



(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 I708118 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：105127284

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 25 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/00 (2006.01)****B29C37/00 (2006.01)****B29C59/02 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2015/09/08 美國

62/215,316

2016/01/22 美國

15/004,679

2016/06/28 美國

15/195,789

(71)申請人：日商佳能股份有限公司(日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：克斯迪諾夫 尼亞茲 KHUSNATDINOV, NIYAZ (US)；史塔維克 堤墨希

STACHOWIAK, TIMOTHY BRIAN (US)；劉衛軍 LIU, WEIJUN (CN)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201030076A

JP 2010-530641A

JP 2011-096766A

JP 2012-048183A

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：17 共 94 頁

(54)名稱

奈米壓印微影方法，奈米壓印微影堆疊，製造半導體裝置的方法及以此方法製造之半導體裝置，預處理奈米壓印微影基材的方法，及壓印方法

(57)摘要

一種奈米壓印微影方法包括將一預處理組成物(pretreatment composition)配置在一基材上以形成一預處理塗層。該預處理組成物包括一可聚合成分(polymerizable component)。分離的壓印光阻材料(imprint resist)部分被配置在該預處理塗層上，每一分離的壓印光阻材料部分覆蓋該基材的一目標區域。當每一分離的壓印光阻材料部分擴展超出其目標區域時，一合成的可聚合塗層被形成在該基材上。該合成的可聚合塗層包括該預處理組成物和該壓印光阻材料的混合物。該合成的可聚合塗層和一模板接觸且被聚合化以產生一合成的聚合層於該基材上。該預處理組成物和空氣之間的界面能(interfacial surface energy)大過該壓印光阻材料和空氣之間或該壓印光阻材料的至少一成分和空氣之間的界面能。

A nanoimprint lithography method includes disposing a pretreatment composition on a substrate to form a pretreatment coating. The pretreatment composition includes a polymerizable component. Discrete imprint resist portions are disposed on the pretreatment coating, with each discrete portion of the imprint resist covering a target area of the substrate. A composite polymerizable coating is formed on the substrate as each discrete portion of the imprint resist spreads beyond its target area. The composite polymerizable coating includes a mixture of the pretreatment composition and the imprint resist. The composite polymerizable coating is contacted with a template, and is polymerized to yield a composite polymeric layer on the substrate. The interfacial surface energy between the pretreatment composition-and air exceeds the interfacial surface energy between the imprint resist and air or between at least a component of the imprint resist and air.

指定代表圖：

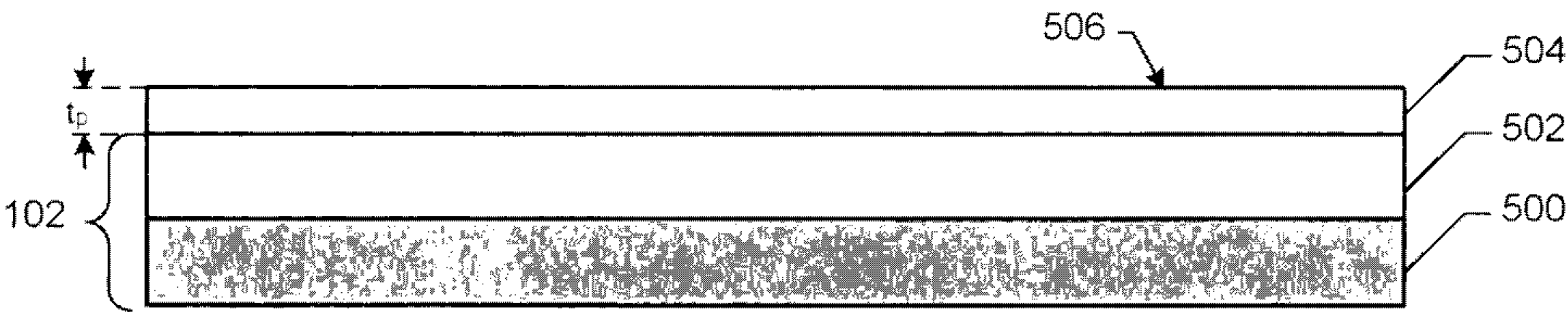


圖 5B

符號簡單說明：

- 102 . . . 基材
- 500 . . . 基底
- 502 . . . 黏著層
- 504 . . . 預處理組成物
- 506 . . . 預處理塗層

I708118

發明摘要

※申請案號：105127284

※申請日：105 年 08 月 25 日

※IPC 分類：

G03F 7/00 (2006.01)

B29C 37/00 (2006.01)

B29C 59/02 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

奈米壓印微影方法，奈米壓印微影堆疊，製造半導體裝置的方法及以此方法製造之半導體裝置，預處理奈米壓印微影基材的方法，及壓印方法

NANOIMPRINT LITHOGRAPHY METHOD, NANOIMPRINT LITHOGRAPHY STACK, METHOD FOR MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND A SEMICONDUCTOR DEVICE MADE BY THE METHOD, NANOIMPRINT LITHOGRAPHY KIT, METHOD FOR PRETREATING A NANOIMPRINT SUBSTRATE, AND IMPRINT METHOD

【中文】

一種奈米壓印微影方法包括將一預處理組成物 (pretreatment composition) 配置在一基材上以形成一預處理塗層。該預處理組成物包括一可聚合成分 (polymerizable component)。分離的壓印光阻材料 (imprint resist) 部分被配置在該預處理塗層上，每一分離的壓印光阻材料部分覆蓋該基材的一目標區域。當每一分離的壓印光阻材料部分擴展超出其目標區域時，一合成的可聚合塗層被形成在該基材上。該合成的可聚合塗層包括該預處理組成物和該壓印光阻材料的混合物。該合成的可聚合塗層和一模板接觸且被聚合化以產生一合成的聚合層於該基材上。該預處理組成物和空氣之間的界面能 (interfacial surface energy) 大過該壓印光阻材料和空氣之間或該壓印光阻材料的至少一成分和空氣之間的界面能。

【 英文 】

A nanoimprint lithography method includes disposing a pretreatment composition on a substrate to form a pretreatment coating. The pretreatment composition includes a polymerizable component. Discrete imprint resist portions are disposed on the pretreatment coating, with each discrete portion of the imprint resist covering a target area of the substrate. A composite polymerizable coating is formed on the substrate as each discrete portion of the imprint resist spreads beyond its target area. The composite polymerizable coating includes a mixture of the pretreatment composition and the imprint resist. The composite polymerizable coating is contacted with a template, and is polymerized to yield a composite polymeric layer on the substrate. The interfacial surface energy between the pretreatment composition and air exceeds the interfacial surface energy between the imprint resist and air or between at least a component of the imprint resist and air.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(5B)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

102：基材

500：基底

502：黏著層

504：預處理組成物

506：預處理塗層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

奈米壓印微影方法，奈米壓印微影堆疊，製造半導體裝置的方法及以此方法製造之半導體裝置，預處理奈米壓印微影基材的方法，及壓印方法

NANOIMPRINT LITHOGRAPHY METHOD, NANOIMPRINT LITHOGRAPHY STACK, METHOD FOR MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND A SEMICONDUCTOR DEVICE MADE BY THE METHOD, NANOIMPRINT LITHOGRAPHY KIT, METHOD FOR PRETREATING A NANOIMPRINT SUBSTRATE, AND IMPRINT METHOD

[相關申請案]

[0001] 本申請案和 2016 年 6 月 28 日提申之名稱為 “SUBSTRATE PRETREATMENT FOR REDUCING FILL TIME IN NANOIMPRINT LITHOGRAPHY” 的美國專利申請案第 15/195,789 號有關，該申請案主張 2016 年 1 月 22 日提申之名成為 “SUBSTRATE PRETREATMENT FOR REDUCING FILL TIME IN NANOIMPRINT LITHOGRAPHY” 的美國專利申請案第 15/004,679 號的優先權，該案又主張 2015 年 9 月 8 日提申之名稱為 “SUBSTRATE PRETREATMENT FOR REDUCING FILL TIME IN NANOIMPRINT LITHOGRAPHY” 的美國專利申請案第 62/215,316 的優先權，以上每一申請案的全部內容藉此參照而被併於本文中。

【技術領域】

[0002] 本發明係有關於一種藉由處理奈米壓印微影基材以提升壓印光阻材料在基材上的擴展來提高奈米壓印微影處理的產出率的技術。

【先前技術】

[0003] 隨著半導體處理工業在增加每單位的電路數量的同時為了更大的產量而努力，關注已被聚焦在可靠的高解析度圖案化技術的持續開發上。現今使用的此種技術中的一者一般被稱為壓印微影術（imprint lithography）。壓印微影處理被詳細地描述於許多公開文獻中，譬如美國專利申請公開案第 2004/0065252 號及美國專利第 6,936,194 號及第 8,349,241 號中，所有這些文獻藉此參照而被併於本文中。已使用壓印微影術的其它領域的發展包括了生物技術、光學技術、及機械系統。

[0004] 一種被描述於前述專利文獻的每一者中的壓印微影技術包括形成一凹凸圖案（relief pattern）於一壓印光阻材料中以及將一和該凹凸圖案相對應的圖案轉移至一底下的基材上。該圖案化處理使用一和該基材間隔開的模板及一被沉基材該模板和該基材之間的可聚合成分（壓印光阻材料）。在一些情況下，該壓印光阻材料以分離的、間隔開的液滴的形式被配置在該基材上。在該壓印光阻材料接觸該模板之前，該等液滴被容許擴展。在該壓印光阻材料接觸該模板之後，該光阻材料被允許均勻地填充介於該基材和該模板之間的空間，然後該壓印光阻材料被固化以形成一層，其具有一保有該模板表面的形狀的圖案。在固化之間，該模板與該被圖案化的層分離，使得該模板和該基材被分開來。

[0005] 一壓印微影處理的產出率大致上取決於許多因素。當該壓印光阻材料以分離的、間隔開的液滴的形式被配置在該基材上時，產出率至少部分地取決於該等液滴在該基材上的擴展的效率及均勻度。壓印光阻材料的擴展可用多項因素來限制，譬如介於液滴和該基材及/或該模板之被液滴未完成的濕潤之間的氣隙。

【發明內容】

[0006] 在一第一態樣中，一種奈米壓印微影方法包括將一預處理組成物配置在一基材上以形成一預處理塗層於該基材上、及將分離的壓印光阻材料部分配置在該預處理塗層上，每一分離的壓印光阻材料部分覆蓋該基材的一目標區域。該預處理組成物包括一可聚合成分（polymerizable component），且該壓印光阻材料是一可聚合成分。當每一分離的壓印光阻材料部分擴展超出其目標區域時，一包括該預處理組成物和該壓印光阻材料的混合物之合成的可聚合塗層被形成在該基材上。該合成的可聚合塗層和一奈米壓印微影模板接觸且被聚合化以產生一合成的聚合層於該基材上。該預處理組成物和空氣之間的界面能（interfacial surface energy）大過該壓印光阻材料和空氣之間或該壓印光阻材料的至少一成分和空氣之間的界面能。

[0007] 第二態樣包括一種用第一態樣的方法所形成之奈米壓印微影堆疊。

[0008] 第三態樣包括一種用第一態樣的方法來製造一裝置。該裝置可以是一經過處理的基材、一光學構件、或一石英模複製物。

[0009] 第四態樣包括第三態樣所製造的裝置。

[0010] 在第五態樣中，一種奈米壓印微影套件包括一預處理組成物及一壓印光阻材料。該預處理組成物包括一可聚合成分，該壓印光阻材料是一可聚合組成物，且介於該預處理組成物和空氣之間的界面能大過該壓印光阻材料和空氣之間或該壓印光阻材料的至少一成分和空氣之間的界面能。

[0011] 在第六態樣中，一種預處理奈米壓印微影基材的方法包括用一預處理組成物塗覆該基材及將壓印光阻材料的分離的部分配置在該預處理組成物上。該預處理組成物包括一可聚合成分。被配置在該預處理組成物上的該等分離的部分內的壓印光阻材料擴展得比被配置在同一基材上沒有該預處理組成物的部分內的壓印光阻材料快。在該壓印光阻材料的該等分離的部分在該預處理組成物上的配置和該壓印光阻材料與該奈米壓印微影模板接觸之間經過一被界定的時間長度之後，該壓印光阻材料和一奈米壓印微影模板接觸。在該壓印光阻材料與該奈米壓印微影模板接觸時，介於被配置在該預處理組成物上的該壓印光阻材料的該等分離的部分之間的間隙的體積小於在該基材上沒有該預處理組成物的部分內的該壓印光阻材料的該等分離的部分的配置之間已經過了該被界定的時間長度之後之

介於被配置在同一基材上沒有該預處理組成物的部分內之相同的壓印光阻材料之間的間隙的體積。

[0012] 在第七態樣中，一種奈米壓印微影堆疊包括一奈米壓印微影基材及一形成在該奈米壓印微影基材的一表面上之合成的聚合層。該合成的聚合層的化學成分是不均勻的，且包括多個被邊界分隔開的中心區域。該合成的聚合層在邊界處的化學成分不同於該合成的聚合層在該等中心區域內部的化學成分。在一些情況下，該奈米壓印微影基材包括一黏著層，且該合成的聚合層被形成在該黏著層的一表面上。在某些情況下，該合成的聚合層的中心區域和邊界是由一預處理組成物和一壓印光阻材料的非均質的混合物所形成。

[0013] 上述態樣的實施可包括一或多個下面的特徵或可由一包括一或多個下面的特徵的處理或構件形成。

[0014] 將該預處理組成物配置在該奈米壓印微影基材上可藉由將該預處理組成物旋轉塗覆於該奈米壓印微影基材上來達成。在一些情況下，該奈米壓印微影基材包含一黏著層，且將該預處理組成物配置在該奈米壓印微影基材上包括了將該預處理組成物配置在該黏著層上。

[0015] 將該壓印光阻材料的該等分離的部分配置在該預處理塗層上可包括將該壓印光阻材料的液滴分佈在該預處理塗層上。在一些情況下，該壓印光阻材料的一分離的部分接觸該壓印光阻材料的至少一其它的分離的部分，其在該合成的可聚合塗層接觸該奈米壓印微影模板之前形

成一介於兩個分離的部分之間的邊界。當該合成的可聚合塗層接觸該奈米壓印微影模板時，該壓印光阻材料的每一分離的部分和該壓印光阻材料的至少一其它的分離的部分可被該預處理組成物分隔開。在某些情況下，該合成的塗層是該預處理組成物和該壓印光阻材料的一非均質的混合物。

[0016] 將該合成的可聚合塗層聚合化以產生該合成的聚合層可包括將該該預處理組成物的一成分和該壓印光阻材料的一成分共價鍵結 (covalently bonding)。該合成的可聚合塗層的化學成分可以是非均勻的。該奈米壓印微影模板和該合成的可聚合塗層可被分開。

[0017] 在一些情況下，該預處理組成物和空氣之間的界面能與該壓印光阻材料和空氣之間的界面能兩者間的差異是在 0.5 mN/m 至 25 mN/m、0.5 mN/m 至 15 mN/m、或 0.5 mN/m 至 7 mN/m 的範圍之內。在某些情況下，該壓印光阻材料和空氣之間的界面能是在 20 mN/m 至 60 mN/m、28 mN/m 至 40 mN/m、或 32 mN/m 至 35 mN/m 的範圍之內。在其它情況下，該預處理組成物和空氣之間的界面能是在 30mN/m 至 45mN/m 的範圍之內。該預處理組成物在 23℃ 的黏度典型地是在 1cP 至 200cP、1cP 至 100cP、或 1cP 至 50cP 的範圍之內，且該壓印光阻材料在 23℃ 的黏度典型地是在 1cP 至 50cP、1cP 至 25cP、或 5cP 至 15cP 的範圍之內。

[0018] 該預處理組成物可包括一單體 (monomer)。

在一些情況下，該預處理組成物包括一單一的單體，其主要由一單一的單體所組成，或是一單一的單體。在某些情況下，該預處理組成物包括兩個或更多個單體（如，單官能基、雙官能基、或多官能基丙烯酸酯單體）。該預處理組成物可包括丙氧基化（3）三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、1,3-金剛烷二醇二丙烯酸酯、壬二醇二丙烯酸酯、間-二甲苯二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其任何組合。該預處理組成物可包括 1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其組合；四甘醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或其組合；20 wt%至 40 wt% 1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯及 60 wt%至 80 wt%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯；或者約 30 wt% 1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯及約 70 wt%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯。於某些情況中，該預處理組成物不含聚合反應引發劑。

[0019] 該壓印光阻材料可包括 0 wt%至 80 wt%、20 wt%至 80 wt%、或 40 wt%至 80 wt%的一或多個單官能基丙烯酸酯；20 wt%至 98 wt%的一或多個雙官能基或多官能基丙烯酸酯；1 wt%至 10 wt%的一或多個光引發劑；及 1 wt%至 10 wt%的一或多個表面活性劑。在某些情況下，壓印光阻材料包括 90 wt%至 98 wt%的一或多個雙官能基或多官能基丙烯酸酯且實質上沒有單官能基丙烯酸酯。在

某些情況下，壓印光阻材料包括一或多個單官能基丙烯酸酯以及 20 wt%至 75 wt%的一或多個雙官能基或多官能基丙烯酸酯。

[0020] 該預處理組成物的該可聚合成分以及該壓印光阻材料的一可聚合成分可起反應，用以在該合成的可聚合塗層的聚合期間形成一共價鍵結。該預處理組成物和該壓印光阻材料可分別包括一單體，其具有一共同的官能基團（如，一丙烯酸酯基團）。

[0021] 描述於此說明書中的發明主體的一或多個實施例的細節配合附圖及下面的描述被提出。該發明主體的其它特徵、態樣、及好處從下面的描述、圖式、及申請專利範圍將會變得明顯。

【圖式簡單說明】

[0022] 圖 1 顯示一微影系統的簡化側視圖。

[0023] 圖 2 顯示圖 1 中所示的基材的簡化側視圖，該基材上形成有一圖案層。

[0024] 圖 3A-3D 顯示在一第一液體層上的一第二液體的液滴之間的擴展相互作用。

[0025] 圖 4 是一流程圖，其顯示一用於促進奈米壓印微影產出率的處理。

[0026] 圖 5A 顯示一基材。圖 5B 顯示一被配置在該基材上的一預處理塗層。

[0027] 圖 6A-6D 顯示從配置在一具有預處理塗層的

基材上的壓印光阻材料的液滴成為一合成的塗層的形成。

[0028] 圖 7A-7D 分別顯示沿著圖 6A-6D 的 w-w、x-x、y-y 及 z-z 線的剖面圖。

[0029] 圖 8A 及 8B 顯示被一基材上的液滴移位之預處理塗層。

[0030] 圖 9A-9C 顯示和一均質的合成的塗層接觸的模板及所得到的奈米壓印微影堆疊結果的剖面圖。

[0031] 圖 10A-10C 顯示和一非均質的合成的塗層接觸的模板及所得到的奈米壓印微影堆疊結果的剖面圖。

[0032] 圖 11 是對應於比較例 1 之壓印光阻材料的液滴在擴展於一沒有預處理塗層的基材的黏著層上之後的影像。

[0033] 圖 12 是描述於實例 1 中之壓印光阻材料的液滴在擴展於一預處理塗層上之後的影像。

[0034] 圖 13 是描述於實例 2 中之壓印光阻材料的液滴在擴展於一預處理塗層上之後的影像。

[0035] 圖 14 是描述於實例 3 中之壓印光阻材料的液滴在擴展於一預處理塗層上之後的影像。

[0036] 圖 15 是以用於壓印光阻材料及實例 2 的預處理的預擴展時間的函數來顯示缺陷密度。

[0037] 圖 16 顯示液滴直徑 vs. 擴展預處理組成物的時間。

[0038] 圖 17A 是以兩個成分的預處理組成物中的一個成分的分數 (fractional) 的函數來顯示黏度。圖 17B

顯示液滴直徑 vs. 兩個成分的預處理組成物中不同的分比例。圖 17C 顯示兩個成分的預處理組成物的表面張力 vs. 兩個成分的預處理組成物中的一個成分的分數。

【實施方式】

[0039] 圖 1 顯示一種被用來形成凹凸圖案於基材 102 上的壓印微影系統 100。基材 102 可包括一基底及一黏附在該基底上的黏著層。基材 102 可被耦合至基材夾頭 104。如圖所示，基材夾頭 104 是一真空夾頭。然而，基材夾頭 104 可以是包括但不侷限於真空式、銷針式、溝槽式、電磁式、及/或類此者。示範性的夾頭被描述於美國專利第 6,873,087 號中，其內容藉此參照被併於本文中。基材 102 及基材夾頭 104 可被桌台 106 進一步支撐。桌台 106 可提供沿著 x 軸、y 軸及 z 軸的運動。桌台 106、基材 102 及基材夾頭 104 亦可被設置在一基座上。

[0040] 和該基材 102 分離的是一模板 108。模板 108 大致上包括一矩形的或方形的平台 (mesa) 110，其凸出該模板面向基材 102 的表面一些距離。平台 110 的一表面可被形成圖案。在一些情況下，平台 110 被稱為模具 110 或遮罩 110。模板 108、模具 110、或者兩者可用包括但不限於熔融矽石、石英、矽、矽氮化物、有機聚合物、矽氧烷聚合物、硼矽酸鹽玻璃、氟碳聚合物、金屬（例如鉻、鈹）、硬化藍寶石及類此者、或它們的組合等材料來形成。如圖所示，表面的圖案 112 包括了由多個間隔開的

凹陷 114 及凸起 116 所界定的特徵構造，但其實施例並不侷限於這些構造。表面的圖案 112 可界定任何原始的圖案，其形成一將被形成在基材 102 上的圖案的基礎。

[0041] 模板 108 被耦合至夾頭 118。夾頭 118 典型地被建構成但不侷限於真空式、銷針式、溝槽式、電磁式、或其它類似的夾頭種類。示範性的夾頭被描述於美國專利第 6,873,087 號中，其內容藉此參照被併於本文中。此外，夾頭 108 可被耦合至壓印頭 120，使得夾頭 118 及/或壓印頭 120 可被建構成來促進模板 108 的移動。

[0042] 系統 100 可進一步包括一流體施配系統 122。該流體施配系統 122 可被用來將壓印光阻材料 124 放置在基材 102 上。壓印光阻材料 124 可使用例如液滴施配、旋轉塗覆、浸泡塗覆、化學氣相沉積（CVD）、物理氣相沉積（PVD）、薄膜沉積、厚膜沉積、或類此者的技術來沉積在基材 102 上。在液滴施配方法中，壓印光阻材料 124 係以分離的、間隔開的液滴的形式被配置在基材 102 上，如圖 1 中所示。

[0043] 系統 100 可進一步包括一能量源 126，其被耦合以沿著路徑 128 導入能量。壓印頭 120 及桌台 106 可被建構成來用和路徑 128 重疊的方式放置該模板 108 和該基材 102。系統 100 可用一和桌台 106、壓印頭 120、流體施配系統 122、及/或能量源 126 溝通的處理器 130 來加以調節，且可用一儲存在記憶體 132 內的電腦可讀的程式來操作。

[0044] 壓印頭 120 可施加一力量至該模板 108，使得模具 110 接觸壓印光阻材料 124。在所想要的空間已填滿了壓印光阻材料 124 之後，能量源 126 產生能量（如，電磁輻射能或熱能），造成壓印光阻材料 124 固化（如，聚合及/或交聯），順符該基材 102 的表面 134 的形狀並將表面 112 圖案化。在壓印光阻材料 124 固化以形成一聚合層於基材 102 上之後，模具 110 和該聚合層分離。

[0045] 圖 2 顯示藉由將壓印光阻材料 124 固化來形成奈米壓印微影堆疊 200，用以在基材 102 上產生圖案化的聚合層 202。圖案化層 202 的壓印光阻材料 124 可包括一殘留層 204 及多個特徵構造，其被顯示為凸起 206 和凹陷 208，其中，凸起 206 具有厚度 t_1 及殘留層 204 具有厚度 t_2 。在奈米壓印微影中，一或多個凸起 206、凹陷 208、或這兩者平行於基材 102 的長度小於 100nm、小於 50nm 或小於 25nm。在一些情況中，一或多個凸起 206、凹陷 208、或這兩者的長度介於 1nm 和 25nm 之間、或介於 1nm 和 10nm 之間。

[0046] 上述的系統及處理可進一步被實施在其它壓印微影處理及系統中，譬如描述於美國專利第 6,932,934 號；第 7,077,992 號；第 7,197,396 號；以及第 7,396,475 號的壓印微影處理及系統中，這些專利的內容藉此參照被併於本案中。

[0047] 對於壓印光阻材料 124 被配置在基材 102 上成為如圖 1 所示之分離的部分（“液滴”）的依需供液式

(drop-on-demand) 或液滴施配式奈米壓印微影處理而言，壓印光阻材料的液滴在模具 110 接觸該壓印光阻材料之前及之後典型地擴展於該基材 102 上。如果壓印光阻材料 124 的液滴的擴展不足以覆蓋基材 102 或填充模具 110 的凹陷 114 的話，則聚合層 202 會被形成為具有空隙形式的缺陷。因此，依需供液式奈米壓印微影處理典型地包括一介於壓印光阻材料 124 液滴開始施配和該模具 110 開始朝向該基材 102 上的該壓印光阻材料移動（以及後續的該基材和該模板之間的空間的填充）之間的延遲。因此，一自動化的奈米壓印微影處理的產出率通常會受限於該壓印光阻材料在該基材上的擴散速率以及該模板的填充速率。因此，依需供液式或液滴施配式奈米壓印微影處理的產出率可藉由縮短“填充時間”（即，完全填滿介於該模板和基材之間的空間使得空隙不存在所需要的時間）來改善。

[0048] 縮短填充時間的一個方式是在該模具朝向該基材的移動被開始之前提高壓印光阻材料的液滴的擴展速率及該壓印光阻材料覆蓋該基材的覆蓋率。提高該基材的覆蓋率係減小介於壓印光阻材料的液滴之間的間隙的體積，藉以在該壓印光阻材料接觸該模具時減小被包陷在該等間隙內的氣體量並減少在所形成的被圖案化的層內的缺陷的數量及嚴重性。如本文中所述，壓印光阻材料的擴展速率及基材覆蓋的均勻度可藉由使用一液體預處理該基材來改善，該液體可在形成該圖案化的層的期間促進該壓印光阻材料的分離的部分快速且均勻的擴展並將該壓印光阻

材料聚合，使得當該壓印光阻材料接觸該模具時被包陷在間隙內的氣體量及在所得到的圖案化的層內的缺陷的數量及嚴重性都被降低。

[0049] 一第二液體在一第一液體上的分離的部分的擴展可藉由參考圖 3A-3D 來理解。圖 3A-3D 顯示第一液體 300 及第二液體 302 在基材 304 上且和氣體 306（如，空氣、鈍氣，譬如氦氣或氮氣、或鈍氣的組合）接觸。第一液體 300 以塗層或層的形式出現在基材 304 上（塗層和層在本文中被可互換地使用）。在一些情況下，第一液體 300 係以一具有數奈米（如，介於 1nm 至 15nm、或介於 5nm 至 10nm）的厚度的層出現。第二液體 302 係以一分離的部分（“液滴”）出現。第一液體 300 和第二液體 302 的特性可相對於彼此不同。例如，在一些情況下，第一液體 300 比第二液體 302 更黏稠且更緻密。

[0050] 介於第二液體 302 和第一液體 300 之間的該界面能，或表面張力被標記為 γ_{L1L2} 。介於第一液體 300 和氣體 306 之間的界面能被標記為 γ_{L1G} 。介於第二液體 302 和氣體 306 之間的界面能被標記為 γ_{L2G} 。介於第一液體 300 和基材 304 之間的界面能被標記為 γ_{SL1} 。介於第二液體 302 和基材 304 之間的界面能被標記為 γ_{SL2} 。

[0051] 圖 3A 將第二液體 302 顯示為一被滴在第一液體 300 上的液滴。第二液體 302 並未使第一液體 300 變形且未接觸基材 304。如圖所示，第一液體 300 和第二液體 302 沒有彼此相混，介於第一液體和第二液體之間的界面

被顯示為平的。在平衡時，第二液體 302 在第一液體 300 上的接觸角度是 θ ，它透過楊氏等式（Young's equation）和界面能 γ_{L1G} 、 γ_{L2G} 及 γ_{L1L2} 相關聯：

$$\gamma_{L1G} = \gamma_{L1L2} + \gamma_{L2G} \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

如果，

$$\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L1L2} + \gamma_{L2G} \quad (2)$$

則 $\theta = 0^\circ$ ，且第二液體 302 完全擴展於第一液體 300 上。如果第一及第二液體彼此相混的話，則在一段時間之後，

$$\gamma_{L1L2} = 0 \quad (3)$$

在此情況下，第二液體 302 完全擴展在第一液體 300 上的條件是

$$\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G} \quad (4)$$

對於第一液體 300 是薄膜且第二液體 302 是小液滴而言，彼此相混可藉由擴散處理來限制。因此，為了要使第二液體 302 擴展於第一液體 300 上，當第二液體 302 以液滴的形式被滴在第一液體 300 上時，不等式（2）更適用於擴展的初始階段。

[0052] 圖 3B 顯示當第一液體 300 的底層很厚時，形成第二液體 302 的液滴的接觸角度。在此例子中，該液滴沒有接觸基材 304。第二液體 302 的液滴和第一液體 300 的層以角度 α 、 β 、及 θ 相交，其中

$$\alpha + \beta + \theta = 2\pi \quad (5)$$

沿著每一界面的力平衡有三個條件：

$$\gamma_{L2G} + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\alpha) = 0 \quad (6)$$

$$\gamma_{L2G} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{L1L2} + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\beta) = 0 \quad (7)$$

$$\gamma_{L2G} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\beta) + \gamma_{L1G} = 0 \quad (8)$$

如果第一液體 300 和第二液體 302 彼此相混的話，則

$$\gamma_{L1L2} = 0 \quad (9)$$

且等式 (6) - (8) 變成：

$$\gamma_{L2G} + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\alpha) = 0 \quad (10)$$

$$\gamma_{L2G} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\beta) = 0 \quad (11)$$

$$\gamma_{L2G} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{L1G} = 0 \quad (12)$$

等式 (10) 及 (12) 給出

$$\cos^2(\alpha) = 1 \quad (13)$$

以及

$$\alpha = 0, \pi \quad (14)$$

當第二液體 302 弄濕該第一液體 300 時，

$$\alpha = \pi \quad (15)$$

$$\gamma_{L2G} = \gamma_{L1G} \quad (16)$$

且等式 (11) 給出

$$\cos(\theta) + \cos(\beta) = 0 \quad (17)$$

將此結果結合等式 (5) 及 (15) 給出

$$\theta = 0 \quad (18)$$

$$\beta = \pi \quad (19)$$

因此，等式 (15)、(18)、及 (19) 給出角度 α 、 β 、及 θ 的解答。當

$$\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G} \quad (20) \text{ 時，}$$

該等界面之間沒有平衡。等式 (12) 變成一不等式，即使

是 $\alpha = \pi$ ，且第二液體 302 連續地擴展於該第一液體 300 上。

[0053] 圖 3C 顯示一接觸基材 304 同時亦具有一與第一液體 300 接觸的界面的第二液體 302 的液滴的一更為複雜的幾何形狀。介於第一液體 300、第二液體 302、及氣體 306 之間的界面區域（其由角度 α 、 β 、 θ_1 所界定）以及界於第一液體 300、第二液體 302 及基材 304 之間的界面區域（其由角度 θ_2 所界定）必需被考慮，用以決定第二液體在第一液體上的擴展行為。

[0054] 介於第一液體 300、第二液體 302、及氣體 306 之間的界面區域是有等式（6）-（8）所主導。因為第一液體 300 和第二液體 302 彼此不相混，所以

$$\gamma_{L1L2} = 0 \quad (21)$$

等式（14）給出角度 α 的解答。在此例子中，假定

$$\alpha = 0 \quad (22)$$

且

$$\theta_1 = \pi \quad (23)$$

$$\beta = \pi \quad (24)$$

當

$$\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G} \quad (25) \text{ 時，}$$

第二液體 302 的液滴和第一液體 300 之間沒有平衡，且液滴沿著第二液體和氣體之間的界面連續地擴展直到被其他物理限制（如，體積的守衡及相互混合）所侷限為止。

[0055] 關於第一液體 300、第二液體 302 及基材 304

之間的界面區域，一類似等式（1）的等式應被考慮：

$$\gamma_{SL1} = \gamma_{SL2} + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\theta_2) \quad (26)$$

$$\gamma_{SL1} \geq \gamma_{SL2} + \gamma_{L1L2} \quad (27)$$

該液滴完全地擴展，且 $\theta_2 = 0$ 。

再次地，對於可彼此相混的液體而言，第二項 $\gamma_{L1L2} = 0$ ，且不等式（27）被簡化為

$$\gamma_{SL1} \geq \gamma_{SL2} \quad (28)。$$

當擴展之前及之後的能量被考慮時，用於液滴擴展的結合條件被表示為

$$\gamma_{L1G} + \gamma_{SL1} \geq \gamma_{L2G} + \gamma_{SL2} \quad (29)。$$

這應會有一能量較佳的轉換（即，將該系統的能量最小化的轉換）。

[0056] 在不等式（29）中的四個項之間不同的關係將決定液滴擴展特徵。如果不等式（25）是有效的而不等式（28）是無效的話，則第二液體 302 的液滴一開始可沿著第一液體 300 的表面擴展。或者，只要不等式（28）能保持而不等式（25）不能保持，則該液滴可沿著液體-固體界面開始擴展。最終，第一液體 300 和第二液體 302 將彼此相混，因而導入更多的複雜性。

[0057] 圖 3D 顯示一接觸基材 304 同時具有一和第一液體 300 的界面的第二液體 302 的液滴的圖式。如圖 3D 所示，有兩個該第二液體 302 的液滴的每一側都有兩個相交會的界面區域。第一個界面區域是第一液體 300、第二液體 302、及氣體 306 相會的地方，其以角度 α 、 β 、及

θ_1 來標示。相交會的第二個界面區域是第一液體 300、第二液體 302、及基材 304 相會的地方，其以角度 θ_2 來標示。在此處，當介於第二液體 302 和基材 304 之間的界面的表面張力大過介於第一液體 300 和基材的表面張力（ $\gamma_{SL2} \geq \gamma_{SL1}$ ）時，隨著液滴的擴展， θ_1 接近於 0° 且 θ_2 接近 180° 。亦即，第二液體 302 的該液滴沿著該第一液體 300 和該第二液體之間的界面擴展且不會沿介於該第二液體和該基材 304 之間的界面擴展。

[0058] 等式（6）-（8）可適用於介於第一液體 300、第二液體 302、及氣體 306 之間的界面。第一液體 300 和第二液體 302 是不會彼此相混的，所以

$$\gamma_{L1L2} = 0 \quad (30)$$

等式（14）給出了角度 α 的解答。對於

$$\alpha = \pi \quad (31)$$

等式（11）給出了

$$\cos(\theta_1) + \cos(\beta) = 0 \quad (32)$$

以及

$$\theta_1 = 0 \quad (33)$$

$$\beta = \pi \quad (34)$$

當

$$\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G} \quad (35) \text{ 時，}$$

第二液體 302 的液滴和第一液體 300 之間沒有平衡，且液滴沿著第二液體和氣體之間的界面連續地擴展直到被其他物理限制（如，體積的守衡及相互混合）所侷限為止。

[0059] 關於第二液體 302 和基材 304 之間的界面區域，

$$\gamma_{SL1} = \gamma_{SL2} + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\theta_2) \quad (36)$$

$$\cos(\theta_2) = \frac{\gamma_{SL1} - \gamma_{SL2}}{\gamma_{L1L2}} \quad (37)。$$

如果

$$\gamma_{SL1} \leq \gamma_{SL2} \quad (38)$$

且該等液體是彼此不相混的話，亦即，

$$\gamma_{L1L2} \rightarrow 0 \quad (39)$$

$$-\infty \leq \cos(\theta_2) \leq -1 \quad (40)，則$$

角度 θ_2 接近 180° ，然後變成是未界定的。亦即，第二液體 302 具有沿著基材界面收縮且沿著第一液體 300 和氣體 306 之間的界面擴展的傾向。

[0060] 第二液體 302 在第一液體 300 上的擴展和用於完整擴展的表面能量關係可被總結成三種不同情況。在第一種情況中，第二液體 302 的液滴被配置在第一液體 300 的層上，且該第二液體 302 的液滴沒有接觸基材 304。該第一液體 300 的層可以是厚或是薄，且第一液體 300 和第二液體 302 是彼此不相混的。在理想狀況下，當第一液體 300 在氣體 306 中的表面能量大於或等於第二液體 302 在氣體中的表面能量（ $\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$ ）時，第二液體 302 的液滴的完全擴展可發生在第一液體 300 的層上。在第二種情況中，第二液體 302 的液滴被配置在該第一液體 300 的層上，同時接觸該基材 304 並同一時間擴展於該基材 304 上。第一液體 300 和第二液體 302 是彼此不相混的。

在理想狀況下，當：（i）第一液體 300 在氣體中的表面能量大於或等於第二液體 302 在氣體中的表面能量（ $\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$ ）時；及（ii）第一液體和基材 304 之間的界面的表面能量大於第二液體和基材之間的界面的表面能量（ $\gamma_{S1} \geq \gamma_{S2}$ ）時，完整的擴展就會發生。在第三種情況中，第二液體 302 的液滴被配置在該第一液體 300 的層上，同時接觸該基材 304。擴展會沿著第二液體 302 和第一液體 300 之間的界面或是第二液體和基材 304 之間的界面發生。第一液體 300 和第二液體 302 是彼此不相混的。在理想狀況下，完整的擴展是在（i）第一液體 300 在氣體中的表面能量和第一液體與基材 304 之間的界面的表面能量的總合大於或等於第二液體 302 在氣體中的表面能量和第二液體與基材之間的界面的表面能量的總合（ $\gamma_{L1G} + \gamma_{S1} \geq \gamma_{L2G} + \gamma_{S2}$ ），同時第一液體 300 在氣體中的表面能量大於或等於第二液體 302 在氣體中的表面能量（ $\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$ ）時，或在（ii）介於第一液體和基材 304 之間的界面的表面能量大於第二液體和基材之間的界面的表面能量（ $\gamma_{S1} \geq \gamma_{S2}$ ）時發生。當第二液體 302 包括多於一個成分時，完整的擴展係在（i）第一液體 300 在氣體中的表面能量和第一液體與基材 304 之間的界面的表面能量的總合大於或等於第二液體 302 在氣體中的表面能量和第二液體與基材之間的界面的表面能量的總合（ $\gamma_{L1G} + \gamma_{S1} \geq \gamma_{L2G} + \gamma_{S2}$ ），同時第一液體 300 在氣體中的表面能量大於或等於第二液體 302 的至少一成分在氣體中的表

面能量時，或在 (ii) 介於第一液體和基材 304 之間的界面的表面能量大於第二液體的成分中的一種成分和基材之間的界面的表面能量時發生。

[0061] 藉由使用一被選擇的液體預處理組成物來預處理一奈米壓印微影基材用以具有一表面能量大於壓印光阻材料在環境氛圍中（如，空氣或鈍氣中）的表面能量，在依需供液式奈米壓印微影處理壓中，壓印光阻材料在基材上擴展的速率可被提高且在該壓印光阻材料接觸該模板之前，該壓印光阻材料在基材上的一更為均勻的厚度可被建立，藉以促進在該奈米壓印微影處理的產出率。此基材預處理的處理藉由改善液滴擴展並縮小在壓印之前該等壓印光阻材料液滴之間的間隙體積來縮短施配時間。當使用於本文中時，“施配時間”通常係指在液滴施配與模板接觸液滴之間的時間。如果該預處理組成物包括能夠和該壓印光阻材料彼此相混的可聚合成分的話，則這對於未添加不想要的成分而形成聚合層可作出有利的貢獻，且可獲得更為均勻的固化結果，藉以提供更為均勻的機械及蝕刻特性。

[0062] 圖 4 是一流程圖，其顯示一用來提高依需供液式奈米壓印微影處理的產出率的處理 400。處理 400 包括操作 402-410。在操作 402 中，一預處理組成物被配置在一奈米壓印微影基材上以形成一預處理塗層於該基材上。在操作 404 中，壓印光阻材料的分離的部分（“液滴”）被配置在該預處理塗層上，其中，每一液滴覆蓋該

基材的一目標區域。該預處理組成物和該壓印光阻材料被選擇使得該預處理組成物和該空氣之間的界面能高於該壓印光阻材料和空氣之間的界面能。

[0063] 在操作 406 中，當該壓印光阻材料的每一液滴擴展超出其目標區域時，一合成的可聚合塗層（“合成的塗層”）被形成在該基材上。合成的塗層包括該預處理組成物和該壓印光阻材料的一均質的或非均質的混合物。在操作 408 中，該合成的塗層和一奈米壓印微影模板（“模板”）接觸，且被容許擴展並填充介於該模板和該基材之間的空間，且在操作 410 中，該合成的塗層被聚合化以獲得一聚合層於該基材上。在該合成的塗層的聚合化之後，該模板與該聚合層被分離，留下一奈米壓印微影堆疊。當使用於本文中時，“奈米壓印微影堆疊”大致上係指該基材和黏附於該基材上的聚合層，該基材及該聚合層的每一者或這兩者可包括一或多個額外的（如，介於它們之間的）層。在一例子中，該基材包括一基底（base）及一黏附於該基底上的黏著層。

[0064] 在該光阻材料擴展期間，壓印光阻材料的表面能量在該模板和該基材之間的毛細管作用上扮演一重要的角色。在該被形成的毛細管彎液面（capillary meniscus）的兩側的壓力差和該液體的表面能量成正比。表面能量愈高，用於液體擴展的驅動力就愈大。因此，典型地，表面能量愈高的壓印光阻材料愈好。在和一預處理組成物相互作用的同時，該光阻材料液滴擴展的動力

(dynamics) 取決於該壓印光阻材料和該預處理組成物這兩者的黏度。具有愈高的黏度的壓印光阻材料或預處理組成物傾向於減慢液滴擴展動力，因而例如會減慢該壓印處理。該毛細管壓力差和該界面張力 (γ) 成正比，且和有效半徑 (r) 成反比，而且亦取決於該液體在該毛細管的表面上的弄濕角度 (wetting angle) θ 。對於奈米壓印微影處理中的快速填充而言，具有高表面張力及低接觸角度的壓印光阻材料是所想要的。壓印光阻材料在一奈米壓印微影模板表面的表面上的接觸角度典型地係小於 90° 、小於 50° 、或小於 30° 。

[0065] 在處理 400 中，該預處理組成物和該壓印光阻材料包括例如描述於美國專利第 7,157,036 號及美國專利第 8,076,386 號中以及在 Chou 等人 1995, 'Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers', Applied Physics Letters 67(21):3114-3116; Chou 等人 1996, 'Nanoimprint lithography', Journal of Vacuum Science Technology B 14(6): 4129-4133; 及 Long 等人 2007, 'Materials for step and flash imprint lithography (S-FIL®)', Journal of Materials Chemistry 17: 3575-3580 等文獻中的成分的混合物，所有這些專利及文獻的內容藉此參照被併於本文中。適合的成分包括可聚合的單體（“單體”）、交聯劑、樹脂、光引發劑、表面活性劑、或它們的任何組合。單體的種類包括丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、乙烯基醚類、及環氧化物，以及它們的多官能基衍生物。在一些情

況中，該預處理組成物、該壓印光阻材料、或這兩者是實質上沒有矽。在其它情況中，該預處理組成物、該壓印光阻材料、或這兩者是含有矽的。含矽的單體例如包括矽氧烷及二矽氧烷。樹脂可以是含矽的樹脂（例如，倍半矽氧烷）及不含矽的樹脂（例如，酚醛樹脂）。該預處理組成物、該壓印光阻材料、或這兩者亦可包括一或多個聚合引發劑或自由基產生劑。聚合引發劑的種類例如包括光引發劑（例如，醯偶姻類、咕嚕酮類及苯甲酮類）、光酸產生劑（例如，磺酸鹽類及鎢鹽類）、及光鹼產生劑（例如，鄰位-硝苄基胺甲酸酯類、脲烏拉坦類及 O-醯基脲類）。

[0066] 適合的單體包括單官能基、雙官能基或多官能基丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、乙烯基醚類以及環氧化物類，其中該單-、二-及多-分別係指一、二及三或多個所示官能基。某些或所有此等單體可被氟化（例如，全氟化）。舉例來說，在丙烯酸酯的例子中，該預處理組成物、該壓印光阻材料、或這兩者可含有一或多種單官能基丙烯酸酯類、一或多種雙官能基丙烯酸酯類、一或多種多官能基丙烯酸酯類或其組合。

[0067] 適合的單官能基丙烯酸酯類之實例包括異冰片基丙烯酸酯、3,3,5-三甲基環己基丙烯酸酯、二環戊烯基丙烯酸酯、苄基丙烯酸酯、1-萘基丙烯酸酯、4-氟苄基丙烯酸酯、五氟苄基丙烯酸酯、2-苯乙基丙烯酸酯、苯基丙烯酸酯、（2-乙基-2-甲基-1,3-二噁烷-4-基）甲基丙烯

酸酯、正己基丙烯酸酯、4-第三丁基環己基丙烯酸酯、甲氧聚乙二醇（350）單丙烯酸酯以及甲氧聚乙二醇（550）單丙烯酸酯。

[0068] 適合的二丙烯酸酯類之實例包括乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯（例如 $M_n, avg = 575$ ）、1,2-丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、2-丁烯-1,4-二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯、間-二甲苯二丙烯酸酯、乙氧基化（3）雙酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化（4）雙酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化（10）雙酚 A 二丙烯酸酯、二環戊烷基二丙烯酸酯、1,2-金剛烷二醇二丙烯酸酯、2,4-二乙基戊烷-1,5-二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇（400）二丙烯酸酯、聚乙二醇（300）二丙烯酸酯、1,6-己二醇(EO)₂ 二丙烯酸酯、1,6-己二醇(EO)₅ 二丙烯酸酯、以及烷氧化脂族二丙烯酸酯。

[0069] 適合的多官能基丙烯酸酯類之實例包括三羥

甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，丙氧基化（3）三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化（6）三羥甲基丙烷三丙烯酸酯）、三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯（例如， $n \sim 1.3, 3, 5$ ）、二（三羥甲基丙烷）四丙烯酸酯、丙氧基化甘油基三丙烯酸酯（例如，丙氧基化（3）甘油基三丙烯酸酯）、三（2-羥乙基）異氰基尿酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯。

[0070] 適當的交聯劑實例包括例如在此所述之該等雙官能基丙烯酸酯類及多官能基丙烯酸酯類。

[0071] 光起始劑較佳地為自由基產生劑。適當的自由基產生劑之實例包括但不侷限於任意地具有取代基之2,4,5-三芳基咪唑二聚物例如 2-（*o*-氯苯基）-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-（*o*-氯苯基）-4,5-二（甲氧苯基）咪唑二聚物、2-（*o*-氟苯基）-4,5-二苯基咪唑二聚物、以及 2-（*o*-或 *p*-甲氧苯基）-4,5-二苯基咪唑二聚物；二苯甲酮衍生物例如二苯甲酮、*N,N'*-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮（米蚩酮（Michler's ketone））、*N,N'*-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲胺基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、以及 4,4'-二胺基二苯甲酮； α -胺基芳香族酮類衍生物例如 2-苄基-2-二甲胺基-1-（4-嗎啉基苯基）-丁酮-1,2-甲基-1-[4-（甲硫基）苯基]-2-嗎啉基-丙-1-酮；醌類例如 2-乙基蒽醌、菲醌，2-*t*-丁基

蔥醌、八甲基蔥醌、1,2-苯并蔥醌、2,3-苯并蔥醌、2-苯基蔥醌、2,3-二苯基蔥醌、1-氯蔥醌、2-甲基蔥醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌、以及 2,3-二甲基蔥醌；苯偶姻醚類衍生物例如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、以及苯偶姻苯醚；苯偶姻衍生物例如苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻、以及丙基苯偶姻；苄基衍生物例如苄基二甲基縮酮；吡啶衍生物例如 9-苯基吡啶以及 1,7-雙（9,9'-吡啶基）庚烷；N-苯甘胺酸衍生物例如 N-苯甘胺酸；苯乙酮衍生物例如苯乙酮、3-甲基苯乙酮、苯乙酮苄基縮酮（acetophenone benzyl ketal）、1-羥基環己基苯基酮、以及 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；噻噸酮衍生物例如噻噸酮、二乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、以及 2-氯噻噸酮、氧化醯基膦衍生物例如氧化 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦、氧化雙（2,4,6-三甲基苯甲醯基）苯基膦、以及氧化雙（2,6-二甲氧基苯甲醯基）-2,4,4-三甲基戊基膦；肟酯衍生物例如 1,2-辛二酮、1-[4-（苯硫基）-,2-（O-苯甲醯基肟）]、乙酮以及 1-[9-乙基-6-（2-甲基苯甲醯基）-9H-吡啶-3-基]-,1-（O-乙醯基肟）；以及咕噸酮、茛酮、苯甲醛茛、茛、蔥醌、三苯胺、吡啶、1-（4-異丙苯基）-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、以及 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮。

[0072] 該等自由基產生劑之市售產物之實例包括但不侷限於 IRGACURE 184, 250, 270, 290, 369, 379, 651, 500, 754, 819, 907, 784, 1173, 2022, 2100, 2959, 4265, BP,

MBF, OXE01, OXE02, PAG121, PAG203, CGI-1700, -1750, -1850, CG24-61, CG2461, DAROCUR 1116, 1173, LUCIRIN TPO, TPO-L, LR8893, LR8953, LR8728 及 LR8970 (由 BASF 生產) ; 以及由 UCB 生產之 EBECRYL P36。

[0073] 氧化醯基磷類聚合引發劑或烷基酚類聚合引發劑是較佳的。在以上列示之實例中，該氧化醯基磷類聚合引發劑為氧化醯基磷類化合物例如氧化 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷、氧化雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷、以及氧化雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基磷。於以上列示之實例中，該烷基酚類聚合引發劑為苯偶姻醚衍生物例如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚以及苯偶姻苯醚；苯偶姻類衍生物例如苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻以及丙基苯偶姻、苄基類衍生物例如苄基二甲基縮酮；苯乙酮類衍生物例如苯乙酮、3-甲基苯乙酮、苯乙酮苄基縮酮、1-羥基環己基苯基酮以及 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；以及 α -胺基芳香族酮類衍生物例如 2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮。

[0074] 該光引發劑的含量是所有成分(用於溶劑的成分除外)的總重量的 0.1 wt%或更多及 50 wt%或更少，較佳地為 0.1 wt%或更多及 20 wt%或更少，更佳地為 1 wt%或更多及 20 wt%或更少。

[0075] 當該光引發劑的含量是溶劑成分除外的總重

量的 1 wt%或更多時，該可固化的成分的固化速率被加快。因此，反應效率可被改善。當該光引發劑的含量是溶劑成分除外的總重量的 50 wt%或更少時，所獲得之被固化的產物可以是一具有一定機械強度之被固化的產物。

[0076] 適合的光起始劑之實例包括 IRGACURE 907, IRGACURE 4265, 651, 1173, 819, TPO 以及 TPO-L。

[0077] 一表面活性劑可被施加一壓印微影模板的被圖案化的表面上、可被加至壓印微影光阻材料上、或這兩者上以減小該被固化的光阻材料和該模板之間的分離力，藉以減少壓印微影處理中所形成的壓印圖案內的缺陷並提高可用一壓印微影模板製造之成功的壓印數量。選擇一用於壓印光阻材料的解放劑的因素包括例如和該表面的親和力、該被處理的表面之想要的表面特性、及該解放劑在該壓印光阻材料內的保存期（shelf life）。雖然某些解放劑和該模板形成共價鍵結，但被氟化的非離子表面活性劑透過非共價鍵結交互作用（譬如，氫鍵及凡得瓦爾相交互作用）與模板相互作用。

[0078] 適合的表面活性劑之實例包括氟化及非氟化表面活性劑。該氟化及非氟化表面活性劑可為離子性或非離子性表面活性劑。適當的非離子性氟化表面活性劑包括含氟-脂肪族聚合性酯類、全氟醚類表面活性劑、聚氧乙烯之含氟表面活性劑、聚烷基醚類之含氟表面活性劑、氟烷基聚醚類等等。適當的非離子性非氟化表面活性劑包括乙氧基化醇類、乙氧基化烷基酚類，聚氧化乙烯-聚氧化

丙烯嵌段共聚物。

[0079] 例示性之市售表面活性劑成分包括但不侷限於由位於美國德拉威州 Wilmington 之 E.I. du Pont de Nemours and Company 製造之 ZONYL® FSO 及 ZONYL® FS-300；由位於明尼蘇達州 Maplewood 之 3M 公司製造之 FC-4432 及 FC-4430；由位於俄亥俄州 Cincinnati 之 Pilot Chemical 公司製造之 MASURF® FS-1700、FS-2000 及 FS-2800；由位於德州 Mansfield 之 Chemguard 公司製造之 S-107B；由日本 NEOS Chemical Chuo-ku, Kobe-shi 公司製造之 FTERGENT 222F、FTERGENT 250、FTERGENT 251；由位於俄亥俄州 Akron 之 OMNOVA Solutions Inc. 公司製造之 PolyFox PF-656；由位於紐澤西州 Florham Park 之 BASF 公司製造之 Pluronic L35、L42、L43、L44、L63、L64 等等；由位於紐澤西州 Edison 之 Croda Inc. 公司製造之 Brij 35、58、78 等等。

[0080] 此外，在不減損本發明的效果的前提下，除了上述的成分之外，該預處理組成物及該壓印光阻材料可根據不同的目的包括一或多種非可聚合的成分。此種成分的例子包括敏化劑、氬授體、抗氧化劑、聚合物成分、及其它添加物。

[0081] 敏化劑是為了加速聚合反應或改善反應轉換率的目的而被添加的化合物。適合的敏化劑的例子包括敏化染料。

[0082] 敏化染料是藉由吸收具有特定波長的光來激

活 (excited) 以與作為成分 (B) 的光引發劑相互作用的化合物。當使用於本文中時，相互作用 (interact) 係指從在激活狀態的該敏化染料到作為成分 (B) 的光引發劑的能量傳遞、電子傳遞、等等。

[0083] 適合的敏化染料的例子包括但不侷限於蔥衍生物，蔥醌衍生物，芘衍生物，芘衍生物，呋啉衍生物，二苯甲酮衍生物，噻噸酮衍生物，咕噸酮衍生物，香豆素衍生物，吩噻嗪衍生物，樟腦醌衍生物，吡啶染料，噻喃鎧鹽 (thiopyrylium salt) 染料，部花青染料，喹啉染料，苯乙烯基喹啉染料，酮基香豆素染料，噻噸染料，咕噸染料，奧申諾 (oxonol) 染料，花青染料，若丹明染料以及吡喃鎧鹽染料。

[0084] 這些敏化劑中的一種可被單獨使用、或者是兩種或更多種這些敏化劑可作為一混合物來使用。

[0085] 氫授體是和由作為成分 (B) 的光引發劑所產生的引發自由基 (initiation radicals)、或和聚合物的生長端的自由基反應，用以產生更多反應性的自由基。氫授體較佳地是在成分 (B) 是一或多個光自由基產生劑時被添加的。

[0086] 適合的氫授體的特定例子包括但不限於胺類化合物例如 n-丁胺，二-n-丁胺，三-n-丁胺，烯丙基硫脲，s-苄基異硫脲-p-甲苯亞磺酸鹽，三乙胺，二乙胺乙基甲基丙烯酸酯，三乙基四胺，4,4'-雙(二烷胺基)二苯甲酮，N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯，N,N-二甲胺基苯甲酸異戊

酯，戊基-4-二甲胺基苯甲酸酯，三乙醇胺和 N-苯基甘胺酸；以及巯基化合物例如 2-巯基-N-苯基苯并咪唑和巯基丙酸酯。

[0087] 這些氫授體的一種可被單獨地使用，或者兩種或更多種這些氫授體係作為一混合物來使用。而且，該等氫授體具有和敏化劑一樣的功能。

[0088] 在壓印光阻材料中的這些成分（不可聚合的化合物（non-polymerizable component））的含量是所有成分（用於溶劑的成分除外）的總重量的 0 wt%或更多及 50 wt%或更少，較佳地為 0.1 wt%或更多及 50 wt%或更少，更佳地為 0.1 wt%或更多及 20 質量%或更少。

[0089] 此外，該壓印光阻材料可包括一或多種溶劑作為額外的成分。較佳的溶劑包括但不侷限於在平常壓力下沸點為 80°C 或更高及 200°C 或更低的溶劑。更為較佳的是各溶劑具有羥基、醚結構、酯結構或酮結構中之至少一者。

[0090] 適合的溶劑的特定例子包括醇類溶劑例如丙醇、異丙醇及丁醇；醚類溶劑例如乙二醇單甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇單丁基醚及丙二醇二甲基醚；酯類溶劑例如醋酸丁酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、乙二醇單丁基醚醋酸酯及丙二醇單甲基醚醋酸酯；以及酮類溶劑例如甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯及乳酸乙酯。以選自此等溶劑之單一溶劑或混合溶劑為佳。

[0091] 在一些例子中，該預處理組成物可和一或多種溶劑結合。在該預處理組成物係以旋轉塗覆的方式被施加的一個例子中，該預處理組成物和一或多種溶劑結合以促進在該基材上的擴展，擴展之後，實質上所有的溶劑都被蒸發掉，用以將該預處理組成物留在該基材上。

[0092] 適合用來和該預處理組成物結合的溶劑大致上包括相關於該壓印光阻材料被描述的溶劑。對於以旋轉塗覆來施用該預處理組成物而言，從塗覆特性的觀點來看，一選自於丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯及乳酸乙酯的單一溶劑或混合式溶劑是特別適合的。

[0093] 將和該預處理組成物結合的溶劑成分的含量可藉由被形成的硬化層的黏度、塗層特性、薄膜厚度等等來適當地調整，且較佳地是該預處理組成物和該溶劑的總重量的 70 wt%或更多、90 wt%或更多、更佳地是 95 wt%或更多。更大的溶劑成分的含量可讓該預處理組成物的薄膜厚度更薄。如果溶劑成分的含量是溶劑/預處理組成物混合物的 70 wt%或更少的話，則無法獲得適當的塗層特性。

[0094] 雖然這些溶劑可被使用在該壓印光阻材料中，但該壓印光阻材料應實質不包含溶劑為佳。當使用於本文中時，“實質不包含溶劑”一詞係指沒有溶劑以外之包含在該溶劑內部的其它溶劑（如，雜質）。例如，在依據此實施例的壓印光阻材料內的溶劑含量較佳地是整個壓

印光阻材料的 3 wt%或更少、更佳地是 1 wt%或更少。當使用於本文中時，溶劑係指通常被使用在可固化的組成物中或光引發劑中的溶劑。換言之，溶劑並不受限於它們的種類，只要該溶劑能夠溶解並均勻地散佈使用於本發明中的化合物且不和這些化合物反應即可。

[0095] 在一些例子中，壓印光阻材料包括 0 wt%至 80 wt%（例如，20 wt%至 80 wt%或者 40 wt%至 80 wt%）的一或多種單官能基丙烯酸酯；90 wt%至 98 wt%的一或多種雙官能基或多官能基丙烯酸酯（例如，該壓印光阻材料可以實質上沒有單官能基丙烯酸酯類）或 20 wt%至 75 wt%之一或多種雙官能基或多官能基丙烯酸酯（例如，當有一或多個單官能基丙烯酸酯類存在時）；1 wt%至 10 wt%的一或多種光引發劑；及 1 wt%至 10 wt%的一或多種表面活性劑。在一例子中，該壓印光阻材料包括約 40 wt%至約 50 wt%的一或多種單官能基丙烯酸酯、約 45 wt%至約 55 wt%的一或多種雙官能基丙烯酸酯、約 4 wt%至約 6 wt%的一或多種光引發劑、及約 3 wt%的表面活性劑。在另一例子中，該壓印光阻材料包括約 44 wt%的一或多種單官能基丙烯酸酯、約 48 wt%的一或多種雙官能基丙烯酸酯、約 5 wt%的一或多種光引發劑、及約 3 wt%的表面活性劑。在又另一例子中，該壓印光阻材料包括約 10 wt%的第一單官能基丙烯酸酯（例如，異冰片基丙烯酸酯）、約 34 wt%之第二單官能基丙烯酸酯（例如，苄基丙烯酸酯）、約 48 wt%之雙官能基丙烯酸酯（例如，新

戊二醇二丙烯酸酯)、約 2 wt%的第一光引發劑(例如, IRGACURE TPO)、約 3 wt%的第二光引發劑(例如, DAROCUR 4265)、及約 3 wt%的表面活性劑。適合的表面活性劑的例子包括 $X-R-(OCH_2CH_2)_nOH$, 其中 R =烷基、芳基或聚(丙二醇), $X=H$ 或 $-(OCH_2CH_2)_nOH$, 且 n 為整數(例如, 2 至 20, 5 至 15, 或 10-12)(例如, $X=-(OCH_2CH_2)_nOH$, R =聚(丙二醇), 且 $n = 10-12$); 一含氟表面活性劑, 其中 X =全氟烷基或全氟醚, 或其組合。該壓印光阻材料在 23°C 的黏度典型地是在 1 cP 至 50 cP、1 cP 至 25 cP、或 5 cP 至 15 cP 的範圍內。介於該壓印光阻材料和空氣之間的界面能典型地是在 20 mN/m 至 60 mN/m、28 mN/m 至 40 mN/m、或 32 mN/m 至 35 mN/m 的範圍內。黏度及界面能係如描述於本文的例子般地被界定。

[0096] 在一例子中, 一預處理組成物包括 0 wt%至 80 wt%(例如, 20 wt%至 80 wt%或者 40 wt%至 80 wt%)的一或多種單官能基丙烯酸酯類; 90 wt%至 100 wt%的一或多種雙官能基或多官能基丙烯酸酯類(例如, 該預處理組成物係實質上沒有單官能基丙烯酸酯類)或者 20 wt%至 75 wt%的一或多種雙官能基或多官能基丙烯酸酯類(例如, 存在有一或多種單官能基丙烯酸酯類時); 0 wt%至 10 wt%的一或多種光引發劑; 及 0 wt%至 10 wt%的一或多種表面活性劑。

[0097] 該預處理組成物典型地和該壓印光阻材料是

可混溶的 (miscible)。該預處理組成物典型地具有低的蒸氣壓力，使得它保持一薄膜的形態在該基材上，直到該合成的塗層被聚合化為止。在一例子中，該預處理組成物在 25°C 的蒸氣壓力係小於 1×10^{-4} mmHg。該預處理組成物亦典型地具有低的黏度以促進該預處理組成物在該基材上的快速擴展。在一例子中，該預處理組成物在 23°C 的黏度典型地是在 1 cP 至 200 cP、1 cP 至 100 cP、或 1 cP 至 50 cP 的範圍內。介於該預處理組成物和空氣之間的界面能典型地是在 30 mN/m 和 45 mN/m 之間。該預處理組成物典型地被選擇成是化學上穩定的，使得在使用期間不會發生分解。

[0098] 該預處理組成物和該壓印光阻材料較佳地應在儘可能小的含量下包括雜質。當使用於本文中時，雜質係指除了上文中提到的成分之外的任何其它東西。因此，該預處理組成物和該壓印光阻材料較佳地係經由一淨化處理被獲得。此一淨化處理較佳地係使用一過濾器等來過濾。詳言之，對於使用一過濾器的過濾而言，上文中提到的成分及非必要的添加成分較佳地應被混合，然後經由一過濾器（其具有一例如 0.001 微米或更大及 5.0 微米或更小的孔洞尺寸）加以過濾。對於使用一過濾器的過濾而言，更佳的是此過濾應以多階段或重複多次來實施。而且，經過過濾的溶液可再度被過濾。孔洞尺寸不同的多個過濾器可被使用在該過濾中。用聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、氟樹脂、尼龍樹脂或類此者製成的過濾器可被使用在

該過濾中，但該過濾器並不侷限於此。混在該組成物中的雜質（譬如，微粒）可透過此淨化處理加以去除。這可防止雜質（譬如，微粒）造成圖案缺陷發生，其係因為在固化可固化的組成物期間粗心的不平整而被形成在被固化的薄膜中。

[0099] 在使用該預處理組成物和該壓印光阻材料來製造半導體積體電路的例子中，儘可能地避免含有金屬原子的雜質（金屬雜質）混入到可固化的組成物中是較佳的，用以防止產品的操作被禁止。在此一情況中，包含在該可固化的組成物中的金屬雜質的濃度較佳地是 10ppm 或更低、更佳地是 100ppb 或更低。

[0100] 預處理組成物可為一單一可聚合成分（例如，單體像是單官能基丙烯酸酯、雙官能基丙烯酸酯或多官能基丙烯酸酯）、二或多種可聚合成分之混合物（例如，兩或多種單體之混合物）、或者一或多種可聚合成分與一或多種其它成分之混合物（例如，多種單體之混合物；兩或多種單體與一表面活性劑、一光起始劑或此兩者之混合物等等）。在一些例子中，預處理組成物包括三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、1,3-金剛烷二醇二丙烯酸酯、壬二醇二丙烯酸酯、間-二甲苯二丙烯酸酯、二環戊基二丙烯酸酯、或其任何組合。

[0101] 可聚合成分的混合物可產生相輔相成的效果

(synergistic effects)，產出的預處理組成物具有比具有單一可聚合成分的該預處理組成物更有利的特性（如，低黏度、良好的抗蝕刻性及薄膜穩定性）組合。在一例子中，該預處理組成物是 1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯及三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯的混合物。在另一例子中，該預處理混合物是三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯及四甘醇二丙烯酸酯的混合物。該預處理組成物通常會加以選擇，使得該預處理組成物的一或多種成分在該合成的可聚合塗層的聚合期間和壓印光阻材料的一或多種成分聚合（如，共價鍵結）。在一些情況中，該預處理組成物包括一亦在該壓印光阻材料內之可聚合的成分、或包括一可聚合成分，其具有一和該壓印光阻材料內的一或多個可聚合成分共用的官能基團（如，丙烯酸酯基團）。該預處理組成物的適合的例子包括例如在此描述之多官能基丙烯酸酯類，包括丙氧基化（3）三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯以及二季戊四醇五丙烯酸酯。

[0102] 預處理組成物可被選擇，使得抗蝕刻性可和該壓印光阻材料的抗蝕刻性相似，藉提升蝕刻均勻度。在某些情況中，該預處理組成物被選擇，使得在該預處理組成物和空氣之間的界面的界面能大過該壓印光阻材料和該預處理組成物間的界面能，藉以促進該液體的壓印光阻材料在該液體的預處理組成物上的快速擴展，用以在該合成的塗層和該模板接觸之前形成一均勻的合成的塗層於該基材上。介於該預處理組成物和空氣之間的界面能典型地比

介於該壓印光阻材料和空氣之間的界面能或該壓印光阻材料的至少一成分與空氣之間的界面能大了 0.5 mN/m 至 25 mN/m、0.5 mN/m 至 15 mN/m、0.5 mN/m 至 7 mN/m、1 mN/m 至 25 mN/m、1 mN/m 至 15 mN/m、或 1 mN/m 至 7 mN/m，但這些範圍可根據該預處理組成物和該壓印光阻材料的化學及物理特性以及介於這兩種液體之間的相互作用而改變。當表面能量之間的差異太小時，會造成壓印光阻材料的擴展太小的結果，且液滴保持蓋子狀的球形且保持著被該預處理組成物分隔開。當表面能量之間的差異太大時，會造成壓印光阻材料過度擴展的結果，即太多壓印光阻材料朝向鄰近的液滴移動而造成液滴中心空缺，使得該合成的塗層在液滴中心處有下凹的區域。因此，當表面能量之間的差異太小或太大時，所獲得之合成的塗層是不均勻的，而有顯著的下凹或外凸的區域。當表面能量之間的差異被適當地選擇時，壓印光阻材料快速地擴展以獲得實質均勻的合成的塗層。該預處理組成物和該壓印光阻材料的有利的選擇可讓填充時間被減少 50-90%，使得填充可在小於 1 秒，在一些情況中甚至小於 0.1 秒的時間內被達成。

[0103] 參考處理 400 的操作 402，圖 5A 顯示一包括了包括一基底 500 及黏著層 502 的基材 102。基底 500 典型地是一矽晶圓。其它適合用於基底 500 的材料包括熔融的矽石、石英、矽鍺、砷化鎵、磷化銦。黏著層 502 是用來增強該聚合層對該基底 500 的黏著，藉以降低在該合成

的塗層的聚合化之後，該模板與該聚合層分離期間缺陷形成在該聚合層中。該黏著層 502 的厚度典型地介於 1 奈米和 10 奈米之間。適合用於該黏著層 502 的材料例子包括揭露在美國專利第 7,759,407 號；第 8,361,546 號；第 8,557,351 號；第 8,808,808 號；及第 8,846,195 號中的材料，所有這些材料藉由此參照被併於本文中。在一個例子中，一黏著層是由包含 ISORAD 501，CYMEL 303ULF，CYCAT 4040 或 TAG 2678（四級銨嵌段之三氟甲烷磺酸），及 PM Acetate（一種由田納西州 Kingsport 之 Eastman Chemical Company 公司提供、由 2-（1-甲氧基）丙基醋酸酯組成之溶劑）之組成物所形成。在一些例子中，基材 102 包括一或多個額外的層介於該基底 500 和黏著層 502 之間。在某些情況中，基材 102 包括一或多個額外的層於黏著層 502 上。為了簡化起見，基材 102 被顯示為只包括基底 500 和黏著層 502。

[0104] 圖 5B 顯示該預處理組成物 504 已被配置在基材 102 上以形成預處理塗層 506 之後的該預處理組成物。如圖 5B 所示，預處理塗層 506 被直接形成在基材 102 的該黏著層 502 上。在一些情況中，該預處理塗層 506 被形成在基材 102 的另一表面上（如，直接形成在基底 500 上）。預處理塗層 506 係使用例如旋轉塗覆、浸泡塗覆、化學氣相沉積（CVD）、物理氣相沉積（PVD）等技術來形成在基材 102 上。例如，在旋轉塗覆、浸泡塗覆及類此者的例子中，該預處理組成物可被溶解在一或多種溶劑中

(如，醋酸丙二醇甲醚酯 (PGMEA)、丙二醇甲醚 (PGME)、及類此者)，用以施用於該基材上，該溶劑然後被蒸發掉留下該預處理塗層。預處理塗層 506 的厚度 t_p 典型地介於 1 奈米和 100 奈米之間 (如，介於 1 奈米和 50 奈米之間、介於 1 奈米和 25 奈米之間、或介於 1 奈米和 10 奈米之間)。

[0105] 再參考圖 4，處理 400 的操作 404 包括了將壓印光阻材料的液滴配置到該預處理組成物上，使得每一壓印光阻材料的液滴覆蓋基材的一目標區域。該等壓印光阻材料的液滴的體積典型地介於 0.6pL 和 30pL 之間，且液滴中心之間的距離典型地介於 35 微米和 350 微米之間。在一些例子中，壓印光阻材料和該預處理組成物之間的體積比係介於 1:1 和 15:1 之間。在操作 406 中，當每一壓印光阻材料的液滴擴展超出其目標區域形成一合成的塗層時，一合成的塗層被形成在該基材上。當使用於本文中時，“預擴展”係指壓印光阻材料的液滴在液滴一開始接觸該預處理塗層並擴展超出其目標區域以及模板接觸該合成的塗層這兩個時間之間發生的自發性擴展。

[0106] 圖 6A-6D 顯示當壓印光阻材料液滴配置到目標區域上時壓印光阻材料的液滴在預處理塗層上的俯視圖，以及該合成的塗層在液滴擴展之前、期間、及終了時的俯視圖。雖然該等液滴被顯示為方形的網格，但液滴圖案並不侷限於方形或幾何圖案。

[0107] 圖 6A 顯示在液滴一開始被配置到該預處理塗

層上時，在預處理塗層 506 上的液滴 600 的俯視圖，使得液滴覆蓋目標區域 602 但並未擴展超出目標區域。在液滴 600 被配置到該預處理塗層 506 之後，該等液滴自發性地擴展以覆蓋該基材的一大於該目標區域的表面區域，藉以形成一合成的塗層於該基材上。圖 6B 顯示合成的塗層 604 在預擴展期間（在液滴 600 的部分擴展超出目標區域 602 之後）且典型地在該壓印光阻材料和該預處理組成物之間有部分相混之後的俯視圖。如圖所示，該合成的塗層 604 是該液體的預處理組成物和該液體的壓印光阻材料的混合物，其中區域 606 包含大部分的壓印光阻材料（“富含”壓印光阻材料），及區域 608 包含大部分的該預處理組成物（“富含”預處理組成物）。隨著預擴展的進行，合成的塗層 604 可形成該預處理組成物和該壓印光阻材料的一更均勻的混合物。

[0108] 擴展可進行到一或多個區域 606 接觸到一或多個相鄰的區域 606 為止。圖 6C 及 6D 顯示在擴展末了時的該合成的塗層 604。如圖 6C 所示，每一區域 606 已擴展為在邊界 610 處接觸每一鄰近的區域 606，其中，區域 608 縮小為區域 606 之間分離的（不連續的）部分。在其它情況中，如圖 6D 所示，區域 606 擴展以形成一連續的層，使得區域 608 變成不可區分。在圖 6D 中，該合成的塗層 604 可以是該預處理組成物和該壓印光阻材料的一均質的混合物。

[0109] 圖 7A-7D 分別是沿著圖 6A-6D 的 w-w、x-x、

y-y 及 z-z 線的剖面圖。圖 7A 是沿著圖 6A 的 w-w 線的剖面圖，其顯示覆蓋該基材 102 的一對應於目標區域 602 的表面區域的該壓印光阻材料的液滴 600。每一目標區域（及每一最初被配置的液滴）具有一 c-c 線標示的中心，且 b-b 線標示兩個目標區域 602 的中心之間的一等距離的位置。為了簡化起見，液滴 600 被顯示為接觸基材 102 的黏著層 502，且該壓印光阻材料和該預處理組成物被顯示為沒有彼此相混。圖 7B 是沿著圖 6B 的 x-x 線的剖面圖，其顯示在區域 606 已擴展超出目標區域 602 之後在區域 606 之間有區域 608 露出來的該合成的塗層 604。圖 7C 是沿著圖 6C 的 y-y 線在該預擴展末了時的剖面圖，其將該合成的塗層 604 顯示成該預處理組成物和該壓印光阻材料的一均質的混合物。如圖所示，區域 606 已擴展用以覆蓋一比圖 7B 所示更大的基材表面，且區域 608 被相應地縮小。最初從液滴 600 開始的區域 606 被顯示為是外凸的，然而，合成的塗層 604 可以是實質平的或包括下凹的區域。在某些情況中，因該壓印光阻材料形成一連續的層於該預處理組成物上（沒有彼此相混或有完全或部分彼此相混），所以預擴展可持續超出圖 7C 中所示的範圍。圖 7D 是沿著圖 6D 的 z-z 線的剖面圖，其顯示出因為該合成的塗層在液滴中心 cc 附近的下凹區域在邊界 610 處相遇，所以在該擴展的最後，該合成的塗層 604 成為該預處理組成物和該壓印光阻材料的一均質的混合物，使得該可聚合的塗層在液滴邊界處的厚度大於在液滴中心處的該合成的

塗層的厚度。如圖 7C 及 7D 所示，當合成的塗層接觸該奈米壓印微影模板時，該合成的塗層 604 在兩個目標區域的中心之間的一等距離位置的厚度不同於該兩個目標區域的一者的中心處的合成的塗層的厚度。

[0110] 再次參考圖 4，處理 400 的操作 408 及 410 其分別包括將該合成的塗層和一模板接觸，並將該合成的塗層聚合以產出一奈米壓印微影堆疊，其具有一合成的塗層於該奈米壓印微影基材上。

[0111] 在一些例子中，如圖 7C 及 7D 所示，該合成的塗層 604 在預擴展結束時（即，在該合成的塗層和該模板接觸的前一刻）是一均質的混合物或實質均質的混合物（如，在空氣-合成的塗層界面處）。因此，該模板接觸一均質的混合物，該混合物的絕大部分係來自於該壓印光阻材料。因此，該壓印光阻材料的釋離特性將一般性地主導該合成的塗層和該模板的相互作用，以及該聚合層與該模板的分離，其包括導因於該模板和該聚合層之間的分離力之缺陷的形成（或沒有缺陷形成）。

[0112] 然而，如圖 8A 及 8B 所示，該合成的塗層 604 可包括區域 608 及 606，它們分別富含預處理組成物和富含壓印光阻材料，使得模板 110 接觸到該合成的塗層 604 之具有不同的物理及化學特性的區域。為了簡化起見，在區域 606 內的壓印光阻材料被顯示為已將該預處理塗層移位，使得區域 606 和該基材直接接觸，且顯示出沒有彼此相混。因此，在區域 608 內的預處理組成物的厚度

是不均一的。在圖 8A 中，區域 606 的最大高度 p 大過該預處理組成物的最大高度 i ，使得模板 110 主要是接觸到區域 606。在圖 8B 中，區域 608 的最大高度 i 大過壓印光阻材料的最大高度 p ，使得模板 110 主要是接觸到區域 608。因此，模板 110 與所得到的合成聚合層的分離以及與此相關的缺陷密度是不均一的且這是因為模板和壓印光阻材料之間以及模板與預處理組成物之間有不同的相互作用。因此，對於某些預處理組成物而言（如，包括單一官能基或兩個或更多個單體的混合物，但沒有表面活性劑的預處理組成物），該合成塗層在該模板與該合成塗層接觸的氣-液界面形成一均質的混合物，或至少一實質均質的混合物是較佳的。

[0113] 圖 9A-9C 及 10A-10C 是剖面圖，其顯示出模板 110 和具有基底 500 以及黏著層 502 的基材 102 上合成的塗層 604 在該合成的塗層和該模板接觸之前、接觸期間、以及該模板與該合成聚合層分離之後產出一奈米壓印微影堆疊的情形。在圖 9A-9C 中，該合成的塗層 604 被顯示成該預處理組成物和該壓印光阻材料的均質的混合物。在圖 10A-10C 中，該合成的塗層 604 被顯示成該預處理組成物和該壓印光阻材料的一非均質的混合物。

[0114] 圖 9A 顯示模板 110 開始和基材 102 上的該均質的合成的塗層 900 接觸初期的剖面圖。在圖 9B 中，模板 110 朝向基材 102 持續前進，使得該合成的塗層 900 填滿模板 110 的凹陷。在該合成的塗層 900 聚合化以產出一

均質的聚合層於基材 102 上之後，模板 110 和該聚合層分離。圖 9C 顯示具有均質的合成的聚合層 904 的奈米壓印微影堆疊 902 的剖面圖。

[0115] 圖 10A 顯示模板 110 開始和基材 102 上合成的塗層 604 接觸初期的剖面圖。非均質的合成的塗層 1000 包括區域 606 和 608。如圖所示，區域 606 中的壓印光阻材料和區域 608 中的預處理組成物很少或甚至沒有彼此相混。在圖 10B 中，模板 110 朝向基材 102 持續前進，使得合成的塗層 1000 填滿模板 110 的凹陷。在該合成的塗層 1000 聚合化以產出一非均質的聚合層於基材 102 上之後，模板 110 和該聚合層分離。圖 10C 顯示出具有非均質的合成的聚合層 1004 的奈米壓印微影堆疊 1002 的剖面圖，其中區域 1006 及 1008 對應於該非均質的合成的塗層 1000 的區域 606 及 608。因此，該合成的聚合層 1002 的化學成分是非均質的或是不均一的，且包括區域 1006（其具有源自於富含壓印光阻材料的混合物的成分）及區域 1008（其具有源自於富含預處理組成物的混合物的成分）。區域 1006 和 1008 的相對大小（如，外露的表面積、被模板覆蓋的表面積、或體積）至少部分地會因為該合成的塗層接觸該模板之前的預擴展的程度或與模板接觸所造成的擴展而改變。在一些情況中，區域 1006 可被區域 1008 分隔開或包圍，使得合成的聚合層包括多個被邊界分隔開的中心區域，其中該合成的聚合層 1004 在邊界處的化學成分不同於該合成的聚合層在中心區域內部的化

學成分。

[0116] 上文中提到的該合成的塗層 604 和該模板 110 的接觸可在一含有凝結性氣體的氛圍（其在下文中被稱為“凝結性氣體氛圍”）中被實施。當使用於本文中時，該凝結性氣體係指一種被毛細管壓力凝結及液化的氣體，該毛細管壓力是在一形成在該模板 110 上的細微圖案的凹陷及介於一模具和一基材之間的間隙被充滿該氛圍中的氣體以及該預處理組成物和該壓印光阻材料時所產生的。在合成的塗層和該模板接觸時，該凝結性氣體在該預處理組成物和該壓印光阻材料與該模板 110 接觸之前如該氛圍中的一氣體般地離開。

[0117] 當該合成的塗層和一模板在該凝結性氣體氛圍中接觸時，填入到一細微圖案的凹陷內的氣體被液化，使得一氣泡消失，產生絕佳的填充特性。該凝結性氣體可被溶解在該預處理組成物及/或該壓印光阻材料中。

[0118] 該凝結性氣體的沸點並沒有限制，只要該溫度等於或低於該合成的塗層和模板接觸時的環境溫度即可。該沸點較佳地為 -10°C 至 23°C 、更佳地為 10°C 至 23°C 。在此範圍內可獲得較佳的填充特性。

[0119] 該凝結性氣體在該合成的塗層和模板接觸時的環境溫度下的蒸氣壓力沒有限制，只要該壓力等於或低於該合成的塗層和模板接觸時壓印的模具壓力即可。該蒸氣壓力較佳地為 0.1 至 0.4MPa 。在此範圍內可獲得較佳的填充特性。一在環境溫度下大於 0.4MPa 的蒸氣壓力對於

讓空氣泡消失而言有不夠充分地有效的傾向。另一方面，一在環境溫度下小於 0.1MPa 的蒸氣壓力則傾向於必須降低壓力及必需有一複雜的設備。

[0120] 合成的塗層和模板接觸時的環境壓力沒有限制且較佳地是 20℃ 至 25℃。

[0121] 適當的凝結性氣體之具體實例包括前額 (frons)，其包含氯氟烴 (CFC) 例如三氯氟甲烷、氟烴 (FC)、氫氯氟烴 (HCFC)、氫氟烴 (HFC) 例如 1,1,1,3,3-五氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-245fa, PFP)，以及氫氟醚 (HFE) 例如五氟乙基甲基醚 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$, HFE-245mc)。在這些中，從該合成的塗層和模板在 20℃ 至 25℃ 的環境溫度下接觸時有絕佳的填充特性的觀點來看，1,1,1,3,3-五氟丙烷 (23℃ 蒸氣壓：0.14 MPa，沸點：15℃)，三氯氟甲烷 (23℃ 蒸氣壓：0.1056 MPa，沸點：24℃)，及五氟乙基甲基醚是較佳的。此外，1,1,1,3,3-五氟丙烷從絕佳的安全的觀點來看是特佳的。這些凝結性氣體的一種可被單獨地使用、或兩個或更多種這些凝結性氣體可以一混合物被使用。

[0122] 這些凝結性氣體可和非凝結性氣體 (譬如，空氣、氮氣、二氧化碳、氬氣、及氫氣) 形成混合物被使用。從填充特性的觀點來看，氬氣被用作為非凝結性氣體和一凝結性氣體形成混合物是較佳的。氬氣可穿透模具 205。因此，當形成在模具 205 上的細微的圖案的凹陷在一模板被充滿該等氣體 (凝結性氣體和氬氣) 下於該氛圍

中接觸該合成的塗層時，在氦氣穿透該模具的同時，該凝結性氣體和該預處理組成物及/或該壓印光阻材料一起被液化。

[0123] 藉由將模板與該合成的聚合層分離而獲得的該聚合層具有一特殊的圖案形狀。如圖 2 所示，殘留層 204 可保持在具有此被形成的圖案形狀的區域以外的一區域中。在此情況中，出現在具有被獲得的圖案形狀的被固化層 202 的將被去除的區域中的殘留層 204 係藉由氣體蝕刻來將其去除掉。因此，可獲得一具該所想要的圖案形狀（如，從模板 110 的形狀獲得的圖案形狀）之沒有該殘留層的圖案化的被固化層（即，基材 102 的表面的該所想要的部分被外露出來）。

[0124] 在此內文中，用來去除殘留層 204 之適合的方法的例子包括藉由諸如蝕刻的技術來去除在具有一圖案形狀之被固化層 202 的凹陷處的殘留層 204 以露出在此具有一圖案形狀之被固化層 202 的該圖案中的凹陷處的基材 102 的表面的方法。

[0125] 在藉由蝕刻來去除在具有一圖案形狀之被固化層 202 的凹陷處的殘留層 204 的例子中，一特定的方法並沒有限制，且可使用此領域中所習知的傳統方法，例如，使用一蝕刻氣體的乾蝕刻。此領域中習知的傳統乾蝕刻設備可使用在該乾蝕刻處理中。乾蝕刻氣體根據將接受此蝕刻的該被固化層的基本成分被適當地選擇。例如，可採用鹵素氣體（例如， CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、

CBrF_3 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 及 Cl_2 ），含氧原子氣體（例如， O_2 、 CO 及 CO_2 ），惰性氣體（例如， He 、 N_2 及 Ar ）或者氣體像是 H_2 或 NH_3 。這些氣體可以一混合物的形式被使用。

[0126] 當所用的基材 102（將被處理的基材）是對該被固化層 202 的黏著藉由表面處理（譬如，矽烷耦合處理、矽氮烷處理、及有機薄膜形成）加以改善的基材時，此一經過表面處理的層亦可在具有一圖案形狀之被固化層 202 的凹陷處的殘留層 204 的蝕刻之後藉由蝕刻來加以去除。

[0127] 描述於上文中的製造處理可產生一在所想要的位置具有所想要的圖案形狀（如，從模板 110 的形狀獲得的圖案形狀）之沒有該殘留層的圖案化的被固化層，且可產生一具有此圖案化的被固化層的物件。基材 102 可如本文中所述地被進一步處理。

[0128] 該被獲得之圖案化的被固化層例如可被使用在稍後提到的半導體處理中或亦可被用作為一光學件（包括用作為該光學件的一部分），譬如一衍射光柵或一偏極器，用以獲得一光學構件。在此一例子中，一至少具有基材 102 及設置在該基材 102 上的該圖案化的被固化層的光學元件可被製備。對於一反色調處理（reverse tone process）而言，不需要一分離的殘留層蝕刻。然而，應解的是，該黏著層蝕刻可和該光阻材料蝕刻相容。

[0129] 殘留層去除之後，沒有殘留層的該圖案化的

被固化層 304 被用作為蝕刻表面外露的基材 102 的一部分時的一抗蝕膜。此領域中習知的傳統乾蝕刻設備可使用在該乾蝕刻處理中。蝕刻氣體根據將接受此蝕刻的該被固化層的基本成分及基材 102 的基本成分被適當地選擇。例如，可採用鹵素氣體（例如， CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、 CBrF_3 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 及 Cl_2 ），含氧原子氣體（例如， O_2 、 CO 及 CO_2 ），惰性氣體（例如， He 、 N_2 及 Ar ）或者氣體像是 H_2 或 NH_3 。這些氣體可以一混合物的形式被使用。用於上文中提到的殘留層的去除的蝕刻氣體和用於基材處理的蝕刻氣體可以是相同的或是不同的。

[0130] 如已經提過的，預處理組成物和壓印光阻材料的一非均質的混合物可被形成在具有一圖案形狀的該被固化層 202 中。

[0131] 該預處理組成物較佳地具有和該壓印光阻材料的抗乾蝕刻劑大致相同的抗乾蝕刻劑。這讓基材 102 即使是在一有高濃度的預處理組成物的區域中仍可被有利地處理。因此，基材 102 可被均勻地處理。

[0132] 除了上面提到的一連串的步驟（製造處理）之外，一電子成分可被形成，用以根據從該模板 110 的形狀所獲得的圖案形狀在基材 102 上形成一電路結構。因此，一被使用在半導體裝置等等中的電路基材可被製造出來。此等半導體裝置的例子包括 LSI、系統 LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM、及 NAND 快閃記憶體。此電路基材亦可被連接至例如一用於電路基材的電

路控制機構，用以形成電子設備，譬如顯示器、照相機及醫療設備。

[0133] 同樣地，不具有殘留層的該圖案化的被硬化產物亦可被用作為用乾蝕刻來處理基材時的抗蝕刻膜以製造一光學構件。

[0134]或者，一石英基材可被用作為該基材 102，且該圖案化的被硬化產物 202 可被用作為一抗蝕刻膜。在此例子中，該石英基材可用乾蝕刻來處理以製備一石英壓印模具（複製模具）的複製品。

[0135] 在製備一電路基材或一電子構件時，該圖案化的被硬化產物 202 可最終從該被處理的基材上被去除掉，或可被建構成當作構成該裝置的一個元件而被留下來。

實例

[0136] 在下面的實例中，在該壓印光阻材料和空氣之間的界面被報告的界面能是用最大氣泡壓力方法所測得的。該等測量值係使用德國的 Krüss GmbH of Hamburg 公司所製造的 BP2 氣泡壓力張力儀所測得的。在該最大氣泡壓力方法中，在一藉由毛細管而形成在一液體中的氣泡的內的最大內部壓力被測量。藉由一直徑是已知的毛細管，表面張力可用 Young-Laplace 公式計算出來。對於預處理組成物而言，在預處理組成物和空氣之間的界面處的界面能是用最大氣泡壓力方法來測量或是由製造商所報告的數

值獲得。

[0137] 黏度是用 Brookfield DV-II+ Pro 來測量，用一設定在 23°C 之溫度控制浴的小量樣本槽（small sample adapter）來實施。被報告的黏度值是五個測量值的平均值。

[0138] 黏著層係藉由將一黏性組成物固化來製備在基材上的，黏性組成物係藉由將約 77 克的 ISORAD 501、約 22 克的 CYMEL 303ULF、及約 1 克的 TAG 2678 混合、將此混合物加入到約 1900 克的 PM 醋酸鹽中來獲得的。該黏性組成物被旋轉塗覆在一以每分鐘 500 至 4000 轉的轉速旋轉的基材（如，一矽晶圓）上，用以提供一具有均一的厚度之實質平滑的（如果不是平面的）層。該被旋轉塗覆的組成物被曝露於 160°C 的熱白緻光能量（thermal actinic energy）約 2 分鐘。所得到的黏著層約 3 奈米至約 4 奈米厚。

[0139] 在對照例 1 及實例 1-3 中，一在空氣/壓印光阻材料界面的表面張力是 33 mN/m 的壓印光阻材料被用來展示該壓印光阻材料在不同表面上的擴展。該壓印光阻材料是一可聚合組成物，其包括約 45 wt% 單官能基丙烯酸酯（例如，異冰片基丙烯酸酯及苄基丙烯酸酯）、約 48 wt% 雙官能基丙烯酸酯（例如，新戊二醇二丙烯酸酯）、及約 5 wt% 光起始劑（例如，TPO 及 4265）、及約 3 wt% 表面活性劑（例如，X-R-(OCH₂CH₂)_nOH 之混合物，其中 R=烷基、芳基或聚（丙二醇），X = H 或 -(OCH₂CH₂)_nOH，且 n

為整數（例如，2至20、5至15或10-12）（舉例來說， $X = -(OCH_2CH_2)_nOH$ ， $R =$ 聚（丙二醇），且 $n = 10-12$ ），以及一含氟表面活性劑，其中 $X =$ 全氟烷基。

[0140] 在對照例 1 中，該壓印光阻材料被直接配置在一奈米壓印微影基材的該黏著層上。圖 11 是在壓印光阻材料的液滴以網格圖案開始被施配 17 秒鐘之後在基材的黏著層 1102 上的壓印光阻材料的液滴 1100 的影像。如在該影像中所見，液滴 1100 已從該基材上的目標區域向外擴展。然而，超出目標區域的擴展仍屬有限，且外露的黏著層 1102 的面積大過液滴 1100 的面積。在此影像及其它影像中可看到的環，譬如環 1104，是牛頓干涉環（Newton interference ring），其顯示出在不同的液滴區域中的厚度差異。該壓印光阻材料液滴的大小約為 2.5pL。圖 11 中有 2×7 （節距）² 交錯的液滴網格（如，2 個單位在水平方向上，3.5 個單位在線與線之間）。每一條後續的線在水平方向上偏移 1 個單位。

[0141] 在實例 1-3 中，預處理組成物 A-C 分別被配置在一奈米壓印微影基材上以形成一預處理塗層。壓印光阻材料的液滴被配置在該等預處理塗層上。圖 12-14 顯示出在壓印光阻材料的液滴開始被施配之後該預處理塗層的影像。雖然在這些實例中在預處理組成物和壓印光阻材料之間發生了彼此相混，但為了簡化起見，壓印光阻材料的液滴和預處理塗層在下文中的描述並沒有考慮彼此相混的情形。該預處理組成物係透過旋轉塗覆被配置在一晶圓基

材上。更具體地，該預處理組成物被溶解在 PGMEA（0.3 wt%的預處理組成物/99.7 wt%的 PGMEA）且被旋轉塗覆在該晶圓基材上。當該溶劑蒸發時，在該基材上所得到的預處理塗層的厚度典型地是在 5 奈米和 10 奈米的範圍內（如，8 奈米）。在圖 12-14 中的該壓印光阻材料液滴的大小約為 2.5pL。圖 12 及 14 中有 $2 \times 7(\text{節距})^2$ 交錯的液滴網格（如，2 個單位在水平方向上，3.5 個單位在線與線之間）。每一條後續的線在水平方向上偏移 1 個單位。圖 13 顯示 $2 \times 6(\text{節距})^2$ 交錯的液滴網格。節距數值為 84.5 微米。壓印光阻材料和預處理層的體積比是在 1 至 15 的範圍內（如，6~7）。

[0142] 表 1 列出使用在實例 1-3 中之預處理組成物 A-C 和壓印光阻材料的表面張力（空氣/液體界面）。

表 1：用於預處理組成物的表面張力

實例	預處理組成物	預處理組成物表面張力 (mN/m)	壓印光阻材料表面張力 (mN/m)	表面張力差 (mN/m)
1	A (Sartomer 492)	34	33	1
2	B (Sartomer 351HP)	36.4	33	3.1
3	C (Sartomer 399LV)	39.9	33	6.9

[0143] 在實例 1 中（參見表 1），壓印光阻材料的液滴被配置在一具有預處理組成物 A 塗層（Sartomer 492 或“SR492”）的基材上。該 SR492（可從設在美國賓州的 Sartomer 公司購得）是丙氧基化（3）三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（一種多官能基丙烯酸酯）。圖 12 顯示在分離的

部分以交錯的網格圖案開始被施配的 1.7 秒鐘之後在該預處理塗層 1202 上的壓印光阻材料的液滴 1200 及所獲得的預處理塗層 1204 的影像。在此實例中，液滴能保持其球形蓋子狀的形狀且壓印光阻材料的擴展很有限。如圖 12 中所見，當液滴 1200 擴展超出對照例 1 中在黏著層上的該壓印光阻材料的擴展時，液滴仍保持被該預處理塗層 1202 分隔開，這在該等液滴的周圍形成邊界 1206。該壓印光阻材料的某些成分擴展超出液滴中心，其形成圍繞液滴 1200 的區域 1208。區域 1208 被預處理塗層 1202 分隔開。該有限的擴展至少部分地係歸因於預處理組成物 A 和壓印光阻材料之間微小的表面張力差（ 1mN/m ），使得對於液滴擴展而言沒有顯著的能量優勢。其它因素（譬如，摩擦）亦被認為對於擴展的程度有影響。

[0144] 在實例 2 中（參見表 1），壓印光阻材料的液滴被配置在一具有預處理組成物 B 塗層（Sartomer 351HP 或“SR351HP”）的基材上。該 SR351HP（可從設在美國賓州的 Sartomer 公司購得）是三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（一種多官能基丙烯酸酯）。圖 13 顯示在分離的部分以交錯的網格圖案在液滴開始被施配的 1.7 秒鐘之後在該預處理塗層 1302 上的壓印光阻材料的液滴 1300 及所獲得的預處理塗層 1304 的影像。在 1.7 秒之後，液滴 1300 覆蓋基材的表面積的大部分且被預處理塗層 1302 分隔開，預處理塗層在液滴的周圍形成邊界 1306。液滴 1300 比實例 1 的液滴 1200 更為均勻，因而可觀察到比實例 1 的擴展

顯著地改善的擴展結果。更大程度的擴展係至少部分地歸因於預處理組成物 B 和壓印光阻材料之間的表面張力差（ 3.1mN/m ）大於實例 1 中預處理組成物 A 和壓印光阻材料之間的表面張力差。

[0145] 在實例 3 中（參見表 1），壓印光阻材料的液滴被配置在一具有預處理組成物 C 塗層（Sartomer 399LV 或“SR399LV”）的基材上。該 SR399LV（可從設在美國賓州的 Sartomer 公司購得）是二季戊四醇五丙烯酸酯（一種多官能基丙烯酸酯）。圖 14 顯示在分離的部分以交錯的網格圖案在液滴開始被施配的 1.7 秒鐘之後在該預處理塗層 1402 上的壓印光阻材料的液滴 1400 及所獲得的預處理塗層 1404 的影像。如圖 14 中所見，液滴 1400 在邊界 1406 處被預處理塗層 1402 分隔開。然而，多數的壓印光阻材料被堆積在液滴邊界處，使得多數的可聚合材料位在該液滴邊界處，而液滴中心則實質上是空的。擴展的程度至少部分地歸因於預處理組成物 C 和壓印光阻材料之間很大的表面張力差（ 6.9mN/m ）。

[0146] 缺陷密度係以實例 1-3 的壓印光阻材料的預擴展時間和實例 2 的預處理組成物 B 的函數來測量。圖 15 顯示導因於模板的未填滿的缺陷密度（空隙）。曲線 1500 顯示係以 28 奈米線/空間圖案區域的擴展時間（秒）的函數來顯示缺陷密度（每 cm^2 的缺陷數量），其中缺陷密度在 0.9 秒時接近 $0.1/\text{cm}^2$ 。曲線 1502 係以在具有一特徵構造尺寸範圍的整個區域中的擴展時間（秒）的時間函

數來顯示缺陷密度（每 cm^2 的缺陷數量），其中缺陷密度在 1 秒時接近 $0.1/\text{cm}^2$ 。兩相比較，沒有預處理時，對於整個區域而言，缺陷密度是在擴展時間介於 2.5 秒至 3 秒時接近於 $0.1/\text{cm}^2$ 。

[0147] 預處理組成物 PC1-PC9 的特性被示於表 2 中。PC1-PC9 的關鍵被示於下文中。黏度係如上文所述地在 23°C 的溫度下被測量。為了計算如表 2 中所示的在 500ms 的直徑比（直徑比），壓印光阻材料的液滴（液滴大小 $\sim 25\text{pL}$ ）被允許擴展於一基材上，一預處理組成物（約 8 奈米至 10 奈米厚）被塗覆在一黏著層之上，且液滴直徑在 500ms 的時段被記錄。每一預處理組成物的液滴直徑被除以在一沒有預處理組成物之黏著層上的壓印光阻材料在 500ms 的液滴直徑。如表 2 所示，在 PC1 上的壓印光阻材料在 500ms 的液滴直徑比在一沒有預處理塗層的黏著層上的壓印光阻材料的液滴直徑大了 60%。圖 16 以預處理組成物 PC1-PC9 的時間（ms）函數來顯示液滴直徑（ μm ）。相對抗蝕刻性是每一預處理組成物的 Ohnishi 參數被除以壓印光阻材料的 Ohnishi 參數。預處理組成物 PC1-PC9 的相對抗蝕刻性（預處理組成物的抗蝕刻性對壓印光阻材料的抗蝕刻性的比率）被示於表 2 中。

表 2：預處理組成物 PC1-PC9 的特性

預處理組成物	表面張力 (mN/m)	在23℃ 的黏度 (cP)	在500 ms 的直徑比	相對抗 蝕刻性
PC1	36.4 ± 0.1	111 ± 1	1.59	1.3
PC2	37.7 ± 0.1	66.6 ± 0.3	1.86	1.5
PC3	33.9 ± 0.1	15.5 ± 0.1	2.46	1.1
PC4	41.8 ± 0.1	64.9 ± 0.3	1.92	1.9
PC5	38.5 ± 0.3	18.4 ± 0.1	2.73	1.7
PC6	NA	NA	1.75	0.9
PC7	35.5 ± 0.3	8.7 ± 0.1	2.36	1.1
PC8	39.3 ± 0.1	10.0 ± 0.1	2.69	0.9
PC9	38.6 ± 0.1	143 ± 1	1.95	0.9
壓印光阻材料	33		1.00	1.0

PC1：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（Sartomer）

PC2：三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯， $n \sim 1.3$ （Osaka Organic）

PC3：1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯

PC4：聚乙二醇二丙烯酸酯， $M_n, \text{avg} = 575$ （Sigma-Aldrich）

PC5：四甘醇二丙烯酸酯（Sartomer）

PC6：1,3-金剛烷二醇二丙烯酸酯

PC7：壬二醇二丙烯酸酯

PC8：間-二甲苯二丙烯酸酯

PC9：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯（Sartomer）

[0148] 預處理組成物 PC3 及 PC9 以不同的重量比被結合以得到預處理組成物 PC10-PC13，其重量比率被示於表 3 中。PC3 和 PC9 與它們所形成的混合物的特性的比較揭露出相輔相成的效果。例如，PC3 具有相對低的黏度並具有相對快的模板填充，但有相對差的抗蝕刻性。相反地，PC9 具有相對好的抗蝕刻性及薄膜穩定度（低蒸發損失），但相對較黏且表現出相對慢的模板填充。然而，PC3 和 PC9 結合可獲得有利的特性的結合之預處理組成物，其包括相對低的黏度、相對快的模板填充、及相對好

的抗蝕刻性。例如，具有 30 wt%的 PC3 和 70 wt%的 PC9 的預處理組成物被發現具有 37.2nM/m 的表面張力、1.61 的直徑比、及 3.5 的 Ohnishi 參數。

表 3：預處理組成物 PC10-PC13 的組成物

預處理 組成物	PC3 (wt%)	PC9 (wt%)
PC10	25	75
PC11	35	65
PC12	50	50
PC13	75	25

[0149] 圖 17A 顯示包含不同的 PC3 及 PC9 比例（即，從 100 wt%的 PC3 到 100 wt%的 PC9）的預處理組成物的黏度的曲線。圖 17B 顯示 PC3、PC13、PC12、PC11、PC10 及 PC9 的液滴直徑（其如關於表 2 所描述地被測量）。圖 17C 顯示表面張力（mN/m）vs.PC3 及 PC9 的比例。

[0150] 數個實施例已被描述。然而，應被瞭解的是，各種修改可在不連離本揭露內容的精神及範圍下被達成，因此，其它實施例落在下面的申請專利範圍所界定的範圍內。

【符號說明】

- [0151]
- 100：壓印微影系統
- 102：基材
- 104：基材夾頭
- 106：桌台

- 108：模板
- 110：平台
- 112：表面的圖案
- 114：間隔開的凹陷
- 116：凸起
- 118：夾頭
- 120：壓印頭
- 122：流體施配系統
- 124：壓印光阻材料
- 126：能量源
- 128：路徑
- 130：處理器
- 132：記憶體
- 134：表面
- 200：奈米壓印微影堆疊
- 202：圖案化的聚合層
- 204：殘留層
- 206：凸起
- 208：凹陷
- t1：厚度
- t2：厚度
- 300：第一液體
- 302：第二液體
- 304：基材

306：氣體

400：處理

402-410：操作

500：基底

502：黏著層

506：預處理塗層

504：預處理組成物

tp：厚度

600：壓印光阻材料的液滴（液滴）

602：目標區域

604：合成的塗層

606：區域

608：區域

610：邊界

900：合成的塗層

902：奈米壓印微影堆疊

904：合成的聚合層

1000：合成的塗層

1002：奈米壓印微影堆疊

1004：聚合層

1006：區域

1008：區域

1100：液滴

1102：黏著層

1104：環

1200：液滴

1202：預處理塗層

1204：合成的塗層

1206：邊界

1208：區域

1300：液滴

1302：預處理塗層

1306：邊界

1400：液滴

1402：預處理塗層

1404：合成的塗層

1406：邊界

PC1-PC9：預處理組成物

申請專利範圍

1.一種奈米壓印微影方法，包含：

將一預處理組成物配置在一基材上以形成一預處理塗層於該基材上，其中該預處理組成物包括一可聚合成分（polymerizable component）；

將一壓印光阻材料的分離的部分配置在該預處理塗層上，該壓印光阻材料的每一分離的部分覆蓋該基材的一目標區域，其中該壓印光阻材料是一可聚合組成物；

當該壓印光阻材料的每一分離的部分擴展超出其目標區域時，形成一包括該預處理組成物和該壓印光阻材料的混合物之合成的可聚合塗層於該基材上；

將該合成的可聚合塗層和一奈米壓印微影模板接觸；
及

將該合成的可聚合塗層聚合化以產生一合成的聚合層於該基材上，

其中介於該預處理組成物和空氣之間的界面能（interfacial surface energy）大過該壓印光阻材料和空氣之間的或該壓印光阻材料的至少一成分和空氣之間的界面能。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中介於該預處理組成物和空氣之間的界面能與該壓印光阻材料和空氣之間的界面能兩者間的差異是在 0.5 mN/m 至 25 mN/m、0.5 mN/m 至 15 mN/m、或 0.5 mN/m 至 7 mN/m 的範圍之內；
及/或其中該壓印光阻材料和空氣之間的界面能是在 20

mN/m 至 60 mN/m、28 mN/m 至 40 mN/m、或 32 mN/m 至 35 mN/m 的範圍之內；及/或其中該預處理組成物和空氣之間的界面能是在 30mN/m 至 45mN/m 的範圍之內。

3.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該預處理組成物在 23℃ 的黏度是在 1cP 至 200cP、1cP 至 100cP、或 1cP 至 50cP 的範圍之內；及/或其中該壓印光阻材料在 23℃ 的黏度是在 1cP 至 50cP、1cP 至 25cP、或 5cP 至 15cP 的範圍之內。

4.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該預處理組成物包含一單體；及/或其中該預處理組成物包含一單官能基、雙官能基、多官能基丙烯酸酯單體。

5.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該壓印光阻材料包含：

0 wt%至 80 wt%、20 wt%至 80 wt%、或 40 wt%至 80 wt%的一或多個單官能基丙烯酸酯；

20 wt%至 98 wt%的一或多個雙官能基或多官能基丙烯酸酯；

1 wt%至 10 wt%的一或多個光引發劑；及

1 wt%至 10 wt%的一或多個表面活性劑。

6.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該預處理組成物的該可聚合成分以及該壓印光阻材料的一可聚合成分起反應，用以在該合成的可聚合塗層的聚合期間形成一共價鍵結；及/或其中該預處理組成物和該壓印光阻材料每一者皆包含一具有一共同的官能基團的單體。

7.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中將該預處理組成物配置在該奈米壓印微影基材上包含將該預處理組成物旋轉塗覆於該奈米壓印微影基材上；及/或其中該壓印光阻材料的一部分離的部分接觸該壓印光阻材料的至少一其它分離的部分，這在該合成的可聚合塗層接觸該奈米壓印微影模板之前形成一介於兩個分離的部分之間的邊界。

8.一種用申請專利範圍第 1 項的方法所形成之奈米壓印微影堆疊，其中該奈米壓印微影堆疊包含在該基材上的該合成的聚合層。

9.一種製造半導體裝置的方法，該方法包含申請專利範圍第 1 項的奈米壓印微影方法。

10.一種用申請專利範圍第 9 項的方法所形成的半導體裝置。

11.一種奈米壓印微影套件，包含：

一預處理組成物；及

一壓印光阻材料；

其中該預處理組成物包含一可聚合成分，該壓印光阻材料是一可聚合組成物，且介於該預處理組成物和空氣之間的界面能大過該壓印光阻材料和空氣之間的或該壓印光阻材料的至少一成分和空氣之間的界面能。

12.一種預處理奈米壓印微影基材的方法，該方法包含：

用一預處理組成物塗覆該基材，其中該預處理組成物包括一可聚合成分；

將一壓印光阻材料的分離的部分配置在該預處理組成物上，其中被配置在該預處理組成物上的分離部分內的該壓印光阻材料擴展得比被配置在沒有該預處理組成物的同一基材上的該相同的壓印光阻材料快；及

在該壓印光阻材料的該等分離的部分配置在該預處理組成物上和該壓印光阻材料與該奈米壓印微影模板接觸之間的界定時間長度過後，將該壓印光阻材料和一奈米壓印微影模板接觸，其中在該壓印光阻材料與該奈米壓印微影模板接觸時，被配置在該預處理組成物上的該壓印光阻材料的該等分離的部分之間的間隙體積小於當沒有該預處理組成物的該基材上的該壓印光阻材料的該等分離的部分的配置之間界定時間長度過後被配置在沒有該預處理組成物的同一基材上之相同壓印光阻材料之間的間隙體積。

13.如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該預處理組成物沒有聚合引發劑。

14.一種奈米壓印微影堆疊，包含：

一奈米壓印微影基材；及

一形成在該奈米壓印微影基材的一表面上之合成的聚合層，

其中該合成的聚合層的化學成分是不均勻的，且包含多個被邊界分隔開的中心區域，其中該合成的聚合層在邊界處的化學成分不同於該合成的聚合層在該等中心區域內部的化學成分。

15.如申請專利範圍第 14 項的奈米壓印微影堆疊，其

中該聚合層的中心區域和邊界是由一預處理組成物和一壓印光阻材料的非均質的混合物所形成，其中在該合成的聚合層的形成期間，該壓印光阻材料的一可聚合成分和該預處理組成物的一可聚合成分起反應以形成一共價鍵結。

16.一種壓印方法，包含：

將壓印光阻材料的分離的部分配置在基材的液體預處理塗層上，使得該壓印光阻材料的該分離的部分擴展在液體預處理塗層上以產生一擴展開的壓印光阻材料，其中該液體預處理塗層包含可聚合成分且該壓印光阻材料是可聚合成分；

將該擴展開的壓印光阻材料與模板接觸；

將該擴展開的壓印光阻材料以及該液體預處理塗層聚合化以產生一聚合層於該基材上；

其中該液體預處理塗層的表面張力大於該壓印光阻材料的表面張力。

17.如申請專利範圍第 16 項的壓印方法，其中該液體預處理塗層沒有聚合引發劑。

18.如申請專利範圍第 16 項的壓印方法，其中在該擴展開的壓印光阻材料與模板接觸之前，該擴展開的壓印光阻材料以及該液體預處理塗層形成合成的可聚合塗層。

19.如申請專利範圍第 16 項的壓印方法，進一步包含將該模板與該聚合層分開。

20.如申請專利範圍第 16 項的壓印方法，其中在該基材上的該液體預處理塗層的厚度介於 1 奈米與 15 奈米之

間。

21.如申請專利範圍第 16 項的壓印方法，其中該液體預處理塗層的表面張力比該壓印光阻材料的表面張力大了 0.5mN/m 至 25mN/m。

22.一種製造半導體裝置的方法，包含：

提供液體預處理塗層於基材上，其中該液體預處理塗層包含可聚合成分；

將壓印光阻材料的分離的部分配置在該液體預處理塗層上，使得該壓印光阻材料的該分離的部分擴展在液體預處理塗層上以產生一擴展開的壓印光阻材料，其中該壓印光阻材料是可聚合成分，且該液體預處理塗層的表面張力大於該壓印光阻材料的表面張力；

將該擴展開的壓印光阻材料與模板接觸；

將該擴展開的壓印光阻材料以及該液體預處理塗層聚合化以產生一聚合層於該基材上；

將該模板與該聚合層分開；及

經由該聚合層蝕刻該基材。

23.如申請專利範圍第 22 項的方法，其中

提供該液體預處理塗層包含用旋轉塗覆、浸泡塗覆、化學氣相沉積（CVD）、物理氣相沉積（PVD）來將該液體預處理塗層塗覆在該基材上，且

進一步包含：

用壓印微影系統來處理該基材以產生該聚合層於該基材上；及

用反應離子蝕刻或高密度蝕刻來蝕刻該基材。

圖式

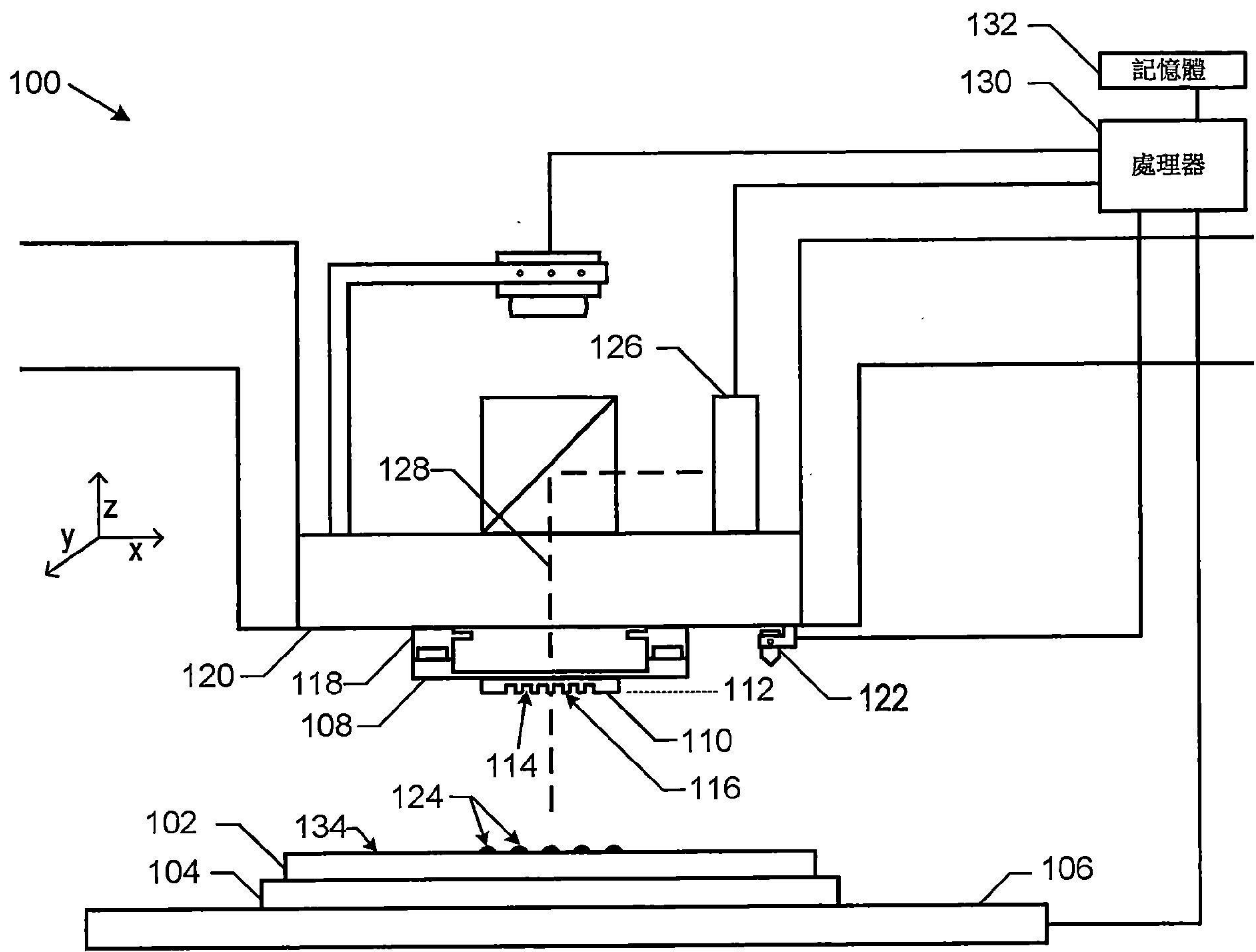


圖 1

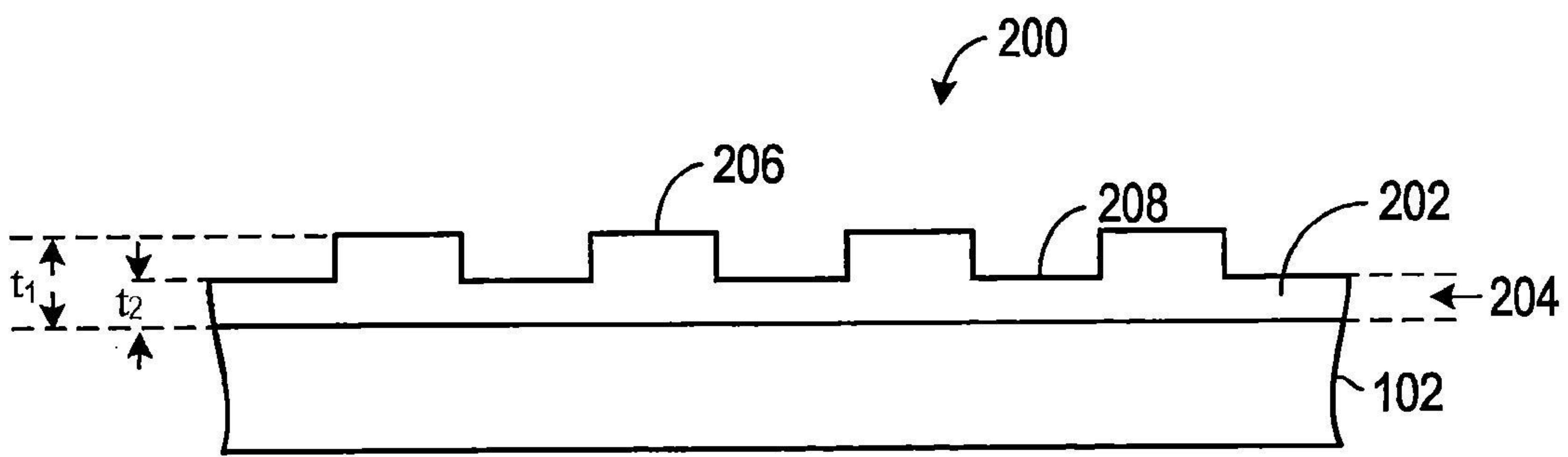


圖 2

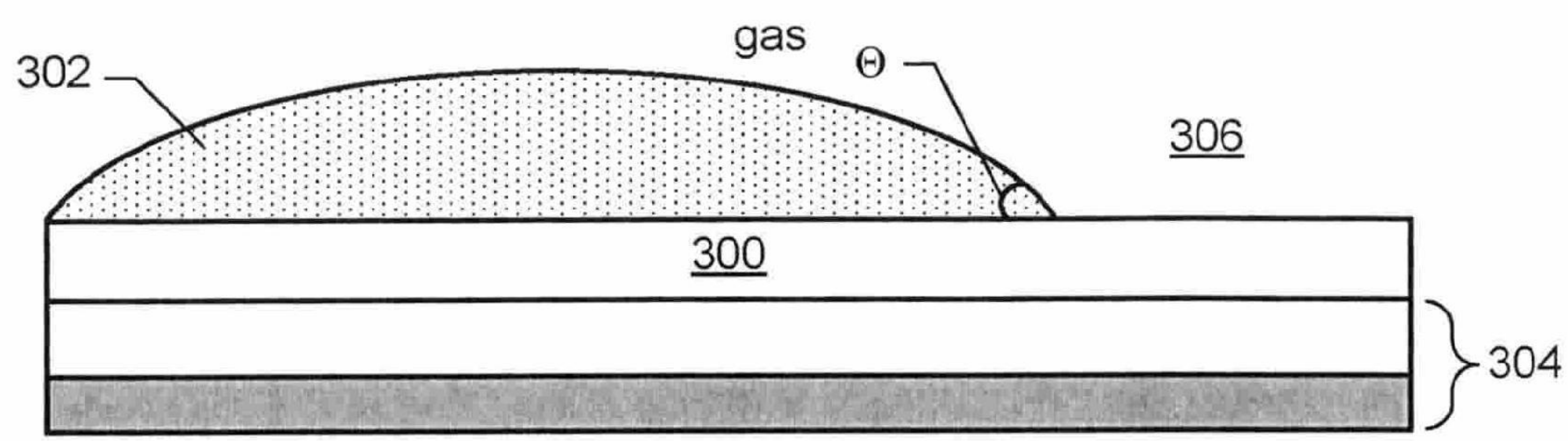


圖 3A

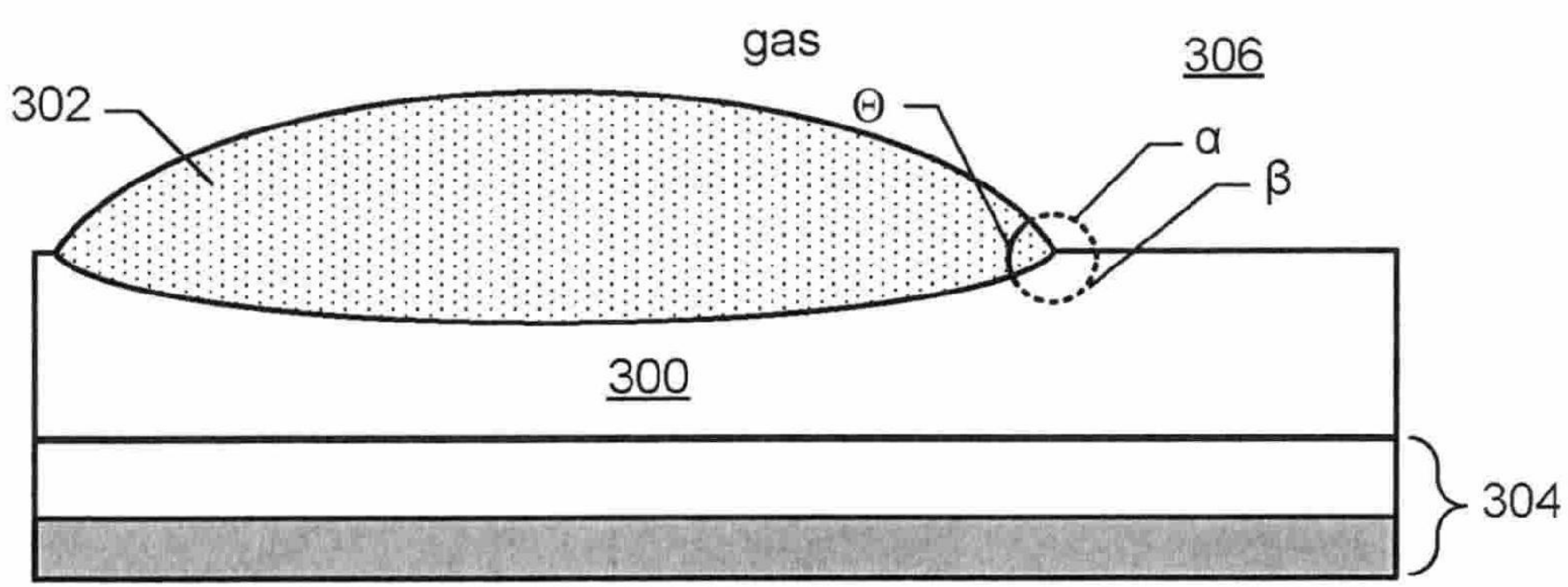


圖 3B

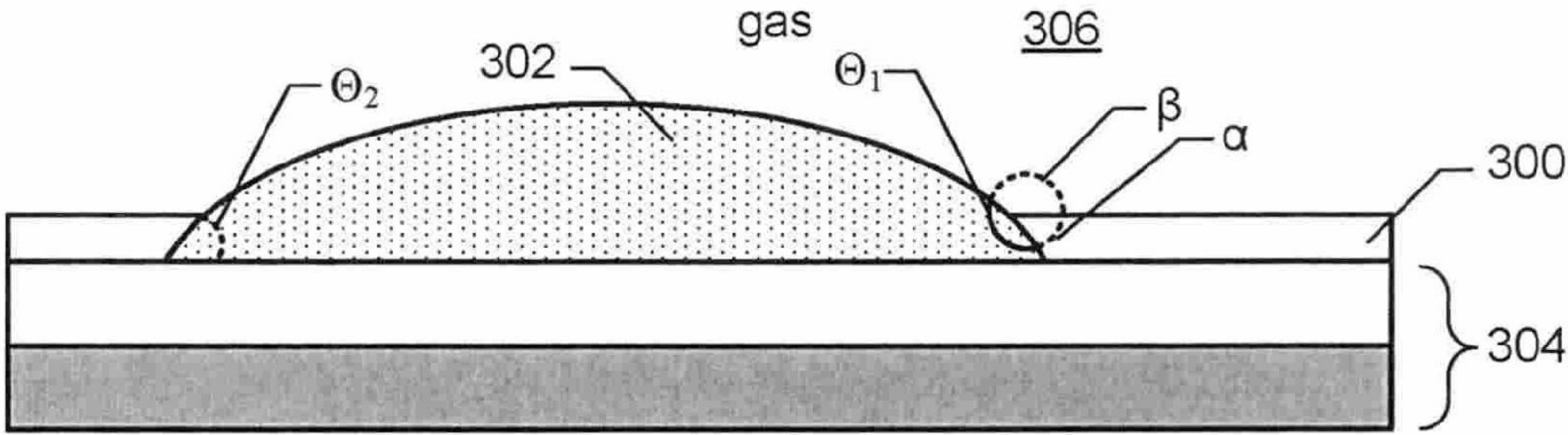


圖 3C

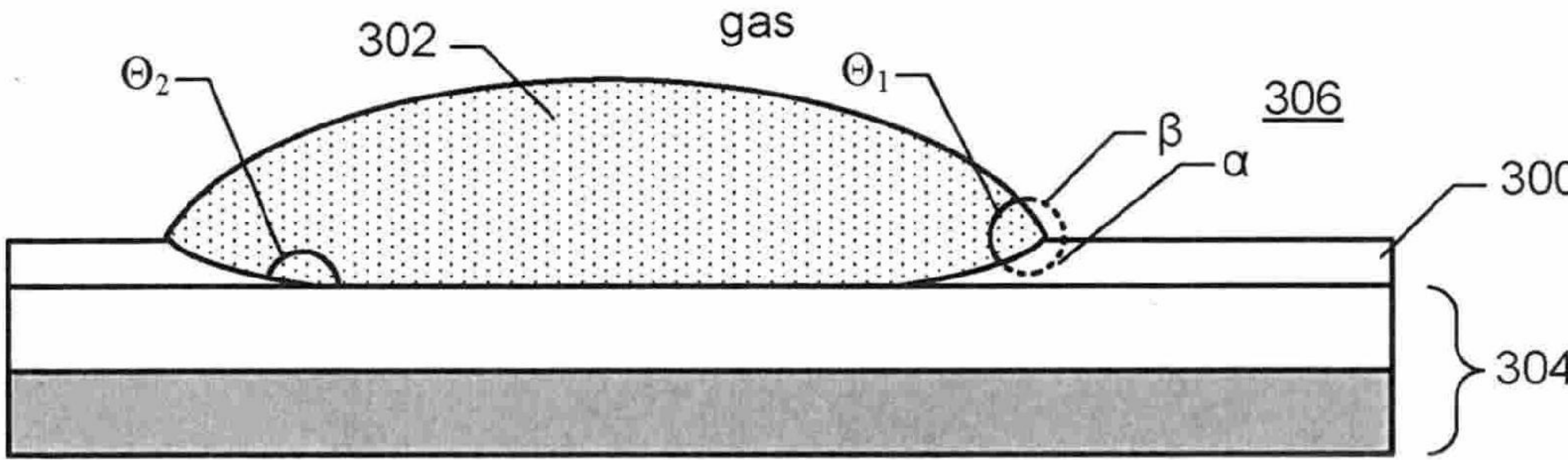


圖 3D

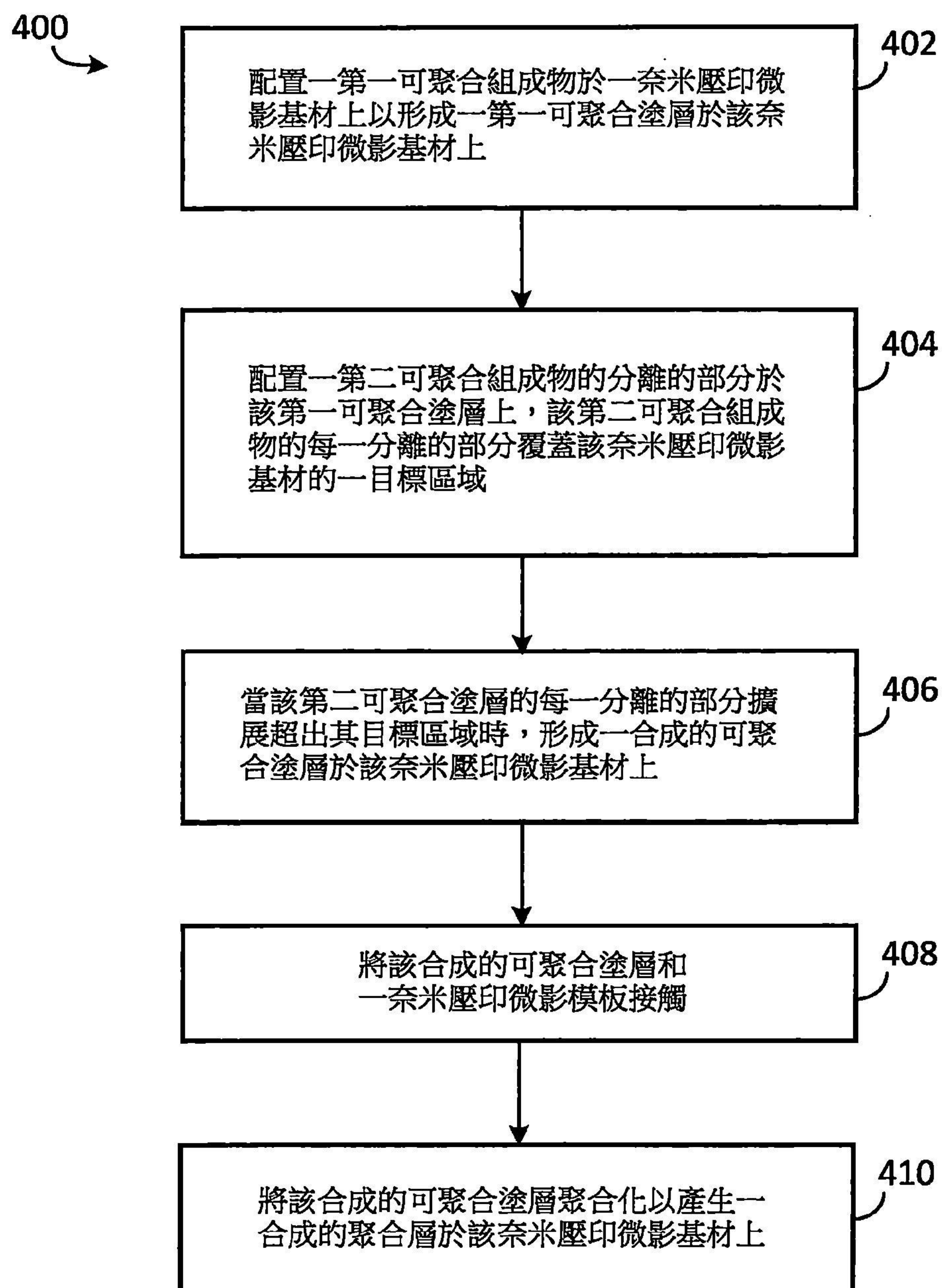


圖 4

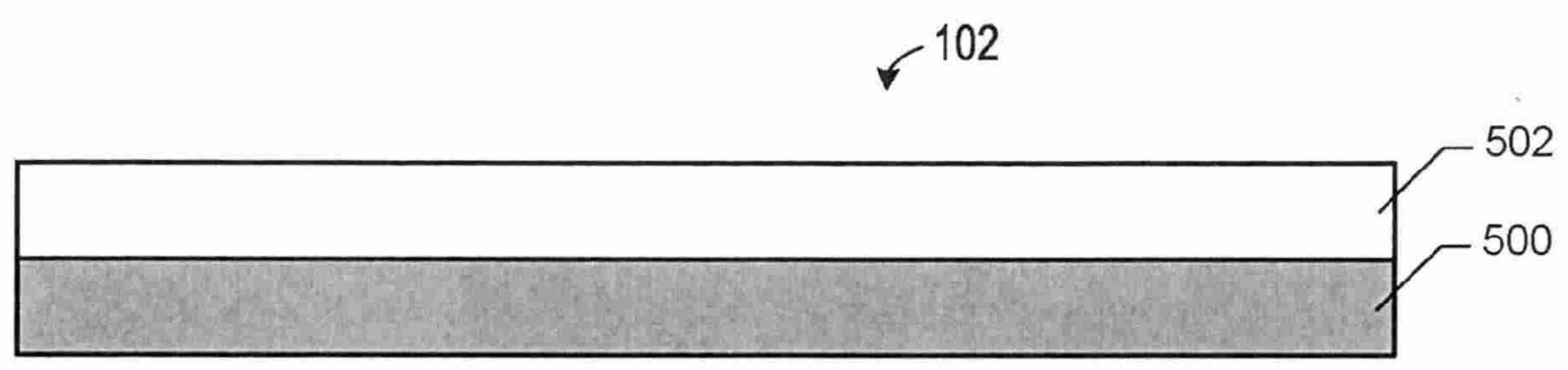


圖 5A

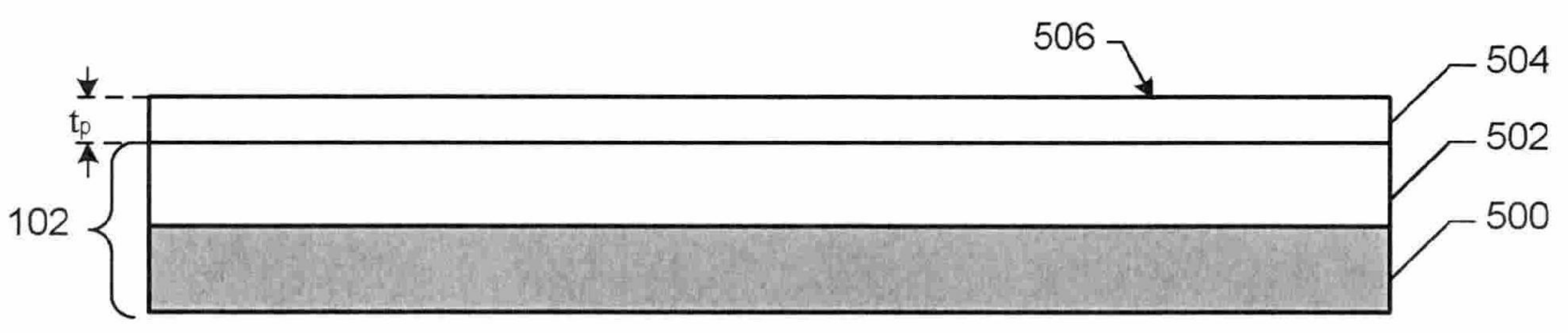


圖 5B

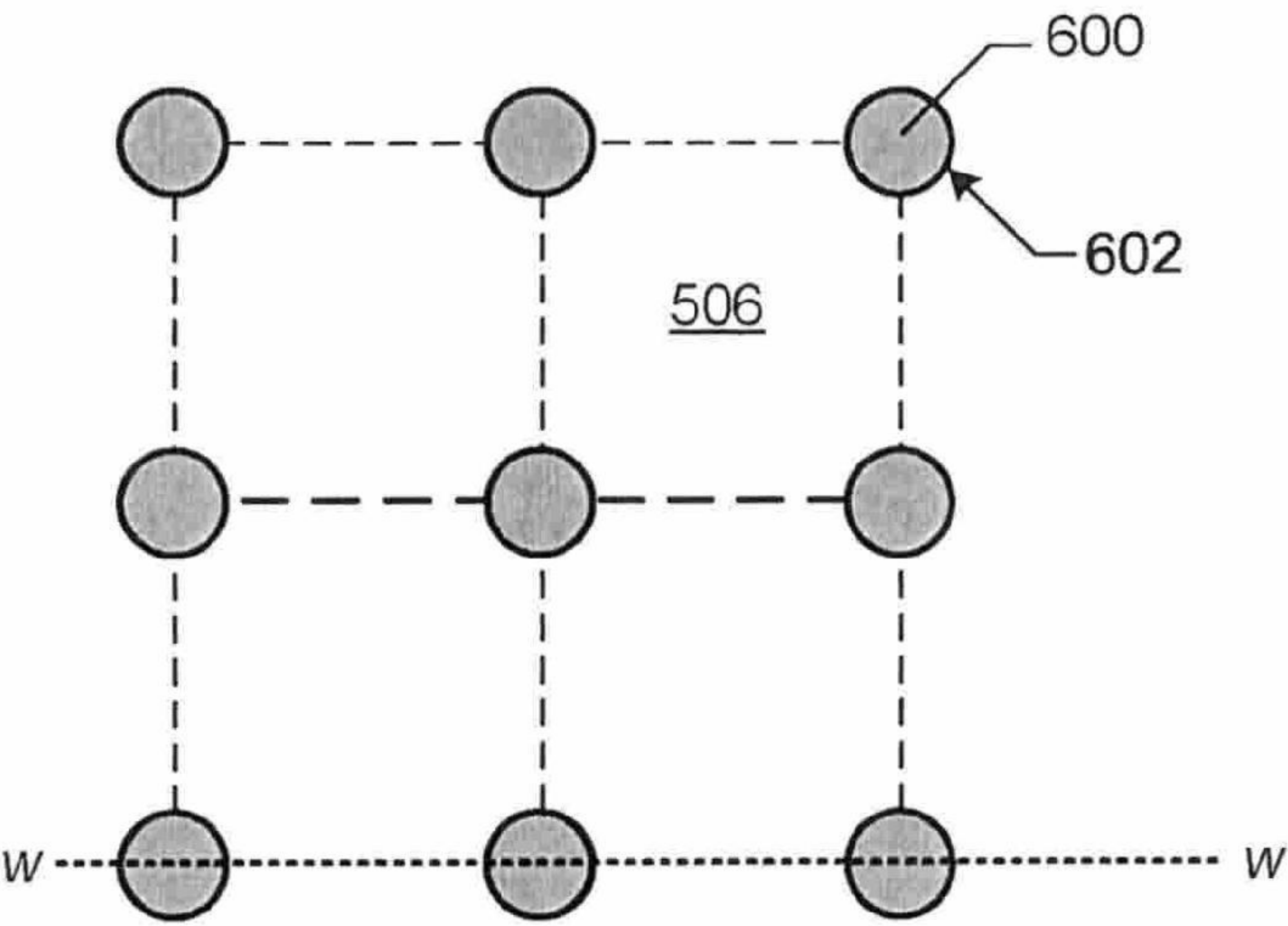


圖 6A

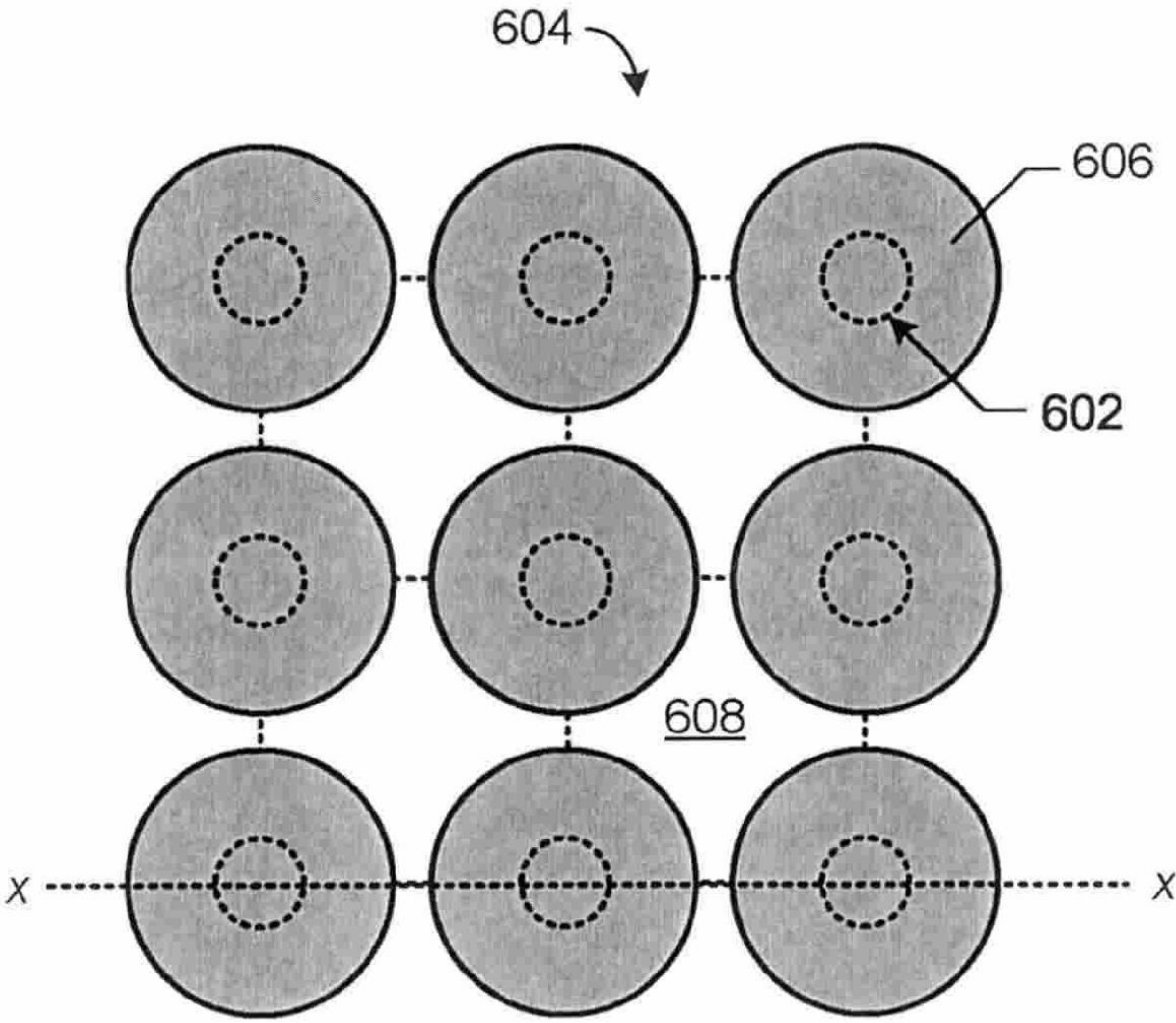


圖 6B

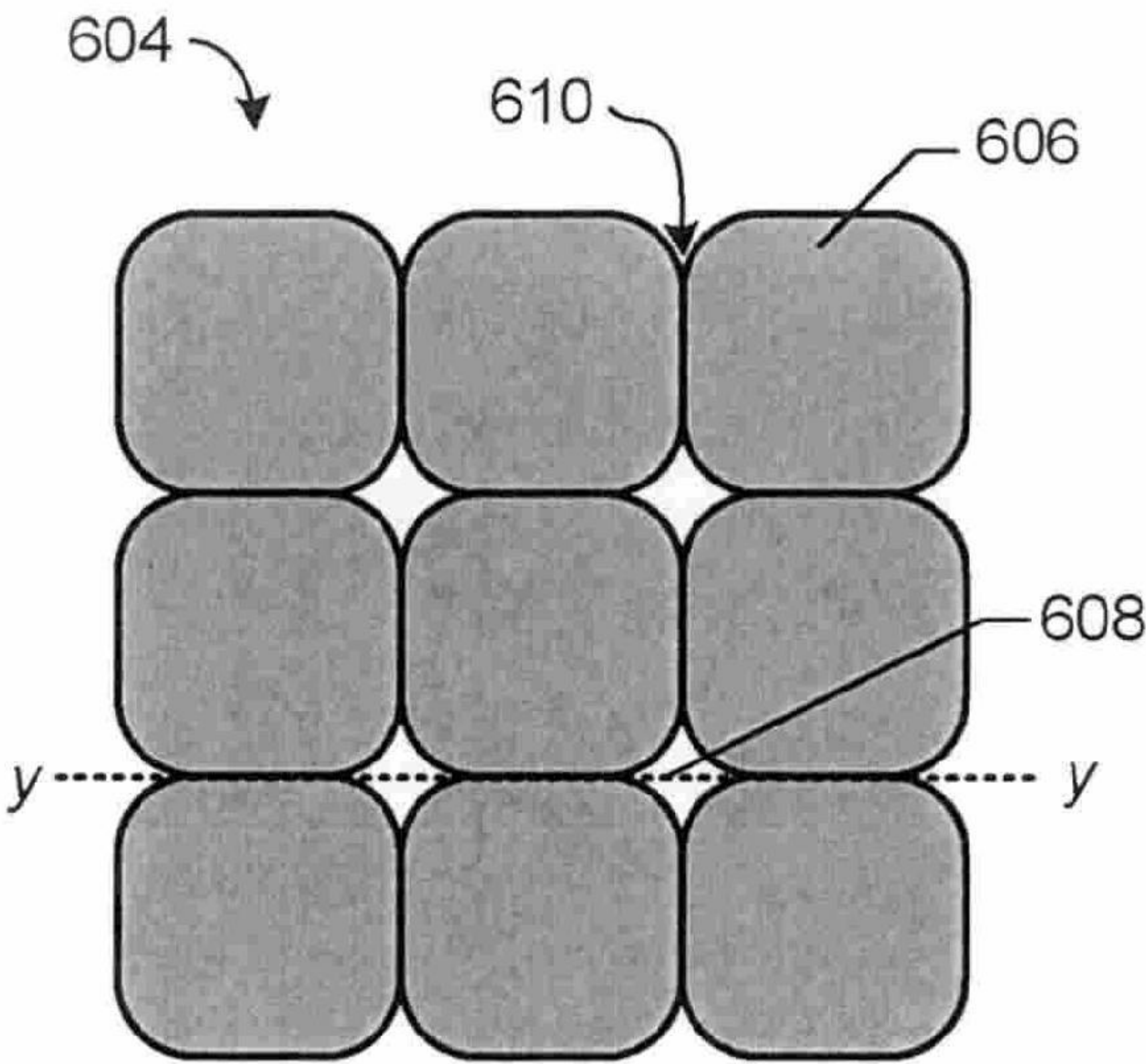


圖 6C

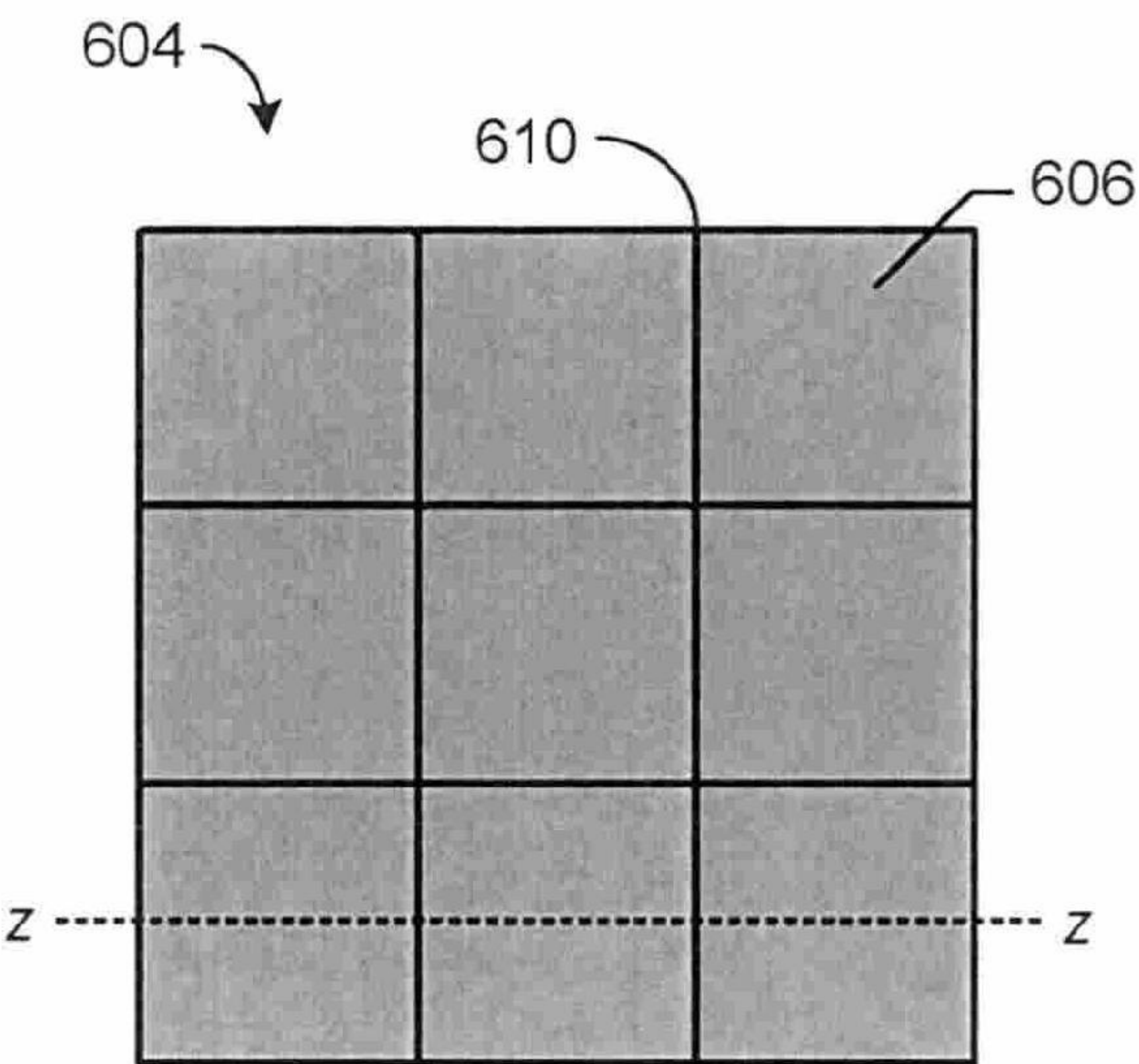


圖 6D

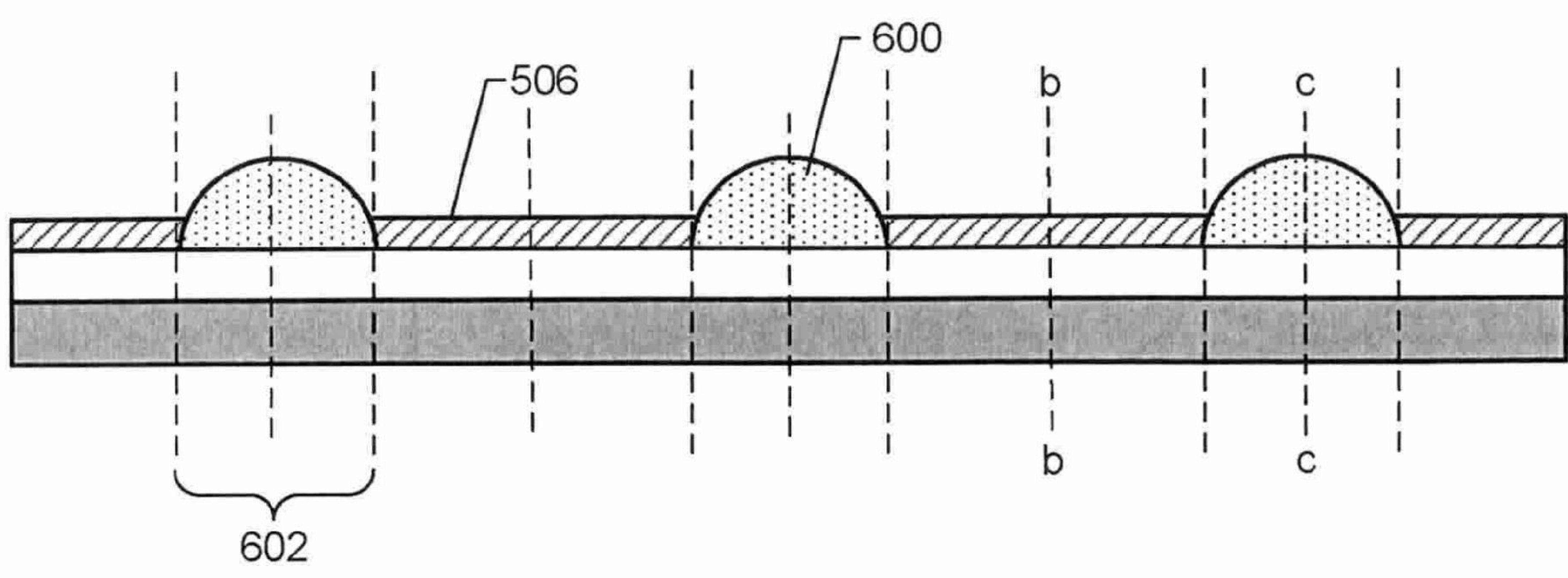


圖 7A

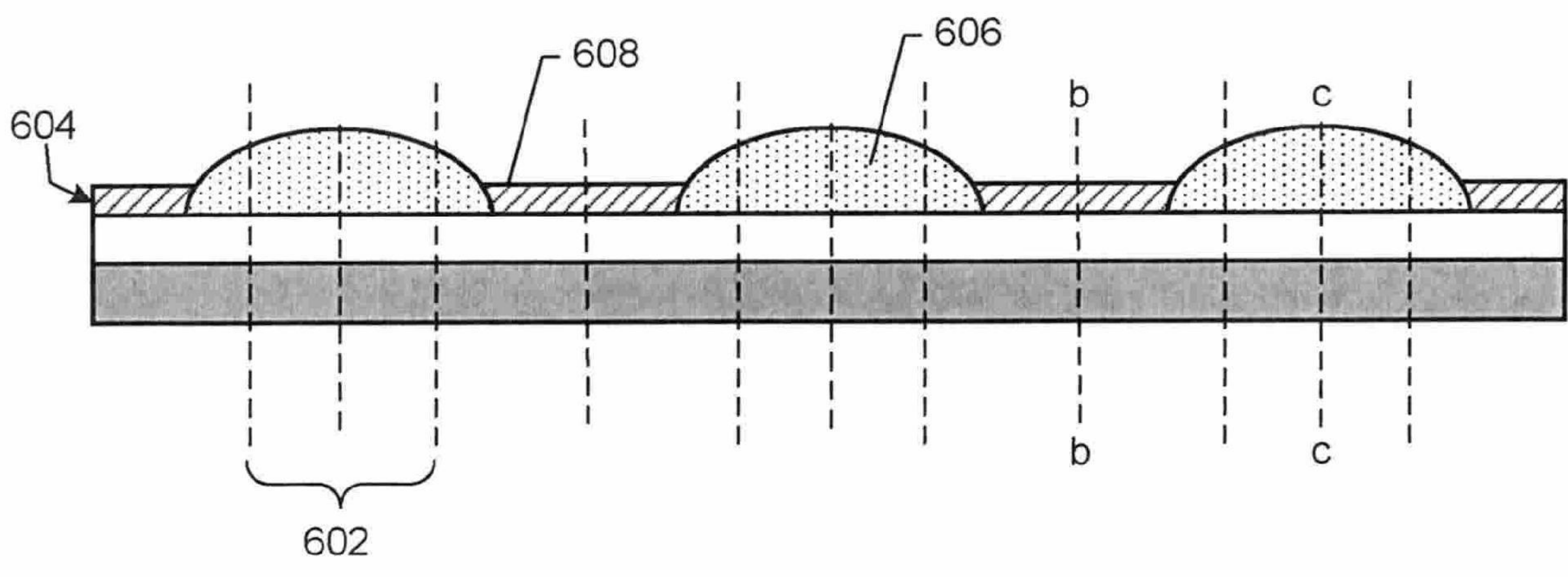


圖 7B

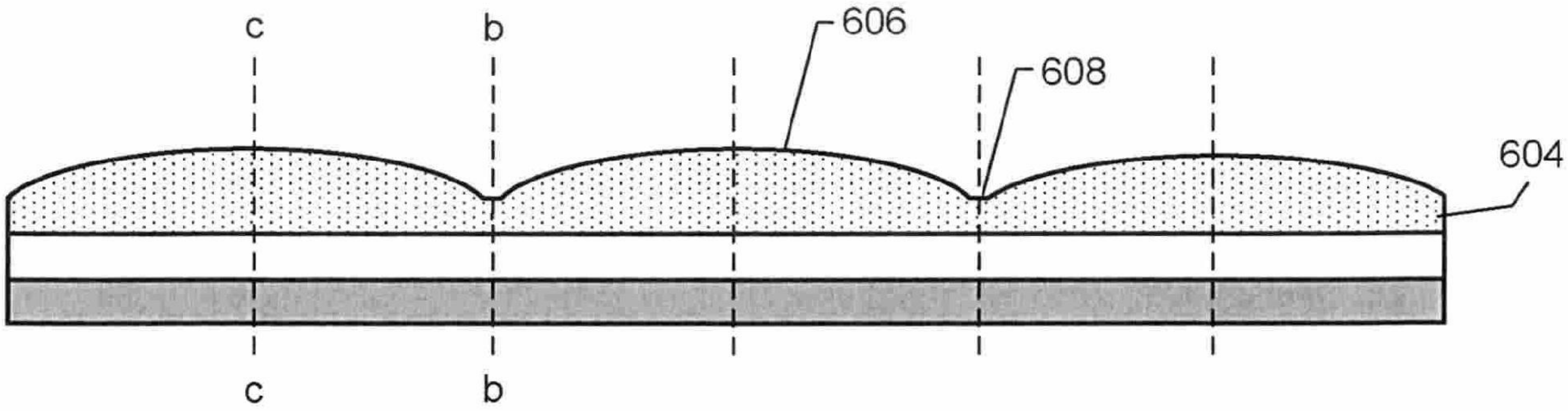


圖 7C

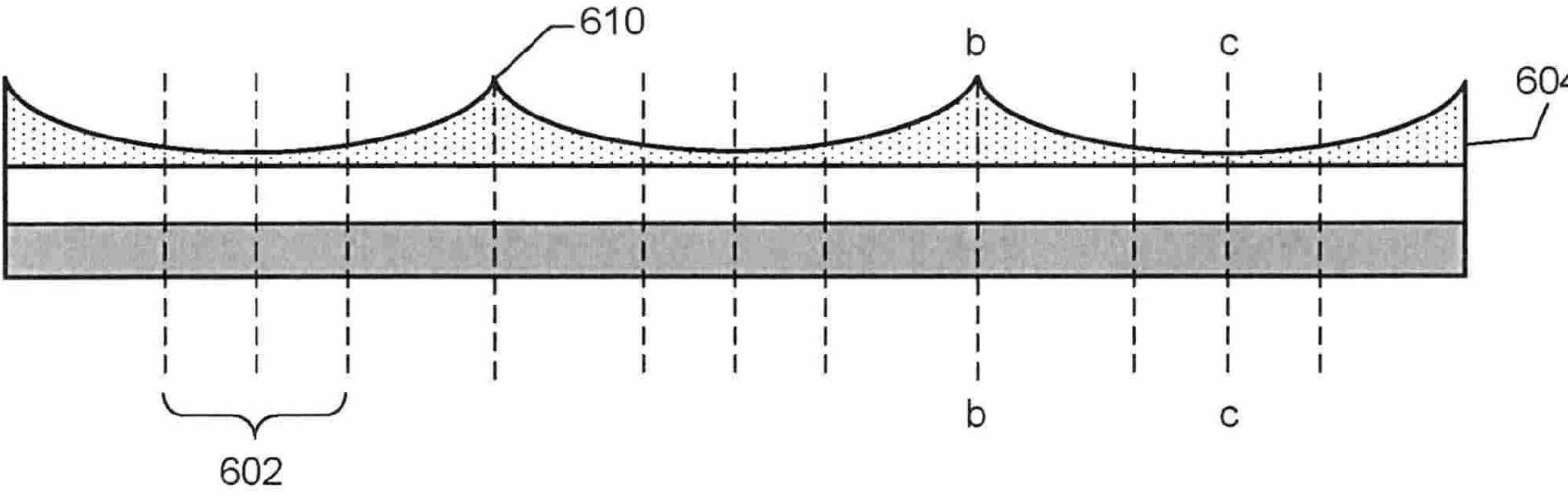


圖 7D

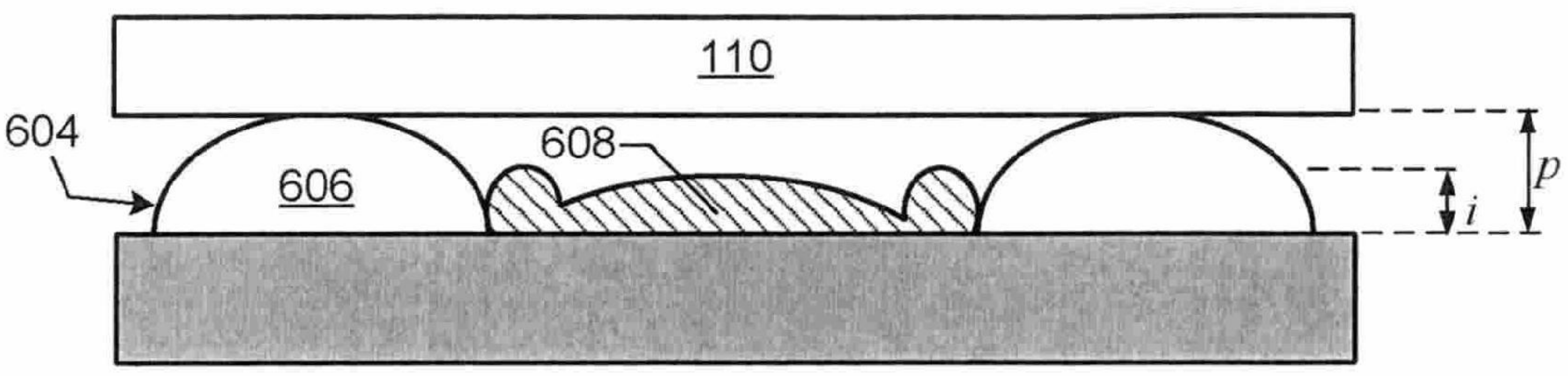


圖 8A

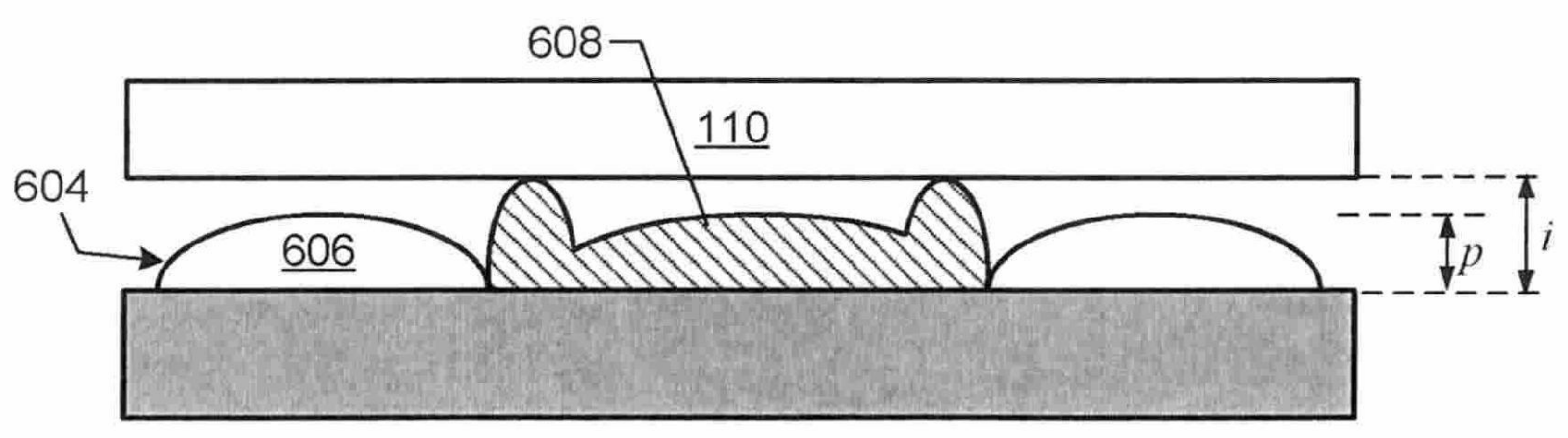


圖 8B

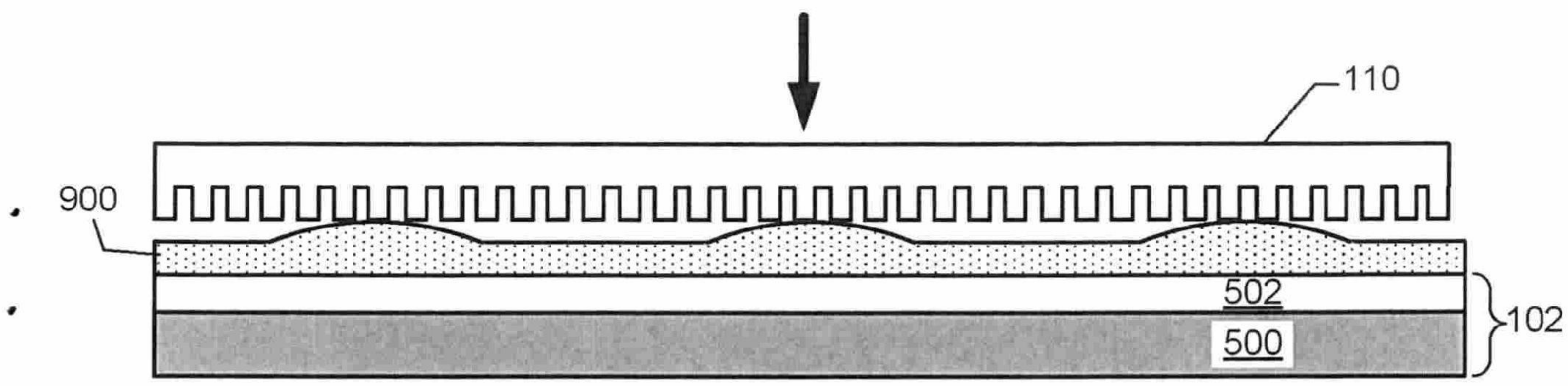


圖 9A

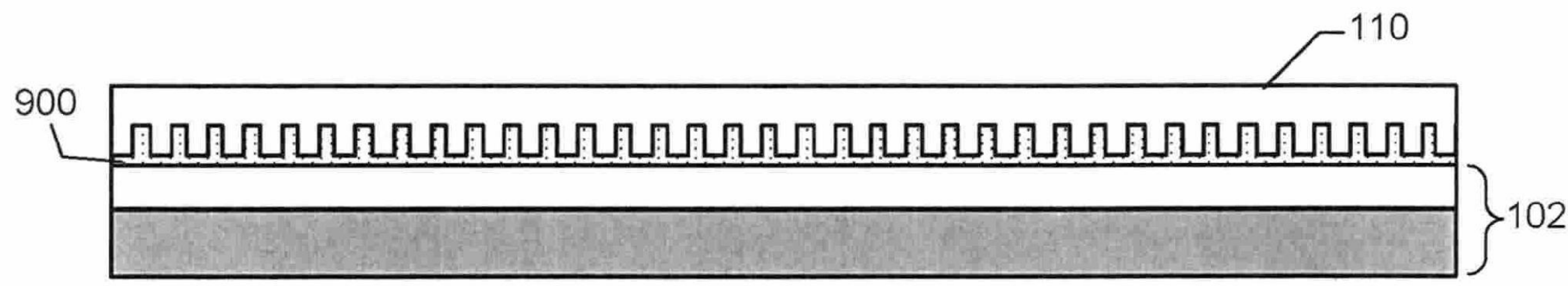


圖 9B

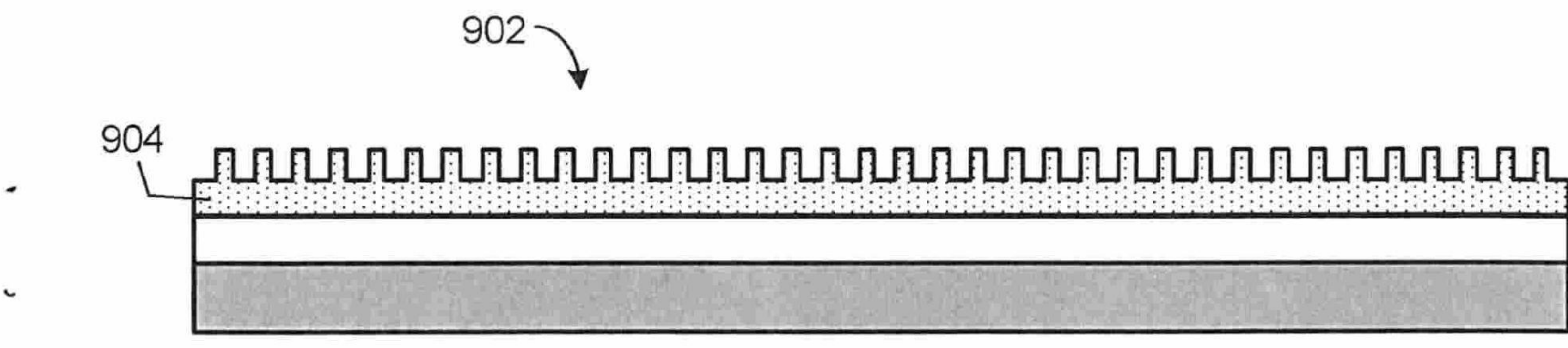


圖 9C

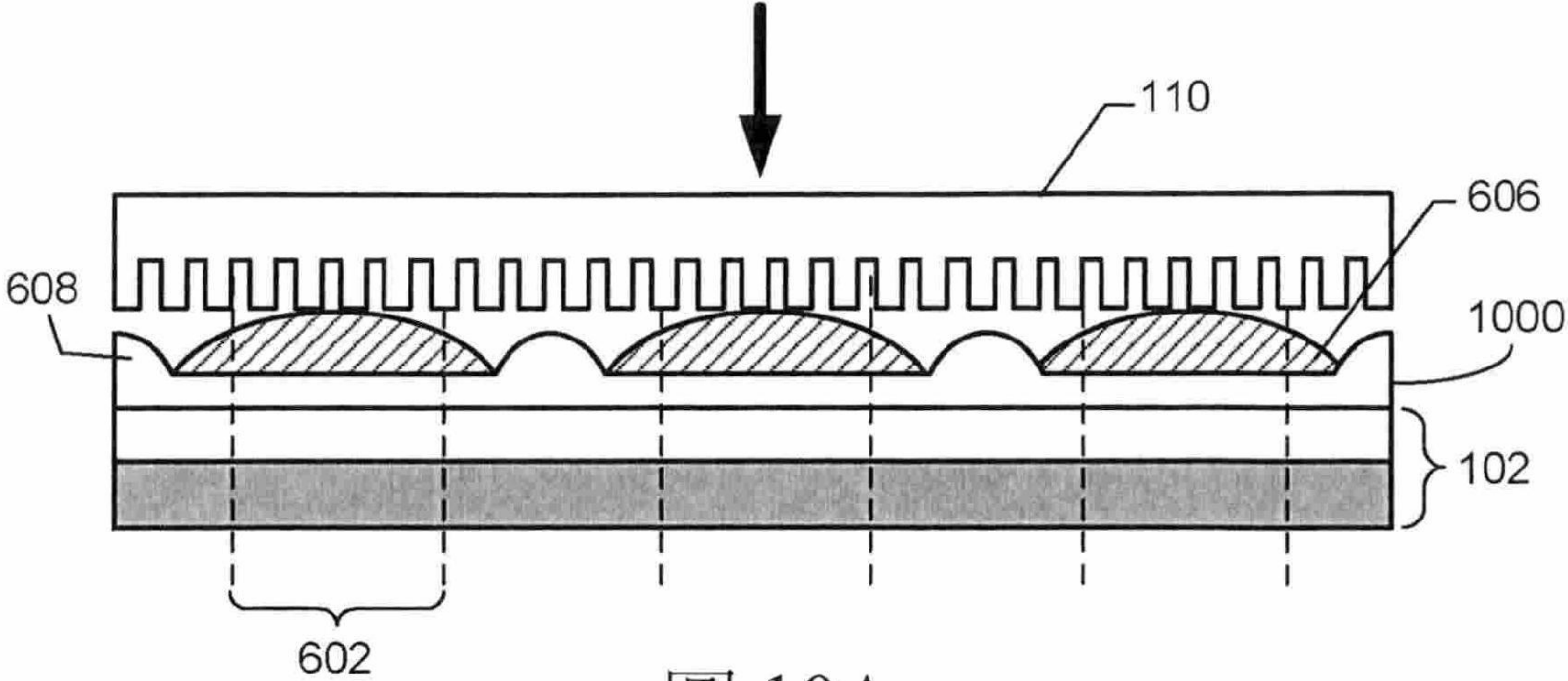


圖 10A

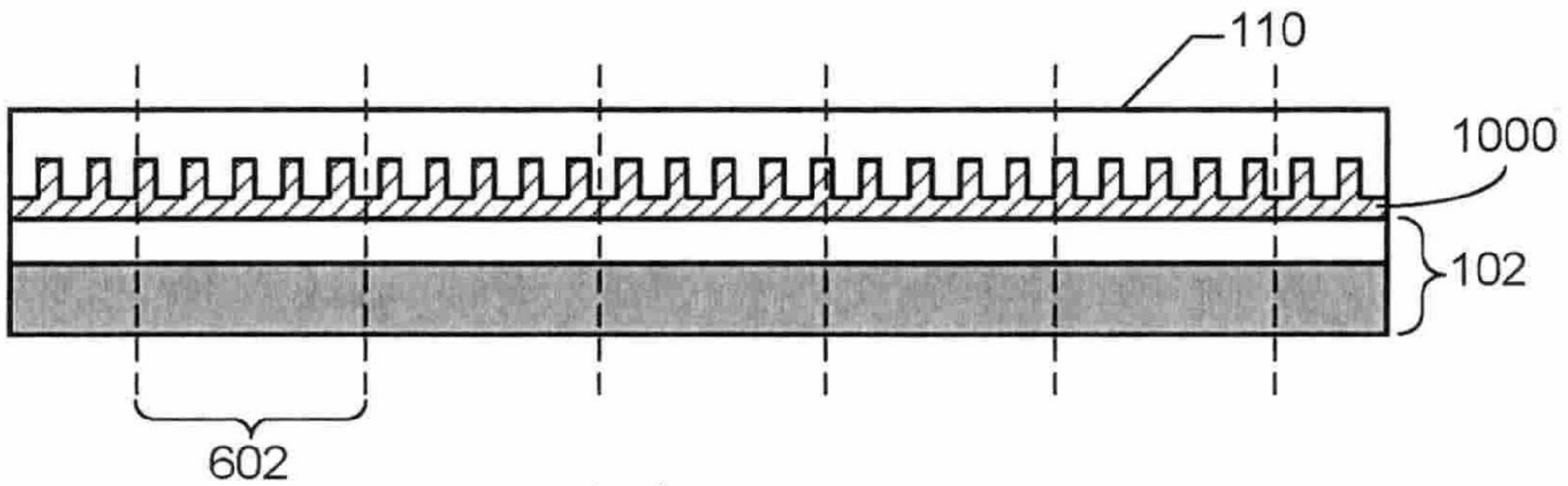


圖 10B

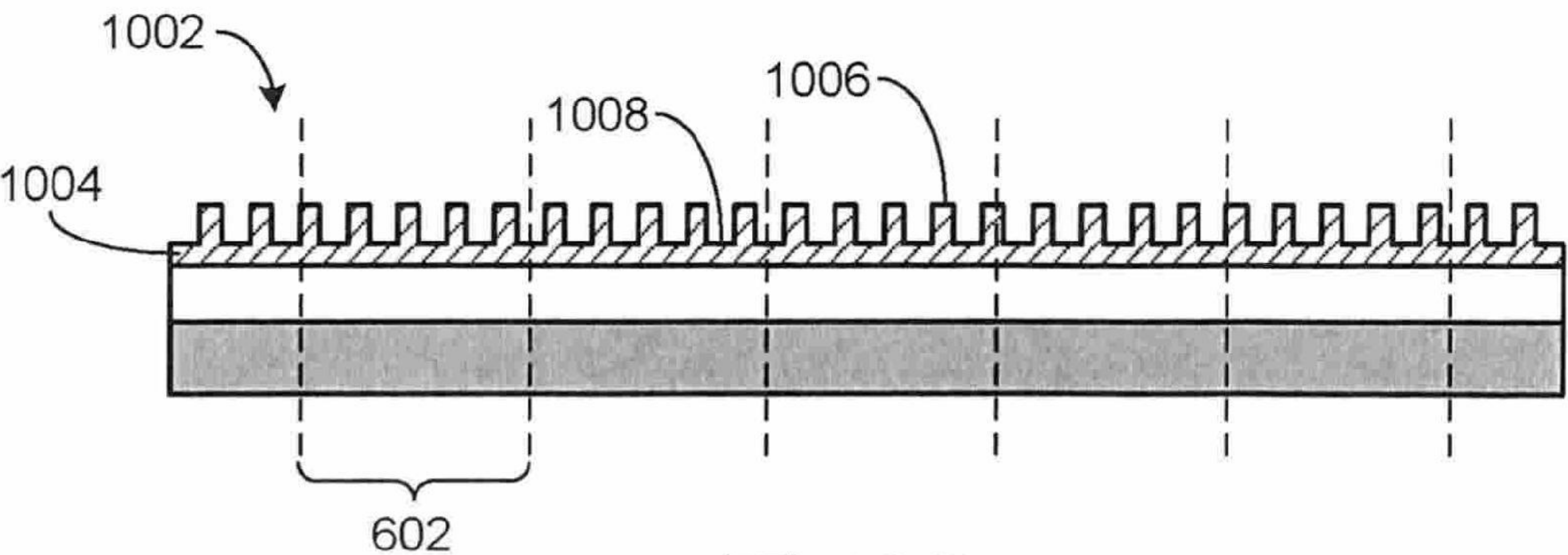


圖 10C

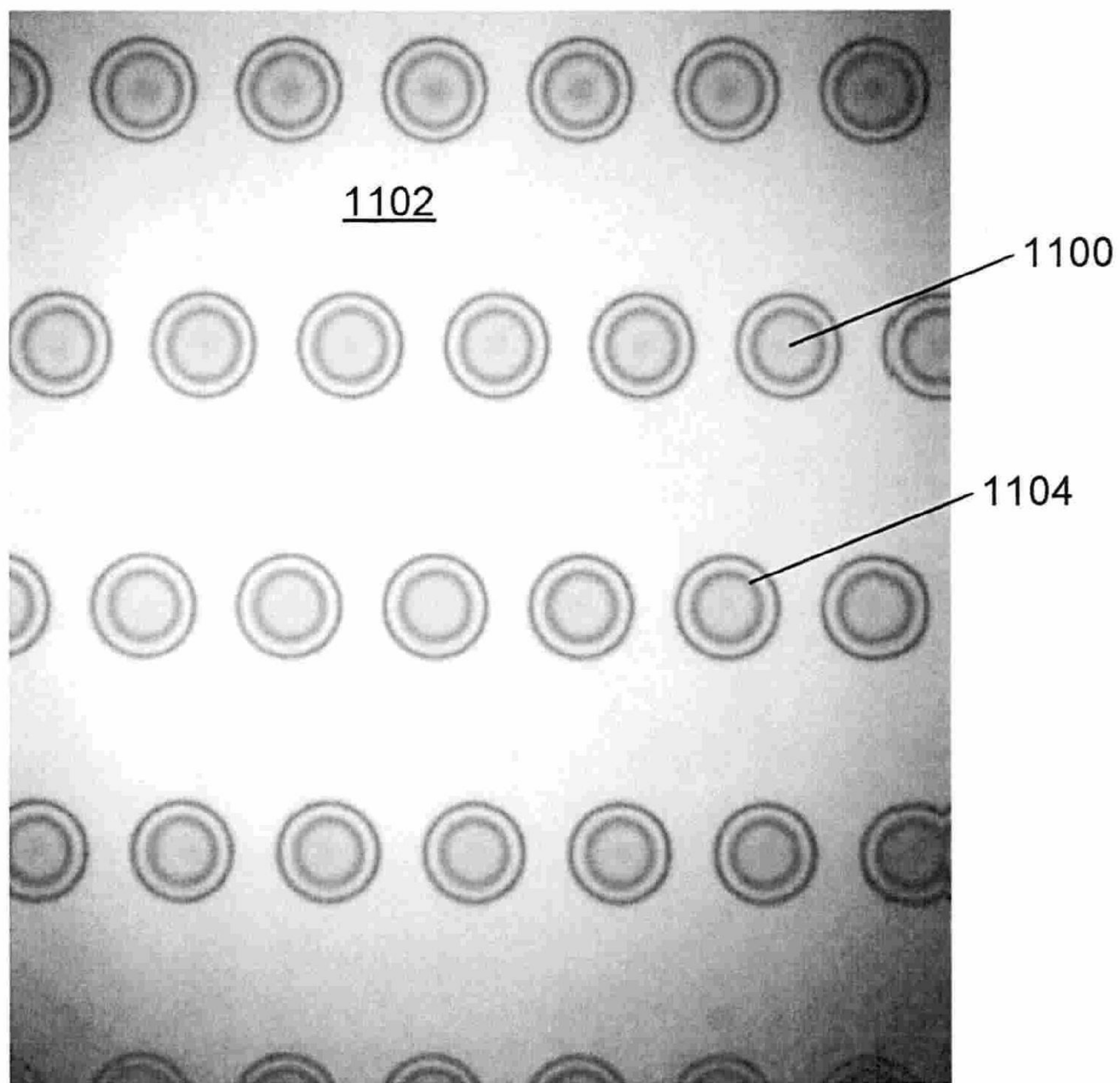


圖 11

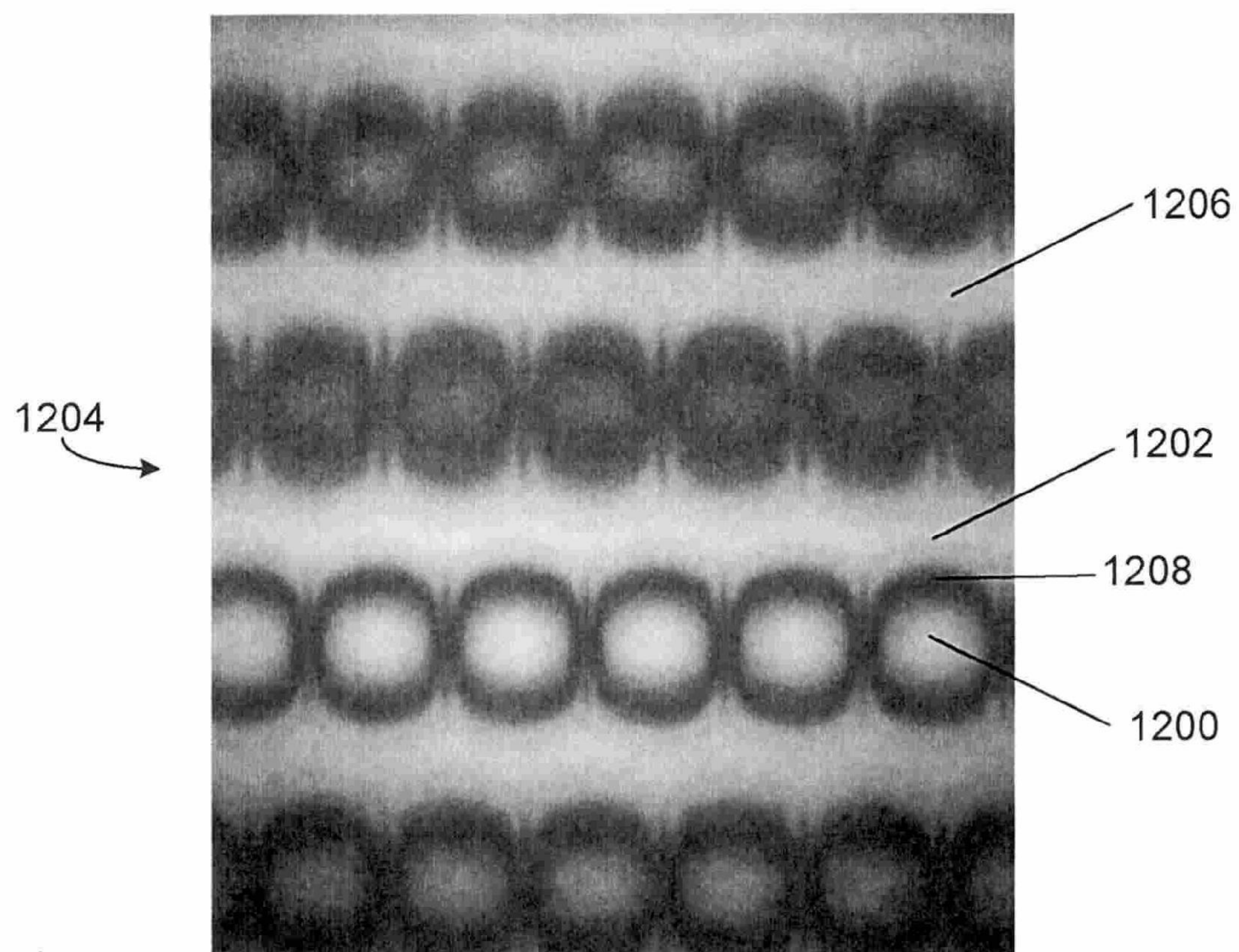


圖 12

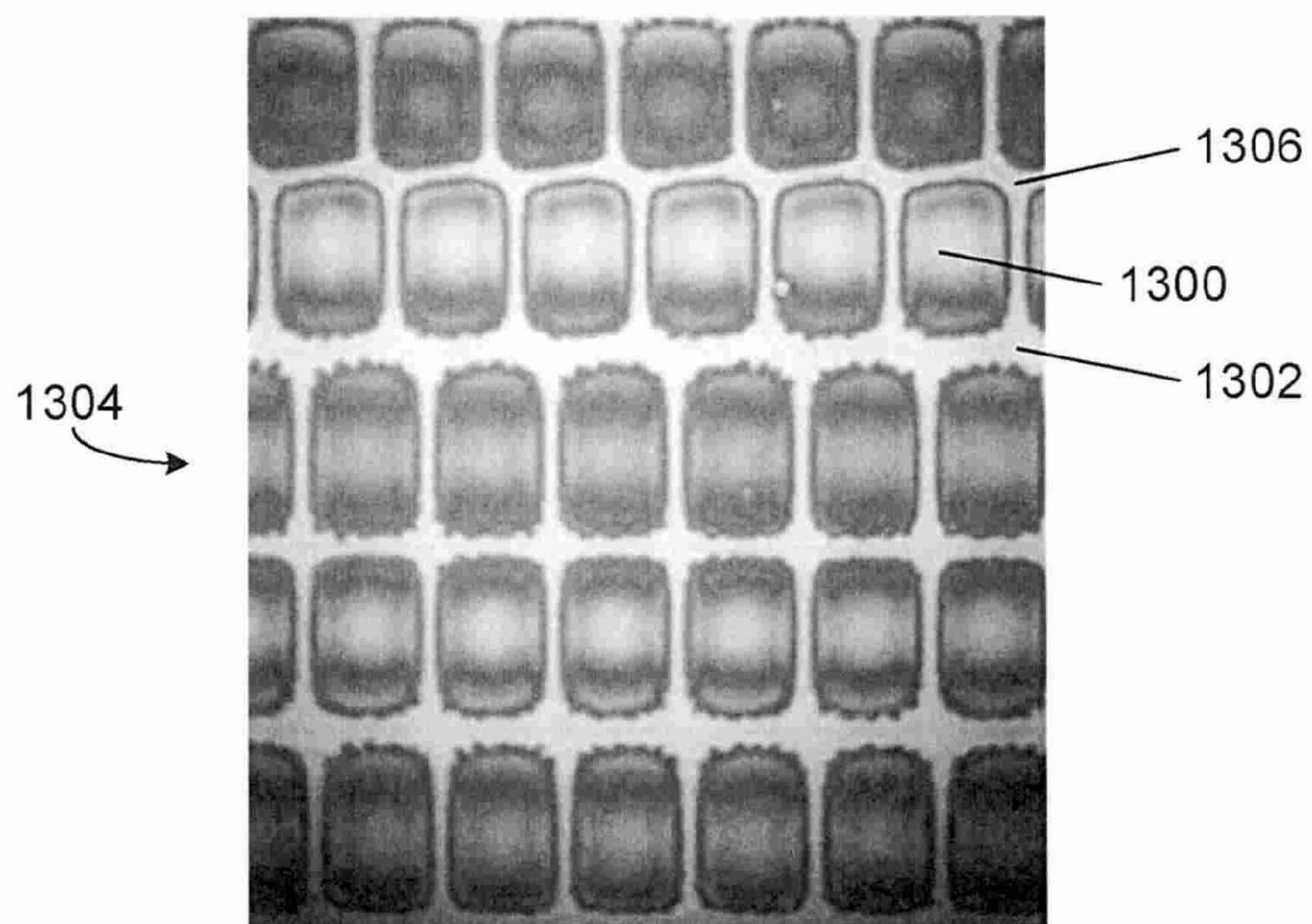


圖 13

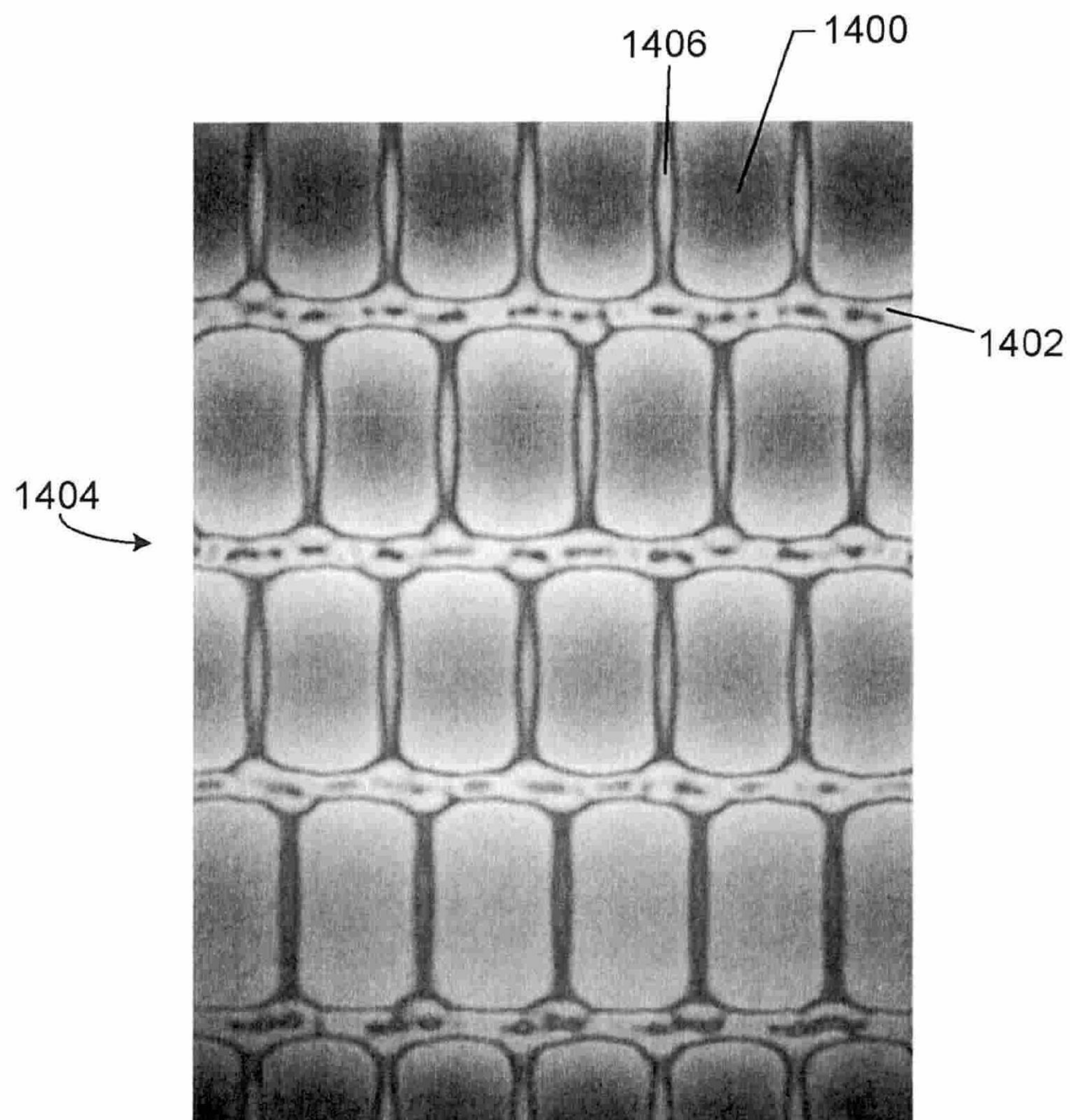


圖 14

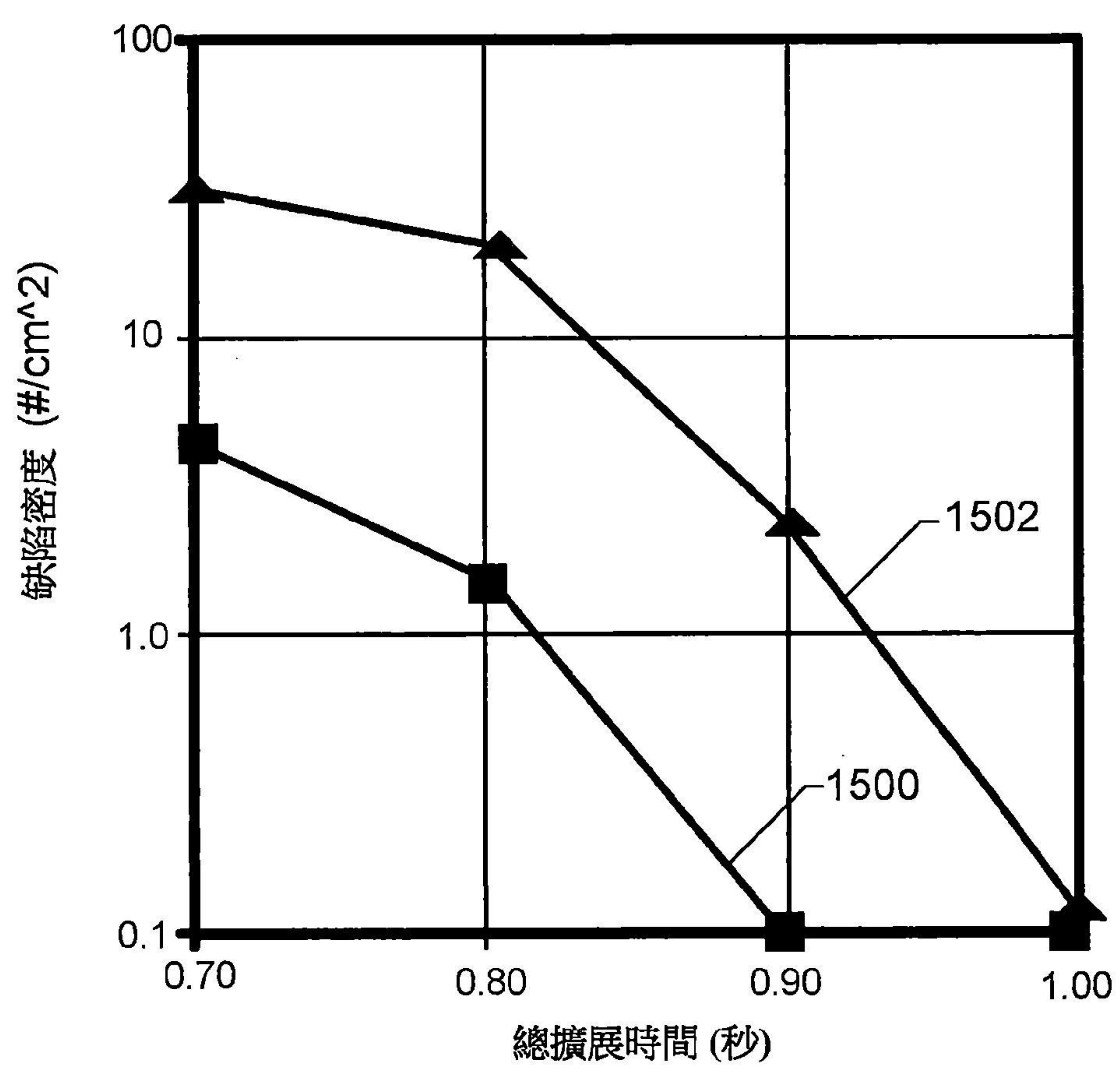


圖 15

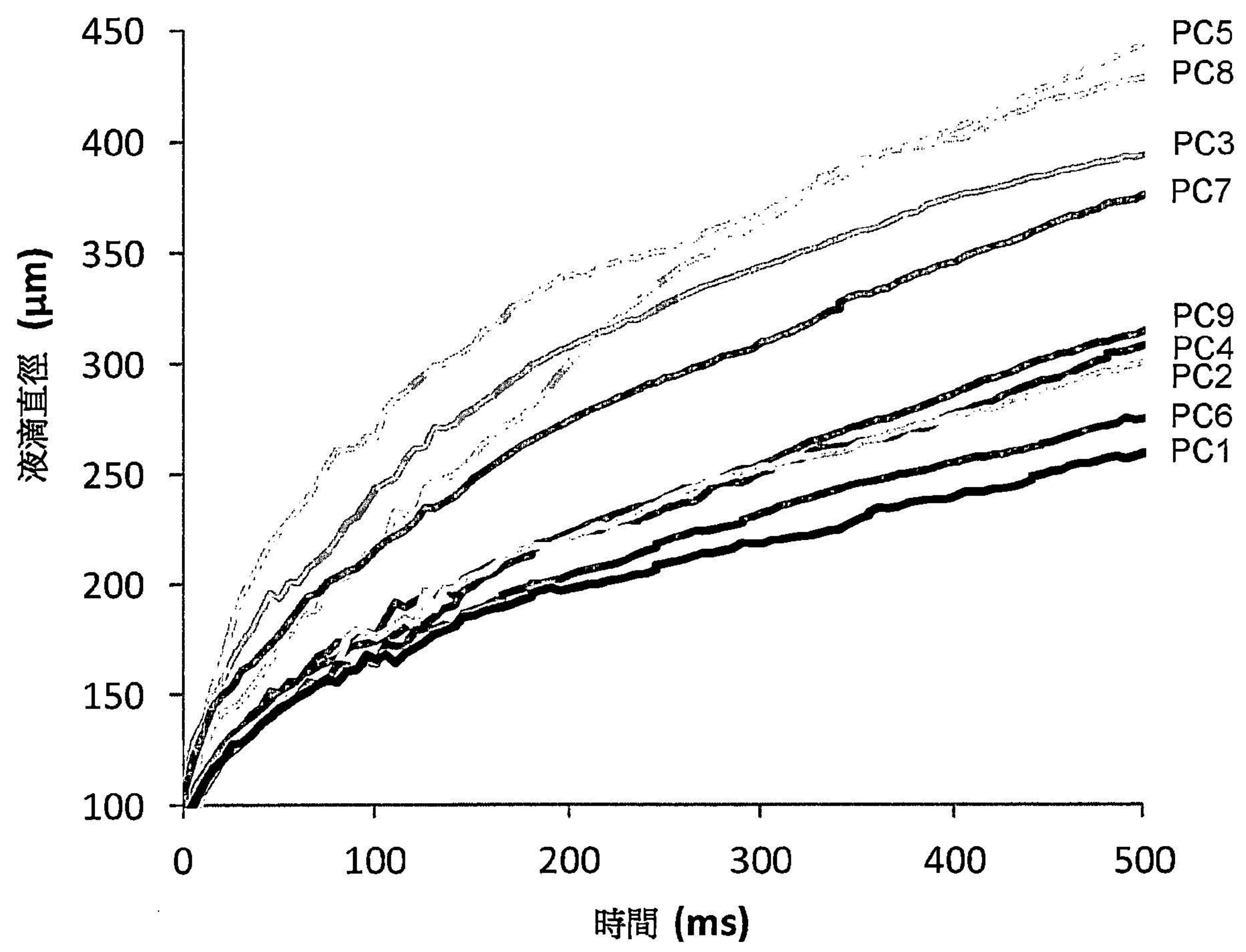


圖 16

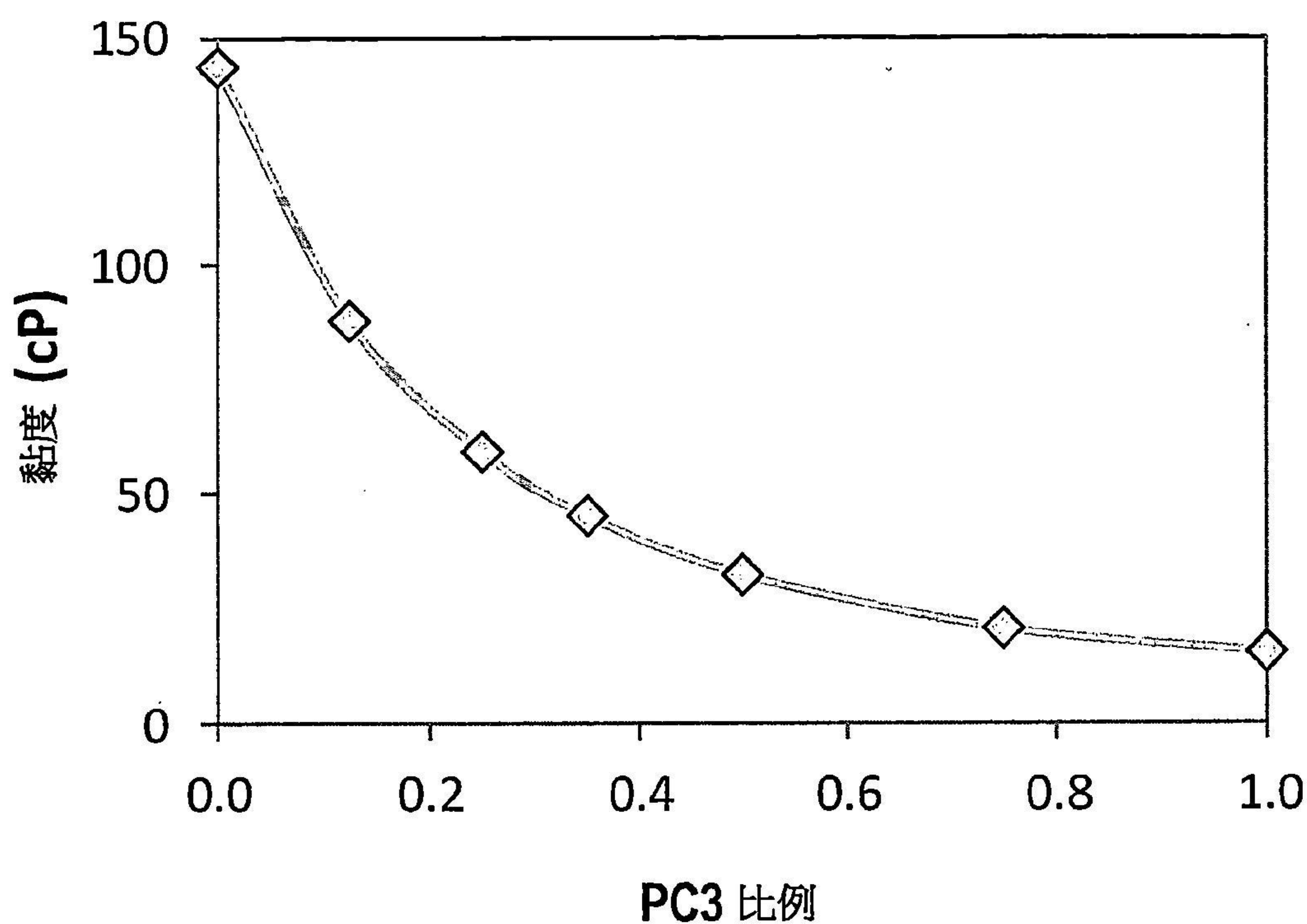


圖 17A

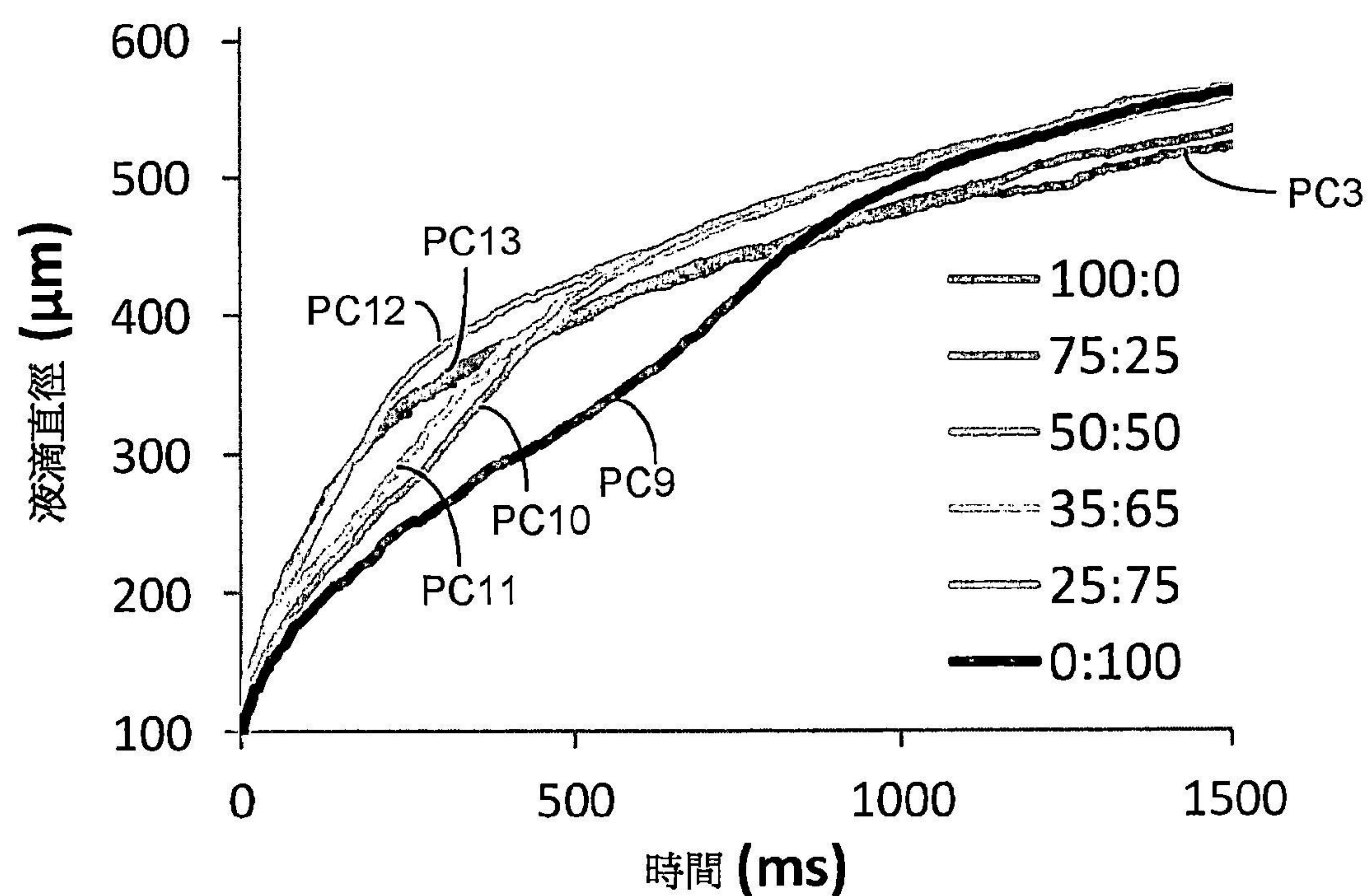


圖 17B

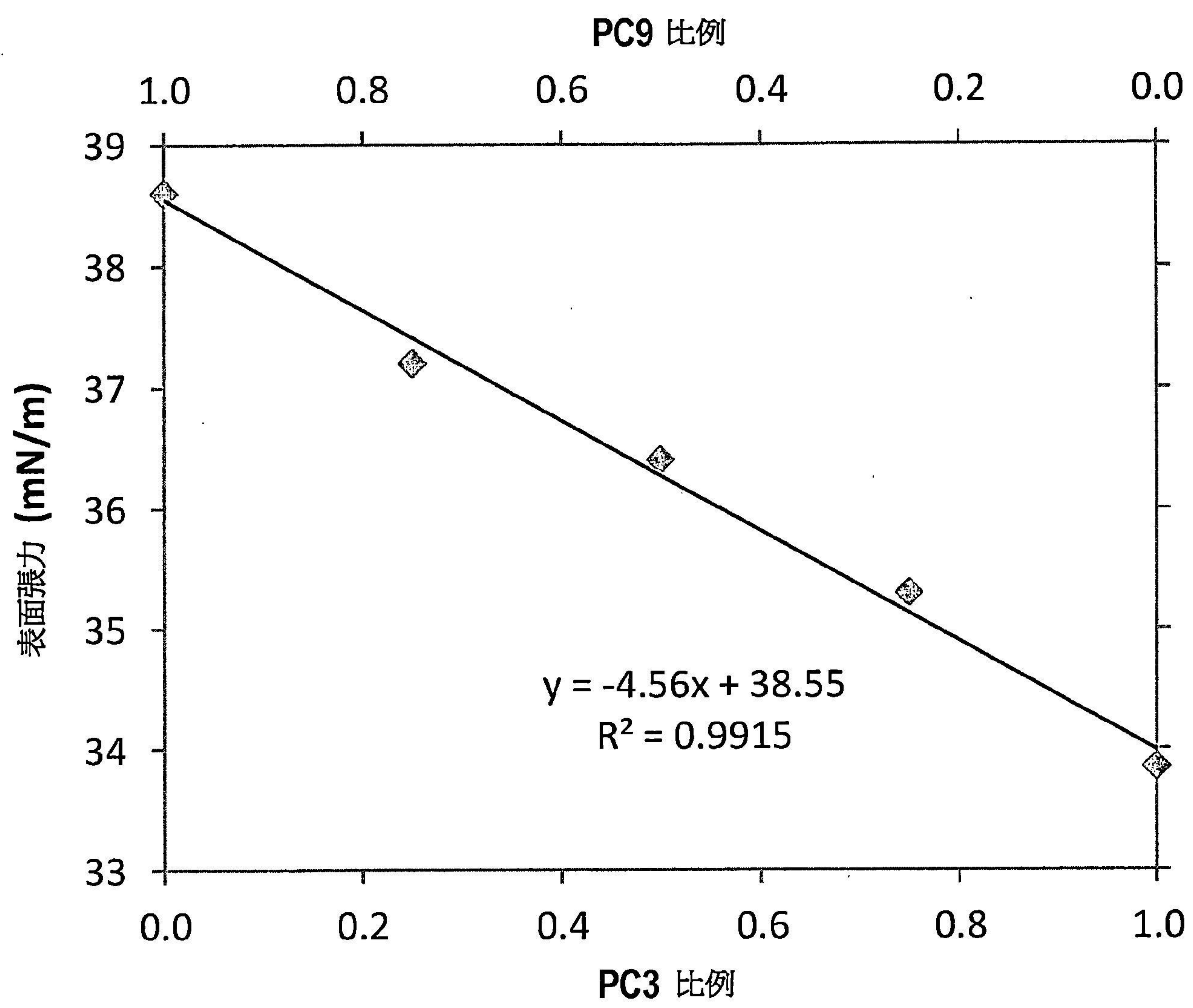


圖 17C