



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111708260 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 10

(21) 申请号 202010752918.7

(22) 申请日 2016.09.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111708260 A

(43) 申请公布日 2020.09.25

(30) 优先权数据
62/215,316 2015.09.08 US
15/004,679 2016.01.22 US
15/195,789 2016.06.28 US

(62) 分案原申请数据
201610811661.1 2016.09.08

(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 发明人 尼亚兹·科斯纳蒂诺夫

蒂莫西·布赖恩·斯塔霍维亚克
刘卫军

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398
专利代理师 魏启学

(51) Int.Cl.
G03F 7/38 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2009085255 A1, 2009.04.02
JP 2009208409 A, 2009.09.17
US 2014220353 A1, 2014.08.07
US 2013196122 A1, 2013.08.01

审查员 廖婷婷

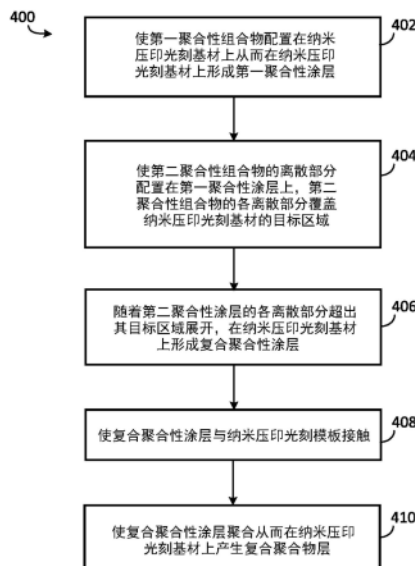
权利要求书1页 说明书24页 附图18页

(54) 发明名称

在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理

(57) 摘要

本发明涉及在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理。一种纳米压印光刻方法,其包括将预处理组合物配置在基材上从而形成预处理涂层。预处理组合物包括聚合性组分。离散的压印抗蚀剂部分配置在预处理涂层上,其中压印抗蚀剂的各离散部分覆盖基材的目标区域。随着压印抗蚀剂的各离散部分超出其目标区域展开,复合聚合性涂层形成于基材上。复合聚合性涂层包括预处理组合物和压印抗蚀剂的混合物。复合聚合性涂层与模板接触并且聚合,从而得到在基材上的复合聚合物层。预处理组合物与空气之间的界面能超过压印抗蚀剂与空气之间或压印抗蚀剂的至少一个组分与空气之间的界面能。



1. 一种压印方法,其特征在于,其包括:

将压印抗蚀剂的离散部分配置于在基材上的液体预处理涂层上,使得所述压印抗蚀剂的离散部分在所述液体预处理涂层上展开,从而得到展开的压印抗蚀剂,其中所述液体预处理涂层包含聚合性组分且所述压印抗蚀剂为聚合性组合物;

在将所述压印抗蚀剂的离散部分配置于在所述液体预处理涂层上,从而得到所述展开的压印抗蚀剂之后,使所述展开的压印抗蚀剂与模板接触;和

使所述展开的压印抗蚀剂和所述预处理涂层聚合,得到在所述基材上的聚合物层;

其中所述液体预处理涂层的表面张力超过所述压印抗蚀剂的表面张力。

2. 根据权利要求1所述的压印方法,其中所述液体预处理涂层不含有聚合引发剂。

3. 根据权利要求1所述的压印方法,其中在使所述展开的压印抗蚀剂与所述模板接触之前,所述展开的压印抗蚀剂和所述液体预处理涂层形成复合聚合性涂层。

4. 根据权利要求1所述的压印方法,其进一步包括使所述模板与所述聚合物层分离。

5. 根据权利要求1所述的压印方法,其中所述基材上的所述液体预处理涂层的厚度为1nm和15nm之间。

6. 根据权利要求1所述的压印方法,其中所述液体预处理涂层的表面张力超过所述压印抗蚀剂的表面张力0.5mN/m~25mN/m。

7. 一种制造半导体器件的方法,其特征在于,该方法包括:

将液体预处理涂层设置在基材上,其中所述液体预处理涂层包含聚合性组分;

将压印抗蚀剂的离散部分配置在所述液体预处理涂层上,使得所述压印抗蚀剂的离散部分在所述液体预处理涂层上展开,从而得到展开的压印抗蚀剂,其中所述压印抗蚀剂为聚合性组合物,且所述预处理涂层的表面张力超过所述压印抗蚀剂的表面张力;

在将所述压印抗蚀剂的离散部分配置于在所述液体预处理涂层上,从而得到所述展开的压印抗蚀剂之后,使所述展开的压印抗蚀剂与模板接触;

使所述展开的压印抗蚀剂和所述预处理涂层聚合,从而得到在所述基材上的聚合物层,

使所述模板与所述聚合物层分离;和

介由所述聚合物层蚀刻所述基材。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中:

设置所述液体预处理涂层包括,使用旋涂、浸涂、化学气相沉积CVD、或物理气相沉积PVD来涂布所述基材,并且

进一步包括:

使用压印光刻系统加工所述基材,从而得到在所述基材上的聚合物层;和

使用反应性离子蚀刻或高密度蚀刻来蚀刻所述基材。

在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理

[0001] 本申请是申请日为2016年9月8日、申请号为2016108116611、发明名称为“在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2016年6月28日提交的名称为“在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理”的美国专利申请序列号15/195,789的优先权,要求2016年1月22日提交的名称为“在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理”的美国专利申请序列号15/004,679的优先权,要求2015年9月8日提交的名称为“在纳米压印光刻中减少填充时间的基材预处理”的美国专利申请序列号62/215,316的优先权,其各自通过参考的方式以其整体引入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及通过处理纳米压印光刻基材从而促进压印抗蚀剂在基材上的展开来促进在纳米压印光刻过程中的处理量。

背景技术

[0005] 因为半导体加工工业在增加每单位面积的电路数量的同时力求更大的生产量,注意力集中在可靠的高分辨率图案化技术的持续开发上。现今在使用的一种这样的技术通常称为压印光刻。压印光刻方法详细记载在许多公布中,例如美国专利申请公开号2004/0065252以及美国专利号6,936,194和8,349,241,所有这些通过参考的方式引入本文。已经使用压印光刻的其它发展领域包括生物技术、光学技术和机械体系。

[0006] 上述各专利文献中公开的压印光刻技术包括压印抗蚀剂中凸纹图案(relief pattern)的形成,以及将对应于凸纹图案的图案转印至下面的基材。图案化方法使用与基材间隔开的模板和配置在模板与基材之间的聚合性组合物(“压印抗蚀剂”)。在一些情况下,压印抗蚀剂以离散的、间隔的液滴的形式配置在基材上。使液滴在压印抗蚀剂与模板接触之前展开。在压印抗蚀剂与模板接触之后,使抗蚀剂均匀地填充在基材与模板之间的空间,然后将压印抗蚀剂固化从而形成具有与模板表面的形状一致的图案的层。固化之后,将模板与图案化层分离,使得模板与基材间隔开。

[0007] 压印光刻方法中的处理量通常取决于各种因素。当将压印抗蚀剂以离散的、间隔的液滴的形式配置在基材上时,处理量至少部分地取决于液滴在基材上展开的效率和均匀性。压印抗蚀剂的展开可以通过诸如液滴之间的气体间隙以及液滴对基材和/或模板的不完全润湿等因素而抑制。

发明内容

[0008] 在第一一般方面中,纳米压印光刻方法包括:将预处理组合物配置在基材上从而在基材上形成预处理涂层,将压印抗蚀剂的离散部分配置在预处理涂层上,压印抗蚀剂各离散部分覆盖基材的目标区域。预处理组合物包括聚合性组分,压印抗蚀剂是聚合性组合物。随着压印抗蚀剂各离散部分超出其目标区域展开,包括预处理组合物和压印抗蚀

剂的混合物的复合聚合性涂层形成在基材上。使复合聚合性涂层与纳米压印光刻模板接触并且使其聚合,从而在基材上产生复合聚合物层。预处理组合物与空气之间的界面能超过压印抗蚀剂与空气之间或压印抗蚀剂的至少一个组分与空气之间的界面能。

[0009] 第二一般方面包括通过第一方面的方法形成的纳米压印光刻层叠体。

[0010] 第三一般方面包括通过第一方面的方法制造装置。该装置可以是处理后的基材、光学组件或石英模具复制品。

[0011] 第四一般方面包括第三方面的装置。

[0012] 在第五一般方面中,纳米压印光刻试剂盒包括预处理组合物和压印抗蚀剂。预处理组合物包括聚合性组分,压印抗蚀剂是聚合性组合物,并且预处理组合物与空气之间的界面能超过压印抗蚀剂与空气之间或压印抗蚀剂的至少一个组分与空气之间的界面能。

[0013] 在第六一般方面中,纳米压印光刻基材的预处理方法包括:用预处理组合物涂布基材,并将压印抗蚀剂的离散部分配置在预处理组合物上。该预处理组合物包括聚合性组分。以离散部分配置在预处理组合物上的压印抗蚀剂比在不存在预处理组合物时配置在相同的基材上的相同的压印抗蚀剂更快速地展开。在将压印抗蚀剂的离散部分配置在预处理组合物上和使压印抗蚀剂与纳米压印光刻模板接触之间,经过限定的时长之后,将压印抗蚀剂与纳米压印光刻模板接触。在压印抗蚀剂与纳米压印光刻模板接触时,配置在预处理组合物上的压印抗蚀剂的离散部分之间的填隙间隙的体积小于,在不存在预处理组合物时将压印抗蚀剂的离散部分配置在基材上之后经过限定时长后,在不存在预处理组合物时配置在相同的基材上的相同的压印抗蚀剂之间的填隙空隙(interstitial void)。

[0014] 在第七一般方面中,纳米压印光刻层叠体包括纳米压印光刻基材和形成于纳米压印光刻基材的表面上的复合聚合物层。复合聚合物层的化学组成是不均匀的,并且包括通过边界分开的多个中央区域。在边界的复合聚合物层的化学组成不同于在中央区域内部的复合聚合物层的化学组成。在一些情况下,纳米压印光刻基材包括粘合层,并且复合聚合物层形成于粘合层的表面上。在某些情况下,聚合物层的中央区域和边界由预处理组合物和压印抗蚀剂的不均一的混合物形成。

[0015] 上述各一般方面的实施可以包括一种或多种以下特征,或者可以通过包括一种或多种以下特征的方法或组分来形成。

[0016] 将预处理组合物配置在纳米压印光刻基材上可以通过将预处理组合物旋涂在纳米压印光刻基材上来实现。在一些情况下,纳米压印光刻基材包括粘合层,并且将预处理组合物配置在纳米压印光刻基材上包括将预处理组合物配置在粘合层上。

[0017] 将压印抗蚀剂的离散部分配置在预处理涂层上可以包括将压印抗蚀剂的液滴分配在预处理涂层上。在一些情况下,压印抗蚀剂的离散部分接触压印抗蚀剂的至少一个其它的离散部分,在复合聚合性涂层与纳米压印光刻模板接触之前在两个离散部分之间形成边界。当复合聚合性涂层与纳米压印光刻模板接触时,压印抗蚀剂的各离散部分可以介由预处理组合物与压印抗蚀剂的至少一个其它离散部分分开。在某些情况下,复合涂层是预处理组合物和压印抗蚀剂的均一的混合物。

[0018] 使复合聚合性涂层聚合而得到复合聚合物层可以包括将预处理组合物的组分共价键合至压印抗蚀剂的组分。复合聚合物层的化学组成可以是不均匀的。纳米压印光刻模板可以与复合聚合物层分开。

[0019] 在一些情况下,预处理组合物与空气之间的界面能和压印抗蚀剂与空气之间的界面能之差在0.5mN/m至25mN/m、0.5mN/m至15mN/m、或0.5mN/m至7mN/m的范围内。在某些情况下,压印抗蚀剂与空气之间的界面能在20mN/m至60mN/m、28mN/m至40mN/m、或32mN/m至35mN/m的范围内。在又一些其它情况下,预处理组合物与空气之间的界面能在30mN/m至45mN/m的范围内。23℃下的预处理组合物的粘度典型地在1cP至200cP、1cP至100cP、或1cP至50cP的范围内;23℃下的压印抗蚀剂的粘度典型地在1cP至50cP、1cP至25cP、或5cP至15cP的范围内。

[0020] 预处理组合物可以包括单体。在一些情况下,预处理组合物包括单一的单体,基本上由单一的单体组成,或者就是单一的单体。在某些情况下,预处理组合物包括两种以上的单体(例如,单官能、双官能、或多官能丙烯酸酯单体)。预处理组合物可以包括丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯、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-金刚烷二醇二丙烯酸酯、壬二醇二丙烯酸酯、间亚二甲苯基二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或它们的任意组合。预处理组合物可以包括1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或它们的组合;四甘醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、或它们的组合;20wt%至40wt%的1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯和60wt%至80wt%的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯;或约30wt%的1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯和约70wt%的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。在一些情况下,预处理组合物不含有聚合引发剂。

[0021] 压印抗蚀剂可以包括:0wt%至80wt%、20wt%至80wt%、或40wt%至80wt%的一种或多种单官能丙烯酸酯;20wt%至98wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯;1wt%至10wt%的一种或多种光引发剂;和1wt%至10wt%的一种或多种表面活性剂。在一些情况下,压印抗蚀剂包括90wt%至98wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯,并且基本上不含有单官能丙烯酸酯。在某些情况下,压印抗蚀剂包括一种或多种单官能丙烯酸酯和20wt%至75wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯。

[0022] 预处理组合物的聚合性组分和压印抗蚀剂的聚合性组分可以在复合聚合性涂层的聚合期间反应而形成共价键。预处理组合物和压印抗蚀剂可以各自包括具有共同的官能团(例如,丙烯酸酯基)的单体。

[0023] 本说明书中记载的主题的一个或多个实施的细节在以下附图和说明中阐明。该主题的其它特征、方面和优势从说明书、附图和权利要求书中将变得明显。

附图说明

[0024] 图1描述了光刻体系的简化的侧视图。

[0025] 图2描述了图1中示出的基材的简化的侧视图,其中具有形成于基材上的图案化层。

[0026] 图3A~3D描述了在第一液体的层上的第二液体的液滴之间的展开相互作用。

[0027] 图4是描述促进纳米压印光刻处理量的方法的流程图。

[0028] 图5A描述了基材。图5B描述了配置在基材上的预处理涂层。

[0029] 图6A~6D描述了由配置在具有预处理涂层的基材上的压印抗蚀剂的液滴形成复合涂层。

- [0030] 图7A~7D描述了分别沿着图6A~6D的线w-w、x-x、y-y和z-z的截面图。
- [0031] 图8A和8B描述了在基材上通过液滴代替的预处理涂层的截面图。
- [0032] 图9A~9C描述了与均一的复合涂层接触的模板和所得纳米压印光刻层叠体的截面图。
- [0033] 图10A~10C描述了与不均一的复合涂层接触的模板和所得纳米压印光刻层叠体的截面图。
- [0034] 图11是对应于比较例1的、压印抗蚀剂的液滴的在没有预处理涂层的基材的粘合层上展开之后的图像。
- [0035] 图12是如实施例1中记载的压印抗蚀剂的液滴的在预处理涂层上展开之后的图像。
- [0036] 图13是如实施例2中记载的压印抗蚀剂的液滴的在预处理涂层上展开之后的图像。
- [0037] 图14是如实施例3中记载的压印抗蚀剂的液滴的在预处理涂层上展开之后的图像。
- [0038] 图15示出作为实施例2的压印抗蚀剂和预处理组合物的预展开时间的函数的缺陷密度。
- [0039] 图16示出液滴直径对于预处理组合物的展开时间。
- [0040] 图17A示出作为双组分预处理组合物中的一个组分的分数组成 (fractional composition) 的函数的粘度。图17B示出液滴直径对于双组分预处理组合物中组分的各比例的时间。图17C示出双组分预处理组合物的表面张力对于双组分预处理组合物中的一个组分的分数。

具体实施方式

- [0041] 图1描述了用于在基材102上形成凸纹图案的种类的压印光刻体系100。基材102可以包括基底(base)和粘附至基底的粘合层。基材102可以连接至基材卡盘104。如图所示,基材卡盘104是真空卡盘。然而,基材卡盘104可以是任意的卡盘,包括但不限于,真空、钉式、凹槽型、和/或电磁型等。示例性卡盘记载于美国专利号6,873,087中,其通过参考的方式引入本文。基材102和基材卡盘104可以进一步通过台座106支承。台座106可以提供关于x-、y-和z-轴的移动。台座106、基材102和基材卡盘104也可以位于基底上。
- [0042] 与基材102间隔开的是模板108。模板108通常包括朝向基材102距离模板表面一定距离的矩形或方形台面(mesa)110。台面110的表面可以被图案化。在一些情况下,台面110称为模具110或掩模110。模板108、模具110、或二者可以由包括但不限于如下这样的材料形成:气相法二氧化硅、石英、硅、氮化硅、有机聚合物、硅氧烷聚合物、硅硼酸盐玻璃、氟碳聚合物、金属(如铬、钼)、或硬化蓝宝石等,或它们的组合。如图所示,表面112的图案化包括通过多个间隔开的凹部114和突起116限定的相貌,尽管实施方案不限于这样的构成。表面112的图案化可以限定形成要在基材102上形成的图案的基础的任意的原始图案。
- [0043] 模板108连接至卡盘118。卡盘118典型地构造为,但不限于,真空、钉式、凹槽型、电磁型、或其它类似的卡盘类型。示例性卡盘进一步记载于美国专利号6,873,087中,其通过参考的方式引入本文。此外,卡盘118可以连接至压印头120,使得卡盘118和/或压印头120

可以构造为促进模板108的移动。

[0044] 体系100可以进一步包括流体分配体系122。流体分配体系122可以用于将压印抗蚀剂124沉积在基材102上。压印抗蚀剂124可以使用诸如滴液分配、旋涂、浸涂、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、薄膜沉积、或厚膜沉积等技术分配在基材102上。在滴液分配方法中,如图1中所描述的,压印抗蚀剂124以离散的、间隔开的液滴的形式配置在基材102上。

[0045] 体系100可以进一步包括连接至直接能量沿线路径128的能量源126。压印头120和台座106可以构造为使模板108和基材102以与路径128叠加定位。体系100可以通过与台座106、压印头120、流体分配体系122和/或源126连接的处理器130调节,并且可以在存储器132中存储的计算机可读程序上运行。

[0046] 压印头120可以将力施加至模板108,使得模具110接触压印抗蚀剂124。在用压印抗蚀剂124填充期望的体积之后,源126产生能量(例如,电磁辐射或热能),使压印抗蚀剂124固化(例如,聚合和/或交联),遵循基材102的表面134的形状并且使表面112图案化。在压印抗蚀剂124固化从而在基材102上得到聚合物层之后,使模具110与聚合物层分离。

[0047] 图2描述了通过将压印抗蚀剂124固化从而在基材102上得到图案化的聚合物层202而形成的纳米压印光刻层叠体200。图案化层202可以包括剩余层204和多个如突起206和凹部208示出的相貌,其中突起206具有厚度 t_1 和剩余层204具有厚度 t_2 。在纳米压印光刻中,平行于基材102的一个或多个突起206、凹部208、或二者的长度为小于100nm、小于50nm、或小于25nm。在一些情况下,一个或多个突起206、凹部208、或二者的长度在1nm和25nm之间或在1nm和10nm之间。

[0048] 上述体系和方法可以在压印光刻方法和体系如美国专利号6,932,934;7,077,992;7,197,396;和7,396,475中提到的那些中进一步实施,所有这些通过参考的方式引入本文。

[0049] 对于按需滴液或滴液分配的纳米压印光刻方法,其中如图1中所描述的,将压印抗蚀剂124作为离散部分(“液滴”)配置在基材102上,压印抗蚀剂的液滴在模具110接触压印抗蚀剂前后典型地在基材102上展开。如果压印抗蚀剂124的液滴的展开不足以覆盖基材102或填充模具110的凹部114,则可能形成具有空隙形式的缺陷的聚合物层202。因而,按需滴液的纳米压印光刻方法典型地包括在压印抗蚀剂124的液滴的分配的开始、和模具110朝向基材102上的压印抗蚀剂的移动的开始、和随后的填充基材与模板之间的空间之间的延迟。如此,自动化的纳米压印光刻方法的处理量通常受限于基材上的压印抗蚀剂的展开速度和填充模板的速度。因此,按需滴液或滴液分配的纳米压印光刻方法的处理量可以通过减少“填充时间”(即,完全填充模板与基材之间的空间使得不存在空隙所需要的时间)来改善。

[0050] 减少填充时间的一个方式是在模具朝向基材的移动开始之前增加压印抗蚀剂的液滴的展开速度和用压印抗蚀剂覆盖基材的覆盖率。增加基材的覆盖率减少压印抗蚀剂的液滴之间的填充间隙的体积,由此减少当压印抗蚀剂与模具接触时的填充间隙中所捕获的气体的量并且减少由此所得的图案化层的缺陷的数量和严重性。如这里所描述的,压印抗蚀剂的展开速度和基材的覆盖率的均一性可以通过将基材用促进压印抗蚀剂的离散部分的快速和均匀地展开并且在图案化层的形成期间与压印抗蚀剂聚合的液体预处理来改善,

以致减少当压印抗蚀剂与模具接触时的填隙间隙中所捕获的气体的量以及所得的图案化层中的缺陷的数量和严重性。

[0051] 第二液体的离散部分在第一液体上的展开可以参考图3A~3D来理解。图3A~3D描述了基材304上且与气体306(例如,空气、非活性气体如氦气或氮气、或非活性气体的组合)接触的第一液体300和第二液体302。第一液体300以涂膜或层(这里可互换地使用)的形式存在于基材304上。在一些情况下,第一液体300作为具有几纳米(例如,在1nm和15nm之间,或在5nm和10nm之间)的厚度的层而存在。第二液体302以离散部分(“液滴”)的形式存在。第一液体300和第二液体302的性能可以相对于彼此而改变。例如,在一些情况下,第一液体300与第二液体302相比可以是更粘和更稠的。

[0052] 第二液体302与第一液体300之间的界面能、或表面张力表示为 γ_{L1L2} 。第一液体300与气体306之间的界面能表示为 γ_{L1G} 。第二液体302与气体306之间的界面能表示为 γ_{L2G} 。第一液体300与基材304之间的界面能表示为 γ_{SL1} 。第二液体302与基材304之间的界面能表示为 γ_{SL2} 。

[0053] 图3A描述了配置在第一液体300上的作为液滴的第二液体302。第二液体302不使第一液体300变形且不触碰基材304。如图所示的,第一液体300和第二液体302不混杂,并且第一液体与第二液体之间的界面描述为平坦的。在平衡时,第二液体302在第一液体300上的接触角是 θ ,其与通过杨氏方程的界面能 γ_{L1G} 、 γ_{L2G} 、和 γ_{L1L2} 相关。

$$[0054] \quad \gamma_{L1G} = \gamma_{L1L2} + \gamma_{L2G} \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

$$[0055] \quad \text{如果 } \gamma_{L1G} \geq \gamma_{L1L2} + \gamma_{L2G} \quad (2),$$

[0056] 则 $\theta = 0^\circ$,并且第二液体302在第一液体300上完全展开。如果液体是可混杂的,则在经过一定时间之后,

$$[0057] \quad \gamma_{L1L2} = 0 \quad (3)。$$

[0058] 在该情况下,第二液体302在第一液体300上的完全展开的条件是:

$$[0059] \quad \gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G} \quad (4)。$$

[0060] 对于第一液体300的薄膜和第二液体302的小液滴,混杂可能受限于扩散过程。因而,对于第二液体302在第一液体300上展开,当第二液体302以液滴的形式配置在第一液体300上时,不等式(2)更加适用于展开的开始阶段。

[0061] 图3B描述了当第一液体300的底层(underlying layer)厚时第二液体302的液滴的接触角的形成。在该情况下,该液滴不触碰基材304。第二液体302的液滴和第一液体300的层以角度 α 、 β 、和 θ 相交,其中

$$[0062] \quad \alpha + \beta + \theta = 2\pi \quad (5)。$$

[0063] 存在沿着各界面的力平衡的三个条件:

$$[0064] \quad \gamma_{L2G} + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\alpha) = 0 \quad (6)$$

$$[0065] \quad \gamma_{L2G} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{L1L2} + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\beta) = 0 \quad (7)$$

$$[0066] \quad \gamma_{L2G} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\beta) + \gamma_{L1G} = 0 \quad (8)。$$

[0067] 如果第一液体300和第二液体302是可混杂的,则

$$[0068] \quad \gamma_{L1L2} = 0 \quad (9),$$

[0069] 并且等式(6) - (8)变成:

$$[0070] \quad \gamma_{L2G} + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\alpha) = 0 \quad (10)$$

[0071] $\gamma_{L2G} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{L1G} \cdot \cos(\beta) = 0$ (11)

[0072] $\gamma_{L2G} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{L1G} = 0$ (12)

[0073] 等式(10)和(12)得出:

[0074] $\cos^2(\alpha) = 1$ (13),

[0075] 并且

[0076] $\alpha = 0, \pi$ (14)。

[0077] 当第二液体302润湿第一液体300时,

[0078] $\alpha = \pi$ (15)

[0079] $\gamma_{L2G} = \gamma_{L1G}$ (16)

[0080] 并且等式(11)得出:

[0081] $\cos(\theta) + \cos(\beta) = 0$ (17)

[0082] 将该结果与等式(5)和(15)结合得出:

[0083] $\theta = 0$ (18)

[0084] $\beta = \pi$ (19)

[0085] 因而,等式(15)、(18)和(19)得出角度 α 、 β 和 θ 的解答。

[0086] 当

[0087] $\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$ (20)时,

[0088] 在界面之间不存在平衡。甚至对于 $\alpha = \pi$,等式(12)也变成不等式,并且第二液体302持续地在第一液体300上展开。

[0089] 图3C描述了第二液体302的液滴在还具有与第一液体300的界面的同时触碰基材304的更复杂的几何学。必须考虑第一液体300、第二液体302、与气体306之间的界面区域(由角度 α 、 β 和 θ_1 限定)以及第一液体300、第二液体302、与基材304之间的界面区域(由角度 θ_2 限定),以确定第二液体在第一液体上的展开行为。

[0090] 第一液体300、第二液体302、与气体306之间的界面区域由等式(6)-(8)支配。由于第一液体300和第二液体302是可混杂的,因此

[0091] $\gamma_{L1L2} = 0$ (21)。

[0092] 角度 α 的解答通过等式(14)得出。在该情况下,使

[0093] $\alpha = 0$ (22),

[0094] 并且

[0095] $\theta_1 = \pi$ (23),

[0096] $\beta = \pi$ (24)。

[0097] 当

[0098] $\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$ (25)时,

[0099] 在第二液体302的液滴与第一液体300之间不存在平衡,和液滴沿着在第二液体与气体之间的界面持续地展开直到受限于其它物理限制(例如,容积守恒和混杂)。

[0100] 对于第一液体300、第二液体302、与基材304之间的界面区域,应考虑类似于等式(1)的等式:

[0101] $\gamma_{SL1} = \gamma_{SL2} + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\theta_2)$ (26)。

[0102] 如果

[0103] $\gamma_{SL1} \geq \gamma_{SL2} + \gamma_{L1L2}$ (27),

[0104] 则液滴完全展开,并且 $\theta_2=0$ 。

[0105] 再次,关于可混杂的液体,第二项 $\gamma_{L1L2}=0$,并且不等式(27)简化成:

[0106] $\gamma_{SL1} \geq \gamma_{SL2}$ (28)。

[0107] 当考虑展开前后的能量时,液滴展开的相结合的条件表示为:

[0108] $\gamma_{L1G} + \gamma_{SL1} \geq \gamma_{L2G} + \gamma_{SL2}$ (29)。

[0109] 应该有一个积极地有利的过渡(即,将体系的能量最小化的过渡)。

[0110] 不等式(29)中的四项之间的不同的关系将决定液滴展开特性。如果不等式(25)是有效的而不等式(28)不是有效的,第二液体302的液滴可以沿着第一液体300的表面初始地展开。或者,液滴可以沿着液固界面开始展开,条件是不等式(28)成立且不等式(25)不成立。最后,第一液体300和第二液体302将混杂,因而引入更多的复杂性。

[0111] 图3D描述了第二液体302的液滴在具有与第一液体300的界面的同时触碰基材304的几何学。如图3D中所示的,在第二液体302的液滴的各侧上存在两个感兴趣的界面区域。第一界面区域是由角度 α 、 β 和 θ_1 所示的第一液体300、第二液体302、和气体306相遇的位置。感兴趣的第二界面区域是由角度 θ_2 所示的第一液体300、第二液体302、和基材304相遇的位置。这里,当第二液体302与基材304之间的界面的表面张力超过第一液体300与基材之间的界面的表面张力($\gamma_{SL2} \geq \gamma_{SL1}$)时,随着液滴展开, θ_1 接近 0° , θ_2 接近 180° 。即,第二液体302的液滴沿着在第一液体300与第二液体之间的界面展开,并且不沿着第二液体与基材304之间的界面展开。

[0112] 对于第一液体300、第二液体302、与气体306之间的界面,等式(6) - (8)是适用的。第一液体300和第二液体302是可混杂的,所以

[0113] $\gamma_{L1L2}=0$ (30)。

[0114] 角度 α 的解答通过等式(14)得出。对于

[0115] $\alpha=\pi$ (31),

[0116] 等式(11)得出

[0117] $\cos(\theta_1) + \cos(\beta) = 0$ (32),

[0118] 并且

[0119] $\theta_1=0$ (33)

[0120] $\beta=\pi$ (34)。

[0121] 当

[0122] $\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$ (35)时,

[0123] 在第二液体302的液滴与第一液体300之间不存在平衡,并且液滴沿着在第二液体与气体之间的界面持续地展开直到受限于其它物理限制(例如,容积守恒和混杂)。

[0124] 对于第二液体302与基材304之间的界面区域,

[0125] $\gamma_{SL1} = \gamma_{SL2} + \gamma_{L1L2} \cdot \cos(\theta_2)$ (36)

[0126]
$$\cos(\theta_2) = \frac{\gamma_{SL1} - \gamma_{SL2}}{\gamma_{L1L2}}$$
 (37),

[0127] 如果

[0128] $\gamma_{SL1} \leq \gamma_{SL2}$ (38),

[0129] 且液体是可混杂的,即

$$[0130] \quad \gamma_{L1L2} \rightarrow 0 \quad (39)$$

$$[0131] \quad -\infty \leq \cos(\theta_2) \leq -1 \quad (40),$$

[0132] 角度 θ_2 接近 180° ,然后变得不明确。即,第二液体302具有沿着基材界面收缩且沿着第一液体300与气体306之间的界面展开的趋势。

[0133] 第二液体302在第一液体300上的展开与完全展开的表面能关系一起可以总结为三个不同的情况。在第一情况下,第二液体302的液滴配置在第一液体300的层上,并且第二液体的液滴不接触基材304。第一液体300的层可以是厚的或薄的,并且第一液体300和第二液体302是可混杂的。在理想的条件下,当气体306中的第一液体300的表面能大于或等于该气体中的第二液体302的表面能($\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$)时,在第一液体300的层上发生第二液体302的液滴的完全展开。在第二情况下,第二液体302的液滴在于基材304上同时触碰和展开的同时,配置在第一液体300的层上。第一液体和第二液体302是可混杂的。在理想的条件下,当(i)该气体中的第一液体300的表面能大于或等于该气体中的第二液体302的表面能($\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$);(ii)第一液体与基材304之间的界面的表面能超过第二液体与基材之间的界面的表面能($\gamma_{SL1} \geq \gamma_{SL2}$)时,发生完全展开。在第三情况下,第二液体302的液滴在触碰基材304的同时,配置在第一液体300的层上。展开可以沿着在第二液体302与第一液体300之间的界面或在第二液体与基材304之间的界面发生。第一液体和第二液体302是可混杂的。在理想的条件下,在该气体中的第一液体300的表面能大于或等于该气体中的第二液体302的表面能($\gamma_{L1G} \geq \gamma_{L2G}$),或者(ii)第一液体与基材304之间的界面的表面能超过第二液体与基材之间的界面的表面能($\gamma_{SL1} \geq \gamma_{SL2}$)的同时,当该气体中的第一液体300的表面能和第一液体与基材304之间的界面的表面能之和大于或等于该气体中的第二液体302的表面能和第二液体与基材之间的界面的表面能之和($\gamma_{L1G} + \gamma_{SL1} \geq \gamma_{L2G} + \gamma_{SL2}$)时,出现完全展开。当第二液体302包括大于一种的组分时,在该气体中的第一液体300的表面能大于或等于该气体中的第二液体302的组分中的至少之一的表面能,或者(ii)第一液体与基材304之间的界面的表面能超过第二液体的一个组分与基材之间的界面的表面能的同时,当该气体中的第一液体300的表面能和第一液体与基材304之间的界面的表面能之和大于或等于该气体中的第二液体302的表面能和第二液体与基材之间的界面的表面能之和($\gamma_{L1G} + \gamma_{SL1} \geq \gamma_{L2G} + \gamma_{SL2}$)时,可以出现完全展开。

[0134] 通过使用选择的在环境氛围(例如,空气或非活性气体)下具有大于压印抗蚀剂表面能的液态预处理组合物预处理纳米压印光刻基材,在按需滴液的纳米压印光刻方法中压印抗蚀剂在基材上展开的速度可能增加,并且基材上的压印抗蚀剂的更均一的厚度可以在压印抗蚀剂与模板接触之前确立,由此促进在纳米压印光刻方法中的处理量。该基材预处理方法通过改善液滴展开并因而减少压印之前在压印抗蚀剂的液滴之间的填隙间隙体积而减少分配时间。如本文使用的,“分配时间”通常是指滴液分配与模板触碰液滴之间的时间。如果预处理组合物包括能够与压印抗蚀剂混杂的聚合性组分,则这可以有利地有助于所得聚合物层的形成而不需要添加不期望的组分,并且可以导致更均匀的固化,由此提供更均匀的机械和蚀刻性能。

[0135] 图4是示出促进按需滴液的纳米压印光刻中的处理量的过程400的流程图。过程400包括操作402-410。操作402中,使预处理组合物配置在纳米压印光刻基材上从而在基材

上形成预处理涂层。操作404中,使压印抗蚀剂的离散部分(“液滴”)配置在预处理涂层上,其中各液滴覆盖基材的目标区域。选择预处理组合物和压印抗蚀剂,以致预处理组合物与空气之间的界面能超过压印抗蚀剂与空气之间的界面能。

[0136] 操作406中,随着压印抗蚀剂各液滴超出其目标区域展开,复合聚合性涂层(“复合涂层”)形成于基材上。复合涂层包括预处理组合物和压印抗蚀剂的均一的或不均一的混合物。操作408中,使复合涂层与纳米压印光刻模板(“模板”)接触,并且使其展开,且填充模板与基材之间的所有体积;操作410中,使复合涂层聚合从而在基材上产生聚合物层。在复合涂层的聚合之后,模板与聚合物层分离,留下纳米压印光刻层叠体。如本文使用的,“纳米压印光刻层叠体”通常是指基材和粘附至基材的聚合物层,其每一个或二者都可以包括一个或多个另外的(例如,介入)层。在一个实例中,基材包括基底和粘附至基底的粘合层。

[0137] 压印抗蚀剂的表面能起到在抗蚀剂展开期间在模板与基材之间的毛细管作用的功能。所形成的毛细管弯月面的两侧上的压力差与液体的表面能成比例。表面能越高,液体展开的驱动力越大。因而,更高表面能的压印抗蚀剂是典型优选的。抗蚀剂液滴在与预处理组合物相互作用的同时展开的动态依赖于压印抗蚀剂和预处理组合物二者的粘度。具有较高粘度的压印抗蚀剂或预处理组合物趋向于使液滴展开动态缓慢,并且可以例如,使压印过程慢下来。毛细管压力差与界面张力 γ 成比例,与界面的有效半径 r 成反比例,并且还取决于液体在毛细管的表面上的润湿角度 θ 。具有高表面张力和较小接触角的压印抗蚀剂期望用于在纳米压印光刻方法中的快速填充。压印抗蚀剂在纳米压印光刻模板表面上的接触角典型地小于 90° 、小于 50° 、或小于 30° 。

[0138] 在过程400中,预处理组合物和压印抗蚀剂可以包括如下述中记载的组分的混合物,例如,美国专利号7,157,036和美国专利号8,076,386;以及Chou等人1995, Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers(聚合物中亚-25nm通孔和沟槽的压印)。Applied Physics Letters 67(21):3114-3116;Chou等人1996, Nanoimprint lithography(纳米压印光刻)。Journal of Vacuum Science Technology B 14(6):4129-4133;和Long等人2007, Materials for step and flash imprint lithography (**S-FIL®**)(步进快闪式压印光刻的材料)。Journal of Materials Chemistry 17:3575-3580,所有这些通过参考的方式引入本文。适宜的组合物包括聚合性单体(“单体”)、交联剂、树脂、光引发剂、表面活性剂、或它们的任意的组合。单体的种类包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚和环氧化物,以及它们的多官能衍生物。在一些情况下,预处理组合物、压印抗蚀剂、或二者实质上不含硅。在其它情况下,预处理组合物、压印抗蚀剂、或二者是含硅的。含硅单体包括例如,硅氧烷和二硅氧烷。树脂可以是含硅的(例如,倍半硅氧烷)和不含硅的(例如,酚醛清漆树脂)。预处理组合物、压印抗蚀剂、或二者也可以包括一种或多种聚合引发剂或者自由基产生剂。聚合引发剂的种类包括例如,光引发剂(例如,偶姻类、咕吨酮类和苯酮类),光酸产生剂(例如,磺酸酯(盐)和鎓盐),和光碱产生剂(例如,邻硝基苄基氨基甲酸酯类、脞聚氨酯和O-酰基脞)。

[0139] 适宜的单体包括单官能、双官能、或多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚和环氧化物,其中单、双、和多分别是指一个、两个或三个以上的所指出的官能团。一些或全部的单体可以被氟化(例如,全氟化)。在丙烯酸酯的情况下,例如,预处理剂、压印抗蚀剂或二者可以包括一种或多种单官能丙烯酸酯、一种或多种双官能丙烯酸酯、一种或多种多官能

丙烯酸酯、或它们的组合。

[0140] 适宜的单官能丙烯酸酯的实例包括丙烯酸异冰片酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸二环戊烯基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸1-萘酯、丙烯酸4-氰基苄酯、丙烯酸五氟苄酯、丙烯酸2-苯基乙酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸(2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸4-叔丁基环己酯、甲氧基聚乙二醇(350)单丙烯酸酯和甲氧基聚乙二醇(550)单丙烯酸酯。

[0141] 适宜的二丙烯酸酯的实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, Mn, 平均=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(2-butene-1,4-diacrylate)、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、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、间亚二甲苯基二丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯、二环戊烷基二丙烯酸酯、1,2-金刚烷二醇二丙烯酸酯、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(E0)₂二丙烯酸酯、1,6-己二醇(E0)₅二丙烯酸酯和烷氧基化脂族二丙烯酸酯。

[0142] 适宜的多官能丙烯酸酯的实例包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯),三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯(例如,n~1.3、3、5),二(三羟甲基丙烷)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-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯,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。

[0143] 适宜的连接剂的实例包括二官能丙烯酸酯和多官能丙烯酸酯,例如本文中记载的那些。

[0144] 光引发剂优选为自由基产生剂。适宜的自由基产生剂的实例包括但不限于,任选地具有取代基的2,4,5-三芳基咪唑二聚体,例如2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、和2-(邻-或对-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体;二苯甲酮衍生物例如二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲氨基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、和4,4'-二氨基二苯甲酮;α-氨基芳族酮衍生物,例如2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮;醌类,例如2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌、和2,3-二甲基蒽醌;苯偶姻醚衍生物,例如苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、和苯偶姻苯基醚;苯偶姻衍生物,例如苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻和丙基苯偶姻;苄基衍生物,例如苄基二甲基缩酮;吡啶衍生物,例如9-苯基吡

啉和1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷;N-苯基甘氨酸衍生物,例如N-苯基甘氨酸;苯乙酮衍生物,例如苯乙酮、3-甲基苯乙酮、苯乙酮苄基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、和2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;噻吨酮衍生物,例如噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、和2-氯噻吨酮;酰基氧化膦衍生物,例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦;脞酯衍生物,例如1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲酰脞)]、乙酮、和1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰脞);和咕吨酮,芴酮,苯甲醛,芴,葱醌,三苯胺,咪唑,1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮,和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮。

[0145] 自由基产生剂的市售产品的实例包括但不限于,由BASF制造的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 TP0、TP0-L、LR8893、LR8953、LR8728和LR8970;和由UCB制造的EBECRYL P36。

[0146] 酰基氧化膦系聚合引发剂或烷基苯酮系聚合引发剂是优选的。在上面列举的实例中,酰基氧化膦系聚合引发剂是酰基氧化膦化合物,例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。在上面列举的实例中,烷基苯酮系聚合引发剂是苯偶姻醚衍生物,例如苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、和苯偶姻苯基醚;苯偶姻衍生物如苯偶姻、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻、和丙基苯偶姻;苄基衍生物,例如苄基二甲基缩酮;苯乙酮衍生物,例如苯乙酮、3-甲基苯乙酮、苯乙酮苄基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、和2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;和 α -氨基芳族酮衍生物,例如2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮。

[0147] 光引发剂的含量相对于除了溶剂组分外的所有组分的总重量为0.1wt%以上且50wt%以下,优选为0.1wt%以上且20wt%以下,更优选为1wt%以上且20wt%以下。

[0148] 当光引发剂含量相对于不包括溶剂组分的总重量是0.1wt%以上时,可以使固化性组合物的固化速度加速。结果,可以改善反应效率。当该含量相对于不包括溶剂组分的总重量为50wt%以下时,所得固化产物可以是具有一定程度的机械强度的固化产物(cured product)。

[0149] 适宜的光引发剂的实例包括IRGACURE 907、IRGACURE 4265、651、1173、819、TP0和TP0-L。

[0150] 表面活性剂可以施加于压印光刻模板的图案化表面,添加至压印光刻抗蚀剂,或同时二者,从而减小固化的抗蚀剂(solidified resist)与模板之间的分离力,由此减少压印光刻方法中形成的压印图案中的分离缺陷以及增加可以使用压印光刻模板造成的连续压印的数量。选择用于压印抗蚀剂的脱模剂的因素包括例如,与表面的亲和性,处理后的表面的期望的表面性能,和压印抗蚀剂中的脱模剂的寿命期。在一些脱模剂与模板形成共价键的同时,氟化的非离子型表面活性剂经由诸如氢键和范德华相互作用等非共价键相互作用而与模板表面相互作用。

[0151] 适宜的表面活性剂的实例包括氟化和非氟化的表面活性剂。氟化和非氟化的表面活性剂可以是离子型或非离子型表面活性剂。适宜的非离子型氟化表面活性剂包括氟代脂族聚合酯、全氟醚表面活性剂、聚氧乙烯的含氟表面活性剂、聚烷基醚的含氟表面活性剂、

和氟烷基聚醚等。适宜的非离子型非氟化表面活性剂包括乙氧基化醇、乙氧基化烷基酚和聚环氧乙烷-聚环氧丙烷嵌段共聚物。

[0152] 示例性商购可得的表面活性剂组分包括但不限于,由办公室位于特拉华州威明顿市的E.I. du Pont de Nemours and Company制造的ZONYL® FS0和ZONYL® FS-300;由办公室位于明尼苏达州梅普尔伍德市的3M制造的FC-4432和FC-4430;由办公室位于俄亥俄州辛辛那提市的Pilot Chemical Company制造的MASURF® FS-1700、FS-2000和FS-2800;由办公室位于德克萨斯州曼斯菲尔德市的Chemguard制造的S-107B;由NEOS Chemical Chuo-ku, Kobe-shi, Japan制造的FTERGENT 222F、FTERGENT 250、FTERGENT 251;由办公室位于俄亥俄州亚克朗市的OMNOVA Solutions Inc.制造的PolyFox PF-656;由办公室位于新泽西州弗洛勒姆帕克市的BASF制造的Pluronic L35、L42、L43、L44、L63、L64等;由办公室位于新泽西州爱迪生市的Croda Inc.制造的Brij 35、58、78等。

[0153] 此外,预处理组合物和压印抗蚀剂除了上述组分之外,在不损害本公开的效果的情况下,可以根据各种目的还包括一种或多种非聚合性化合物。这样的组分的实例包括敏化剂、氢供体、抗氧化剂、聚合物组分和其它添加剂。

[0154] 敏化剂是出于加速聚合反应或改善反应转化率的目的而适当添加的化合物。适宜的敏化剂的实例包括敏化染料。

[0155] 敏化染料是通过吸收具有特定波长的光而被激发从而与作为组分(B)的光引发剂相互作用的化合物。如本文使用的,相互作用是指从激发态中的敏化染料到作为组分(B)的光引发剂的能量转移、电子转移等。

[0156] 适宜的敏化染料的具体实例包括,但不限于,葱衍生物、葱醌衍生物、茈衍生物、茈衍生物、咪唑衍生物、二苯甲酮衍生物、噻吨酮衍生物、咕吨酮衍生物、香豆素衍生物、吩噻嗪衍生物、樟脑醌衍生物、吡啶系染料、硫代吡喃鎓盐系染料(thiopyrylium salt dye)、部花青系染料、喹啉系染料、苯乙烯基喹啉系染料、酮香豆素系染料、噻吨系染料、咕吨系染料、氧杂菁系染料(oxonol dye)、花青系染料、若丹明系染料和吡喃鎓盐系染料。

[0157] 可以单独使用这些敏化剂的一种,或者这些敏化剂的两种以上可以作为混合物使用。

[0158] 氢供体是与由作为组分(B)的光引发剂产生的引发自由基、或在聚合物的增长端的自由基反应从而生成更高反应性的自由基的化合物。当组分(B)是一种或多种光自由基产生剂时,优选添加氢供体。

[0159] 适宜的氢供体的具体实例包括,但不限于,胺化合物,如正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、烯丙基硫脲、s-苄基异硫脲鎓-对甲苯亚磺酸盐(s-benzylisothiuronium-p-toluenesulfinate)、三乙胺、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、三亚乙基四胺、4,4'-双(二烷基氨基)二苯甲酮、N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、戊基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、三乙醇胺、和N-苯基甘氨酸;和巯基化合物如2-巯基-N-苯基苯并咪唑和巯基丙酸酯。

[0160] 可以单独使用这些氢供体的一种,或者这些氢供体的两种以上可以作为混合物使用。此外,氢供体可以具有作为敏化剂的功能。

[0161] 压印抗蚀剂中的这些组分(非聚合性化合物)的含量相对于除了溶剂组分之外的所有组分的总重量是0wt%以上且50wt%以下,优选为0.1wt%以上且50wt%以下,更优选

为0.1wt%以上且20wt%以下。

[0162] 此外,压印抗蚀剂可以包括一种或多种溶剂作为额外的组分。优选的溶剂包括但不限于,在常压下具有80℃以上且200℃以下的沸点的溶剂。各自具有羟基、醚结构、酯结构或酮结构中的至少之一的溶剂是更优选的。

[0163] 适宜的溶剂的具体实例包括醇溶剂,如丙醇、异丙醇和丁醇;醚溶剂如乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单丁醚和丙二醇单甲醚;酯溶剂如乙酸丁酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、和丙二醇单甲醚乙酸酯;和酮溶剂如甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮、2-庚酮、 γ -丁内酯和乳酸乙酯。从这些溶剂中选择的单一溶剂或混合溶剂是优选的。

[0164] 在一些情况下,预处理组合物可以与一种或多种溶剂组合。在一个实例中,其中预处理组合物经由旋涂施加时,预处理组合物与一种或多种溶剂组合从而促进在基材上的展开,之后将基本上所有的溶剂蒸发从而在基材上留下预处理组合物。

[0165] 适宜与预处理组合物组合的溶剂通常包括关于压印抗蚀剂记载的那些。对于预处理组合物的旋涂施加,从涂布性能的观点出发,选自丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、环己酮、2-庚酮、 γ -丁内酯和乳酸乙酯的单一溶剂或混合溶剂是特别优选的。

[0166] 要与预处理组合物组合的溶剂组分的含量可以通过粘度、涂布性能、所形成的固化层的膜厚度等等来适当调节,并且相对于预处理组合物和溶剂的总量优选为70wt%以上,优选为90wt%以上,进一步优选为95wt%以上。溶剂组分的含量越大可以使预处理组合物的膜厚度越薄。如果溶剂组分的含量是溶剂/预处理组合物混合物的70wt%以下,则不会得到充足的涂布性能。

[0167] 尽管这样的溶剂可以用于压印抗蚀剂中,优选的是压印抗蚀剂应当实质上不含溶剂。如本文使用的,短语“实质上不含溶剂”是指不含除了无意含有的溶剂如杂质之外的溶剂。例如,根据本实施方案的压印抗蚀剂中的溶剂的含量相对于整个压印抗蚀剂优选为3wt%以下,更优选为1wt%以下。如本文使用的,溶剂是指通常用于固化性组合物或光致抗蚀剂中的溶剂。换言之,溶剂不限于它们的种类,只要溶剂可以溶解且均匀地分散用于本发明中的化合物而不与这些化合物反应即可。

[0168] 在一些实例中,压印抗蚀剂包括0wt%至80wt%(例如,20wt%至80wt%、或40wt%至80wt%)的一种或多种单官能丙烯酸酯;90wt%至98wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯(例如,压印抗蚀剂可以实质上不含单官能丙烯酸酯)、或20wt%至75wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯(例如,当存在一种或多种单官能丙烯酸酯时);1wt%至10wt%的一种或多种光引发剂;和1wt%至10wt%的一种或多种表面活性剂。在一个实例中,压印抗蚀剂包括约40wt%至约50wt%的一种或多种单官能丙烯酸酯、约45wt%至约55wt%的一种或多种双官能丙烯酸酯、约4wt%至约6wt%的一种或多种光引发剂、和约3wt%的表面活性剂。在另一实例中,压印抗蚀剂包括约44wt%的一种或多种单官能丙烯酸酯、约48wt%的一种或多种双官能丙烯酸酯、约5wt%的一种或多种光引发剂、和约3wt%的表面活性剂。在又一实例中,压印抗蚀剂包括约10wt%的第一单官能丙烯酸酯(例如,丙烯酸异冰片酯)、约34wt%的第二单官能丙烯酸酯(例如,丙烯酸苄酯)、约48wt%的双官能丙烯酸酯(例如,新戊二醇二丙烯酸酯)、约2wt%的第一光引发剂(例如,IRGACURE TPO)、约3wt%的第二光引发剂(例如,DAROCUR 4265)、和约3wt%的表面活性剂。适宜的表面活性剂

的实例包括 $X-R-(OCH_2CH_2)_nOH$,其中 R =烷基、芳基、或聚(丙二醇), $X=H$ 或 $-(OCH_2CH_2)_nOH$,并且 n 是整数(例如,2至20、5至15、或10至12)(例如, $X=-(OCH_2CH_2)_nOH$, R =聚(丙二醇),和 $n=10$ 至12);含氟表面活性剂,其中 X =全氟化烷基或全氟化醚,或它们的组合。23°C下的压印抗蚀剂的粘度典型地在1cP至50cP、1cP至25cP、或5cP至15cP的范围内。压印抗蚀剂与空气之间的界面能典型地在20mN/m至60mN/m、28mN/m至40mN/m、或32mN/m至35mN/m的范围内。粘度和界面能如在本文实施例中所述地评价。

[0169] 在一个实例中,预处理组合物包括0wt%至80wt%(例如,20wt%至80wt%、或40wt%至80wt%)的一种或多种单官能丙烯酸酯;90wt%至100wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯(例如,预处理组合物实质上不含有单官能丙烯酸酯)、或20wt%至75wt%的一种或多种双官能或多官能丙烯酸酯(例如,当存在一种或多种单官能丙烯酸酯时);0wt%至10wt%的一种或多种光引发剂;和0wt%至10wt%的一种或多种表面活性剂。

[0170] 预处理组合物与压印抗蚀剂是典型地可混溶的。预处理组合物典型地具有低蒸气压,使得其保持作为基材上的薄膜存在直到复合涂层聚合。在一个实例中,25°C下的预处理组合物的蒸气压为小于 1×10^{-4} mmHg。预处理组合物还典型地具有低粘度从而促进预处理组合物在基材上的快速展开。在一个实例中,23°C下的预处理组合物的粘度典型地在1cP至200cP、1cP至100cP、或1cP至50cP的范围内。预处理组合物与空气之间的界面能典型地在30mN/m和45mN/m之间。预处理组合物典型地选择为化学稳定的,以致在使用期间不发生分解。

[0171] 优选的是预处理组合物和压印抗蚀剂应当以最小可能的含量包含杂质。如本文使用的,杂质是指除了上述各组分外的任何其它组分。因而,预处理组合物和压印抗蚀剂优选通过纯化过程来得到。这样的纯化过程优选为使用过滤器的过滤等。对于使用过滤器的过滤,具体地,优选的是应当将上述各组分和任选的添加剂组分混合,然后通过具有例如,0.001 μ m以上且5.0 μ m以下的孔径的过滤器过滤。对于使用过滤器过滤,更优选的是该过滤应当在多个阶段中或重复多次地进行。此外,滤液可以再次过滤。孔径不同的多个过滤器可以用于过滤中。由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、氟树脂、或尼龙树脂等制成的一个或多个过滤器可以用于过滤中,尽管过滤器不限于此。混合于组合物中的如颗粒等杂质可以通过这样的纯化过程除去。这可以防止如颗粒等杂质造成由通过将固化性组合物固化而得到的固化膜中的不小心的不平整而产生的图案缺陷。

[0172] 在预处理组合物和压印抗蚀剂用于生产半导体集成电路的情况下,优选尽可能地避免含有金属原子的杂质(金属杂质)混合于固化性组合物中,以用于防止产品的操作受抑制。在这样的情况下,包含于固化性组合物中的金属杂质的浓度优选为10ppm以下,更优选为100ppb以下。

[0173] 预处理组合物可以是单一的聚合性组分(例如,诸如单官能丙烯酸酯、双官能丙烯酸酯、或多官能丙烯酸酯等单体),两种以上的聚合性组分的混合物(例如,两种以上的单体的混合物),或一种或多种聚合性组分和一种或多种其它组分的混合物(例如,单体的混合物;和两种以上的单体与表面活性剂、光引发剂、或二者的混合物;等等)。在一些实例中,预处理组合物包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯、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-金刚烷二醇二丙烯酸酯、壬二醇二丙烯酸酯、间亚二苯甲基二丙烯酸酯、二环戊烷基二丙烯酸酯、或它们的任意

组合。

[0174] 聚合性组分的混合物可以导致协同效应,与具有单一的聚合性组分的预处理组合物相比,产生具有更有利的性能(例如,低粘度、良好的耐蚀刻性和膜稳定性)的组合物。在一个实例中,预处理组合物是1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯和三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯的混合物。在另一实例中,预处理组合物是三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和四甘醇二丙烯酸酯的混合物。通常选择预处理组合物使得在复合聚合性涂层的聚合期间预处理组合物的一种或多种组分与压印抗蚀剂的一种或多种组分聚合(例如,共价地键合)。在一些情况下,预处理组合物包括也在压印抗蚀剂中的聚合性组分、或与压印抗蚀剂中的一种或多种聚合性组分具有共同官能团(例如,丙烯酸酯基)的聚合性组分。预处理组合物的适宜的实例包括多官能丙烯酸酯,例如本文记载的那些,包括丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和第二季戊四醇五丙烯酸酯。

[0175] 可以选择预处理组合物,使得其耐蚀刻性通常与压印抗蚀剂的耐蚀刻性相当,由此促进蚀刻均匀性。在某些情况下,选择预处理组合物,使得在预处理组合物与空气之间的界面的界面能超过用于与预处理组合物一起使用的压印抗蚀剂的界面能,由此促进液体压印抗蚀剂在液体预处理组合物上的快速展开,从而在复合涂层与模板接触之前在基材上形成均匀的复合涂层。预处理组合物与空气之间的界面能通常超过压印抗蚀剂与空气之间或压印抗蚀剂的至少一个组分与空气之间的界面能0.5mN/m至25mN/m、0.5mN/m至15mN/m、0.5mN/m至7mN/m、1mN/m至25mN/m、1mN/m至15mN/m、或1mN/m至7mN/m,尽管这些范围可以基于预处理组合物和压印抗蚀剂的化学和物理性能以及这两种液体之间的所得相互作用而改变。当表面能之间的差太低时,导致压印抗蚀剂的受限制的展开,并且液滴维持似球冠的形状且通过预处理组合物保持分开。当表面能之间的差太高时,导致压印抗蚀剂的过多展开,其中大多数的压印抗蚀剂朝向相邻的液滴移动,使液滴中央排空,以致复合涂层具有在液滴中央上方的凸出区域。因而,当表面能之间的差太低或太高时,所得复合涂层是不均匀的,具有显著凹陷或凸出的区域。当适当选择表面能的差时,压印抗蚀剂快速展开从而得到实质上均一的复合涂层。预处理组合物和压印抗蚀剂的有利选择使填充时间减少50-90%,以致填充可以在短至1秒内,或者在一些情况下甚至短至0.1秒内实现。

[0176] 参考过程400的操作402,图5A描述了包括基底500和粘合层502的基材102。基底500典型地为硅晶片。基底500的其它适宜的材料包括气相法二氧化硅、石英、硅、锗、砷化镓和磷化铟。粘合层502用于增加聚合物层与基底500的粘合,由此在复合涂层的聚合之后在模板与聚合物层分离期间减少聚合物层中的缺陷的形成。粘合层502的厚度典型地在1nm和10nm之间。粘合层502的适宜的材料实例包括美国专利号7,759,407;8,361,546;8,557,351;8,808,808;和8,846,195中公开的那些,所有这些通过参考的方式引入本文。在一个实例中,粘合层由包括ISORAD 501、CYMEL 303ULF、CYCAT 4040或TAG 2678(季铵封端的三氟甲磺酸)、和PM Acetate(由乙酸2-(1-甲氧基)丙酯组成的溶剂,可购自Eastman Chemical Company of Kingsport, TN)的组合物形成。在一些情况下,基材102包括在基底500与粘合层502之间的一个或多个另外的层。在某些情况下,基材102包括在粘合层502上的一个或多个另外的层。为简单起见,基材102描述为仅包括基底500和粘合层502。

[0177] 图5B描述了在预处理组合物已经配置在基材102上而形成预处理涂层506之后的预处理组合物504。如图5B中所示,预处理涂层506直接形成于基材102的粘合层502上。在一

些情况下,预处理涂层506形成于基材102的另一表面上(例如,直接在基底500上)。预处理涂层506使用诸如旋涂、浸涂、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等技术形成于基材102上。在例如,旋涂或浸涂等的情况下,预处理组合物可以溶解于一种或多种溶剂(例如,丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、和丙二醇单甲醚(PGME)等)中以施加至基材,然后将溶剂蒸发掉以留下预处理涂层。预处理涂层506的厚度 t_p 典型地在1nm和100nm之间(例如,在1nm和50nm之间,在1nm和25nm之间,或在1nm和10nm之间)。

[0178] 再次参考图4,过程400的操作404包括将压印抗蚀剂的液滴配置在预处理涂层上,使得压印抗蚀剂各液滴覆盖基材的目标区域。压印抗蚀剂液滴的体积典型地在0.6pL和30pL之间,并且液滴中心之间的距离典型地在35 μ m和350 μ m之间。在一些情况下,压印抗蚀剂与预处理组合物的体积比在1:1和15:1之间。操作406中,随着压印抗蚀剂各液滴超出其目标区域展开,复合涂层形成于基材上。如本文使用的,“预展开(prespreading)”是指在当液滴初始接触预处理涂层且超出目标区域展开时的时间和当模板接触复合涂层时的时间之间出现的压印抗蚀剂的液滴的自发展开。

[0179] 图6A~6D描述了在液滴配置在目标区域上时在预处理涂层上的压印抗蚀剂的液滴的,以及在液滴展开之前、期间和结束时的复合涂层的自上而下的图(top-down view)。尽管液滴以方形栅格来描述,但液滴图案不限于方形或几何图案。

[0180] 图6A描述了在当液滴初始配置在预处理涂层上以致液滴覆盖但未延伸超出目标区域602时的时间在预处理涂层506上的液滴600的自上而下的图。在液滴600配置在预处理涂层506上之后,液滴自发地展开从而覆盖基材的比目标区域大的表面区域,由此复合涂层形成于基材上。图6B描述了在预展开期间(在液滴600超出目标区域602的一些展开之后)并且典型地在压印抗蚀剂和预处理组合物的一些混杂之后的复合涂层604的自上而下的图。如图所示,复合涂层604是液态预处理组合物和液态压印抗蚀剂的混合物,其中区域606含有大部分的压印抗蚀剂(“富有”压印抗蚀剂),并且区域608含有大部分的预处理组合物(“富有”预处理组合物)。随着预展开推进,复合涂层604可以形成预处理组合物和压印抗蚀剂的更均一的混合物。

[0181] 展开可推进直到一个或多个区域606接触一个或多个相邻的区域606。图6C和6D描述了在展开结束时的复合涂层604。如图6C中所示的,各区域606展开从而在边界610接触各相邻的区域606,而区域608在区域606之间减小成离散(非连续)部分。在其它情况下,如图6D中所示,区域606展开从而形成连续层,使得区域608是不可分辨的。图6D中,复合涂层604可以是预处理组合物和压印抗蚀剂的均一的混合物。

[0182] 图7A~7D是分别沿着图6A~6D的线w-w、x-x、y-y和z-z的截面图。图7A是沿着图6A的线w-w的截面图,描述了覆盖对应于目标区域602的基材102的表面区域的压印抗蚀剂的液滴600。各目标区域(和初始配置各液滴)具有由线c-c表示的中央,并且线b-b表示在两个目标区域602的中央之间等距离的位置。为简便起见,液滴600描述为接触基材102的粘层502,并且描述了压印抗蚀剂和预处理组合物没有混杂。图7B是沿着图6B的线x-x的截面图,描述了在区域606已经超出目标区域602展开之后,具有在区域606之间露出的区域608的复合涂层604。图7C是沿着图6C的线y-y的在预展开结束时的截面图,描述了作为预处理组合物和压印抗蚀剂的均一的混合物的复合涂层604。如图所示,区域606已经展开从而比图7B中覆盖更大的基材的表面,并且区域608相应地减小。起源于液滴600的区域606作为凸

部描述,然而,复合涂层604可以大体上是平面的或者包括凹部区域。在某些情况下,预展开可以持续超出图7C中描述的地方,而压印抗蚀剂在预处理组合物上形成连续的层(没有混杂或者具有完全或部分的混杂)。图7D是沿着图6D的线z-z的截面图,描述了在展开结束时作为预处理组合物和压印抗蚀剂的均一的混合物的复合涂层604,其中在液滴中央cc附近的复合涂层的凹部区域在边界610交会,使得在液滴边界的聚合性涂层的厚度超过在液滴中央的复合涂层的厚度。如图7C和7D中所示的,当复合涂层与纳米压印光刻模板接触时,在两个目标区域的中央之间等距离的位置处的复合涂层604的厚度可以不同于两个目标区域的之一的中央处的复合涂层的厚度。

[0183] 再次参考图4,过程400的操作408和410分别包括使复合涂层与模板接触,和使复合涂层聚合从而得到在纳米压印光刻基材上具有复合聚合物层的纳米压印光刻层叠体。

[0184] 在一些情况下,如图7C和7D中所示的,复合涂层604在预展开结束时(即,就在复合涂层与模板接触之前)是均一的混合物或实质上均一的混合物(例如,在空气-复合涂层界面)。如此,模板接触均一的混合物,其中大部分的混合物典型地源于压印抗蚀剂。因而,压印抗蚀剂的脱模性会通常支配复合涂层与模板的相互作用,以及聚合物层与模板的分离,包括由于模板和聚合物层之间的分离力而导致的缺陷形成(或者不存在)。

[0185] 然而,如图8A和8B中所描述的,复合涂层604可以包括分别富有预处理组合物和富有压印抗蚀剂的区域608和606,以致模板110接触复合涂层604的具有不同的物理和化学性能的各区域。为简便起见,区域606中的压印抗蚀剂描述为已经替换了预处理涂层,以致区域606与基材直接接触,并且没有显示出混杂。因而,区域608中的预处理组合物的厚度是不均匀的。图8A中,区域606的最大高度p超过预处理组合物的最大高度i,以致模板110主要接触区域606。图8B中,区域608的最大高度i超过压印抗蚀剂的最大高度p,以致模板110主要接触区域608。因而,模板110与所得复合聚合物层的分离和与其相关的缺陷密度是不均匀的且是基于模板和压印抗蚀剂之间以及模板和预处理组合物之间的不同的相互作用。因而,对于某些的预处理组合物(例如,包括单一单体或两种以上的单体的混合物但是没有表面活性剂的预处理组合物),对于复合涂层,在模板接触复合涂层时在气-液界面形成均一的混合物,或至少大体上均一的混合物可能是有利的。

[0186] 图9A~9C和10A~10C是描述模板110和在复合涂层与模板接触之前和接触期间、和在模板与复合聚合物层分离从而得到纳米压印光刻层叠体之后,在具有基底500和粘胶层502的基材102上的复合涂层604的截面图。图9A~9C中,复合涂层604作为预处理组合物和压印抗蚀剂的均一的混合物来描述。图10A~10C中,复合涂层604作为预处理组合物和压印抗蚀剂的不均一的混合物来描述。

[0187] 图9A描述了模板110与基材102上的均一的复合涂层900的初始接触的截面图。图9B中,模板110已朝向基材102推进,以致复合涂层900填充模板110的凹部。在复合涂层900聚合从而在基材102上得到均一的聚合物层之后,模板110与聚合物层分离。图9C描述了具有均一的复合聚合物层904的纳米压印光刻层叠体902的截面图。

[0188] 图10A描述了模板110与基材102上的复合涂层604的初始接触的截面图。不均一的复合涂层1000包括区域606和608。如图所示,在区域606中的压印抗蚀剂和区域608中的预处理组合物之间很少或没有混杂出现。图10B中,模板110已朝向基材102推进,以致复合涂层1000填充模板110的凹部。在复合涂层1000聚合从而在基材102上得到不均一的聚合物层

之后,模板110与聚合物层分离。图10C描述了具有不均一的复合聚合物层1004的纳米压印光刻层叠体1002的截面图,所述不均一的复合聚合物层1004具有对应于不均一的复合涂层1000的区域606和608的区域1006和1008。因而,复合聚合物层1002的化学组成是不均一的或非均匀的,并且包括具有源于富有压印抗蚀剂的混合物的组成的区域1006和具有源于富有预处理组合物的混合物的组成的区域1008。区域1006和1008的相对尺寸(例如,露出的表面积、模板覆盖的表面积、或体积)可以至少部分地基于在复合涂层与模板接触之前预展开的程度或由于与模板接触而导致的展开的程度而改变。在一些情况下,区域1006可以通过区域1008分开或有界限,以致复合聚合物层包括多个通过边界分开的中央区域,而在边界的复合聚合物层1004的化学组成不同于在中央区域内部的复合聚合物层的化学组成。

[0189] 上述复合涂层604与模板110的接触可以在含有冷凝性气体的氛围(下文中,称为“冷凝性气体氛围”)下进行。如本文使用的,冷凝性气体是指通过当模板110上形成的微细图案的凹部和模具与基材之间的间隙填充有在该氛围下的气体与预处理组合物和压印抗蚀剂时产生的毛细管压力而冷凝和液化的气体。在复合涂层与模板接触时,冷凝性气体在预处理组合物和压印抗蚀剂与模板110接触之前在该氛围下作为气体存在。

[0190] 在复合涂层与模板在冷凝性气体氛围下接触时,填充微细图案的凹部的液体,以致气泡消失时,产生优异的填充性能。冷凝性气体可以溶解于预处理组合物和/或压印抗蚀剂中。

[0191] 冷凝性气体的沸点不受限,只要温度等于或低于在复合涂层与模板接触时的环境温度即可。沸点优选为-10℃至23℃,更优选为10℃至23℃。在该范围内,产生更好的填充性能。

[0192] 在环境温度下在复合涂层与模板接触时冷凝性气体的蒸气压不受限,只要压力等于或低于在复合涂层与模板接触时压印的模具压力即可。蒸气压优选为0.1至0.4MPa。在该范围内,产生更好的填充性能。在环境温度下大于0.4MPa的蒸气压趋于对于气泡的消失不充分有效。另一方面,在环境温度下小于0.1MPa的蒸气压趋于需要减压和复杂的设备。

[0193] 在复合涂层与模板接触时的环境温度不受限,并且优选为20℃至25℃。

[0194] 适宜的冷凝性气体的具体实例包括含氟烃类,其包括氯氟烃(CFC)如三氯氟甲烷,碳氟化合物(FC),氢氯氟烃(HCFC),氢氟烃(HFC)如1,1,1,3,3-五氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-245fa, PFP),和氢氟醚(HFE)如五氟乙基甲基醚($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$, HFE-245mc)。其中,从在20℃至25℃的环境温度下在复合涂层与模板的接触时的优异的填充性的观点出发,1,1,1,3,3-五氟丙烷(23℃下的蒸气压:0.14MPa,沸点:15℃),三氯氟甲烷(23℃下的蒸气压:0.1056MPa,沸点:24℃)和五氟乙基甲基醚是优选的。此外,从优异的安全性的观点出发,1,1,1,3,3-五氟丙烷是特别优选的。这些冷凝性气体的一种可以单独使用,或者这些冷凝性气体的两种以上可以作为混合物使用。

[0195] 这些冷凝性气体可以作为与非冷凝性气体如空气、氮气、二氧化碳、氦气和氩气的混合物来使用。从填充性能的观点出发,氦气优选作为要与冷凝性气体混合的非冷凝性气体。氦气可以渗入模具205。因此,当在复合涂层与模板接触时形成于模具205上的微细图案的凹部填充有在该氛围下的气体(冷凝性气体和氦气)与预处理组合物和/或压印抗蚀剂时,冷凝性气体在氦气渗入模具的同时液化。

[0196] 通过模板与复合聚合物层分离而得到的聚合物层具有特定的图案形状。如图2中

所示,剩余层204可以保留在除了具有该形成的图案形状的区域之外的区域中。在这样的情况下,存在于要从具有获得的图案形状的固化层202中除去区域中的剩余层204通过蚀刻气体除去。结果,可以获得具有期望图案形状(例如,源于模板110的图案形状)的图案化固化层而没有剩余层(即,基材102的表面上期望的部分露出)。

[0197] 在这种背景下,用于除去剩余层204的适宜的方法的实例包括涉及通过例如蚀刻等技术除去在具有图案形状的固化层202的凹部存在的剩余层204,从而使在具有图案形状的该固化层202的图案中的凹部的基材102的表面露出的方法。

[0198] 在通过蚀刻除去在具有图案形状的固化层202的凹部存在的剩余层204的情况下,其具体方法不受限,并且可以使用本领域中已知的传统方法,例如,使用蚀刻气体的干式蚀刻。本领域中已知的传统干式蚀刻设备可用于干式蚀刻。蚀刻气体根据待进行该蚀刻的固化层的元素组成而适当地选择。例如,可以使用卤素气体(例如, CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、 $CBrF_3$ 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 、和 Cl_2)、含氧原子的气体(例如, O_2 、 CO 和 CO_2)、非活性气体(例如,He、 N_2 和Ar)、或者诸如 H_2 或 NH_3 等气体。这些气体可以作为混合物使用。

[0199] 当使用的基材102(待处理的基材)是通过诸如硅烷偶联处理、硅氮烷处理和有机薄膜形成等表面处理改善对固化层202的粘合性的基材时,这样的表面处理层也可以通过蚀刻除去,接着蚀刻在具有图案形状的固化层202的凹部存在的剩余层。

[0200] 上述生产方法可以在期望位置处产生具有期望图案形状(源于模板110的图案形状)的图案化固化层而没有剩余层,并且可以生产具有该图案化固化层的制品。基材102如本文所述可以进一步处理。

[0201] 获得的图案化固化层可以用于例如,后述的半导体加工中,或者也可以用作光学构件(包括作为光学构件的一部分的用途)如衍射光栅或偏光器,从而获得光学组件。在这样的情况下,可以制备至少具有基材102和配置在该基材102上的图案化固化层的光学组件。对于反色调方法(reverse tone process),分开的剩余层蚀刻是不需要的。然而,应理解的是粘合层蚀刻与抗蚀剂蚀刻是兼容的。

[0202] 在除去剩余层之后,不具有剩余层的图案化固化层304在表面露出的基材102的部分的干式蚀刻中用作抗蚀膜。本领域中已知的传统干式蚀刻设备可用于干式蚀刻。蚀刻气体根据待进行该蚀刻的固化层的元素组成和基材102的元素组成而适当地选择。例如,可以使用卤素气体(例如, CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、 $CBrF_3$ 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 、和 Cl_2)、含氧原子气体(例如, O_2 、 CO 和 CO_2)、非活性气体(例如,He、 N_2 和Ar)、或者诸如 H_2 或 NH_3 等气体。这些气体可以作为混合物使用。用于除去上述剩余层的蚀刻气体和用于基材处理的蚀刻气体可以是相同或不同的。

[0203] 如前面所述,预处理组合物和压印抗蚀剂的不均一的混合物可以形成于具有图案形状的固化层202中。

[0204] 预处理组合物优选具有与压印抗蚀剂近乎相同的耐干蚀刻性。这使得基材102甚至在具有高浓度的预处理组合物的区域中也有利地处理。结果,基材102可以被均匀地处理。

[0205] 除了上述一系列步骤(生产过程)之外,可以形成电子组件从而在基材102上得到基于源自模板110的图案形状的电路结构。因而,可以生产用于半导体器件等中的电路基材。此类半导体器件的实例包括LSI、系统LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM和NAND闪

存。该电路基材也可以连接至例如，电路基材用电路控制机构，从而形成诸如显示器、照相机和医学设备等电子装备。

[0206] 同样地，不具有剩余层的图案化固化产物也可以在通过干式蚀刻的基材处理中用作抗蚀膜，从而生产光学组件。

[0207] 可选地，石英基材可以用作基材102，图案化固化产物202可以用作抗蚀膜。在这样的情况下，石英基材可以通过干式蚀刻来处理，从而制备石英压印模具的复制品（复制模具）。

[0208] 在制备电路基材或电子组件的情况下，图案化固化产品202最后可从处理后的基材移除或可构造为作为构成器件的构件保留。

[0209] 实施例

[0210] 在下述实施例中，在压印抗蚀剂与空气之间的界面的报道的界面能通过最大泡压法来测量。该测量使用由德国Krüss GmbH of Hamburg制造的BP2泡压张力计来进行。在最大泡压法中，测量借助于毛细管在液体中形成的气泡的最大内压。使用已知直径的毛细管，表面张力可以由杨-拉普拉斯公式计算。对于预处理组合物，在预处理组合物与空气之间的界面的界面能通过最大泡压法来测量，或者作为制造商报道的值来得到。

[0211] 粘度使用设置在23°C下的温度受控的浴使用具有小的样品适配器的Brookfield DV-II+Pro来测量。报道的粘度值是五次测量的平均值。

[0212] 在基材上制备如下形成的粘合层：通过将借助于组合约77g ISORAD 501、约22g CYMEL 303ULF和约1g TAG 2678、并且将该混合物引入大约1900g的PM Acetate而制成的粘合剂组合物固化。将粘合剂组合物在500和4,000转数/分钟之间的旋转速度下旋涂到基材（例如，硅晶片）上从而提供大体上平滑的具有均匀厚度的平面层。将旋涂的组合物暴露至160°C的热光化能量(thermal actinic energy)大约2分钟。所得粘合层约3nm至约4nm厚。

[0213] 比较例1和实施例1-3中，在空气/压印抗蚀剂界面具有33mN/m的表面张力的压印抗蚀剂用于表明压印抗蚀剂在各种表面上的展开。压印抗蚀剂是包括如下的聚合性组合物：约45wt%的单官能丙烯酸酯（例如，丙烯酸异冰片酯和丙烯酸苄酯）、约48wt%的双官能丙烯酸酯（例如，新戊二醇二丙烯酸酯）、约5wt%的光引发剂（例如，TPO和4265）、和约3wt%的表面活性剂（例如， $X-R-(OCH_2CH_2)_nOH$ ，其中R=烷基、芳基、或聚（丙二醇），X=H或 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ ，n是整数（例如，2至20、5至15、或10至12）（例如，X= $-(OCH_2CH_2)_nOH$ ，R=聚（丙二醇），n=10-12）和含氟表面活性剂，其中X=全氟化烷基的混合物）。

[0214] 比较例1中，压印抗蚀剂直接配置在纳米压印光刻基材的粘合层上。图11是在以格子图案的液滴的分配开始1.7秒后在基材的粘合层1102上的压印抗蚀剂的液滴1100的图像。如该图像中可见的，液滴1100已经从基材上的目标区域向外展开。然而，限制了超出目标区域的展开，并且露出的粘合层1102的面积超过液滴1100的面积。该图像和其它图像中可见的环如环1104是牛顿干涉环，其表示在液滴的各区域中的厚度的差。抗蚀剂液滴尺寸大约为2.5pL。图11具有 2×7 （间距）²的液滴的交错的格子（例如，沿水平方向2单位，在线之间具有3.5单位）。下面每一根线沿水平方向移动1单位。

[0215] 实施例1-3中，预处理组合物A-C分别配置在纳米压印光刻基材上从而形成预处理涂层。压印抗蚀剂的液滴配置在预处理涂层上。图12-14示出压印抗蚀剂的液滴的分配开始之后的复合涂层的图像。尽管这些实施例中在预处理组合物与压印抗蚀剂之间出现混杂，

为简便起见,以下在没有参照混杂的情况下描述压印抗蚀剂的液滴和预处理涂层。预处理组合物经由旋涂配置在晶片基材上。更特别地,预处理组合物溶解于PGMEA(0.3wt%的预处理组合物/99.7wt%的PGMEA)并且旋涂在晶片基材上。在溶剂蒸发时,基材上的所得预处理涂层的典型厚度在5nm至10nm的范围内(例如,8nm)。图12-14中,抗蚀剂液滴尺寸大约为2.5pL。图12和14具有 2×7 (间距)²的液滴的交错的格子(例如,沿水平方向2单位,在线之间具有3.5单位)。下面每一根线沿水平方向移动1单位。图13示出 2×6 (间距)²的液滴的交错的格子。间距值是84.5 μ m。抗蚀剂与预处理层的体积比在1至15的范围内(例如,6-7)。

[0216] 表1列出用于实施例1-3中的预处理组合物A-C和压印抗蚀剂的表面张力(空气/液体界面)。

[0217] 表1. 预处理组合物的表面张力

实施例	预处理组合物	预处理表面张力(mN/m)	压印抗蚀剂表面张力(mN/m)	表面张力的差(mN/m)
[0218] 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

[0219] 实施例1(参见表1)中,压印抗蚀剂的液滴配置在具有预处理组合物A(Sartomer 492或“SR492”)的涂层的基材上。购自Sartomer, Inc. (宾夕法尼亚州,美国)的SR492是丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(多官能丙烯酸酯)。图12示出在以交错格子图案的离散部分的分配开始1.7秒后在预处理涂层1202上的压印抗蚀剂的液滴1200和所得复合涂层1204的图像。该实施例中,液滴保持其似球冠的形状,并且压印抗蚀剂的展开受限制。如图12中可见的,比较例1中在液滴1200的展开超过粘合层上的压印抗蚀剂的展开时,液滴通过预处理涂层1202保持分开,这形成在液滴周围的边界1206。压印抗蚀剂的特定组分超出液滴中央展开,形成了围绕液滴1200的区域1208。区域1208通过预处理涂层1202分开。受限制的展开至少部分地归因于预处理组合物A和压印抗蚀剂之间的表面张力的小的差(1mN/m),以致对于液滴的展开不存在显著的能量优势。也理解其它因素如摩擦影响了展开的程度。

[0220] 实施例2(参见表1)中,压印抗蚀剂的液滴配置在具有预处理组合物B(Sartomer 351HP或“SR351HP”)的涂层的基材上。购自Sartomer, Inc. (宾夕法尼亚州,美国)的SR351HP是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(多官能丙烯酸酯)。图13示出在以方形格子图案的液滴的分配开始1.7秒后在预处理涂层1302上的压印抗蚀剂的液滴1300和所得复合涂层1304的图像。1.7秒后,液滴1300覆盖基材的大部分的表面区域,并且通过预处理涂层1302分开,这形成在液滴周围的边界1306。液滴1300比实施例1中的液滴1200更均匀,因而观察到比实施例1的展开显著的改善。更大的展开程度至少部分地归因于预处理组合物B和压印抗蚀剂之间比实施例1的预处理组合物A和压印抗蚀剂之间的表面张力的差更大(3.1mN/m)。

[0221] 实施例3(参见表1)中,压印抗蚀剂的液滴配置在具有预处理组合物C(Sartomer 399LV或“SR399LV”)的涂层的基材上。购自Sartomer, Inc. (宾夕法尼亚州,美国)的SR399LV是二季戊四醇五丙烯酸酯(多官能丙烯酸酯)。图14示出在以三角形格子图案的液滴的分配

开始1.7秒后在预处理涂层1402上的压印抗蚀剂的液滴1400和所得复合涂层1404的图像。如图14中可见的,液滴1400通过预处理涂层1402在边界1406分开。然而,大多数压印抗蚀剂在液滴边界累积,以致大多数聚合性材料在液滴边界处,并且液滴中央实质上是空的。展开程度至少部分地归因于预处理组合物C和压印抗蚀剂之间的表面张力的大的差(6.9mN/m)。

[0222] 测量作为实施例1-3的压印抗蚀剂和实施例2的预处理组合物B的预展开时间的函数的缺陷密度。图15示出由于模板的不填充而导致的缺陷密度(空隙)。曲线1500示出对于28nm线/间隔图案区域作为展开时间(秒)的函数的缺陷密度(每 cm^2 的缺陷的数量),其中缺陷密度在0.9秒时接近 $0.1/\text{cm}^2$ 。曲线1502示出在具有特征尺寸的范围的整个领域上作为展开时间(秒)的函数的缺陷密度(每 cm^2 的缺陷的数量),其中缺陷密度在1秒时接近 $0.1/\text{cm}^2$ 。通过比较,在没有预处理时,对于整个领域在2.5秒和3.0秒之间的展开时间典型地实现接近 $0.1/\text{cm}^2$ 的缺陷密度。

[0223] 预处理组合物PC1-PC9的性能在表2中示出。以下示出PC1-PC9的关键。粘度如文本描述的在23°C的温度下测量。为计算如表2中示出的在500ms时的直径比,使压印抗蚀剂的液滴(液滴尺寸~25pL)在粘合层上涂布有预处理组合物(约8nm至10nm的厚度)的基材上展开,并且在500ms经过时间时记录液滴直径。将在500ms时具有各预处理组合物的液滴直径除以粘合层上的不具有预处理组合物的压印抗蚀剂的液滴直径。如表2中所示,在500ms时在PC1上的压印抗蚀剂的液滴直径比粘合层上的不具有预处理涂层的压印抗蚀剂的液滴直径大60%。图16示出对于预处理组合物PC1-PC9作为时间(ms)的函数的液滴直径(μm)。相对耐蚀刻性是各预处理组合物的Ohnishi参数除以压印抗蚀剂的Ohnishi参数。PC1-PC9的相对耐蚀刻性(预处理组合物的耐蚀刻性与压印抗蚀剂的耐蚀刻性的比例)在表2中示出。

[0224] 表2. 预处理组合物PC1-PC9的性能

预处理组合物	表面张力(mN/m)	23°C下的粘度(cP)	500ms时的直径比	相对耐蚀刻性
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
压印抗蚀剂	33		1.00	1.0

[0226] PC1: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer)

[0227] PC2:三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯, $n\sim 1.3$ (Osaka Organic)

[0228] PC3:1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯

[0229] PC4:聚(乙二醇)二丙烯酸酯, M_n ,平均=575(Sigma-Aldrich)

[0230] PC5:四甘醇二丙烯酸酯(Sartomer)

[0231] PC6:1,3-金刚烷二醇二丙烯酸酯

[0232] PC7:壬二醇二丙烯酸酯

[0233] PC8:间亚二甲苯基二丙烯酸酯

[0234] PC9:三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(Sartomer)

[0235] 预处理组合物PC3和PC9以各种重量比组合从而得到具有表3中示出的重量比的预处理组合物PC10-PC13。PC3和PC9与由其形成的混合物的性能的比较揭示了协同效应。例如,PC3具有相对低的粘度,并且允许相对快速的模板填充,但是具有相对不良的耐蚀刻性。相对地,PC9具有相对良好的耐蚀刻性和膜稳定性(低蒸发损失),但是相对粘稠并且表明相对缓慢的模板填充。然而,PC3和PC9的组合得到具有有利的性能的组合的预处理组合物,所述有利的性能包括相对低的粘度、相对快速的模板填充、和相对良好的耐蚀刻性。例如,发现具有30wt%的PC3和70wt%的PC9的预处理组合物具有37.2mN/m的表面张力,1.61的直径比,和3.5的Ohnishi参数。

[0236] 表3. 预处理组合物PC10-PC13的组成

[0237]

预处理组合物	PC3(wt%)	PC9(wt%)
PC10	25	75
PC11	35	65
PC12	50	50
PC13	75	25

[0238] 图17A示出包括各种比例的PC3和PC9(即,100wt%的PC3至100wt%的PC9)的预处理组合物的粘度的曲线。图17B示出PC3、PC13、PC12、PC11、PC10和PC9的液滴直径(如关于表2描述测量的)。图17C示出表面张力(mN/m)对于PC3和PC9的分数。

[0239] 已经描述了许多实施方案。然而,将理解的是可以在不偏离本公开的精神和范围的情况下进行各种修改。因此,其它实施方案也在所附权利要求的范围内。

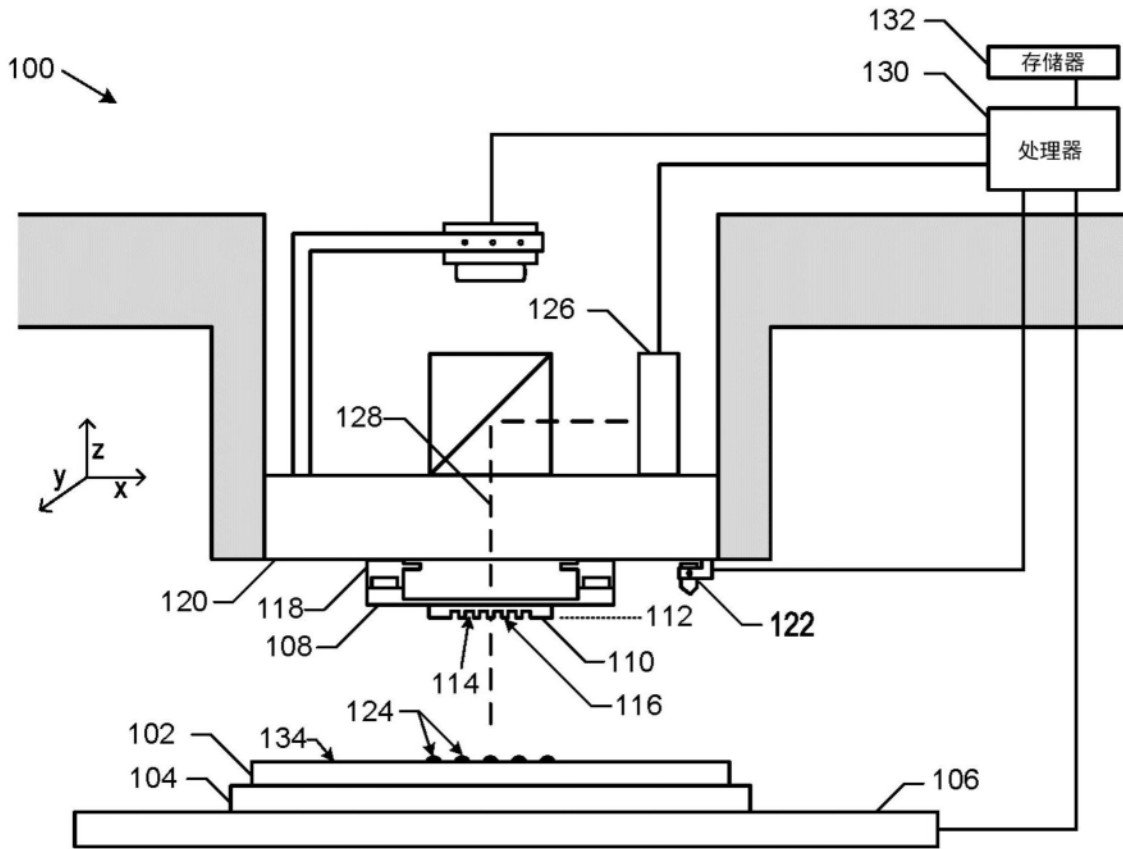


图1

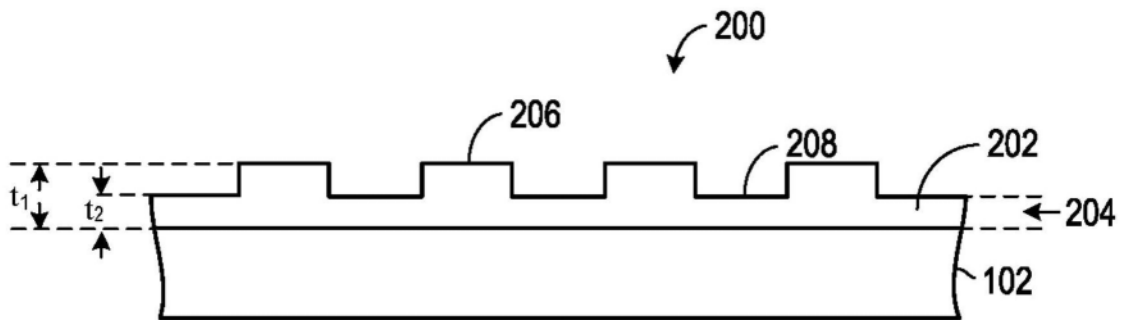


图2

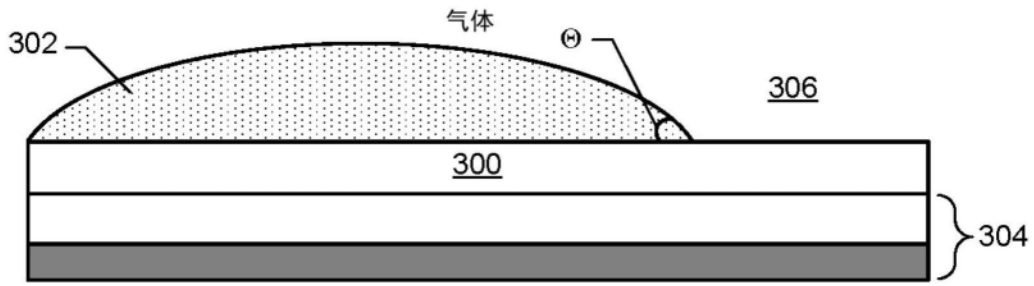


图3A

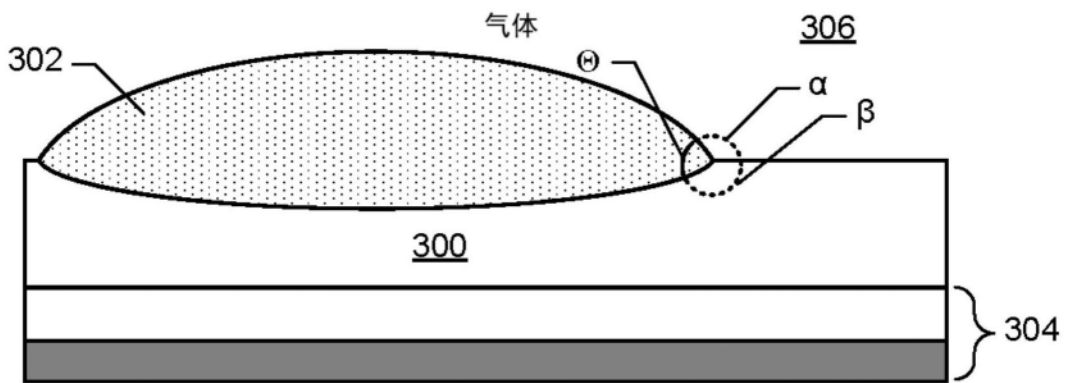


图3B

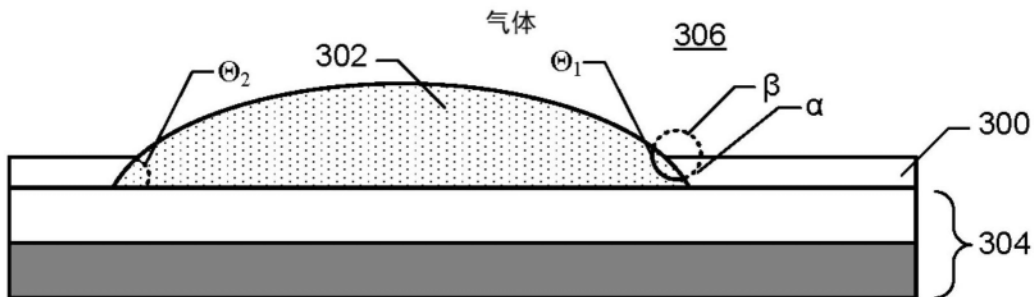


图3C

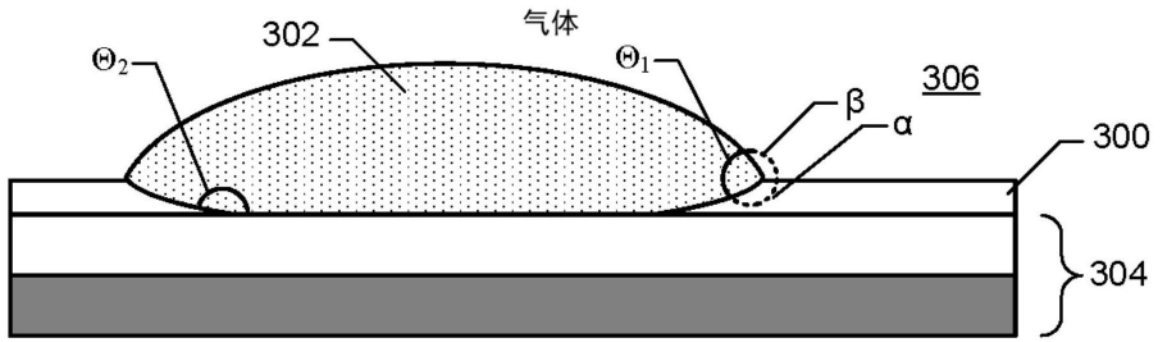


图3D

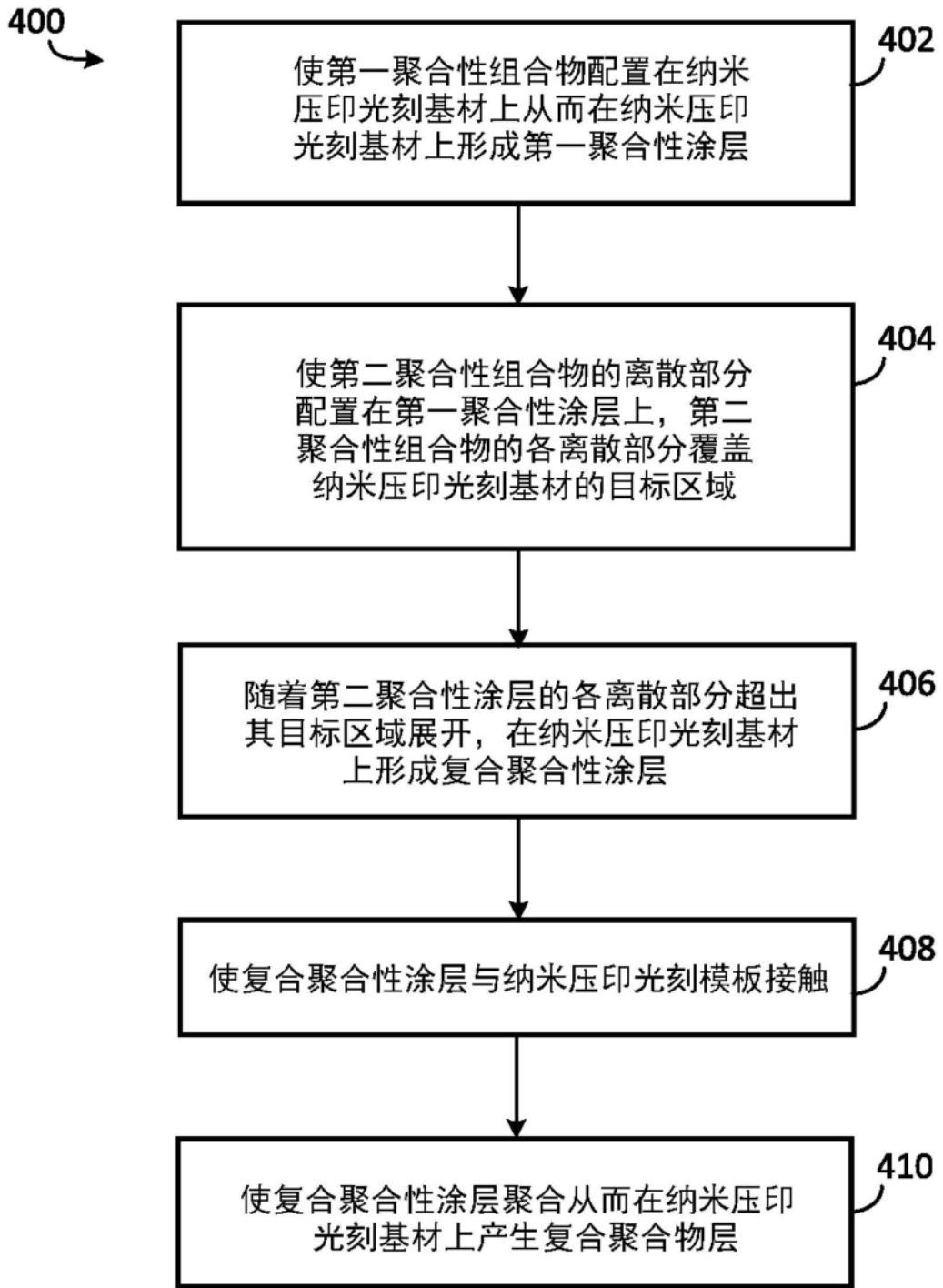


图4

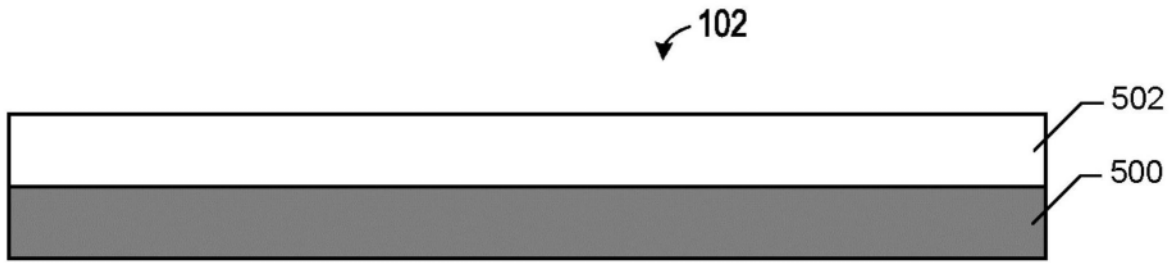


图5A

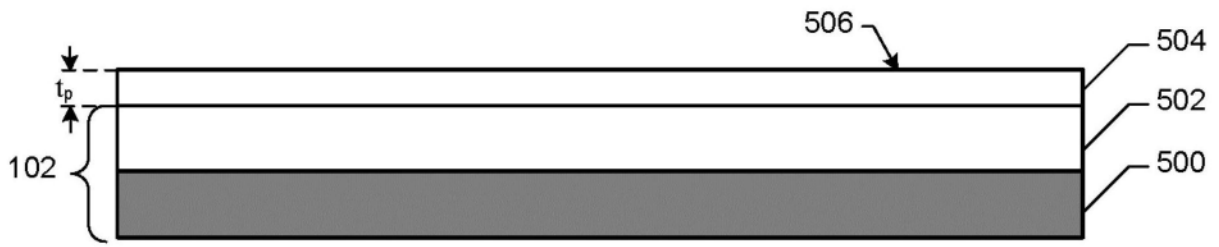


图5B

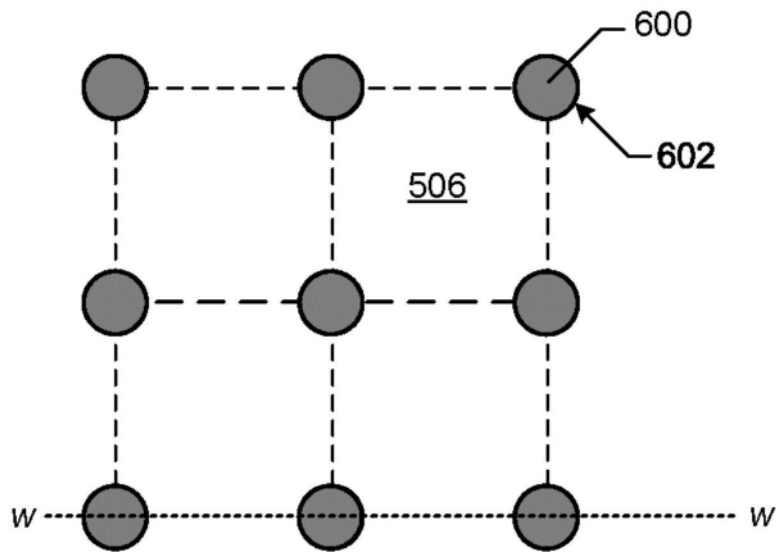


图6A

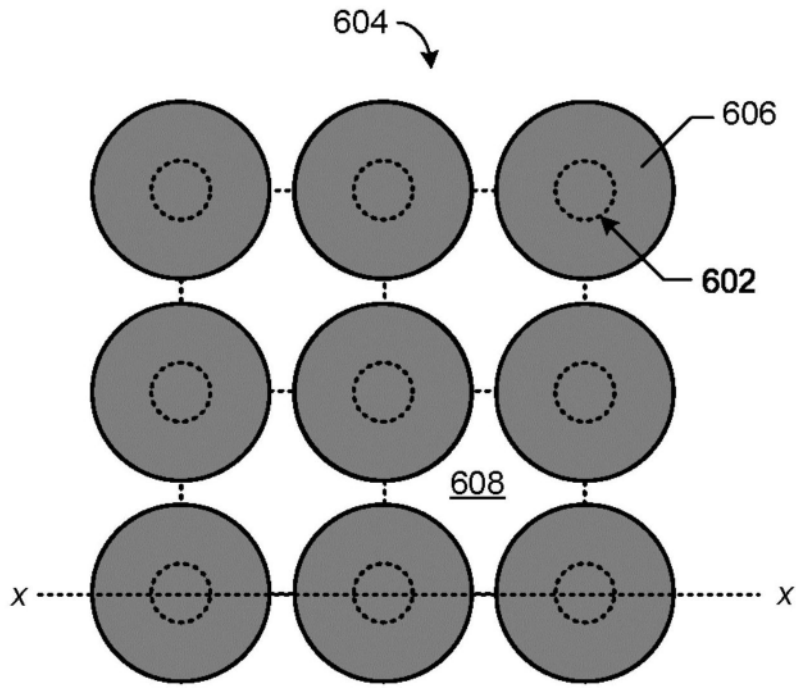


图6B

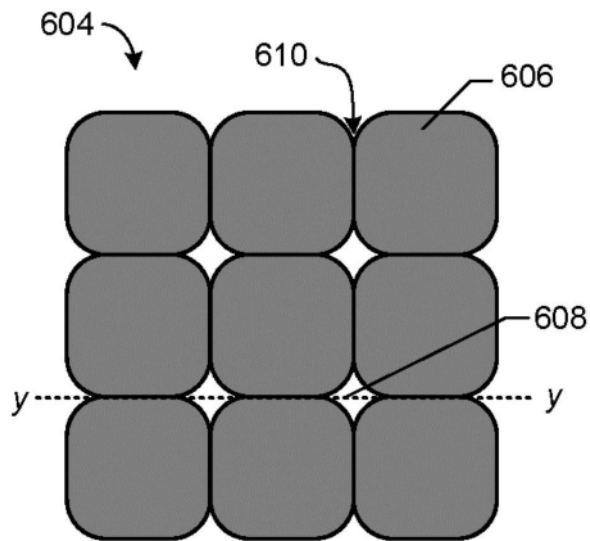


图6C

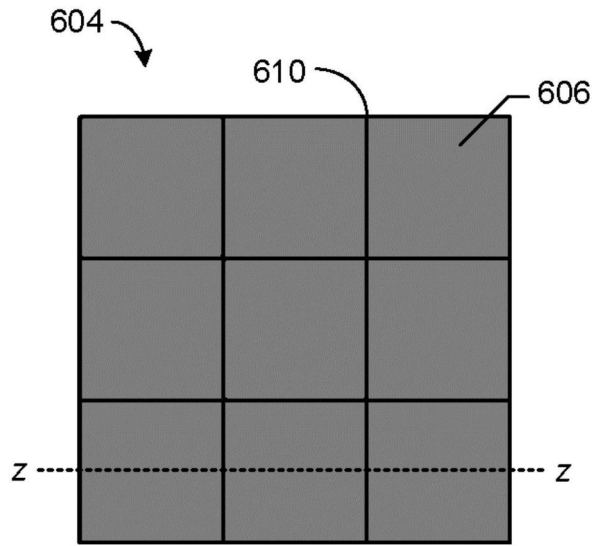


图6D

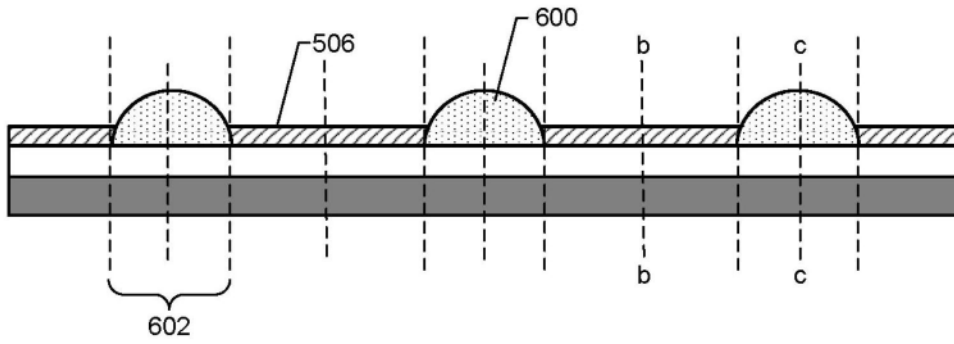


图7A

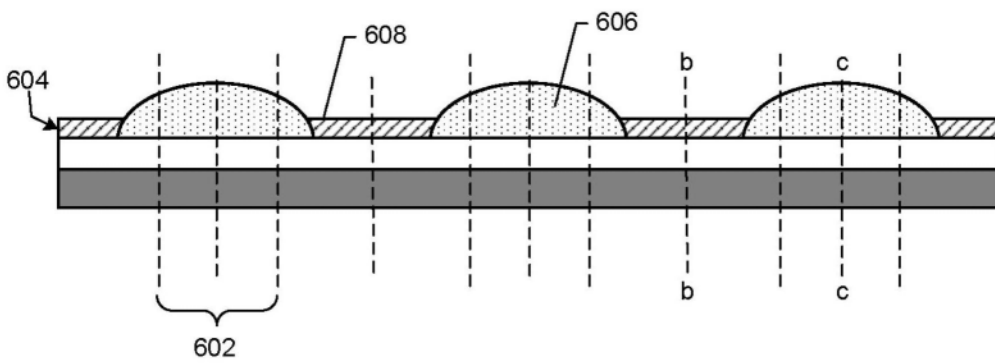


图7B

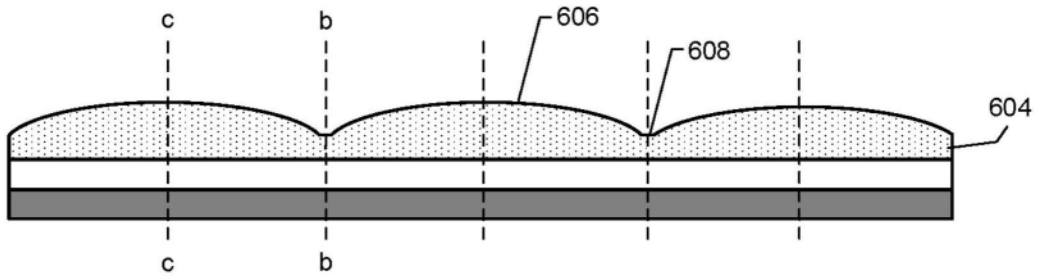


图7C

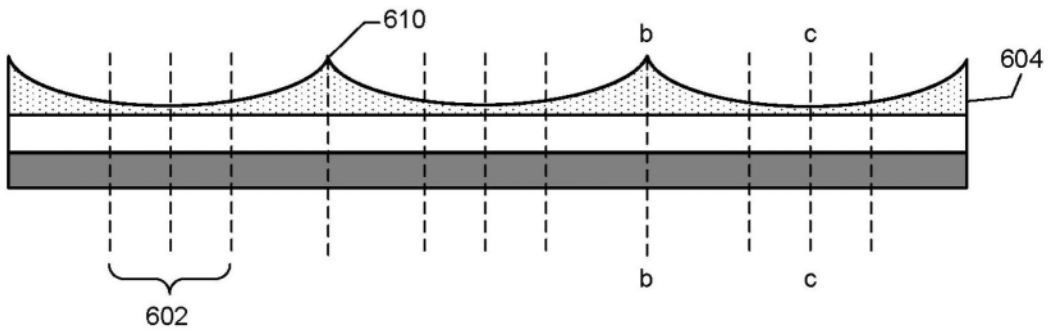


图7D

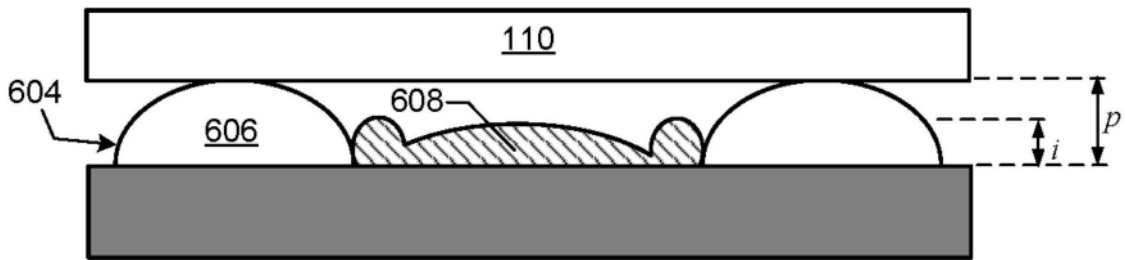


图8A

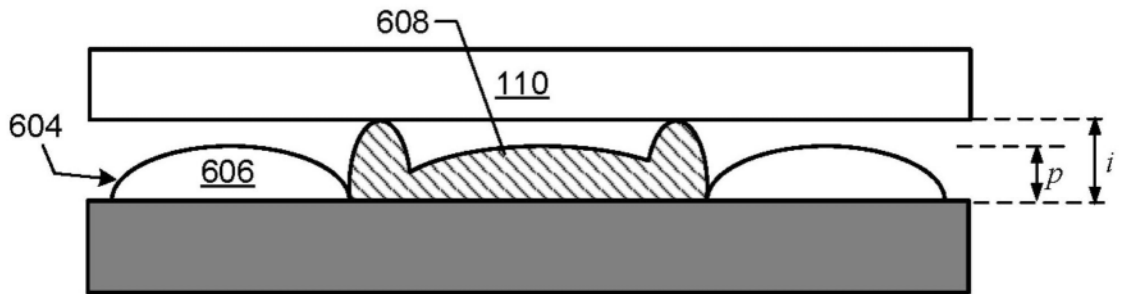


图8B

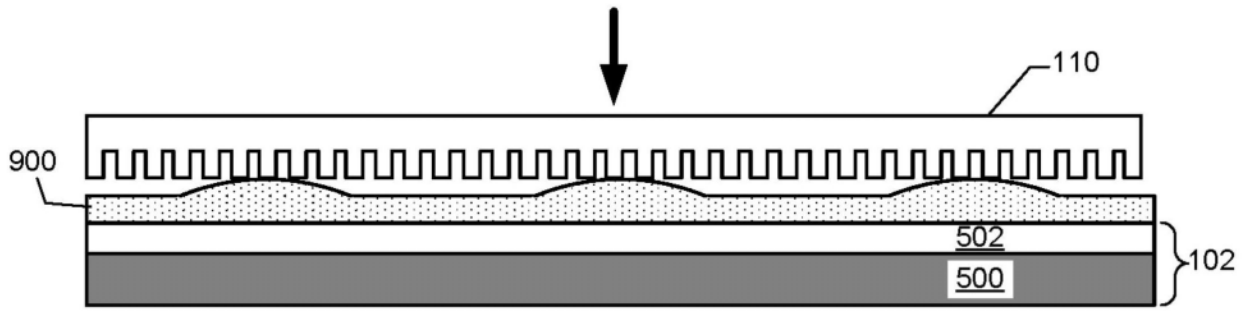


图9A

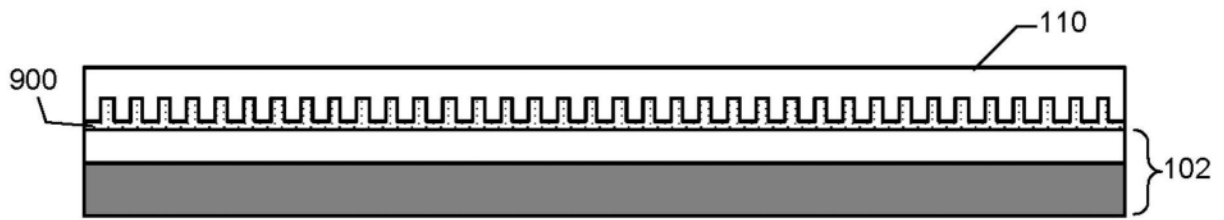


图9B

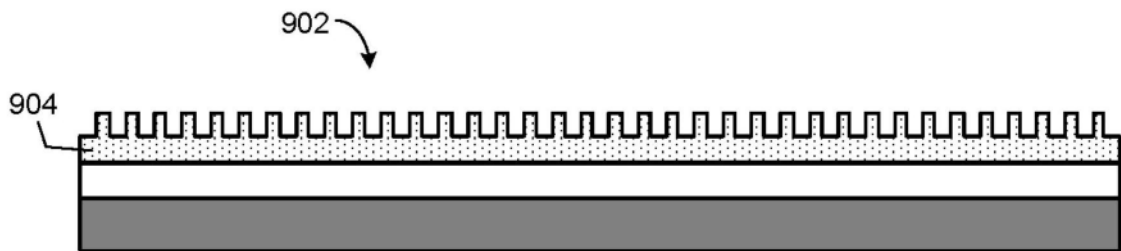


图9C

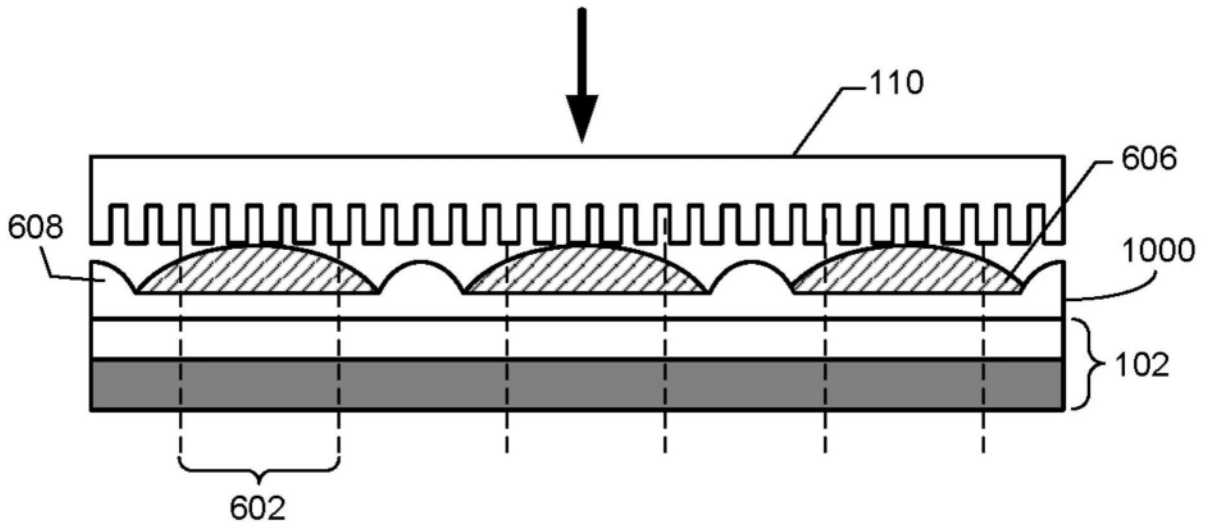


图10A

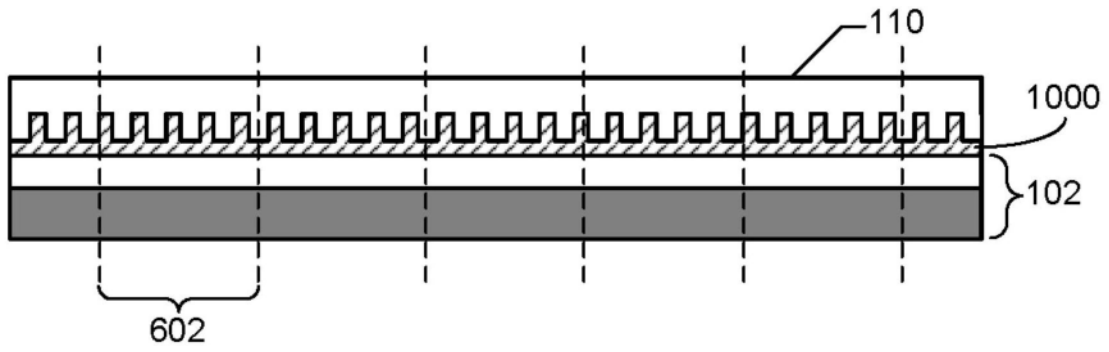


图10B

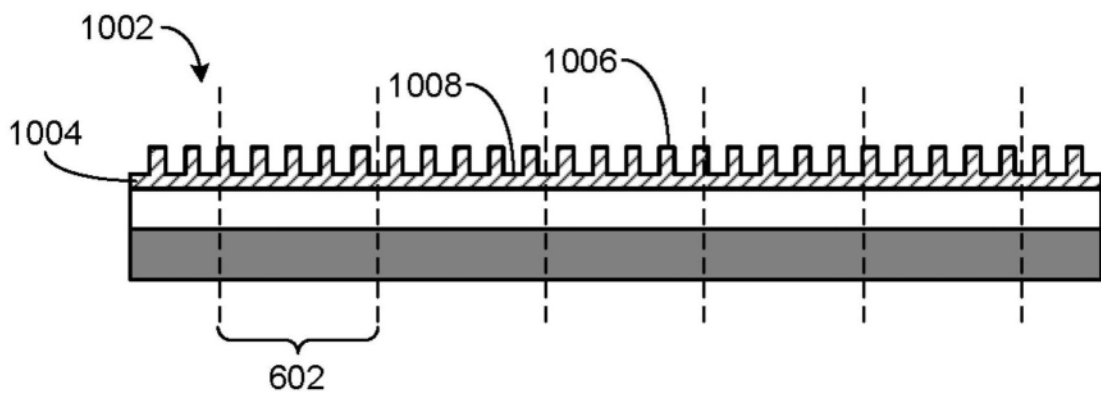


图10C

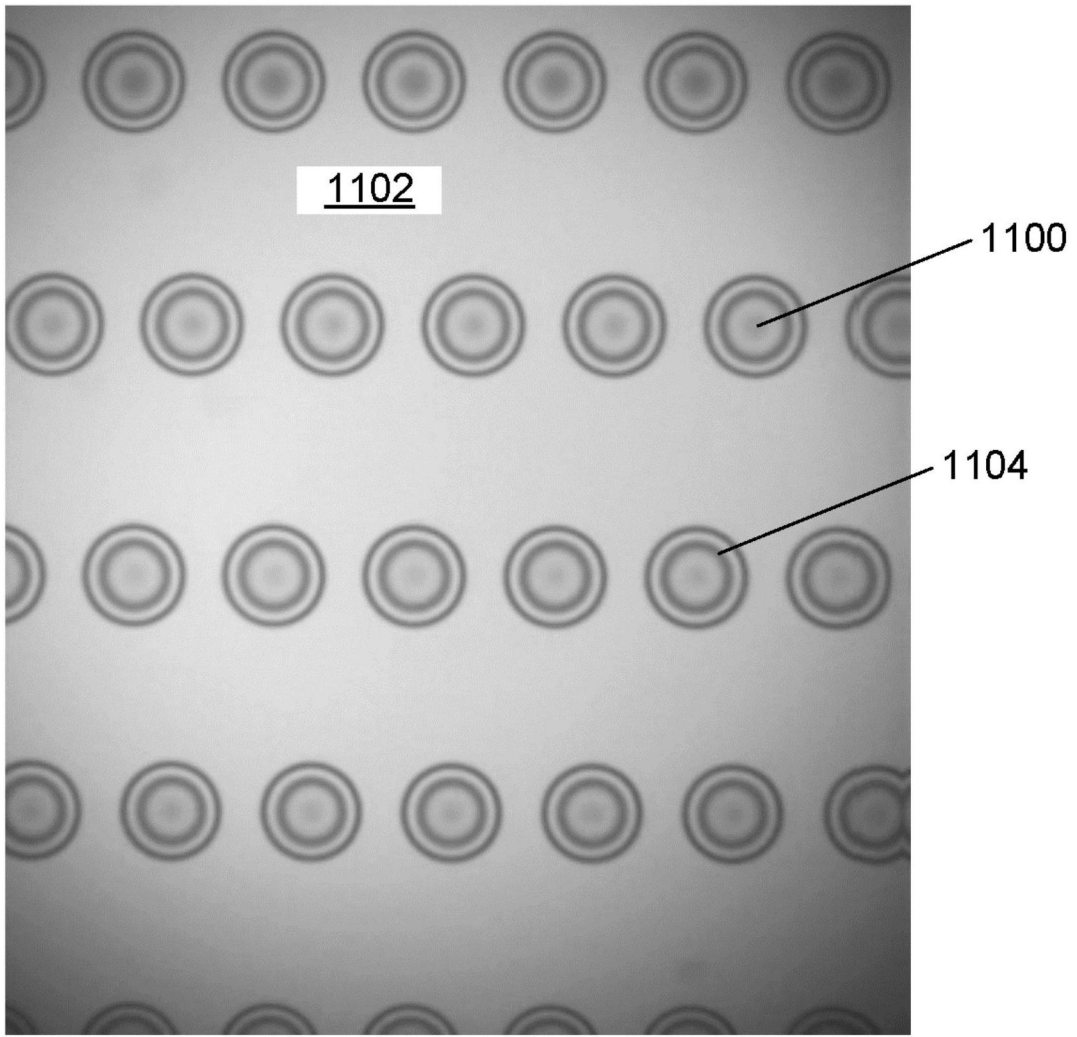


图11

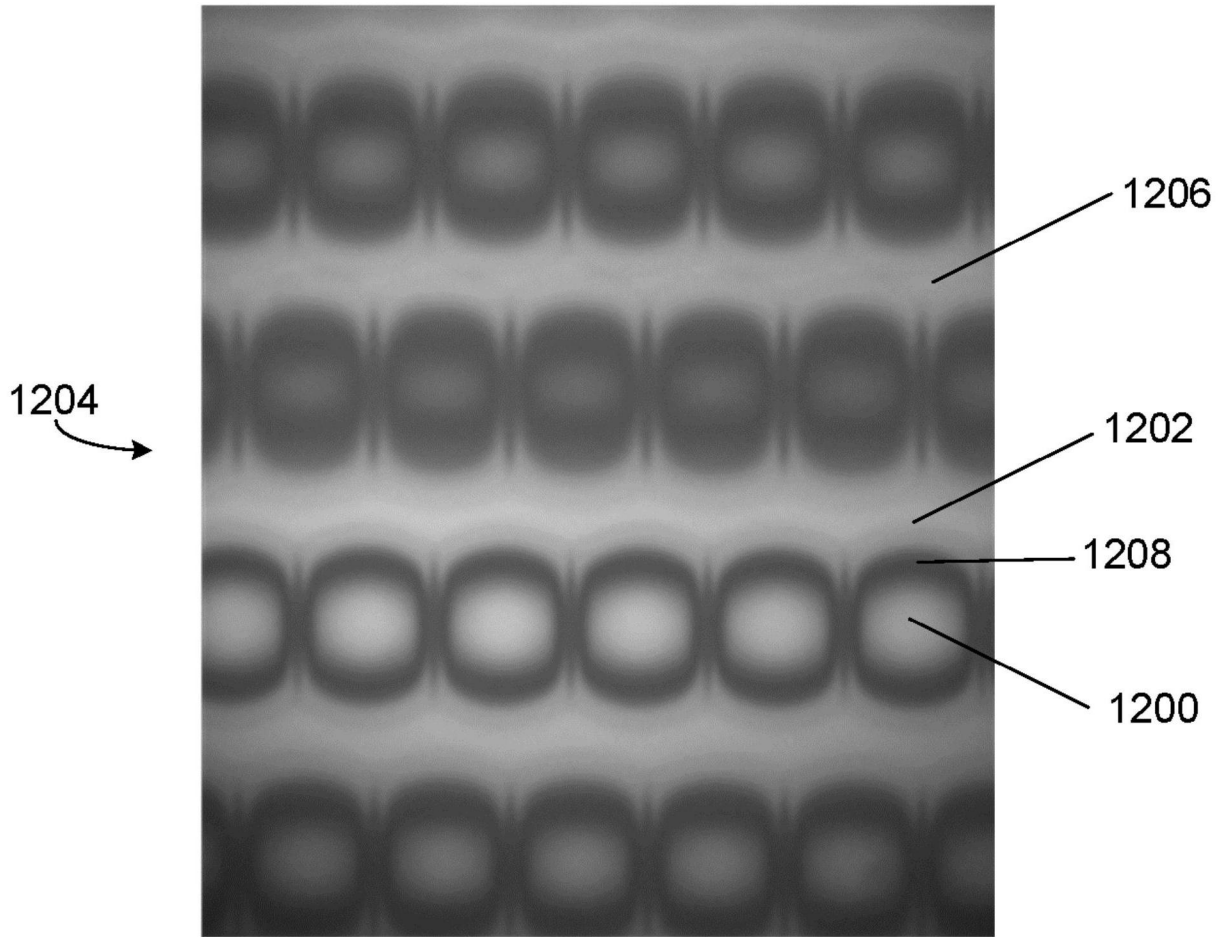


图12

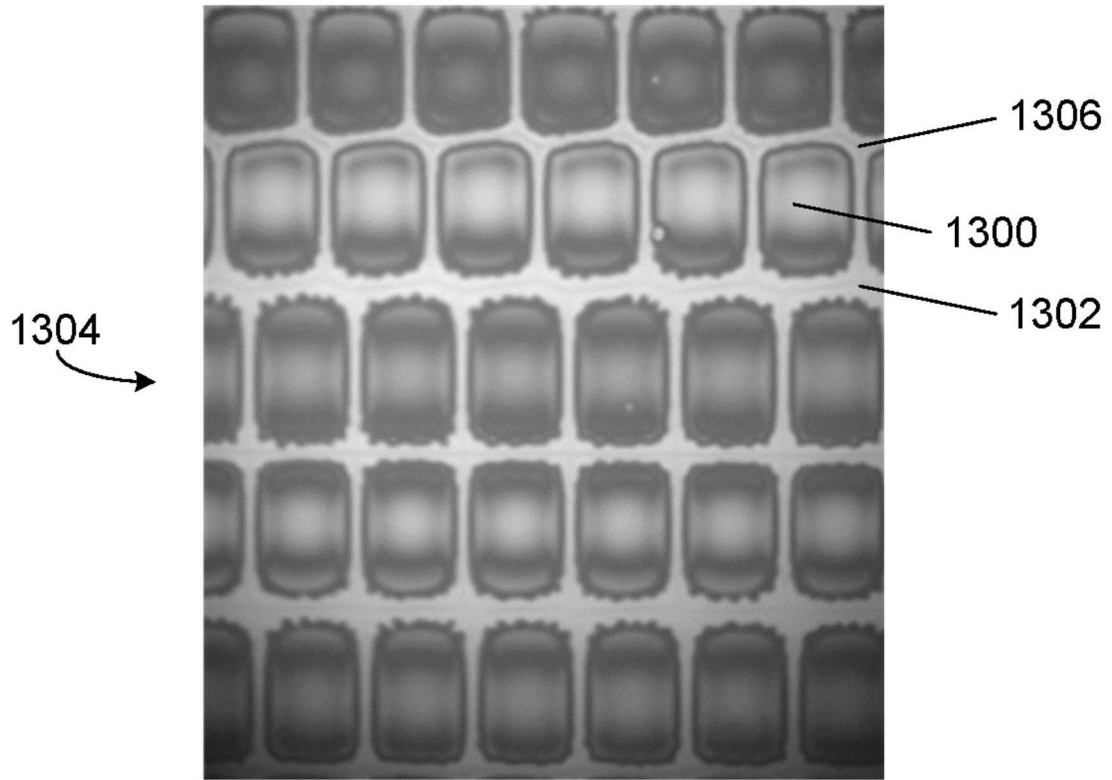


图13

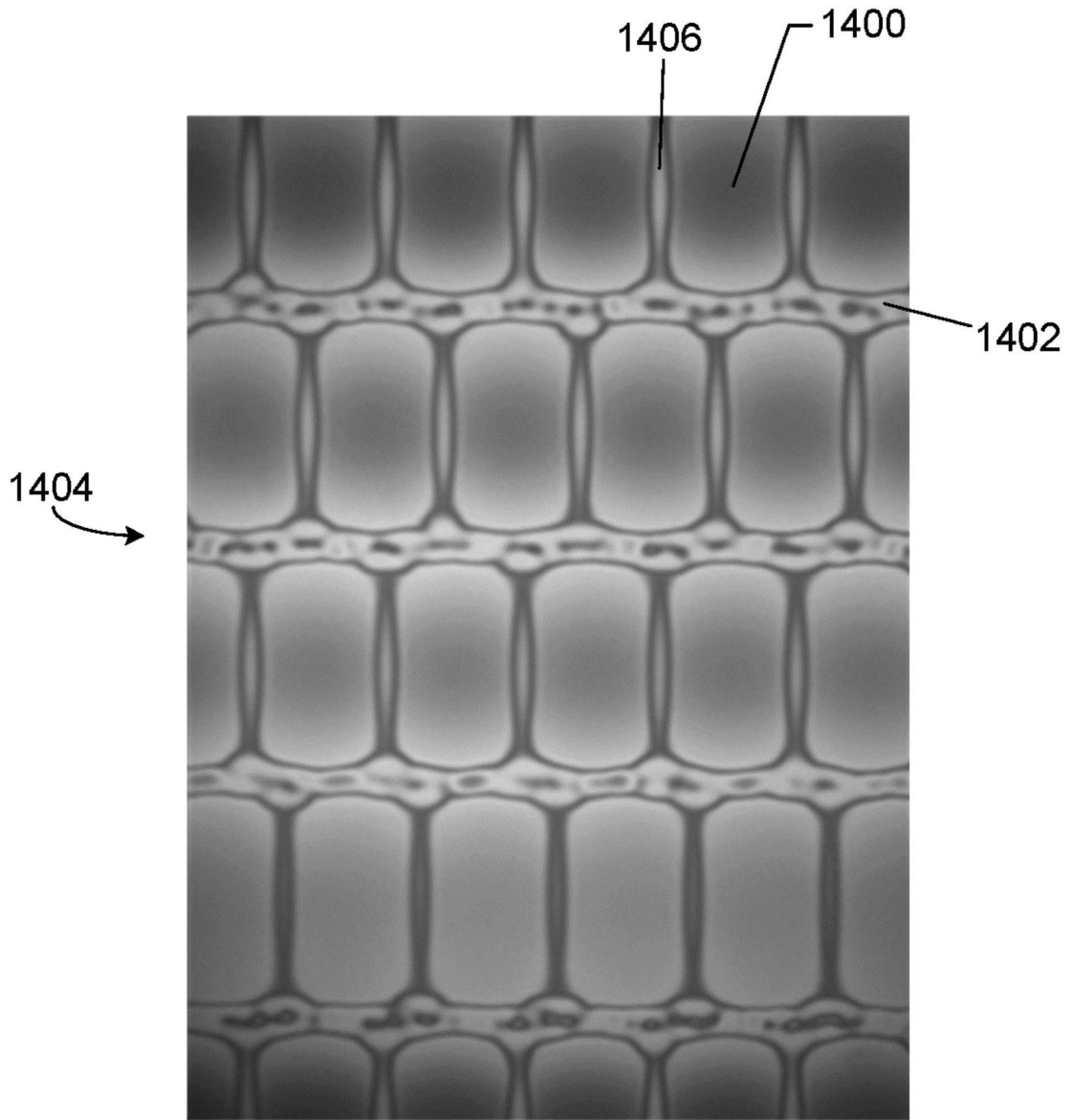


图14

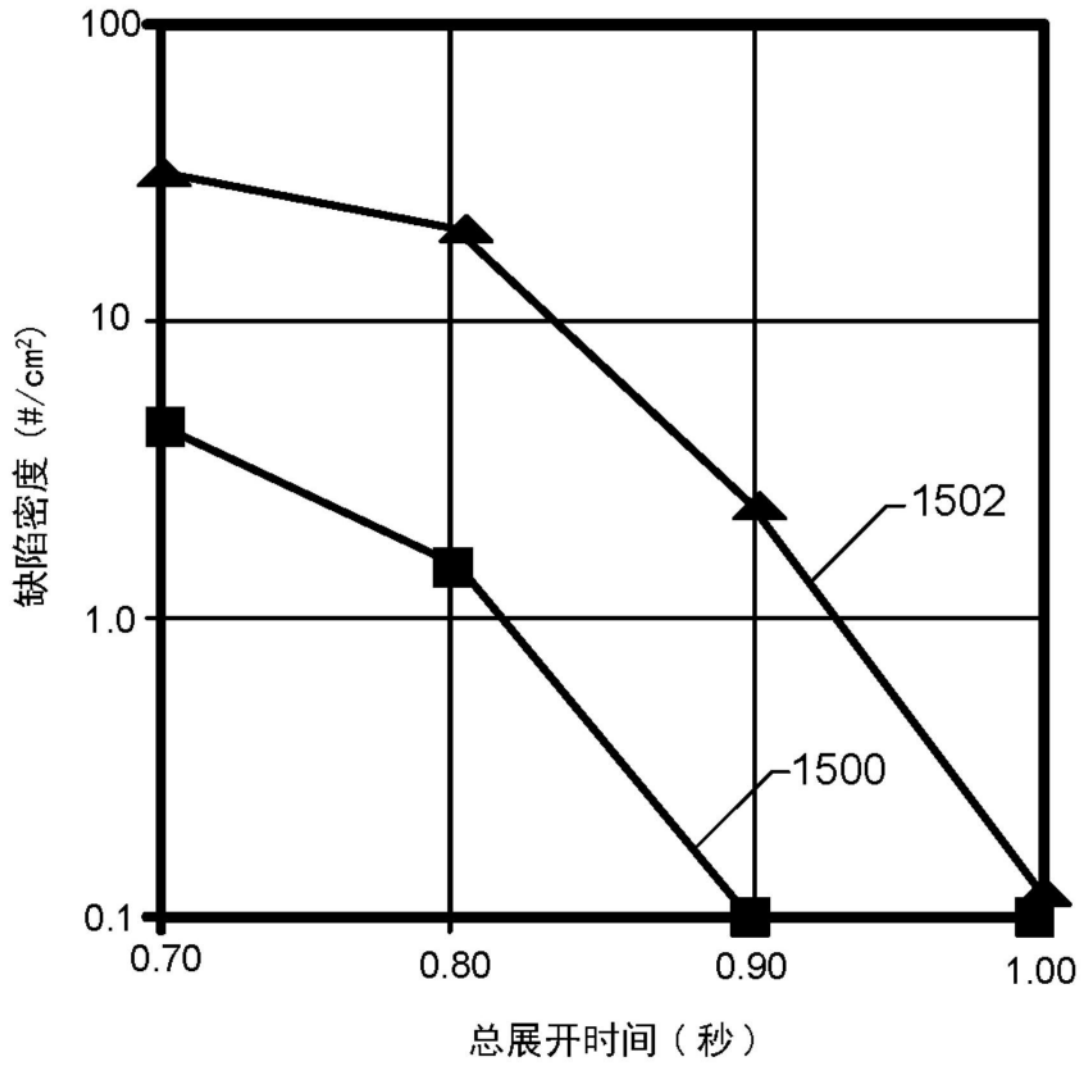


图15

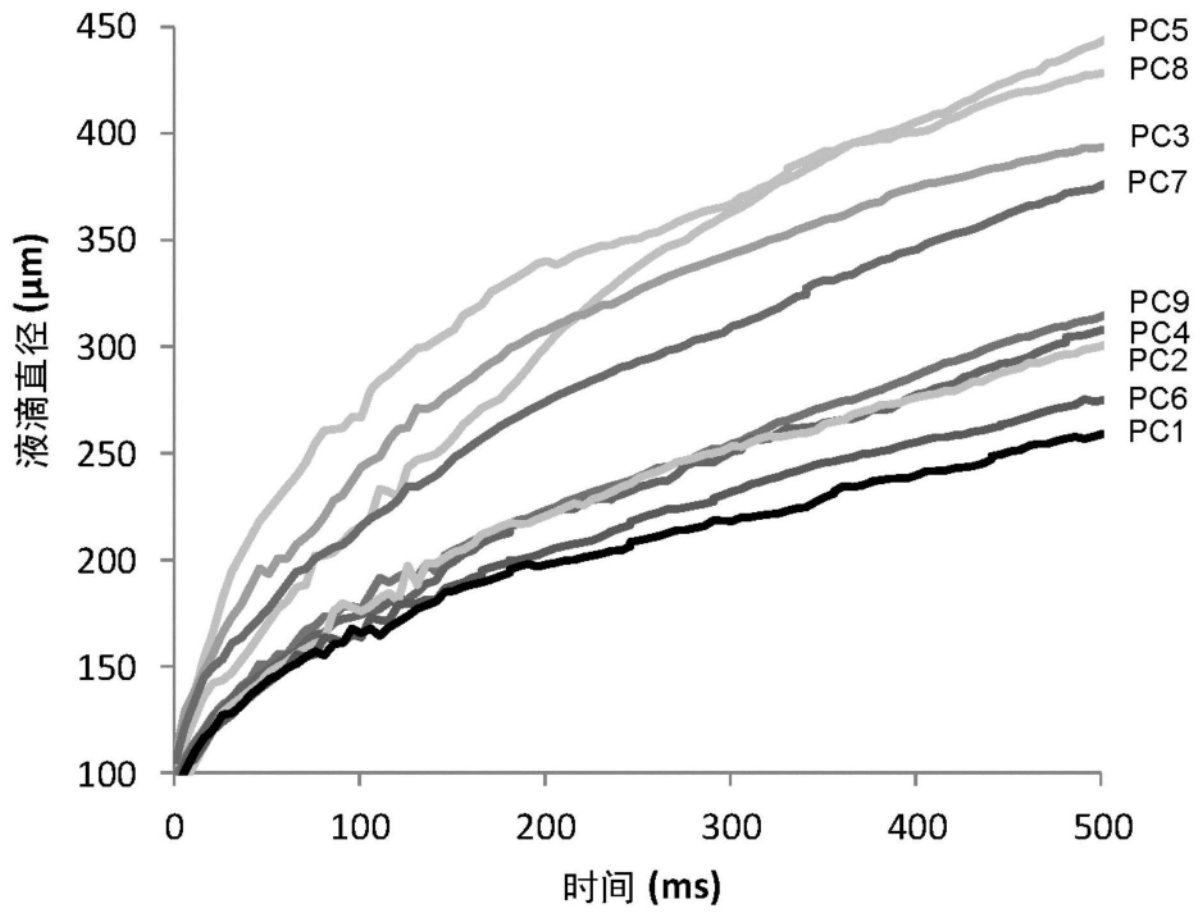


图16

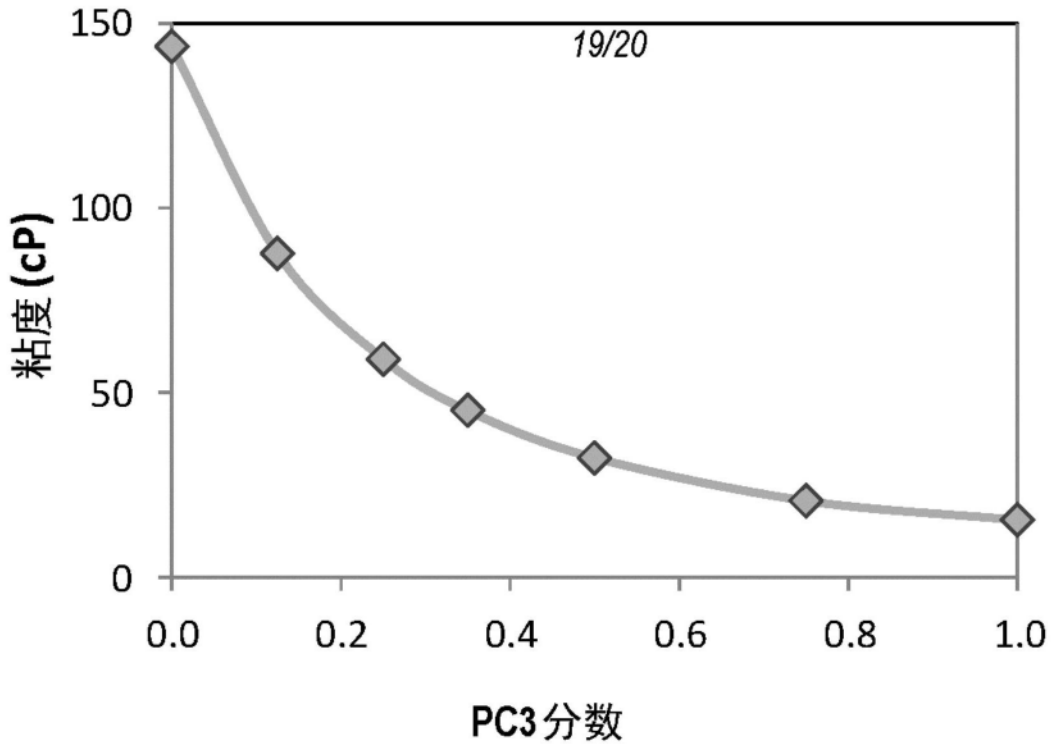


图17A

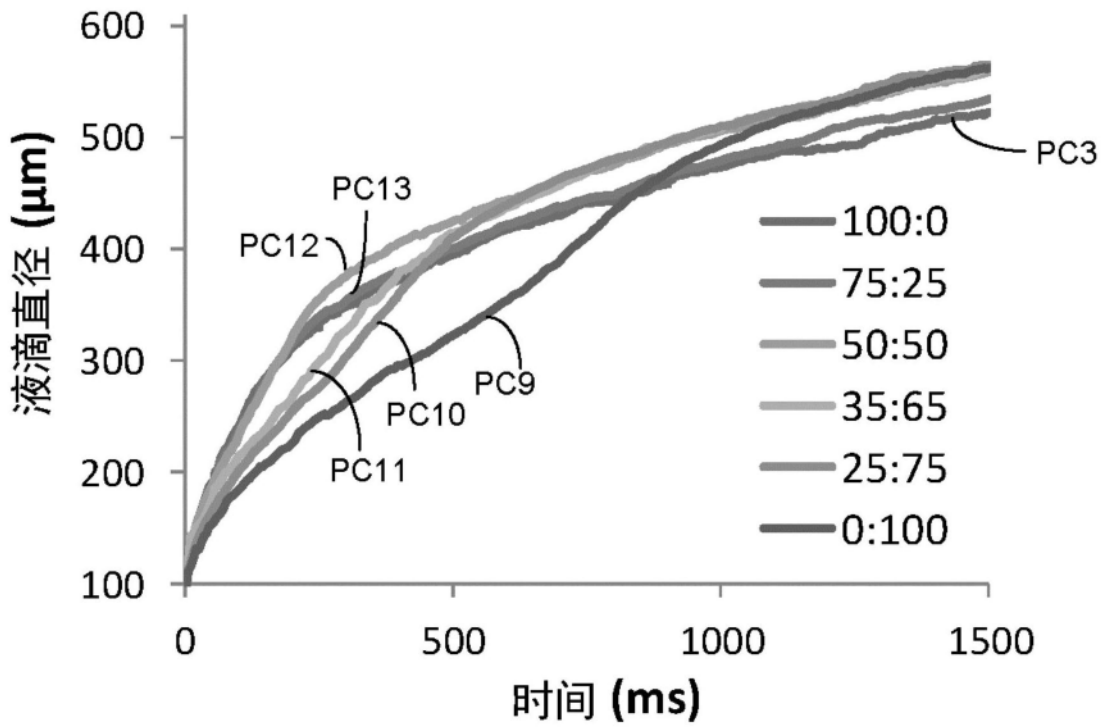


图17B

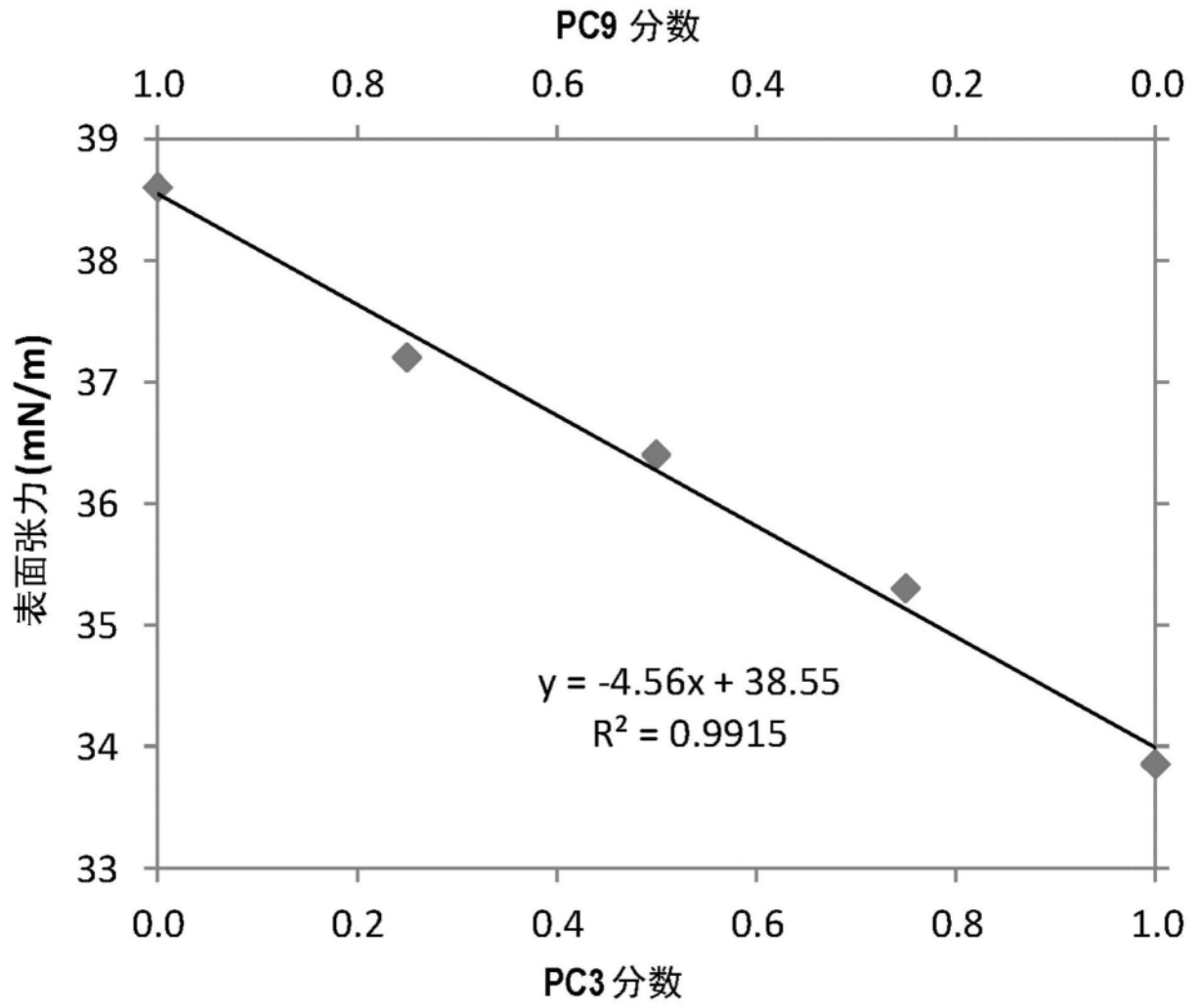


图17C