



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201235416 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：101100307

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/07 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

B29C59/02 (2006.01)

B81C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/25

南韓

10-2011-0007260

(71)申請人：東進世美肯有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：俞載元 YOO, JAE WON (KR)；金柄郁 KIM, BYUNG UK (KR)；金斗植 KIM, DOO SHIK (KR)；韓泰煥 HAN, TAE HWAN (KR)；南東鎭 NAM, DONG JIN (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 34 頁

(54)名稱

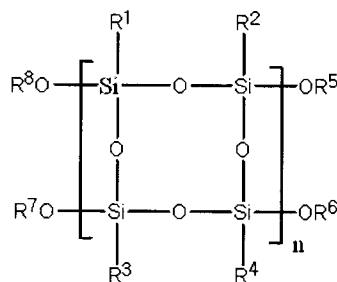
用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物

PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR IMPRINT LITHOGRAPHY

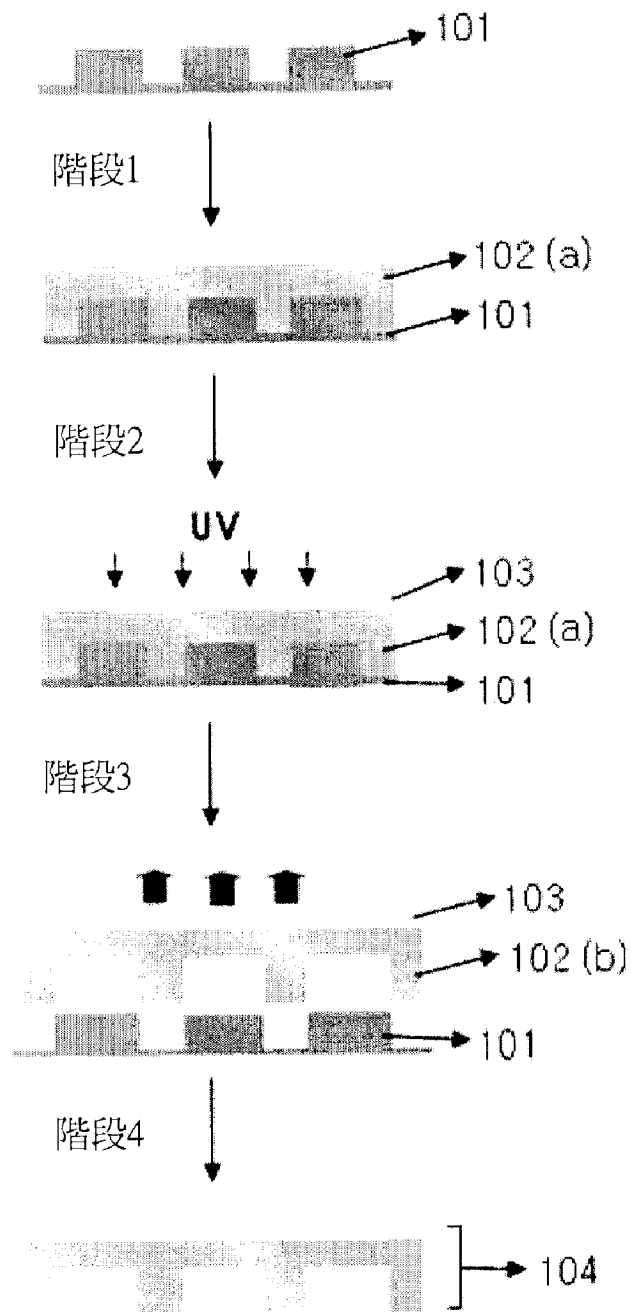
(57)摘要

本發明係提供不僅對有機溶劑，就連對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂均具有優異濕潤性，特別係對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂具有優異的脫模性，且耐化學性亦優異，可快速且安定地製作含有半導體、顯示器等之各種電子裝置之製造時所需要微細圖案的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物。本發明的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物係含有：(1)下述化學式 1 之含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷；(2)分子內含有 1 個以上之不飽和基的反應性單體；(3)下述化學式 2 之有機矽烷系化合物；以及(4)光起始劑；

[化學式 1]



上式中， R^1 至 R^4 係表示各自獨立的氫原子、及被 C_{2-20} 之乙烯性不飽和基或 C_{6-20} 之芳香族基所取代或未被取代的 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；此時， R^1 至 R^4 中至少 1 者以上係含有前述乙烯性不飽和基或芳香族基； n 係 1~30 的整數； R^5 至 R^8 係各自獨立的氫原子、 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；[化學式 2] $[R^9]_{4-m}Q_p-Si-(OR^{10})_m$ 上式中， R^9 係選自苯基、胺基、(甲基)丙烯基、乙烯基、環氧基、及該等的組合所構成群組中； R^{10} 係選自 C_{1-5} 之烷基、 C_{3-10} 之環烷基、 C_{6-12} 之芳香基、 $-OCR'$ 、 $-CR'=N-OH$ 及該等的組合所構成群組中；此時， R' 係 C_{1-6} 之烷基； Q 係 C_{2-6} 之伸烷基、或 C_{2-6} 之伸烷氧基； m 係 0~4 之整數。



101：原板塑模

102a：光硬化樹脂塑
模組成物

102b：已形成圖案的
硬化高分子樹脂

103：背面支撐體

104：高分子樹脂塑模



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201235416 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：101100307

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/07 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

B29C59/02 (2006.01)

B81C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/25

南韓

10-2011-0007260

(71)申請人：東進世美肯有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：俞載元 YOO, JAE WON (KR)；金柄郁 KIM, BYUNG UK (KR)；金斗植 KIM, DOO SHIK (KR)；韓泰煥 HAN, TAE HWAN (KR)；南東鎭 NAM, DONG JIN (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 34 頁

(54)名稱

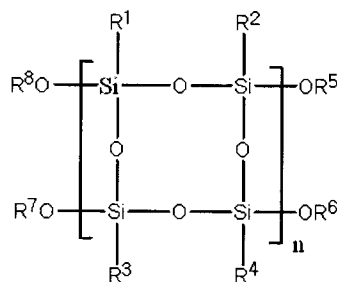
用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物

PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR IMPRINT LITHOGRAPHY

(57)摘要

本發明係提供不僅對有機溶劑，就連對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂均具有優異濕潤性，特別係對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂具有優異的脫模性，且耐化學性亦優異，可快速且安定地製作含有半導體、顯示器等之各種電子裝置之製造時所需要微細圖案的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物。本發明的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物係含有：(1)下述化學式 1 之含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷；(2)分子內含有 1 個以上之不飽和基的反應性單體；(3)下述化學式 2 之有機矽烷系化合物；以及(4)光起始劑；

[化學式 1]



上式中， R^1 至 R^4 係表示各自獨立的氫原子、及被 C_{2-20} 之乙烯性不飽和基或 C_{6-20} 之芳香族基所取代或未被取代的 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；此時， R^1 至 R^4 中至少 1 者以上係含有前述乙烯性不飽和基或芳香族基； n 係 1~30 的整數； R^5 至 R^8 係各自獨立的氫原子、 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；[化學式 2] $[R^9]_{4-m}Q_p-Si-(OR^{10})_m$ 上式中， R^9 係選自苯基、胺基、(甲基)丙烯基、乙烯基、環氧基、及該等的組合所構成群組中； R^{10} 係選自 C_{1-5} 之烷基、 C_{3-10} 之環烷基、 C_{6-12} 之芳香基、 $-OCR'$ 、 $-CR'=N-OH$ 及該等的組合所構成群組中；此時， R' 係 C_{1-6} 之烷基； Q 係 C_{2-6} 之伸烷基、或 C_{2-6} 之伸烷氧基； m 係 0~4 之整數。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物；前述組成物係不僅對有機溶劑，就連對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂均具有優異的濕潤性，特別係對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂，不僅脫模性優異，且耐化學性亦優異，能有效使用於壓印微影術用塑模的製造。

【先前技術】

發明背景

在製造諸如半導體、各種顯示器機器及光學用薄片等之時，於基板上形成微細圖案，此時所使用的技術中較具代表者係利用光的光學微影方法。

光學微影方法係在半導體晶圓或玻璃基板上，將圖案形成對象物質形成薄膜，並在其上面塗佈光阻後，覆蓋已形成所需圖案的遮罩，再對光阻照射光而施行曝光，然後使用顯影液，將經曝光部分(正型光阻)、或未被曝光部分(負型光阻)的光阻予以除去，便如所設計的遮罩圖案形態，在基板上形成光阻圖案，然後，使已形成光阻圖案的前述基板露出於蝕刻液中，依光阻圖案的形態對初始蒸鍍物質施行蝕刻後，使用剝除劑，將對蝕刻液發揮遮罩功用的光阻施行最終除去，藉此形成初始蒸鍍物質圖案的方法。但是，此種光阻方法因解析度的極限、較多的步驟、以及因齊而導致較長的步驟時間、與步驟中所使用裝備的高價位

等理由，會有造成製造原價提高、生產性降低的問題。

為解決此種習知光學微影方法所存在的問題，便有提案壓印微影術方法。壓印微影術方法係使用初始便已形成圖案之由 Si 構成的塑模，使轉印基板之高分子薄膜圖案的方法。壓印微影術方法係具有可實現超微細圖案的優點，但另一方面，因為採用高溫、高壓的步驟，因而會有塑模、基板遭受破損的可能性，且因為利用經高溫加熱過之高分子物質的流動性，因而當實現較大尺寸的圖案時，便會有相當耗費時間的問題。

使用代表性高分子塑模材質之 PDMS (Polydimethylsiloxane，聚二甲基矽氧烷)的塑模，係屬於高分子彈性體，且在與基板間之接觸呈均勻，表面能量較低，塑模與基板表面間具有較高的脫模特性，但另一方面，因機械強度與耐化學性較低，因而容易變形，且會有因一般的有機溶劑而容易發生膨潤現象的問題。

為解決此種PDMS塑模的問題，便有使用胺甲酸乙酯樹脂、丙烯酸樹脂、矽系樹脂等，但不僅無法達到PDMS塑模所具有的與基板間之脫模性，亦會衍生耐化學性、及與其他物質間之相容性相當受限制。所以，為解決此種問題，便有多數嘗試塑模組成物係使用有機矽烷化合物、反應性單體、及參予多樣光硬化反應的反應性化合物，俾彌補其特性，但實際上截至目前仍尚未開發出具有滿足效果的塑模。

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

為解決如前述問題，本發明目的在於提供：呈現優異濕潤性、及優異的耐化學性與塑模脫模性，能有效使用於壓印微影術用塑模之製造的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物。

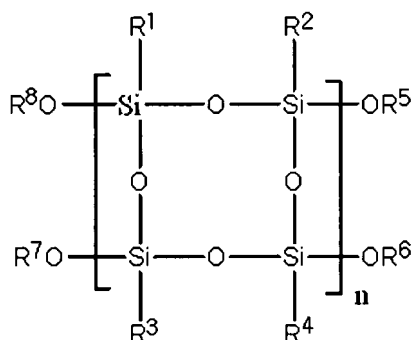
本發明另一目的在於提供：能安定且容易地形成在含有半導體、顯示器等各種電子裝置量產步驟中，所需要的微細圖案，使用前述光硬化樹脂組成物的壓印塑模之製造方法、及依照前述方法進行製造的壓印塑模。

用以欲解決課題之手段

為達成前述目的，本發明所提供的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物，其特徵在於含有：

- (1)下述化學式1之含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(silsesquioxane)；
- (2)分子內含有1個以上之不飽和基的反應性單體；
- (3)下述化學式2之有機矽烷系化合物；以及
- (4)光起始劑；

[化學式1]



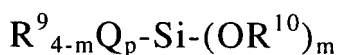
上式中，

R^1 至 R^4 係表示各自獨立的氫原子、及被 C_{2-20} 之乙烯性不飽和基或 C_{6-20} 之芳香族基所取代或未被取代的 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；此時， R^1 至 R^4 中至少1者以上係含有前述乙烯性不飽和基或芳香族基；

n 係1~30的整數；

R^5 至 R^8 係各自獨立的氫原子、 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；

[化學式2]



上式中，

R^9 係選自苯基、胺基、(甲基)丙烯基、乙烯基、環氧基、及該等的組合所構成群組中；

R^{10} 係選自 C_{1-5} 之烷基、 C_{3-10} 之環烷基、 C_{6-12} 之芳香基、 $-OCR'$ 、 $-CR'=N-OH$ 及該等的組合所構成群組中；

此時， R' 係 C_{1-6} 之烷基；

Q 係 C_{2-6} 之伸烷基、或 C_{2-6} 之伸烷氧基；

m 係0~4之整數；

p 係0或1之整數。

本發明尚提供壓印塑模之製造方法，係包括有：在已形成圖案的原板塑模之一面上，塗佈前述光硬化樹脂組成物並使硬化，而製造經轉印原板塑模之圖案的硬化高分子樹脂之階段；以及使前述經轉印圖案的硬化高分子樹脂，從原板塑模上脫模的階段。

再者，本發明係提供依據前述製造方法所製造的壓印

塑模。

(發明效果)

根據本發明的光硬化樹脂塑模組成物，不僅對有機溶劑，就連對為形成圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂均具有優異的濕潤性，特別係對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂，不僅脫模性優異，且耐化學性亦優異，可更快速安定地製作含有半導體、顯示器等各種電子裝置之製造時所需要的微細圖案。

圖式簡單說明

第1圖係本發明的樹脂塑模之製造方法概略剖視圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

本發明的壓印微影術用光硬化矽樹脂塑模組成物，其特徵在於：為提升矽樹脂塑模組成物經硬化的高分子樹脂之濕潤性、脫模性、耐化學性及非膨潤性，而含有含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷。

即，本發明的壓印微影術用光硬化矽樹脂塑模組成物，係含有：

(1)下述化學式1之含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷30~80重量%；

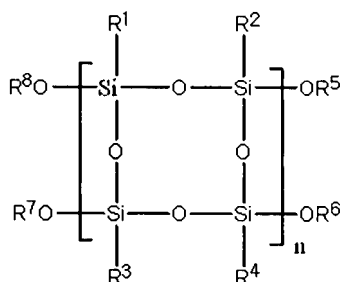
(2)分子內含有1個以上之不飽和基的反應性單體5~50重量%；

(3)下述化學式2之有機矽烷系化合物5~50重量%；以及

(4)相對於前述(1)、(2)及(3)成分之總合計量100重量

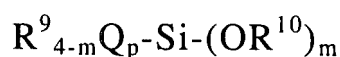
份，含有光起始劑0.1~10重量份；

<化學式1>



上式中， R^1 至 R^8 、及 n 係如前述定義。

<化學式2>



上式中， R^9 、 R^{10} 、 m 及 p 係如前述定義。

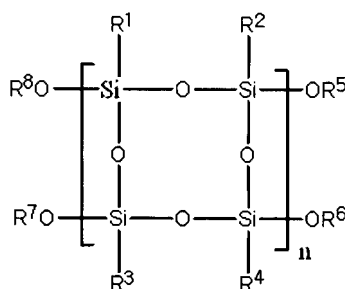
以下，針對各成分進行說明。

(1) 含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷

本發明的光硬化矽樹脂塑模組成物中可使用之含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷，較佳係分子內含有1個以上之乙烯性不飽和基、1個以上的脂肪族、及1個以上的芳香族，且重量平均分子量1,000~200,000之梯狀(Ladder)或籠狀(Cage)結構的化合物。

前述含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷
係以下述化學式1為代表：

<化學式1>



上式中， R^1 至 R^8 、及 n 係如前述定義。

前述化學式1之含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷，較佳係在矽樹脂組成物中含有30~80重量%。

此時，若倍半矽氧烷化合物的使用量未滿30重量%，會有矽樹脂塑模組成物的耐化學性與脫模性降低之可能性，反之，若超過80重量%，則黏度會提高，不僅矽樹脂塑模的製作困難，亦會有濕潤性降低的顧慮。

(2)分子內含1個以上之不飽和基的反應性單體

本發明的光硬化矽樹脂塑模組成物中可使用，分子內含有1個以上之不飽和基的反應性單體，係分子內含有1個以上之不飽和基的不飽和羧酸、不飽和羧酸酐及丙烯酸系不飽和化合物中之1個以上，較佳係使用含有1個以上的不飽和基、並含有氟基、(甲基)丙烯基或環氧基的反應性單體。

前述含氟基的反應性單體係可舉例如：全氟己基乙烯、1,4-二乙烯基十二氟己烷、甲基丙烯酸-3-全氟丁基羥丙酯、甲基丙烯酸-3-全氟己基羥丙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸-2-全氟己基乙酯、丙烯酸-3-全氟甲基丁基-2-羥丙酯等、及其衍生物。

前述含(甲基)丙烯基的反應性單體係可舉例如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸-2-甲基環己基甲酯、丙烯酸二環戊烯酯、丙烯酸二環戊酯、甲基丙烯酸二環戊烯酯、甲基丙烯酸二環戊酯、丙烯酸-1-金剛烷基酯、甲基

丙烯酸-1-金剛烷基酯、甲基丙烯酸二環戊氧基乙酯、甲基丙烯酸異苄酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸-2-甲基環己酯、丙烯酸二環戊氧基乙酯、丙烯酸異苄酯、苯基甲基丙烯酸酯、苯基丙烯酸酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯等。

前述含環氧基的反應性單體係可舉例如：丙烯酸環氧丙基酯、甲基丙烯酸環氧丙基酯、 α -乙基丙烯酸環氧丙基酯、 α -正丙基丙烯酸環氧丙基酯、 α -正丁基丙烯酸環氧丙基酯、丙烯酸- β -甲基環氧丙基酯、甲基丙烯酸- β -甲基環氧丙基酯、丙烯酸- β -乙基環氧丙基酯、甲基丙烯酸- β -乙基環氧丙基酯、丙烯酸-3,4-環氧基丁酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧基丁酯、丙烯酸-6,7-環氧基庚酯、甲基丙烯酸-6,7-環氧基庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-環氧基庚酯、丙烯酸-3,4-環氧基環己基甲酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧基環己基甲酯、4-乙烯基氧化環己烯、鄰乙烯基苄基環氧丙基醚、間乙烯基苄基環氧丙基醚、對乙烯基苄基環氧丙基醚等。

如前述的反應性單體係可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。

本發明中，前述反應性單體係在樹脂塑模組成物中較佳含有5~50重量%、更佳含有10~45重量%。

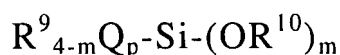
此時，前述反應性單體的使用量係若未滿5重量%，則黏度會提高，導致樹脂塑模的製作困難，反之，若超過50重量%，則會有耐化學性、機械強度降低的可能性。

(3)有機矽烷系化合物

本發明的光硬化樹脂塑模組成物中可使用之有機矽烷系化合物，係可使用含有苯基、胺基、(甲基)丙烯基、乙烯基或環氧基的有機矽烷系化合物。

具體而言，前述有機矽烷系化合物係具有下述化學式2之結構的化合物：

<化學式2>



上式中， R^9 、 R^{10} 、 m 及 p 係如前述定義。

前述有機矽烷系化合物中，含有苯基或胺基的有機矽烷化合物係具有增加樹脂塑模的耐化學性，並提升非膨潤性的效果；而含有環氧基或(甲基)丙烯基的有機矽烷化合物係具有增加樹脂塑模的硬化密度，而提升樹脂塑模之機械強度與硬度的效果；又，含有乙烯基的有機矽烷系化合物係具有提升與硬化性高分子樹脂間之脫模性的效果。

有機矽烷系化合物的具體例，係可舉例如：(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)三乙氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3,4-環氧基丁基三甲氧基矽烷、3,4-環氧基丁基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三第三丁氧基矽烷、乙烯基三異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、胺

基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等，可單獨使用該等中之1種、或併用2種以上。就從最終所製造樹脂塑模組成物的物性改良觀點，較佳係混合使用2種以上。

如前述的有機矽烷系化合物係在樹脂塑模組成物中，較佳含有5~50重量%。有機矽烷系化合物的含量若未滿5重量%，則藉由有機矽烷化合物的使用所產生的效果偏弱，反之，若超過50重量%，則黏度降低導致製作困難，且在樹脂塑模製作時會有發生龜裂現象的可能性。

(4)光起始劑

前述光起始劑係可使用例如：Irgacure 369、Irgacure 651、Irgacure 907、Irgacure 819(均為汽巴超級化學公司製)；二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦、苯甲醯基甲酸甲酯、亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯、2,4-雙三氯甲基-6-對甲氧基苯乙烯基-s-三吡、2-對甲氧基苯乙烯基-4,6-雙三氯甲基-s-三吡、2,4-三氯甲基-6-三吡、2,4-三氯甲基-4-甲基萘基-6-三吡、二苯基酮、對(二乙基胺基)二苯基酮、2,2-二氯-4-苯氧基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-十二烷基噻吩酮、2,4-二甲基噻吩酮、2,4-二乙基噻吩酮、或2,2-雙(2-氯苯基)-4,4,5,5-四苯基-1,2-聯二咪唑等，可單獨使用該等中之1種、或併用2種以上。

前述光起始劑係相對於前述成分(1)、(2)、及(3)的總合計量100重量份，較佳含有0.1~10重量份，當依前述範圍內的含量含有時，可同時滿足經硬化後所製作樹脂塑模的穿

透度與保存安定性。

在由如前述(1)至(4)成分所構成本發明的光硬化樹脂塑模組成物中，為能可提升塗佈性，並能使在與原板塑模間脫除時的脫模性更佳，亦可更進一步含有界面活性劑。

前述界面活性劑係可舉例如：聚氧化伸乙基辛基苯基醚、聚氧化伸乙基壬基苯基醚、F171、F172、F173(均為大日本油墨公司製)；FC430、FC431(均為住友3M公司製)；KP341(信越化學工業公司製)等，其含量係相對於前述成分(1)、(2)及(3)的總合計量100重量份，較佳含有0.01~2重量份。

再者，本發明提供使用前述光硬化樹脂塑模組成物的塑模之製造方法、以及依照前述方法所製造的塑模。

本發明的塑模之製造方法，係包括有：在已形成圖案的原板塑模之一面上，塗佈前述光硬化樹脂組成物並使硬化，而製造經轉印原板塑模之圖案的硬化高分子樹脂之階段；以及使前述經轉印圖案的硬化高分子樹脂，從原板塑模上脫模的階段。

以下，參照所附示第1圖，針對本發明的塑模之製造方法進行詳細說明。

第1圖所示係本發明塑模之製造方法的概略剖視圖。

若參照第1圖，首先將欲製造的原板塑模101之圖案朝上後，塗佈本發明的光硬化樹脂塑模組成物102a(階段1)。

此時，前述塗佈步驟係可依照該領域中通常使用的方法，例如旋轉塗佈、狹縫式塗佈等方法實施，較佳係在原

板塑模將光硬化樹脂塑模組成物102a塗佈呈5~60 μ m厚度的狀態。

在前述原板塑模101上所塗佈光硬化樹脂塑模組成物102a的上面，黏合著背面支撐體103之後，在氮或大氣環境中，施行光照射而使光硬化樹脂塑模組成物102a硬化(階段2)。

此時，前述背面支撐體103係可使用在500nm波長光源下的穿透率至少達85%以上之例如：透明玻璃板(bare glass)、ITO(indium tin oxide，氧化銦錫)基板、COC(cyclic olefin copolymer，環烯烴共聚物)、PAC(polyacrylate，聚丙烯酸酯)、PC(polycarbonate，聚碳酸酯)、PE(polyethylene，聚乙烯)、PEEK(polyetheretherketone，聚醚醚酮)、PEI(polyetherimide，聚醚醯亞胺)、PEN(polyethylene naphthalate，聚萘二甲酸乙二酯)、PES(polyethersulfone，聚醚磺)、PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)、PI(polyimide，聚亞醯胺)、PO(polyolefin，聚烯烴)、PMMA(polymethylmethacrylate，聚甲基丙烯酸甲酯)、PSF(polysulfone，聚磺)、PVA(polyvinylalcohol，聚乙烯醇)、PVCi(polyvinyl cinnamate，聚乙烯醇肉桂酸酯)、TAC(triacetylcellulose，三醋酸纖維素)、多晶矽(polysilicone)、聚胺甲酸乙酯(polyurethane)、環氧樹脂(epoxy Resin)等。較佳係在前述500nm波長光源下的穿透率為97~99.9%者。

其次，使在背面支撐體103上所附著經轉印原板塑模

101之圖案的硬化高分子樹脂102b，從原板塑模101上脫模(階段3)。

在前述經脫模的硬化高分子樹脂102b之一面上，形成由原板塑模101轉印的圖案。

藉由選擇性地使前述已形成圖案的硬化高分子樹脂102b塑模進行老化，便完成成形塑模104(階段4)。

此時，所謂「老化」係指使已形成圖案的硬化高分子樹脂塑模之表面過剩露出於紫外線中而提升塑模的硬度，同時使對紫外線的殘餘反應基完全消除，或者利用熱處理使殘餘反應基消除，同時更加提升表面平坦度及與支撐體間之黏著力的過程。此處，老化階段較佳係使塑模表面過剩露出於紫外線中而提升塑模硬度的步驟，可選擇曝光與熱處理中之一種實施、或階段性二種均有實施。

依如前述，依照本發明的方法可製造具有高完成度的塑模。

再者，利用使用本發明光硬化樹脂塑模組成物所製造的前述塑模，便可安定且輕易地形成含有半導體、顯示器的各種電子裝置量產步驟所需要之微細圖案。

再者，利用前述塑模的壓印微影術步驟，藉由取代習知為微細圖案形成的光學微影步驟，可使現有光學微影步驟的曝光、顯影、洗淨等各種階段單純化，且亦可縮短製造步驟時間(tact time)、縮減製造原價、提升生產性。

以下，為求本發明的理解而提示較佳實施例，惟下述實施例僅止於例示本發明而已，本發明範圍並不僅侷限於

下述實施例。

[實施例]

合成例：含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷之製造

<合成例1-a>

在設有冷卻管與攪拌機且經乾燥的燒瓶中，裝入：蒸餾水25重量份、甲醇(純度99.86%)75重量份、氫氧化四甲銨(純度25%)1重量份、三甲氧基苯基矽烷(Dow Corning公司、商品名DOW CORNING(R)Z-6124 SILANE)20重量份、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷(Dow Corning公司、商品名DOW CORNING(R)Z-6030 SILANE)35重量份、及甲基三甲氧基矽烷(Dow Corning公司、商品名DOW CORNING(R)Z-6300 SILANE)70重量份，於氮環境下徐緩攪拌8小時後，投入二氯甲烷(純度99.5%、東洋製鐵化學)150重量份，追加攪拌2小時。

經攪拌過的溶液利用蒸餾水施行數次洗淨過濾而去除雜質後，前述經洗淨過的液體在常溫下施行20小時以上的真空乾燥，便製得苯乙烯換算分子量25,000之目標的含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1-a)。

<合成例1-b>

除使用 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷70重量份、及甲基三甲氧基矽烷30重量份之外，其餘均依照與前述合成例1-a同樣的方法，製造苯乙烯換算分子量25,000之目標的含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1b)。

實施例1

投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)50重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯25重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷25重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，便製得透明液狀的樹脂溶液102a。

然後，如第1圖所示，依原板塑模101的圖案朝上之方式，將前述所製造的光硬化樹脂塑模組成物102a，依其厚度成為100 μ m的方式施行狹縫式塗佈。在經塗佈過光硬化樹脂塑模組成物的原板塑模上，黏合著背面支撐體103之後，於氮環境中照射紫外線而使硬化，再將已轉印原板塑模101之圖案的硬化高分子樹脂102b上所附著的背面支撐體103，從原板塑模101上脫模。為使前述所黏貼的硬化高分子樹脂102b能完全硬化，便過剩照射紫外線。又，為使背面支撐體103能完全黏著，便放入100℃的對流烤箱(convection oven)中，追加施行1小時加熱，便完成最終的高分子樹脂塑模104。

實施例2

除投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)50重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯40重量份及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷10重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20

小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例3

除投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)50重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯10重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷40重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例4

除投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)35重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯35重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷35重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例5

除投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)75重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯15重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷15重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20

小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例6

除投入依前述〈合成例1-b〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1b)50重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯25重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷25重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例7

除投入依前述〈合成例1-b〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1b)50重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯40重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷10重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例8

除投入依前述〈合成例1-b〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1b)50重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯10重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷40重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20

小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例9

除投入依前述〈合成例1-b〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1b)35重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯35重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷35重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

實施例10

除投入依前述〈合成例1-b〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1b)75重量份、甲基丙烯酸環氧丙基酯15重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷15重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

比較例1

除投入甲基丙烯酸環氧丙基酯50重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷50重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分

子樹脂塑模。

比較例2

除投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)70重量份、及(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷30重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

比較例3

除投入依前述〈合成例1-a〉所獲得含乙烯性不飽和基之聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷(1a)70重量份、及甲基丙烯酸環氧丙基酯30重量份、以及光起始劑的亞磷酸乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯酯1重量份，並在常溫下，依300~400rpm均勻攪拌20小時，而製得透明液狀的樹脂溶液102a之外，其餘均依照與前述實施例1同樣的方法製造高分子樹脂塑模。

試驗例1

利用依前述實施例1至10、以及比較例1至3所製造的高分子樹脂塑模，依照如下述方法測定接觸角、脫模性、耐化學性及透光率，結果如下述表1所示。

(A)接觸角

在依前述實施例1至10、以及比較例1至3所製造的高分子樹脂塑模之表面上滴落水滴，測定所製造樹脂塑模的表

面、與水滴間之接觸角計5次，並記載其平均值。

(B)脫模性

在依前述實施例1至10、以及比較例1至3所製造的高分子樹脂塑模上，整面塗佈經摻合入適量光硬化劑的一般商用化丙烯酸系樹脂之後，覆蓋玻璃並利用紫外線燈使完全硬化，再用手撕開依前述實施例1至10、以及比較例1至3所製造高分子樹脂塑模、與經硬化的丙烯酸系樹脂間之界面而脫模後，依照下述基準施行評價。

◎：用手便能脫模的情況

○：利用美工刀等道具，僅當界面間確保有空間時才能脫模的情況

×：完全無法脫模的情況，或者依前述實施例1至10、及比較例1至3所製造高分子樹脂塑模、或經硬化的丙烯酸系樹脂，有出現其中一部分或全部遭受破損掉落的情況

(C)耐化學性

將依前述實施例1至10、及比較例1至3所製造的高分子樹脂塑模完全浸漬於丙酮中，經放置7日後，測定樹脂塑模的重量變化。

此時，針對初始對比重量的變化比，當0~3%時評為「優秀」，3~5%時評為「良好」，達5%以上時評為「不良」。

(D)透光率

針對依前述實施例1至10、及比較例1至3所製造的高分子樹脂塑模，測定可見光線的光吸收光譜(spectrum)，並測定記載400nm時的光線穿透率。

[表1]

	接觸角	脫模性	耐化學性	透光率
實施例1	90	◎	◎(優秀)	95.3
實施例2	89	◎	○(良好)	95.1
實施例3	91	◎	◎(優秀)	95.5
實施例4	88	○	○(良好)	95.0
實施例5	95	◎	◎(優秀)	95.8
實施例6	91	◎	◎(優秀)	95.4
實施例7	89	◎	○(良好)	95.3
實施例8	90	◎	◎(優秀)	95.2
實施例9	88	○	○(良好)	95.0
實施例10	97	◎	◎(優秀)	95.9
比較例1	86	×	×	96.7
比較例2	93	○	○(良好)	96.0
比較例3	93	×	×	95.3

依如前述表1所示，使用本發明光硬化樹脂塑模組成物所製造的實施例1至10之高分子樹脂塑模，相較於比較例1至3之下，呈現同等水準或以上的透光率。又，實施例1至10的高分子樹脂塑模相較於比較例1至3之下，可確認具有更優異的耐化學性，且呈現同等水準的接觸角，並具有更優異的脫模性。

【圖式簡單說明】

第1圖係本發明的樹脂塑模之製造方法概略剖視圖。

【主要元件符號說明】

101...原板塑模

103...背面支撐體

102a...光硬化樹脂塑模組成物

104...高分子樹脂塑模

102b...已形成圖案的硬化高

分子樹脂

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：101100307

C08L 83/07 (2006.01)

※申請日：101.1.04

※IPC 分類：G03F 7/75 (2006.01)

B29C 51/02 (2006.01)

B82C 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物

PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR IMPRINT LITHOGRAPHY

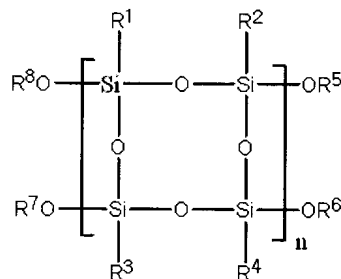
二、中文發明摘要：

本發明係提供不僅對有機溶劑，就連對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂均具有優異濕潤性，特別係對為圖案形成用的熱硬化或光硬化樹脂具有優異的脫模性，且耐化學性亦優異，可快速且安定地製作含有半導體、顯示器等之各種電子裝置之製造時所需要微細圖案的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物。

本發明的用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物係含有：

- (1)下述化學式1之含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷；
- (2)分子內含有1個以上之不飽和基的反應性單體；
- (3)下述化學式2之有機矽烷系化合物；以及
- (4)光起始劑；

[化學式1]



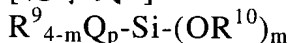
上式中，

R^1 至 R^4 係表示各自獨立的氫原子、及被 C_{2-20} 之乙烯性不飽和基或 C_{6-20} 之芳香族基所取代或未被取代的 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；此時， R^1 至 R^4 中至少1者以上係含有前述乙烯性不飽和基或芳香族基；

n 係1~30的整數；

R^5 至 R^8 係各自獨立的氫原子、 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；

[化學式2]



上式中，

R^9 係選自苯基、胺基、(甲基)丙烯基、乙烯基、環氧基、及該等的組合所構成群組中；

R^{10} 係選自 C_{1-5} 之烷基、 C_{3-10} 之環烷基、 C_{6-12} 之芳香基、 $-\text{OCR}'$ 、 $-\text{CR}'=\text{N-OH}$ 及該等的組合所構成群組中；

此時， R' 係 C_{1-6} 之烷基；

Q 係 C_{2-6} 之伸烷基、或 C_{2-6} 之伸烷氧基；

m 係0~4之整數。

201235416

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種用於壓印微影術之光硬化樹脂組成物，其特徵在於含有：

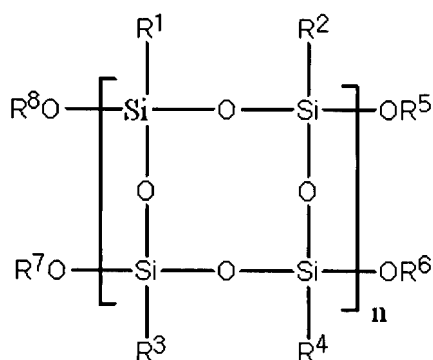
(1)下述化學式1之含有乙烯性不飽和基的聚脂肪族芳香族倍半矽氧烷；

(2)分子內含有1個以上之不飽和基的反應性單體；

(3)下述化學式2之有機矽烷系化合物；以及

(4)光起始劑；

[化學式1]



上式中，

R^1 至 R^4 係表示各自獨立的氫原子、及被 C_{2-20} 之乙烯性不飽和基或 C_{6-20} 之芳香族基所取代或未被取代的 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；此時， R^1 至 R^4 中至少1者以上係含有前述乙烯性不飽和基或芳香族基；

n 係1~30的整數；

R^5 至 R^8 係各自獨立的氫原子、 C_{1-20} 之烷基或烷氧基；

[化學式2]

