蝕劑及固化

IPS 抗蝕劑之間的擴散，如果該固化抗蝕劑可溶於非固化者的成分中。對顯著的抗黏著性質而言，該固化抗蝕劑應該不溶於非固化抗蝕劑。至少，介於 IPS 及基板抗蝕劑之間的靜電交互作用應該被最小化，當該二表面不會表現相反負電性特性時，此可能減少關於 Fowkes [Pocius] 的酸-鹼模型的方程式[4]的 γ_p 。

IPS 抗蝕劑及基板抗蝕劑調配物的化學：

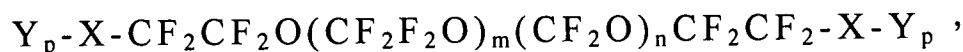
含有不同單官能或多官能單體及/或寡聚物之混合物的調配物在固化後展現高度交聯及低溶解度，其係應用作為壓印材料。以丙烯酸酯為主之抗蝕劑的特徵在於高反應性，且可在光生自由基存在下，在無氧存在下，於環境溫度下迅速聚合。由於多種原因，以丙烯酸酯為主的抗蝕劑為有吸引力之材料，但一般會有諸如高氧敏感性及聚合後收縮率大之缺點。陽離子誘導之環氧化物與乙烯醚的聚合相對緩慢，但提供若干優勢，諸如抗蝕劑之良好機械特性、低收縮率及對氧不敏感之過程。本發明描述如何藉由摻合適當比率之形成包含例如丙烯酸酯及環氧化物之混雜聚合物系統的互穿聚合物網狀結構 (IPN) 來合併不同聚合物之材料特性 [Vabrik 等人]。可藉由光引發之單體聚合來合成 IPN，該等單體經由不同機制 (典型地為光引發之自由基機制及光引發之陽離子機制) 聚合。已研發之 IPS 抗蝕劑可為完全以丙烯酸酯為主之抗蝕劑或包含丙烯酸酯及環氧化物或丙烯酸酯及乙烯醚之混雜抗蝕劑。包含混雜抗蝕劑的丙烯酸酯的特徵一般在於丙烯酸酯單體之快速固化，導致丙

烯酸酯之轉化接近完全，而環氧化物/乙烯醚之轉化率較低。丙烯酸酯之高轉化率，避開接近 IPS 抗蝕劑及以丙烯酸酯為主的基板抗蝕劑表面存在之剩餘丙烯酸酯的聚合反應，而加速有效的脫模。

適當選擇光起始劑與照射波長兩者可實現混雜物 IPN 之連續形成 [Decker], [Decker, Decker]。此項對混雜物聚合之改進允許合成高度交聯之丙烯酸酯網狀結構，隨後引發環氧基網狀結構合成。此係藉由使未固化 IPS 調配物暴露於濾過照射（波長 $>350\text{ nm}$ ）來實現，該照射僅由自由基光起始劑（例如 2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基亞膦酸酯）吸收，而不被陽離子光起始劑吸收。在第二步中，使試樣暴露於基於未濾過光子之照射，該照射由陽離子光起始劑（例如六氟磷酸三芳基鎢）吸收，因此引發環氧基單體聚合於現有丙烯酸酯聚合物網狀結構內，形成 IPN。由於環氧化物之低收縮率及較高壓印保真度等，連續聚合在此處呈現為一種有希望用於改良材料特性（諸如降低之聚合物收縮率）之技術。

對 IPS 抗蝕劑作抗黏處理可產生低表面能，此係增進介於特別是 IPS 抗蝕劑及基板抗蝕劑之間的釋放性質所必須的。低 IPS 表面能導致低黏著功 W_A 以及-如果基板抗蝕劑經小心選擇-以及高界面能 $\gamma_{1,2}$ 。一類分子已顯示出作為能夠擴散至模具抗蝕劑表面以形成抗黏層之有效氟界面活性劑的強大潛力，該等分子為末端以一個或數個化學官能基（諸如丙烯酸酯基）封端之基於全氟聚醚（PFPE）之衍生物。

舉例而言，PFPE 主鏈已經由線性或分支脂族胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈與丙烯酸酯鍵聯且得以製造，其具有以下結構：



其中 X 為脂族胺基甲酸酯嵌段，Y 為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，m 及 n 為整數，且 p 等於 1 至 3，其中該共聚物之 PFPE 部分的分子量為 800-2000 g/mol，或者

其中 X 為脂族胺基甲酸酯建構嵌段，Y 為(甲基)丙烯酸酯且 p 等於 1 或 2。共聚物之 PFPE 部分的分子量為 1500-2000 g/mol，且比率 m/n 為 1.5 至 2.5。

基板抗蝕劑

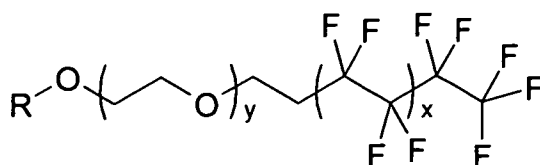
基板抗蝕劑可為完全以丙烯酸酯為主之抗蝕劑，或包含丙烯酸酯及乙烯醚或丙烯酸酯及環氧化物之混雜抗蝕劑，其具有由兩種類型聚合物合併之材料特性。

IPS 抗蝕劑組成物 1

組成物 1(稱為「IPS50」)為完全以丙烯酸酯為主之 IPS 調配物，其含有約 0.25 重量%氟界面活性劑 $Y-X-CF_2CF_2O(CF_2F_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_2-X-Y$ ，其中 X 為短線性胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為甲基丙烯酸酯基。

IPS 抗蝕劑組成物 2

組成物 2(稱為「IPS70/95」)為含有約 1 重量%具有以下結構的氟界面活性劑之丙烯酸酯/環氧化物混雜 IPS 調配物：



其中 R 為在固化時能夠共價鍵結至 IPS 材料的化學官能基，例如丙烯酸酯，x 為含 0 至含 7 範圍的整數以及 y 為含 0 至含 15 範圍的整數。

IPS 抗蝕劑組成物 3

組成物 3（稱為「IPS105」）為丙烯酸酯/環氧化物混雜 IPS 調配物，其含有約 1 重量%氟界面活性劑 $Y_2-X-CF_2CF_2O(CF_2F_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_2-X-Y_2$ ，其中 X 為長分支胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為丙烯酸酯基。

IPS 抗蝕劑組成物 4

組成物 4（稱為「IPS110」）為含有約 0.8 重量%氟界面活性劑 $Y_2-X-CF_2CF_2O(CF_2F_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_2-X-Y_2$ （其中 X 為長分支胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為丙烯酸酯基）以及 0.6 重量%具有 IPS 組成物 2 中特定的結構的氟界面活性劑。

IPS 抗蝕劑組成物 5

組成物 5（稱為「IPS102」）為完全以丙烯酸酯為主之 IPS 調配物，其含有約 1 重量%氟界面活性劑 $Y_2-X-CF_2CF_2O(CF_2F_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_2-X-Y_2$ ，其中 X 為長分支胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為丙烯酸酯基。

基板抗蝕劑組成物 1

基板抗蝕劑 1（稱為「SR20/47」）為無官能化矽氧烷的完全以丙烯酸酯為主之基板抗蝕劑調配物。

基板抗蝕劑組成物 2

基板抗蝕劑 2 組成物（稱為「SR02」）為含有官能化矽

氧烷的完全以丙烯酸酯為主之基板抗蝕劑調配物。

基板抗蝕劑組成物 3

基板抗蝕劑 3 組成物（稱為「SR35」）為含有官能化矽氧烷的完全以丙烯酸酯為主之基板抗蝕劑調配物。

方法之描述

圖 1a 及圖 1b 中分別顯示兩種材料組合 1 及 14，其可被視為完成圖 2 中所示之兩步驟方法之必要的先決條件。此處，圖 2a-圖 2c 中說明第一步，且圖 2d-圖 2f 中說明第二步。在圖 2a 中，由諸如矽、石英、鎳或其他金屬（例如鋁或鈦）、合金或甚至聚合物材料之材料構成的印模或模板 10 具有圖案化表面 9，其包含高度及寬度為微米或奈米數量級之肋狀物、凹槽、突起物或凹處。模板表面 9 配備有抗黏著層 8。安置模板 10，使抗黏著層 8 之表面朝向及接觸試樣 1 之表面 6。在安置之後，將 1-40 巴之壓力，施加於模板 10 或聚合物運載物件 2 的背面，以將模板 10 及試樣 1 按壓在一起。抗蝕劑 5 將填充配備抗黏層 8 的模板表面 9 之空穴。此外，氟界面活性劑將主要沉降於表面 6 上-目前朝向模板抗黏層 8-或者位於抗蝕劑 5 的接近表面區域範圍內以使模板抗黏層 8 與抗蝕劑表面 6 之間界面之界面能減至最小。

如圖 2b) 所示，以紫外光經由模板 10 之背面或經由聚合物運載物件 2 照射夾層配置，該夾層配置係由配備有抗黏層 8 之模板 10、聚合物運載物件 2 及光可聚合抗蝕劑 5 及可能存在之助黏劑 4 所組成。在第一情形中，模板必須

為透明的，而在第二情形中，聚合物運載物件必須滿足此要求。

光照射使抗蝕劑固化以及產生凝固之低表面能複本，其具有與初始模板之圖案相反的圖案。一旦光固化完成，使模板 10 自可撓性聚合物複本 11 分離或脫模，如圖 2c 中所示在塗覆於聚合物運載物件 2 上之經凝固聚合物薄膜 12 的表面 13 上留下立體像。

在脫模後，既未觀察到表面 13 之圖案的塑性變形，亦未觀察到抗蝕劑剝離現象 (rip-off)，例如在進行壓印時已從聚合物運載物件 2 破裂的抗蝕劑 12 或非固化抗蝕劑 5 的殘餘物將覆蓋模板 10 的表面。此係由於介於抗蝕劑表面 13 及模板抗黏薄膜 8 之間的界面的顯著抗黏性質或抗黏著性質，其基於所施用材料及其表面的界定良好的材料組成物，如「包含含有氟界面活性劑之抗蝕劑組成物的 IPS 的抗黏性質」章節所述。可撓性聚合物複本 11 在本文中稱為中間聚合物印模 (IPS)。

在兩步驟方法之第二步驟中，使用 IPS 11 將表面 13 之圖案轉移至目標基板，如圖 2d)-2f) 中所示。此處，可撓性聚合物印模 11 的表面 13 將與物件 14 之表面 19 接觸安置，該物件 14 包含表面 16 經未固化之可光固化抗蝕劑的薄可塑表面層 18 覆蓋的基板 15。用作助黏劑之薄有機層 17 可安置於基板表面 16 與抗蝕劑 18 之間。

如圖 2e 中所示，IPS 11 及物件 14 將藉助於施加介於 1 至 40 巴之間之壓力壓在一起且在使在光可固化抗蝕劑 18

曝露至照射之後，該抗蝕劑將會被固化。脫模後，在層 21 之表面 22 中形成 IPS 11 之表面 13 上之圖案的反向圖，此如圖 2f 所示。通常，IPS11 必須對所施用照射為透明或者顯示微量吸收，以在曝露於照射時傳送固化抗蝕劑 18 所需要足量的照射。

實施例：

已評估數種 IPS 及基板抗蝕劑調配物，其滿足提供改良壓印方法之材料的必要條件，顯示高複製保真度，而且其在工業上易於且適於採用。在圖 2 中以示意圖說明之兩步驟方法中可輕易地應用不同調配物，而不對 IPS 表面（圖 2c 或圖 2d 中之 13）作任何進一步的抗黏處理，且因此避免需要外來方法，諸如電漿處理及/或以額外薄膜塗覆。

呈現小至 100 nm 以下範圍之圖案的 Ni 印模或模板之 5 個所選試樣以薄抗黏薄膜（如 2006 年之日本專利第 3892460 號中所述）覆蓋，以及其在不同接觸角實驗及壓印測試中的應用，如下文所示：

表 1 顯示施加於不同表面之水、1,5-戊二醇、二碘甲烷及乙二醇。所有接觸角量測均以來自 Teclis 之 Tracker 接觸角量測儀器進行。所研究表面可分為三種不同類別：

1) 第 1 行及第 2 行顯示初始 Ni 模板或印模（圖 2a 之表面 8）之數據。由於 Ni 模板之抗黏處理，疏水表面的特徵為水的高接觸角（分別為 $107,6^{\circ}$ 及 $106,3^{\circ}$ ）。

2) 第 3 行至第 7 行顯示包含半氟化分子的不同 IPS 抗蝕劑以作為氟界面活性劑（圖 1a 及 2a 之表面）之接觸角。所

研究的 IPS 抗蝕劑溶液為 IPS102、IPS105、IPS110、IPS50 及 IPS70/95，以及不同的調配物藉由旋塗於矽晶圓上，經助黏劑如甲基丙烯酸矽烷預處理而製備。所得薄膜厚度經量測為 600-1200 nm。固化之後，氟界面活性劑經交聯，其產生氟化表面，具有顯著的疏水性。

第 8 行至第 10 行顯示基板抗蝕劑的數據(圖 1b 及 2d 的表面)。所研究的基板抗蝕劑溶液為 SR35、SR02 及 SR20/47，以及不同的調配物藉由旋塗於矽晶圓上，經助黏劑如甲基丙烯酸矽烷預處理而製備。SR02 所得薄膜厚度為約 70 nm；且 SR35 及 SR20/47 之所得薄膜厚度為 600 nm。對固化非氟化基板抗蝕劑之表面觀察到的接觸角(第 8 行-第 10 行)顯著小於對經氟化 IPS 抗蝕劑之表面觀察到的接觸角(第 3 行-第 7 行)。

已利用 Owens、Wendt、Rabel 及 Kaelble 模型，藉助於表 1 中所示之接觸角來計算出表面能以及其分散分量及極性分量。表 2 第 2 列及第 4 列中顯示不同值。此外，表 2 第 5 列顯示針對不同界面計算出之黏著功及界面能，其係根據匹配表面能分量計算而得(在方程式 2 及 4 協助下)。所計算參數應代表以下界面，分為 5 組：

第 1 組：

第 1 組顯示特性化初始 Ni 模板、數種固化 IPS 抗蝕劑組成物之表面及其界面(固化後的圖 2a 之表面 8 及圖 1a 與圖 2a 之表面 6)之參數。圖案化 Ni 印模表面之特徵在於受分散分量 γ^d 支配之低表面能。

第 2 組 — 第 5 組：

第 2 組至第 5 組中顯示之參數代表數種 IPS 抗蝕劑組成物及數種基板抗蝕劑組成物之界面。各組代表一種 IPS 抗蝕劑與一種或兩種基板抗蝕劑之界面。該等值代表固化後的圖 2c 及圖 2d 之表面 13 與圖 1b 及圖 2d 之表面 19 之間的表面及界面。對基板抗蝕劑計算出之表面能顯著大於對含有界面活性劑之 IPS 抗蝕劑計算出之表面能。

實施例 1：

將 1.5 μm 厚之 IPS 抗蝕劑 IPS70/95 薄膜旋塗於厚度為 125 μm 之聚碳酸酯薄膜上。根據圖 2 進行兩步驟壓印方法。以 30 巴之壓力將經抗黏處理之 Ni 印模 1 抵靠聚合物薄膜按壓 60 秒，抗蝕劑以光照射固化歷時 90 秒，此如圖 2b 中所示。在暴露時段期間，所施加壓力保持為 30 巴。隨後，自固化之 IPS 分離 Ni 印模。在第二壓印方法中，施加包含聚碳酸酯薄膜之 IPS，該聚碳酸酯薄膜配備有完全固化之 IPS 抗蝕劑（圖 2d）。在矽晶圓上旋塗 SR02 基板抗蝕劑達 50 nm 之厚度，該矽晶圓已經用作改良黏著之助黏劑的丙烯酸酯矽烷預處理。如上文所述以 30 秒之光照射時間進行第二壓印（圖 2e）。脫模後，藉由 AFM 檢驗固化之基板抗蝕劑。圖 3a 顯示基板抗蝕劑表面（圖 2f 之表面 22）的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3a 之標註中給出。

實施例 2：

根據實施例 1 之描述，在第二壓印步驟中使用 1 μm 厚之 SR20/47 薄膜作為基板抗蝕劑且在第二壓印步驟中使用

60 秒之光照射時間，進行 Ni 印模 2 之壓印。圖 3b 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3b 之標註中給出。

實施例 3：

根據實施例 1 之描述，進行 Ni 印模 3 之壓印。然而，所施加基板抗蝕劑（SR02）為 70 nm 厚。圖 3c 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3c 之標註中給出。

實施例 4：

根據實施例 3 之描述，在第一壓印步驟中使用 1 μm 厚之 IPS110 薄膜作為 IPS 抗蝕劑，進行 Ni 印模 3 之壓印。圖 3d 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3d 之標註中給出。

實施例 5：

根據實施例 1 之描述，在第一壓印步驟中使用 1.5 μm 厚之 IPS105 薄膜作為 IPS 抗蝕劑，進行 Ni 印模 1 之壓印。圖 3e 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3e 之標註中給出。

實施例 6：

根據實施例 5 之描述，進行展現較小結構尺寸之 Ni 印模 4 的壓印。圖 3f 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3f 之標註中給出。

實施例 7：

根據實施例 1 之描述，在第一壓印步驟中使用 1.5 μm

厚之 IPS50 薄膜作為 IPS，且在第二壓印步驟中使用 1 μm 厚之 SR20/47 薄膜作為基板抗蝕劑，且在兩個壓印步驟中皆使用 60 秒之光照射時間，進行展現較大圖案之 Ni 印模 5 的壓印。圖 3g 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3g 之標註中給出。

表 1：

		水[°]	1,5-戊二醇 [°]	二碘甲烷 [°]	乙二醇 [°]
1	經圖案化之 Ni 印模	107,6	87,5	92,5	-
2	未經圖案化之 Ni 印模	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	-

表 2：

列號 → 組號 ↓	第1列： 模板	第2列： 模板之表面能			第3列： 複本	第4列： 複本之表面能			第5列： 界面參數	
		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]	W_A [mJ/m ²]	$\gamma_{1,2}$ [mJ/m ²]
第1組	經圖案化 之 Ni 印模	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
第2組	IPS102	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
第3組	IPS105	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
第4組	IPS110	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
第5組	IPS15	20,15	18,13	2,02	SR20/47	36,25	31,64	4,61	54,00	2,40

參考文獻：

[Hiemenz, Rajagopalan] P.C. Hiemenz 及 R. Rajagopalan, 「Principles of Colloid and Surface Chemistry」, Marcel Dekker 公司, New York, 第 3 版, 1997。

[Adamson, Gast] A.W. Adamson 及 A.P. Gast 「Physical Chemistry of Surfaces」, John Wiley & Sons 公司, New York, 第 6 版, 1997。

[Pocius] A.V. Pocius 「Adhesion and Adhesive Technology」, Hanser Publishers, Munich, 第 2 版, 2002。

[Oswald] T. Osswald, J. P. Hernandez-Ortiz, "Polymer Processing - Modelling and Simulation" Hanser Publishers, Munich 2006。

[Vabrik 等人] 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, 第 68 卷, 1998, 第 111-119 頁。

[Decker] C. Decker, 「PHOTO BASED-radiation curing chemistry」, Pigment & Resin Technology, 第 30(5)卷, 2001, 第 278-286 頁。

[Decker, Decker] C. Decker, D. Decker, 「Photoinitiated polymerization of vinyl ether and acrylate monomer mixtures」, J.M.S.-Pure Appl. Chem., 第 A34(4)卷, 1997, 第 605-625 頁。

圖式及表格簡單說明

表格簡單說明

表 1：

表 1 顯示提供於不同表面上之水、1,5-戊二醇、二碘甲烷及乙二醇的接觸角量測結果。

表 2：

表 2 顯示應用 Owens、Wendt、Rabel 及 Kaelble 模型自表 1 之接觸角結果計算出的表面能以及其分散分量及極性分量。此外，該表含有針對不同界面計算出之黏著功及界面能，其係在方程式 2 及 4 協助下根據表 2 中所顯示之匹配表面能分量計算而得。

【圖式格簡單說明】

圖 1：

圖 1 說明

- a) 覆蓋聚合物運載物件之不同層，及
- b) 覆蓋基板之不同層。

圖 2：

圖 2 以示意圖顯示兩步驟壓印方法。

圖 3：

圖 3 顯示基板抗蝕劑表面上在應用兩步驟壓印方法進行壓印後的 AFM 影像。由本發明提供不同的 IPS 及基板抗蝕劑調配物。已經施用具有各種圖案尺寸的印模以及不同 IPS 及基板抗蝕劑調配物。

【主要元件符號說明】

1 材料組合或試樣

- 2 聚合物運載物件
- 4 助黏劑
- 5 抗蝕劑
- 6 表面
- 8 抗黏著層或抗黏層
- 9 圖案化表面或模板表面
- 10 印模或模板
- 11 可撓性聚合物複本或中間聚合物印模 (IPS)
- 12 經凝固聚合物薄膜或殘餘抗蝕劑
- 13 表面
- 14 材料組合或物件
- 15 基板
- 16 表面
- 17 有機層
- 18 可塑層或抗蝕劑
- 19 表面
- 21 層
- 22 表面

七、申請專利範圍：

1.一種聚合物模具，其係在中間壓印印模方法中使用圖案化的模板製造，其中該聚合物模具前驅體包括：

聚合物運載物件；和

可固化聚合物膜，其覆蓋該聚合物運載物件且具有與該聚合物運載物件相反的圖案化表面，該可固化聚合物薄膜包括光可聚合單體及/或寡聚物、光起始劑，具有起始聚合反應的能力、以及半氟化分子，該半氟化分子係可溶於該光可聚合單體及/或寡聚物且係藉能夠共價鍵結於該光可聚合單體及/或寡聚物的化學官能基完全或部分封端，並且其中該半氟化分子主要位於該可固化聚合物薄膜的圖案化表面。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚合物模具，其中該半氟化分子在該可固化聚合物膜中擴散至接近該可固化聚合物膜的圖案化表面的表面區域。

3.如申請專利範圍第 1 項之聚合物模具，其中該半氟化分子為具有結構

$Y_p-X-CF_2CF_2O(CF_2F_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_2-X-Y_p$ 之 PFPE 共聚物，其中 X 為脂族胺基甲酸酯嵌段，Y 為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，m 及 n 為整數，且 p 等於 2 至 3，其中該共聚物之 PFPE 部分的分子量為 800-2000 g/mol。

4.如申請專利範圍第 1 項之聚合物模具，其中該可固化聚合物膜含有可聚合單官能或多官能以丙烯酸酯為主之單體及至少一種自由基光起始劑。

5.如申請專利範圍第 1 項之聚合物模具，其中該可固化聚合物膜為混雜物，其包含可聚合單官能或多官能丙烯酸酯單體、可聚合單官能或多官能環氧化物及至少一種自由基光起始劑，以及至少一種陽離子光起始劑。

6.如申請專利範圍第 1 項之聚合物模具，其中該可固化聚合物膜為混雜物，其包含可聚合單官能或多官能丙烯酸酯單體、可聚合單官能或多官能乙烯醚及至少一種自由基光起始劑，以及至少一種陽離子光起始劑。

7.如申請專利範圍第 3 項之聚合物模具，其中在該化學式中的該 X 為脂族共聚物嵌段，且該可固化聚合物膜為包含互穿網狀結構之混雜物。

八、圖式：

(如次頁)

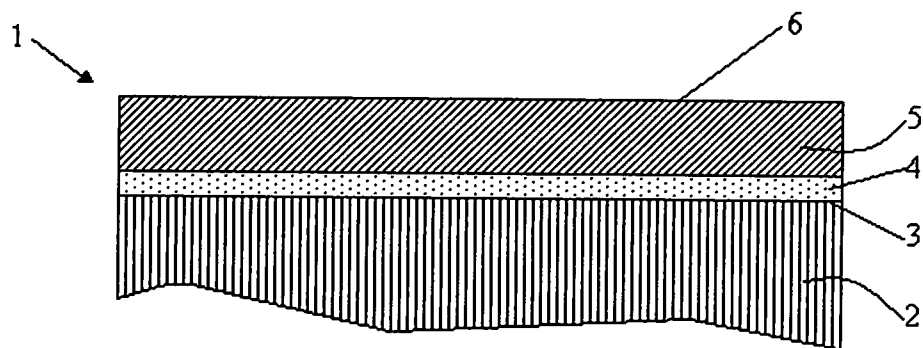


圖 1a

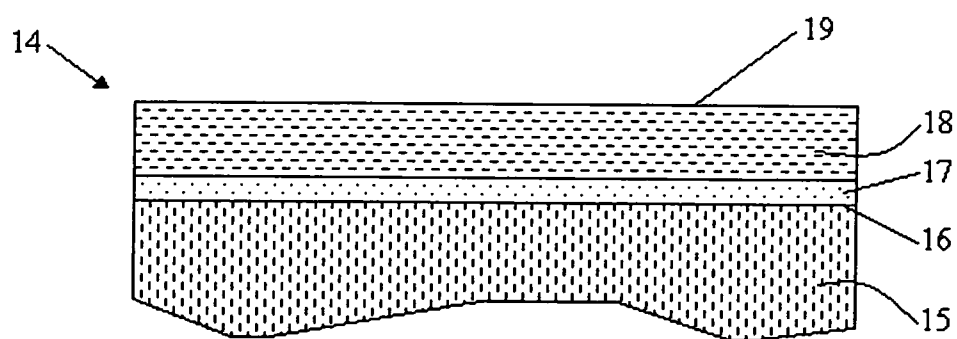


圖 1b

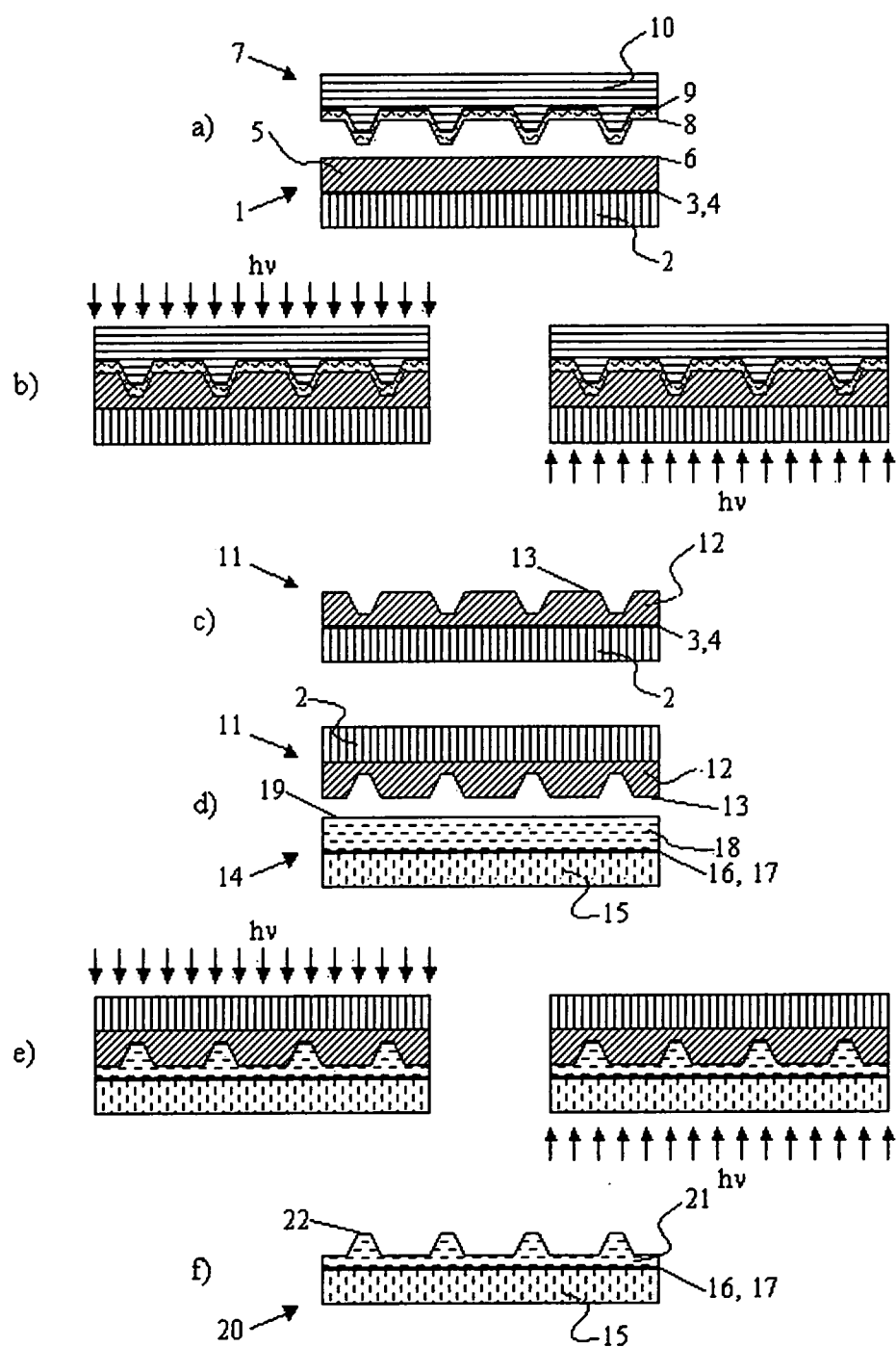


圖 2

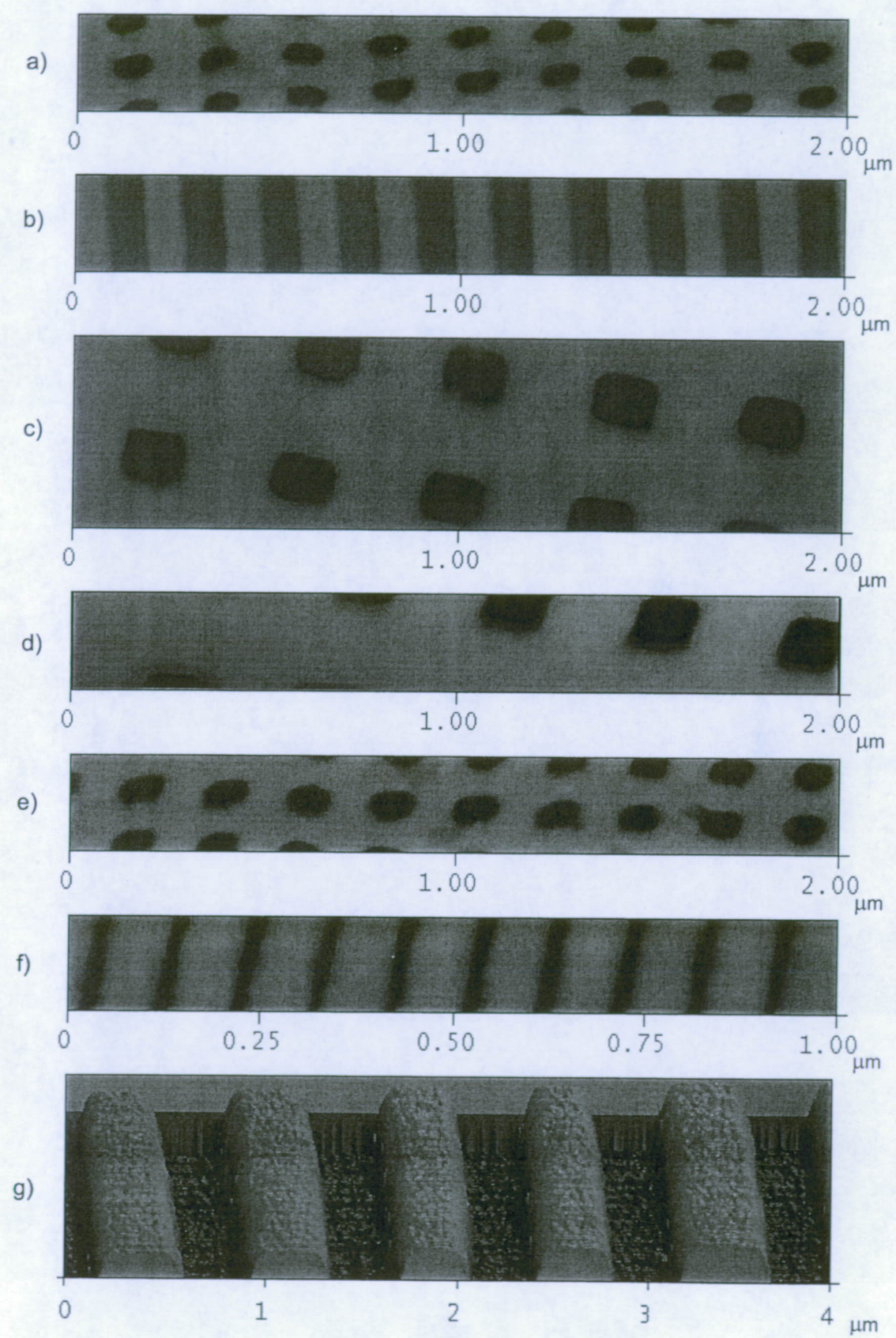


圖 3