



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2010-0099205  
 (43) 공개일자 2010년09월10일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>B41M 5/00</i> (2006.01) <i>B32B 7/02</i> (2006.01)<br/> <i>B29C 59/02</i> (2006.01) <i>B29C 33/38</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7013979</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월04일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년06월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/013352</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/085090<br/>             국제공개일자 2009년07월09일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             12/326,709 2008년12월02일 미국(US)<br/>             60/992,179 2007년12월04일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>몰레칼러 임프린츠 인코퍼레이티드</b><br/>             미합중국 텍사스 78758 오스틴 웨스트 브레이커<br/>             레인 1807-씨</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>쉬, 프랭크 와이.</b><br/>             미국 텍사스 78664 라운드 록 하베이 페닉 드라이브<br/>             브 3814<br/> <b>플레처, 에드워드 비.</b><br/>             미국 텍사스 78729 오스틴 레이디 수잔스 코트<br/>             7420</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>정삼영, 박중혁, 송봉식, 김정욱</b></p> |
|--|---|

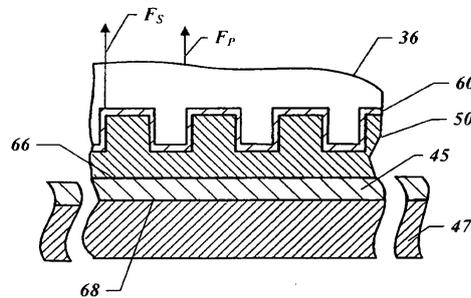
전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 초박형 중합체 접착 층**

**(57) 요약**

임프린트 리소그래피 임프린팅 스택은 기판과 기판에 부착된 중합체 접착 층을 포함한다. 중합체 접착 층은 적어도 약 2 nm의 연장된 골격 길이를 갖는 중합체 성분을 포함한다. 중합체 성분의 골격은 기판의 표면 위에 실질적으로 편평한 구조로 정렬되어, 중합체 접착 층의 두께가 약 2 nm 미만하도록 한다.

**대표도 - 도7**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

기관과, 기관에 부착된 중합체 접착 층을 포함하고, 중합체 접착 층의 두께는 약 2 nm 미만인 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 임프린팅 스택.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 중합체 접착 층의 두께는 약 1 nm 인 것을 특징으로 하는 임프린팅 스택.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 중합체 접착 층은 적어도 약 2 nm의 연장된 골격 길이를 갖는 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 임프린팅 스택.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 중합체 성분은 방향족 기를 포함하는 화합물로부터 합성되는 것을 특징으로 하는 임프린팅 스택.

**청구항 5**

제 3 항에 있어서, 중합체 성분은 크레졸 에폭시 노블락으로부터 합성되는 것을 특징으로 하는 임프린팅 스택.

**청구항 6**

제 3 항에 있어서, 중합체 성분은 기관에 결합할 수 있는 카르복실 작용기 및 임프린트 레지스트와 결합할 수 있는 추가의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린팅 스택.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 중합체 접착 층은 임프린팅 스택 위에 임프린트 레지스트의 고화의 동안에 임프린트 레지스트와 결합할 수 있는 것을 특징으로 하는 임프린팅 스택.

**청구항 8**

중합성 조성물을 임프린트 리소그래피 기관에 스핀 코팅하는 단계, 그리고

중합성 조성물을 고화하여 임프린트 리소그래피 기관에 부착된 중합체 접착 층을 형성하도록 하는 단계를 포함하며, 중합체 접착 층의 두께는 약 2 nm 미만인 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 기관에 접착 층을 형성하는 방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 중합체 접착 층의 두께는 약 1 nm 인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서, 중합체 접착 층은 적어도 약 2 nm의 연장된 골격 길이를 갖는 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 8 항에 있어서, 중합성 조성물은 방향족 기를 포함하는 화합물로부터 합성된 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제 8 항에 있어서, 중합성 조성물은 크레졸 에폭시 노블락을 포함하는 화합물로부터 합성된 성분을 포함하는 것

을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제 8 항에 있어서, 중합성 조성물은 중합체 성분을 포함하고, 중합체 성분은 기판에 결합할 수 있는 카르복실 작용기 및 임프린트 레지스트와 결합할 수 있는 추가의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제 8 항에 있어서, 중합체 접착 층에 임프린트 레지스트를 도포하는 단계와 임프린트를 고화하는 단계를 더 포함하고, 임프린트 레지스트를 고화하는 단계는 중합체 접착 층에 임프린트 레지스트를 결합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

중합성 조성물을 임프린트 리소그래피 기판에 스핀 코팅하는 단계, 이때 중합성 조성물은 적어도 약 2 nm의 연장된 골격길이를 갖는 중합체 성분들을 포함하며;

중합체 성분들의 골격을 임프린트 리소그래피 기판의 표면에 실질적으로 편평한 구조로 정렬하는 단계; 그리고

중합성 조성물을 고화하여 임프린트 리소그래피 기판에 부착된 중합체 접착 층을 형성하도록 하는 단계를 포함하며, 이때 중합체 접착 층의 두께는 약 2 nm 미만인 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명의 분야는 일반적으로 구조물의 나노제작에 관련된다.

[0002] 보다 구체적으로는, 본 발명은 초박형 중합체 접착 층에 관한 것이다.

**[0003] 관련출원의 참고**

[0004] 이 출원은 여기에 참고로 포함되는 2007년 12월 4일에 출원된 미국 가출원 60/992,179의 35 U.S.C. § 119(e)(1)하의 이익을 주장한다. 이 출원은 또한 여기에 참고로 포함되는 2005년 7월 22일에 출원된 미국 특허출원 일련번호 11/187,406 및 11/187,407 및 2007년 4월 12일에 출원된 미국 특허출원 일련번호 11/734,542의 35 U.S.C § 120 하의 부분계속출원이다. 미국 특허출원 일련번호 11/734,542는 미국 특허출원 일련번호 11/187,406 및 11/187,407의 부분계속출원이다.

**[0005] 미국 연방 정부 지원된 연구 또는 개발에 관한 언급**

[0006] 미국 정부는 본 발명에 있어서 지불된 실시권을 가지며 국가 표준 연구소(NIST) ATP Award에 의해 수여된 70NANB4H3012에 의해 제공된 바와 같은 합리적인 조항에 대해 제한된 상황에서 타에 실시하여할 것을 특허권자에게 요구할 권리를 갖는다.

**배경 기술**

[0007] 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 기판에 형성된 단위 면적당 회로를 증가시키면서 더 큰 생산 수율을 위해 노력하기를 계속하며, 따라서 나노제작은 더욱더 중요해지고 있다. 나노제작은 형성된 구조물의 최소 피쳐 치수의 계속된 감소를 허용하면서 더 큰 공정제어를 제공한다. 나노제작이 사용된 다른 개발 영역은 유전공학, 광학기술, 기계 시스템 등을 포함한다.

[0008] 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.

[0009] 상기한 미국 특허출원 공개 및 특허의 각각에 개시된 임프린트 리소그래피 기술은 성형성(중합성) 층에 양각 패턴의 형성과 양각 패턴에 대응하는 패턴을 아래 놓인 기판에 전사하는 것을 포함한다. 기판은 원하는 위치를 얻기 위해 모션 스테이지에 결합시켜 패턴형성 공정을 용이하게 할 수 있다. 패턴형성 공정은 기판과 이격되어 있

는 템플레ートを 사용하고 템플레이트와 기판 사이에 적용된 성형성 액체를 사용한다. 성형성 액체는 고화되어 성형성 액체와 접촉해 있는 템플레이트의 표면의 형상에 일치하는 패턴을 갖는 단단한 층을 형성한다. 고화 후, 템플레이트는 단단한 층으로부터 분리되어 템플레이트와 기판이 이격된다. 다음에 기판과 고화된 층은 고화된 층의 패턴에 대응하는 양각 이미지를 기판에 전사하기 위한 추가의 공정을 거치게 된다.

**발명의 내용**

**과제의 해결 수단**

[0010] 한 관점에서, 임프린트 리소그래피 임프린팅 스택은 기판과 기판에 부착된 중합체 접착 층을 포함한다. 또 다른 관점에서, 접착 층은 중합성 조성물을 임프린트 리소그래피 기판에 스핀 코팅하고, 중합성 조성물을 고화하여 임프린트 리소그래피 기판에 부착된 중합체 접착 층을 형성하도록 함으로써 임프린트 리소그래피 기판에 형성된다. 여전히 또 다른 관점에서, 중합성 조성물은 임프린트 리소그래피 기판에 스핀 코팅된다. 중합성 조성물은 적어도 약 2 nm의 연장된 골격길이를 갖는 중합체 성분들을 포함한다. 중합체 성분들의 골격은 임프린트 리소그래피 기판의 표면을 따라 실질적으로 편평한 구조로 정렬된다. 중합성 조성물은 고화하여 중합체 접착 층을 형성한다. 중합체 접착 층의 두께는 약 2 nm 미만이다.

[0011] 어떤 실시에서는, 중합체 접착 층의 두께가 약 1 nm이다. 중합체 접착 층은 적어도 약 2 nm의 연장된 골격 길이를 갖는 중합체 성분을 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있다. 어떤 경우에는, 중합체 성분은 방향족 기를 포함하는 화합물로부터 합성된다. 어떤 경우에는, 중합체 성분은 크레졸 에폭시 노볼락으로부터 합성된다. 어떤 구체예에서는, 중합체 성분은 기판에 결합할 수 있는 카르복실 작용기 및 임프린트 레지스트와 결합할 수 있는 추가의 작용기를 포함한다. 중합체 접착 층은 임프린팅 스택 위에 임프린트 레지스트의 고화의 동안에 임프린트 레지스트와 결합할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 본 발명이 더 상세히 이해될 수 있도록 본 발명의 구체예의 설명을 첨부 도면에 예시된 구체예를 참고하여 제공한다. 그러나, 첨부 도면은 본 발명의 단지 전형적인 구체예를 예시하는 것이며 따라서 범위를 제한하는 것으로 생각하지 않아야 함을 주의해야한다.

- 도 1은 종래기술에 따르는 리소그래피 시스템의 단순화된 평면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따르는, 템플레이트와 기판에 배치된 임프린팅 재료의 단순화된 입면도이다.
- 도 3은 도 2에 나타난 템플레이트 및 기판의 단순화된 입면도이며, 임프린팅 재료가 층 위에 패턴형성 및 고화된 상태로 나타내었다.
- 도 4는 고화된 임프린팅 재료와 템플레이트 사이에 약한 경계 라멜라의 형성을 보여주는 템플레이트 접촉 임프린팅 재료의 단면도이다.
- 도 5는 도 2에 나타난 임프린팅 재료의 점적들의 상세도인데, 계면활성제 풍부 영역 및 계면활성제 고갈 영역으로의 점적들의 분기를 나타낸다.
- 도 6은 스핀온 기술을 사용하여 침착된 임프린팅 재료의 층의 상세도인데, 계면활성제 풍부 영역 및 계면활성제 고갈 영역으로의 층의 분기를 나타낸다.
- 도 7은 프라이머 층을 포함하는 기판에 형성된, 도 5나 아니면 도 6에 나타난 바와 같이 침착된 템플레이트 접촉 고화된 임프린팅 재료의 단면도이다.
- 도 8은 프라이머 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 조성물의 성분의 화학 구조를 예시한다.
- 도 9는 프라이머 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 조성물의 성분의 화학 구조를 예시한다.
- 도 10은 프라이머 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 조성물의 성분의 화학 구조를 예시한다.
- 도 11은 프라이머 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 조성물의 성분의 화학 구조를 예시한다.
- 도 12A 및 도 12B는 중합체 접착 층의 두께 측정을 위한 측정 위치를 예시한다.
- 도 13은 중합체 접착 층으로 피복된 실리콘 웨이퍼의 단면의 주사 전자 현미경 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 도 1 및 도 2를 참고하면, 본 발명에 따르는 몰드(36)가 시스템(10)에서 사용될 수 있고, 실질적으로 평활하거나 또는 편평한 프로파일(도시않음)을 갖는 표면을 규정할 수도 있다. 대안으로는, 몰드(36)는 다수의 이격된 후미부(38) 및 돌출부(40)에 의해 규정된 피쳐들을 포함할 수 있다. 다수의 피쳐들은 기관(42)에 형성할 패턴의 기초를 형성하는 원래의 패턴을 규정한다. 기관(42)은 맨 웨이퍼 또는 하나 이상의 층이 배치된 웨이퍼로서 그 중 하나는 프라이머 층(45)으로 나타낸 웨이퍼를 포함할 수 있다. 그 목적으로, 몰드(36)와 기관(42) 간의 거리 "d"가 감소되어 있다. 이런 방식으로, 몰드(36) 상의 피쳐는 실질적으로 편평한 프로파일을 제공하는 표면(44)의 일부에 배치된 임프린팅 재료와 같은 기관(42)의 순응성 영역으로 임프린팅될 수 있다. 임프린팅 재료는 어떤 공지의 기술, 예를 들면 스핀 코팅, 딥 코팅 등을 사용하여 침착될 수 있음을 이해해야 한다. 그러나, 본 실시예에서는 임프린팅 재료가 기관(42) 위에 다수의 이격된 별개의 점적들(46)로서 배치되어 있다. 임프린팅 재료는 선택적으로 중합되고 가교결합되어 거기에 원래의 패턴을 기록하여 기록된 패턴을 규정할 수 있는 조성물로부터 형성된다.
- [0014] 상세하게는, 임프린팅 재료에 기록된 패턴은 부분적으로 몰드(36)와의 상호작용에 의해, 예를 들면 전기적 상호작용, 자기적 상호작용, 열 상호작용, 기계적 상호작용 등에 의해 생성된다. 본 실시예에서, 몰드(36)는 임프린팅 재료와 기계적 접촉을 하여 점적들(46)을 퍼지게 하여 기관(44) 위에 임프린팅 재료의 연속적 성형부(50)를 생성시키도록 한다. 한 구체예에서, 거리 "d"는 임프린팅 재료의 하위부분(52)이 후미부(38)로 진입하고 채우도록 허용하기 위해 감소되어 있다. 후미부(38)의 채움을 용이하게 하기 위해, 몰드(36)와 점적들(46) 간에 접촉 전에 몰드(36)와 점적들(46) 사이의 분위기를 헬륨으로 포화시키거나 완전히 배기하거나 또는 부분적으로 배기된 헬륨 분위기로 한다.
- [0015] 임프린팅 재료는 표면(44)을 덮으면서 후미부(38)를 채워 임프린팅 재료의 연속적 성형부를 갖게 한다. 본 구체예에서, 원하는, 보통은 최소한의 거리 "d"에 도달된 후 돌출부(40)와 포개어 임프린팅 재료의 하위부분(54)이 남는다. 이 작용은 성형부(50)에 두께  $t_1$ 을 갖는 하위부분(52), 두께  $t_2$ 를 갖는 하위부분(54)을 제공한다. 두께 " $t_1$ " 및 " $t_2$ "는 용도에 따라 원하는 어떤 두께도 될 수 있다. 그 후, 성형부(50)는 임프린팅 재료에 따라 적당한 경화제, 예를 들면 광대역 자외선 에너지와 같은 화학선 에너지, 열 에너지 등에 노출시킴으로써 고화된다. 이것은 임프린팅 재료의 중합 및 가교결합을 일으킨다. 전체 공정은 주위 온도 및 압력에서, 또는 원하는 온도 및 압력으로 환경제어된 챔버에서 일어날 수 있다. 이런 식으로, 성형부(50)는 고화되어 그 면(56)에 몰드(36)의 표면(58)의 형상에 일치하는 형상을 제공한다.
- [0016] 도 1, 도 2 및 도 3을 참고하면, 임프린팅 재료의 특징은 사용된 독특한 패턴형성 공정을 고려하여 기관(42)을 효율적으로 패턴형성하기 위해 중요하다. 예를 들면, 임프린팅 재료는 몰드(36)의 피쳐의 신속하고 고른 채움을 용이하게 하기 위해 일정한 특징을 가져서 모든 두께  $t_1$ 이 실질적으로 균일하고 모든 두께  $t_2$ 가 실질적으로 균일하도록 하는 것이 요망된다. 이 목적으로, 임프린팅 재료의 점도는 사용된 침착 공정에 기초하여 확립되어 전술한 특징을 달성하는 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 임프린팅 재료는 여러가지 기술을 사용하여 기관(42)에 침착될 수 있다. 임프린팅 재료가 다수의 별개의 이격된 점적들(46)로서 침착된다면, 임프린팅 재료를 형성하는 조성물이 예를 들어서 0.5 내지 20 센티포이즈(cP) 범위의 비교적 낮은 점도를 갖는 것이 바람직할 것이다. 임프린팅 재료가 퍼지고 동시에 패턴형성되고, 패턴은 이어서 복사선에의 노출에 의해 고화되어 성형부(50)로 되는 것을 고려하여, 기관(42) 및/또는 몰드(36)의 조성물 젖은 표면을 갖고 중합 후 후속 자국 또는 구멍 형성을 회피하는 것이 바람직할 것이다. 임프린팅 재료가 스핀 코팅 기술을 사용하여 침착된다면, 예를 들어서 10 cP보다 더 큰 점도 및 전형적으로 수백 내지 수천 cP의 점도(점도 측정은 용매의 부재하에 측정됨)를 갖는 고점도 재료를 사용하는 것이 바람직할 것이다.
- [0017] 액상 특징으로 언급되는 전술한 특징들에 더하여, 조성물은 임프린팅 재료에 일정한 고화된 상 특징을 제공하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 성형부(50)의 고화 후, 차별적인 접착 및 분리 특징이 임프린팅 재료에 의해 나타나는 것이 바람직하다. 상세하게는, 임프린팅 재료를 제조하는 조성물이 성형부(50)에 기관(42)에의 차별적인 접착 및 몰드(36)의 차별적인 분리를 제공하는 것이 유리하다. 이런 방식으로, 특히 성형부(50)의 인열, 신장 또는 다른 구조적 질적하로 인해 몰드(36)의 분리에서 결과되는 기록된 패턴에서의 비틀림 가능성은 감소된다.
- [0018] 전술한 특징을 제공하는 임프린팅 재료를 형성하는 조성물의 구성 성분들은 다를 수도 있다. 이것은 수많은 다른 재료들로부터 기관(42)이 형성되는 것에서 결과된다. 그 결과, 표면(44)의 화학적 조성은 기관(42)이 형성되는 재료에 의존하여 다양하다. 예를 들면, 기관(42)은 규소, 플라스틱, 갈륨 비소화물, 텔루르화 수은, 및 그것

의 복합체로부터 형성될 수 있다. 상기한 바와 같이, 기관(42)은 성형부(50)가 생성되는 프라이머 층(45), 예를 들면, 유전층, 금속 층, 반도체 층, 편평화 층 등으로서 나타낸 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 이 목적으로, 프라이머 층(45)은 화학 증착, 스핀 코팅 등과 같은 어떤 적합한 기술을 사용하여 웨이퍼(47)에 침착될 것이다. 추가로, 프라이머 층(45)은 규소, 게르마늄 등과 같은 어떤 적합한 재료로부터도 형성될 수 있다. 추가로, 몰드(36)는 몇가지 재료, 예를 들면 용융 실리카, 석영, 인듐 주석 산화물, 다이아몬드 유사 탄소, MoSi, 졸-겔 등으로부터 형성될 수 있다.

[0019] 성형부(50)를 생성시키는 조성물은 몇가지 다른 부류의 벌크 재료로부터 제조될 수 있음이 발견되었다. 예를 들면, 조성물은 몇가지만 들면, 비닐 에테르, 메타크릴레이트, 에폭시, 티올엔 및 아크릴레이트로부터 제조될 수 있다.

[0020] 성형부(50)를 형성하는 예가 되는 벌크 재료는 다음과 같다.

[0021] **벌크 임프린팅 재료**

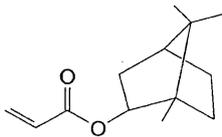
[0022] 이소보르닐 아크릴레이트

[0023] n-헥실 아크릴레이트

[0024] 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트

[0025] 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온

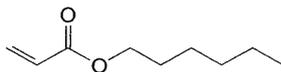
[0026] 아크릴레이트 성분, 이소보르닐 아크릴레이트 (IBOA)는 다음의 구조:



[0027]

[0028] 를 가지며 중량으로 대략 47%의 벌크 재료를 포함하나 20% 내지 80% 까지의 범위로 존재할 수도 있다. 그 결과, 성형부(50)의 기계적 성질은 주로 IBOA에 기인한다. IBOA의 예가 되는 공급원은 Sartomer Company, Inc. (Exton, Pennsylvania)이고 제품명 SR 506 하에 이용가능하다.

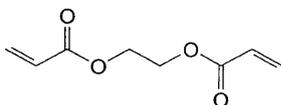
[0029] 성분 n-헥실 아크릴레이트(n-HA)는 다음의 구조:



[0030]

[0031] 를 가지며 중량으로 대략 25%의 벌크 재료를 포함하나 0% 내지 50% 까지의 범위로 존재할 수도 있다. 또한 성형부(50)에 가요성을 제공하기 위해, n-HA를 사용하여 벌크 재료의 점도를 감소시켜 벌크 재료가 액상에서 약 10 cP 미만의 점도를 갖도록 한다. n-HA 성분에 대한 예가 되는 공급원은 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)이다.

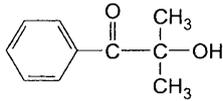
[0032] 가교결합 성분, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트는 다음의 구조:



[0033]

[0034] 를 가지며 중량으로 대략 25%의 벌크 재료를 포함하나 10% 내지 50% 까지의 범위로 존재할 수도 있다. EGDA는 벌크 재료의 중합의 동안에 n-HA와 IBOA 간의 가교결합을 용이하게 할 뿐만 아니라, 모듈러스와 강성 빌드업에 또한 기여한다.

[0035] 개시제 성분, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온은 상표명 DAROCUR® 1173 하에 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, New York)으로부터 이용가능하고, 다음의 구조:



[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

를 가지며 중량으로 대략 3%의 벌크 재료를 포함하나 1% 내지 5% 까지의 범위로 존재할 수도 있다. 개시제가 반응하는 화학선 에너지는 중간 압력 수은 램프에 의해 생성된 광대역 자외선 에너지이다. 이런 방식으로, 개시제는 벌크 재료의 성분들의 가교결합 및 중합을 용이하게 한다.

미국 특허 No. 7,307,118은 여기에 참고로 포함되는데, 도 3 및 도 4에서 나타낸 몰드(36), 표면(58) 및 성형부(50) 사이에 약한 경계 층인, 라멜라(60)를 생성하는 것을 기술한다. 라멜라(60)는 임프린팅 재료의 고화 후 남아있다. 그 결과, 몰드(36)와 성형부(50) 사이에서 강제로 이루어진 접촉은 가능한 한 적다. 이 목적으로, 계면활성제 성분으로 언급된, 낮은 표면 에너지 기들을 함유하는 성분과 함께, 상기 논의된 **벌크 임프린팅 재료**와 같은 몇가지 조성물 중 한가지를 포함하는 임프린팅 재료용 조성물을 사용하는 것이 유리하다는 것이 발견되었다.

도 5를 참고하면, 임프린팅 재료의 침착 후, 계면활성제 성분은 일정 기간 후에 공기 액체 계면에 나타나고 분기된 농도의 재료를 갖는 임프린팅 재료의 점적(146)을 제공한다. 계면활성제-성분-풍부(SCR) 하위부분(136)으로 언급되는 제 1 부분에서, 점적(146)은 계면활성제-성분-고갈(SCD) 하위부분(137)으로 언급되는 제 2 부분 보다 더 높은 농도의 계면활성제 성분을 포함한다. SCD 하위부분(137)은 표면(44)과 SCR 하위부분(136) 사이에 위치된다. SCR 하위부분(136)은 일단 임프린팅 재료가 고화되면, 몰드(36)와 임프린팅 재료 사이의 접착력을 약화시킨다. 구체적으로, 계면활성제 성분은 반대 단부들을 갖는다. 임프린팅 재료가 액상에 있을 때, 즉, 중합성일 때, 반대 단부들 중 하나는 임프린팅 재료에 포함된 벌크 재료에 대한 친화성을 갖는다. 나머지 단부는 플루오르 성분을 갖는다.

도 4 및 도 5를 참고하면, 벌크 재료에 대한 친화성의 결과, 계면활성제 성분은 플루오르 성분이 임프린팅 재료 및 둘러싸인 분위기에 의해 규정된 공기-액체 계면으로부터 연장되도록 배향된다.

임프린팅 재료의 고화시, 임프린팅 재료의 제 1 부분은 라멜라(60)를 생성하고 임프린팅 재료의 제 2 부분은 고화되는데, 즉 성형부(50)로 나타낸 중합체 재료이다. 라멜라(60)는 성형부(50)와 몰드(36) 사이에 위치된다. 라멜라(60)는 SCR 하위부분(136)에서 플루오르 성분의 존재 및 위치로부터 결과된다. 라멜라(60)는 몰드(36)와 성형부(50) 사이에 강한 접착력이 전개되는 것을 방지한다. 구체적으로, 성형부(50)는 제 1 및 제 2 반대 면(62 및 64)을 갖는다. 면(62)은 제 1 접착력을 가지고 몰드(36)에 접촉한다. 면(64)은 제 2 접착력을 가지고 기관(42)에 접촉한다. 라멜라(60)는 제 2 접착력보다 적은 제 1 접착력을 가져온다. 그 결과, 몰드(36)는 성형부(50)로부터 몰드(36)를 분리하는데 요구되는 비틀림 및/또는 힘을 최소화하면서 그로부터 쉽게 제거될 수 있다. 면(62)이 패던형성되어 있는 성형부(50)를 나타내었지만, 면(62)은 편평하지 않다면 평할 수도 있음을 이해해야 한다.

더 나아가서, 원한다면, 라멜라(60)를 성형부(50)와 기관(42) 사이에 배치되도록 생성하는 것이 가능하다. 이것은 예를 들면, 임프린팅 재료를 몰드(36)에 도포하고 이어서 기관(42)을 몰드(36) 위의 임프린팅 재료와 접촉시킴으로써 달성될 수도 있다. 이런 식으로, 성형부(50)는 라멜라(60)와 본체, 예를 들면, 몰드(36) 또는 기관(42) 사이에 배치될 것이고, 그 위에 중합성 재료가 침착된다고 말할 수 있다. 임프린팅 재료가 스핀 코팅 기술을 사용하여 침착된다면, 유사한 분기된 농도의 재료가 SCR 하위부분(236) 및 SCD 하위부분(237)에 관하여 도 6에 나타낸 바와 같이 일어난다는 것을 이해하여야 한다. 분기에 요구되는 시간은 조성물에서 분자의 크기 및 조성물의 점도를 포함하는 몇가지 요인들에 의존한다. 20 cP 미만의 점도를 갖는 조성물의 상기한 분기를 달성하기 위해 단지 몇초가 필요하다. 그러나, 수백 cP의 점도를 갖는 재료는 몇초 내지 수분을 요할 수도 있다.

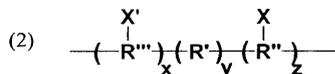
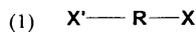
그러나, 라멜라(60)는 균일하지 않을 수도 있다는 것이 발견되었다. 라멜라(60)의 일부 영역들은 다른 것들보다 얇고, 어떤 극단적인 경우에는 라멜라(60)는 극히 작은 백분율의 템플레이트 표면에서 존재하지 않을 수도 있어서 템플레이트(36)가 성형부(50)와 접촉되도록 할 수도 있다. 라멜라(60)의 더 얇은 영역들 및 라멜라(60)의 부재의 결과로서, 기관(42)으로부터 성형부(50)의 비틀림 및/또는 박리가 일어날 수도 있다. 구체적으로, 몰드(36)의 분리시에, 성형부(50)는 분리력  $F_s$ 를 받게 된다. 분리력  $F_s$ 는 몰드(36) 위의  $\Pi$ 는 힘  $F_p$ 와 라멜라(60)에 의해 감소된 것과 같은 성형부(50)와 몰드(36) 간의 접착력, 예를 들면 반델발스 힘에 기인한다. 라멜라(60)의 존재로 인해 분리력  $F_s$ 는 전형적으로 성형부(50)와 기관(42) 사이의 접착력  $F_A$ 의 크기보다 작은 크기를 갖는다.

그러나, 라멜라(60)의 감소 또는 부재로, 국소 분리력  $F_s$ 는 국소 접착력  $F_A$ 의 크기에 접근할 수도 있다. 국소 힘이 의미하는 것은 라멜라 층(60)의 주어진 영역에 존재하는 힘인데, 이것은 이 실시예에서 라멜라 층(60)의 얇은 영역 또는 라멜라 층(60)이 실질적으로 부재하는 곳에 근접한 국소 힘이다. 이것은 기관(42)으로부터 성형부(50)의 비틀림 및/또는 박리를 가져온다.

[0044] 도 7을 참고하면, 프라이머 층(45)의 존재하에, 두 계면(66 및 68)의 존재로 인해 더 복잡한 상황이 존재한다. 제 1 계면(66)에서 제 1 접착력  $F_1$ 이 프라이머 층(45)과 성형부(50) 사이에 존재한다. 제 2 계면(68)에서 제 2 접착력  $F_2$ 가 프라이머 층(45)과 웨이퍼(47) 사이에 존재한다. 분리력  $F_s$ 는 접착력  $F_1$  및  $F_2$ 의 어느 한쪽보다 적은 크기를 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 논의한 바와 같이, 라멜라(60)의 두께의 변동 또는 부재로 인해, 분리력  $F_s$ 는 접착력  $F_1$  및  $F_2$ 의 한쪽 또는 둘다의 크기에 접근하거나 유사할 수도 있다. 이것은 프라이머 층(45)으로부터 성형부(50)의 박리, 웨이퍼(47)로부터 프라이머 층(45)의 박리 또는 둘다를 야기할 수도 있다.

[0045] 본 발명은 상기한 박리 문제를, 회피되지 않는다면, 제 1 및 제 2 계면의 제 1  $F_1$  및 제 2  $F_2$  접착력이 각각 라멜라 층 변동의 점에서 분리력  $F_s$ 보다 더 클 가능성을 증가시키는 재료로 프라이머 층(45)을 형성함으로써 감소시킨다. 이 목적으로, 프라이머 층(45)은 계면(66), 프라이머 층(45) 및 웨이퍼(47) 사이 뿐만 아니라 프라이머 층(45) 및 성형부(50) 사이의 계면(66)에서 강한 결합을 형성하는 조성물로부터 형성된다. 본 실시예에서, 제 1 계면(66)에서 프라이머 층(45)과 성형부(50) 사이의 접착은 공유결합의 결과이다. 즉, 프라이머 층(45)을 형성하는 조성물과 성형부(50)를 형성하는 조성물 간의 공유결합이 존재한다. 프라이머 층(45)과 웨이퍼(47) 간의 접착은 여러가지 메카니즘 중 어느 한가지를 통해 달성될 수 있다. 이들 메카니즘은 프라이머 층(45)을 형성하는 조성물과 웨이퍼(47)를 형성하는 재료 간에 형성된 공유결합을 포함할 수도 있다. 대안으로, 또는 공유결합에 추가하여, 프라이머 층(45)을 형성하는 조성물과 웨이퍼(47)를 형성하는 재료 간에 이온결합이 형성될 수도 있다. 대안으로, 또는 공유결합, 및/또는 이온결합, 또는 둘다에 추가하여, 프라이머 층(45)을 형성하는 조성물과 웨이퍼(47)를 형성하는 재료 간의 접착은 서로에 대하여 반델발스 힘을 달성시킬 수도 있다.

[0046] 이것은 다작용성 반응성 화합물, 즉, 일반적으로 다음과 같이 표시되는 두가지 이상의 작용기를 함유한 화합물을 포함하는 조성물로부터 접착 프라이머 층(45)을 형성함으로써 달성된다.



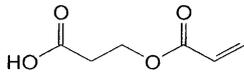
[0047] 상기 식에서, R, R', R'' 및 R''''은 연결기이고 x, y, z는 그와 관련된 기들의 평균낸 반복 수이다. 이들 반복 단위는 무작위로 분포될 수 있다. 기 X 및 X'는 작용기를 나타내고, 전형적으로 작용기 X는 작용기 X'와 다르다고 이해된다. 이들 작용기 X 및 X' 중 하나, 예를 들면 X'는 기관(42)을 형성하는 재료와 교차반응을 달성하여 그와 함께 공유결합, 그와 함께 이온결합 및/또는 반델발스 힘을 형성함으로써 거기에 부착하도록 선택된다.

[0049] 나머지 작용기 X 및 X' 중 하나, 예를 들면 X는 성형부(50)를 형성하는 재료와 교차반응을 달성하여 그들 간에 공유결합 형성하도록 선택된다. X 기의 작용성은 성형부(50)의 중합의 동안에 교차반응이 일어나도록 확립된다. 그 결과, 작용기 X의 선택은 성형부(50)를 형성하는 재료의 특징에 의존하며, 작용기 X가 성형부(50)를 형성하는 조성물의 작용기와 반응하는 것이 바람직하다. 예를 들어서, 성형부(50)가 아크릴레이트 단량체로부터 형성되면, X는 아크릴, 비닐에테르, 및 또는 알콕실 작용기, 및/또는 성형부(50)에서 아크릴기와 중합할 수 있는 작용기로 구성될 수 있다. 그 결과, X 작용기는 자외선 화학선 에너지와 반응하여 교차반응한다.

[0050] 작용기 X'는 또한 프라이머 층(45)의 가교결합 및 중합 반응에 관여할 수도 있다. 전형적으로, X' 작용기는 X 작용기가 반응하여 교차반응하는 화학선 에너지와 다른 화학선 에너지에 반응하여 중합 및 가교결합을 용이한다. 본 실시예에서 X' 작용기는 열에너지에의 노출에 반응하여 프라이머 층(45) 내의 분자들의 가교결합을 용이하게 한다. 전형적으로, 작용기 X'는 다음 세가지 메카니즘을 통하여 기관(42)과의 교차반응을 용이하게 하도록 선택된다: 1) 기관(42)을 형성하는 재료와 직접 반응; 2) 기관(42)과 반응하는 가교결합체의 연결 작용기를 갖는 가교결합체 분자와의 반응; 3) 충분한 길이의 분자의 사슬이 발달하여 성형부(50)와 기관(42) 사이를 연결하도록 하는 프라이머 층(45)의 중합 및 가교결합.

[0051] 도 7 및 도 8을 참고하면, **벌크 재료**로부터 형성되는 성형부(50)의 존재하에 프라이머 층(45)을 형성하도록 사

용될 수 있는 예가 되는 다작용성 반응성 화합물은 제품명 β-CEA 하에 UCB Chemicals (Smyrna, Georgia)로부터 이용가능한 β-카르복시에틸 아크릴레이트를 포함한다. β-CEA는 다음의 구조를 갖는 지방족 화합물이다:



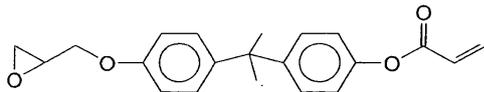
[0052]

[0053]

X' 작용기(70)는 카르복실 작용성을 제공한다. X 작용기(72)는 아크릴레이트 작용성을 제공한다. 작용기(70 및 72)는 골격 성분(74)의 반대 단부들에 결합되어 있다.

[0054]

도 7 및 도 9를 참고하면, **벌크 재료**로부터 형성되는 성형부(50)의 존재하에 프라이머 층(45)을 형성하도록 사용될 수 있는 또 다른 다작용성 반응성 화합물은 다음의 구조를 갖는 제품명 EBECRYL<sup>®</sup> 3605 하에 UCB Chemicals (Smyrna, GA)로부터 이용가능한 방향족 비스-페닐 화합물을 포함한다:



[0055]

[0056]

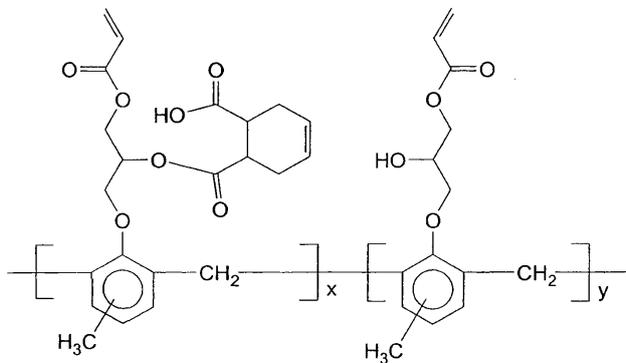
X' 작용기(76)는 에폭시 작용성을 제공한다. X 작용기(78)는 아크릴레이트 작용성을 제공한다. 작용기(76 및 78)는 골격 성분(80)의 반대 단부들에 결합되어 있다.

[0057]

도 7 및 도 10을 참고하면, **벌크 재료**로부터 형성되는 성형부(50)의 존재하에 프라이머 층(45)을 형성하도록 사용될 수 있는 또 다른 다작용성 반응성 화합물은 제품명 ISORAD<sup>®</sup> 501 하에 Schenectady International, Inc. (Schenectady, New York)으로부터 이용가능한 방향족 화합물을 포함한다. X' 작용기(82)는 카르복실 작용성을 제공한다. X 작용기(84)는 아크릴레이트 작용성을 제공한다. 작용기(82 및 84)는 골격 성분(86)의 반대 단부들에 결합되어 있다.

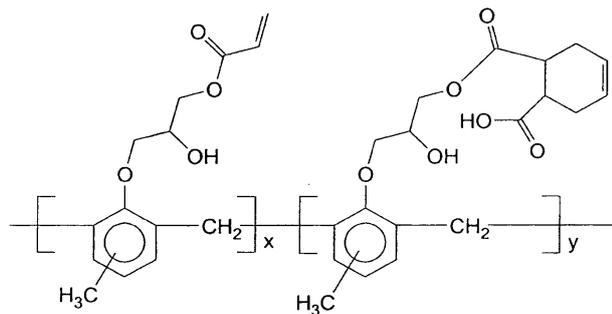
[0058]

합성 과정에 따라서, ISORAD<sup>®</sup> 501은 이하에 나타난 구조 A 또는 구조 B 또는 유사한 구조를 가질 수 있다.



구조 A

[0059]

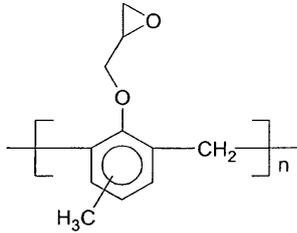


구조 B

[0060]

[0061] 구조 A 및 구조 B에서, x 및 y는 반복단위의 수를 가리키는 정수이다. 반복 단위는 무작위로 분포될 수 있다.

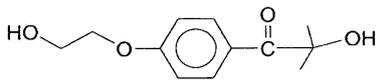
[0062] 구조 A 및 구조 B는  $x + y = n$ , 8 내지 11 까지 이르는 반복 수이도록 이하에 나타낸 크레졸 에폭시 노블락으로부터 만들어질 수 있다. 따라서, 구조 A 및 구조 B의 분자량은 약 2,000 내지 약 4,000 달톤의 범위이다.



[0063]

[0064] 구조 A 및 구조 B의 높은 분자량은 접착 층의 기계 강도 빌드업에 기여한다. 약 0.14 nm의 일반적으로 허용되는 탄소-탄소 결합 길이를 사용하여, 구조 A 및 구조 B의 중합체 골격은 선형으로 연장된다면, 약 2 nm 내지 약 4 nm의 범위에 있다.

[0065] 도 7 및 도 11을 참고하면, 성형부(50)와의 교차반응에 더하여, 작용기 X는 라디칼을 생성하는데 이것은 고화의 동안에 성형부(50)를 형성하는 조성물의 중합을 용이하게 하도록 작용한다. 그 결과, 작용기 X는 화학선 에너지, 예를 들면, 광대역 자외선 에너지에의 노출시 성형부(50)의 중합을 용이하게 할 것이다. 이들 성질을 포함하는 예가 되는 다작용성 반응성 화합물은 상표명 IRGACURE® 2959 하에 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, New York)으로부터 이용가능한 광개시제이며 다음의 구조를 갖는다:



[0066]

[0067] X' 작용기(90)는 히드록실 작용성을 제공한다. X 작용기(92)는 개시제 유형의 작용성을 제공한다. 상세하게는 광대역 자외선 에너지에의 노출에 반응하여 작용기 X는 알파 절단을 당하여 벤조일 유형의 라디칼을 생성시킨다. 라디칼은 성형부(50)를 형성하는 조성물의 라디칼 중합을 용이하게 한다. 작용기(90 및 92)는 골격 성분(94)의 반대 단부들에 결합되어 있다.

[0068] 계면(66 및 68)의 부착 강도를 결정하기 위해 전술한 다작용성 반응성 화합물의 일부를 포함하는 몇가지 조성물을 형성하였다. 다작용성 반응성 화합물을 포함하는 예가 되는 조성물은 다음과 같다:

[0069] **조성물 1**

[0070] β-CEA

[0071] DUV30J-16

[0072] 상기에서 DUV30J-16는 대략 100 그램의 조성물 1을 포함하고 β-CEA는 대략 0.219 그램을 포함한다. DUV30J-16은 93% 용매, 및 7% 비용매 반응성 성분들을 함유하는 Brewer Science (Rolla, MO)로부터 이용가능한 바닥 반사 방지 코팅(BARC)이다. DUV30J-16은 페놀계 수지를 함유하고 그것의 가교결합제는 카르복실 작용기와 반응할 수 있다. DUV30J-16은 성형부(50)와 공유결합을 형성하지 않을 것으로 생각된다.

[0073] 또 다른 조성물에서, β-CEA는 가교결합제, 촉매 및 ISORAD® 501로 대체될 수 있다. 가교결합제 및 촉매는 둘 다 Cytec Industries, Inc.(West Patterson, New Jersey)에 의해 판매된다. 가교결합제는 제품명 CYMEL® 303ULF 하에 판매된다. CYMEL® 303ULF의 성분은 헥사메톡시메틸-멜라민(HMMM)이다. HMMM의 메톡실 작용기는 많은 축합 반응에 관여할 수 있다. 촉매는 제품명 CYCAT® 4040 하에 판매되며 다음의 조성을 제공한다:

[0074] **조성물 2**

[0075] DUV30J-16

[0076] ISORAD® 501

- [0077] CYMEL<sup>®</sup> 303ULF
- [0078] CYCAT<sup>®</sup> 4040
- [0079] 대략 100 그램의 **조성물 2**는 DUV30J-16을 포함하고, 0.611 그램의 **조성물 2**는 ISORAD<sup>®</sup> 501을 포함하고, 0.175 그램의 **조성물 2**는 CYMEL<sup>®</sup> 303ULF를 포함하고 0.008 그램의 **조성물 2**는 CYCAT<sup>®</sup> 4040를 포함한다.
- [0080] 다작용성 반응성 화합물로서 사용될 수 있는 또 다른 조성물은 DUV30J-16를 생략한다. 조성은 다음과 같다:
- [0081] **조성물 3**
- [0082] ISORAD<sup>®</sup> 501
- [0083] CYMEL<sup>®</sup> 303ULF
- [0084] CYCAT<sup>®</sup> 4040
- [0085] PM Acetate
- [0086] **조성물 3**은 대략 77 그램의 ISORAD<sup>®</sup> 501, 22 그램의 CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 1 그램의 CYCAT<sup>®</sup> 4040을 포함한다. ISORAD<sup>®</sup> 501, CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 CYCAT<sup>®</sup> 4040를 조합한다. 다음에 ISORAD<sup>®</sup> 501, CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 CYCAT<sup>®</sup> 4040의 조합물을 대략 1900 그램의 PM Acetate에 도입한다. PM Acetate는 Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee)에서 판매하는 2-(1- 메톡시)프로필 아세테이트로 구성되는 용매의 제품명이다.
- [0087] **조성물 3**과 유사한 **조성물 4**는 대략 85.2 그램의 ISORAD<sup>®</sup> 501, 13.8 그램의 CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 1 그램의 CYCAT<sup>®</sup> 4040를 포함한다. ISORAD<sup>®</sup> 501, CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 CYCAT<sup>®</sup> 4040를 조합한다. 다음에 ISORAD<sup>®</sup> 501, CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 CYCAT<sup>®</sup> 4040의 조합물을 대략 1900 그램의 PM Acetate에 도입한다.
- [0088] **조성물 3**과 유사한 **조성물 5**는 대략 81 그램의 ISORAD<sup>®</sup> 501, 18 그램의 CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 1 그램의 CYCAT<sup>®</sup> 4040를 포함한다. ISORAD<sup>®</sup> 501, CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 CYCAT<sup>®</sup> 4040를 조합한다. 다음에 ISORAD<sup>®</sup> 501, CYMEL<sup>®</sup> 303ULF 및 CYCAT<sup>®</sup> 4040의 조합물을 대략 1900 그램의 PM Acetate에 도입한다.
- [0089] 프라이머 층(45)에 관하여 상기 논의된 5가지 조성물인 **조성물 1-5**의 각각은 스핀 코팅 기술을 사용하여 기판 (42)에 침착시키는데, 여기서 기판은 500 내지 4,000 rpm의 속도로 회전하여, 균일한 두께를 갖는, 편평하지 않다면 실질적으로 평활한 층을 제공하도록 한다. 이것에 이어서 조성물을 대략 2분간 180℃(섭씨)의 열 화학선 에너지에 노출시켰다.
- [0090] 상기한 5가지 조성물인 **조성물 1-5**를 **임프린팅 재료**와 함께 사용하여 계면(66 및 68)의 접착력의 강도의 비교용 데이터를 생성시키고 이것을 **임프린팅 재료**로부터 형성된 성형부(50)와 공유결합을 형성하는 것으로 알려지지 않은 전적으로 DUV30J-16로부터 형성된 프라이머 층(45)의 기준선 측정에 대해 비교하였다. 이 목적으로, **벌크 임프린팅 재료**로부터 형성된 성형부(50), **조성물 1-5**로부터 형성된 프라이머 층(45) 및 기준선 **조성물**을 침착시킨다음 두 유리 슬라이드(도시않음) 사이에서 고화시켰다. 각 유리 슬라이드(도시않음)는 대략 1 mm 두께이고, 측면 치수가 75 × 25 mm이다.
- [0091] 프라이머 층(45)과 성형부(50)의 침착 전에 유리 슬라이드(도시않음)를 세정한다. 상세하게는 각 유리 슬라이드(도시않음)를 Piranha 용액 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2.5 : 1 부피비)에 노출시킨다. 유리 슬라이드(도시않음)를 이어서 탈이온수로 행구고, 이소프로필 알콜을 분무하고 건조를 위한 유체 스트림, 예를 들면 질소 기체 스트림에 노출시킨다. 그 후, 유리 슬라이드(도시않음)를 120℃(섭씨)에서 2시간 동안 소부하였다.
- [0092] 프라이머 층(45)을 스핀 속도를 3000 rpm까지 높여 스핀 온 기술을 사용하여 두 유리 슬라이드(도시않음)의 각각에 침착시킨다. 프라이머 층(45)을 핫플레이트에서 180℃에서 2분간 놓아 두었다. 다시말하면, 기준선 조성물 뿐만 아니라 각각의 **조성물 1-5**를 고화, 즉 열 에너지에의 노출에 의해 중합 및 가교결합시킨다. 성형부는 상기한 점적 분배 기술을 사용하여 형성된다. 상세하게는, **벌크 임프린팅 재료**가 두 유리 슬라이드 중 하나 위의 프라이머 층(45)에 다수의 점적들로서 배치된다. 다음에, 두 유리 슬라이드(도시않음) 위에 프라이머 층을 서로

면하게 하고 **벌크 임프린팅 재료**를 접촉시킴으로써 **벌크 임프린팅 재료**를 두 프라이머 층(45) 사이에 샌드위치시킨다. 전형적으로 두 유리 슬라이드 중 하나(도시않음)의 길이방향 측은 나머지 유리 슬라이드(도시않음)의 길이방향 측에 직각으로 연장된다. 두 유리 슬라이드(도시않음)를 중간 압력 수은 UV 램프를 사용하여  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  강도에서 40초간 광대역 자외선 파장과 같은 화학선 에너지에 노출시킴으로써 **벌크 임프린팅 재료**를 고화, 즉 중합 및 가교결합시킨다.

[0093] 접착의 강도를 측정하기 위해, 접착 시험 및 기술을 위해 "Measurement of Adhesive Force Between Mold and Photocurable Resin in Imprint Technology" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41 (2002) pp. 4194-4197에 기술된 것과 유사한 4-지점 굽힘 픽처(도시않음)를 채택하였다. 최대 힘/하중을 접착 값으로 취하였다. 정상 및 바닥 두 지점의 빔 거리는 60 mm이다. 하중은 분당 0.5 mm의 속도로 적용되었다. 이 시험을 사용하여, 프라이머 층(45)이 기준선 조성물로 형성되었을 때 6.1 파운드의 힘에서 박리가 일어난 것으로 측정되었다. 대략 6.5 파운드의 분리력에 이른 후 **조성물 1**로부터 형성되는 프라이머 층(45)으로 박리가 일어났다. 대략 9.1 파운드의 분리력에 이른 후 **조성물 2**로부터 형성되는 프라이머 층(45)으로 박리가 일어났다. 프라이머 층(45)이 **조성물 3, 4** 또는 5로부터 형성되었을 때, 박리가 일어나기 전에 두 유리 슬라이드(도시않음)의 하나 또는 둘다가 망가졌다(파괴되었다). 그 결과, 박리가 관찰되지 않은 상태에서 11 파운드까지의 힘이 측정되었다. 그 결과, 라멜라 층(60)이 바람직하지 않게 얇은 영역을 갖거나 전혀 부재인 경우 박리를 효과적으로 방지한다는 점에서 **조성물 3, 4** 또는 5는 프라이머 층(45)에 우수한 작동 특징을 제공한다는 것이 관찰되었다.

[0094] **조성물 5**와 유사한 저-고형물 조성물인 **조성물 6**은 0.81 그램의 ISORAD<sup>®</sup> 501, 0.18 그램 CYMEL<sup>®</sup> 303ULF, 0.01 그램 CYCAT<sup>®</sup> 4040, 및 1999 그램 PM Acetate를 포함한다. 실시예에서, **조성물 6**은 웨이퍼 상에 주조되고 방사되어 필름을 형성한다. 방사 공정(spinning process)의 동안에, 용매가 증발하고 얇은 고형물 필름이 표면에 형성된다. 조성물 중에 용해된 고형물의 백분율 및 스핀 코팅 속도를 조절하여 기판 또는 웨이퍼에 원하는 막 두께를 달성할 수 있다. 스핀 코팅 후, 예를 들어서 150°C에서 약 1분간 핫플레이트에서 접촉 소부시킴으로써 접착 층을 경화시킨다.

[0095] 도 12A 및 도 12B는 1000rpm의 스핀 속도로 8인치 실리콘 웨이퍼에 상기한 바와 같이 도포된 **조성물 6**에 대한 중합체 접착 층 두께의 측정 위치(1200)를 예시한다. 샘플의 고형물 필름 두께 측정을 Metrosol, Inc.(Austin, TX)로부터 이용가능한 광학 계측학 시스템을 갖는 분광 반사계측법에 의해 수행하였다. 도 12A에 묘사된 59개 측정 위치로, 평균 층 두께는 1.09 nm이고, 최대 측정 두께가 1.22 nm이고, 최소 측정 두께가 0.94 nm이고, 표준 편차가 0.05 nm인 것으로 측정되었다. 도 12B에 묘사된 49개 측정 위치로, 모델 VUV-7000을 사용하여 평균 층 두께는 1.01 nm이고, 최대 측정 두께가 1.07 nm이고, 최소 측정 두께가 0.95 nm이고, 표준 편차가 0.03 nm인 것으로 측정되었다.

[0096] 도 13은 실리콘 웨이퍼(1302) 상의 규소 산화물 표면과 아크릴레이트 임프린트 레지스트(1304) 간의 **조성물 6**으로부터 형성된 중합체 접착 층(1300)의 주사 전자 현미경사진 (SEM) 이미지이다. 중합체 접착 층(1300)은 약 1 nm 두께이다. 시험은 1-nm-두께 중합체 접착 층이 훨씬 더 큰 두께(예를 들면, 약 6 nm보다 더 큼)를 갖는 유사한 조성물의 중합체 접착 층과 유사한 접착 강도를 달성한다. 즉, 중합체 접착 층(1300)은 템플레이트 분리의 동안에 인가된 인장 하중 하에 응집 실패를 나타내지 않는다.

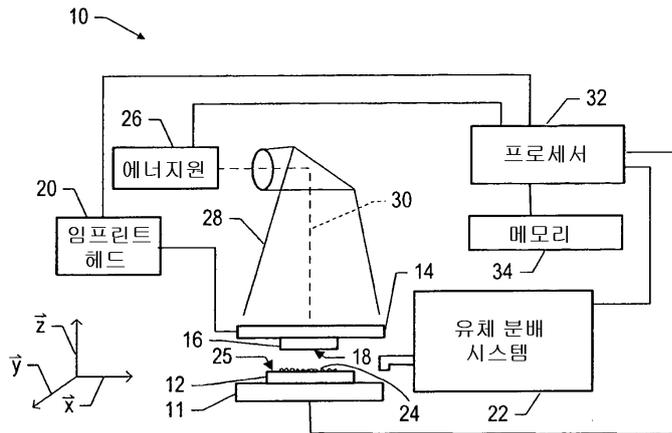
[0097] 놀랍게도, 약 2 nm보다 더 큰(예를 들면, 약 2 nm 내지 약 4 nm 범위) 연장된 골격 길이를 갖는 중합체 성분을 포함하는 중합체 접착 층 조성물의 스핀 코팅은 약 2 nm 미만(예를 들면 약 1 nm)의 두께를 갖는 중합체 접착 층을 형성하는 것으로 나타났다. 중합체 성분들은 중합체 성분들의 골격들이 기판의 표면에 "서 있기(standing up)"(또는 더욱 수직하기)보다 기판의 표면에 "누워있기(lying down)"(또는 더욱 평행하기)가 되도록 스핀 코팅의 동안에 정렬되는 것으로 생각된다. 이런 식으로 기판의 표면에 관하여 정렬된 중합체 성분들은 기판의 표면에 편평한 입체구조로 있고, 중합체 성분들의 더 긴 치수가 일반적으로 기판의 표면을 따라 연장되고 기판위에 초박층을 형성하는 것으로 생각된다. 이 초박형 중합체 접착 층은 접착 층과 연관된 것으로 일반적으로 생각되는 접착 강도를 나타내고, 나노 임프린트 리소그래피에 대한 임프린팅 스택의 전면적인 두께의 감소를 허용한다.

[0098] 상기한 본 발명의 구체예들은 예시이다. 본 발명의 범위 내에 있으면서 상기 열거된 명세서에 많은 변화와 수정들이 행해질 수 있다. 예를 들면, 용매 PM Acetate는 **조성물 3, 4** 및 5의 다른 구성요소 성분들을 용해하기 위해 주로 사용된다. 그 결과, PM Acetate의 대신에 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 메틸 아밀 케톤 등과 같은 많은 통상의 포토레지스트 용매가 사용될 수 있다. 또한, **조성물 3, 4** 및 5의 고형물 성분들, 즉,

ISORAD® 501 , CYMEL® 303ULF 및 CYCAT 4040® 은 조성물 중량의 0.1 % to 70%, 및 더 바람직하게는 중량으로 0.5% 내지 10% 범위로 포함할 수 있고, 나머지 양은 용매로 구성된다. 조성물 3, 4 및 5의 각각의 성분은 중량으로 50% 내지 99%의 ISORAD® 501, 중량으로 1% 내지 50%의 CYMEL® 303ULF 및 중량으로 0% 내지 10%의 CYCAT® 4040를 포함할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 범위는 상기한 설명에 의해 제한되지 않으며, 대신에 첨부 특허청구범위를 참조하여 그들의 충분한 균등물 범위와 함께 결정되어야 한다.

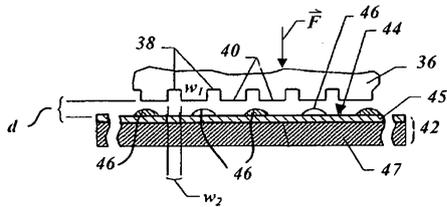
도면

도면1

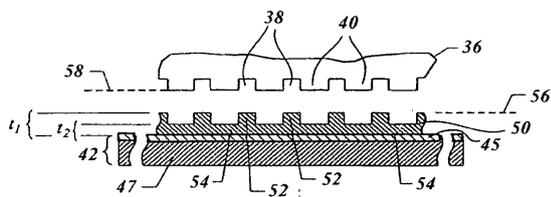


( 종래기술 )

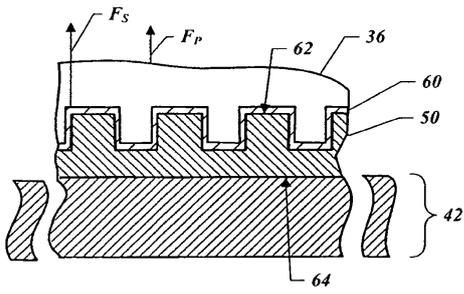
도면2



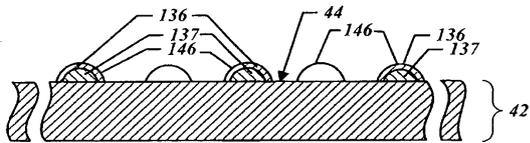
도면3



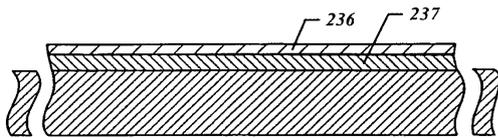
도면4



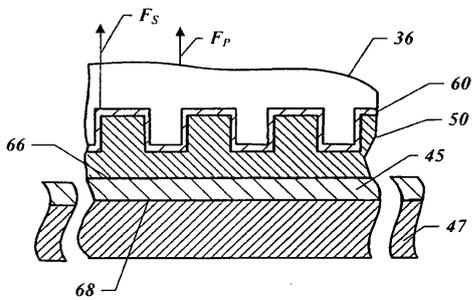
도면5



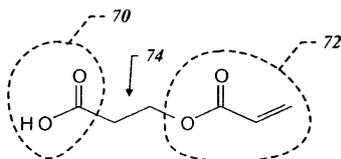
도면6



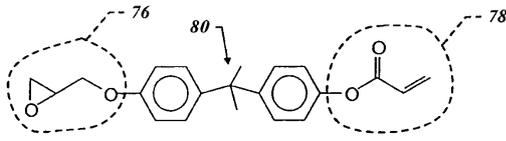
도면7



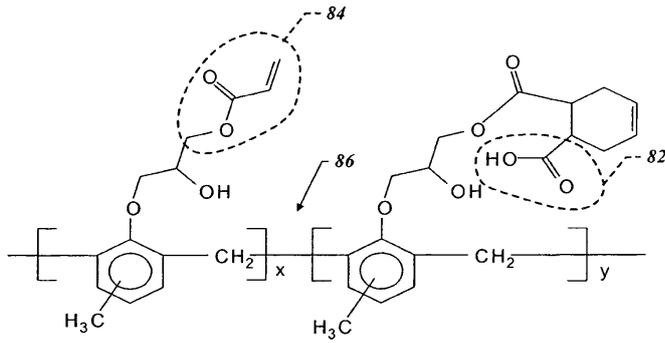
도면8



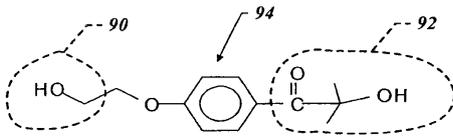
도면9



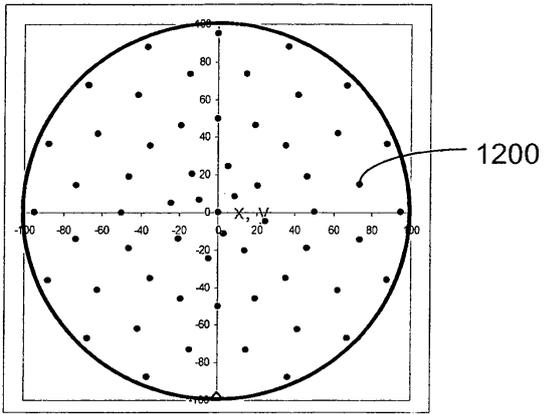
도면10



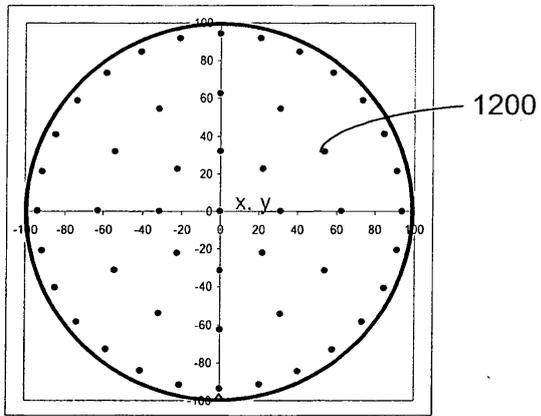
도면11



도면12



도 12A



도 12B

도면13

