



(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 I515510 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098143041

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/19 歐洲專利局

08172342.1

2008/12/19 美國

61/139,030

(71)申請人：歐達凱特公司 (瑞典) OBDUCAT AB (SE)

瑞典

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

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

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW I266970

TW 200643613A

WO 2008/005208A2

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

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

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

修改聚合物材料表面交互作用之方法和程序

METHODS AND PROCESSES FOR MODIFYING POLYMER MATERIAL SURFACE INTERACTIONS

(57)摘要

本發明提供一種可固化材料，其包含光活性化合物，尤其光引發劑及可聚合單官能或多官能單體，諸如丙烯酸酯或環氧化物。該材料亦可含有經能夠在固化時共價結合該化學組成物之官能基完全或部分封端之含氟界面活性劑。該等可固化組成物完全以丙烯酸酯為主或為不同類型單體(諸如丙烯酸酯、環氧化物或乙烯醚)之混雜物。該等可聚合單體可使用不同類型光引發劑(諸如自由基光引發劑或陽離子光引發劑)固化，最終形成包含不同類型單體(例如丙烯酸酯及環氧化物)之互穿網狀結構的混雜抗蝕劑。丙烯酸酯/環氧化物混雜系統由於提高之丙烯酸酯轉化率及低收縮率而已在高奈米壓印微影方法保真度方面顯示出改良的複製特性。

The invention to provide curable materials, comprising photo-reactive compounds, in particular, photoinitiators and polymerizable mono- or multifunctional monomers such as acrylates or epoxides. The material may also contain fluoro-surfactants completely or partly terminated by functional groups with the ability to bind covalently to said chemical composition under curing. The curable compositions are either purely acrylate based or a hybrid of different types of monomers such as acrylates, epoxides or vinyl ethers.

The polymerizable monomers may cure with the use of different types of photoinitiator, such as free radical photoinitiators or cationic photoinitiators, ultimately forming a hybrid resist comprising interpenetrating networks of different types of monomers e.g. acrylates and epoxides. The acrylate/epoxide hybrid system has showed improved replication properties in terms of high nano-imprint lithography process fidelity, due to increased conversion of acrylates and low shrinkage.

指定代表圖：

符號簡單說明：

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

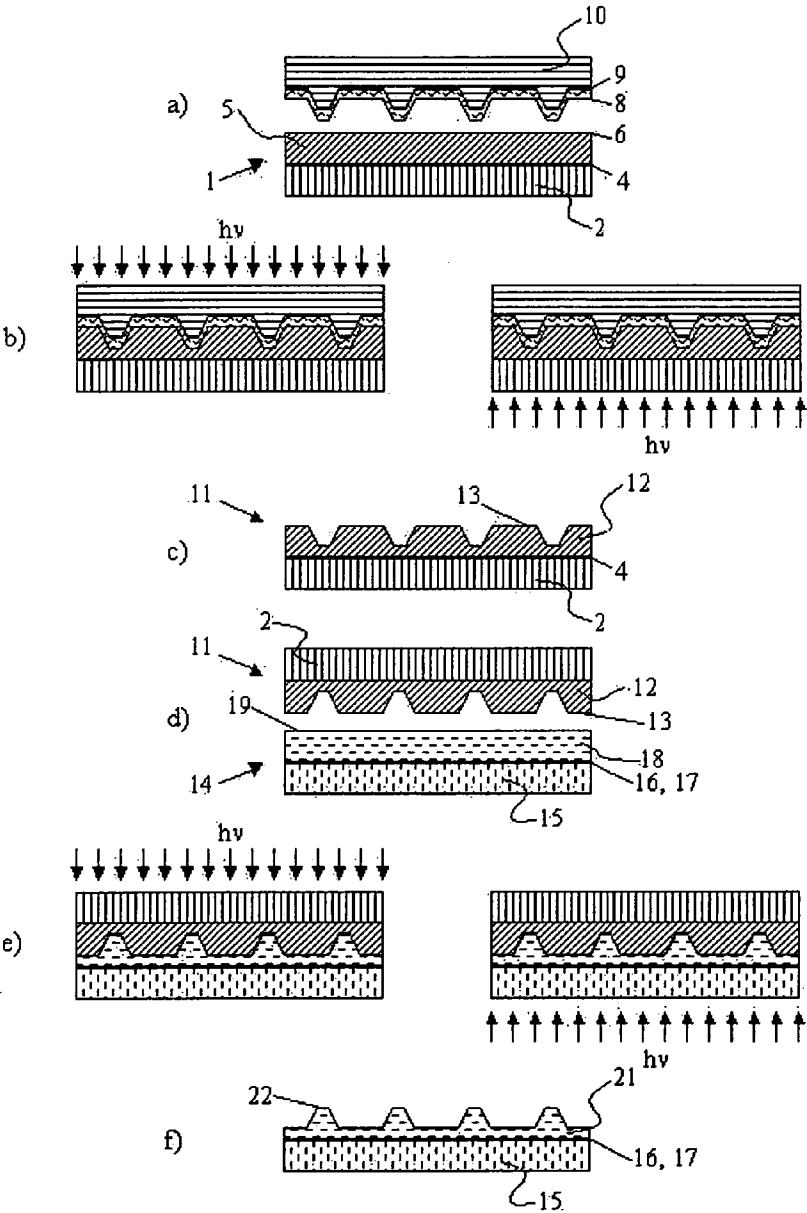
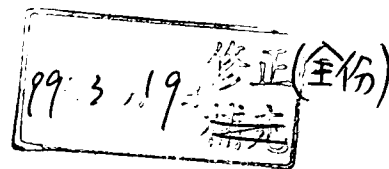


圖 2

公告本

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143041

G03F 7/00 (2006.01)

※申請日：98.12.16

※IPC 分類：

G03F 7/02 (2006.01)

G03F 7/075 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

修改聚合物材料表面交互作用之方法和程序

METHODS AND PROCESSES FOR MODIFYING
POLYMER MATERIAL SURFACE INTERACTIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可固化材料，其包含光活性化合物，尤其光引發劑及可聚合單官能或多官能單體，諸如丙烯酸酯或環氧化物。該材料亦可含有經能夠在固化時共價結合該化學組成物之官能基完全或部分封端之含氟界面活性劑。該等可固化組成物完全以丙烯酸酯為主或為不同類型單體（諸如丙烯酸酯、環氧化物或乙烯醚）之混雜物。該等可聚合單體可使用不同類型光引發劑（諸如自由基光引發劑或陽離子光引發劑）固化，最終形成包含不同類型單體（例如丙烯酸酯及環氧化物）之互穿網狀結構的混雜抗蝕劑。丙烯酸酯/環氧化物混雜系統由於提高之丙烯酸酯轉化率及低收縮率而已在高奈米壓印微影方法保真度方面顯示出改良的複製特性。

三、英文發明摘要：

The invention to provide curable materials, comprising photo-reactive compounds, in particular, photoinitiators and polymerizable mono- or multifunctional monomers such as acrylates or epoxides. The material may also contain fluoro-surfactants completely or partly terminated by functional groups with the ability to bind covalently to said chemical composition under curing. The curable compositions are either purely acrylate based or a hybrid of different types of monomers such as acrylates, epoxides or vinyl ethers. The polymerizable monomers may cure with the use of different types of photoinitiator, such as free radical photoinitiators or cationic photoinitiators, ultimately forming a hybrid resist comprising interpenetrating networks of different types of monomers e.g. acrylates and epoxides. The acrylate/epoxide hybrid system has showed improved replication properties in terms of high nano-imprint lithography process fidelity, due to increased conversion of acrylates and low shrinkage.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於圖案複製，且詳言之係關於複製材料之化學特性及物理特性。

【先前技術】

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

已提出一種在壓印方法中將一圖案自一模板轉移至一物件之方法，其涉及一個兩步驟方法，該方法描述於 JPA 第 2008-515059 號、美國專利申請案第 11/450377 號、美國

專利申請案第 11/268574 號及美國專利申請案第 11/305157 號中。

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

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

【發明內容】

已提出一種在壓印方法中將一圖案自一模板轉移至一物件之方法，該方法涉及一個包含以光子輻射進行固化之兩步驟方法。在第一步中，使一具有結構化表面之模板與一聚合物材料接觸，產生一可撓性聚合物複本，該複本具

有模板表面之反向結構化表面圖案。本文中稱為中間聚合物印模 (IPS)。在第二步中，IPS 用作第二模板。此時，用一可塑材料塗覆一基板，且 IPS 圖案被壓印至施加於該基板上之該可塑材料的表面中。基板上所產生之圖案與初始模板之圖案相同。

本發明提供一種用於 IPS 及基板之可固化材料，該可固化材料包含光活性化合物，尤其光引發劑及單官能與多官能丙烯酸酯、環氧化物及乙烯醚。IPS 材料亦可含有經能夠在固化時共價結合抗蝕劑之化學官能基完全或部分封端之含氟界面活性劑矽氧烷。本發明提供用於 IPS 及基板抗蝕劑兩者之可固化材料（完全以丙烯酸酯為主之材料或混雜材料），其係為了簡單的工業應用且尤其為了改良複製保真度而研發。最終，使用包含不同類型單體（例如丙烯酸酯及環氧化物）之互穿網狀結構的混雜聚合物來改良複製保真度，該等混雜聚合物相較於完全以丙烯酸酯為主之抗蝕劑展現低收縮率及較高丙烯酸酯單體轉化率。為了避免 IPS 與以丙烯酸酯為主之基板抗蝕劑共聚合，後一特性為重要的。

【實施方式】

兩種不同材料之間界面處之抗黏著或黏著與術語表面能或界面能密切相關。可藉由引入特定化合物（例如含氟界面活性劑或矽氧烷）來顯著降低未固化抗蝕劑之表面能。含氟界面活性劑相分離成缺乏含氟界面活性劑及富含

含氟界面活性劑之相，且富含含氟界面活性劑之相主要位於接近於抗蝕劑表面之處。固化後，含有含氟界面活性劑之抗蝕劑表面的特徵在於 20 mJ/m^2 或更低之低表面能以及對於不同有機溶劑及無機溶劑觀測到大接觸角。包含聚矽氧烷之材料的特徵亦在於相對較低之表面能。

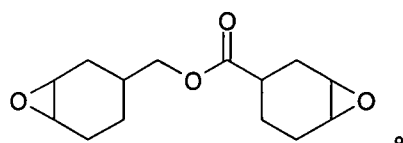
表 1 顯示與水、1,5-戊二醇、二碘甲烷及乙二醇之典型接觸角。對固化後之調配物可觀測到大於 100° 之水接觸角。此外，根據 Owens 及 Wendt 模型，當表面能被分成極性力及分散力時，IPS 之表面能 γ 主要受分散分量 γ^d 支配，而極性分量 γ^p 由於含氟界面活性劑之非極性而極低。

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

含有不同單官能或多官能單體及/或寡聚物之混合物的調配物在固化後展現高度交聯及低溶解度，其係作為壓印材料來應用。以丙烯酸酯為主之抗蝕劑的特徵在於高反應性，且可在光生自由基存在下，在無氧存在下，於環境溫度下迅速聚合。由於多種原因，丙烯酸酯為有吸引力之材料，但一般會有諸如高氧敏感性及聚合後收縮率大之缺

點。陽離子誘導之環氧化物與乙烯醚的聚合相對緩慢，但提供若干優勢，諸如抗蝕劑之良好機械特性、低收縮率及對氧不敏感之過程。本發明描述如何藉由摻合適當比率之形成包含例如丙烯酸酯及環氧化物之混雜聚合物系統的互穿聚合物網狀結構（IPN）來合併不同聚合物之材料特性[Vabrik 等人]。可藉由光引發之單體聚合來合成 IPN，該等單體經由不同機制（典型地為光引發之自由基機制及光引發之陽離子機制）聚合。

已研發之 IPS 抗蝕劑可為完全以丙烯酸酯為主之抗蝕劑或包含丙烯酸酯及環氧化物之混雜抗蝕劑。環氧基官能基之高反應性為必需的，且係藉由使用具有高固有環應力之環狀環氧化物來獲得，該等環氧化物為諸如具有以下結構之雙環脂族環氧化物：



環應力使分子因其原子的不利高能空間定向而不穩定，導致高固化速率，且因而無需額外的熱固化步驟。儘管具有高環氧化物反應性，但基於丙烯酸酯及環氧基之混雜抗蝕劑的特徵一般在於丙烯酸酯單體之快速固化，導致丙烯酸酯之轉化接近完全，而環氧化物之轉化率較低。若基板抗蝕劑係以丙烯酸酯為主，則必需丙烯酸酯之高轉化率，因為接近 IPS 抗蝕劑表面存在之剩餘丙烯酸酯可能會參

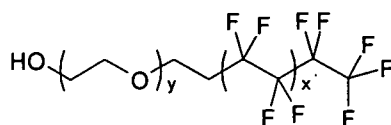
與基板抗蝕劑之聚合過程，導致在 IPS 抗蝕劑與基板抗蝕劑之間形成共價鍵。

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

對 IPS 抗蝕劑作抗黏處理可產生低表面能，此有助於釋放 IPS 抗蝕劑及基板抗蝕劑。為了避免對固化 IPS 抗蝕劑作表面處理，若在固化之前向模具材料中添加某些含氟界面活性劑或矽氧烷，則此為有利的。特定言之，疏水性含氟界面活性劑分子可經定製以擴散至模具抗蝕劑表面，形成抗黏層。與此技術有關之一個常見問題為許多含氟界面活性劑與主體材料僅有微弱的非共價結合，此由於污染模板印模而在許多 NIL 方法中較不適用。本發明藉由採用針對 IPS 抗蝕劑/基板抗蝕劑壓印技術研發及最佳化之新穎含氟

界面活性劑以及針對有效地共價連接先前以非共價模式使用之含氟界面活性劑研發之技術來克服此等問題。

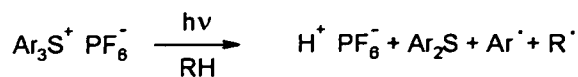
Zonyl[®] FSO-100 為一種由全氟化烷基鏈嵌段及乙二醇嵌段組成且以自由羥基官能基封端之含氟界面活性劑。其係由 DuPont 製造且具有以下結構，



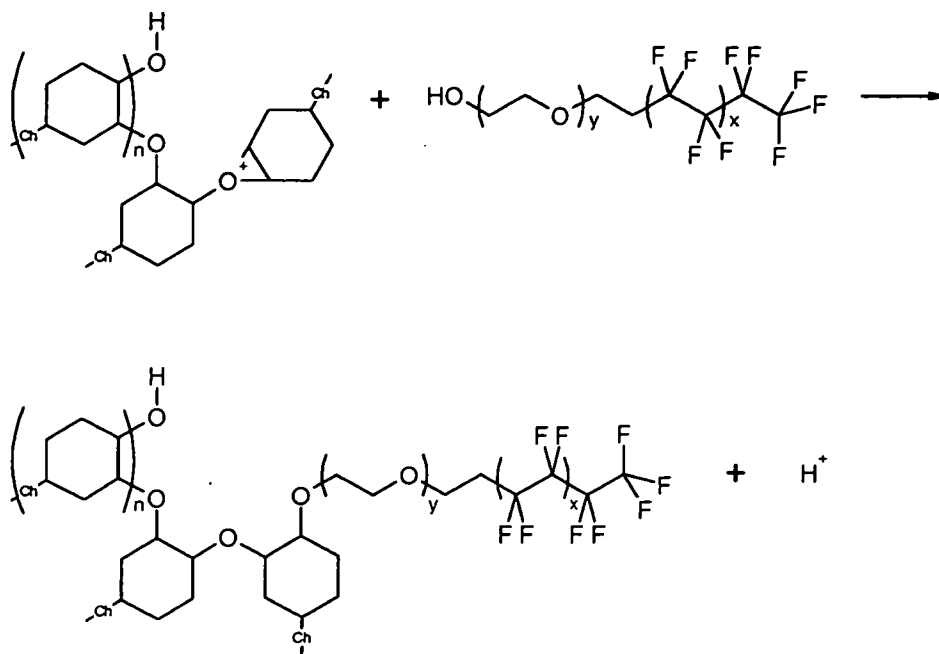
其中 x 為包括 0 至包括 7 之範圍之整數；且 y 為包括 0 至包括 15 之範圍之整數。

Zonyl[®] FSO-100 先前在 NIL 應用中僅用作非共價連接之抗黏劑。已提出含氟界面活性劑之末端羥基會參與環氧化或乙烯醚單體之陽離子聚合，根據下文所示之機制充當鏈轉移劑。

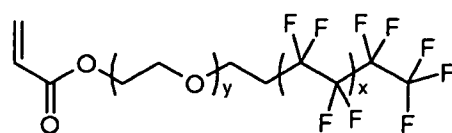
光引發



鏈轉移



zonyl[®] FSO-100 分子因此可共價連接於高度反應性環氧化物或乙烯醚，但一般不會連接於可在室溫下聚合之其他類型的單體（諸如丙烯酸酯）。適於共價鍵聯於 IPS 抗蝕劑之另一相關含氟界面活性劑為具有以下結構之 zonyl[®] FSO 100 的丙烯酸酯，

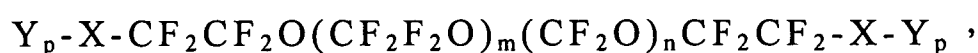


zonyl FSO 100 之丙烯酸酯

其中 x 為包括 0 至包括 7 之範圍之整數；且 y 為包括 0 至包括 15 之範圍之整數。zonyl[®] FSO 100 之丙烯酸酯係藉由根據實驗部分中所述之方法以丙烯醯氯處理 zonyl[®] FSO

100 來製備，且其可用作 IPS 調配物中之含氟界面活性劑。

一類分子已顯示出作為能夠擴散至模具抗蝕劑表面以形成抗黏層之有效含氟界面活性劑的強大潛力，該等分子為末端以一個或數個化學官能基（諸如丙烯酸酯基）封端之基於全氟聚醚（PFPE）之衍生物。舉例而言，PFPE 主鏈已經由線性或分支脂族胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈與丙烯酸酯鍵聯且得以製造，其具有以下結構：

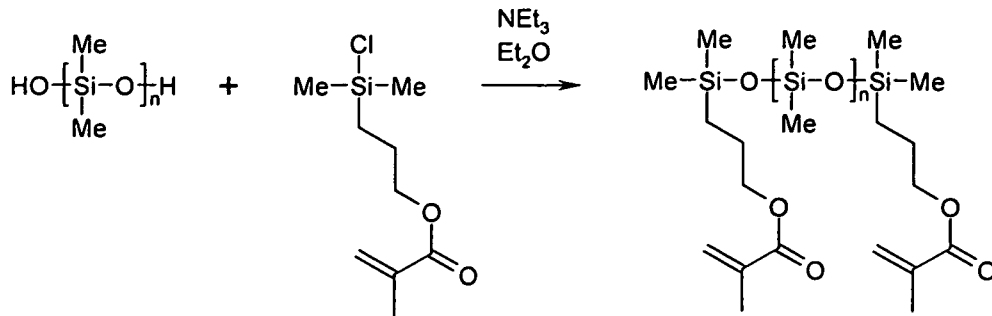


其中 X 為脂族胺基甲酸酯建構嵌段，Y 為(甲基)丙烯酸酯且 p 等於 1 或 2。共聚物之 PFPE 部分的分子量為 1500-2000 g/mol，且比率 m/n 為 1.5 至 2.5。

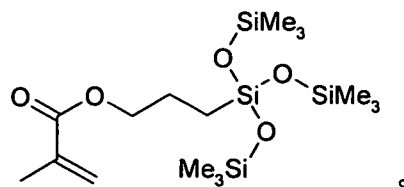
基板抗蝕劑

基板抗蝕劑可為完全以丙烯酸酯為主之抗蝕劑，或丙烯酸酯與乙烯醚之混雜抗蝕劑，後者具有由兩種類型聚合物合併之材料特性。包含丙烯酸酯及乙烯醚之混雜物將由在自由基聚合後形成之共聚丙烯酸酯與乙烯醚之網狀結構及在陽離子聚合後形成之乙烯醚網狀結構組成。由於乙烯醚既能發生自由基聚合又能發生陽離子聚合，因此丙烯酸酯/乙烯醚混雜物中形成之網狀結構相較於丙烯酸酯/環氧化物混雜物將以高得多的程度共價鍵聯[Decker, Decker]。基板抗蝕劑可含有各種經丙烯醯氧基官能化之矽氧烷。此等矽氧烷為典型的是如以下流程所例示藉由以各種丙烯醯氧基矽烷（諸如 3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基氯矽烷）使羥基封端之聚二甲基矽氧烷發生矽烷化而製備之自由基可

聚合矽氧烷，



其中 n 為約 7。丙烯醯氧基官能化之矽氧烷的合成在若干專利（例如美國專利第 4675346 號）中已有描述，且有些丙烯醯氧基官能化之矽氧烷亦可在市場上購得。官能化矽氧烷亦可利用氫封端之聚二甲基矽氧烷與烯烴的過渡金屬催化型矽氫化反應來合成（例如美國專利第 6,828,404 B2 號）。為了使界面能最小，官能化聚二甲基矽氧烷可能擴散至基板抗蝕劑及 IPS 抗蝕劑之表面/界面。減低黏著功及接近表面官能基之反應性丙烯酸酯的低濃度有助於脫模方法。亦可藉由向未固化基板抗蝕劑中添加其他丙烯醯氧基矽氧烷來類似地降低黏著功，該等其他丙烯醯氧基矽氧烷為例如下具有以下結構之甲基丙烯醯氧基丙基參(三甲基矽氧基)矽氧烷：



向未固化基板抗蝕劑中添加矽烷亦將改良基板抗蝕劑之耐蝕刻性。

本發明之主要目標之一為藉由調整 IPS 抗蝕劑與基板抗蝕劑兩者之表面能使脫模方法容易進行，且使 IPS 與基板抗蝕劑之界面中的化學交互作用減至最小。因此，若初始設計為基板抗蝕劑之調配物與基於初始設計為 IPS 抗蝕劑之調配物的基板抗蝕劑一起用作 IPS 抗蝕劑，則亦可成功地進行壓印。然而，僅 IPS 抗蝕劑調配物可含有含氟界面活性劑，而基板抗蝕劑與 IPS 皆可含有官能化矽氧烷。

實驗

Zonyl[®] FSO 100 之丙烯酸酯

Zonyl[®] FSO 100 之丙烯酸酯係由羥基鏈封端之氟化 Zonyl[®] FSO 100 (根據 ^{19}F 及 ^1H NMR 分析得知， M_w 約為 725 g/mol，其中 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x$ ， n 約為 4，且 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y$ ， n 約為 8) 製備 [Perrier 等人]。向 Zonyl[®] FSO 100 (5.0 g, 6.9 mmol) 及丙烯酸鹽氯 (0.75 g, 8.3 mmol) 於 30 mL 二氯甲烷中之溶液中添加三乙胺 (0.3 mL)，且在 0°C 下攪拌混合物 4 小時，接著加熱至環境溫度且再攪拌 12 小時。向反應物中添加 50 mL 乙酸乙酯，且以 30 mL NaHCO_3 飽和水溶液萃取該混合物 2 次。經 MgSO_4 對有機層脫水，且減壓濃縮，獲得呈黃色油狀物之 Zonyl[®] FSO 100 丙烯酸酯 (產率 = 90%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.43 ppm (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.15 ppm (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 5.83 ppm (1H, dd, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 4.31 ppm (2H, m, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 3.6-3.8 ppm

(32H, m, O-CH₂-CH₂-O), 2.43 ppm (2H, m, CH₂-CF₂-)。

基板抗蝕劑

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

IPS 抗蝕劑組成物 1

組成物 1(稱為「IPS50」)為完全以丙烯酸酯為主之 IPS 調配物，其含有約 0.25 wt% 含氟界面活性劑 Y-X-CF₂CF₂O(CF₂F₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y，其中 X 為短線性胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為甲基丙烯酸酯基。

IPS 抗蝕劑組成物 2

組成物 2(稱為「IPS70/95」)為含有約 1 wt% Zonyl[®] FSO 100 衍生物之丙烯酸酯/環氧化物混雜 IPS 調配物。

IPS 抗蝕劑組成物 3

組成物 3(稱為「IPS105」)為丙烯酸酯/環氧化物混雜 IPS 調配物，其含有約 1 wt% 含氟界面活性劑 Y₂-X-CF₂CF₂O(CF₂F₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y₂，其中 X 為長分支胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為丙烯酸酯基。

IPS 抗蝕劑組成物 4

組成物 4(稱為「IPS110」)為含有約 0.8 wt% 含氟界面活性劑 Y₂-X-CF₂CF₂O(CF₂F₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-X-Y₂(其中 X 為長分支胺基甲酸酯嵌段共聚物鏈且 Y 為丙烯酸酯基)、0.6 wt% Zonyl[®] FSO 100 之丙烯酸酯的丙烯酸酯/環氧化物混雜 IPS 調配物。

IPS 抗蝕劑組成物 5

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

基板抗蝕劑組成物 1

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

基板抗蝕劑組成物 2

基板抗蝕劑 2 組成物 (稱為「SR02」) 為含有官能化矽氧烷的完全以丙烯酸酯為主之基板抗蝕劑調配物。

基板抗蝕劑組成物 3

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

方法之描述

圖 1a 及圖 1b 中分別顯示兩種材料組合 1 及 14，其可被視為完成圖 2 中所示之兩步驟方法之必要的先決條件。此處，圖 2a-圖 2c 中說明第一步，且圖 2d-圖 2f 中說明第二步。在圖 2a 中，由諸如矽、石英、鎳或其他金屬、合金或可能使用之聚合物材料之材料構成的印模或模板 10 具有圖案化表面 9，其包含高度及寬度為微米或奈米數量級之肋狀物、凹槽、突起物或凹處。模板表面 9 通常 (但並非排外地) 配備有抗黏著層 8。安置模板 10，使抗黏著層 8 之表面接觸試樣 1 之表面 6。施加 1-40 巴之壓力，從而將模

板 10 與試樣 1 按壓在一起。抗蝕劑 5 將填充模板表面 9 之空穴，且為了使模板抗黏層 8 與抗蝕劑表面 6 之間界面之界面能減至最小，含氟界面活性劑將主要集中於表面 6 附近。

如圖 2b) 所示，以光子經由模板 10 之背面或經由聚合物運載物件 2 照射夾層配置，該夾層配置包含配備有抗黏層 8 之模板 10、聚合物運載物件 2 及光可聚合抗蝕劑 5 及可能存在之助黏劑 4。在第一情形中，模板必須為透明的，而在第二情形中，聚合物運載物件必須滿足此要求。

固化產生凝固之低表面能複本，其具有與初始模板之圖案相反的圖案。使模板 10 自可撓性聚合物複本 11 分離或脫模，如圖 2c 中所示在塗覆於聚合物運載物件 2 上之經凝固聚合物膜 12 的表面 13 上留下立體像。在脫模後，既未觀測到表面 13 之圖案的塑性變形，亦未觀測到抗蝕劑剝離現象 (rip-off)，例如在模板 10 上殘餘抗蝕劑 12。可撓性聚合物複本 11 在本文中稱為中間聚合物印模 (IPS)。

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

如圖 2e 中所示，IPS 11 及物件 14 將藉助於施加 1 至 40 巴之壓力壓在一起且以光子輻射固化。脫模後，在層 21

之表面 22 中形成 IPS 11 之表面 13 上之圖案的反向圖，此如圖 2f 所示。

實施例：

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

呈現小至 100 nm 以下範圍之圖案的 Ni 印模或模板之 5 個所選樣本以薄抗黏膜（如 2006 年之日本專利第 3892460 號中所述）覆蓋，且用於下文所示之壓印測試以及接觸角量測：

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

1) 第 1 行及第 2 行顯示疏水性抗黏 Ni 模板或印模（圖 2a 之表面 8）之數據。

2) 第 3 行至第 7 行顯示藉由在以助黏劑（諸如甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯）預處理之矽晶圓上旋塗不同調配物而製備的不同 IPS 抗蝕劑 IPS102、IPS105、IPS110、IPS50 及 IPS70/95 之接觸角。所得膜厚度經量測為 600-1200 nm。由於存在含氟界面活性劑，因此該等表面在固化後展現明顯的疏水性。

第 8 行至第 10 行顯示藉由旋塗於經助黏劑（諸如甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯）預處理之矽晶圓上製備的基板抗蝕劑 SR35、SR02 及 SR20/47 之接觸角。SR02 之所得膜厚度為約 70 nm；且 SR35 及 SR20/47 之所得膜厚度為 600 nm。對固化非氟化基板抗蝕劑之表面觀測到的接觸角（第 8 行-第 10 行）顯著小於對經氟化 IPS 抗蝕劑之表面觀測到的接觸角（第 3 行-第 7 行）。

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

第 1 組：

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

第 2 組-第 5 組：

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

界面活性劑之 IPS 抗蝕劑計算出之表面能。

實施例 1：

將 1.5 μm 厚之 IPS 抗蝕劑 IPS70/95 膜旋塗於厚度為 125 μm 之聚碳酸酯膜上。根據圖 2 進行兩步驟壓印方法。以 30 巴之壓力將經抗黏處理之 Ni 印模 1 抵靠聚合物膜按壓 60 秒，抗蝕劑以光子輻射固化歷時 90 秒，此如圖 2b 中所示。在暴露時段期間，所施加壓力保持為 30 巴。隨後，自固化之 IPS 分離 Ni 印模。在第二壓印方法中，施加包含聚碳酸酯膜之 IPS，該聚碳酸酯膜配備有完全固化之 IPS 抗蝕劑(圖 2d)。在矽晶圓上旋塗 SR02 基板抗蝕劑達 50 nm 之厚度，該矽晶圓已經用作改良黏著之助黏劑的丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯預處理。如上文所述以 30 秒之光子輻射時間進行第二壓印(圖 2e)。脫模後，藉由 AFM 檢驗固化之基板抗蝕劑。圖 3a 顯示基板抗蝕劑表面(圖 2f 之表面 22)的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3a 之標註中給出。

實施例 2：

根據實施例 1 之描述，在第二壓印步驟中使用 1 μm 厚之 SR20/47 膜作為基板抗蝕劑且在第二壓印步驟中使用 60 秒之光子輻射時間，進行 Ni 印模 2 之壓印。圖 3b 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3b 之標註中給出。

實施例 3：

根據實施例 1 之描述，進行 Ni 印模 3 之壓印。然而，所施加基板抗蝕劑(SR02)為 70 nm 厚。圖 3c 顯示基板抗

蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3c 之標註中給出。

實施例 4：

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

實施例 5：

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

實施例 6：

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

實施例 7：

根據實施例 1 之描述，在第一壓印步驟中使用 1.5 μm 厚之 IPS50 膜作為 IPS，且在第二壓印步驟中使用 1 μm 厚之 SR20/47 膜作為基板抗蝕劑，且在兩個壓印步驟中皆使用 60 秒之光子輻射時間，進行展現較大圖案之 Ni 印模 5 的壓印。圖 3g 顯示基板抗蝕劑表面的影像，所施加 Ni 印模圖案之尺寸在圖 3g 之標註中給出。

表 1：

		水 [°]	1,5-戊二醇 [°]	二碘甲烷 [°]	乙二醇 [°]
1	經圖案化之 Ni 印模	107,6	87,5	92,5	-
2	未經圖案化之 Ni 印模	106,3	81,4	87,7	-
3	IPS102	104,2	86,1	79,0	-
4	IPS105	105,1	86,5	86,2	-
5	IPS110	105,4	83,5	89,7	-
6	IPS50	100,7	-	78,8	88,1
7	IPS70/95	100,2	-	-	-
8	SR35	82,0	67,4	72,1	-
9	SR02	85,3	57,0	57,6	-
10	SR20/47	79,1	54,3	47,1	-

表 2：

列號 → 組號 ↓	第1列： 模板	第2列： 模板之表面能			第3列： 複本	第4列： 複本之表面能			第5列： 界面參數	
		γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]		γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]	W_A [mJ/m ²]	$\gamma_{1,2}$ [mJ/m ²]
第1組	經圖案化 之Ni印模	13,14	11,37	1,77	IPS102	19,18	18,03	1,15	31,50	0,83
					IPS105	16,09	14,44	1,65	29,04	0,19
					IPS110	14,77	12,82	1,95	27,86	0,05
第2組	IPS102	19,18	18,03	1,15	SR35	29,30	21,69	7,61	45,47	3,01
					SR02	33,69	29,95	3,74	50,63	2,25
第3組	IPS105	16,09	14,44	1,65	SR35	29,30	21,69	7,61	42,48	2,91
					SR02	33,69	29,95	3,74	46,56	3,22
第4組	IPS110	14,77	12,82	1,95	SR35	29,30	21,69	7,61	41,10	3,01
					SR02	33,69	29,95	3,74	44,95	3,87
第5組	IPS15	20,15	18,13	2,02	SR20/47	36,25	31,64	4,61	54,00	2,40

參考文獻：

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

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

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

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

[Perrier 等人] S. Perrier, S.G. Jackson, D.M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, *Tetrahedron*, 第 58 卷, 2002, 第 4053-4059 頁; S. Perrier, S.G. Jackson, D.M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, *macromolecules*, 第 36 卷, 2003, 第 9042-9047 卷。

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

[Vabrik 等人] R. Vabrik, I. Czajlik, G. Tury, I. Rusznak, A. Ille, A. Vig, 「A study of epoxy resin - acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks」, *Journal of applied polymer science*, 第 68 卷, 1998, 第 111-119 頁。

圖式及表格簡單說明

表格簡單說明

表 1：

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

表 2：

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

【圖式簡單說明】

圖 1：

圖 1 說明

- a) 覆蓋聚合物運載物件之不同層，及
- b) 覆蓋基板之不同層。

圖 2：

圖 2 以示意圖顯示基於 UV 之兩步驟壓印方法。

圖 3：

圖 3 顯示基板抗蝕劑表面上在應用基於 UV 之兩步驟壓印方法進行壓印後的 AFM 影像。已應用具有各種圖案尺寸之印模及不同 IPS 及基板抗蝕劑調配物。

【主要元件符號說明】

- 1：材料組合或試樣
- 2：聚合物運載物件

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

七、申請專利範圍：

1.一種提供可光固化 IPS 材料之方法，其適用於包含將圖案自未經表面處理之印模轉移至可光固化 IPS 材料，及然後使該可光固化 IPS 材料光固化而形成 IPS 及使用該圖案化 IPS 作為模板來將在該 IPS 上形成的圖案轉移至基板抗蝕劑表面上之兩步驟壓印法中，該可光固化 IPS 材料包含經能夠在固化時共價結合於 IPS 抗蝕劑之化學官能基完全或部分封端之矽氧烷，

其中未固化之可光固化 IPS 材料為混雜物，其包含可聚合單官能或多官能丙烯酸酯單體、可聚合單官能或多官能環氧化物及至少一種自由基光引發劑，以及至少一種陽離子光引發劑，且其在光子輻射後形成包含聚合丙烯酸酯及環氧化物之互穿網狀結構的混雜材料。

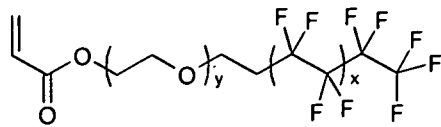
2.如申請專利範圍第 1 項之提供可光固化 IPS 材料之方法，其中該可光固化 IPS 材料表現低表面能。

3.如申請專利範圍第 1 項之提供可光固化 IPS 材料之方法，其中該可光固化 IPS 材料包含濃度在 0% 至 30% 範圍之全氟化含氟界面活性劑。

4.如申請專利範圍第 3 項之提供可光固化 IPS 材料之方法，其中該全氟化含氟界面活性劑具有表面活性，此暗示該全氟化含氟界面活性劑之濃度在接近表面區/界面區處較高，且該材料之特徵在於低黏著功及不可忽略之界面能。

5.如申請專利範圍第 3 或 4 項之提供可光固化 IPS 材料之方法，其中該全氟化含氟界面活性劑為具有以下結構之

zonyl® FSO 100 之丙烯酸酯，



其中 x 為包括 0 至包括 6 範圍之整數；且 y 為包括 0 至包括 15 之範圍之整數。

6.如申請專利範圍第 3 或 4 項之提供可光固化 IPS 材料之方法，其中該全氟化含氟界面活性劑為與該經固化材料共價鍵聯之 zonyl® FSO 100。

7.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之提供可光固化 IPS 材料之方法，其中該等分子係用於奈米壓印微影術應用中。

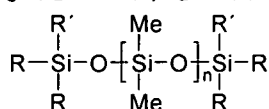
8.一種提供可光固化基板抗蝕劑之方法，其適用於包含將圖案自未經表面處理之印模轉移至可光固化 IPS 材料，及然後使該可光固化 IPS 材料光固化而形成 IPS 及使用該圖案化 IPS 來將在該 IPS 上形成的圖案轉移至可光固化基板抗蝕劑表面上之兩步驟壓印法中，該可光固化基板抗蝕劑包含能夠引發聚合之光引發劑或催化劑、可聚合單官能或多官能單體及矽氧烷之丙烯醯氧基-官能化之衍生物及丙烯醯氧基-官能化之聚二甲基矽氧烷，

其中未固化之可光固化 IPS 材料為混雜物，其包含可聚合單官能或多官能(甲基)丙烯酸酯單體、可聚合單官能或多官能環氧化物及至少一種自由基光引發劑，以及至少一種陽離子光引發劑，且其在光子輻射後形成包含聚合(甲基)丙烯酸酯及環氧化物之互穿網狀結構的混雜材料。

9.如申請專利範圍第 8 項之提供可光固化基板抗蝕劑

之方法，其中未固化之可光固化基板抗蝕劑含有可聚合單官能或多官能之(甲基)丙烯酸酯為主之單體及至少一種自由基光引發劑。

10.如申請專利範圍第 8 項之提供可光固化基板抗蝕劑之方法，其中未固化之可光固化基板抗蝕劑包含聚二甲基矽氧烷之衍生物，且其顯示以下結構，



其中 n 為 1 至 20 範圍之整數，R 為烷基-、烷氧化物-或參(三甲基矽烷基)-，且 R' 為經短烷基與矽氧烷鍵聯之(甲基)丙烯酸酯、環氧化物或乙烯醚。

11.如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之提供可光固化基板抗蝕劑之方法，其中係使用該可光固化基板抗蝕劑。

八、圖式：

(如次頁)

修正替換本
99年3月19日

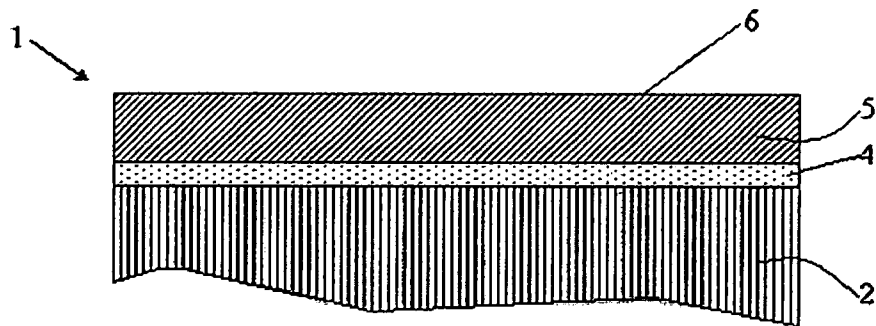


圖 1a

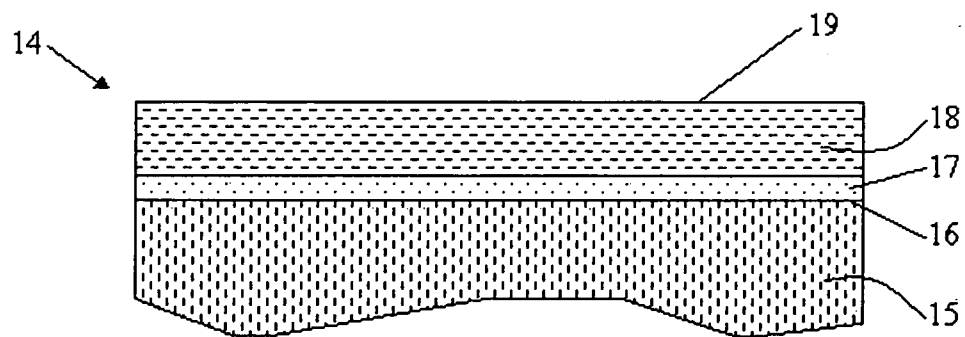


圖 1b

修正替換本

99年3月19日

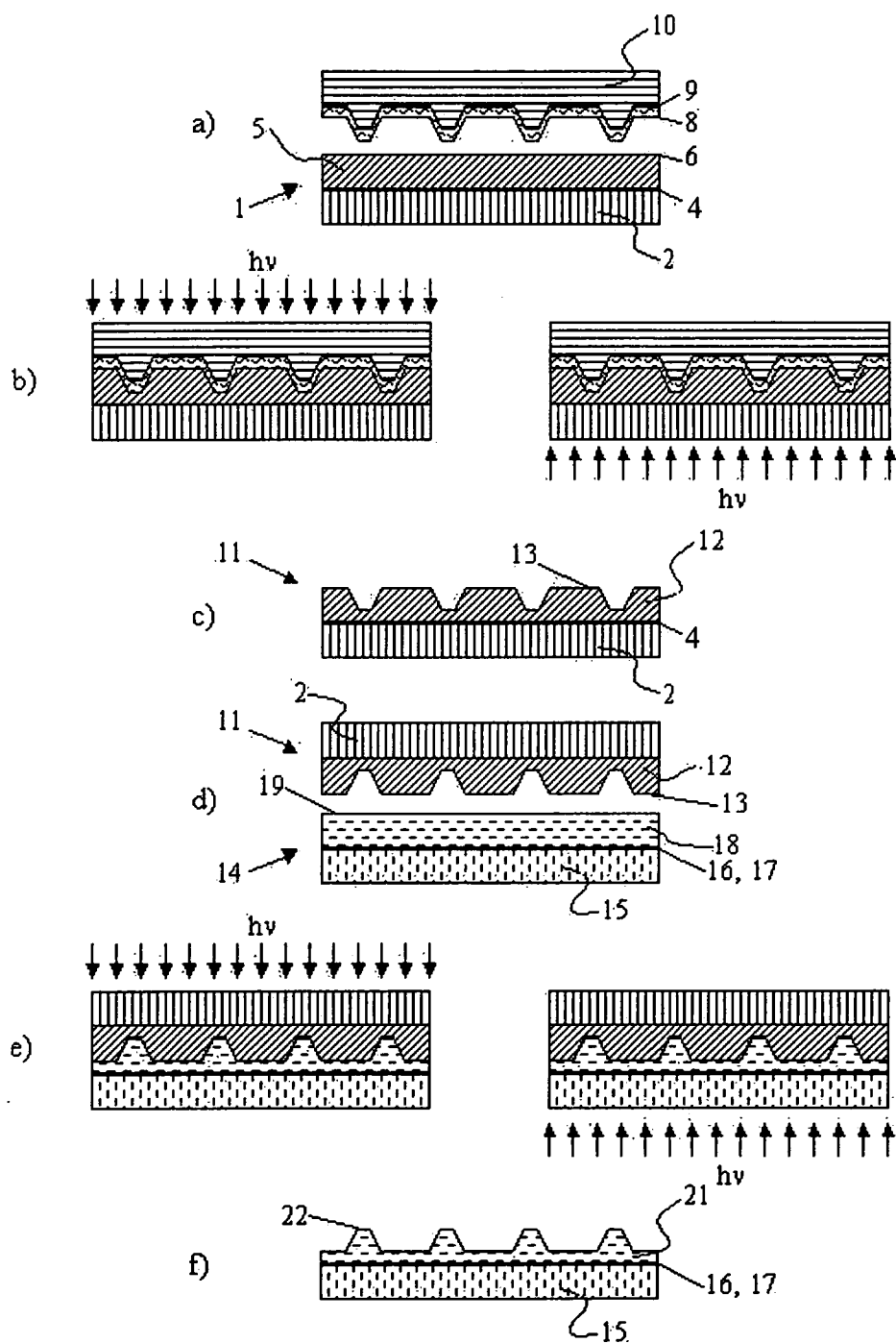


圖 2

修正替換本
99年3月19日

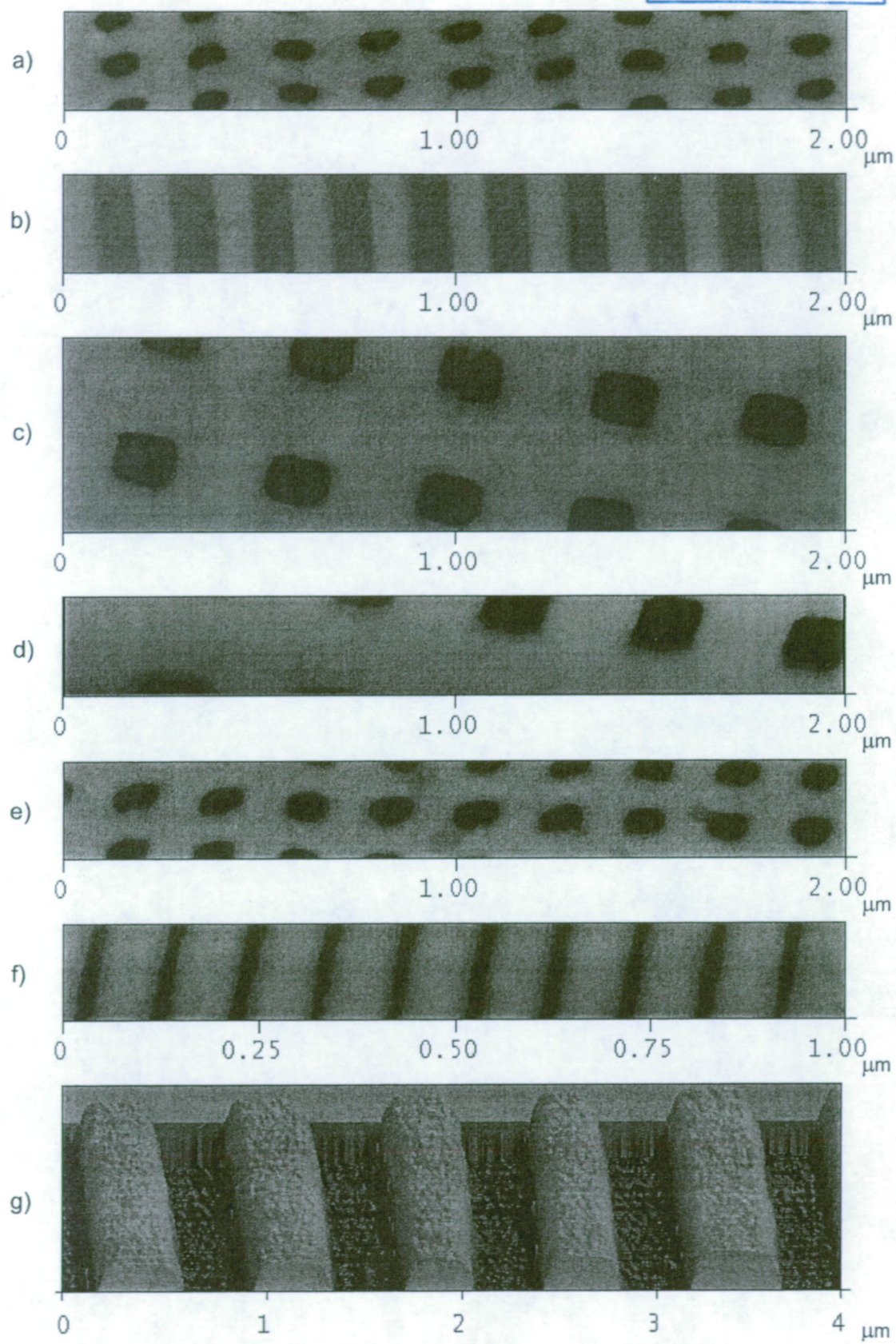


圖 3