



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 246**

51 Int. Cl.:  
**G03F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05749153 .2**

96 Fecha de presentación : **27.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1759245**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

54 Título: **Moldes metálicos modificados para su uso en procesos de impresión.**

30 Prioridad: **28.05.2004 US 521587 P**  
**28.05.2004 EP 04445064**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

73 Titular/es: **Obducat AB.**  
**P.O. Box 580**  
**20125 Malmö, SE**

72 Inventor/es: **Keil, Matthias;**  
**Frennesson, Göran;**  
**Beck, Marc y**  
**Heidari, Babak**

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 317 246 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Moldes metálicos modificados para su uso en procesos de impresión.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a moldes metálicos modificados que tiene propiedades anti-adhesivas mejoradas para su uso en procesos de nanoimpresión.

10 **Antecedentes**

Es necesario proporcionar una interfase no adhesiva entre el material original nanoestructurado y el polímero a repujar en la replicación de nanoestructuras mediante procesos de impresión, tales como repujado en caliente. Esto permite el desmoldeo sin degradar la fidelidad de la replicación. La adhesión durante la liberación del molde puede provocar daños en la réplica. Además, las estructuras poliméricas residuales pueden contaminar la superficie del molde. Un prerrequisito para un proceso de impresión satisfactorio es que el molde utilizado debería ser químicamente y mecánicamente estable y debería también adherirse de manera débil a polímeros, de manera que se evita la adhesión al molde.

20 Durante los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para minimizar las fuerzas de adhesión en la interfase sello/polímero en litografía de nanoimpresión [1-3], principalmente con el establecimiento de películas delgadas fluoradas depositadas en las superficies de sello [4-7]. Estas películas anti-adhesivas conducen a la reducción de la energía superficial de los sellos y mejoran la liberación del sello del polímero impreso. Se sabe que para superficies de oro, la adsorción de películas en monocapas autoensambladas (SAM) de alquiltiol fluoradas conduce a superficies muy hidrofóbicas y lipofóbicas que demuestran que los ángulos de contacto con el agua son de 120° y con hexadecano de 81° [8]. Las Patentes de Estados Unidos 5.512.131 y 6.380.151 describen el uso de muestras formadoras de SAM como parte de un método de modelación de la superficie de un material para su uso en aplicaciones microelectrónicas y optoelectrónicas. Sin embargo, ninguna de estas patentes utiliza las películas SAM con el objetivo de reducir las fuerzas adhesivas.

30 Con respecto a la reducción de fuerzas adhesivas, actualmente existen dos soluciones alternativas prometedoras. La primera alternativa implica la deposición de películas de politetrafluoroetileno (PTFE) sobre sellos estructurados con la ayuda de un plasma de  $CF_4/H_2$  o  $CHF_3$  [4]. En este caso, el polímero está únicamente unido de forma débil con el sustrato y la película debe renovarse después de varias impresiones con el fin de mantener la calidad de la impresión. La segunda alternativa implica la formación de películas anti-adhesivas de silanos de alquilo fluorados utilizando la deposición química en fase vapor que poseen un grosor de película en la región monomolecular [5-7]. La unión química directa de los grupos silano, especialmente para sellos de silicio, con las superficies de sustrato da lugar a buenos resultados de impresión de modelos con tamaños de los detalles de hasta 20 nm [5].

40 A partir de la literatura también se sabe que las sales de alquil fosfato, ácidos alquil fosfóricos y ácidos alquil fosfónicos producen monocapas autoensambladas ordenadas sobre superficies oxidadas de aluminio, tántalo, niobio, zirconio y titanio aprovechando la fuerte unión iónica entre el grupo fosfato y la superficie de metal oxidado [9-13]. Después de calentar las muestras, las películas muestran una fuerte resistencia frente a la fuerza mecánica, así como estabilidad química frente a disolventes [14]. Recientemente, también se han depositado derivados de ácido alquifosfórico fluorado sobre aluminio oxidado y superficies de alúmina [15,16].

50 Con respecto a los sustratos, la aplicación de láminas de níquel policristalino en lugar de obleas de silicio como material de sello se puede considerar como una alternativa industrialmente más relevante. Los sellos de níquel (Ni) se utilizan habitualmente en varias aplicaciones industriales de litografía de nanoimpresión (NIL).

El Ni se puede considerar especialmente como un material altamente adecuado para la preparación de tensoactivos basados en ácido fosfórico en un proceso industrialmente relevante. La naturaleza iónica de Ni-óxido aumenta la posibilidad de una unión iónica entre el grupo fosfato y la superficie del sello de Ni sin la aplicación de promotores de adhesión adicionales, permitiendo impresiones con patrones con unos tamaños de los detalles de hasta 100 nm. La naturaleza iónica de la superficie de Ni-óxido se considera de este modo adecuada para la aplicación de tensoactivos basados en ácidos o agentes de modificación de superficie, a la vez que se desaconseja el uso de agentes de silano, que a su vez, son más aplicables cuando se utilizan sellos de silicio o superficies de sustratos de silicio [5, 17-19].

60 WO 2004/000567 describe películas anti-adhesivas depositadas sobre sellos de Ni, utilizadas en litografía de nanoimpresión. Los grupos fosfato se utilizan entre otros como grupos de enlace a películas metálicas (Ti, Zr, Nb, Ta, Al, y una mezcla de los mismos) depositados como promotores de adhesión sobre sellos de Ni (reivindicaciones 3, 2, 10).

65 US 4.118.235 da a conocer una composición de liberación de molde para su uso en la producción de artículos moldeados, tales como de materiales poliméricos incluyendo resinas o caucho sintéticos, cemento, cerámicos y similar.

## ES 2 317 246 T3

US 5.277.788 describe un proceso para proporcionar un artículo de aluminio de forma arbitraria con un recubrimiento protector que consiste en un primer, segundo y tercer recubrimiento, cada uno distinguible del otro, todos ellos producidos electrolíticamente.

5 US2002/0130441 describe moldeados termoestables y liberaciones de moldes y recubrimientos anti-adherentes fusión en celdas y moldes de inyección y los moldes fabricados a partir de los mismos.

WO2004/000567 da a conocer un método para fabricar una herramienta para un molde a utilizar para formar un diseño estructurado a nanoescala en un objeto y que tiene una capa anti-adhesiva con respecto al objeto.

10

### Problema

Diferentes pruebas de impresión e investigaciones espectroscópicas realizadas han demostrado que las capas anti-adhesivas adsorbidas sobre sellos de Ni que están compuestas de ésteres alquílicos de ácidos fosfóricos o fosfatos - que tienen un O puente entre el átomo de fósforo y la cadena alquílica como en las figuras 1A y 1 B - no son óptimas para soportar un proceso de impresión industrial de varios miles de impresiones. Además, el almacenamiento de los sellos - es decir, la exposición de los sellos de Ni con la humedad del aire durante mucho tiempo - reducirán adicionalmente el tiempo de vida de estos sellos. La razón para esto es principalmente que los ciclos de calentamiento-enfriamiento en humedad del aire reducirán continuamente la calidad de la película anti-adhesiva. Este comportamiento está fuertemente provocado por modificaciones en la capa superficial de óxido/hidróxido de Ni. La capa superficial Ni oxidado/hidroxidado es un sistema altamente complejo en el caso de actividades de corrosión y catalítico [26, 27, 28, 29]. La capa está compuesta predominantemente por NiO o Ni<sup>2+</sup>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ni<sup>3+</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub> y NiO(OH) [26,27], unidos parcialmente de forma débil a la superficie de Ni. NiO es el óxido de Ni más común y estable, mientras que el Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se denomina frecuentemente como defectos de red en la red de NiO. Estos defectos de red se consideran como el origen de reacciones catalíticas de óxido de níquel [26,27]. NiO(OH) se puede considerar como un intermedio inestable en una reacción Ni(OH)<sub>2</sub> -> NiO bajo la desorción de hidróxidos [26].

En particular, el calentamiento de los sellos de Ni iniciará la desorción de las sustancias/radicales que contienen OH u O o H de la superficie de Ni oxidado/hidroxidado, que tiene la capacidad de romper enlaces en la molécula anti-adhesiva basada en fosfato/ácido fosfórico. Aquí, sustancia significa: átomos, moléculas y/o grupos de átomos generados por disociación que pueden estar cargados o neutros. El enfriamiento en la humedad del aire conducirá al crecimiento de una nueva capa de óxido/hidróxido debido a la quimiosorción de H<sub>2</sub>O y oxígeno del aire (ver descripción a continuación). En la literatura [26] se conocen diferentes ejemplos de catálisis heterogénea de Ni oxidado con gases altamente reactivos productores de H<sub>2</sub>O. La exposición al H<sub>2</sub>O - es decir, el almacenamiento en la humedad del aire - en conexión con los defectos de red de la superficie da lugar a reacciones similares tal como se ha descrito anteriormente [26, 27]. Por lo tanto, es más probable que las modificaciones químicas del sustrato del sello de Ni oxidado sean las razones para los problemas de fiabilidad y durabilidad de las películas anti-adhesivas que comprenden fosfatos y ácidos fosfóricos.

En el transcurso de nuestra investigación por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se pudieron observar deserciones y daños de películas de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS adsorbidas en superficies de Ni oxidado después de el recocido térmico a temperaturas ya relativamente bajas en UHV (150-200°C). F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS: Heptadecafluoro (1H,1H,2H,2H-tetrahidro)decilmonofosfato (CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-P(O)-O<sup>2-</sup>2NH<sub>4</sub>). En particular, después de calentar hasta 150°C, cierta cantidad de la película de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS se ha desorbido de la superficie, mientras que la composición química de la película de alquil fosfato fluorado no cambia significativamente. La eliminación de ciertas cantidades de la película anti-adhesiva está relacionada muy probablemente con la conversión de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o hidróxidos de Ni a NiO de la superficie de Ni oxidado/hidroxidado que se ha observado a la misma temperatura. Aparecen daños importantes en las moléculas de alquil fosfato fluorado después de calentar hasta 200°C. A esa temperatura, el 70% de las cadenas de alquilo fluoradas se eliminan de la superficie. La mayoría de la película anti-adhesiva se destruye totalmente. El crecimiento de las sustancias que contienen C-O, C-H y F en la superficie del sello a 200°C se puede interpretar como la disociación del flúor de las cadenas de CF según la fórmula: CF<sub>3</sub>->CF<sub>2</sub>->CF->C (dichas reacciones son conocidas en la foto-disociación de alquil silanos fluorados en Ti cuando las moléculas se exponen a luz de rayos X débil [28]).

En la recapitulación de la investigación de XPS, se puede concluir que debido al tratamiento térmico, se podrían destruir bastante fácilmente los enlaces del interior de la molécula, mientras que se ha observado que la unión iónica P-O-Ni entre la molécula F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS y la superficie del sustrato de Ni es bastante estable. Este comportamiento está fuertemente correlacionado con las propiedades y modificaciones de la capa de óxido/hidróxido de Ni, ya que las moléculas de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS - no adsorbidas en la superficie - demuestran estabildades térmicas de hasta 230°C. A esta temperatura, las moléculas se podían sublimar al vacío sin observar modificaciones en la estructura molecular investigada por RMN (resonancia magnética nuclear).

Lo más probable es que la temperatura de descomposición reducida de las películas de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS adsorbidas en Ni oxidado está provocada principalmente por radicales OH<sup>-</sup> o moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u otras sustancias que contienen OH que se eliminan de la superficie a bajas temperaturas seguido de la desorción de oxígeno a temperaturas más elevadas [26]. Estas sustancias reaccionarán con grupos de las moléculas de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS y destruirán las moléculas. Sin embargo, la exposición con humedad del aire regenerará la superficie de Ni oxidada/hidróxido debido a la adsorción de H<sub>2</sub>O y oxígeno del medio aire, de manera que los ciclos de enfriamiento-calentamiento crearán un proceso de descomposición continuado. Las mediciones por XPS demuestran que la película de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS está dañada de forma

similar a la observada en daños inducidos por rayos X de alquil silanos fluorados adsorbidos sobre superficies de Ti oxidadas debido a los electrones fotogenerados que se escapan del metal oxidado [28]. Por tanto, se puede asumir que las moléculas de  $F_8H_2$ -PS adsorbidas pueden ser dañadas por radicales cargados o moléculas altamente reactivas que se escapan de la superficie de Ni oxidado de forma similar a la observada para alquil silanos fluorados adsorbidos expuestos por electrones fotogenerados.

### Descripción resumida de la invención

La carga cíclica de material del sello hasta una tensión mecánica y térmica elevada que tiene lugar en un proceso de impresión industrial - así como el almacenamiento de los sellos en la humedad del aire durante un par de semanas - conducirán a unos efectos de degradación similar a los descritos anteriormente. El enorme número de impresiones realizadas mediante equipos industrialmente capacitados requiere de una alta fiabilidad y durabilidad - es decir, la corrosión, envejecimiento y resistencia al desgaste - de las superficies del sello.

Con este objetivo a mano, el inventor ha proporcionado una manera de mejorar la corrosión, el envejecimiento y la resistencia al desgaste de superficies del sello mediante la modificación de las moléculas anti-adhesivas. Se ha observado que las moléculas de ácido fosfórico o fosfato alquil éster - que tienen un O puente entre el átomo de fósforo y la cadena alquílica - no ofrecen resistencia a ácidos y, adicionalmente, no ofrecen resistencia a sustancias o radicales que contienen oxígeno e hidrógeno, como por ejemplo,  $OH^-$  y/o  $H_2O_2$  que se desorben de la superficie de Ni oxidado. Según los descubrimientos del inventor, el grupo de la molécula que demuestra la menor estabilidad es oxígeno puente de la unidad P-O-C, que tiene tendencia a romperse después de las interacciones con dichos radicales que se desorben de la superficie. Por lo tanto, se propone utilizar otros derivados de ácido fosfórico como por ejemplo, ácidos alquil fosfónico/fosfónico o alquil fosfonatos/fosfinatos, que carecen de dicho O puente. Aquí, el átomo de carbono de la cadena alquílica está unido directamente al átomo de fósforo que conducirá a una película anti-adhesiva más estable.

Adicionalmente, también las uniones  $CH_2/CF_2$  de la molécula de F8H2-PS pueden ser atacadas por sustancias reactivas. Como realización alternativa, se podría sugerir por tanto unir la unidad  $CF_2$  directamente al átomo de fósforo sin utilizar un espaciador  $(CH_2)_m$  entre el átomo de fósforo y la cadena o cadenas  $(CF_2)_n$ .

En la presente invención, se observó que la deposición de derivados de ácido alquil fosfórico fluorado o derivados de ácido alquil polifosfórico fluorado, que implica a menudo una reacción química con la superficie del molde, era óptima en sellos de Ni y daba lugar a mejores capas anti-adhesivas o anti-adherentes que las películas de PTFE o alquil silano utilizados actualmente. La resistencia al desgaste es mejor que para las películas de PTFE y los silanos no se unen a níquel o a la mayoría de óxidos metálicos, por lo que se requiere un promotor de adhesión sobre la base de níquel es este caso.

La presente invención proporciona un molde metálico modificado que tiene una capa anti-adhesiva que comprende un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado que proporciona propiedades anti-adhesivas. Algunos derivados se muestran en la figura 1, en la cual las figuras 1A y 1B son útiles para entender la presente invención y en la que las figuras 1C y 1D ilustran realizaciones de la invención. La nomenclatura de los diferentes compuestos que contienen fósforo utilizados en esta solicitud se basa en las estructuras moleculares mostradas en la figura 1. El término "derivados de ácido fosfórico" significa todos los compuestos mostrados en la figura 1 adecuados para el establecimiento de películas anti-adhesivas sobre superficies de metal oxidado/hidroxidado. Estos derivados incluyen: ésteres alquílicos de ácido fosfórico (mostrados en la figura 1A), ésteres alquílicos de fosfato - o sal de fosfato (mostrados en la figura 1B), ácidos alquil fosfónicos (mostrados en la figura 1C, izquierda), ácidos alquil fosfínicos (mostrados en la figura 1C, derecha), alquil fosfonatos o sales de alquil fosfonatos (mostrados en la figura 1D, izquierda), y alquil fosfinatos o sales de alquil fosfinatos (mostrados en la figura 1D, derecha).

El metal base del molde utilizado puede ser níquel, vanadio, aluminio, tántalo, niobio, zirconio, titanio, una aleación de dos o más metales y puede estar en forma oxidada. El molde metálico puede comprender además una o más capas metálicas adicionales sobre el metal base del molde.

La presente invención proporciona un proceso para obtener un molde metálico modificado que tiene propiedades anti-adhesivas mediante un método de deposición que comprende la deposición de un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado seleccionado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado seleccionado entre (a) una solución, y/o (b) de la fase vapor, y/o (c) de una fase de fluido supercrítico, sobre el metal del molde.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra algunos derivados de ácido fosfórico adecuados para el establecimiento de películas anti-adherentes sobre superficies de metal oxidado;

la figura 2 muestra mecanismos de unión ideales, establecidos por [11], entre (a) una sal de diamonio de fosfato de alquilo fluorado y (b) un ácido alquil fosfórico fluorado, con una superficie de sello de Ni oxidado;

la figura 3 muestra los espectros de XPS de 1s de C junto con deconvoluciones de una función de Voigt de películas de  $F_nH_2$ -PS monomoleculares muy puras depositadas sobre láminas de electrodepositos de Ni y Ni-V sin diseño;

## ES 2 317 246 T3

la figura 4 muestra los espectros de XPS de 1s de C junto con deconvoluciones de una función de Voigt de películas de  $F_nH_2$ -PS monomoleculares muy puras depositadas sobre láminas de electrodepósitos de Ni con y sin diseño;

5 la figura 5 muestra los espectros de XPS de 1s de C junto con deconvoluciones de una función de Voigt de una (a) película de  $F_8H_2$ -PA y (b) una película de  $F_8H_2$ -PS monomoleculares muy puras depositadas ambas sobre láminas de electrodepósitos de Ni sin diseño;

10 la figura 6 muestra los espectros de XPS de 1s de C de una (a) película de  $H_{12}$ -PA y (b) películas de  $H_8$ -PA monomoleculares muy puras depositadas sobre Ni de 2000 Å en obleas de Si(100);

las figuras 7(a) y (b) muestran los espectros de XPS de 2p de P de películas de  $H_8$ -PA y  $H_{12}$ -PA monomoleculares muy puras depositadas sobre Ni de 2000 Å en obleas de Si(100);

15 las figuras 7(c) y (d) muestran los espectros de XPS de 2p de P junto con deconvoluciones de una función de Voigt de una película de  $F_nH_2$ -PS depositada sobre láminas de electrodepósitos de Ni con y sin diseño;

20 la figura 8 muestra la imagen AFM de la tercera impresión de (a) un sello de DVD blue-ray sobre PMMA50kC6 de Micro Resist Technology GMBH, Alemania, (b) el mismo sello de DVD blue-ray después de 5 impresiones con los parámetros de la figura 8a;

la figura 9 muestra la imagen AFM de una impresión en mrl 6000.1 sobre PMMA 50kC6 de Micro Resist Technology GMBH, Alemania;

25 la figura 10 muestra la imagen AFM de una impresión de una estructura de prueba en un “resist” curable con UV (NIP-K28 de Zen Photonics CO., LTD, Corea del Sur); y

la figura 11 muestra la imagen AFM de la décima impresión de un sello de DVD blue-ray en PMMA 50kA5 de MicroChem Corp., Estados Unidos.

30

### Definiciones

35 El término “proceso de nanoimpresión”, tal como se utiliza en la presente invención, se refiere un proceso para la creación de una copia invertida de un diseño o patrón (“pattern”) de sello nanoestructurado que se genera mediante la presión del sello en un polímero con el fin de deformar el polímero. El polímero se puede calentar por encima de su temperatura de transición vítrea seguido de un enfriamiento por debajo de dicha temperatura de transición vítrea durante el proceso de impresión (por ejemplo, el repujado caliente). Alternativamente, el polímero se puede curar con ayuda de la exposición a luz UV durante o después del proceso de impresión.

40 El término “litografía de nanoimpresión”, tal como se utiliza en la presente invención, se refiere al proceso completo para la replicación de un diseño nanoestructurado. El proceso incluye la producción del sello proporcionado con una capa anti-adherente, la impresión, y el procesado posterior, por ejemplo, la transferencia del diseño impreso mediante grabado, metalización y desenganche.

45 El término “material original nanoestructurado” o “sello” se refiere a cualquier material con un diseño adecuado para realizar la transferencia del diseño mediante el proceso de nanoimpresión mencionado.

50 El término “fidelidad de replicación” se refiere a la creación de una copia invertida de la estructura del sello en la que se reproduce completamente la topografía invertida de la superficie del sello.

El término “deposición”, tal como se utiliza en el contexto de “deposición de la capa anti-adhesiva”, se puede utilizar indistintamente con “preparación” o “establecimiento”. El término también implica una reacción química (de los compuestos fluorados que comprenden la capa anti-adhesiva) con el molde metálico.

55 El término “anti-adhesivo”, tal como se utiliza en la presente invención, se puede utilizar indistintamente con el término “anti-adherente”.

### 60 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un molde metálico modificado que tiene propiedades anti-adhesivas que comprende un molde metálico y una capa anti-adhesiva que comprende un derivado de ácido alquil fosfórico o un derivado de ácido poli-fosfórico fluorados, es decir, un oligómero.

65 La figura 1 muestra algunos de los diferentes derivados de ácido fosfórico adecuados para el establecimiento de películas anti-adherentes sobre superficies de sello de metales oxidados. Los derivados mostrados en la figura 1 incluyen los grupos: (A) ésteres alquílicos de ácido fosfórico; (B) ésteres alquílicos de fosfato - o sal de fosfato,

que son útiles para el entendimiento de la invención. Además, las realizaciones de la presente invención mostradas en la figura 1 incluyen (C, izquierda) ácidos alquil fosfónicos; (C, derecha) ácidos alquil fosfónicos; (D, izquierda) alquil fosfonatos o sales de alquil fosfonatos; y (D, derecha) alquil fosfinatos o sales de alquil fosfinatos. Los grupos sustituyentes R y R' son residuos alquílicos lineales o ramificados, que están parcialmente fluorados o perfluorados.

5 Los residuos pueden ser alifáticos o aromáticos. En el caso de ácidos fosfóricos doble sustituidos, uno de los residuos puede ser no fluorado y/o consistir en un solo átomo.

Se espera que la capa anti-adhesiva esté firmemente unida a la superficie del molde metálico. La figura 2 muestra los mecanismos de unión ideales entre (a) una sal de diamonio de alquil fosfato fluorado y (b) un diácido alquil fosfórico fluorado, con una superficie de sello de Ni oxidado [11].

Se cree que el otro derivado de ácido fosfórico mostrado en la figura 1 muestra mecanismos de unión similares a la superficie de Ni oxidado como los mostrados en la figura 2.

15 El metal base del molde utilizado puede ser níquel, vanadio, aluminio, tántalo, niobio, zirconio, titanio, una aleación de dos o más metales y puede estar en forma oxidada. El molde metálico puede comprender además una o más capas metálicas adicionales sobre el metal base del molde.

La estructura molecular de las sustancias en la superficie y los enlaces se han caracterizado utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y se describen en detalle en la sección titulada "Propiedades de la superficie de la capa de la película anti-adhesiva a través de la caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de fuerza atómica (AFM)". Las figuras 3-7 muestran los resultados de 3 a 7 y muestran evidencias de una unión fuerte de los compuestos anti-adhesivos a los sustratos.

25 La presente invención proporciona además un molde metálico modificado que tiene propiedades anti-adhesivas obtenible mediante un método de deposición que comprende la deposición de un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado seleccionado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado seleccionado entre (a) una solución, y/o (b) de la fase vapor, y/o (c) de una fase de fluido supercrítico, sobre el metal del molde.

30 La utilización de una realización de (a), en la que la capa anti-adhesiva que comprende estos derivados se puede preparar con la ayuda de química húmeda simple a partir de una solución acuosa, es deseable desde dos aspectos diferentes. En primer lugar, los sellos de níquel se pueden limpiar de materiales orgánicos con la ayuda de un procedimiento de limpieza basado en agua inorgánica y pueden exponerse a la solución de fosfato sin contacto con el aire. Esto da lugar a películas muy puras y evita la aplicación de la tecnología de vacío que consumen tiempo. En segundo lugar, la fuerte naturaleza hidrofóbica de Ni oxidado limpio respalda la humectación de la superficie completa incluyendo las regiones nanoestructuradas de la muestra y garantiza un recubrimiento uniforme de la película de ácido fosfórico adsorbida sobre toda la superficie.

40 La presente invención también proporciona un molde metálico modificado que tiene propiedades anti-adhesivas mejoradas para su uso en un proceso de nanoimpresión, tal como litografía de nanoimpresión. El éxito de los moldes al producir impresiones bien definidas durante la nanoimpresión se pone de manifiesto en los dibujos de AFM mostrados en las figuras 8-11, que muestran la perfección de las impresiones resultantes por el uso de los moldes que tienen propiedades anti-adhesivas mejoradas. Estos resultados se discuten en detalle en la sección, "Propiedades de la superficie de la capa de la película anti-adhesiva a través de la caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de fuerza atómica (AFM)".

45 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona compuestos anti-adhesivos que comprenden por lo menos un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado, tal como un ácido fosfónico, un fosfonato o sal de fosfonato, o sinó por lo menos un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado. La estructura molecular de algunos de los derivados mencionados en primer lugar se muestra en la figura 1.

*Propiedades de la superficie de la capa de la película anti-adhesiva a través de la caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de fuerza atómica (AFM)*

55 Se ha utilizado la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para caracterizar las propiedades de la superficie de las películas anti-adhesivas basadas en ácidos alquil fosfóricos fluorados diferentes, es decir, su grosor, composiciones químicas y mecanismos de unión, que son útiles para el entendimiento de la invención.

60 Se utilizaron tres compuestos diferentes de ácidos alquil fosfóricos fluorados:

1) Una mezcla de sales de diamonio de monoalquil y dialquil fosfatos fluorados con diferentes longitudes de cadena ( $F_nH_2$ -PS).

65 2) Heptadecafluoro (1H,1H,2H,2H-tetrahidro)decil-monofosfato ( $F_8H_2$ -PS).

3) Ácido heptadecafluoro (1H,1H,2H,2H-tetrahidro)decil-monofosfórico ( $F_8H_2$ -PA).

## ES 2 317 246 T3

Como sustratos para la investigación por XPS de los compuestos fluorados, se han utilizado regiones con y sin diseño de láminas de electrodepositos de Ni policristalino y oxidado, así como los mismos sustratos que comprenden una película de una aleación de níquel - vanadio (Ni-V) oxidados de un grosor de aproximadamente 100 nm sobre la superficie que tiene una proporción de V/Ni de 0,07. Para las investigaciones de impresión que utilizan AFM, se utilizaron tanto sellos de Ni como sellos de Ni que poseen una superficie de Ni-V tal como se ha descrito anteriormente.

### *Compuestos modelos*

Además de los compuestos fluorados, también se investigaron con XPS algunos compuestos modelos que eran derivados no fluorados. Éstos fueron:

1) Ácido 1-octilfosfónico ( $H_8$ -PA) y

2) Éster monododecílico de ácido fosfórico ( $H_{12}$ -PA)

Para estos experimentos, se depositó en primer lugar una película de Ti de 1 nm de grosor sobre la superficie de silicio directamente antes de la deposición de Ni para actuar como un promotor de adhesión. Las muestras se limpiaron mediante un procedimiento de lavado orgánico y inorgánico descrito en la sección “Descripción específica de los experimentos” y se transfirieron en una solución 1 mM en agua MilliQ sin exposición de la superficie al aire. El tiempo de incubación fue de aproximadamente 10 horas. Posteriormente, las muestras se aclararon con agua MilliQ durante 5 minutos y se secaron en un corriente suave de nitrógeno.

Se observó que los compuestos modelo se adsorbían como monocapas de autoensamblaje muy puras sobre películas delgadas de Ni oxidado atómicamente planos y muy limpias (grosor de 200 nm, depositados térmicamente sobre obleas de Si(100)), y también se observó que mostraban un comportamiento químico similar con las superficies de sustrato oxidadas que el observado para sales de diamonio de monoalquil y dialquil fosfato fluorado, los ácidos monoalquil fosfóricos fluorados y las sales de diamonio de monoalquil fosfato fluorado, que forman también películas puras con un grosor monomolecular sobre el sustrato de NiO (véase la figura 6).

### *Resultados de XPS*

La figura 3 muestra los espectros de XPS C 1s junto con deconvoluciones de una función de Voigt de películas de  $F_nH_2$ -PS monomoleculares muy puras depositadas sobre láminas de electrodepositos de Ni y Ni-V sin diseño. Más específicamente, estas láminas de Ni eran (a) una superficie de Ni-V oxidada limpiada mediante un procedimiento de lavado orgánico (tricloroetileno, acetona e isopropanol, cada uno tratado durante 5 minutos en un baño ultrasónico) seguido de una limpieza con plasma de oxígeno (plasma de gas  $O_2$  (50 mbar, 100 Vatios, 60 s) y (b) una superficie de Ni oxidada limpiada mediante un procedimiento de lavado orgánico seguido de un procedimiento de lavado inorgánico (solución acuosa que comprende agua MilliQ, peróxido de hidrógeno y amoníaco durante 10 minutos a 80°C).

Todos los procedimientos de lavado se describen en la sección “Descripción específica de los experimentos”. El grosor de la película de la figura 3a (limpiada con plasma de  $O_2$ ) se puede estimar que es de 10-16 Å y el de la figura 3b (limpiada mediante un procedimiento de lavado inorgánico) se puede estimar que es de 8-14 Å, estimados a partir de la atenuación de la señal  $2p_{3/2}$  de Ni (no mostrado aquí) debido a la película adsorbida (el procedimiento se describe en [6,7]). La deconvolución de los espectros C 1s de la figura 3 conduce a cinco picos para cada espectro que se puede asignar a los grupos terminales  $CF_3$  de las moléculas  $F_nH_2$ -PS (a 293,7 y 293,8 eV para los espectros a y b, respectivamente), a la cadena de  $CF_2$  de las moléculas  $F_nH_2$ -PS (291,4 y 291,5 eV para los espectros a y b, respectivamente), a sustancias de impurezas que contienen C=O, COOH o O-(C=O)-C (a 288,5 y 288,9 eV para los espectros a y b, respectivamente), al grupo CO de las moléculas  $F_nH_2$ -PS más sustancias de impurezas que contienen CO (a 286,4 para ambos espectros), y al grupo CC de las moléculas  $F_nH_2$ -PS más sustancias de impurezas que contienen CC o CH (a 284,7 y 284,8 eV para los espectros a y b, respectivamente). Los espectros se normalizan contra el área del pico de  $CF_3$ , que se ajusta a 1. Según la estequiometría de las moléculas, se esperaría las mismas áreas para el pico de  $CF_3$ , el pico de CO y el pico de CC/CH. De manera más exacta, debido a la atenuación de la señal de los picos de CO y CC/CH por las cadenas fluoradas, se esperaría que el área de los picos de CO, CC/CH fuera ligeramente más pequeña que la del pico de  $CF_3$ . Esta consideración conduce a la conclusión de que la superficie de la película de  $F_nH_2$ -PS sobre Ni-V, limpiada en un plasma de gas de  $O_2$  (figura 3a), está contaminada por como mínimo 1,1 átomos de carbono de impureza adicional por molécula y la superficie de la película de  $F_nH_2$ -PS sobre Ni, limpiada mediante el procedimiento de lavado inorgánico (figura 3b), por como mínimo 4,6 átomos de carbono de impureza adicional por molécula, asignados a sustancias que contienen hidruro de carbono, óxido de carbono e hidróxido de carbono.

La figura 4 muestra los espectros de XPS C 1s junto con deconvoluciones de una función de Voigt de una película de  $F_nH_2$ -PS monomolecular muy pura depositada sobre láminas de electrodepositos de Ni con y sin diseño (primero limpiada en una solución acuosa que contienen agua MilliQ, peróxido de hidrógeno y amoníaco durante 10 minutos a 80°C).

## ES 2 317 246 T3

Más específicamente, la figura 4 compara (a) el espectro de una película de  $F_nH_2$ -PS en una superficie con diseño (diseño lineal: separación de 260 nm, anchura de 150 nm, altura de 100 nm) con (b) el de una película sobre una superficie sin diseño.

5 El grosor de la película de  $F_nH_2$ -PS en la superficie con diseño de la figura 4a  $90^\circ$  con respecto al plano del sustrato se puede estimar que es de 30-40 Å. Los espectros de la figura 3b y 4b son similares. Sin embargo, debido a la elevada polaridad de la unidad de fosfato, todos los picos relacionados con  $F_nH_2$ -PS de la figura 4a aparecen a energías de enlace aproximadamente 0,4-0,5 más bajas en comparación con las de las figuras 3 y 4b). Estos desplazamientos conducen a seis picos de la función de Voigt en la figura 4a en lugar de los cinco observados en las figuras 3 y 4b. 10 Los seis picos de la función de Voigt se pueden asignar a los grupos  $CF_3$  terminales de las moléculas de  $F_nH_2$ -PS (a 293,3 eV), a la cadena de  $CF_2$  de las moléculas de  $F_nH_2$ -PS (a 291,1 eV), a sustancias de impurezas que contienen C=O, COOH o O-(C=O)-C (a 288,5 eV), a sustancias de impurezas que contienen CO (a 286,7 eV), al grupo CO de las moléculas  $F_nH_2$ -PS más sustancias de impurezas que contienen CC y CH (a 285,6), y al grupo CC de las moléculas  $F_nH_2$ -PS (a 284,4 eV). El espectro C 1s de la figura 4a muestra una película muy pura que está contaminada en 15 aproximadamente 1,3 átomos de carbono por molécula asignada a la sustancias de impurezas que contiene carbono. La razón para el área pequeña del pico asignado al grupo CC de las moléculas  $F_nH_2$ -PS de 0,5 átomos de C por molécula en lugar de 1 es seguramente debido a la atenuación de la señal del pico de CC debido a las cadenas fluoradas. No obstante, la proporción observada entre sustancias de carbono fluoradas y no fluoradas en la figura 4a de 2,4 es la proporción más grande de todas las películas observadas. 20

La figura 5 muestra los espectros de XPS C 1s junto con deconvoluciones de una función de Voigt de una (a) película de  $F_8H_2$ -PA y (b) una película de  $F_8H_2$ -PS monomoleculares muy puras depositadas ambas sobre láminas de electrodepósitos de Ni sin diseño.

25 Más específicamente, la figura 5 muestra dos espectros XPS C 1s de (a) una película de  $F_8H_2$ -PA y (b) una película de  $F_8H_2$ -PS depositadas sobre láminas de electrodepósitos de Ni oxidado sin diseño (limpiadas mediante un procedimiento de lavado inorgánico y orgánico seguido de una limpieza con plasma de oxígeno). El grosor de películas de las dos películas se puede estimar que es de 10-16 Å, estimado a partir de la atenuación de la señal  $2p_{3/2}$  de Ni. De forma similar a los espectros 3 y 4(b), la deconvolución de los espectros C 1s de la figura 5 conduce a 5 picos para cada 30 espectro que se pueden asignar de la misma manera a la descrita para las figuras 3 y 4. En oposición a las figuras 3 y 4, los espectros de la figura 5 se normalizan contra el área del pico de  $CF_2$ , que se ajusta a 7. Las energías de enlace de los picos observados son los siguientes. Respectivamente para los espectros a y b, el pico  $CF_3$  situado a 293,6 y 293,3 eV y el pico  $CF_2$  a 291,2 y 291,1 eV. En el caso de ambos espectros el pico de las impurezas por C=O, COOH o O-(C=O)-C se resuelve a 288,5. Los picos CO de las dos moléculas de ácido fosfórico más la sustancia de impurezas que contiene CO se resuelven a 286,3 y 286,2 para los espectros a y b, respectivamente, y los de los grupos CC de las dos moléculas de ácido fosfórico más la sustancia de impurezas que contienen CC o CH se resuelven a 284,7 y 284,9 eV para los espectros a y b, respectivamente. 35

Según la estequiometría de ambas moléculas  $F_8H_2$ -PA y  $F_8H_2$ -PS la proporción del área  $CF_3/CF_2/CO/CC$  esperada de los diferentes picos es 1/7/1/1 para películas adsorbidas puras, que no están contaminadas por sustancias de impurezas que contienen carbono adicional. Como resultado de los ajustes, las proporciones del área de  $CF_3/CF_2/CO/CC$  son 1,2/7/1,5/2,5 en el caso de la película de  $F_8H_2$ -PA de la figura 5(a) y 1,1/7/1,7/1,3 en el caso de la película de  $F_8H_2$ -PS de la figura 5(b). Adicionalmente, las superficies están recubiertas por 1,3 (figura 5(a)) y 0,6 (figura 5(b)) átomos de carbono que tienen un doble enlace a un oxígeno y/o está unidos a más de un átomo de oxígeno (véase los picos de impurezas C=O, COOH o -O-(C=O)-C). Por lo tanto, la superficie de la película  $F_8H_2$ -PA sobre Ni de la figura 5 (a) está contaminada por por lo menos 3,3 átomos de carbono adicionales por molécula y la superficie de la película  $F_8H_2$ -PS sobre Ni de la figura 5(b) por por lo menos 1,6 átomos de carbono adicionales por molécula, asignados a sustancias de impurezas que contienen carbono. 40

En general, todas las películas de alquil fosfatos fluorados observadas en la presente invención están mucho menos contaminadas por impurezas orgánicas que lo observado para las películas anti-adherentes de alquil silano fluorado más habituales [6,7]. Adicionalmente, todas las superficies cubiertas por alquil fosfato fluorado (véase las figuras 3, 4 y 5) están caracterizadas por proporciones más amplias de sustancias de carbono fluoradas con respecto a no fluoradas que las observadas para las superficies cubiertas por alquil silano fluorado [6,7]. 45 50

La figura 6 muestra los espectros de XPS de 1s de C de una (a) película de  $H_{12}$ -PA y (b) películas de  $H_8$ -PA monomoleculares muy puras depositadas sobre Ni de 2000 Å en obleas de Si(100). Los *compuestos modelo* no fluorados  $H_8$ -PA y  $H_{12}$ -PA se han preparado sobre películas de Ni de 200 nm de grosor depositadas térmicamente sobre obleas de Si(100) con el fin de demostrar que las películas en monocapas de autoensamblaje muy puras de ácidos fosfórico o fosfónico no fluorados (éste último sin un oxígeno puente entre el átomo de fósforo y la cadena alquílica) se pueden depositar sobre películas limpiadas de Ni oxidado a partir de soluciones acuosas. El grosor de película de las dos películas diferentes sobre superficies de Ni oxidadas son muy similares y se puede estimar que es de  $11,6 \pm 2,4$  Å. La figura 6 demuestra la alta pureza de las películas en base a los espectros de XPS de 1s de C. A pesar de que el pico principal en cada espectro a 284,7-284,8 eV se asigna a las respectivas cadenas alquílicas, sólo se pueden resolver pequeños picos que se pueden asignar parcialmente a sustancias de impurezas que contienen CO, C=O, COOH o C-(C=O)-C. Las partes de impurezas de carbono sobre la superficie de las dos muestras es inferior al 13% de los átomos de carbono 55 60 65

adsorbidos en cada superficie. Esta alta pureza de las películas es el resultado de un procedimiento de limpieza muy eficaz y la técnica de preparación de la muestra.

Dado que los átomos de fósforo de las diferentes moléculas son seguramente los átomos frontera en la interfase entre el sustrato y las películas adsorbidas, los mecanismos de unión entre las moléculas y la superficie respectiva se pueden estudiar de manera más eficaz mediante la interpretación de las posiciones de los niveles 2p de P.

Las figuras 7(a) y (b) muestran respectivamente los espectros de XPS de 2p de P junto con deconvoluciones de una función de Voigt de películas de H<sub>8</sub>-PA y H<sub>12</sub>-PA monomoleculares muy puras depositadas sobre Ni de 2000 Å en obleas de Si(100). Las figuras 7(c) y (d) muestran respectivamente los espectros de XPS de 2p de P junto con deconvoluciones de una función de Voigt de una película de F<sub>n</sub>H<sub>2</sub>-PS depositada sobre láminas de electrodepositos de Ni con y sin diseño.

De este modo, la figura 7 compara los espectros de 2p de P de H<sub>8</sub>-PA y H<sub>12</sub>-PA preparadas sobre Ni de 2000 Å en obleas de Si(100) con películas de F<sub>n</sub>H<sub>2</sub>-PS sobre láminas de electrodepositos de Ni con y sin diseño. Los picos principales de todos los espectros se pueden asignar a los grupos fosfato, grupos ácido fosfórico o grupos ácido fosfónico de las películas adsorbidas. Las separaciones de spin-orbital de los picos de 2p de P de 0,84 eV se han considerado en todas las deconvoluciones de la figura 7. El espectro de la película de H<sub>8</sub>-PA de la figura 7(a) contiene una estructura fina a 132,7 eV que tiene un FWHM de 1,2 eV sin ningún detalle satélite demostrando un medio químico muy bien definido del grupo ácido fosfónico. El pico principal de la película de H<sub>12</sub>-PA (figura 7(b)) está desplazado 0,2 eV a energías de enlace más elevadas debido seguramente al átomo de oxígeno adicional unido entre el átomo de fósforo y la cadena alquílica. Aunque esta característica es con un FWHM = 1,3 eV bastante pequeño, el espectro contiene dos estructuras satélites, que podrían pertenecer a las impurezas que contienen fósforo. Otra explicación para el origen de los tres picos resueltos de la figura 7b es que los diferentes mecanismos de unión entre el grupo fosfato y la superficie de Ni podrían conducir a diferentes picos de 2p de P desplazados químicamente. Textor *et al.* [11] postularon a partir de mediciones de TOF-SIMS en ácidos octadecilfosfóricos sobre superficies de Ta oxidado, la existencia de dos sustancias diferentes de fosfato/Ti - la coordinación monodentada y bidentada. Sin embargo, los desplazamientos químicos esperados debido a estos mecanismos de unión diferentes serían demasiado pequeños para explicar la separación muy pronunciada observada de aproximadamente 3 eV entre los picos individuales en el espectro de 2p de P. Esta explicación es por tanto bastante improbable.

El desplazamiento a energías de enlace más elevadas del pico principal 2p de P cuando va de la figura 7a a la figura 7b continúa en la secuencia de 7b a 7d a través de 7c. Los picos 2p de P de las moléculas F<sub>n</sub>H<sub>2</sub>-PS se encuentran a energías de enlace de 133,4 eV y 133,7 eV con FWHMs de 1,8 y 2 eV observadas para las películas sobre una superficie sin diseño (figura 7c) y con diseño (figura 7d), respectivamente. Estos desplazamientos junto con las anchuras de las líneas amplias observadas son probablemente debidos al hecho de que las películas de F<sub>n</sub>H<sub>2</sub>-PS están compuestas por una mezcla de diferentes moléculas con una o dos cadenas alquílicas unidas al grupo fosfato. Una explicación para los desplazamientos observados y las características de amplitud está relacionada con los desplazamientos químicos. Cuando el grupo fosfato está unido a un átomo de Ni y dos cadenas alquílicas, el pico 2p de Ni debería aparecer a energías de enlace más elevadas que las observadas cuando el fosfato está unido a dos átomos de Ni y una cadena alquílica debido a la menor electronegatividad del átomo de níquel en comparación con el átomo de carbono. Una segunda explicación está relacionada con el dipolo en la interfase entre la molécula de fosfato y la superficie de Ni. Aquí, el dipolo es más débil cuando la unidad de fosfato está unida a un átomo de Ni en lugar de dos, que también da lugar a un desplazamiento del pico 2p de Ni a energías de enlace más elevadas cuando la unidad de fosfato está rodeada de un átomo de Ni y dos cadenas alquílicas en lugar de dos átomos de Ni y una cadena alquílica. Según las dos diferentes explicaciones, la mezcla de una y dos cadenas alquílicas conduce a los picos más amplios observados, que se desplazan adicionalmente a energías de enlace más elevadas en comparación con el pico 2p de P de un espectro del fosfato en ácido fosfórico con una única cadena alquílica (figura 7b)). Las estructuras satélite observadas en los espectros mostrados en la figura 7(c) y 7(d) son seguramente debidas a impurezas que contienen fósforo.

En resumen, los resultados de XPS descritos en las figuras 3-7 demuestran que las sales de diamonio de monoalquil y dialquil fosfato fluorado (F<sub>n</sub>H<sub>2</sub>-PS), heptadecafluoro (1H,1H,2H,2H-tetrahidro)decil-monofosfato (F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS), ácido heptadecafluoro(1H,1H,2H,2H-tetrahidro)decil monofosfórico (F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PA), ácidos 1-octilfosfónico (H<sub>8</sub>-PA) y ésteres monododeclicos de ácidos fosfóricos (H<sub>12</sub>-PA) forman películas muy puras sobre superficies de sustratos de Ni o Ni-V oxidados que tienen un grosor de película con diámetros monomoleculares.

Adicionalmente, el sustrato de Ni está sorprendentemente recubierto ligeramente por hidrocarburos contaminados del medio aire, demostrando una limpieza muy adecuada de la muestra y una fuerte unión de los grupos fosfato con la superficie de Ni.

La aplicación de diferentes derivados de ácidos alquil fosfóricos, tales como ácidos fosfóricos, sales de fosfato, ácidos fosfónicos y sales de ácidos fosfónicos se observa que dan lugar a uniones fuertes de adsorbato/sustrato.

Finalmente, todas las superficies observadas recubiertas por ácidos alquil fosfóricos fluorados (véase las figuras 3, 4 y 5) están caracterizadas por proporciones amplias de sustancias de carbono fluoradas con respecto a no fluoradas deduciendo que existen propiedades anti-adhesivas favorables en todas estas superficies.

*Resultados de AFM*

Se investigó la calidad de las impresiones con sellos recubiertos por diferentes películas de derivados de alquil ácido fosfórico fluorados utilizando la microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo contacto intermitente (“tapping”).

La figura 8 muestra la imagen AFM de la tercera impresión de (a) un sello de DVD blue-ray en PMMA50kC6 de Micro Resist Technology GMBH, Alemania, (b) el mismo sellos de DVD blue-ray después de 5 impresiones con los parámetros de la figura 8a. El sello estaba cubierto con una capa anti-adherente de  $F_nH_2$ -PA. Dimensiones de la hendidura: 150 nm de anchura de trazado, 100 nm de altura y 320 nm de “track pitch” (distancia entre pistas) perpendicular a la dirección de escritura. La impresión se realizó a 160°C y 70 bar durante 20 segundos; la temperatura de liberación fue de 100°C.

La figura 9 muestra la imagen AFM de una impresión en mrl 6000.1 sobre PMMA 50kC6 de Micro Resist Technology GMBH, Alemania. El sello estaba cubierto con una capa anti-adherente de  $F_nH_2$ -PA. Las dimensiones de la estructura de la línea fueron 230 nm de separación y 200 nm de altura. La impresión se realizó a 65°C, 8 bar durante 60 segundos seguido de 40 bar durante 120 segundos.

La figura 10 muestra la imagen AFM de una impresión de una estructura de prueba en un “resist” curable con UV (NIP-K28 de Zen Photonics CO., LTD, Corea del Sur). El sello estaba cubierto con una capa anti-adherente de  $F_nH_2$ -PA. Los parámetros de impresión fueron: P = 8 bar, T = 20 segundos; posteriormente curación con exposición a luz UV. Los detalles más pequeños tenían 250 nm de diámetro.

La figura 11 muestra la imagen AFM de la décima impresión de un sello de DVD blue-ray en PMMA 50kA5 de MicroChem Corp., Estados Unidos. El sello estaba cubierto con una capa anti-adherente de  $F_{82}$ -PA. Las dimensiones de la hendidura fueron: 150 nm de anchura de trazado, 100 nm de altura y 320 nm “track pitch” perpendicular a la dirección de escritura. La impresión se realizó a 145°C y 50 bar durante 60 segundos; la temperatura de liberación fue de 97°C.

Resumiendo, las figuras 8-11 muestran imágenes AFM que caracterizan la calidad de diferentes resultados de impresiones llevadas a cabo con diferentes sellos de Ni y Ni-V con diseños, que están cubiertas por capas anti-adherentes de  $F_nH_2$ -PS o  $F_8H_2$ -PA. Las impresiones se llevaron a cabo en diferentes materiales de “resist” utilizando diferentes parámetros del proceso de impresión (véase las notaciones de las diferentes figuras anteriormente).

Las figuras 8-11 describen que las impresiones de diseños con tamaños en los detalles por debajo de 100 nm se pueden reproducir de manera consistente. Se observó que se imprimían de forma satisfactoria varios sellos de Ni oxidados cubierto de  $F_8H_2$ -PS con tamaños de estructura inferiores a 100 nm por lo menos 50 veces sin haber degradación de la calidad de impresión.

La deposición química por vía húmeda de derivados de ácido alquil fosfórico fluorado como películas anti-adherentes se pueden considerar por tanto como una potencial alternativa a la deposición más habitual de silano basada en CVD (deposición química en fase vapor), especialmente para fines industriales.

**Parte experimental**

Los ejemplos o figuras descritas en tanto la parte experimental como la descripción detallada son útiles para el entendimiento de la invención.

*I. Descripción general de posibles métodos de deposición de capas anti-adherentes basadas en ácido fosfórico**a. Prelimpieza del sello*

En general, se pueden utilizar diferentes técnicas de limpieza y preparación de sello adecuadas para preparar monocapas anti-adhesivas de alta calidad. Las muestras se pueden lavar electroquímicamente en una solución de base acuosa. En concreto se pasa una corriente eléctrica a través de la solución de proceso mediante la conexión a una fuente de corriente. Esto da lugar a burbujas de hidrógeno en el cátodo y burbujas de hidrógeno en el ánodo. Si el sello está conectado al cátodo de una fuente de corriente a través del contenedor de muestras, las burbujas de hidrógeno producidas se liberarán de la superficie de Ni que porta contaminantes. Si el sello está conectado al ánodo de una fuente de corriente a través del contenedor de muestra, las burbujas de oxígeno producidas se pasivarán de manera anódica y adicionalmente limpiarán la superficie. Los procesos se llevan a cabo durante 5 a 600 segundos a 0-10 Amperes a diferentes temperaturas entre 20 y 100°C. Las muestras deben lavarse utilizando disolventes orgánicos (tal como tricloroetileno, acetona e isopropanol o con otros disolventes orgánicos) y/o lavarse utilizando un procedimiento inorgánico que implica agua, peróxido de hidrógeno, amoníaco u otros reactivos inorgánicos y/o lavarse en diferentes soluciones de base acuosa y/o lavarse utilizando diferentes plasmas (tales como plasma de oxígeno, un plasma de gas noble, plasma de hidrógeno) y/o lavarse utilizando tratamiento con ozono. La limpieza química por vía húmeda de los sellos se puede realizar a diferentes temperaturas (desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100°C) opcionalmente complementado mediante el tratamiento en un baño ultrasónico. Entre la última etapa de limpieza y el tratamiento depositado descrito en (b), los sellos se mantienen expuestos a un gas inerte o cubiertos por un líquido inerte.

## ES 2 317 246 T3

### b. Deposición de la capa anti-adhesiva

La capa anti-adhesiva que comprende un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado, puede prepararse/depositarse a partir de (i) una solución, (ii) a partir de fase de vapor o (iii) a partir de una fase de fluido supercrítico.

En la primera alternativa (i), se expone el sello a soluciones de ácido fosfórico de base acuosa, alcalinas, ácidas y/u orgánicas, o sus correspondientes sales, que tienen concentraciones diferentes (desde aproximadamente 0,1 mM hasta aproximadamente 5 mM), durante diferentes tiempos de incubación (de por lo menos 30 minutos), complementadas opcionalmente mediante tratamiento ultrasónico y a temperaturas diferentes (desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100°C). De manera alternativa, se depositará electroquímicamente la capa anti-adhesiva sobre los sellos de Ni con la ayuda de una corriente eléctrica que fluye a través de la solución de ácido fosfórico. Durante la deposición debe conectarse el sello al ánodo de la fuente de corriente con el fin de avanzar el proceso de deposición. A continuación, se aclarará el sello con líquidos inertes, complementado opcionalmente con tratamiento ultrasónico y/o un secado en una corriente de un gas inerte. El motivo puede ser conectar la deposición electroquímica de las moléculas anti-adherentes a la limpieza electroquímica de los sellos, de manera que se tiene un buen proceso. Esta también sería una manera de eliminar los grupos OH indeseables de la superficie de Ni (si se aplica más sobre el sello, se eliminará el hidrógeno del sello con iones de oxígeno).

En el segundo caso (ii), el sello se coloca en una cámara de reacción para deposición química en fase vapor (CVD). La cámara debería tener diferentes presiones de base (menos de 1 bar) y la deposición de las moléculas de ácido fosfórico mediante sublimación o evaporación de las moléculas debería realizarse bajo diferentes presiones de reacción (desde aproximadamente 1 bar hasta  $10^{-8}$  mbar) a diferentes temperaturas de sellado (desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 300°C) a diferentes temperaturas de las moléculas de ácido fosfórico (desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 350°C), con diferentes velocidades de deposición (desde aproximadamente 0,01 nm/min hasta aproximadamente 2 nm/min) y durante diferentes tiempos de reacción (desde aproximadamente 1 min hasta aproximadamente 2 horas). Se ha observado que la preparación de moléculas de alquil fosfato fluorado a partir de soluciones acuosas puede no ser óptima, ya que genera grupos  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y  $\text{NiO-OH}$  inestables térmicamente en la superficie del molde. Por lo tanto, se propone una técnica de preparación con la ayuda de CVD al vacío en una muestra calentada hasta temperaturas superiores a la temperatura de reducción de hidróxidos de Ni. Con el fin de obtener una capa de óxido en la superficie de Ni, pero no residuos de OH, se realiza preferiblemente la deposición química en fase vapor de moléculas de alquil fosfato fluorado a una temperatura de por lo menos 120°C, pero no más de 250°C. 150-200°C es un intervalo de temperaturas aún más preferido. El proceso CVD debe realizarse con un vacío elevado, o incluso en condiciones de vacío ultraelevado entre  $10^{-8}$  y  $10^{-11}$  mbar. Dado que el proceso se refiere a la deposición de una monocapa de autoensamblaje, se finaliza el proceso cuando se cubre la superficie pretendida. El tiempo real dependerá de la presión de reacción.

En un ejemplo de trabajo, se desarrolló una capa anti-adherente en un molde metálico mediante la colocación del molde en una cámara de CVD, y sometándolo a una presión de reacción de vacío de aproximadamente  $10^{-5}$  mbar, o por lo menos entre  $10^{-3}$  y  $10^{-6}$  mbar. Se calentó el molde hasta aproximadamente 150°C, y se calentó una fuente en polvo que contenía el compuesto de base de alquil fósforo fluorado hasta aproximadamente 230°C. El compuesto de base fósforo en la fuente en polvo puede comprender ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, fosfonatos, sales de fosfonato, fosfinatos o sales de fosfinatos. La aplicación de una superficie completa puede tardar en realidad aproximadamente 10-20 minutos, pero se aplica preferiblemente un tiempo de proceso preprogramado que es evidentemente más largo, tal como 30 minutos.

En el tercer caso (iii), se expone el sello a una solución de ácido fosfórico (por ejemplo, con dióxido de carbono como disolvente) que tiene diferentes concentraciones (desde aproximadamente 0,1 mM hasta aproximadamente 5 mM) y se coloca dentro de una celda de presión. Se comprime la solución de ácido fosfórico (hasta entre aproximadamente 100 bar hasta aproximadamente 1000 bar) y se realiza la deposición de las moléculas de ácido fosfórico a partir de la fase de fluido supercrítico sobre la superficie del sello bajo diferentes presiones de reacción (desde aproximadamente 100 bar hasta aproximadamente 1000 bar), a diferentes temperaturas de sellado (desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C), durante diferentes tiempos de reacción (desde aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 1 hora). A continuación, se aclara el sello con líquidos inertes, complementado opcionalmente con un tratamiento ultrasónico y/o secado en una corriente de un gas inerte con o sin tratamiento ultrasónico.

Adicionalmente, también puede evaluarse la electrodeposición de las moléculas de fosfato, y/o la mezcla de ácidos dentro de la solución acuosa que elimina hidróxidos de la superficie de Ni.

### c. Post-tratamiento

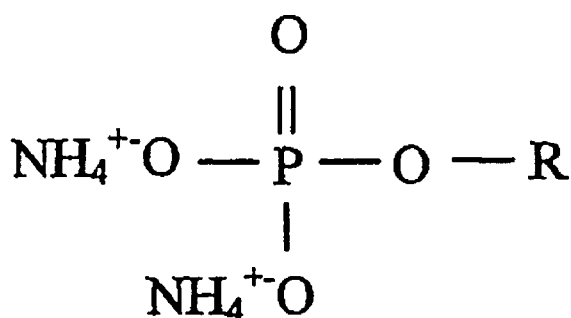
Tras la deposición de la capa anti-adhesiva, pueden cocerse los sellos a diferentes temperaturas (desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C), durante diferentes tiempos y bajo diferentes presiones en un horno sobre una placa caliente.

## II. Descripción específica de los experimentos

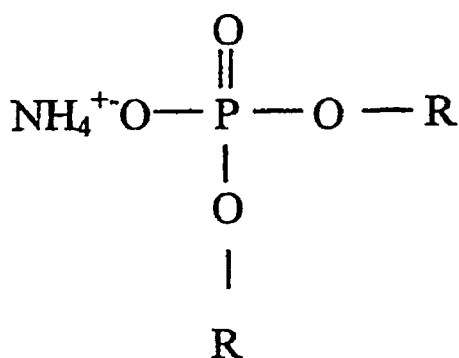
Se depositaron películas finas de una mezcla de sales de diamonio de monoalquil y dialquil fosfato fluorado ( $F_nH_2$ -PS), ácidos monoalquil fosfóricos fluorados ( $F_8H_2$ -PA), y sales de diamonio de monoalquil fosfato ( $F_8H_2$ -PS) a partir de soluciones acuosas sobre superficies de sellos de níquel policristalino oxidado. Se realizó una espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con el fin de caracterizar las propiedades de la película, es decir la composición química, la pureza, y el grosor.

Como sustratos para la investigación por XPS de las películas de  $F_nH_2$ -PS,  $F_8H_2$ -PA y  $F_8H_2$ -PS en níquel oxidado, se utilizaron piezas de regiones con y sin diseño de un sello de electrodepositos de Ni policristalino.

$F_nH_2$ -PS (nombre comercial Zonyl FSP) está disponible comercialmente en DuPont y es una mezcla de sales de diamonio de monoalquil y dialquil fosfato fluorado con diferentes longitudes de cadena. Las estructuras químicas son las siguientes:



y



con  $R=(CH_2)_2-(CF_2)_n-CF_3$

con  $n = 1,3,5,\dots,13$

El diseño del sello de Ni consiste en líneas que tienen una separación de 260 nm, una anchura de 150 nm, y una altura de 100 nm, definida mediante litografía por haz de electrones.

Se limpiaron las muestras de Ni mediante procedimientos de baño ultrasónico orgánico estándar que incluye tricloroetileno, acetona e isopropanol seguido de un procedimiento de limpieza inorgánica, en el que se han expuesto las muestras a una mezcla de agua MilliQ, peróxido de hidrógeno y amoníaco durante 10 min a 80°C, y se han lavado con agua MilliQ.

Se transfirieron las muestras a una solución de  $F_nH_2$ -PS 1 mM en agua MilliQ sin ninguna exposición al aire, es decir, se cubrieron las superficies con películas finas de agua durante la transferencia de muestra completa en aire.

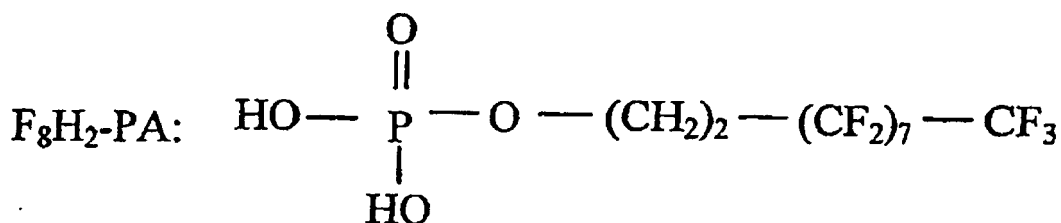
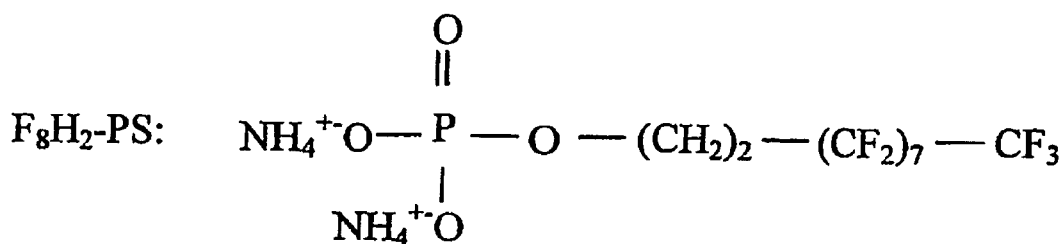
Adicionalmente, se utilizaron sellos de Ni sin diseño que comprenden superficies de Ni-V en la investigación por XPS.

Se limpiaron las muestras de Ni-V mediante procedimientos de baño ultrasónico orgánico estándar tal y como se ha descrito anteriormente seguido de una limpieza con plasma de oxígeno. Durante la transferencia completa de estas muestras desde la cámara de plasma al vacío a una solución de  $F_nH_2$ -PS 1 mM en agua MilliQ, las muestras se expusieron a una corriente suave de gas  $N_2$ . El tiempo de incubación en la solución acuosa de  $F_nH_2$ -PS fue de

aproximadamente 12 horas. A continuación, se aclararon las muestras con agua MilliQ, se secaron en una corriente suave de Nitrógeno, y se recocieron en una placa caliente o en un horno a 150°C durante 2 horas, con el fin de reforzar los enlaces entre la película de fosfato y la superficie [17].

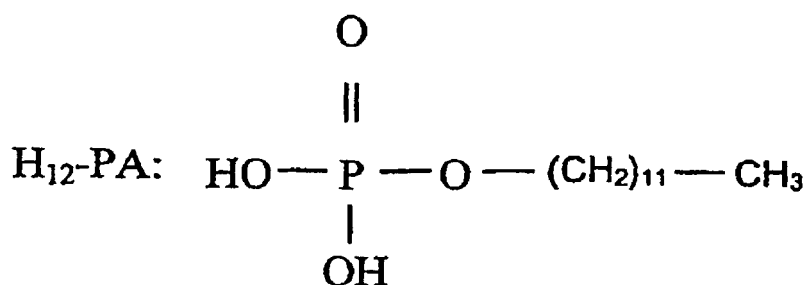
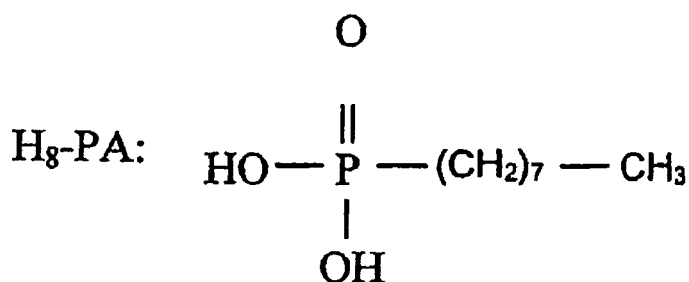
5 Adicionalmente, se utilizaron placas de electrodepositos de Ni policristalino pristina en la investigación por XPS. Las muestras se limpiaron en primer lugar mediante el mismo procedimiento de lavado orgánico e inorgánico que se ha descrito anteriormente.

10 Además, las estructuras químicas de los derivados de ácidos alquil fosfóricos fluorados adicionalmente investigados F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS y F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PA son los siguientes:



35 Los sellos de Ni oxidado se limpiaron tal como se ha descrito anteriormente mediante un procedimiento de lavado orgánico e inorgánico o mediante un procedimiento de lavado orgánico seguido del tratamiento con plasma de O<sub>2</sub> y se transfirieron en las soluciones de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PS o las soluciones de F<sub>8</sub>H<sub>2</sub>-PA 1 mM en agua MilliQ con o sin una exposición mínima al aire de las superficies. El tiempo de incubación fue de aproximadamente 12 horas. A continuación, las muestras se aclararon con agua MilliQ, se secaron en una corriente de gas nitrógeno y se recocieron a 150°C durante 2 horas, tal como se ha descrito anteriormente.

40 Los compuestos modelo no fluorados H<sub>8</sub>-PA y H<sub>12</sub>-PA se prepararon sobre películas de Ni de grosor de 200 nm depositadas térmicamente sobre obleas de silicio. Los compuestos químicos están disponibles comercialmente de Lancaster síntesis, Reino Unido. Estos compuestos modelo tienen las siguientes estructuras químicas:



## ES 2 317 246 T3

Directamente antes de la deposición de Ni, se depositó una película de Ti de 1 nm de grueso sobre la superficie de trabajo de silicio como promotor de adhesión. Las muestras se limpiaron mediante un procedimiento de lavado orgánico e inorgánico descrito anteriormente y se transfirieron a una solución 1 mM en agua MilliQ sin la exposición de la superficie al aire. El tiempo de incubación fue de aproximadamente 10 horas. A continuación, las muestras se aclararon con agua MilliQ durante 5 minutos y se secaron en una corriente suave de nitrógeno.

Las mediciones por XPS se realizaron utilizando un espectrómetro Sienta ESCA200 de cámaras múltiples con una presión base inferior a  $2 \times 10^{-10}$  mbar utilizando rayos X  $AlK_{\alpha}$  monocromáticos a  $h\nu = 1486,6$  eV. Las condiciones experimentales fueron tales que la Anchura a Mitad del Máximo (FWHM) del pico  $4f_{7/2}$  de AU fue aproximadamente de 1 eV. Los espectros se deconvolucionaron mediante funciones de Voigt que tenían un 80% de distribución gaussiana y un 20% de distribución de Lorentz. Las FWHMs de los picos relacionados con  $F_nH_2$ -PS,  $F_8H_2$ -PA,  $F_8H_2$ -PS,  $H_8$ -PA y  $H_{12}$ -PA son 1,2-1,3 eV. La FWHM de los picos relacionados con impurezas es 1,3-2 eV. Como base, se ha utilizado la base Shirley. Los diferentes picos en los espectros se asignaron con ayuda de las referencias [20-23]. Para la determinación de las proporciones atómicas de las moléculas adsorbidas, cada pico de Voigt se dividió por el factor de sensibilidad concreto basado en las secciones transversales fotoeléctricas de la radiación  $AlK_{\alpha}$  y en las funciones de transmisión del analizador hemiesférico utilizado [22]. El grosor de las diferentes películas adsorbidas se determinó con ayuda de las vías libres promedio de electrones de Vogt *et al.* y de las de Clark y Thomas [24,25].

### 20 Impresión

La impresión se realizó con sellos de Ni y Ni-V con diferentes diseños recubiertas por películas anti-adherentes de  $F_nH_2$ -PS y  $F_8H_2$ -PA. Todas los sellos tienen un tamaño de 4 pulgadas. Las impresiones se realizaron utilizando una máquina de impresión de 4 pulgadas Obducat con diferentes materiales de "resist", utilizando diferentes parámetros de proceso.

Se llevó a cabo una microscopía de fuerza atómica (AFM) en el modo de contacto intermitente ("tapping") con ayuda de un microscopio NanoScope IIIa de Digital Instruments para investigar tanto los resultados de impresión como los sellos después de la impresión realizada.

30

### Referencias

1. S.Y. Chou, P.R., P.R. Krauss, P.J. Renstromv, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3114.
2. B. Heidari, I. Maximov, L. Montelius, *J. Vac. Sci. Technol.* B 18 (2000) 3557.
3. L. Montelius, B. Heidari, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T.G.I. Ling, *Microelectron. Eng.* 35 (2000), 521.
4. R.W. Jaszewski, H. Schiff, P. Gröning, G. Margaritondo, *Microelectron. Eng.* 35 (1997) 381.
5. M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T. G. I. Ling, L. Montelius, M. Keil, *Microelectron. Eng.* 61-62 (2002) 441.
6. M. Keil, M. Beck, T.G.I. Ling, M. Graczyk, B. Heidari, L. Montelius, *Journ. Vac. Sci. Technol.* (2004) en prensa.
7. M. Keil, M. Beck, T.G.I. Ling, M. Graczyk, L. Montelius, B. Heidari, *Journ. Vac. Sci. Technol.* (2004) en prensa.
8. H. Fukushima, S. Seki, T. Nishikawa, H. Takiguchi, K. Tamada, K. Abe, R. Colorado Jr., M. Graupe, O. E. Shmakova, T. R. Lee, *J. Phys. Chem.* B 104, (2000) 7417.
9. W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, *Langmuir* 12 (1996) 6429.
10. D. Brovelli, G. Hähner, L. Ruiz, R. Hofer, G. Kraus, A. Waldner, J. Schlösser, P. Oroszlan, M. Ehrat, N.D. Spencer, *Langmuir* 15 (1999) 4324.
11. M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner, N.D. Spencer, *Langmuir* 16 (2000) 3257.
12. R. Hofer, M. Textor, N.D. Spencer *Langmuir* 17 (2001) 4014.
13. G. Hähner, R. Hofer, I. Klingenfuss, *Langmuir* 17 (2001) 7047.
14. E.S Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, *Langmuir*, 17 (2001) 5736.
15. M.J. Pellerite, T.D. Dunnbar, L.D. Boardman, E.J. Wood, *J. Phys. Chem.* B 107 (2003) 11726.

65

## ES 2 317 246 T3

16. J.S. McNatt, J.M. Morgan, N. Farkas, R.D. Ramsier, T.L. Young, J. Rapp-Cross, M.P. Espe, T.R. Robinson, L.Y. Nelson, *Langmuir* 19 (2003) 1148.
17. M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt, E. Aprà, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5041.
18. H.H. Kung, "Studies in Surface Science and Catalysis 45: Transition Metal Oxides - Surface Chemistry and Catalysis", *Elsevier Science Publishers B.V.*, Amsterdam 1989.
19. T.G.I. Ling, L. Montelius, M. Keil, M. Beck, Swedish patent SE 0201917-2, International patent application 2004/000567 A1.)
20. D. Briggs and M.M. Seah, "Practical Surface Analysis, Vol. 1", *John Willey and Sons*, Second Edition 1993.
21. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Edt. by J. Chastain, Perking Elmer Corporation, *Eden Prairie, MN* 1992.
22. G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers, *Wiley*, New York, 1992.
23. KS Kim, R.E. Davis, *J. Electr. Spectrosc. Rel Phen.* 1 (1973) 251.
24. A.D. Vogt, T. Han, T.B. Beebe Jr, *Langmuir* 13 (1997) 3397.
25. D.T. Clark, H.R. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15 (1977), 2843.
26. J.C. de Jesús *et al.*, *Surface Science* 397 (1998) 34.
27. A. Galtayries, J. Grimblot, *Journ. Electr. Spec. Rel. Phen.* 98-99 (1999) 267.
28. M. Keil, M. Beck, T.G.I. Ling, M. Graczyk, L. Montelius, B. Heidari, *Journ. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 575.
29. M. Wang *et al.*, *Materials Letters* 57 (2003) 2954.
30. M. Saito, Y. Okudaira, W. Oshikawa, *Journal of the electrochemical Society* 150 (2003) C140.
31. M. Ratzker *et al.* *Plating and Surface Finishing* 73 (1986) 74.
32. A.S.M.A. Haseeb *et al.*, *Thin Solid Films* 283 (1996) 144.
33. E. Valova *et al.*, *Journ. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 1367.
34. C.A Holden *et al.* *IEEE Transaction on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology* 12 (1989) 58.
35. J.-P. Bonino *et al.*, *Journ. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1193.
36. D.B. Lewis, G.W. Marshall, *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) 150.
37. Y. Shacham-Diamand, Y. Sverdlov, *Microelectronic Engineering* 50 (2000) 525.

### Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante está prevista únicamente para ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto el máximo cuidado en su realización, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP declina cualquier responsabilidad en este respecto.

### Documentos de patente citados en la descripción

- US 5512131 A [0003]
- US 6380151 A [0003]
- WO 2004000567 A [0008] [0012]
- US 4118235 A [0009]
- US 5277788 A [0010]
- US 20020130441 A [0011]
- SE 02019172 [0099]
- SE 2004000567 A1 [0099]

## Documentos que no son patentes citados en la descripción

- S.Y. CHOU; P.R. KRAUSS; P.J. RENSTROM. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 67, 3114 [0099]
- 5 • B. HEIDARI; I. MAXIMOV; L. MONTELIUS. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, vol. 18, 3557 [0099]
- L. MONTELIUS; B. HEIDARI; M. GRACZYK; I. MAXIMOV; E.-L. SARWE; T.G.I. LING. *Microelectron. Eng.*, 2000, vol. 35, 521 [0099]
- 10 • R.W. JASZEWSKI; H. SCHIFT; P. GRÖNING; G. MARGARITONDO. *Microelectron. Eng.*, 1997, vol. 35, 381 [0099]
- M. BECK; M. GRACZYK; I. MAXIMOV; E.-L. SARWE; T. G. I. LING; L. MONTELIUS; M. KEIL. *Microelectron. Eng.*, 2002, vol. 61-62, 441 [0099]
- 15 • M. KEIL; M. BECK; T.G.I. LING; M. GRACZYK; B. HEIDARI; L. MONTELIUS. *Journ. Vac. Sci. Technol.*, 2004 [0099]
- 20 • M. KEIL; M. BECK; T.G.I. LING; M. GRACZYK; L. MONTELIUS; B. HEIDARI. *Journ. Vac. Sci. Technol.*, 2004 [0099]
- H. FUKUSHIMA; S. SEKI; T. NISHIKAWA; H. TAKIGUCHI; K. TAMADA; K. ABE; R. COLORADO JR.; M. GRAUPE; O. E. SHMAKOVA; T. R. LEE. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, 7417 [0099]
- 25 • W. GAO; L. DICKINSON; C. GROZINGER; F.G. MORIN; L. REVEN. *Langmuir*, 1996, vol. 12, 6429 [0099]
- D. BROVELLI; G. HÄHNER; L. RUIZ; R. HOFER; G. KRAUS; A. WALDNER; J. SCHLÖSSER; P. OROSZLAN; M. EHRAT; N.D. SPENCER. *Langmuir*, 1999, vol. 15, 4324 [0099]
- 30 • M. TEXTOR; L. RUIZ; R. HOFER; A. ROSSI; K. FELDMAN; G. HÄHNER; N.D. SPENCER. *Langmuir*, 2000, vol. 16, 3257 [0099]
- 35 • R. HOFER; M. TEXTOR; N.D. SPENCER. *Langmuir*, 2001, vol. 17, 4014 [0099]
- G. HÄHNER; R. HOFER; I. KLINGENFUSS. *Langmuir*, 2001, vol. 17, 7047 [0099]
- 40 • E.S GAWALT; M.J. AVALTRONI; N. KOCH; J. SCHWARTZ. *Langmuir*, 2001, vol. 17, 5736 [0099]
- M.J. PELLERITE; T.D. DUNNBAR; L.D. BOARDMAN; E.J. WOOD. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, 11726 [0099]
- 45 • J.S. MCNATT; J.M. MORGAN; N. FARKAS; R.D. RAMSIER; T.L. YOUNG; J. RAPP-CROSS; M.P. ESPE; T.R. ROBINSON; L.Y. NELSON. *Langmuir*, 2003, vol. 19, 1148 [0099]
- M.D. TOWLER; N.L. ALLAN; N.M. HARRISON; V.R. SAUNDERS; W.C. MACKRODT; E. APRÀ. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, 5041 [0099]
- 50 • H.H. KUNG. *Studies in Surface Science and Catalysis 45: Transition Metal Oxides - Surface Chemistry and Catalysis. Elsevier Science Publishers B.V*, 1989 [0099]
- D. BRIGGS; M.M. SEAH. *Practical Surface Analysis. John Willey and Sons*, 1993, vol. 1 [0099]
- 55 • J.F. MOULDER; W.F. STICKLE; P.E. SOBOL; K.D. BOMBEN. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. 1992 [0099]
- G. BEAMSON; D. BRIGGS. *High Resolution XPS of Organic Polymers. Wiley*, 1992 [0099]
- 60 • KS KIM; R.E. DAVIS. *J. Electr. Spectrosc. Rel Phen.*, 1973, vol. 1, 251 [0099]
- A.D. VOGT; T. HAN; T.B. BEEBE JR. *Langmuir*, 1997, vol. 13, 3397 [0099]
- 65 • D.T. CLARK; H.R. THOMAS. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, vol. 15, 2843 [0099]
- J.C. DE JESÚS *et al. Surface Science*, 1998, vol. 397, 34 [0099]

## ES 2 317 246 T3

• A. GALTAYRIES; J. GRIMBLOT. *Journ. Electr. Spec. Rel. Phen.*, 1999, vol. 98-99, 267 [0099]

• M. KEIL; M. BECK; T.G.I. LING; M. GRACZYK; L. MONTELIUS; B. HEIDARI. *Journ. Vac. Sci. Technol. B*, 2005, vol. 23, 575 [0099]

5

• M. WANG *et al.* *Materials Letters*, 2003, vol. 57, 2954 [0099]

• M. SAITO; Y. OKUDAIRA; W. OSHIKAWA. *Journal of the electrochemical Society*, 2003, vol. 150, 140 [0099]

10

• M. RATZKER *et al.* *Plating and Surface Finishing*, 1986, vol. 73, 74 [0099]

• A.S.M.A. HASEEB *et al.* *Thin Solid Films*, 1996, vol. 283, 144 [0099]

15

• E. VALOVA *et al.* *Journ. Appl. Electrochem.*, 2001, vol. 31, 1367 [0099]

• C.A HOLDEN *et al.* *IEEE Transaction on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1989, vol. 12, 58 [0099]

20

• J.-P. BONINO *et al.* *Journ. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 27, 1193 [0099]

• D.B. LEWIS; G.W. MARSHALL. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 78, 150 [0099]

25

• Y. SHACHAM-DIAMAND; Y. SVERDLOV. *Microelectronic Engineering*, 2000, vol. 50, 525 [0099]

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Molde de nanoimpresión, que comprende un molde metálico de base que tiene una superficie de impresión estructurada y una capa anti-adhesiva formada en la superficie de impresión, cuya capa anti-adhesiva comprende un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado, incluyendo un átomo de fósforo (P) y un grupo sustituyente (R) que comprende un alquilo, **caracterizado** porque la capa antiadhesiva está unida directamente a la superficie de impresión del molde metálico de base y porque el grupo sustituyente contiene átomos seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno (H), carbono (C) y flúor (F) con el átomo de P unido directamente a un átomo de C del grupo sustituyente.
- 10 2. Molde según la reivindicación 1, en el que el derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado comprende un ácido alquil fosfónico.
- 15 3. Molde según la reivindicación 1, en el que el derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado comprende un ácido alquil fosfínico.
4. Molde según la reivindicación 1, en el que el derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado comprende un alquil fosfonato o una sal de alquil fosfonato.
- 20 5. Molde según la reivindicación 1, en el que el derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado comprende un alquil fosfinato o una sal de alquil fosfinato.
6. Molde según la reivindicación 1, en el que el grupo sustituyente R es un alquilo alifático o aromático parcialmente fluorado o perfluorado.
- 25 7. Molde según la reivindicación 1, en el que un segundo grupo sustituyente R' está unido al átomo de P.
8. Molde según la reivindicación 1, en el que el grupo sustituyente contiene átomos seleccionados sólo del grupo que consiste en hidrógeno (H), carbono (C) y flúor (F).
- 30 9. Molde según la reivindicación 1, en el que dicho derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o dicho derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado se seleccionan del grupo que consiste en ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, fosfonatos y sales de fosfonatos, fosfinatos y sales de fosfinatos, o sus oligómeros respectivos, de manera que el átomo de fósforo esté acoplado directamente a la cadena alquímica.
- 35 10. Molde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del molde de base es níquel, vanadio, aluminio, tántalo, niobio, zirconio o titanio.
- 40 11. Molde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del molde de base es níquel.
12. Molde según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el metal del molde de base es una aleación de dos o más metales.
- 45 13. Molde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie de impresión del metal del molde de base está oxidada.
14. Proceso para obtener un molde metálico de nanoimpresión, con una capa anti-adhesiva sobre una superficie de impresión estructurada según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- 50 - colocar un molde metálico en una cámara de deposición química en fase vapor;
- someter la cámara a una presión de reacción;
- 55 - calentar el molde hasta una temperatura entre 120 y 250°C;
- calentar una fuente de polvo que contiene un compuesto que comprende un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado, en cuyos derivados un átomo de fósforo está unido directamente a un átomo de carbono del alquilo fluorado con el fin de vaporizar por lo menos parcialmente el compuesto;
- 60 y
- permitir la formación de una monocapa de autoensamblaje del compuesto de base alquil fósforo fluorado sobre la superficie del molde mediante deposición química en fase vapor.
- 65 15. Proceso según la reivindicación 14, en el que la presión de reacción es una bajopresión.
16. Proceso según la reivindicación 14, en el que la presión de reacción es el vacío entre  $10^{-3}$  y  $10^{-11}$  mbar.

## ES 2 317 246 T3

17. Proceso para obtener un molde metálico de nanoimpresión, con la obtención de una capa anti-adhesiva sobre una superficie de impresión estructurada según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

5 - colocar un molde metálico en una solución de base acuosa, alcalina y/o ácida;

- inyectar un compuesto de base fósforo que comprende un derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado, en la solución, en cuyos derivados un átomo de fósforo está unido directamente a un átomo de carbono del alquilo fluorado;

10 - permitir la formación de una monocapa de autoensamblaje del compuesto basado en alquil fósforo fluorado sobre la superficie del molde mediante un proceso químico por vía húmeda; y

- aclarar el molde metálico de la solución.

15 18. Proceso según la reivindicación 17, en el que dicho compuesto comprende un ácido alquil fosfónico.

19. Proceso según la reivindicación 17, en el que dicho compuesto comprende un ácido alquil fosfínico.

20 20. Proceso según la reivindicación 17, en el que dicho compuesto comprende un alquil fosfonato o una sal de alquil fosfonato.

21. Proceso según la reivindicación 17, en el que dicho compuesto comprende un alquil fosfinato o una sal de alquil fosfinato.

25 22. Proceso según la reivindicación 17, que comprende la etapa de:

- aplicar una corriente eléctrica que fluye a través de la solución con el fin de provocar la formación de la monocapa de autoensamblaje.

30 23. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 17-22, en el que el derivado de ácido alquil fosfórico fluorado o un derivado de ácido alquil polifosfórico fluorado se seleccionan entre ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos, fosfonatos, sales de fosfonatos, fosfinatos y sales de fosfinatos.

35 24. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17-23, que comprende un procedimiento de prelimpieza antes de la deposición de la capa anti-adhesiva.

25. Proceso según la reivindicación 24, que comprende la etapa de prelimpieza de:

40 - lavar el molde metálico electrolíticamente en una solución de base acuosa.

26. Proceso según la reivindicación 25, en el que el molde metálico está conectado al cátodo de una fuente de corriente a través de un contenedor de una muestra, en el que las burbujas de hidrógeno que transportan contaminantes se liberan de la superficie de impresión.

45 27. Proceso según la reivindicación 25, en el que a la etapa de lavado electroquímico le sigue:

- lavar el molde metálico en una solución inorgánica de base acuosa que incluye peróxido de hidrógeno y amoníaco.

28. Proceso según la reivindicación 27, que comprende la etapa de:

50 - mantener el sello expuesto a un gas inerte o recubierto por un líquido inerte entre una última etapa de lavado y el tratamiento de deposición.

55 29. Proceso según la reivindicación 27, en el que a la etapa de lavado del molde metálico en una solución inorgánica de fase acuosa le sigue

- limpiar el molde mediante plasma de oxígeno en una cámara de plasma.

60 30. Uso del molde según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-13 en un proceso de nanoimpresión.

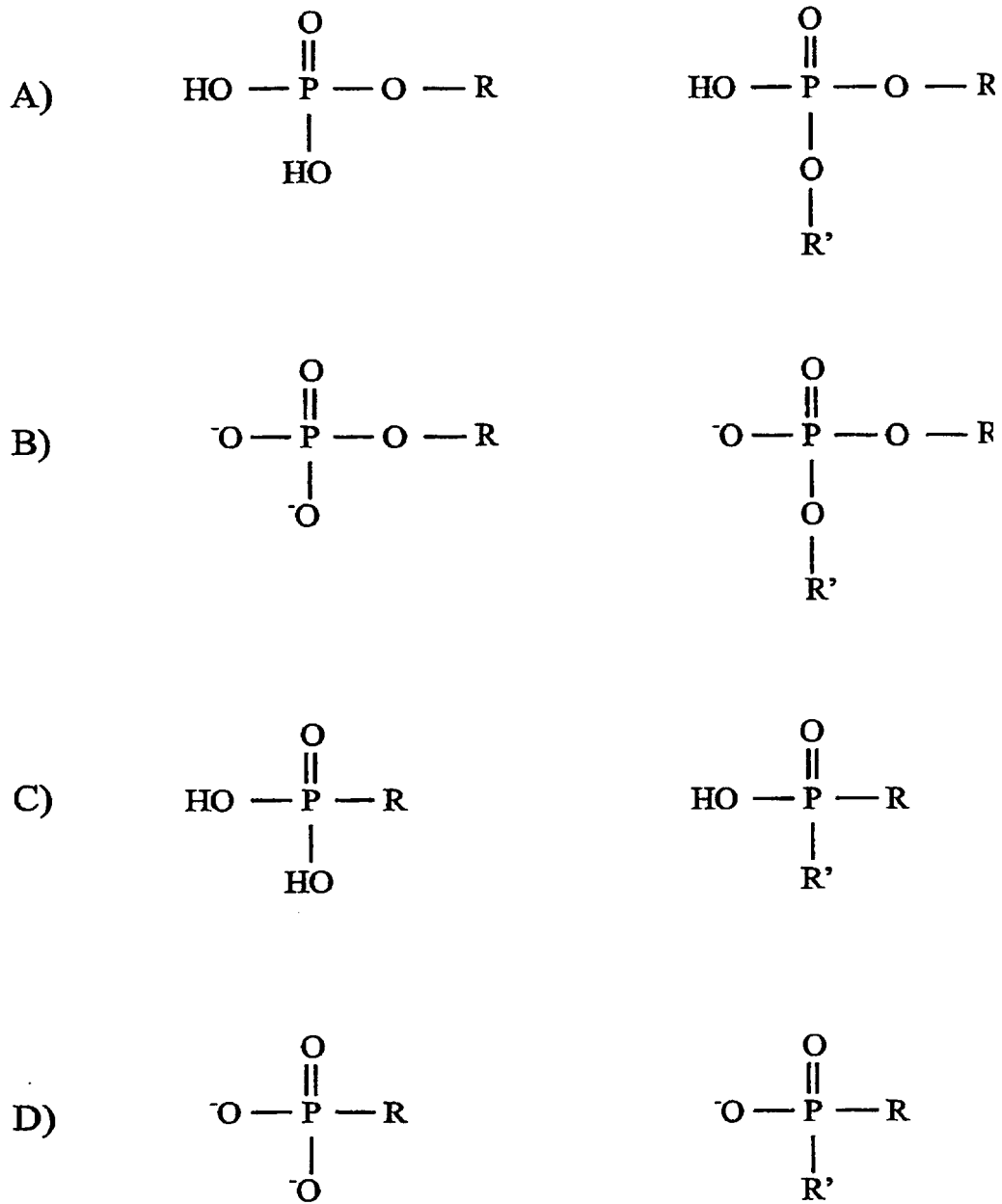


Fig. 1

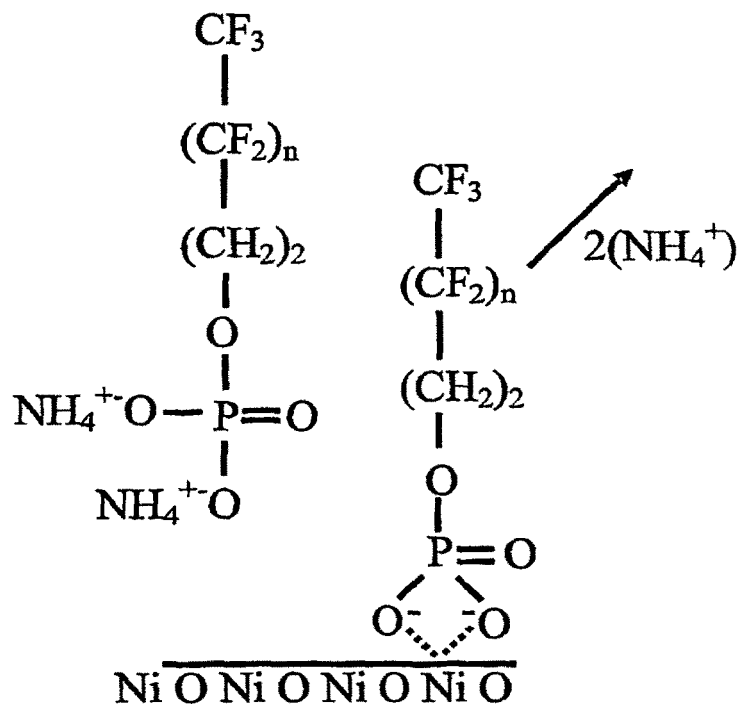


Fig. 2a

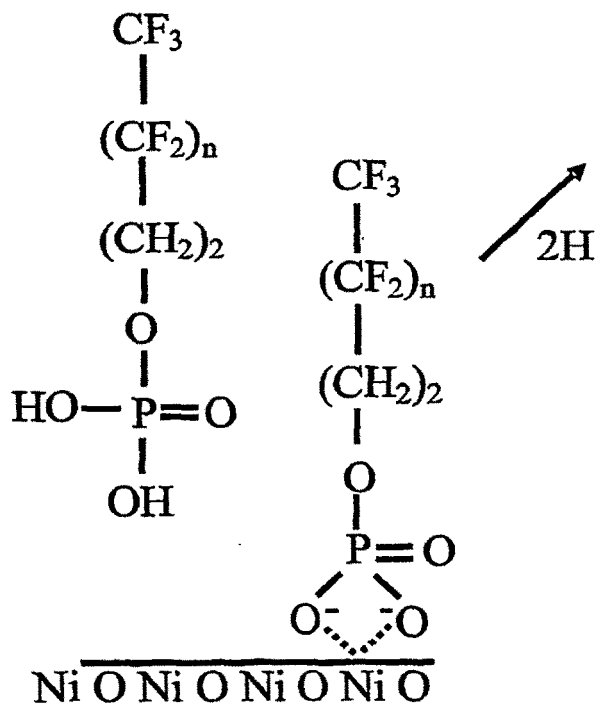


Fig. 2b

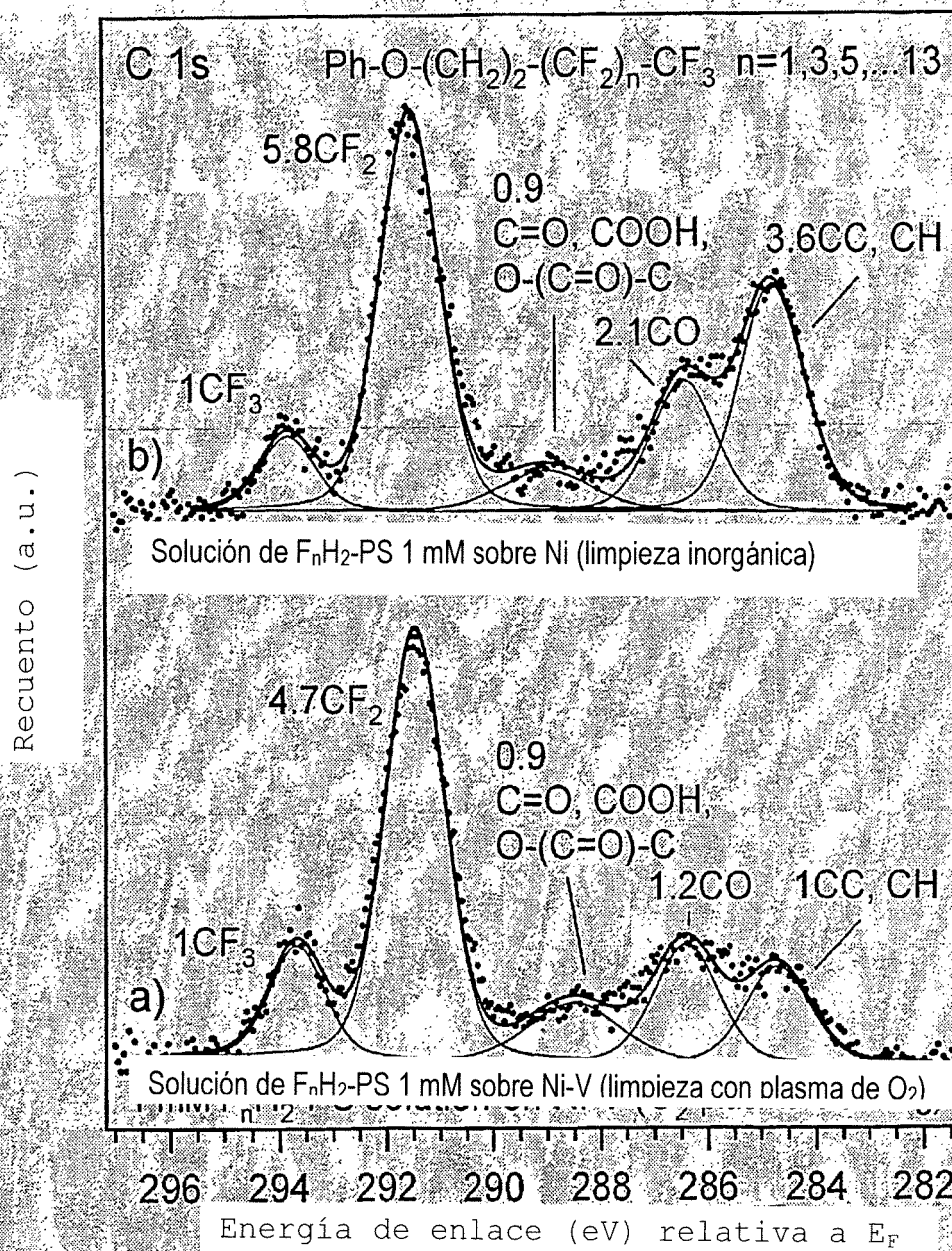


Fig. 3

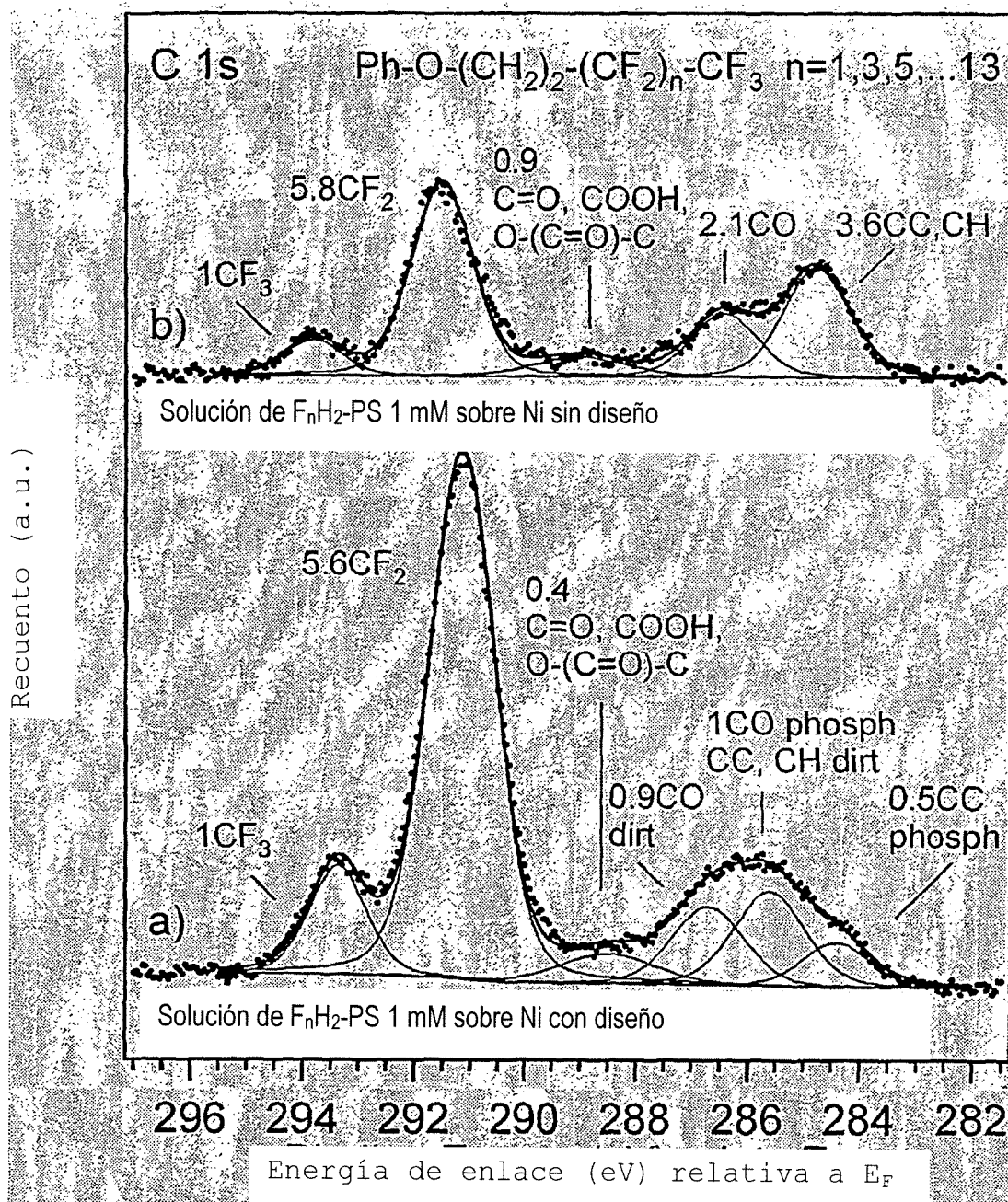


Fig. 4

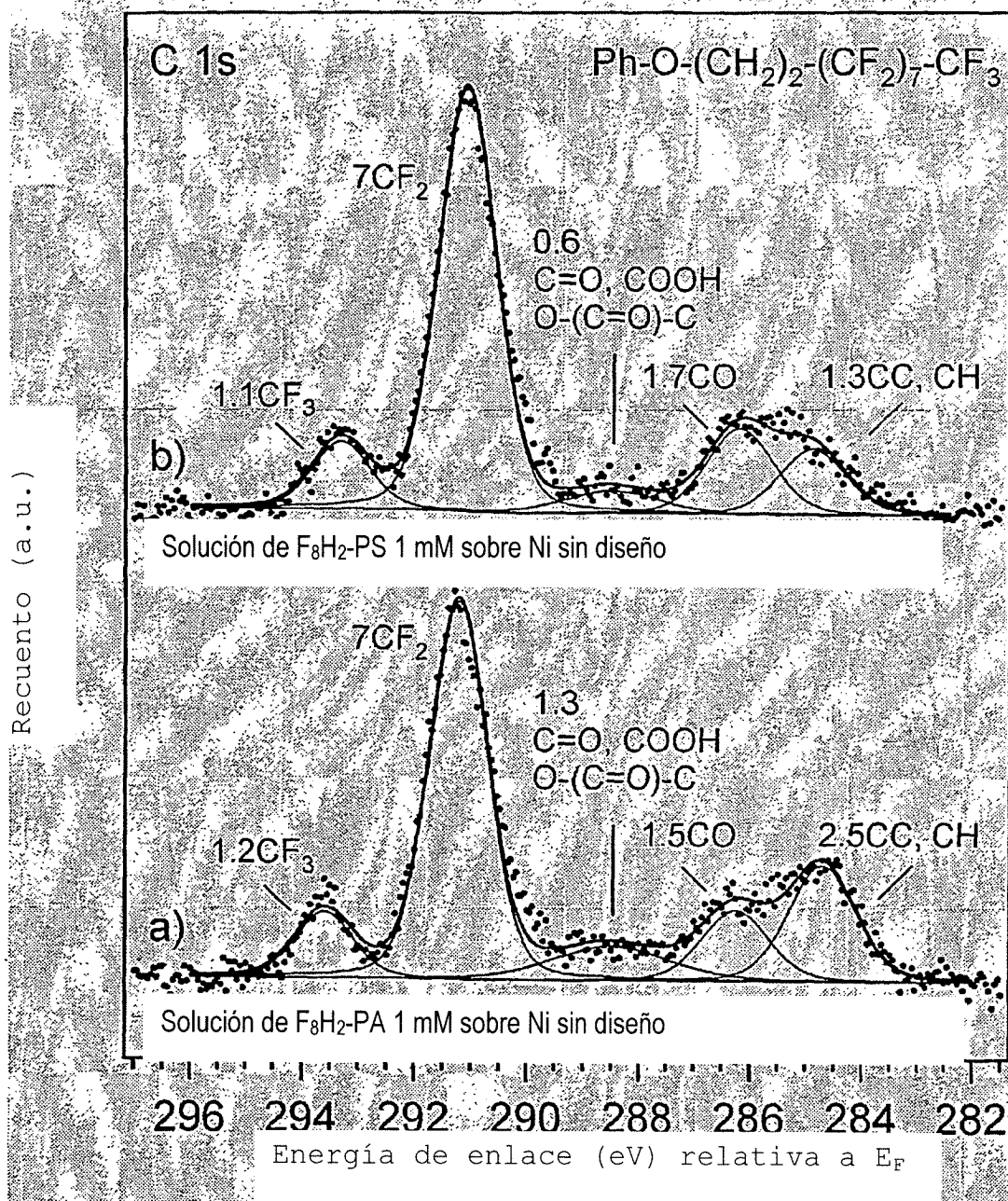


Fig. 5

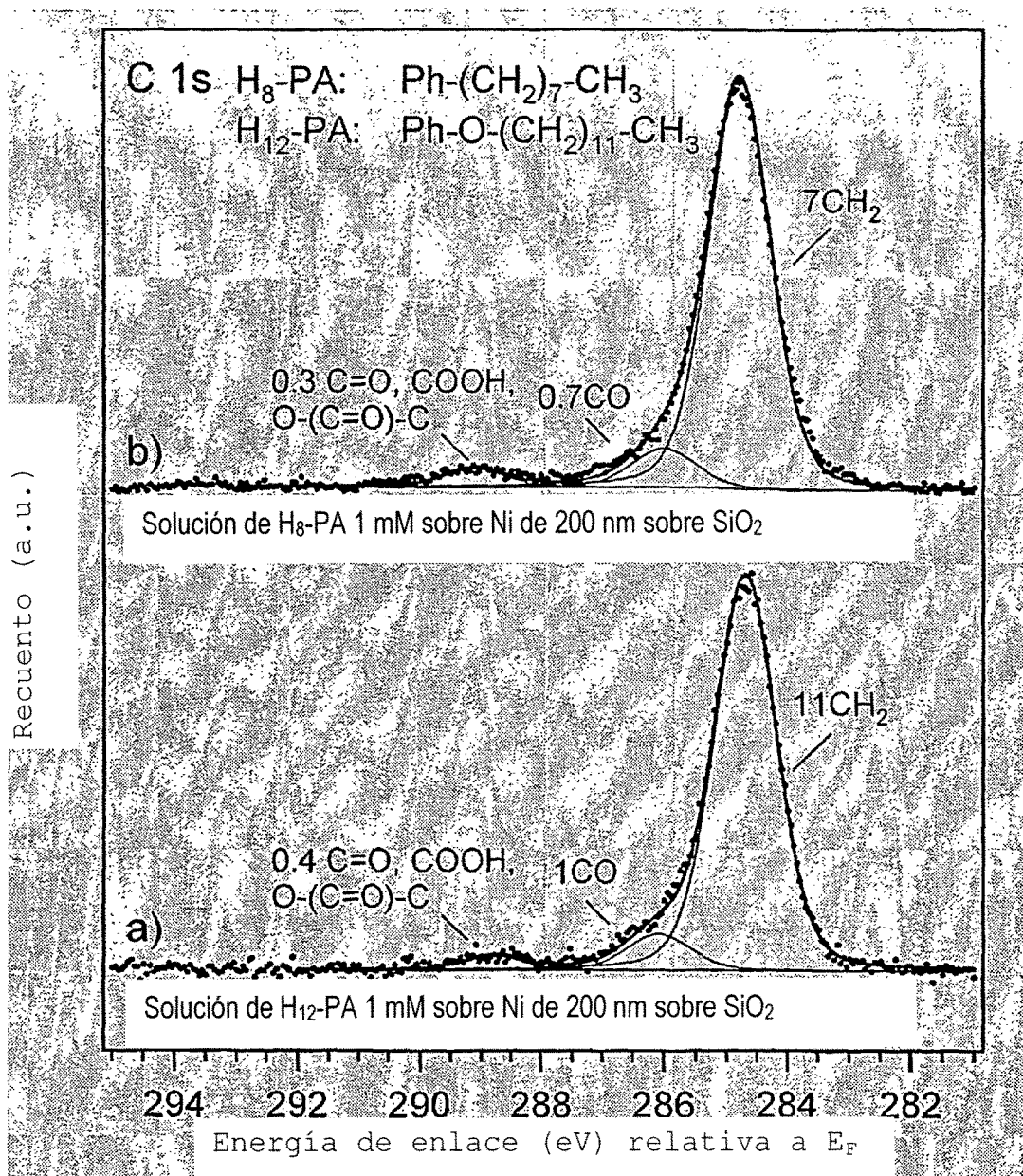


Fig. 6

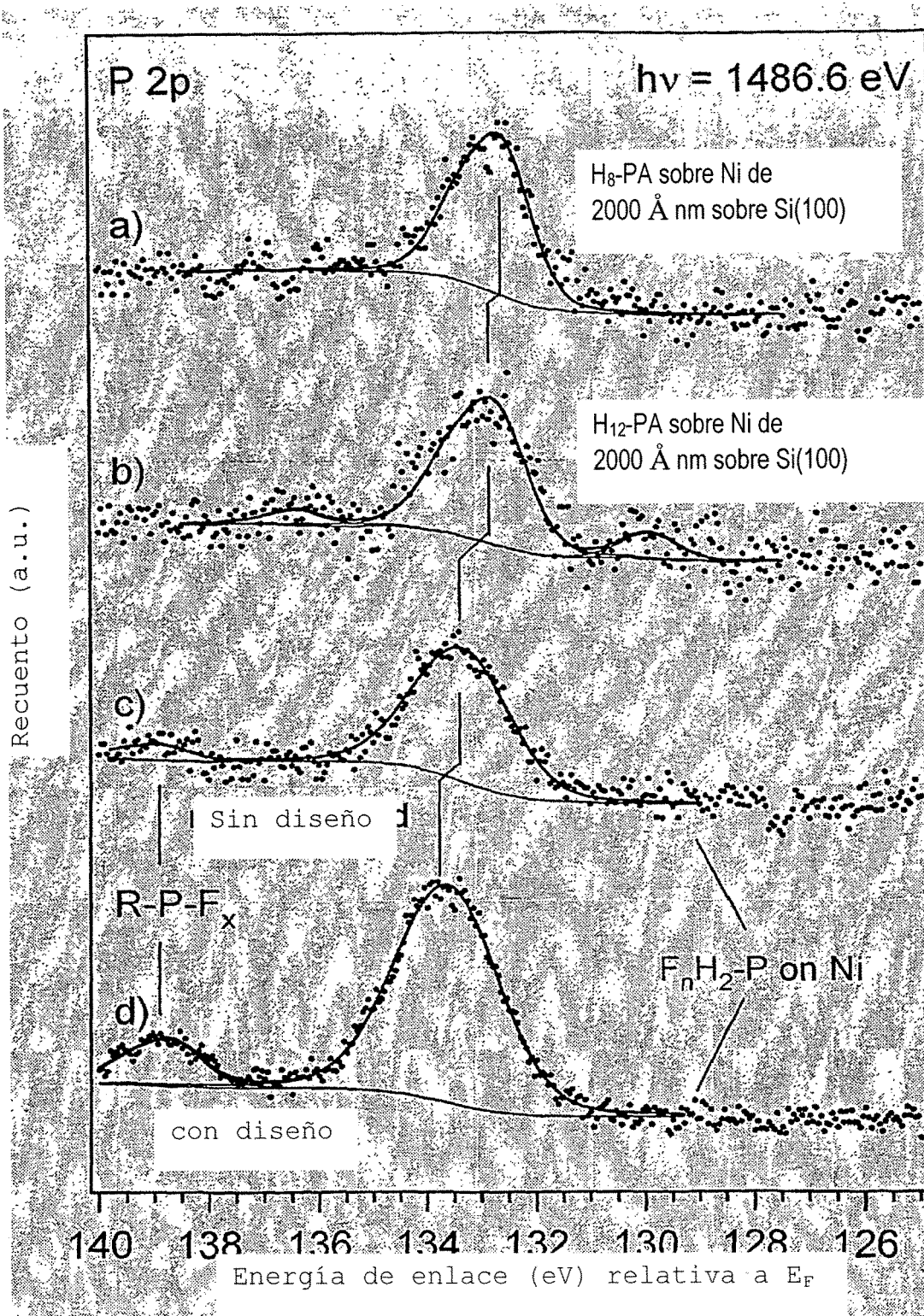
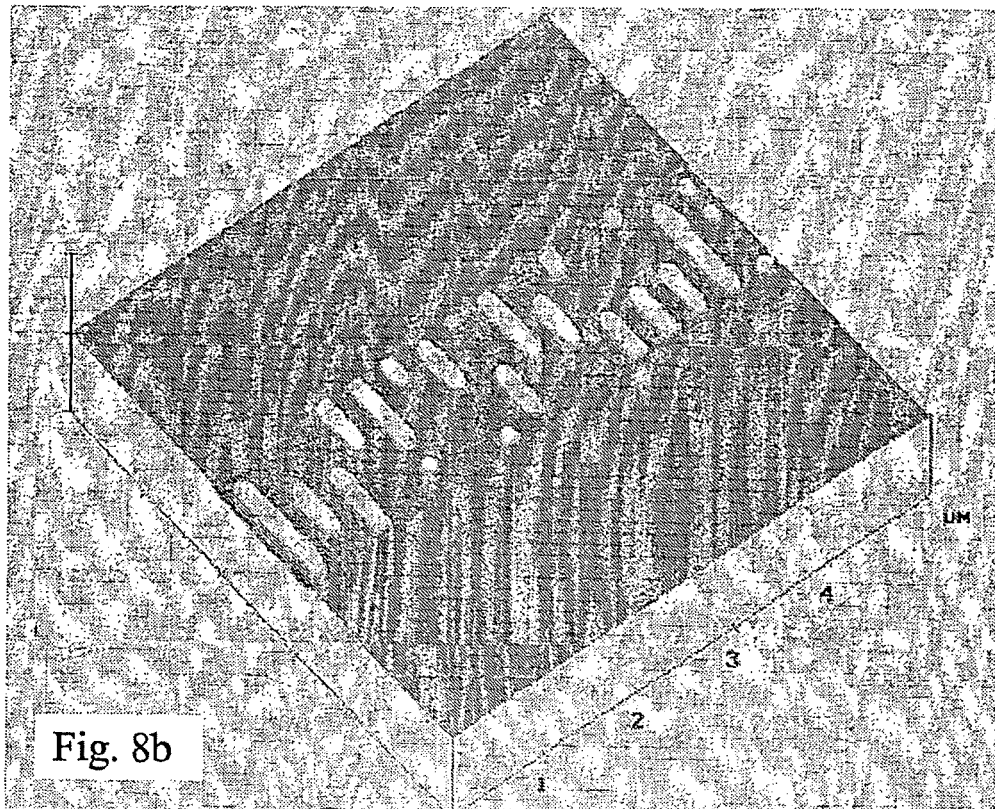
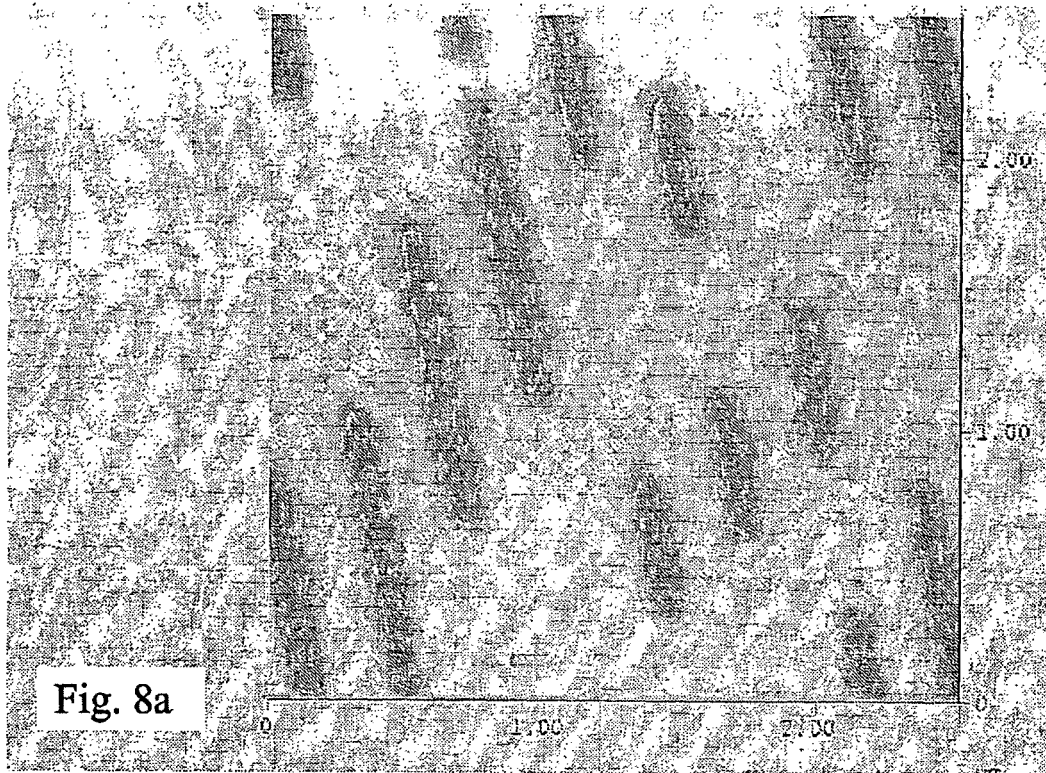


Fig. 7



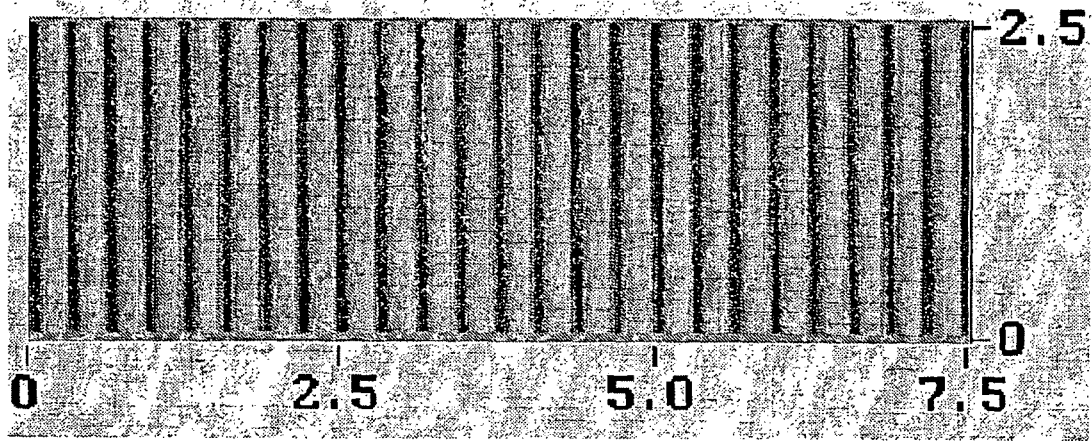


Fig. 9

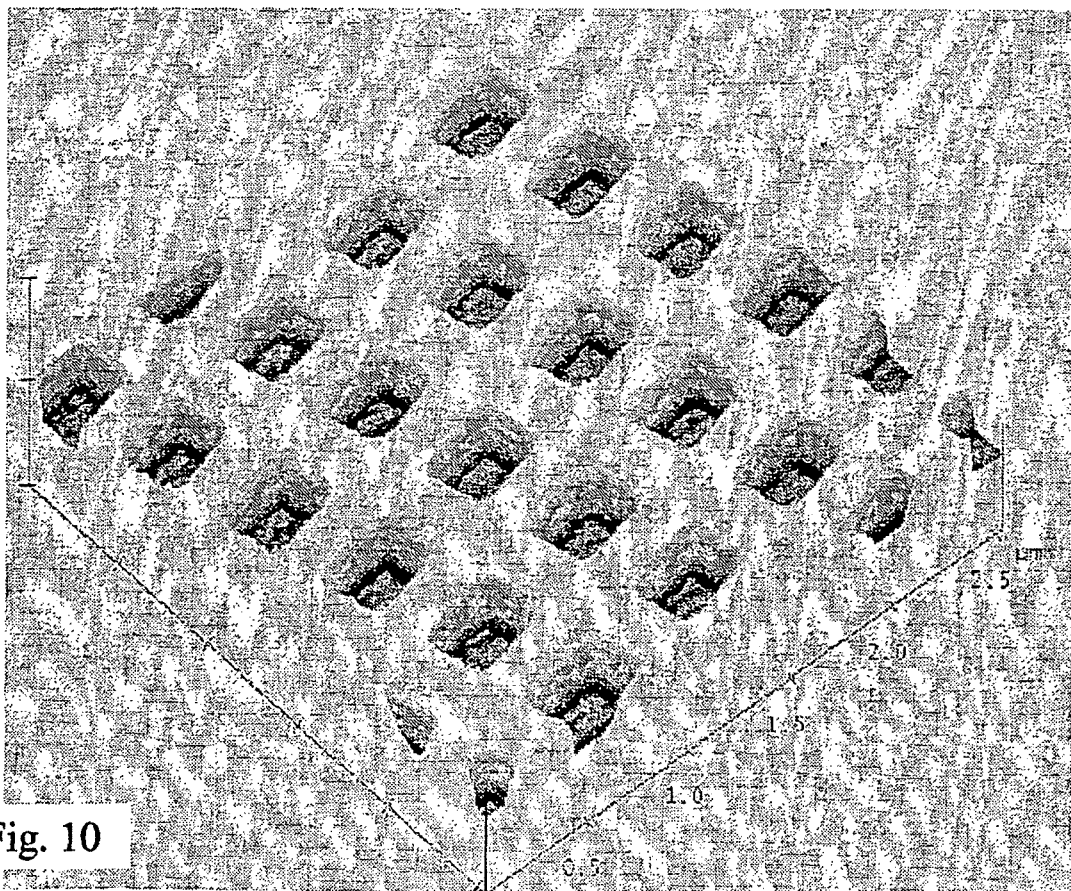


Fig. 10

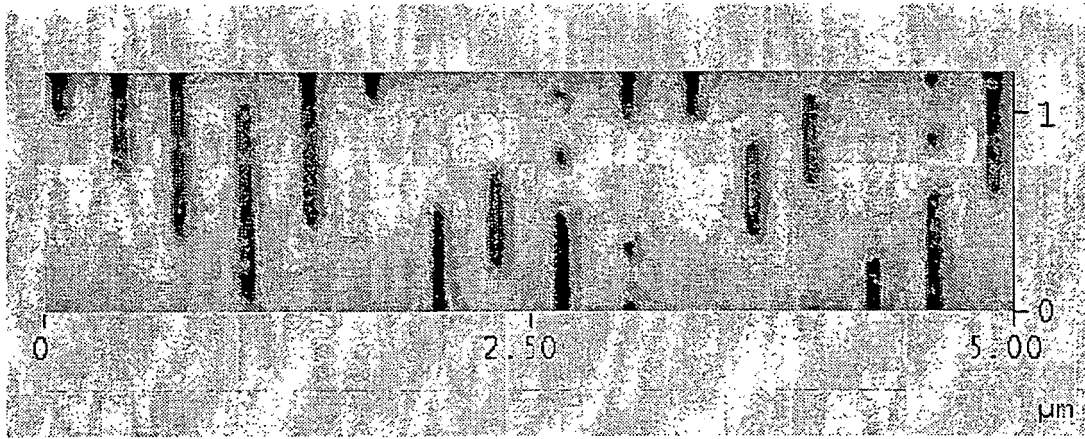


Fig. 11