



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월04일
(11) 등록번호 10-1732526
(24) 등록일자 2017년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/00 (2006.01) C07C 233/18 (2006.01)
C07D 237/24 (2006.01) B82Y 10/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(21) 출원번호 10-2011-7012894
(22) 출원일자(국제) 2009년11월05일
심사청구일자 2014년10월30일

(85) 번역문제출일자 2011년06월03일
(65) 공개번호 10-2011-0089337
(43) 공개일자 2011년08월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/005990
(87) 국제공개번호 WO 2010/053558
국제공개일자 2010년05월14일

(30) 우선권주장
12/612,527 2009년11월04일 미국(US)
61/111,509 2008년11월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US20070272825 A1*
WO2008005208 A2*
WO2007133235 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐논 나노테크놀로지스 인코퍼레이티드
미국 텍사스 78758-3605 오스틴 웨스트 브레이커
레인 1807 빌딩 씨-300

(72) 발명자
쉬 프랭크 와이.
미국 텍사스 78664 라운드 락 하비 페닉 드라이브
3814
리우 웨이권
미국 텍사스 78758 오스틴 세다르 벤드 드라이브
2015 아파트먼트 232

(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 17 항

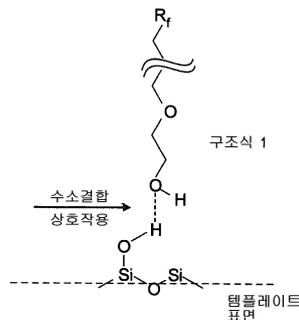
심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **임프린트 리소그래피에서 이형제 분할 조절**

(57) 요약

나노임프린트 리소그래피 템플레이트에 대해 증가된 친화도를 갖는 이형제는 나노임프린트 리소그래피 공정에서 고화된 레지스트(46)로부터 템플레이트의 분리 동안 템플레이트(18)와 강하게 상호작용한다. 계면활성제와 템플레이트 표면 사이의 강한 상호작용은 임프린트 리소그래피 사이클에서 템플레이트로부터 패턴형성된 층의 분리동안 템플레이트 표면을 당긴 계면활성제의 양을 감소시킨다. 템플레이트(18)로부터 패턴형성된 층(46)의 분리 후 템플레이트의 표면과 회합된 더 많은 계면활성제를 유지하는 것은 임프린트 리소그래피 공정 동안 템플레이트로부터 고화된 레지스트의 적당한 이형을 달성하기 위해 액체 레지스트에서 필요한 계면활성제의 양을 감소시킬 수 있다. 이형제와 템플레이트(18)의 표면의 강한 결합은 나노임프린트 리소그래피에서 초박형 잔류층(48)과 조밀한 미세 피처(50)의 형성을 용이하게 한다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

퍼플루오르화된 폴리에테르를 포함하는 비-극성의 플루오르화된 부분; 및

적어도 하나의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성되는, 상기 비-극성의 플루오르화된 부분에 결합된 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함하며,

임프린트 리소그래피 템플레이트(18)의 표면과 복수의 극성 상호작용을 형성할 수 있고, 그리고

템플레이트(18)의 표면과 극성 상호작용을 형성할 수 있는 하나 이상의 카르복실기를 더 포함하는, 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 2

제1항에 있어서, 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분은 적어도 3개의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분은 적어도 하나의 프로필렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 4

제1항에 있어서, 이형제는 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)의 표면과 극성 상호작용을 형성할 수 있는 하나 이상의 질소 원자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 5

제4항에 있어서, 이형제는 템플레이트(18)의 표면과 극성 상호작용을 형성할 수 있는 피리다지닐 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 6

제1항에 있어서, 이형제는 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면과 공유결합을 형성할 수 있는 원자를 더 포함하며, 공유결합의 강도는 템플레이트(18)의 표면에서 규소-산소 결합의 강도보다 약한 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 7

제6항에 있어서, 이형제는 붕소 원자를 더 포함하고, 붕소 원자는 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)의 표면과 공유결합을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 8

제1항에 있어서, 이형제는 템플레이트(18)의 표면과 고리형 수소결합 상호작용을 형성할 수 있는 극성 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 9

제1항에 있어서, 이형제는 템플레이트(18)의 표면과 극성 상호작용을 형성할 수 있는 2이상의 히드록실기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 이형제는 실온에서 액체인 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 13

제1항에 있어서, 이형제는 비이온성인 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 14

제1항의 이형제를 포함하는 임프린트 리소그래피 액체 레지스트.

청구항 15

제1항의 이형제를 포함하는 임프린트 리소그래피 몰드 어셈블리(18, 34, 12).

청구항 16

임프린트 리소그래피 기관(12) 위에 중합성 조성물(34)을 배치하는 단계;

중합성 조성물(34)과 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)를 접촉시키는 단계;

중합성 조성물을 고화시켜 임프린트 리소그래피 기관(12)에 부착된 패턴형성된 층(46)을 형성하는 단계; 및

고화된 패턴형성된 층(46)으로부터 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)를 분리시키는 단계를 포함하며,

중합성 조성물(34)은 임프린트 리소그래피 이형제를 포함하고, 이형제는

하나 이상의 카르복실기;

피플루오르화된 폴리에테르를 포함하는 비-극성의 플루오르화된 부분; 및

적어도 하나의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성되는, 상기 비-극성의 플루오르화된 부분에 결합된 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함하며,

중합성 조성물(34)과 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)를 접촉시키는 단계는 이형제와 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면 사이의 복수의 극성 상호작용을 형성하는 단계를 포함하는, 임프린트 리소그래피 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 고화된 패턴형성된 층(46)으로부터 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)를 분리시키는 단계는 이형제와 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면 사이의 극성 상호작용의 절반 이하를 파괴하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 방법.

청구항 18

피플루오르화된 폴리에테르를 포함하는 비-극성의 플루오르화된 부분; 및

적어도 하나의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성되는, 상기 비-극성의 플루오르화된 부분에 결합된 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함하며,

임프린트 리소그래피 템플레이트(18)의 표면과 복수의 극성 상호작용을 형성할 수 있고, 그리고

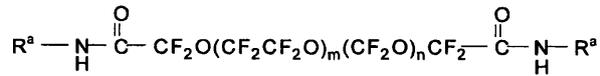
템플레이트(18)의 표면과 극성 상호작용을 형성할 수 있는 피리다지닐 기를 더 포함하는, 임프린트 리소그래피 이형제.

청구항 19

피플루오르화된 폴리에테르를 포함하는 비-극성의 플루오르화된 부분; 및

적어도 하나의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성되는, 상기 비-극성의 플루

오르화된 부분에 결합된 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함하며,
 임프린트 리소그래피 템플레이트(18)의 표면과 복수의 극성 상호작용을 형성할 수 있고,
 하기 화학식을 가지는, 임프린트 리소그래피 이형체:



상기 식에서, 각각의 R^a는 독립적으로 H₃C[OCH₂CH₂]_x[OCH₂CHCH₃]_y--이고, m 및 n 및 x 및 y는 정수이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노-임프린트 리소그래피에서 이형체 분할 조절에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노제작은 100 나노미터 이하의 크기의 피쳐(feature)들을 갖는 매우 작은 구조물의 제작을 포함한다. 나노제작이 꽤 큰 영향을 준 한가지 이용분야는 집적회로의 가공처리에서이다. 반도체 가공처리 산업은 기관 위에 형성된 단위 면적당 회로를 증가시키면서 더 큰 생산 수율을 위해 노력하기를 계속하며, 따라서 나노제작은 더욱 더 중요해지고 있다. 나노제작은 형성된 구조물의 최소 피쳐 치수의 계속된 감소를 허용하면서 더 큰 공정제어를 제공한다. 나노제작이 사용된 다른 개발 영역은 생명공학, 광학기술, 기계 시스템 등을 포함한다.

[0003] 오늘날 사용 중인 예가 되는 나노제작 기술은 통상 임프린트 리소그래피로 언급된다. 예가 되는 임프린트 리소그래피 공정은 미국 특허출원 공개 No. 2004/0065976, 미국 특허출원 공개 No. 2004/0065252, 및 미국 특허 No. 6,936,194와 같은 수많은 간행물에 상세히 기술되어 있는데, 이것들은 모두 여기에 참고문헌으로 포함된다.

[0004] 상기한 미국 특허출원 공개 및 특허의 각각에 개시된 임프린트 리소그래피 기술은 성형성 층(중합성 층)에 양각 패턴의 형성과 양각 패턴에 대응하는 패턴을 하부 기관에 전사하는 것을 포함한다. 기관은 원하는 위치를 얻기 위해 모션 스테이지에 결합시켜 패턴형성 공정을 용이하게 할 수 있다. 패턴형성 공정은 기관과 이격되어 있는 템플레이트 그리고 템플레이트와 기관 사이에 가해진 성형성 액체를 사용한다. 성형성 액체는 고화되어 성형성 액체와 접촉하는 템플레이트의 표면의 형상에 일치하는 패턴을 갖는 단단한 층을 형성한다. 고화 후, 템플레이트는 단단한 층으로부터 분리되어 템플레이트와 기관이 이격된다. 다음에 기관과 고화된 층은 고화된 층의 패턴에 대응하는 양각 이미지를 기관에 전사하기 위한 추가의 공정을 거치게 된다.

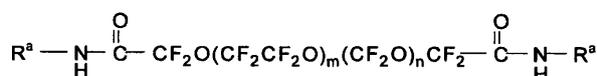
발명의 내용

과제의 해결 수단

[0005] 나노임프린트 리소그래피 템플레이트 표면에 대해 증가된 친화도를 갖는 이형체는 나노임프린트 리소그래피 공정에서 고화된 레지스트로부터 템플레이트의 분리동안 템플레이트와 강하게 상호작용한다. 계면활성제와 템플레이트 표면 사이의 강한 상호작용은 임프린트 리소그래피 사이클에서 템플레이트로부터 패턴형성된 층의 분리동안 템플레이트에서 떨어져나온 계면활성제의 양을 감소시킨다. 템플레이트로부터 패턴형성된 층의 분리 후 템플레이트의 표면과 회합된 더 많은 계면활성제를 유지하는 것은 임프린트 리소그래피 공정 동안 템플레이트로부터 고화된 레지스트의 적당한 이형을 달성하기 위해 액체 레지스트에서 필요한 계면활성제의 양을 감소시킬 수 있다. 이형체와 템플레이트 표면의 강한 결합은 나노임프린트 리소그래피에서 초박형 잔류층과 조밀한 미세 피쳐의 형성을 용이하게 한다.

[0006] 한 양태에서, 임프린트 리소그래피 이형체는 비극성의 플루오르화된 부분과 비극성의 플루오르화된 부분에 결합된 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함한다. 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분은 적어도 하나의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성된다. 이형체는 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면과 복수의 극성 상호작용을 형성할 수 있다.

- [0007] 다른 양태에서, 임프린트 리소그래피 액체 레지스트는 모노머, 가교제, 광개시제, 촉매 및 임프린트 리소그래피 이형제를 포함한다.
- [0008] 다른 양태에서, 임프린트 리소그래피 몰드 어셈블리는 임프린트 리소그래피 기관, 기관에 배치된 중합성 재료, 및 표면을 갖는 임프린트 리소그래피 템플레이트를 포함한다. 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면은 중합성 재료와 접촉한다. 중합성 재료는 임프린트 리소그래피 이형제를 포함한다.
- [0009] 다른 양태는 임프린트 리소그래피 기관 위에 중합성 조성물을 배치하는 단계, 중합성 조성물과 임프린트 리소그래피 템플레이트를 접촉시키는 단계, 중합성 조성물을 고화시켜 임프린트 리소그래피 기관에 부착된 패턴형성된 층을 형성하는 단계, 고화된 패턴형성된 층으로부터 임프린트 리소그래피 템플레이트를 분리시키는 단계를 포함한다. 중합성 조성물은 임프린트 리소그래피 이형제를 포함한다. 중합성 조성물과 임프린트 리소그래피 템플레이트를 접촉시키는 단계는 이형제와 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면 사이에서 복수의 극성 상호작용을 형성하는 것을 포함한다.
- [0010] 다른 양태에서, 임프린트 리소그래피 템플레이트를 형성하는 것은 템플레이트를 세정하여 템플레이트의 표면 상에 히드록실 기를 형성하는 단계, 금속-함유 화합물을 도입하여 표면 히드록실기와 반응시키는 단계, 수증기를 도입하여 템플레이트의 표면 상에 금속-OH를 형성하는 단계, 및 금속-OH를 어닐링하여 템플레이트의 표면에 금속 산화물의 층을 형성하는 단계를 포함한다. 템플레이트의 표면은 임프린트 리소그래피 이형제와 이온성 및 극성 상호작용을 형성할 수 있다. 일부 실행에서, 금속-함유 화합물은 $Al(CH_3)_3$ 이다.
- [0011] 실행은 하나 이상의 하기 특징을 포함할 수 있다. 이형제는 비-이온성일 수 있다. 이형제는 실란 작용성을 가질 수 없다. 이형제의 분자량은 적어도 약 1000 amu 또는 적어도 약 2000 amu일 수 있다. 이형제는 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면과 복수의 극성 상호작용을 형성할 수 있다. 예를 들어, 이형제는 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면에서 히드록실기 또는 실란올기와 수소결합 상호작용을 형성할 수 있다. 임프린트 리소그래피 템플레이트는 용융 실리카를 포함할 수 있고, 표면에서 히드록실 기의 수를 증가시키도록 가공처리될 수 있다.
- [0012] 이형제의 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분은 적어도 3개의 에틸렌 옥사이드 단위, 적어도 5개의 에틸렌 옥사이드 단위, 또는 적어도 10개의 에틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성될 수 있다. 이형제의 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분은 적어도 1개의 프로필렌 옥사이드 단위, 적어도 3개의 프로필렌 옥사이드 단위, 또는 적어도 5개의 프로필렌 옥사이드 단위를 포함하는 복수의 옥시알킬렌 단위로부터 형성될 수 있다. 임프린트 리소그래피 이형제의 플루오르화된 부분은 퍼플루오르화된 폴리에테르 부분을 포함할 수 있다. 이형제는 실온에서 액체일 수 있다.
- [0013] 이형제는 2이상의 히드록실 기를 포함할 수 있다. 히드록실기는 말단의 히드록실기일 수 있다. 일부 경우에, 이형제는 하나 이상의 카르복실 기를 포함한다. 하나 이상의 카르복실기는 말단의 카르복실기들일 수 있다. 임프린트 리소그래피 이형제와 템플레이트의 표면 사이의 극성 상호작용은 히드록실기 또는 카르복실기와 고리형 수소결합 상호작용을 포함할 수 있다.
- [0014] 일부 경우에, 이형제는 수소결합 상호작용보다 템플레이트와 더 강한 극성 상호작용을 형성할 수 있는 원자를 포함한다. 예를 들어, 이형제는 하나 이상의 질소 원자를 포함할 수 있다. 하나 이상의 질소 원자는 헤테로고리, 예컨대, 피리다지닐기의 부분일 수 있다.
- [0015] 일부 경우에, 임프린트 리소그래피 이형제는 템플레이트에 공유적으로 결합하지 않는다. 어떤 경우에, 이형제는 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면과 공유결합을 형성할 수 있는 원자를 포함한다. 공유결합은 템플레이트의 표면에서 규소-산소 결합의 강도보다 약한 강도를 가질 수 있다. 예를 들어, 이형제는 템플레이트의 표면과 약한 공유결합 또는 준-공유결합을 형성할 수 있는 붕소원자를 포함할 수 있다.
- [0016] 일부 실행에서, 임프린트 리소그래피 이형제는 하기 화학식을 가진다:



[0017]

[0018] 각각의 R^a 는 독립적으로 $H_3C[OCH_2CH_2]_x[OCH_2CHCH_3]_y--$ 이고, m 및 n 및 x 및 y는 정수이다.

[0019] 이형제가 액체 레지스트에 포함될 때, 액체 레지스트와 템플레이트의 표면을 접촉시키는 것은 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면에서 이형제를 포함하는 라멜라층을 형성할 수 있다. 일부 경우에, 액체 레지스트는 퍼플루오르화된 폴리에테르 부분 및 하나 이상의 아크릴레이트 기를 포함하는 화합물을 포함한다. 임프린트 리소그래피 템플레이트가 임프린트 리소그래피 공정에서 고화된 패턴형성된 층으로부터 분리될 때, 이형제와 임프린트 리소그래피 이형제 사이의 극성 상호작용극성 상호작용의 약 50% 미만, 약 40% 미만, 약 30% 미만, 약 20% 미만은 파괴될 수 있다. 즉, 패턴형성된 층의 형성 동안 템플레이트와 회합된 이형제의 적어도 약 50%, 적어도 약 60%, 적어도 약 70%, 또는 적어도 약 80%는 템플레이트가 임프린트 리소그래피 사이클에서 고화된 레지스트로부터 분리된 후 템플레이트와 회합된 채로 남아있을 수 있다.

[0020] 본원에 설명된 양태 및 실행은 상기 설명한 것 이외의 방법과 조합될 수 있다. 다른 양태, 특징 및 이점은 하기 상세한 설명, 도면, 및 청구항으로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 구체예에 따르는 리소그래피 시스템의 단순화된 측면도를 예시한다.
- 도 2는 패턴형성된 층이 위에 위치된, 도 1에 나타낸 기관과 템플레이트의 단순화된 측면도를 예시한다.
- 도 3은 나노임프린트에 의해 형성된 조밀한 피쳐 영역을 예시한다.
- 도 4는 선형적 이형층을 갖는 템플레이트 표면과 회합된 플루오르 함량 대 템플레이트로 만들어진 임프린트의 수를 예시한다.
- 도 5는 계면활성제-기초 이형 방법에 대해 템플레이트 표면과 회합된 플루오르 함량 대 템플레이트로 만들어진 임프린트의 수를 예시한다.
- 도 6은 단일의 말단 히드록실기를 갖는 계면활성제에 대해 계면활성제-템플레이트 수소 결합 상호작용을 예시한다.
- 도 7은 도 5에서 나타내는 것보다 더 강한 템플레이트-계면활성제 상호작용을 갖는 계면활성제-기초 이형 방법에 대해 템플레이트 표면과 회합된 플루오르 함량 대 템플레이트로 만들어진 임프린트의 수를 예시한다.
- 도 8은 임프린트 리소그래피 템플레이트의 표면과 극성 상호작용을 형성할 수 있는 복수의 자리를 갖는 계면활성제를 합성하는 방법을 보여준다.
- 도 9는 말단 카르복실기를 갖는 계면활성제에 대한 계면활성제-템플레이트 수소 결합 상호작용을 예시한다.
- 도 10은 하나 이상의 말단 히드록실기를 갖는 계면활성제에 대한 계면활성제-템플레이트 수소결합 상호작용을 예시한다.
- 도 11은 임프린트 리소그래피 이형제를 합성하는 방법을 예시한다.
- 도 12는 임프린트 리소그래피 이형제를 합성하는 방법을 예시한다.
- 도 13은 일부 임프린트 리소그래피 이형제의 화학식을 예시한다.
- 도 14는 말단의 카르복실기를 갖는 계면활성제와 표면 상에 알루미늄 옥사이드 층을 갖는 템플레이트에 대한 계면활성제-템플레이트 수소 결합 상호작용을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 여기 예시된 도면, 특히 도 1을 참고하면, 기관(12) 위에 양각 패턴을 형성하기 위해 사용된 리소그래피 시스템(10)이 예시되어 있다. 기관(12)은 기관 척(14)에 결합될 수도 있다. 예시하는 바와 같이, 기관 척(14)은 진공 척이다. 그러나, 기관 척(14)은 진공, 편형, 흡형, 전자기, 및/또는 기타를 포함하나, 이에 제한되지 않는 어떤 척도 될 수 있다. 예가 되는 척들은 여기에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 No. 6,873,087에 기술되어 있다.

[0023] 기관(12) 및 기관 척(14)은 스테이지(16)에 의해 더 지지될 수 있다. 스테이지(16)는 x-, y-, 및 z-축에 따라 모션을 제공할 수 있다. 스테이지(16), 기관(12), 및 기관 척(14)은 또한 베이스(도시않음)에 위치될 수도 있다.

[0024] 기관(12)으로부터 이격되어 템플레이트(18)가 있다. 템플레이트(18)는 일반적으로 그로부터 기관(12)을 향하여

연장되는 메사(20)를 포함하고, 메사(20)는 그 위에 패턴형성 표면(22)을 갖는다. 또한, 메사(20)는 몰드(20)로도 언급된다. 템플레이트(18) 및/또는 몰드(20)는 용융 실리카, 석영, 규소, 유기 중합체, 실록산 중합체, 붕규산 유리, 플루오로카본 중합체, 금속, 경화 사파이어, 및/또는 기타를 포함하며 이들에 제한되지 않는 이러한 재료로부터 형성될 수 있다. 예시한 바와 같이, 패턴형성 표면(22)은 복수의 이격된 오목부(24) 및/또는 돌출부(26)에 의해 규정된 피처를 포함하나, 본 발명의 구체예는 이러한 구성들에 제한되지 않는다. 패턴형성 표면(22)은 기관(12)에 형성시킬 패턴의 토대를 형성하는 어떤 원래의 패턴도 규정할 수 있다.

[0025] 템플레이트(18)는 척(28)에 결합될 수도 있다. 척(28)은 진공, 핀형, 홈형, 전자기, 및/또는 다른 유사한 척 유형들로서 구성될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 예가 되는 척들은 여기에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 6,873,087에 더 기술되어 있다. 또한, 척(28)은 임프린트 헤드(30)에 결합되어 척(28) 및/또는 임프린트 헤드(30)가 템플레이트(18)의 이동을 용이하게 하도록 구성될 수 있다.

[0026] 시스템(10)은 유체 분배 시스템(32)을 더 포함한다. 유체 분배 시스템(32)은 기관(12) 위에 중합성 재료(34)를 부착시키기 위해 사용될 수 있다. 중합성 재료(34)는 드롭 분배, 스핀-코팅, 침지 코팅, 화학증착(CVD), 물리증착(PVD), 박막 부착, 후막 부착 및/또는 기타와 같은 기술들을 사용하여 기관(12)에 위치될 수 있다. 중합성 재료(34)는 설계 고려사항에 따라 몰드(20)와 기관(12) 사이에 원하는 공간이 규정되기 전 및/또는 후에 기관(12) 위에 배치될 수 있다. 중합성 재료(34)는, 모두 여기에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 No. 7,157,036 및 미국 특허출원 공개 No. 2005/0187339에 기술된 것과 같은 단량체를 포함할 수도 있다.

[0027] 도 1 및 도 2를 참고하면, 시스템(10)은 경로(42)를 따라 에너지(40)를 향하게 하도록 결합된 공급원(38)을 더 포함한다. 임프린트 헤드(30) 및 스테이지(16)는 경로(42)와 겹쳐서 템플레이트(18)와 기관(12)을 위치시키도록 구성될 수 있다. 시스템(10)은 스테이지(16), 임프린트 헤드(30), 유체 분배 시스템(32), 및/또는 공급원(38)과 통신되어 있는 프로세서(54)에 의해 조정될 수 있고, 메모리(56)에 저장된 컴퓨터 판독가능 프로그램에서 작동될 수 있다.

[0028] 임프린트 헤드(30), 스테이지(16), 또는 둘다는 몰드(20)와 기관(12) 사이의 거리를 변동시켜 그것들 사이에 중합성 재료(34)가 채워지는 원하는 공간을 규정한다. 예를 들면, 임프린트 헤드(30)는 템플레이트(18)에 힘을 가하여 몰드(20)가 중합성 재료(34)와 접촉하도록 할 수도 있다. 원하는 공간이 중합성 재료(34)로 채워진 후에, 공급원(38)은 에너지(40), 예를 들면, 광대역 자외선 복사선을 내어, 중합성 재료(34)를 고화 및/또는 가교결합되도록 일으켜 기관(12)의 표면(44)과 패턴형성 표면(22)의 형상에 일치하게 하여 기관(12) 위에 패턴형성된 층(46)을 규정한다. 패턴형성된 층(46)은 잔류층(48)과, 돌출부(50)와 오목부(52)로서 나타난 복수의 피처를 포함할 수 있고, 돌출부(50)는 두께(t_1)를 갖고 잔류층(48)은 두께(t_2)를 갖는다.

[0029] 상기한 시스템 및 방법은 미국 특허 No. 6,932,934, 미국 특허 출원 공개 No. 2004/0124566, 미국 특허 출원 공개 No. 2004/0188381 및 미국 특허 출원 공개 No. 2004/0211754에 언급된 임프린트 리소그래피 공정 및 시스템에서 또한 사용될 수 있고, 이들 각각은 여기에 참고문헌으로 포함된다.

[0030] 패턴형성된 층(46)이 기관(12) 위에 형성된 후, 템플레이트(18) 또는 몰드(20)는 패턴형성된 층으로부터 분리된다. 패턴형성된 층으로부터 몰드 또는 템플레이트의 분리는 템플레이트 표면 또는 템플레이트 표면 상의 계면활성제의 코팅에 결합된 선행적 이형층으로 용이하게 될 수 있다. 선행적 이형 방법에서, 이형층은 템플레이트 표면에 고화되고 화학적으로 결합(즉, 공유적으로 결합됨)된다. 따라서, 템플레이트의 표면 화학양론은 공유결합을 통해 변형된다. 하나의 이러한 선행적 이형층은 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸트리클로로실란(FOTS)로부터 형성된 자가조립 단분자막을 포함한다. 계면활성제-기초 또는 이형제 방법에서, 계면활성제는 중합성 재료에 포함된다. 이 방법에서, 계면활성제는 템플레이트 표면과 공유결합을 하지 않고, 템플레이트 표면 화학양론은 실질적으로 변경되지 않는다.

[0031] 일부 경우에, 중합성 재료 또는 액체 레지스트에서 플루오르화된 계면활성제는 패턴형성된 층(46)으로부터 템플레이트(18)의 분리를 용이하게 하기 위해 사용될 수 있다. 템플레이트(18)가 중합성 재료(34)와 접촉될 때, 중합성 재료로부터 계면활성제는 템플레이트 표면의 모두 또는 실질적으로 모두를 덮도록 배향될 수 있다. 예를 들어, 템플레이트가 플루오르화된 계면활성제를 포함하는 중합성 재료와 접촉할 때, 일부 계면활성제 분자의 친수성 부분은 템플레이트 쪽으로 배향되고, 템플레이트의 표면과 수소결합 상호작용을 형성하여, 이들 계면활성제 분자의 소수성 또는 플루오르화된 부분이 템플레이트 표면으로부터 그리고 기관 위의 중합성 재료를 향해 멀리 연장될 수 있다.

[0032] 중합성 재료의 표면에서 다른 계면활성제 분자는 중합성 재료의 벌크를 향해(즉, 기관을 향해) 친수성

부분으로, 그리고 벌크로부터 멀리(즉, 템플레이트를 향해, 또는 기관으로부터 멀리) 연장되는 소수성 부분으로 배향될 수 있다. 템플레이트 표면이 중합성 재료와 접촉할 때, 라멜라 층은 템플레이트의 표면과 중합성 재료의 표면 사이에 형성될 수 있다. 라멜라 층은 템플레이트 표면에 수소결합된 계면활성제 분자들의 소수성 또는 플루오르화된 단부, 및 중합성 재료에서 그것의 친수성 단부를 갖는 계면활성제 분자의 소수성 또는 플루오르화된 단부를 포함할 수 있다. 계면활성제 또는 라멜라층이 템플레이트 표면의 모두 또는 실질적으로 모두를 덮을 때, 패턴형성된 층(46)으로부터 템플레이트(18)의 분리가 용이하게 일어나서, 패턴형성된 층은 실질적으로 결함이 없을 수 있다.

[0033] 수소 결합은 한 공급원(예를 들어, 템플레이트의 표면에서 계면활성제 또는 히드록실기)으로부터의 수소 원자가 다른 공급원(예를 들어, 템플레이트 또는 계면활성제 각각의 표면에서 히드록실기)으로부터의 비공유 전자에 끌린 극성 상호작용 또는 인력으로서 생각될 수 있다. 예를 들어, 계면활성제의 수소 원자는 템플레이트의 표면에서 히드록실기의 비공유 전자에 끌릴 수 있고, 또는 템플레이트의 표면에서 히드록실기의 수소 원자는 계면활성제의 비공유 전자에 끌려서, 계면활성제는 공유 결합의 부재하에서 템플레이트의 표면에서 유지된다. 수소 결합 상호작용은 공유 결합 강도의 분율을 가질 수 있다.

[0034] 패턴형성된 층(46)으로부터 템플레이트(18)의 분리 동안, 고화된 중합성 재료 또는 임프린팅 레지스트는 템플레이트 표면에 수소결합된 계면활성제를 템플레이트로부터 멀리 잡아당겨, 템플레이트 표면에 수소결합된 계면활성제의 양을 감소시킬 수 있다. 피처 중형비가 증가하고(예를 들어, 돌출부(50)의 높이 대 폭의 비율이 증가함에 따라) 잔류층(48)의 두께 t_2 가 감소함에 따라, 임프린트 레지스트의 부피 전체적인 표면 대 부피 비율은 증가한다. 따라서, 증가된 양의 템플레이트를 덮기 위해 필요한 계면활성제의 양도 또한 증가한다(예를 들어, 표면적에서 증가에 비례해서). 임프린트 레지스트에서 더 높은 계면활성제 함량은 유체 퍼짐 및 피처 충전 동안 보이드 소실 속력을 감소시키고, 따라서 각각의 패턴형성 표면을 형성하기 위해 필요한 시간을 증가시키고, 단계 및 반복 임프린트 리소그래피 공정의 처리량을 낮출 수 있다.

[0035] 중합성 재료 또는 임프린트 레지스트에 사용되는 플루오르화된 계면활성제는 하나 이상의 폴리(옥시알킬렌)을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 계면활성제 분자는 단일 히드록실기로 종결된다. 이들 계면활성제 분자는 템플레이트 표면 상의 실란올기와 계면활성제의 히드록실 말단 기 사이의 수소결합 상호작용뿐 아니라, 템플레이트 표면 상의 실란올기와 계면활성제의 폴리(옥시알킬렌) 산소 사이의 수소결합 상호작용을 통해 템플레이트 표면과 상호작용하고 그 위에 매달릴 수 있다. 템플레이트 분리 단계동안, 고화된 레지스트는 일부의 이들 수소결합 상호작용을 이겨낼 수 있고, 예를 들어, 물리적 압힘을 통해 템플레이트로부터 계면활성제 분자를 멀리 잡아당겨서, 템플레이트의 계면활성제 피복물을 감소시킬 수 있다.

[0036] 1:1보다 큰 중형비(예를 들어, 약 2:1)를 갖는 조밀한 미세 피처를 제작하기 위한 임프린팅 리소그래피의 필요성이 증가하고 있다. 동시에, 반응성 이온 에칭동안 임계치수(CD)를 조절하는 목적을 위해, 잔류층 두께는 약 50nm 미만, 일부 경우에는 약 15nm 미만일 필요가 있을 수 있다. 도 3은 임프린트 리소그래피 기관(12) 위에 형성된 패턴형성된 층(46)을 예시한다. 패턴형성된 층(46)은 임프린트 리소그래피 기관(12) 위의 전사층(60)에 부착된다. 패턴형성된 층(46)은 박형 잔류층(48)과 돌출부(50)를 포함한다. 돌출부(50)는 미세한 피처의 블록에 의해 형성된 조밀한 피처 영역(62)에 배열될 수 있다. 돌출부(50)는 조밀한 피처 영역(62)의 잔류층(48)으로부터 연장된다. 돌출부는 약 50nm 미만의 폭일 수 있다. 일부 경우에, 도 3에서 도시된 바와 같이, 돌출부 사이의 거리 대 돌출부의 폭의 비율은 약 1:1이다. 돌출부의 중형비(예를 들어, 돌출부의 높이 대 폭의 비율)는 적어도 약 2:1일 수 있다.

[0037] 나노-임프린팅 공정에서 임프린팅 사이클은 2단계를 포함하는 것으로서 생각될 수 있다: 액체 레지스트 또는 중합성 재료가 템플레이트와 접촉하는 제1단계; 템플레이트가 고화된 레지스트로부터 분리되는 제2단계. 템플레이트의 유효성(예를 들어, 실질적으로 무결함인 패턴형성된 층을 형성하기 위한 템플레이트의 능력)은 사이클에서 각 단계에 대한 템플레이트 표면과 회합된 것으로 생각되는 불소의 양 대 템플레이트로 만들어진 임프린트의 수를 도시하는 것에 의해 이해될 수 있다.

[0038] 도 4는 가상 템플레이트 표면과 회합된 불소의 양, 또는 연속으로 만들어진 임프린트의 수의 함수로서 본래대로의(불소 함유) 선형적 이형층으로 덮인 템플레이트의 백분율을 예시한다. 각 임프린팅 사이클(400)은 액체 레지스트 또는 중합성 재료가 템플레이트와 접촉하는 제1단계(402), 템플레이트가 고화된 레지스트로부터 분리되는 제2단계(404)를 포함한다. 선형적 이형층에 대해, 불소(또는 본래대로의 선형적 이형층)로 덮인 템플레이트 표면의 백분율은 임프린팅 사이클 1 내지 5에 대해 보이는 바와 같이 적은 수의 임프린트에 대해(즉, 새로운 템플레이트가 우선 사용될 때) 가장 높다. 선형적 이형층은 연속적 임프린팅 단계에 의해 점진적으로 분해되고, 템

플레이트 표면 상의 불소 함량은 감소되며, 임프린팅 사이클(6)로 시작되는 바와 같이 도 4에서 도시된다. FOTS를 포함하는 선형적 이형층에 대해, 예를 들어, 50 내지 100 임프린트 후 이형 성능의 감소가 관찰된다(즉, 형성된 패턴형성된 층은 실질적으로 무결함이 아니다).

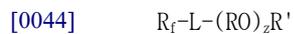
[0039] 일단 결합된 플루오르화된 코팅이 손상되면, 이형 성능은 회복될 수 없을 수도 있다. 이는 FOTS와 템플레이트 표면 사이의 공유결합뿐만 아니라 선형적 이형층을 형성하기 위해 사용되는 FOTS와 같은 화학물질의 구조를 보는 것에 의해 이해될 수 있다. FOTS는 분자의 플루오르화되지 않은 부분을 통해 템플레이트 표면에 결합한다. 분자의 플루오르화되지 않은 부분이 템플레이트의 표면에 결합할 때, FOTS의 플루오르화된 부분은 템플레이트의 표면으로부터 연장한다. 플루오르화된 부분은 시간에 걸친 사용으로(즉, 임프린트 수를 증가시켜서) 분해될 수 있지만(불소를 포함하는 분자의 부분이 분리될 수 있다), 분자의 염기 부분은 템플레이트 표면에 공유적으로 결합되어 남을 수 있다. 패턴형성된 층이 템플레이트 표면의 완전히 플루오르화된 영역, 임프린트 레지스트와 템플레이트 표면의 영역 사이의 부착으로부터 용이하게 그리고 실질적으로 무결함으로 분리되는 반면, 플루오르화된 부분을 상실한 염기 부분은 패턴형성된 층과 템플레이트 표면 사이의 분리를 억제할 때, 템플레이트와 임프린트 레지스트를 분리하는데 필요한 힘을 증가시키고, 결합이 있는 패턴형성된 층을 초래한다. 일단 표면의 플루오르화된 부분이 분리되면 선형적 이형층 대해 공지된 자가복구 메커니즘은 없다.

[0040] 도 5는 임프린팅 사이클(400)의 단계들(402 및 404)에 대해 선형적 이형층이 없는 템플레이트 표면과 회합된 불소의 함량 대 플루오르화된 계면활성제가 중합성 재료에 포함되는 계면활성제 방법에 대한 임프린트의 수를 예시한다. 불소-함유 종들은 템플레이트의 표면에 공유적으로 결합하지 않는다(즉, 템플레이트 상에 선형적 이형층이 없다). 고화된 레지스트는 단계(404)에서 패턴형성된 층으로부터 템플레이트의 분리동안 템플레이트 표면의 일부 계면활성제를 벗길 수 있다. 그러나, 다음 임프린트 동안, 중합성 재료의 계면활성제는 단계(402)에서 계면활성제가 고갈된 템플레이트 표면을 대신하기 위한 추가적인 새로운 계면활성제를 공급한다. 이 접근에서, 계면활성제는 극성(예를 들어, 수소 결합) 상호작용을 통해 템플레이트 표면과 회합된다.

[0041] 임프린트 레지스트로서 사용된 중합성 재료가 계면활성제를 포함하고 템플레이트 상에 선형적 이형층이 없는 계면활성제-기초 방법에서, 템플레이트 표면에서 플루오르화된 계면활성제는 각 임프린팅 사이클 동안 회복되어, 수천 내지 수만의 임프린팅에 따르는 긴 임프린트 실행이 임프린팅 품질의 현저한 저하 없이 달성될 수 있다. 즉, 템플레이트의 어떤 개입 처리 없이 수천의 임프린팅 사이클에서 템플레이트가 연속적으로 사용된 후 조차, 패턴형성된 층은 여전히 실질적으로 무결함이다. 플루오르화된 계면활성제는, 계면활성제가 템플레이트에 공유적으로 결합하지 않기 때문에 템플레이트 분리 동안 고화된 레지스트와 함께 물리적 압힘에 의해 템플레이트를 동력학적으로 교환할 수 있다. 이 제거 공정은 계면활성제 분자의 분열 및 분해 없이 일어나는 것으로 믿어진다. 따라서, 계면활성제 방법에서 적당한 계면활성제-함유 중합성 재료와 함께 사용된 선형적 이형층이 없는 템플레이트에 대해, 선형적 이형층이 시간에 걸쳐 분해함에 따라, 템플레이트 표면의 영역은 선형적 이형층과 함께 관찰되는 더 큰 이형력을 특징으로 하지 않을 수 있다.

[0042] 임프린트 레지스트로서 사용되는 중합성 재료의 계면활성제는 템플레이트와 극성 상호작용을 형성하여, 템플레이트는 계면활성제의 친수성 부분과 계면활성제의 플루오르화된 부분이 템플레이트로부터 멀리 배향되는 것으로 생각된다. 동시에, 액체 레지스트로부터 일부 계면활성제 분자는 임프린팅 전 액체/기체 경계면에 접근하여, 액체 레지스트에서 일부 계면활성제 분자의 플루오르화된 부분이 공기(기체)/액체 경계면으로 향한다. 템플레이트가 액체 레지스트와 닿을 때, 템플레이트와 회합된 계면활성제의 플루오르화된 부분 및 액체 레지스트에서 계면활성제의 플루오르화된 부분은 계면활성제 분자의 친수성 부분 사이에 끼워진 계면활성제 분자의 소수성, 플루오르화된 부분을 포함하는 라멜라층과 접촉하고 형성하는 것으로 생각된다. 라멜라 층은 라멜라층에서 템플레이트로부터 고화된 레지스트의 분리를 용이하게 함으로써 템플레이트의 이형 성능을 향상시킨다.

[0043] 템플레이트 표면으로부터 임프린트 레지스트의 분리를 용이하게 하는데 사용된 일부 플루오르화된 계면활성제는 미국 특허 7,307,118호 내지 여기에 참고로써 포함되는 Xu et al.에서 설명된다. 플루오르화된 계면활성제는 친수성 부분과 불소가 풍부한 소수성 부분을 가질 수 있다. 친수성 부분은 폴리(옥시알킬렌)기를 포함할 수 있다. 폴리(옥시알킬렌)기를 갖는 비-이온성의 플루오르화된 계면활성제는 구조식 1 계면활성제로서



[0045] 로서 본원에서 언급되는 바와 같이 나타낼 수 있다. 구조식 1에서, $(RO)_z$ 는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 옥시알킬렌기를 갖는 폴리-(옥시알킬렌)이며(예를 들어, R은 $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)CH_2-$, 또는 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 이고); z는 정수이고; R'은 H 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬의 말단기이고; R_f는 제한되는 것은 아니지

만, 플루오르화된 알킬기, 플루오르화된 에테르기, 또는 그것의 조합을 포함할 수 있는 불소-함유 부분이다. L 은 소수성 부분 R₁와 친수성 부분 (RO₂)R'를 함께 연결하는 탄소-함유 링커기이다.

- [0046] 구조식 1은 i) 템플레이트(Si-OH) 상의 실란올기와 폴리(옥시알킬렌)의 산소 원자 사이; 및 ii) 템플레이트 상의 실란올기와 말단 기(예를 들어, 말단 히드록실기)의 산소 또는 수소 원자 사이의 수소 결합 상호작용을 통해 템플레이트와 결합할 것이다. 템플레이트의 표면에서 실란올과 구조식 1 계면활성제의 말단 히드록실기 사이의 수소결합 상호작용의 예는 도 6에 예시된다.
- [0047] 구조식 1 계면활성제의 예는 Mason Chemical Company (Arlington Heights, IL)로부터 이용가능한 MASURF® FS-2000이다. 도 5는 경화된 레지스트가 임프린팅 사이클(400)에서 각 템플레이트 분리(404) 후 템플레이트로부터 구조식 1 계면활성제의 상당한 부분(예를 들어, 약 50%)을 잡아당길 수 있다는 것을 예시한다. 도 3에서 나타내는 것과 같이 초박형 잔류층 임프린팅 적용의 경우에, 잔류층 두께는 약 10nm일 수 있다. 액체 레지스트로서 사용된 중합성 재료의 10nm-두께 층의 표면 상에서 계면활성제가 풍부한 층은 약 1nm 두께일 수 있다. 이 경우에, 임프린트 레지스트의 표면 대 부피 비율은 약 10%(1nm/10nm)로서 생각될 수 있다. 약 50%의 계면활성제가 레지스트로부터 템플레이트의 분리동안 템플레이트의 표면으로부터 제거된다면, 이 계면활성제의 양은 다음 임프린트에서 바뀔 수 있다. 제거된 계면활성제를 대신하기 위해서, 약 절반의 표면층, 또는 10nm의 두께를 갖는 잔류층에 대해 약 5%의 중합성 조성물이 다음 임프린트에서 요망되는 이형 특성을 달성하기 위해 필요한 계면활성제를 제공하는데 필요로 될 수 있다. 따라서, 템플레이트로부터 패턴형성된 층의 적당한 방출을 달성하기 위한 액체 레지스트에서 계면활성제 로딩은 적어도 5%가 되도록 추정될 수 있다. 높은 계면활성제 로딩(예를 들어, 적어도 3%)은 또한 높은 중형비를 갖는 템플레이트를 필요로 할 수 있다. 그러나 높은 계면활성제 로딩은 유체 퍼짐 및 피쳐 충전 동안 보이드 소실 속력을 감소시키고, 단계 및 반복 임프린트 리소그래피 공정의 처리량을 낮출 수 있다.
- [0048] 도 7은 템플레이트 표면 불소 함량 대 도 5에서 나타내는 예보다 극성인 상호작용을 통해 템플레이트 표면과 결합된 더 많은 계면활성제를 남기는 계면활성제-기초 임프린트 리소그래피 공정(액체 레지스트에서 선형적 이형층, 계면활성제 없음)에 대해 연속적인 임프린트의 수의 정량적 플롯을 예시한다. 도 7에서 나타내는 결과를 얻는 계면활성제는 템플레이트 표면과 더 많은 극성 상호작용, 더 강한 극성 상호작용 또는 둘 다의 조합을 가지며 따라서 임프린팅 사이클(400) 동안 템플레이트로부터 제거하는 것은 더 어렵다. 분리 후 템플레이트와 고화된 레지스트 사이의 계면활성제 분배 분할은 변형되어서 더 많은 계면활성제 분자가 고화된 레지스트에 의해 템플레이트 표면으로부터 당겨지는 것보다 템플레이트 표면과 결합되어 남아있다. 즉, 강한 힘 또는 상호작용을 갖는 템플레이트 표면에서 유지된 계면활성제 분자는 고화된 레지스트와 물리적 얽힘에 의해 템플레이트를 당길 가능성이 적다.
- [0049] 도 7은 계면활성제가 더 효과적인 이형제이고 템플레이트와 더 강하게 상호작용할 때, 경화된 레지스트가 각 템플레이트 분리와 함께 템플레이트에서 계면활성제를 덜 당길 수 있다는 것을(예를 들어, 약 20%) 예시한다. 따라서, 계면활성제가 풍부한 표면층을 구성하는 액체 레지스트의 10%의, 상기 논의된 10nm 두께를 갖는 잔류층에 대해, 고화된 레지스트가 단계(404)에서 템플레이트로부터 분리될 때 더 적은 백분율(예를 들어, 약 20%)이 템플레이트 표면으로부터 제거된 계면활성제를 대신할 필요가 있을 수 있다. 즉, 액체 레지스트는 단지 단계(404)에서 템플레이트로부터 제거된 계면활성제 분자를 대신하기에 충분한 계면활성제를 공급할 필요가 있을 수 있다. 이 양은 10%의 부피비율에 대해 표면에 대한 액체 레지스트 조성물의 2%로서 추정될 수 있다. 이 경우에, 액체 레지스트에서 2중량% 계면활성제 로딩은 유체 퍼짐과 피쳐 충전 속력에 나쁜 영향을 주지 않고 반복된, 실질적으로 무결함인 이형을 용이하게 하기에 충분할 수 있다.
- [0050] 템플레이트 표면과 복수의 수소 결합 상호작용을 형성할 수 있는 계면활성제는 Solvay Solexis S.p.A (이탈리아)로부터 이용가능한 FLUOROLINK® E10이다. FLUOROLINK® E10은 하기 화학식을 가진다:
- [0051] $HO(CH_2CH_2O)_yCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_xOH$
- [0052] 또는 $HO(EO)_yR'_1(EO)_xH$, 여기서 EO는 폴리에틸렌 옥사이드를 말한다. 구조식 1 계면활성제와는 달리, FLUOROLINK® E10은 2개의 친수성 단부와 하나의 중간 소수성 부분 R'₁를 가진다. R'₁는 약 1000 amu의 분자량을 갖는 플루오르화된 에테르 부분이다. x + y의 평균값은 약 3.5 내지 4이다. FLUOROLINK® E10은 액체 레지스트에 직접 첨가될 수 있다. 그러나, 2개의 말단 히드록실기를 가질 때조차, FLUOROLINK® E10은 템플레이트가 레지스트로부터 분리된 후 템플레이트와 경화된 레지스트 사이의 유사한 계면활성제 분할을 갖는 구조식 1 계면활성제와 유사하게 행동한다.

- [0053] 계면활성제와 템플레이트 표면 사이의 증가된 수소 결합 강도는 임프린트 리소그래피 템플레이트와 극성 상호작용을 형성할 수 있는 복수의 자리를 갖는 계면활성제, 템플레이트와 더 강한 극성 상호작용을 형성할 수 있는 계면활성제, 또는 둘다의 조합으로 달성될 수 있다. 중합성 재료가 더 양호한 또는 더 강한 극성 상호작용을 갖는 계면활성제를 포함할 때, 더 큰 백분율의 계면활성제가 고화된 레지스트로부터 템플레이트의 분리동안 템플레이트 표면 상에서 유지된다. 더 큰 백분율의 계면활성제가 템플레이트 표면 상에서 유지될 때, 더 적은 계면활성제가 각 임프린팅 사이클에서 바뀌어야 하고, 따라서 중합성 조성물은 더 적은 계면활성제로 향상된 이형 성능을 제공할 수 있다.
- [0054] 도 8은 구조식 1 계면활성제 또는 FLUOROLINK® E10보다 임프린트 리소그래피 템플레이트와 더 강하게 상호작용할 수 있는 몇몇 계면활성제의 합성을 예시한다.
- [0055] 구조식 2의 합성. FLUOROLINK® E10 (5 g, 4.2 mmol) 및 도데세닐 숙신산 무수물(DDSA, 1.12 g, 4.2 mmol)을 플라스크에 칭량하였다. 플라스크를 그 다음에 버블러와 연결하여 수분 상호작용을 억제하였다. 혼합물을 약 3시간 동안 교반하에서 120-150°C로 가열하였다. 반응 생성물, 구조식 2를 실온으로 냉각시키고 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0056] 구조식 3의 합성. FLUOROLINK® E10 (5 g, 4.2 mmol) 및 DDSA (2.24 g, 8.4 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크를 그 다음에 버블러에 연결하여 수분 상호작용을 억제하였다. 혼합물을 약 3시간 동안 교반하에서 120-150°C로 가열하였다. 반응 생성물, 구조식 3을 실온으로 냉각시키고 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0057] 구조식 4의 합성. FLUOROLINK® E10 (5 g, 4.2 mmol) 및 DDSA (2.24 g, 8.4 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크를 그 다음에 버블러에 연결하여 수분 상호작용을 억제하였다. 혼합물을 약 3시간 동안 교반하에서 120-150°C로 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 글리세롤(0.774 g, 8.4 mmol)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 약 3시간 동안 교반하에서 120-150°C로 가열하였다. 이 단계에서, 물의 누출을 용이하게 하기 위해 버블러를 제거하였다. 결과 생성물, 구조식 4를 실온으로 냉각시켰고 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0058] 상기의 화학적 구조 및 합성 과정은 예시적이며, 적당한 결과를 달성하기 위해 변형될 수 있다. 예를 들어, DDSA 대신에 숙신산 무수물(SA)이 사용되어 구조식 2-4와 유사하게 템플레이트와 상호작용할 수 있는 다른 계면활성제를 제조할 수 있다. 일부 경우에, 카르복실산은 다이머와 모노머 형태로 존재할 수 있다. 단일 카르복실기(구조식 2와 3에서 보이는 바와 같음)는 적어도 부분적으로 계면활성제 분자 당 2이상의 수소 결합 상호작용에 의해 형성되는 고리형 구조 때문에, 도 9에서 예시되는 바와 같은 템플레이트 표면에서 실란올기와 강한 수소결합 상호작용을 형성할 수 있다. 도 9에서 예시하는 바와 같은 2이상의 수소 결합을 갖는 템플레이트 표면에서 유지된 계면활성제 분자는 도 6에서 예시되는 바와 같이, 템플레이트와 하나의 수소 결합을 공유하는 계면활성제 분자보다 템플레이트에서 더 강하게 유지될 수 있다.
- [0059] 일부 구체예에서, 카르복실산-말단의 플루오르화된 에테르(예를 들어, Solvay Solexis제의 FLUOROLINK® C)는 레지스트(예를 들어, 아크릴레이트-함유 레지스트)에 직접 첨가될 수 있다. 그러나, 일부 경우에, 상 분리가 일어날 수 있고, 중합성 유체는 혼탁해서, FLUOROLINK® C의 높은 플루오르 함량을 나타낼 수 있다. 그러나 대조적으로, 구조식 2 및 3 및 유사한 구조를 갖는 계면활성제는 아크릴레이트계 레지스트와 양호한 상용성을 가진다. 이는 전반적인 구조를 더 극성으로 만드는 -CH₂CH₂O-기 및 DDSA 기에 적어도 부분적으로 기인하며, 따라서 아크릴레이트계 레지스트와 더 상용성이다.
- [0060] 도 10은 구조식 4 계면활성제와 실란올기 사이의 수소결합 상호작용을 예시한다. 구조식 4 및 유사한 계면활성제의 이중 히드록실 형태는 도 10에서 예시되는 바와 같이 템플레이트 표면에서 실란올기와 강한 수소결합 상호작용을 형성할 수 있다. 강한 수소 결합 상호작용은 폴리(옥시에틸렌)기와 템플레이트 사이에 수소결합을 포함하는, 2 이상의 수소결합 상호작용에 의해 형성된 고리형 구조와 수소결합 상호작용 자리의 증가된 수에 적어도 부분적으로 기인할 수 있다. 도 10에서 예시하는 바와 같이 2이상의 극성 상호작용을 갖는 템플레이트 표면에서 유지된 계면활성제 분자는 도 6에서 예시되는 바와 같이 템플레이트와 하나의 수소 결합을 공유하는 계면활성제 분자보다 더 강하게 템플레이트와 결합될 수 있다.
- [0061] 인근에 있는 카르복실기와 복수의 히드록실기에 더하여, 계면활성제 또는 이형제와 템플레이트의 표면 사이의 수소결합의 강도는 계면활성제 분자의 극성 부분과 가까운 다른 극성 기를 부착함으로써 증가될 수 있어서 극성기는 고리형 수소결합 상호작용 구조 또는 템플레이트 표면 상의 실란올기와 킬레이트 고리형 수소결합 상호작용 구조를 형성할 수 있다. 예에서, 계면활성제 또는 이형제와 템플레이트 사이의 인력은 더 긴 폴리에틸렌 옥사이드(EO) 사슬 및/또는 폴리프로필렌 옥사이드(PO) 사슬을 부착함으로써 증가될 수 있어서, 계면활성제 또

는 이형제는 템플레이트 표면과 복수의 수소결합 상호작용을 형성할 수 있다. EO 및 PO 사슬은 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체의 형태로 존재할 수 있다.

[0062] EO기의 산소 원자는 PO 기의 산소 원자보다 템플레이트 표면 상에서 실란올기와 더 강한 수소결합 상호작용을 형성할 수 있다. 비-극성의 플루오르화된 부분과 비-극성의 플루오르화된 부분에 결합된 극성의 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함하는 계면활성제에 대해, 적어도 하나의 옥시알킬렌 단위가 에틸렌 옥사이드일 때 템플레이트의 표면과 더 강한 상호작용이 관찰된다. 추가로, 제한 내에서, EO 대 PO의 더 큰 몰비를 갖는 계면활성제는 템플레이트 표면 상에서 실란올기와 더 강한 상호작용을 증명하고, 임프린트 리소그래피 이형제로서 더 효과적이다. 따라서, 적어도 하나의 EO 단위, 적어도 3개의 EO 단위, 적어도 5개의 EO 단위, 또는 적어도 10개의 EO 단위를 포함하는(또는 이것으로부터 형성되는) 이들 폴리(옥시알킬렌)-함유 계면활성제는 임프린트 리소그래피에 대한 이형제로서 사용을 위한 바람직한 특성을 제공한다.

[0063] 임프린트 리소그래피 이형제에서 PO의 존재는 폴리머가 고체로서 존재하는 최소 분자량을 증가시킬 수 있다. 따라서, PO의 존재는 액체 상태에서 더 높은 분자량의 계면활성제를 달성하게 할 수 있다. PO의 존재는 또한 템플레이트의 표면에서 액체 레지스트의 접촉각을 낮추도록 할 수 있다. 적어도 이들 이유에 대해, 임프린트 리소그래피 이형제로서 사용을 위한 폴리(옥시알킬렌)-함유 계면활성제는 적어도 하나의 PO 단위, 적어도 3개의 PO 단위, 또는 적어도 10개의 PO 단위를 포함할 수 있다(또는 이것들로부터 형성될 수 있다).

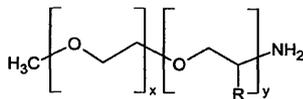
[0064] 화학 구조 $\text{HO}(\text{EO})_y\text{R}'\text{f}(\text{EO})_x\text{H}$ ($x + y$ 의 평균값은 약 3.5 내지 4이다)를 갖는 임프린트 리소그래피 템플레이트, FLUOROLINK® E10와 상호작용 강도의 비교에서, 폴리(옥시알킬렌)기 없이 퍼플루오로폴리에테르보다 이형제로서 더 양호한 성능을 증명한다. 예를 들어, 화학 구조 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 를 갖는 FLUOROLINK® D10는 FLUOROLINK® E10로서 임프린트 리소그래피 템플레이트와 강하게 상호작용하지 않는다.

[0065] 계면활성제 또는 이형제의 EO 및/또는 PO 함량을 증가시키는 것은 예를 들어, Solvay Solexis로부터 이용가능한 FLUOROLINK® L10, FLUOROLINK® C10, 및 FOMBLIN® Z-DEAL와 같은 계면활성제에 EO 및/또는 PO부분을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 이들 계면활성제는 하기 나타내는 일반 화학식을 가진다:



[0067] FLUOROLINK® L10에 대해, $m/n = 1.8 - 2.0$, 및 $R = \text{C}_2\text{H}_5$. FLUOROLINK® L10은 2개의 에스테르 말단기와 중간 소수성(플루오르화된) 부분을 가진다. 플루오르화된 부분의 분자량은 약 1000 amu이다. FLUOROLINK® C10에 대해, $m/n = 1.8 - 2.0$, 및 $R = \text{H}$. FLUOROLINK® C10은 2개의 카르복실 말단기 및 중간 소수성(플루오르화된) 부분을 가진다. 플루오르화된 부분의 분자량은 약 1500 amu이다. FOMBLIN® Z-DEAL에 대해, $m/n = 0.9 - 1.0$, 및 $R = \text{CH}_3$. FOMBLIN® Z-DEAL은 2개의 에스테르 말단기 및 중간 소수성(플루오르화된) 부분을 가진다. 플루오르화된 부분의 분자량은 약 2000 amu이다.

[0068] EO 및/또는 PO 부분은 JEFFAMINE® M-2005, JEFFAMINE® M-2070, 및 JEFFAMINE® M-1000과 같은 하나 이상의 EO- 및/또는 PO-함유 화합물이 축합 반응을 통해 계면활성제에 첨가되는 축합 반응을 통해 FLUOROLINK® L10, FLUOROLINK® C10, 및 FOMBLIN® Z-DEAL와 같은 계면활성제에 첨가될 수 있다. Huntsman Performance Products (The Woodlands, TX)로부터 이용가능한 JEFFAMINE® M-2005, JEFFAMINE® M-2070, 및 JEFFAMINE® M-1000는 하기 나타내는 바와 같은 폴리(옥시알킬렌) 부분을 포함한다.



[0069] 이 화학식은 $\text{H}_3\text{C}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_x[\text{OCH}_2\text{CHR}]_y\text{NH}_2$ 로서 표현될 수 있고, 또는 $R = \text{CH}_3$ 일 때, $\text{H}_3\text{C}[\text{EO}]_x[\text{PO}]_y\text{NH}_2$ 또는 R^aNH_2 로서 표현될 수 있다. EO 및 PO 단위는 랜덤 또는 블록 공중합체형 배열로 존재할 수 있다. JEFFAMINE® M-1000에 대해, PO/EO의 몰비는 약 3/19이고 분자량은 약 1000 amu이다. JEFFAMINE® M-2005에 대해, PO/EO의 몰비는 약 29/16이고, 분자량은 약 2000 amu이다. JEFFAMINE® M-2070에 대해, PO/EO의 몰비는 약 10/31이고, 분자량은 약 2000 amu이다.

[0071] 구조식 1-4 중 어떤 것 보다 임프린트 리소그래피 템플레이트 상에서 실란올기와 더 강하게 상호작용할 계면활성제는 FLUOROLINK® L10, FLUOROLINK® C10, 또는 FOMBLIN® Z-DEAL의 극성 말단기를 도 11에서 나타내는 바

와 같은 JEFFAMINE® 모노아민으로 변형시킴으로써 합성될 수 있다. Ra는 JEFFAMINE® M-2005, JEFFAMINE® M-2070, 및 JEFFAMINE® M-1000 분자의 $H_3C[EO]_x[PO]_y$ -부분을 나타낸다. 도 11에서 나타낸 반응에서 형성된 생성물은 선택된 반응물 또는 반응물의 조합을 기초로 다양할 것이다. 예를 들어, Ra 기는 동일 또는 다를 수 있다. 즉, 일부 경우에, 2이상의 JEFFAMINE® M-2005, JEFFAMINE® M-2070, 및 JEFFAMINE® M-1000이 첨가되어 첫번째 Ra가 두번째 Ra와 다른 반응물로부터 생기는 계면활성제를 야기할 수 있다. 가능한 조합의 예는 구조식 5-9의 합성에 의해 설명된다.

- [0072] 구조식 5의 합성. FLUOROLINK® L10 (4 g, 3.5 mmol) 및 JEFFAMINE® M-1000 (6.9 g, 7.0 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크는 그 다음에 질소 버블러가 장착되었다. 혼합물을 교반하에서 30-60°C로 수욕에서 가열하였다. 반응을 그 후 완료까지 FT-IR하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각시켜 추가 정제 없이 사용하였다.
- [0073] 구조식 6의 합성. FLUOROLINK® L10 (4 g, 3.5 mmol) 및 JEFFAMINE® M-2005 (14.2 g, 6.8 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크는 그 다음에 질소 버블러를 장착하였다. 혼합물을 교반하에서 30-60°C로 수욕에서 가열하였다. 반응을 그 후 완료까지 FT-IR하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각시키고 추가 정제없이 사용하였다.
- [0074] 구조식 7의 합성. FLUOROLINK® L10 (4 g, 3.5 mmol) 및 JEFFAMINE® M-2070 (14 g, 0.8 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크는 그 다음에 질소 버블러를 장착하였다. 혼합물을 교반하에서 30-60°C로 수욕에서 가열하였다. 반응을 그 후 완료까지 FT-IR 하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각시켰고 추가 정제없이 사용하였다.
- [0075] 구조식 8의 합성. FLUOROLINK® C10 (6 g, 3.8 mmol) 및 JEFFAMINE® M-2070 (15.7 g, 7.5 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크는 그 다음에 질소 버블러를 장착하였다. 혼합물을 교반하에서 30-60°C로 수욕에서 가열하였다. 반응을 그 후 완료까지 FT-IR하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각시켰고 추가 정제 없이 사용하였다. FLUOROLINK® C10와 JEFFAMINE® M-2005 및 JEFFAMINE® M-1000의 반응은 유사하게 달성될 수 있다.
- [0076] 구조식 9의 합성. FOMBLIN® Z-DEAL (3 g, 1.4 mmol) 및 JEFFAMINE® M-2070 (5.6 g, 2.7 mmol)를 플라스크에 칭량하였다. 플라스크는 그 다음에 질소 버블러를 장착하였다. 혼합물을 교반하에서 30-60°C로 수욕에서 가열하였다. 반응을 그 후 완료까지 FT-IR하였다. 반응 생성물을 실온으로 냉각시켰고 추가 정제 없이 사용하였다. FOMBLIN® Z-DEAL과 JEFFAMINE® M-2005 및 JEFFAMINE® M-1000의 반응은 유사하게 달성될 수 있다.
- [0077] 계면활성제 또는 이형제의 질소 원자와 템플레이트의 표면 상의 실란올기 사이의 극성 상호작용의 강도는 계면활성제 또는 이형제의 수소원자 또는 산소 원자와 템플레이트의 표면 상의 실란올기 사이의 극성 상호작용의 강도를 초과할 수 있다. 따라서, 이형제로서 사용되는 계면활성제에서 질소-함유 작용기는 템플레이트와 더 강하게 상호작용할 수 있고, 따라서 고화된 레지스트로부터 템플레이트의 분리동안 템플레이트에 더 강하게 매달린다. 그러나 질소-함유 작용기가 매우 염기성이라면, 레지스트의 성능은 손상될 수 있다. 적당한 N-함유 작용기의 한 예는 관능화된 피리다진이며, 이는 도 12에서 나타내는 바와 같이 디아민과 같은 연결체를 통해 계면활성제의 FLUOROLINK® L10 형에 붙을 수 있다.
- [0078] FLUOROLINK® 또는 FOMBLIN® 계면활성제는 도 12에서 나타내는 바와 같이 디아민과 축합 반응을 받으며, 이때, R1 및 R2는 탄소를 함유한다. 결과 계면활성제 또는 이형제는 그 다음 플루오르화된 피리다진과 반응하여(이때, R'는 수소 또는 알킬이다), 구조식 10을 갖는 계면활성제를 형성할 수 있다. 구조식 10은 템플레이트의 표면 상에서 더 잘 정렬되고 분자 내에 유사한 친수성, 소수성 및 극성 부분의 유사한 배열 없이 다른 계면활성제보다 템플레이트 표면에서 더 단단하게 유지된다.
- [0079] 일부 경우에, 플루오르화된 에테르 모노아크릴레이트 및 플루오르화된 에테르 디아크릴레이트는 구조식 5-9의 이형 성능에 나쁜 영향을 미치지 않고 표면 불소 함량을 증가시키기 위해 액체 레지스트에 첨가될 수 있다. 플루오르화된 에테르 모노아크릴레이트 및 플루오르화된 에테르 디아크릴레이트의 예는 각각 구조식 11 및 12로서 도 13에 나타낸다.
- [0080] 플루오르화된 알킬 소수성 부분을 갖는 이형제와 비교하여, 유사한 분자량의 플루오르화된 에테르 소수성 부분을 갖는 이형제는 더 낮은 점성을 갖는다. 따라서, 플루오르화된 알킬 소수성 부분을 갖는 이형제가 실온에서 고화될 수 있는 한편, 유사한 분자량의 플루오르화된 에테르 소수성 부분을 갖는 이형제는 실온에서 액체로 남을 수 있다. 예를 들어, 구조식 7은 실온에서 액체 형태로 존재한다. 대조적으로, 1000 amu의 분자량과 구조식 7로서 EO 및 PO 사슬의 실질적으로 동일한 길이를 갖는 플루오르화된 알킬 부분을 갖는 유사한 화합물, $-CF_3(CF_2)_n-$ 은 실온에서 고체이다. 고체 계면활성제는 임프린트 리소그래피 공정에서 사용된 벌크 레지스트에 용해되지 않을 수 있다. 게다가, 플루오르화된 에테르 부분의 백본은 플루오르화된 알킬 부분의 백본보다 더 유연

하다. 따라서, 플루오르화된 에테르 부분은 템플레이트 분리동안 마찰 감소를 위해 더 양호한 매끄러움을 제공할 수 있다.

[0081] 표 1은 플루오르화된 알킬 또는 퍼플루오르화된 폴리에테르 부분과 함께 단지 EO 또는 EO와 PO의 조합을 포함하는 폴리(옥시알킬렌) 부분으로부터 형성된 계면활성제의 실온에서 물리적 상태(고체 또는 액체)를 보여준다.

표 1

다양한 계면활성제의 실온에서 물리적 상태

	플루오르화된 알킬 (1000-2000 amu)	퍼플루오르화된 폴리에테르 (1000-2000 amu)
EO 및 PO를 갖는 폴리(옥시알킬렌) (액체)	고체	액체
모두 또는 대부분 EO를 갖는 폴리(옥시알킬렌) (고체)	고체	고체

[0082]

[0083] 표 1은 EO와 PO를 갖는 고분자량 폴리(옥시알킬렌)을 포함하는 계면활성제(예를 들어, 적어도 약 1000 amu, 또는 적어도 약 2000 amu)가 실온에서 액체라는 것을 보여준다. 계면활성제가 적어도 약 1000amu의 분자량을 갖는 플루오르화된 알킬 부분을 포함하기 위해 변형될 때, 결과 계면활성제는 실온에서 고체이다. 계면활성제가 적어도 약 1000amu의 분자량을 갖는 퍼플루오르화된 폴리에테르(PFPE)를 포함하기 위해 변형될 때, 결과 계면활성제는 실온에서 액체이다. 고분자량 폴리(옥시알킬렌)이 오직 또는 대부분 EO를 포함할 때, 폴리(옥시알킬렌)은 실온에서 고체이다. 계면활성제가 고분자량 플루오르화된 알킬기를 포함하기 위해 변형될 때, 결과 계면활성제는 실온에서 고체이다. 유사하게, 계면활성제가 고분자량 퍼플루오르화된 폴리에테르(PFPE)를 포함하기 위해 변형될 때, 결과 계면활성제는 또한 실온에서 고체인 것으로 발견된다.

[0084] 일부 경우에, 템플레이트/이형제 앵커링 메커니즘(anchoring mechanism)은 수소 결합과 같은 극성 상호작용보다 더 강하지만 Si-O-S 공유 결합보다 더 약한, 약한 공유 결합을 포함할 수 있다. 선형적 이형 접근에서, 강한 공유 Si-O-Si 결합이 템플레이트 표면과 이형제 사이에 형성된다. 그러나, 수소결합 상호작용의 강도는 Si-O 결합의 강도의 분율이다. 계면활성제 또는 이형제와 템플레이트 사이의 상호작용의 강도는 수소, 산소, 또는 질소보다 템플레이트 표면과 더 강하지만, 규소보다는 덜 강하게 상호작용하는 계면활성제에서 원자 또는 작용기를 포함함으로써 증가될 수 있다. 템플레이트 표면과 약한 또는 준-공유결합을 형성할 수 있는 원자 또는 작용기는 이형제로서 수행하기 위한 계면활성제의 능력을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 붕소 원자를 갖는 계면활성제는 붕소와 템플레이트 표면 사이에서 상호작용을 형성할 수 있다. 플루오르화된 기는 붕소 원자에 결합될 수 있다. Si-O-B 커플링은 공유 결합을 포함하는 것으로 생각되지만, 또한 공유 결합을 포함하는 Si-O-Si 커플링보다 더 약하다. 고화된 레지스트로부터 템플레이트의 분리동안, Si-O-B 커플링의 결합은 파괴되어, 붕소 원자에 부착된 플루오르화된 기는 템플레이트 표면으로부터 제거될 수 있다.

[0085] 일부 구체예에서, 템플레이트 표면은 템플레이트 표면과 계면활성제 사이의 극성 상호작용의 강도를 증가시키고, 또는 하전된(예를 들어, 이온의) 상호작용을 통해 인력을 제공하기 위해 변형될 수 있다. 예를 들어, 산화금속의 박층이 용융 실리카 템플레이트 상에 증착될 수 있다. 산화금속은, 예를 들어, AlO_x를 포함할 수 있다. 증착은 예를 들어, 본원에 참고로써 포함되는 미국 특허 제7,037,574호에서 설명되는 바와 같이 원자층 증착(ALD)를 통해 달성될 수 있다.

[0086] 예에서, 용융 실리카 템플레이트는 피라나 용액(H₂SO₄:H₂O₂ 3:1)으로 처리하여 템플레이트의 표면 상에 실란올(Si-OH)을 발생시킬 수 있다. Al(CH₃)₃ 증기는 표면 Si-OH 기와 반응을 위해 도입한 다음 수증기로 표면 상에 Al-OH를 발생시킨다. 하나의 ALD 사이클은 표면 상에서 AlO_x의 하나의 분자층을 증착시킬 수 있다. AlO_x의 요망되는 두께가 달성된 후, 열 또는 플라즈마 공정을 사용하여 필름을 어닐링할 수 있다. 5 nm 두께 미만의 고 품질 AlO_x 필름은 이 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0087] AlO_x 표면은 구조식 2 또는 3 계면활성제와 상호작용하여, 계면활성제는 이온 상호작용과 수소 결합 상호작용을 통해 AlO_x 표면에 커플링한다. 수소 결합 상호작용은 도 14에서 예시된다. 도 14 및 도 11과 비교하여, 템플레

이트 표면과 계면활성제 구조식 2 및 3 사이의 전반적인 상호작용은 용융 실리카 템플레이트 표면보다 AlO_x 가 덮인 템플레이트 표면에 대해 더 강할 수 있다. 더 강한 상호작용은 계면활성제에서 카르복실기와 이온적으로 상호작용하는 AlO_x 표면 상의 포지티브 전하에 기인할 수 있다. 추가적인 이온 상호작용은 구조식 2 및 3 계면활성제와 용융 실리카 템플레이트 사이의 인력에 비례하여 구조식 2 및 3 계면활성제와 AlO_x 가 덮인 용융 실리카 템플레이트 사이의 인력을 증가시킨다. 이 강화된 상호작용은 계면활성제 분할 비율을 더욱 증가시켜서, 템플레이트가 패턴형성된 층으로부터 분리된 후 더 많은 계면활성제가 템플레이트 표면에 남을 것이다.

[0088] 템플레이트 분리 동안 예로 든 계면활성제가 얼마나 강하게 템플레이트 표면에 매달리는지를 평가하기 위해 4점 굽힘 부착력 시험을 사용하였다. 표 2는 중량(그램)으로써 열거한 바와 같은 부착력 시험을 위해 사용한 3가지의 재료(벌크 재료, 프라이밍 재료 A, 및 프라이밍 재료 B)를 열거한다.

표 2

임프린트 리소그래피를 위한 재료

	벌크 재료	프라이밍 재료 A	프라이밍 재료 B
IBOA	56	56	56
Medol 10	19	19	19
HDODA	20	20	20
Irgacure 907	1	1	1
Darocur 4265	4	4	4
FS2000		2	
계면활성제 2			2

[0089]

[0090] IBOA (이소보르닐 아크릴레이트)는 제품명 SR 506 하에서 Sartomer Company, Inc. (Exton, PA)로부터 이용가능하다. Medol 10은 Osaka Organic Chemical Industry Limited (Japan)로부터 이용가능한 아크릴레이트이다. HDODA (헥산디올 디아크릴레이트)는 Cytec Industries Inc. (Woodland Park, NJ)로부터 이용가능하다. Irgacure 907 및 Darocur 4265는 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY)로부터 이용가능한 광개시제이다. MASURF FS-2000은 구조식 1 계면활성제의 예이다. 계면활성제 2는 구조식 2로서 도 8에서 나타난다.

[0091] 4점 굽힘 부착력 픽스처(도시않음)는 여기에 참고로써 포함되는 "Measurement of Adhesive Force Between Mold and Photocurable Resin in Imprint Technology" Japanese Journal of Applied Physics, 41 (2002): 4194-4197에서 설명되는 것과 유사하게 부착력 시험 및 기술을 적용하였다. 각 부착력 시험은 십자형으로 놓인 2개의 글래스 슬라이드를 수반하였다. 각 글래스 슬라이드는 대략 1 mm 두께, 및 75 x 25 mm의 측방치수이다.

[0092] 하부 글래스 슬라이드를 부착층으로 코팅하였다. 여기에 참고로써 포함되는 미국 특허 공개 제2007/0021520호에서 설명되는 부착층은 대략 77 g의 IsoRad 501, 22 g의 Cymel 303ULF, 1 g의 Cycat 4040, 및 1900 g의 PM 아세테이트의 혼합물로부터 형성되었다. Cymel 303ULF (가교제)와 Cycat 4040 (촉매)는 둘 다 Cytec Industries, Inc. (West Patterson, NJ)로부터 이용가능하다. Cymel 303ULF의 주성분 중 하나는 헥사메톡시메틸-멜라민(HMMM)이다. HMMM의 메톡실 작용기는 다수의 축합 반응에 참여할 수 있다. IsoRad 501은 Schenectady International, Inc. (Schenectady, NY)로부터 이용가능한 방향족 화합물이다. IsoRad 501, Cymel 303ULF, 및 Cycat는 조합되고 그 다음 대략 1900 그램의 PM 아세테이트, Eastman Chemical Company (Kingsport, TN)에 의해 판매되는 2-(1-메톡시)프로필 아세테이트로 구성되는 용매에 도입된다.

[0093] 부착층을 핫플레이트 상에서 4분 동안 160°C에서 경화시켰다. 각 세트의 부착력 시험에 대해, 하부 글래스 슬라이드에 코팅된 신선한 부착층을 사용하였다. 상단 글래스 슬라이드(용융 실리카)를 재사용하여 계면활성제가 템플레이트 표면에 얼마나 강하게 매달리는지를 조사하였다.

[0094] 기준 부착력 시험에 대해, 유체 벌크 임프린팅 재료의 방울을 부착층이 코팅된 글래스 슬라이드 상에 배치하였다. 제2 용융 실리카 슬라이드를 임프린팅 재료의 상부에서 십자형 방향으로 놓았다. 중합성 임프린팅 벌크 재료를 이어서 경화하였다. 4점 굽힘 압축력을 슬라이드를 분리시키기 위해 적용하였다. 최대 힘/로드를 부착 강도 또는 값으로서 취하였다. 상부 및 하부 2점의 빔 거리는 60mm이었고, 로드를 분 당 0.5 mm의 속력에서 사용하였다.

[0095] 계면활성제가 분리 동안 용융 실리카 표면에 얼마나 강하게 매달리는지를 시험하기 위해, 프라이밍 재료 A의 방울을 부착층이 코팅된 글래스 슬라이드에 배치하였고, 그 다음에 제2 용융 실리카 슬라이드를 상부에서 십자형으로 놓았다. 프라이밍 재료 A를 이후에 경화시켰다. 4점 굽힘 압축력을 슬라이드를 분리시키기 위해 사용하였

다. 분리 후, 상부 용융 실리카 슬라이드를 추가 시험을 위해 유지하였다. 상부 용융 실리카는 이 프라이밍 단계로부터 약간의 MASURF® FS-2000를 보유하였다. 분리 후 얼마나 많은 이형체가 용융 실리카 표면 상에 남아있는지를 시험하기 위해, 동일한 슬라이드를 동일한 4점 굽힘 설정에서 벌크 임프린팅 재료로 다시 재시험하였다. 최대 힘/로드를 부착력 값으로서 취하였다. 제1 분리의 부착력 값을 제2 및 연속적 분리와 비교하는 것은 구조식 1 계면활성제와 용융 실리카 표면 사이의 상호작용 강도의 정량적 계지를 제공하였다.

[0096] 분리 동안 구조식 2 계면활성제가 용융 실리카 표면과 얼마나 강하게 상호작용하는지를 시험하기 위하여, 프라이밍 재료 B의 방울을 부착층이 코팅된 글래스 슬라이드에 배치하였고, 제2 용융 실리카 슬라이드를 상부에 십자형으로 놓았다. 프라이밍 재료 B를 이어서 경화시켰다. 4점 굽힘 압축력을 사용하여 슬라이드를 분리시켰다. 분리 후, 상부 용융 실리카 슬라이드를 추가 시험을 위해 유지하였다. 상부 용융 실리카는 이 프라이밍 단계로부터 구조식 2 계면활성제를 보유하였다. 분리 후 계면활성제가 용융 실리카 표면 상에 얼마나 남아있는지를 시험하기 위해, 동일한 슬라이드를 동일한 4점 굽힘 설정에서 벌크 임프린팅 재료로 다시 재시험하였다. 최대 힘/로드를 부착력 값으로서 취하였다. 프라이밍 재료 B에 대한 부착력 값과 벌크 재료 및 프라이밍 재료 A에 대한 부착력 값을 비교함으로써, 구조식 2 계면활성제와 용융 실리카 표면 사이의 상호작용 강도의 정량적 평가를 만들었다.

[0097] 또는 선행적 이형층이 없고 어떤 계면활성제 또는 이형체가 없는 벌크 재료에 대해, 기준 부착력은 3.0 lbf의 부착력 강도를 보여준다. 전체 계면활성제 피복물로 인한 전형적 부착력 강도는 약 0.8 내지 1.0 lbf이다. 프라이밍 재료 A 및 B에 대한 시험 결과는 표 3에 나타낸다.

표 3

구조식 1 및 2 계면활성제로 접착력 시험

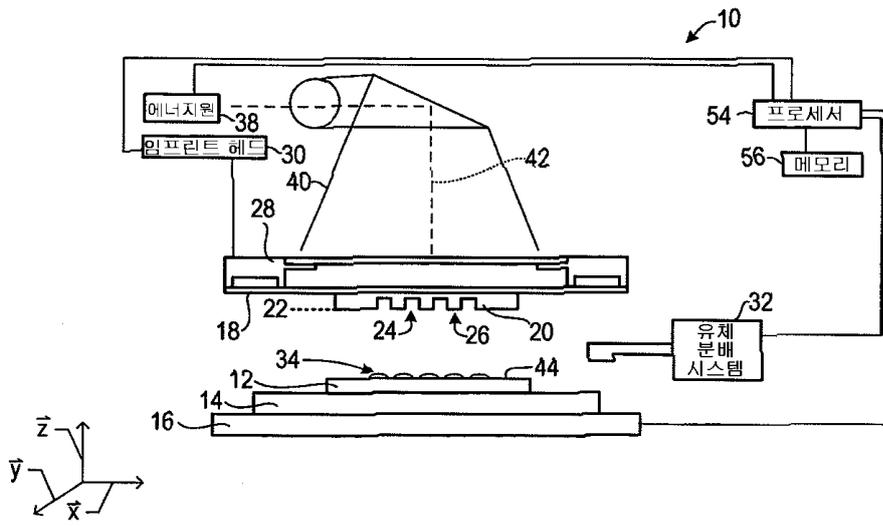
프라이밍 재료로 처리한 다음 벌크 재료로 시험한 용융 실리카 슬라이드	프라이밍 재료 A	프라이밍 재료 B
1 st 시험	1.6 lbf	0.8 lbf
2 nd 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)	2.2 lbf	1.2 lbf
3 rd 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		1.2 lbf
4 th 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		1.0 lbf
5 th 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		1.0 lbf
6 th 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		1.2 lbf
7 th 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		1.1 lbf
8 th 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		1.0 lbf
9 th 시험 (동일한 용융 실리카 슬라이드를 재사용)		2.2 lbf

[0098] 표 3은 계면활성제 프라이밍 효과(글래스 슬라이드의 부착력 강도를 감소)가 구조식 1형 계면활성제(MASURF® FS-2000)의 경우보다 구조식 2 계면활성제의 경우에 훨씬 길게 지속된다는 것을 보여준다. 이는 구조식 2 계면활성제가 구조식 1 계면활성제 보다 더 강한 힘 또는 상호작용을 통해 용융 실리카 템플레이트에 매달리고 MASURF® FS-2000보다 훨씬 더 고화된 레지스트의 당김력을 이겨낼 수 있다는 것을 예시한다. 다시 말해서, 구조식 2 계면활성제는 MASURF® FS-2000보다 용융 실리카 템플레이트에 대해 더 강한 친화도(예를 들어, 더 강한 극성 상호작용)를 가진다. 구조식 2 계면활성제의 경우에 더 강한 상호작용 또는 친화도는 도 10의 고리형 수소 결합 구조의 계면활성제 분자 당 더 강한 극성 상호작용(예를 들어, 수소결합 상호작용)에 적어도 부분적으로 기여할 수 있다.

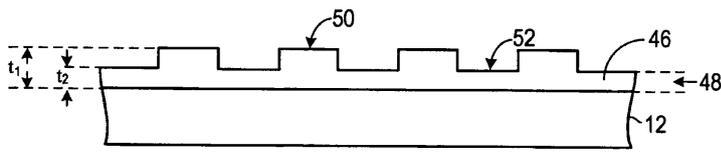
[0100] 추가 변형 및 다양한 양태의 또 다른 구체예가 이 설명을 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 이 설명은 단지 예시적인 것으로서 이해되어야 한다. 여기에 나타내고 설명된 형태는 구체예로서 사용된 것으로 이해되어야 한다. 이 설명의 이점을 가진 후 모두 당업자에게 명백한 바와 같이, 구성요소 및 재료는 여기에서 예시되고 설명되는 것에 대해 대체될 수 있고, 부분 및 공정은 바뀔 수 있고, 어떤 특징들은 독립적으로 이용될 수 있다. 변화는 하기 특허청구범위에서 설명하는 바와 같은 정신과 범주로부터 벗어나지 않고 본원에 설명되는 구성요소로 만들어질 수 있다.

도면

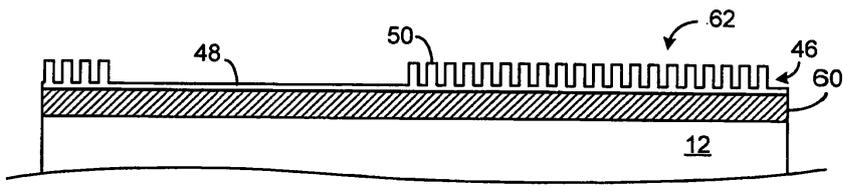
도면1



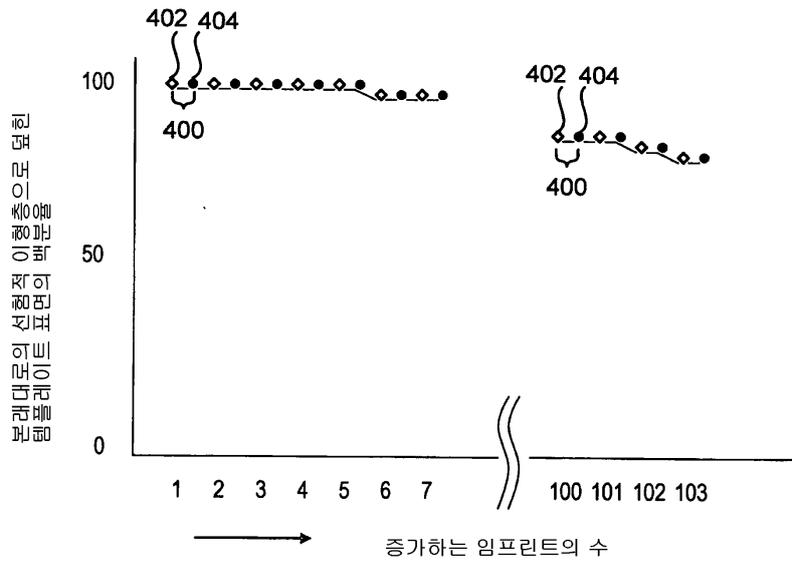
도면2



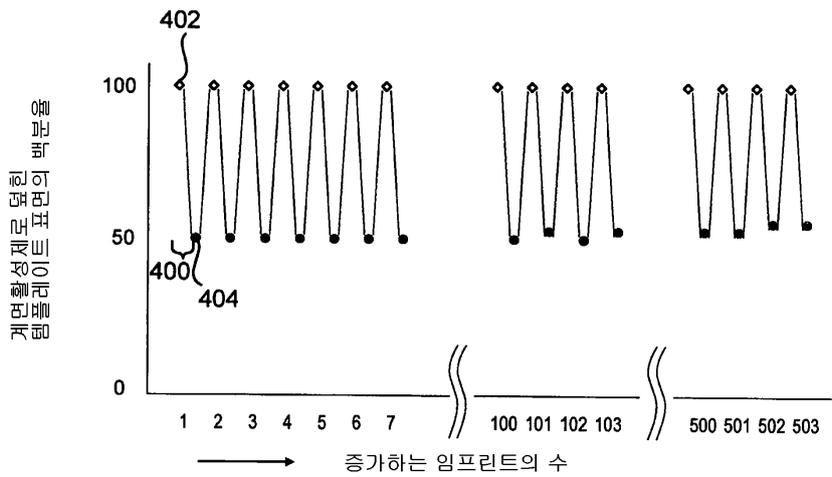
도면3



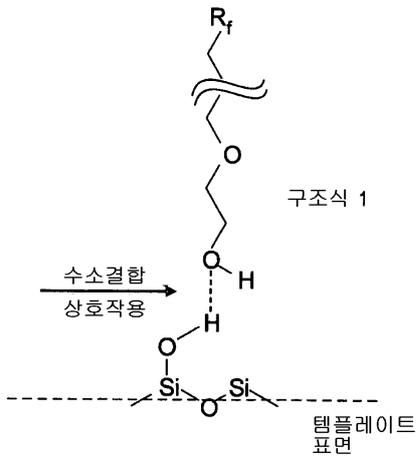
도면4



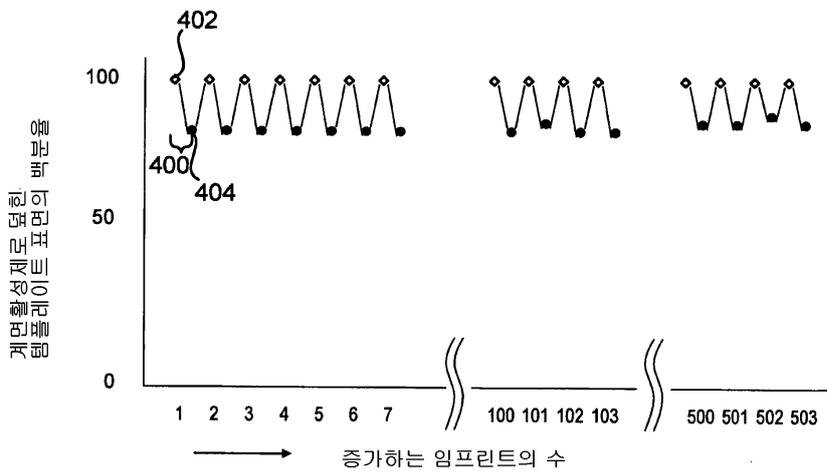
도면5



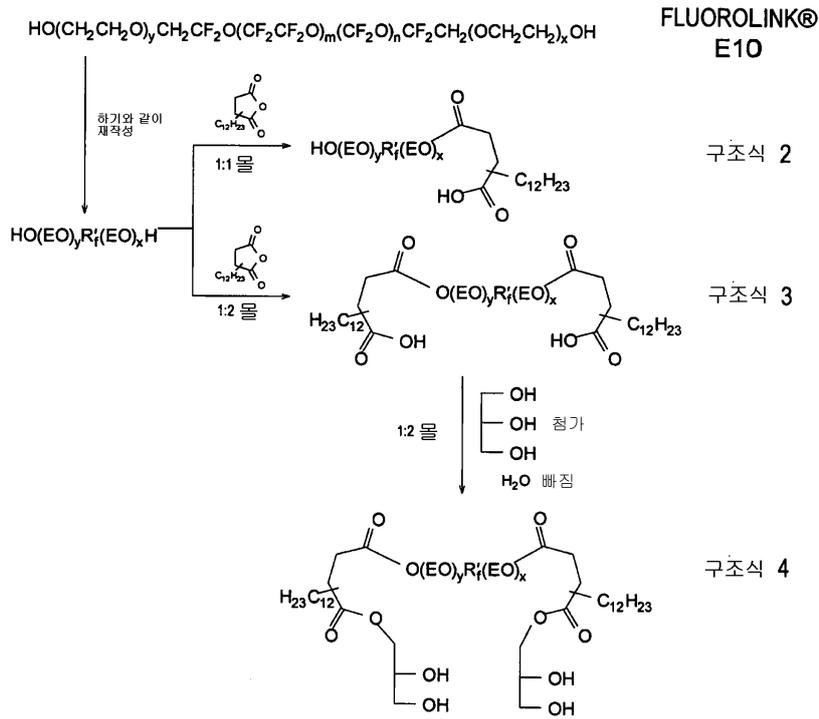
도면6



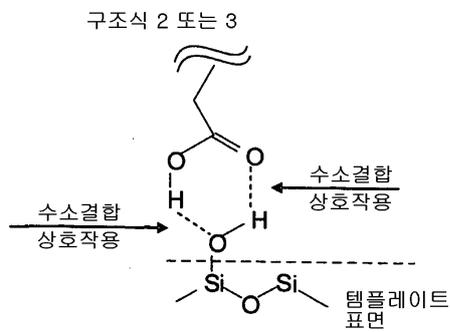
도면7



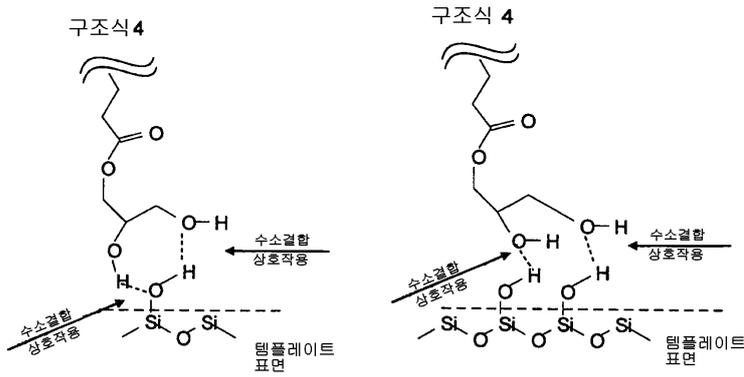
도면8



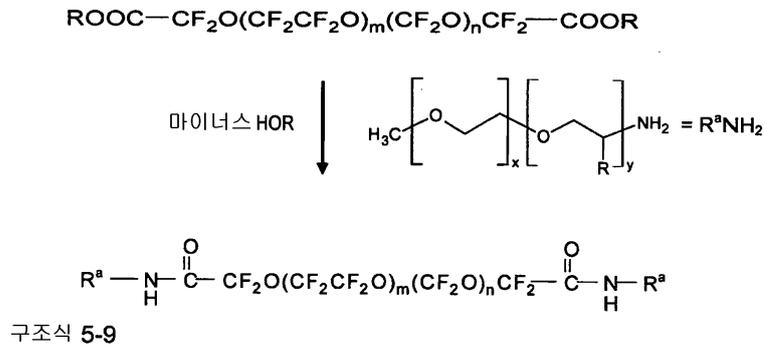
도면9



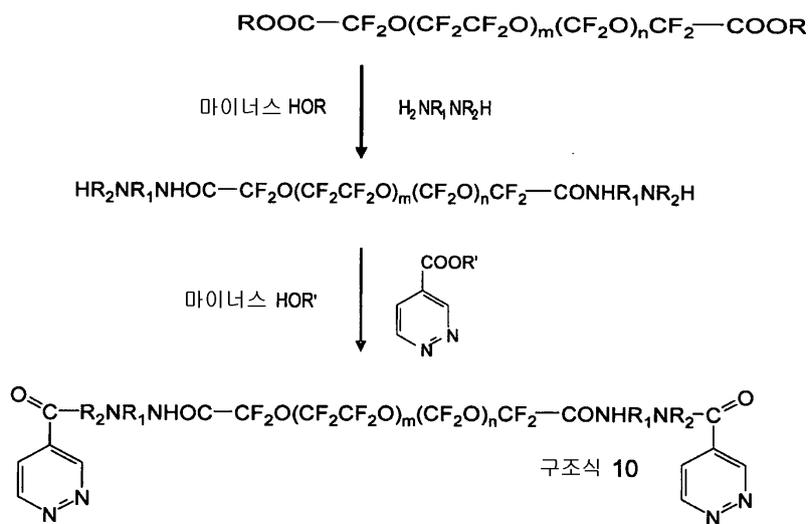
도면10



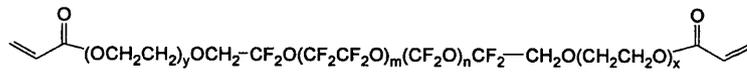
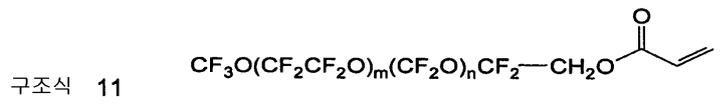
도면11



도면12



도면13



도면14

