

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93124688

※申請日期：93.8.17

※IPC 分類：G09F1/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

非浸漬之黏合系統及其在浸液物體中之用途

NON-LEACHING ADHESIVE SYSTEM AND ITS USE IN A LIQUID
IMMERSION OBJECTIVE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J L 凡 德 渥

VAN DER VEER, J. L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN,
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾米莉 喬翰尼斯 卡羅 維爾史戴俊
VERSTEGEN, EMILE JOHANNES KAREL
2. 瓊安 喬治 克魯斯特玻爾
KLOOSTERBOER, JOHAN GEORGE
3. 漢德瑞克 洛羅夫 史戴波特
STAPERT, HENDRIK ROELOF
4. 約克伯斯 赫曼紐斯 瑪莉亞 妮吉森
NEIJZEN, JACOBUS HERMANUS MARIA
5. 赫爾馬 凡 聖丹
VAN SANTEN, HELMAR

國 籍：(中文/英文)

- 1.-5. 均荷蘭 THE NETHERLANDS

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2003年08月20日；03102607.3

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於黏合系統之領域，特別是關於在熟化後不浸漬任何有害組份或雜質到液體(其為該黏合系統或變成與該黏合系統接觸)之非浸漬黏合系統。

【先前技術】

「非浸漬」一詞這裏指沒有浸漬對使用黏合劑之應用有害之化合物。這類應用之實例為用於高密度光碟之深UV製版，用於矽晶圓之深UV微影、用於生化領域中之浸液微影及浸漬顯微鏡中。更重要之應用為接觸流體及組織之應用在導管及其他生物醫學裝置之組合以及生物感應器之建造中，特別是那些含有組合微流體結構者。許多應用亦在獸醫及食物與飲料工業中見到。在這類應用中最重要的是接觸熟化黏合劑之液體維持極高的純度，如此沒有任何污染。

在浸液顯微鏡中，例如藉由在固定鏡頭及固定物體間應用浸漬液體，數值孔徑(NA)增加且因此顯微鏡物體之解析度增加。液體之黏合力保持物體被浸漬。然而當物體移動時，可能因將液體拉離鏡頭或在物體下拉動氣體，發生浸漬之破壞。在動態系統(如製版機台)中應用液體浸漬之主要問題是在靜止鏡頭及移動基板間維持安定之液膜。

在極端之應用中，例如使用在母片上光阻層中記錄資料之高NA浸液物體之高密度(藍光光碟)光碟之深UV複製，光阻之適當顯影常受浸漬液體中低濃度雜質之阻礙。此污染(可能是很少的)是由於來自用於建造物體及浸漬配件之黏

合劑之雜質的浸漬。

一般使用二成分環氧樹脂-胺或環氧樹脂-酐黏合系統。因此常發生黏合劑之鹼性雜質，或黏合劑給藥後不適當混合及/或熟化之未反應胺浸漬到水相及接著進入光阻中。(甚至環氧樹脂-酐系統可含有可浸漬之四級胺加速劑)。之後曝光與非曝光區域間期望之對比將局部地被改變或甚至被移除，其顯示如在母片上之點缺陷或污點。這樣之缺陷之後亦將轉移到模版及由該等母片製造之複製碟片上。

部份或完全未顯影之光阻之相同問題已在幾種正型光阻上被觀察到，其屬於例如酚醛清漆環氧樹脂-二偶氮基醌形式之光阻。

【發明內容】

現在本發明提供不浸漬有害雜質或組合物之黏合系統，且由此使得曝光之光阻層適當顯影及隨後模版之製造。

更特別地，本發明係關於非浸漬、可熟化、黏合系統，其包括至少一種單體，其選自丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯單體、烯丙基單體、冰片烯單體、該單體與在一單體中含有化學上不同可聚合基之雜交單體之混合物及多官能性硫醇單體(其條件為該硫醇結合至少一種該非硫醇單體使用)之群中；及聚合起始劑。較佳地，至少一種該等單體(不是硫醇)有至少二種官能性可聚合基(此基團將參與聚合方法)以得到交聯聚合物網。此處使用之「多官能性」一詞意指每單體可被偶合之單體數大於1。

雖然事實上可藉自由基引發聚合之任何單體可用於本黏

合系統中，但是以提供對玻璃及金屬具良好黏合性質之交聯產物之那些化合物較佳。觀察到在此使用之「玻璃」一詞亦指石英玻璃。

用於本黏合系統中較佳之二丙烯酸酯單體為2,2-雙[4-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷。

另一方面，可分離或結合上面所示之(甲基)丙烯酸酯使用由多硫醇及多烯丙基單體組成之硫醇-烯系統及(自由基)聚合起始劑。硫醇之非限制性實例為三甲醇丙烷三硫醇、季戊四醇四硫醇及其乙氧化同系物。烯丙基單體之非限制性實例為異佛爾酮二異氰酸鹽之二烯丙酯、氰酸三烯丙酯與異氰酸三烯丙酯及三甲基醇丙烷之二與三烯丙酯。

如上面所示，黏合系統亦含有聚合起始劑。使用可熱活化及射線(以UV射線較佳)活化之單一起始劑較佳。

偶氮雙異丁腈為好的實例，雖然許多種偶氮酯同樣可以使用。

偶氮酯起始劑除了其光化學分解之外在較低溫下有相當高之分解速率之優點，這讓其亦可在低及較高之溫度下使用。

只在高溫分解且亦可用於本發明中之光起始劑之實例為 α -羥基酮，如伊加庫爾(Irgacure) 184及達羅庫爾(Darocure) 1173 (皆為汽巴加基(Ciba-Geigy AG)之商標)； α -胺基酮，如伊加庫爾(Irgacure) 907及達羅庫爾(Darocure) 369 (皆為汽巴加基(Ciba-Geigy AG)之商標)及苯基二甲基縮酮，如伊加庫爾(Irgacure) 651 (= DMPA： α, α -二甲氧基- α -苯基乙醯

苯)(汽巴加基(Ciba-Geigy AG)之商標)。

本黏合系統尚包括在有利之實驗中之反應性稀釋劑。在此觀點中觀察到用於本黏合系統中之二(甲基)丙烯酸酯單體在操作溫度(例如 60°C)下之黏度對欲結合之精密基板上之適當應用太高。在這些情況中使用反應性稀釋劑較佳。

該反應性稀釋劑為單丙烯酸酯但以二或多丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯較佳，其實例為 1,6-己二醇二丙烯酸酯及三聚丙二醇二丙烯酸酯。其他實例包括乙氧化三甲醇丙烷三(甲基)丙烯酸酯及黏度夠低之季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

為支持本黏合系統對基板(特別是金屬或玻璃基板)之黏著性質，以適當表面活化劑預處理這類基板較佳。這樣之表面預處理將幫助防止脫層或由基板釋放黏合劑之其他方法。

因此本發明亦關於非浸漬、可熟化、黏合劑組合物，其以單體為基礎，包括(a)如上面定義之黏合系統及(b)表面活化劑。

該表面活化劑以丙烯酸或甲基丙烯酸矽烷偶合劑較佳。這些試劑可與(甲基)丙烯酸酯及硫醇-烯系統使用。另一方面，硫醇或烯丙基偶合劑亦可與硫醇-烯系統使用。在此觀點中觀察到由如歐洲專利-A-1 005 037所知矽烷偶合劑一起與黏合劑組合物使用以結合金屬基板。儘管如此此文獻中沒有這類偶合劑之特定實例。此外，歐洲專利-A-1 005 037係關於陽離子UV可熟化組合物，其由作為主要成分之環氧樹脂及陽離子聚合形式之光起始劑組成較佳。這類系

統之特徵為其浸漬可能會影響光阻行為之離子化合物之能力。

如上面所示，本發明相反地關於以丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯單體、烯丙基單體、冰片烯單體、含有化學上不同之可聚合基團之雜交單體、該單體之混合物與多官能性硫醇單體(其條件為為該硫醇結合至少一種該其他、非硫醇單體)及聚合起始劑為基礎之黏合系統，此系統不浸漬任何有害組分至熟化後接觸該黏合系統之液體中。

本發明之甲基丙烯酸矽烷偶合劑以 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷較佳。

本發明尚關於確保金屬對金屬及金屬對玻璃黏著性之方法，其藉由塗佈如上面定義之非浸漬、可熟化、黏合系統之塗層到欲接合零件之表面，接合如此塗佈之該等零件表面並熟化此組合，其中欲接合表面在塗佈黏合系統之前以表面活化劑預處理。

這樣之預處理將進一步防止如上所示之脫層及/或漏水。

表面活化劑以丙烯酸或甲基丙烯酸矽烷偶合劑較佳，以 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷更佳。

欲賦予根據本發明黏合劑之表面之預處理由暴露該表面至偶合劑之蒸氣中組成較佳，若需要溶解在適當溶劑中，或以在適當溶劑中之該偶合劑溶液處理該表面，或用任何其他適當方法。

本發明尚關於使用本黏合系統黏著金屬膜到另一金屬膜或浸液物體之玻璃基板，這用於製備基板，特別是光學母

片。

如前面之解釋，浸漬來自用於建造浸漬物體及浸漬配件之黏合劑之微量組分到浸漬液中，常有在浸漬顯微鏡中母片上光阻之適當顯影受阻礙之結果。如此得到之缺陷顯示如點缺陷或污點；其不僅出現在母片之光阻層中，亦轉移到模版及由這類母片製造之複製碟片上。

使用本黏合系統令人驚訝地、完全地防止此浸漬問題。

本發明尚關於在請求項16中定義之浸液物體。

上面所示及本發明之其他觀念藉由參照圖式及下列實例將變得明顯並說明，其不解釋為以任何方式限制本發明之範圍。

【實施方式】

在藍光光碟母片之浸漬製版使用之裝備中，使用如圖1a、1b及c中描述之液體浸漬觀念已被瞭解。

液體浸漬藉局部維持物體6之最終鏡頭元件5及有光阻4之旋轉複製碟片2間之水膜達到(見圖1a)。水為在浸漬液體之應用中自然之選擇，因為其對用於製版之257 nm波長之射線為透明的且與光阻加工相容。使用之物體為商業上可得之鏡頭(數值孔徑(NA) = 0.9, λ = 257 nm)，其藉增加幾乎是半球形之最終鏡頭元件(未顯示出)轉變成 $NA = 1.23$ 之水浸漬鏡頭。水透過恰在浸漬鏡頭5上游之孔9在壓力下連續供應，該壓力夠高以避免氣體含有物且夠低以防止放出溶解氣體。在圖1b中之仰視圖顯示鏡頭及塗佈碟片之相對運動如何拉動鏡頭下之水，產生環繞焦點之安定水痕。水痕

典型上在刻版速度最高 5 m/s 下為 7 μm 高及 200 μm 寬。由在鏡頭 5 上之此窄水痕產生之力為最小化的，故聚焦行動不受水膜存在之阻礙。

浸漬鏡頭裝備及水供應之構造必須在遠場物體之最初工作距離內實行，其僅為 250 μm 。這已產生浸漬鏡頭之非常瘦之底板(僅 200 μm 厚)，其含有水供應通道 8。鏡頭底板由四層金屬箔之堆疊 7 組成(顯示在圖 1c 中)，其以創造水供應通道 8 之方法一起成形並黏合。

水通過金屬箔之堆疊 7 之低層箔中之孔 9 到達物體 6 及碟片 2 間之界面。這意指浸漬用之水接觸黏合劑。金屬箔之堆疊 7 中之黏合劑必須以熱熱化因為其不通過 UV 光。

最終浸漬鏡頭元件必須牢固地貼在箔配件上。這亦藉由黏合達成。此處，以 UV 可硬化黏合劑較佳因為避免高溫以減少應力之聚集、其鬆弛及因此浸漬鏡頭元件 5 之不正確之定位。

當使用傳統黏合劑(如環氧樹脂-胺/酐基黏合劑)時，常發生在沖洗或噴灑或浸泡水溶液顯影液後光阻留下部份或全部未顯影。此缺陷顯示如點缺陷(圖 2)或如污點(圖 3)。缺陷不僅在光阻層中出現也轉移到模板及由這類母片製造之複製碟片中。在公模板上點缺陷之細節顯示在圖 4 中。此光阻局部未顯影。

圖 2 及 3 中痕跡寬度為 0.7 mm，同時圖 4 中之痕跡間距為 320 nm。

圖 5a 及圖 5b 顯示使用圖 1a、1b 及 1c 中敘述之浸漬顯微鏡

產生之複製碟片，其藉使用根據本發明黏合劑安裝。圖 5a 及 5b 中痕跡寬為 0.4 mm。

實例 1

藉由混合 80% (w/w) 在 1,6-己二醇二丙烯酸酯中之 2,2-雙 [4-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷 (=雙-GAA) 與 0.1% (b.w.) 之偶氮雙異丁腈製備黏合劑。

此黏合劑用於如圖 1a 及 1b 中金屬箔堆疊之層壓及物鏡之黏合。金屬箔間之黏合劑藉加熱金屬箔堆疊到 90°C 12 小時熟化。物鏡藉暴露相同黏合劑在 UV 光 (波長範圍 320-390 nm，強度 40 mW.cm⁻²，暴露時間 1 分鐘) 下固定在到金屬箔堆疊。

似乎黏合系統不溶解雜質，如適當顯影曝光光阻層及隨後如圖 1a、1b 及 1c 中所示之以浸漬顯微鏡物體製造模板所示。

黏合系統極佳之品質進一步在複製碟片上沒有污點及針孔下描述，如圖 5a 及 5b 所示。

實例 2

根據實例 1 製備之黏合劑，但使用 75% (w/w) 於三甘醇二丙烯酸酯中之雙-GAA 溶液。

得到如實例 1 所示之相同結果。

實例 3

為了進一步防止脫層及/或漏水 (如果可能，根本防止)，欲互相結合之表面以液體矽烷偶合劑預處理。更特別地，金屬箔及浸漬鏡頭置於乾燥器中，其含有具有 γ -甲基丙烯

醯氧丙基三甲氧基矽烷之開放容器。

乾燥器抽真空且金屬箔及鏡頭暴露在該耦合劑之蒸氣整夜。之後零件使用實例1所示之黏合劑及步驟結合。

沒有污點或點缺陷在顯影使用圖1描繪之複製裝置製造之母片上觀察到。

比較實例1

由使用圖1c中所繪之略圖之浸液顯微鏡系統(使用傳統環氧樹脂-胺黏合劑(即阿拉耳迪特(Araldite) 2001)建造)製造之模板複製之碟片顯示許多點缺陷及污點，如圖2及3所示。缺陷已經存在用於複製碟片之模板上(圖4)。

儘管本發明相關其特定具體實施例敘述，認定可做其種種修正或變化而不違背在參照後面的申請專利範圍後更清楚瞭解之本發明範圍及精神。在申請專利範圍中任何參考之符號將不構成限制本發明之範圍。

【圖式簡單說明】

圖1a及1b顯示用於光碟複製之液體浸漬觀念之剖面及仰視圖。

圖1c顯示圖1a之浸漬鏡頭底板及水供應配件之具體實施例之細節。

圖2顯示點缺陷，在浸液顯微鏡中使用傳統黏合劑之複製碟片上得到的。

圖3顯示污點，在浸液物體中使用傳統黏合劑之複製碟片上得到的。

圖4為顯示在浸液物體中使用傳統黏合劑製造之公模版

上點缺陷之AFM照片。

圖 5a 顯示使用根據本發明黏合劑得到複製碟片，並沒有污點或點缺陷(倍率 10X)。

圖 5b 顯示圖 5a 所示之相同碟片，但倍率為 20X。

【主要元件符號說明】

- 1 碟片
- 2 母片
- 3 水供應通道
- 4 光阻層
- 5 浸漬鏡頭
- 6 物體
- 7 金屬箔堆疊
- 8 水供應通道
- 9 孔

五、中文發明摘要：

本發明揭示光碟母版浸漬製版之非浸漬黏合系統及其在浸液物體中之用途。黏合系統包括至少一種單體，其選自丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯單體、烯丙基單體、冰片烯單體、含有化學上不同之可聚合基之其雜交單體及多官能性硫醇單體(其條件為該硫醇結合至少一種該非硫醇單體)之群；及聚合起始劑。至少一種該等單體(不是硫醇)有至少二種官能性可聚合基以得到交聯聚合物網。聚合起始劑以可由熱且以UV射線活化之起始劑較佳。黏合系統可另包括一反應性稀釋劑。此外，本發明揭示黏合系統在黏合浸液物體中之用途。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

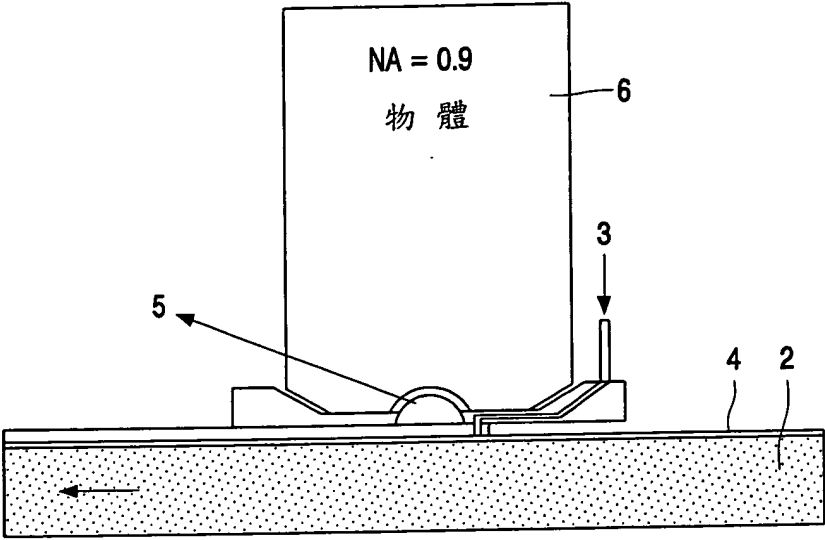


圖 1a

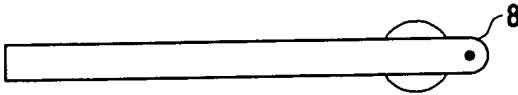


圖 1b

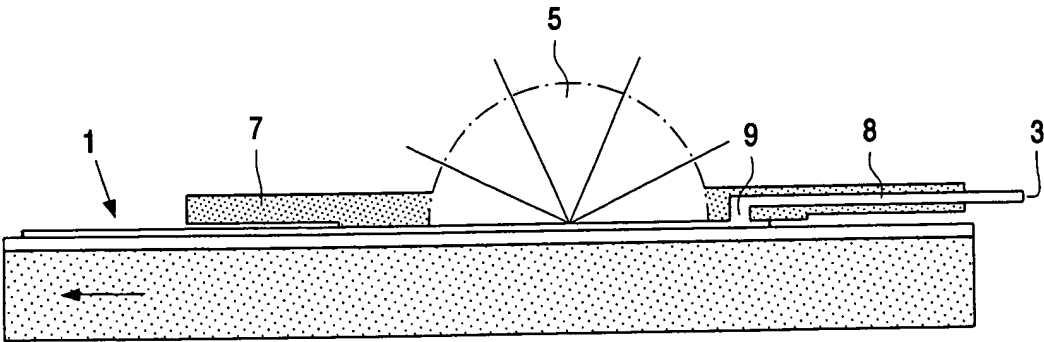
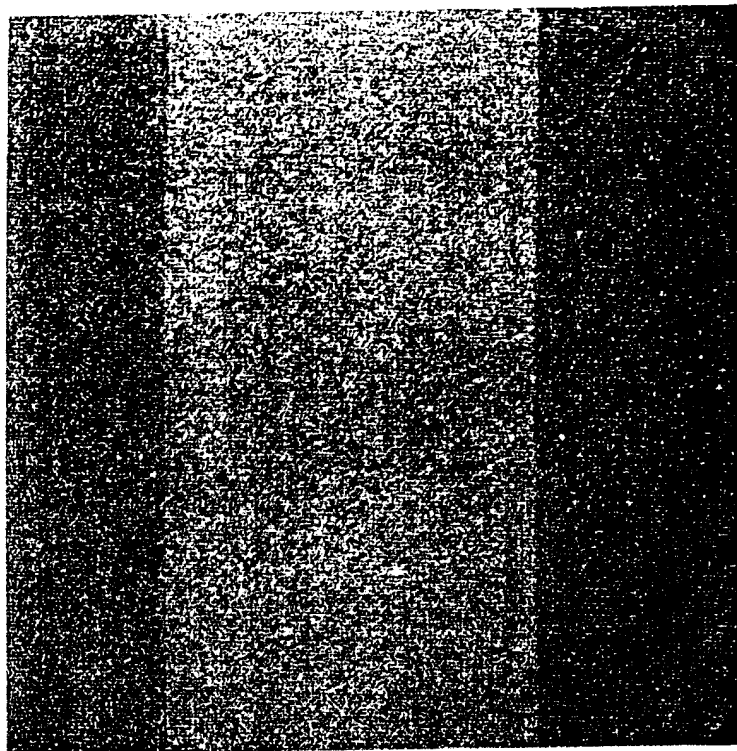
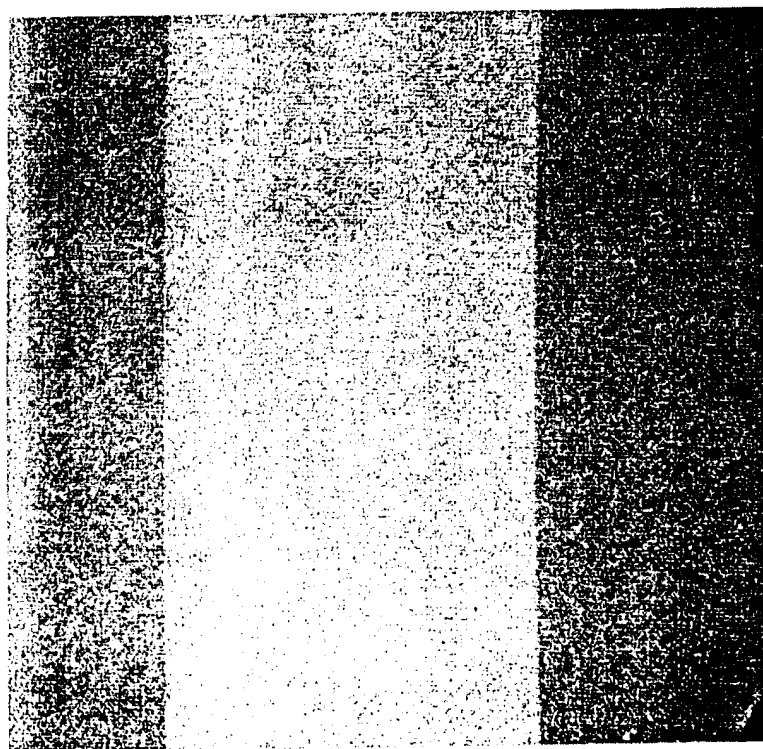


圖 1c



← 0.7mm →

圖 2



← 0.7mm →

圖 3

在公模板上之AFM

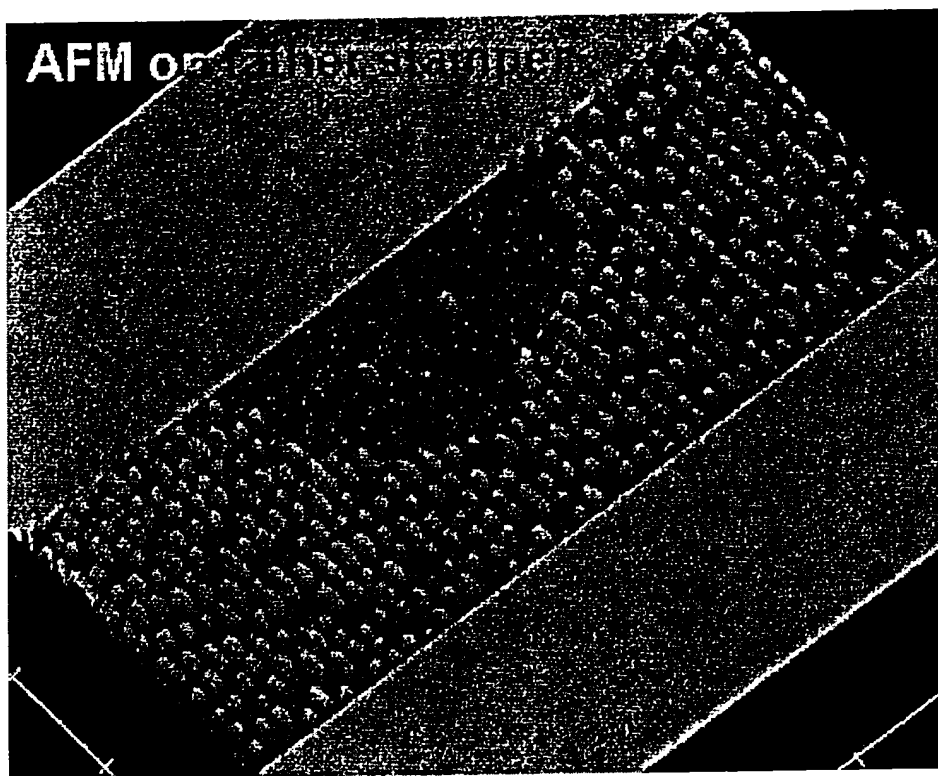
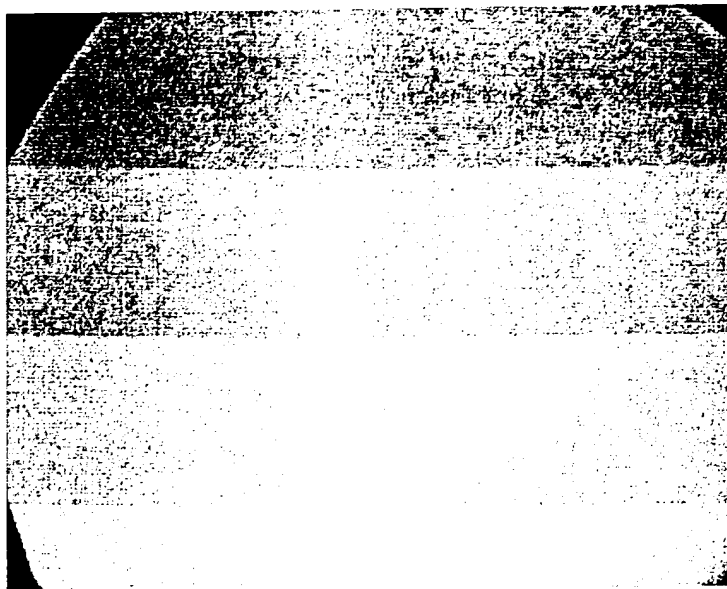
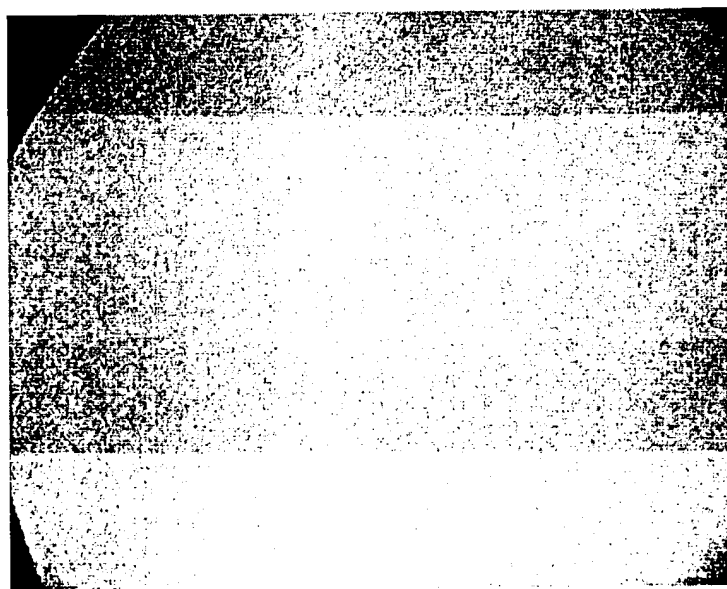


圖 4



0.4mm

圖 5a



0.4mm

圖 5b

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1C) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 碟片

3 水供應通道

5 浸漬鏡頭

8 水供應通道

9 孔

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種可熟化之黏合系統，其實質上由下列成分組成：

(1)至少一種可藉由自由基引發聚合之單體，該單體係選自由2, 2-雙[4-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷、2, 2-雙[4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷、異佛爾酮二異氰酸鹽之二烯丙酯、氰酸三烯丙酯、異氰酸三烯丙酯、三甲醇丙烷之二與三烯丙酯、冰片烯單體、三甲醇丙烷三硫醇、季戊四醇四硫醇及其乙氧化同系物、該等單體之混合物及在一單體中含有化學上不同之可聚合基團之雜交單體所組成之群組，其條件為當該至少一種單體係為該硫醇單體時，該硫醇單體係用於結合至少一種該丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、烯丙基單體、冰片烯單體、該等單體之混合物及/或該等單體之雜交單體之非硫醇單體；及

(2)聚合起始劑，

當與存在於使用經熟化之黏合系統之應用中之液體或液膜接觸時，該黏合系統係為沒有浸漬對於該應用有害之化合物之非浸漬系統。

2. 如請求項1之可熟化之黏合系統，其中該至少一種單體係為選自由異佛爾酮二異氰酸鹽之二烯丙酯、氰酸三烯丙酯、異氰酸三烯丙酯及三甲醇丙烷之二與三烯丙酯組成之群組之烯丙基單體。
3. 如請求項1之可熟化之黏合系統，其中該至少一種單體係為選自由三甲醇丙烷三硫醇、季戊四醇四硫醇及其乙氧

化同系物組成之群組之多官能性硫醇。

4. 如請求項1之可熟化之黏合系統，其中該至少一種單體係為2, 2-雙[4-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷。
5. 如請求項1之可熟化之黏合系統，其中該起始劑為光起始劑、熱起始劑或二者之組合。
6. 一種可熟化之黏合系統，其實質上由下列成分組成：(a)如請求項1中定義之黏合系統，及(b)一種反應性稀釋劑。
7. 如請求項6之可熟化之黏合系統，其中該反應性稀釋劑為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯稀釋劑。
8. 一種可熟化之黏合組合物，其實質上由下列成分組成：(a)如請求項1中定義之黏合系統，及(b)一種表面活化劑。
9. 如請求項8之黏合組合物，其中該表面活化劑為丙烯酸或甲基丙烯酸矽烷偶合劑。
10. 如請求項9之黏合組合物，其中該甲基丙烯酸矽烷偶合劑為 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷。
11. 如請求項1之可熟化之黏合系統，其實質上由一種硫醇-烯系統及有效量之自由基聚合起始劑組成，該硫醇-烯系統係由包含至少一種選自由三甲醇丙烷三硫醇、季戊四醇四硫醇及其乙氧化同系物組成之群組之多硫醇單體，及至少一種選自由異佛爾酮二異氰酸鹽之二烯丙酯、氰酸三烯丙酯、異氰酸三烯丙酯及三甲醇丙烷之二與三烯丙酯組成之群組之多烯丙基單體之混合物所組成，當與存在於使用經熟化之黏合系統之應用中之液體或液膜接觸時，該黏合系統係為沒有浸漬對於該應用有害之化合

物之非浸漬系統。

12. 一種可熟化之黏合組合物，其實質上由下列成分組成：(a) 如請求項 11 中定義之黏合系統，及 (b) 作為偶合劑之 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷。
13. 一種可熟化之黏合系統，其實質上由 (1) 在 1,6-己二醇二丙烯酸酯中之 2, 2-雙[4-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷溶液及有效量之偶氮雙異丁腈起始劑所組成，或由 (2) 在三甘醇二丙烯酸酯中之 2, 2-雙[4-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷溶液及有效量之聚合起始劑所組成。
14. 一種可熟化之黏合系統，其實質上由下列成分組成：(a) 如請求項 13 中定義之黏合系統，及 (b) 作為偶合劑之 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷。