

公 告 本**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：94141186

※ 申請日期：94.11.23

※IPC 分類：B29C59/00, 33/56, C08F214/18

一、發明名稱：(中文/英文)

於模與可聚合組成物之間提供合意之特性的方法及組成物

METHOD AND COMPOSITION PROVIDING DESIRABLE CHARACTERISTICS

BETWEEN A MOLD AND A POLYMERIZABLE COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

分子壓模公司/MOLECULAR IMPRINTS, INC.

代表人：(中文/英文)

舒瑪克 諾曼 E./SCHUMAKER, NORMAN E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州奧斯汀·西布瑞克巷 1807-C 號 100 室

1807-C West Braker Lane, Suite 100, Austin, Texas, USA

國 籍：(中文/英文)

美國/U. S. A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 徐 法蘭克 Y./XU, FRANK Y.

2. 佛列查 艾德華 B./FLETCHER, EDWARD B.

3. 楚思凱特 凡 N./TRUSKETT, VAN N.

4. 米勒 麥可 N./MILLER, MICHAEL N.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國/U. S. A.

3. 美國/U. S. A.

2. 美國/U. S. A.

4. 美國/U. S. A.

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：。

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. 美國、 2004/11/24、 60/631, 029
2. 美國、 2005/2/28、 11/068, 397
3. 美國、 2005/10/5、 11/244, 428
4. 美國、 2005/2/28、 11/068, 171
5. 美國、 2004/12/15、 11/012, 375
6. 美國、 2004/12/15、 11/012, 374
7. 美國、 2005/2/28、 11/068, 174

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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】

本發明之領域一般係有關於結構體之奈米製造。更特別地，本發明係有關於一種於模與適用於壓印微影方法之可聚合組成物間提供合意之濕潤及脫模特性之方法。

【先前技術】

奈米製造涉及製造極小之結構體，例如，具有1奈米或更多之等級之形貌。用於奈米規格製造之有潛力之方法係稱為壓印微影術。例示之壓印微影方法係詳細描述於數種公開文獻，諸如，美國公告專利申請案第2004-0065976號案(以美國專利申請案第10/264,960號案申請，發明名稱”於基材上配置形貌以複製具有最小尺寸變化之形貌之方法及模具”)；美國專利公告專利申請案第2004-0065252號案(以美國專利申請案第10/264,926號案申請，發明名稱”一種用以促進製造度量標準而於基材上形成一層之方法”)；及美國公告專利申請案第2004-0046271號案(以美國專利申請案第10/235,314號案申請，發明名稱”於基材上配置形貌以複製具有最小尺寸變化之形貌之方法及模具”)；所有皆讓渡給本發明受讓人。

參考第1圖，壓印微影術背後之基本技術思想係於基材上形成浮凸圖案，可作為蝕刻罩等，如此於基材上形成相對應於浮凸圖案之圖案。用以形成浮凸圖案之系統10包含平台11，基材12係被支撐於其上。模板14具有模具16，其上具有用以形成圖案之表面18。形成圖案之表面18可為實

質上平滑及/或平面狀，或可被圖案化以於其內形成一或多個凹部。模板14與壓印頭20偶合以促進模板14之移動。流體分配系統22被偶合以與基材12呈流體連通地被選擇性置放，以於其上沈積可聚合之材料24。能量28之來源26被偶合以沿路徑30導引能量28。壓印頭20及平台11係建構成使5 模具16及基材12被個別地呈疊置而，且係置於路徑30內。壓印頭20、平台11之任一者，或二者，改變模具16及基材12間之距離，以於其間界定可以可聚合材料24填充之合意體積。

10 典型上，可聚合材料24係於合意體積於模具16及基材12間界定出之置於基材12上。但是，可聚合材料24可於合意體積已獲得之後填充此體積。於合意體積以可聚合材料24填充後，來源26產生能量28，其造成可聚合材料24固化及/或交聯，形成與基材表面24及模具表面18之形狀相合之15 聚合物材料。此方法之控制係藉由處理器32調節，其係與平台11、壓印頭20、流體分配系統22及來源26呈資料連通，可於貯存於記憶體34內之電腦可讀取之程序操作。

於可聚合材料正確地形成圖案之一重要特性係降低(若非防止)與聚合物材料模具之黏著，且同時確保與基材適當黏著。此被稱為較佳之脫模及黏著性質。以此方式，聚20 合物材料中記錄之圖案於模與其分離期間不會變形。習知技藝致力於改良脫模特性，其係於模具表面上使用脫模層。此脫模層典型上係疏水性及/或具有低的表面能量。脫模層與模具黏著。提供脫模層係藉由使記錄於聚合物材料

特性為特徵之組成物之方法。此方法包含以一體積之含表面活性劑之溶液塗覆模具之表面。溶液內之表面活性劑包含基本上由數個含氟分子所組成之疏水性組份。此數個含氟分子分佈於整個體積係關於置於基材上之可聚合組成物

5 提供合意接觸角。此接觸角係於 50° 或更少之範圍。

此組成物之特徵在於關於具有置於其間之壓印材料之基材及模具係具改良之較佳黏著及脫模特性。此組成物促進壓印材料分成富表面活性劑組份之次部份及位於該富表面活性劑組份之次部份及該基材間之耗乏表面活性劑組份

10 之次部份。一旦固化，此富表面活性劑組份之次部份減弱模具與壓印材料間之黏著力。一種利用此組成物特性之方法亦被揭露。此等及其它之實施例在此被描述。

圖式簡單說明

第1圖係依據習知技藝之微影系統之代表圖；

15 第2圖係依據本發明之模板及置於基材上之壓印材料之簡化立面圖；

第3圖係第2圖所示之模板及基材之簡化立面圖，且壓印材料係以經形成圖案及固化而顯示；

20 第4圖係第2圖所示之壓印材料之滴液之詳細圖，其顯示滴液分成富表面活性劑之區域及耗乏表面活性劑之區域；

第5圖係使用旋塗技術沈積之壓印材料層之詳細圖，顯示此層係分成富表面活性劑之區域及耗乏表面活性劑之區域；

第6圖係如第4或5圖所示般沈積之與模板接觸之壓印材料之截面圖，證明弱邊界薄板於固化壓印材料及模板間形成；及

第7圖係第6圖所示之依據本發明之模板之截面圖，其具有置於其上之含表面活性劑溶液層。

【實施方式】

發明詳細說明

參考第1及2圖，依據本發明之模具36可用於系統10，且可界定具有實質上平滑或平面狀輪廓之表面(未示出)。另外，模具36可包含藉由數個間隔之凹部38及凸部40所界定之形貌。此數個形貌界定原始圖案，其係欲被轉移至基材42。基材42可包含裸晶圓或具有一或多個置於其上之層之晶圓。因此，模具36及基材42間之距離“d”被減少。以此方式，模具36上之形貌可壓印至基材42之適合區域，諸如，置於呈現實質上呈平面輪廓之表面44之一部份上之壓印材料。需瞭解壓印材料可使用任何已知技術沈積，諸如，旋轉塗覆、浸漬塗覆等。但是，於此例子，壓印材料係以數個間隔之個別滴液46沈積於基材42上。壓印層34係自可選擇性被聚合及交聯之組成物形成，而於其內記錄原始圖案，界定記錄圖案。

特別地，於壓印材料記錄之圖案係部份藉由與模具36之交互作用(例如，電交互作用、磁交互作用、熱交互作用、機械交互作用)而產生。於此例子，模具36與壓印材料進行機械接觸，使滴液36展開，而於表面44上產生壓印材料之

鄰近形成物50。於一實施例，距離”d”減少以使壓印層34之次部份52進入並填充凹部38。

為促進凹部38之填充，壓印材料被供以用以完全填充凹部38同時以印壓材料之鄰近形成物覆蓋表面44之必要性質。於此實施例，與凸部40疊置之壓印層34之次部份54於合意的(一般係最小)之距離”d”達成後被保留。此動作提供具有具厚度 t_1 之次部份及具厚度 t_2 之次部份54之形成物50。厚度” t_1 ”及” t_2 ”可依應用而定為任何合意之厚度。其後，形成物50藉由使其曝置於適當固化劑(例如，光化輻射)而固化。此造成壓印材料聚合及交聯。整個方法可於環境溫度及壓力，或於具合意之溫度及壓力之環境控制室內發生。以此方式，形成物50被固化而提供具有與模具36之表面58之形狀一致之形狀之側56。

參考第1、2及3圖，壓印材料之特性對於以所用之獨特形成圖案之方法使基材42有效地形成圖案係重要的。例如，所欲地係使壓印材料具有用以促進使模具35之形貌快速且均勻填充之某些特性，如此，所有之厚度 t_1 係實質上均一且所有厚度 t_2 係實質上均一。因此，所欲地係使壓印材料之黏度以所用之沈積方法為基礎而建立，以達成前述特性。如上所述，壓印材料可使用各種技術沈積於基材42上。若壓印材料以數個個別且分隔開之滴液46沈積，所欲地係使形成壓印材料之組成物具有相對較低之黏度，例如，0.5至20厘泊(cPs)之範圍。考量壓印材料同時被展開及形成圖案，且圖案其後藉由曝置於輻射而固化成形成物50，所欲

地係以組成物濕潤基材42及/或模具36之表面，及避免其後於聚合反應後形成凹坑或孔洞。若壓印材料使用旋轉塗覆技術沈積，所欲地係使用較高黏度之材料，例如，具有大於10 cPs之黏度，且典型上，係數百至數千cPs。

5 除上述特性外(稱為液相特性)，對於此組成物所欲地係提供具有某些固化相特性之壓印材料。例如，於形成物50
10 50。以此方式，降低由於形成物50之撕開、拉伸或其它結構性剝蝕等而與模具36分離所造成之記錄圖案變形之可能性。

提供前述特性之形成壓印材料之構成組份可為不同。此係從由數種不同材料形成之基材42而造成。因此，表面
15 44之化學組成係依形成基材42之材料而改變。例如，基材42可自矽、塑料、砷化鎵、碲化汞，及其等之複合物形成。另外，基材42可包含一或多層，例如，介電層、金屬層、半導體層、平面化層等，其上係產生形成物50。另外，模具36可自數種材料形成，例如，熔融矽石、石英、錳錫氧
20 化物、似鑽石之碳、MoSi、溶膠等。

已發現產生形成物50之壓印材料可自數種不同族群之本體材料製造。例如，壓印材料可自乙烯基醚、甲基丙烯酸酯、環氧化物、硫醇烯及丙烯酸酯製造，僅列出數種。

用於壓印材料之例示之本體材料係如下：

乙烯基醚/本體材料-A1

三甘醇二乙烯基醚

三(4-乙烯基氧丁基)偏苯三酸酯

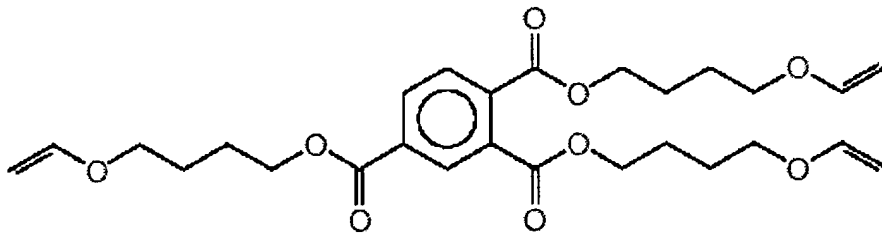
光起始劑

- 5 第一乙烯基醚組份，三甘醇二乙烯基醚，具有下列結構：



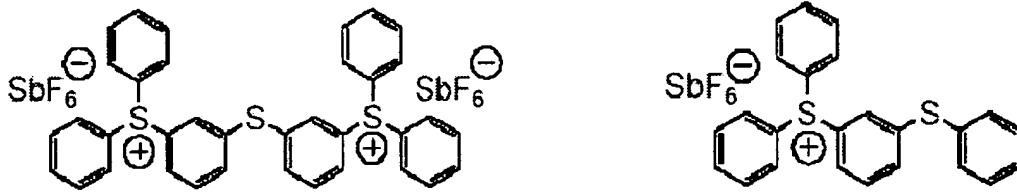
- 且包含本體材料之約67.9%(以重量計)。因此，形成物50之機械性質主要係歸因於三甘醇二乙烯基醚。三甘醇二乙烯基醚之例示來源係可得自BASF Corporation of Mount Olive, New Jersey之以DVE-3為商品名者。

第二之乙烯基醚組份，三(4-乙烯基氧丁基)偏苯三酸酯，具有下列結構：



- 15 且包含本體材料之約29.1%(以重量計)。三(4-乙烯基氧丁基)偏苯三酸酯組份可得自Morflex Inc. of Greensboro, North Carolina之以Vectomer 5015為商品名者。

光起始劑組份係陽離子性光起始劑，其係於丙烯碳酸酯內之三芳基銻六氟銻酸鹽之混合物，其具有下列結構：



光起始劑組份包含本體材料之約3%(以重量計)，且可得自Dow Chemical Company of Midland, Michigan之產品名為UVI 6976者。

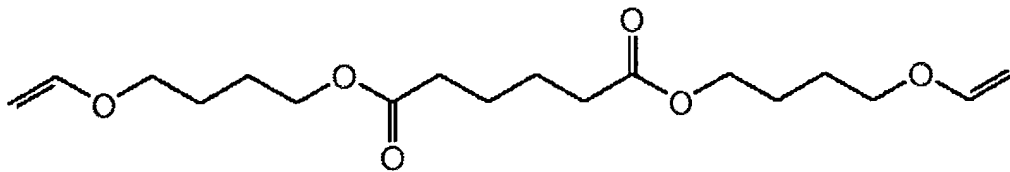
5 乙烯基醚2/本體材料-A2

雙(4-乙烯基氧丁基)己二酸酯

以乙烯基醚為終端之聚酯聚合物

光起始劑

第一乙烯基醚組份，雙(4-乙烯基氧丁基)己二酸酯，具有下列結構：



且包含本體材料之約19.4%(以重量計)。雙(4-乙烯基氧丁基)己二酸酯之例示來源係Morflex, Inc. of Greensboro, North Carolina之產品名為Vectomer 4060者。

15 第二乙烯基醚組份係以乙烯基醚為終端之聚酯聚合物，其包含本體材料之約77.6%(以重量計)。因此，形成物50之機械性質主要係歸因於以乙烯基醚為終端之聚酯聚合物。乙烯基醚聚酯聚合物之例示來源係Morflex, Inc. of Greensboro, North Carolina之產品名為Vectomer 1312者。光
20 起始劑包含本體材料之約3%(以重量計)，且係與上述關於

乙烯基醚本體材料1所述相同者：UVI 6976。

甲基丙烯酸酯/本體材料-A3

有機改質之矽酸鹽

可包含本體材料之100%之例示的有機改質之矽酸鹽
 5 ORMOSIL係可得自Micro Resist Technology GmbH, Berlin,
 Germany之Ormomer® b66。此材料係經由溶膠方法製造。
 甲基丙烯基及環氧官能性係附接至此材料，且光起始劑組
 份係經由甲基丙烯基官能性而被併納以供紫外線固化。

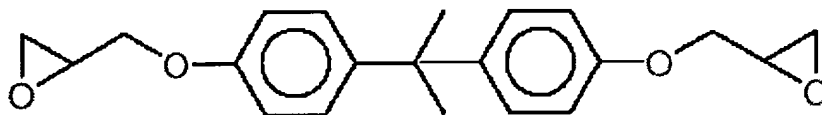
環氧/本體材料-A4

10

雙酚A之二縮水甘油醚

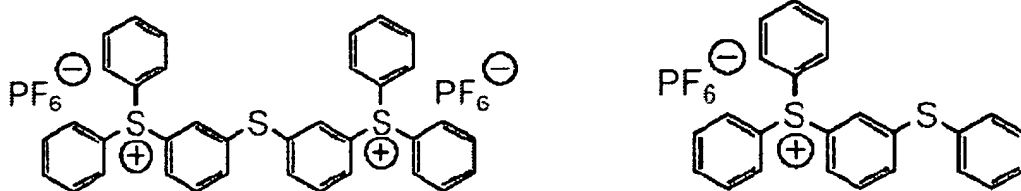
陽離子性光起始劑

雙酚A組份之二縮水甘油醚具有下列結構：



且包含本體材料之約97%(以重量計)。因此，形成物50之機
 15 械性質主要係歸因於雙酚A組份之二縮水甘油醚。雙酚A之
 二縮水甘油醚之例示來源係Dow Chemical Company of
 Midland, Michigan之產品名為DER 332者。此本體材料之陽
 離子性光起始劑組份包含於丙烯碳酸酯中之三芳基鎢六氟
 磷酸鹽之混合物，提供下列結構：

20



且包含本體材料之約3%(以重量計)。陽離子性光起始劑之例示來源係Dow Chemical Company of Midland, Michigan之產品名為UVI 6992者。

硫醇烯/本體材料-A5

5

三甘醇二乙烯基醚

1,2-雙(2-巰基乙氧基)乙烷

三烯丙基異氰脲酸酯

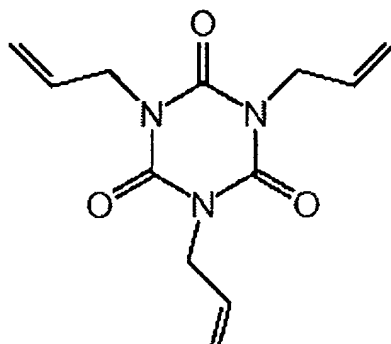
2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基磷酸乙酯

10 乙烯基醚組份包含本體材料之約36.7%(以重量計)，且具有如上關於以產品名為DVE-3出售之產品所探討之結構。1,2-雙(2-巰基乙氧基)乙烷組份具有下列結構：



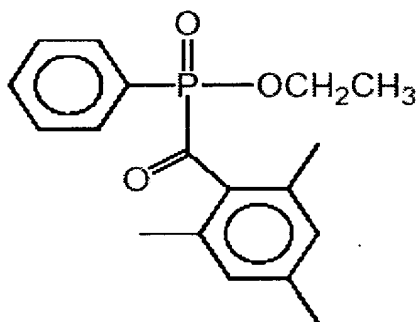
15 且包含本體材料之約47.3%(以重量計)。1,2-雙(2-巰基乙氧基)乙烷組份之例示來源係Aldrich Chemical Company of Milwaukee, Wisconsin之產品名為DMDO者。因此，形成物50之機械性質主要係歸因於三甘醇二乙烯基醚及1,2-雙(2-巰基乙氧基)乙烷組份。

三烯丙基異氰脲酸酯組份具有下列結構：



且包含本體材料之約13%(以重量計)。三烯丙基異氰脲酸酯組份之例示來源係Aldrich Chemical Company of Milwaukee, Wisconsin之產品名為TAIC者。

2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基膦酸乙酯組份包含本體材料之約3%(以重量計)，且具有下列結構：



2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基膦酸乙酯組份之例示來源係BASK Corporation of Mount Olive, New Jersey之產品名為TPO-L者。

10

丙烯酸酯/本體材料-A6

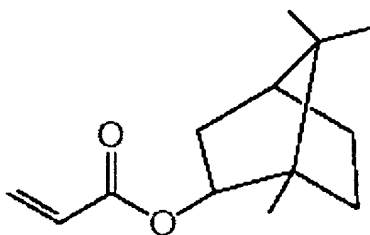
丙烯酸異冰片酯

丙烯酸正己酯

乙二醇二丙烯酸酯

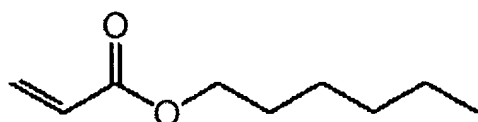
2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮

15 丙烯酸酯組份，丙烯酸異冰片酯(IBOA)，具有下列結構：



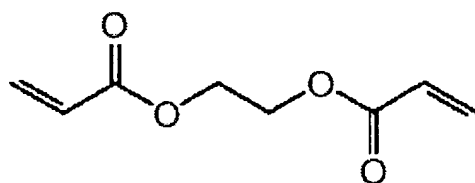
且包含本體材料之約55%(以重量計)，但可以20%至80%(包含)之範圍存在。因此，形成物50之機械性質主要係歸因於IBOA。IBOA之例示來源係Sartomer Company, Inc. of Exton, Pennsylvania之以產品名為SR506者獲得。

5 丙烯酸正己酯組份具有下列結構：



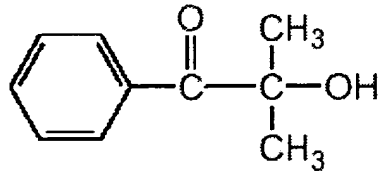
且包含本體材料之約27%(以重量計)，但可以0%至50%(包含)之範圍存在。亦提供形成物50可撓性，n-HA被用以降低習知技藝之本體材料之黏度，如此，液相之本體材料具有
10 2-9厘泊(包含)範圍之黏度。n-HA組份之例示來源係Aldrich Chemical Company of Milwaukee, Wisconsin。

交聯劑，乙二醇二丙烯酸酯，具有下列結構：



且包含本體材料之約15%(以重量計)，且可以10%至50%(包含)之範圍存在。EGDA亦促成模量及硬挺度之提升，且於
15 本體材料聚合反應期間促進n-HA及IBOA之交聯。

起始劑組份，2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮，可得自Ciba Specialty Chemical of Tarrytown, New York之商品名為DAROUR® 1173者，且具有下列結構：



且包含本體材料之約3%(以重量計)，且可以1%至5%(包含)之範圍存在。起始劑反映藉由中壓汞燈產生之寬帶譜之紫外線輻射。以此方式，起始劑促進本體材料組份之交聯及聚合反應。

丙烯酸酯/本體材料-A7

丙烯酸異冰片酯

丙烯酸正己酯

乙二醇二丙烯酸酯

10 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮

如所見般，以構成組份之同一性而言，本體材料-A7係相同於本體材料-A6。此二材料以存在每一構成組份之百分率而言係不同。於本體材料-A7，IBOA包含此材料之約47%(以重量計)，且n-HA及EGDA每一者包含本體材料之15 25%(以重量計)。DAROCUR® 1173，2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮組份，包含此材料之約3%(以重量計)。

丙烯酸酯/本體材料-A8

genomer 1122

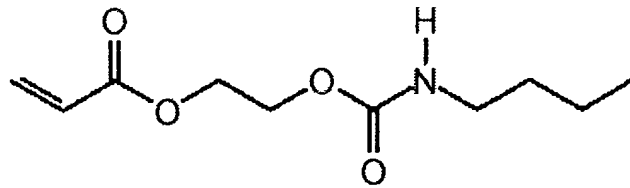
丙烯酸異冰片酯

20 1,6-己烷二醇二丙烯酸酯

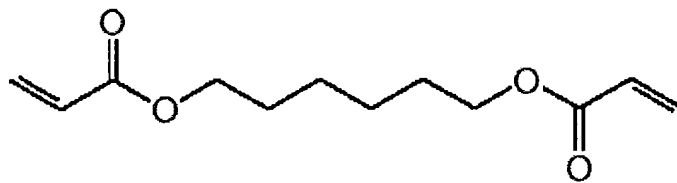
2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮

第一丙烯酸酯組份，genomer 1122，係可得自 Rahn USA

Corporation of Aurora, Illinois之脂族胺基甲酸酯丙烯酸酯，且具有下列結構：



且包含本體材料之約21%(以重量計)，但可以50%之範圍存在。丙烯酸酯組份，丙烯酸異冰片酯(IBOA)，係如上所述，且包含組成物之約56重量%，但可以20至80%之範圍存在。丙烯酸酯組份，1,6-己烷二醇二丙烯酸酯，可得自UCB Chemicals, Smyrna, Georgia，且具有下列結構：

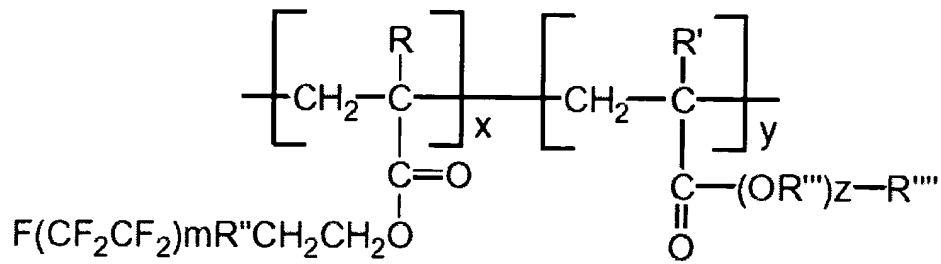


且包含本體材料之約20%(以重量計)，但可以10%至50%(包含)之範圍存在。起始劑組份，2-羥基-2-甲基-1-戊基-丙-1-酮，係如上所述，且包含此組成物之約3%(以重量計)。為提供本體材料A8改良之濕潤特性，另外之氟化丙烯酸酯，諸如，1H,1H-全氟-正癸基丙烯酸酯，可被包含以降低其接觸角。此氟化丙烯酸酯可得自Exflur Research Corporation, Round Rock, Texas之商標名為C10ACRY者。本體材料A-8之一優點係其具有約11 cPs之黏度，使其適於滴液分配及旋轉塗覆之技術。

但是，發現如上所探討之合意的較佳黏著及脫模性質可藉由於模具36、表面58及形成物50間產生弱邊界層，薄

板60，而達成。薄板60於壓印材料固化後維持。因此，模具36及形成物50間之黏著力係最小。因此，發現有利地係使用包含如上探討之本體材料之一與含有低表面能基之組份(此間稱為表面活性劑組份)之組成物用於壓印材料。於沈積壓印材料後，於段時間後，表面活性劑組份上升至空氣液體界面，提供具有分成兩部份材料濃度之壓印材料。

於第一部份，滴液146包含比第二部份(稱為耗乏表面活性劑組份(SCD)之次部份137)更高濃度之表面活性劑組份，稱為富表面活性劑(SCR)之次部份136。SCD次部份137係置於表面44及SCR次部份136之間。一旦固化，SCR次部份136減低模具及壓印材料間之黏著力。特別地，表面活性劑組份具有相對端。當壓印材料呈液相時(即，可聚合)，相對端之一對壓印材料中所含之本體材料具有親和力。剩餘端具有氟組份。因為對於本體材料之親和力，表面活性劑組份被定向化，如此，氟組份自藉由壓印材料及周圍環境所界定之空氣-液體界面延伸。於壓印材料固化時，第一部份之壓印材料產生薄板60，且第二部份之壓印材料固化，即，形成物50顯示之聚合物材料。薄板60係位於形成物50及模具36之間。薄板60係因氟組份存在及位於SCR次部份136內而造成。薄板60避免強烈黏著力於模具36及形成物50間發展。特別地，形成物50具有第一及第二之相對側62及64。側62係以第一黏著力與基材42黏著。側64係以第二黏著力與模具36黏著。薄板60造成第二黏著力少於第一黏著力。因此，模具可輕易自形成物50移除，同時使用以變形



其中，R及R'可為H或甲基；R及R'可為相同或相異。R''係連結基，其係可為省略或為磺醯基，諸如， $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}''''')-$ ，且R''''''係C₁至C₆烷基，且典型上係C₁至C₄烷基。組份5 (OR''')_z係聚(氧烷撐基)，典型上包含具有2至4個碳原子之基，諸如， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ，或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。R''''''係甲基、H或C₁至C₄烷基之端基，且典型上係H或甲基。x對y之比例範圍係1:2至3:1，且更佳係1:1至2:1之範圍。

10 需瞭解聚(氧烷撐基)內之氧烷撐基可為相同，如，聚(氧乙撐基)，或二或更多之不同烷撐基單元可不規則地分佈於聚(氧烷撐基)。更特別地，聚(氧烷撐基)可由直鏈或分支之鏈氧丙撐基單元單獨地或氧乙撐基單元單獨地組成，或直鏈或分支之氧丙撐基單元及氧乙撐基單元可以交替嵌段存在。15 於氧乙撐基及氧丙撐基之交替嵌段之情況，氧乙撐基對氧丙撐基之比例係於2.0-0.5比1之範圍。再者，聚(氧烷撐基)之未附接嵌段可存在於聚合物基質內。鏈轉移劑(諸如，辛基硫醇)亦可存在。

可使用之例示的非離子性氟化表面活性劑組份係如美
20 國專利第3,403,122、3,787,351、4,803,145、4,835,084、4,845,008、5,380,644、5,747,234，及6,664,354號案所示之

活性劑組份。剩餘之表面活性劑組份可為一或多種之以矽
氧烷為主之表面活性劑及/或以煙為主之表面活性劑。以矽
氧烷為主之表面活性劑之例子可得自 Dow Corning of
Midland, Michigan之商標名為Q2-5211及SYLGARD® 309
5 者，二者皆係三矽氧烷型之表面活性劑組份。矽氧烷聚醚
型式亦可被使用。

適用於本發明之煙表面活性劑組份包含任何促進提供
具低”動態”表面張力之組成物及/或增加氟化表面活性劑於
本體材料內之可溶性者。例示之煙表面活性劑組份可得自
10 BASF of Ontario, Canada之商標名為TETRONIC®，例如，
TETRONIC® 701，其被認為係丙烯化氧、乙烯化氧及乙二
胺之四官能性嵌段共聚物。其它之煙表面活性劑組份可得
自Dow Chemical Company of Midland, Michigan之商標名
為TERGITOL®及TRITON®者，例如，TERGITOL® NP-10、
15 TRITON® X-100及TRITON® X-45。TERGITOL®表面活
性劑組份係烷基聚乙烯化氧，且TRITON®表面活性劑組份係
烷基苯基聚乙烯化氧。Uniqema Americas of New Castle,
Delaware亦提供含有聚乙氧基化醇及酯之適合煙表面活
性劑組份，其商標名為BRIJ®，例如，BRIJ® 30。含乙炔聚
20 乙烯化氧之煙表面活性劑組份可得自Air Product and
Chemicals, Inc. of Allentown, Pennsylvania之商標名為
SULFYNOL®及DYNOL®者，例如，SULFYNOL® 104、
SULFYNOL® 440、SULFYNOL® 2502，及DYNOL® 604。

典型上，使用上述本體材料形成之組成物包含一含量

之表面活性劑組份，或表面活性劑組份之混合物，範圍係組成物之0.05%至5%(以重量計)，且更特別係0.25%至2%(以重量計)。組成物之剩餘部份包含一或多種如上所述之本體材料。典型上，製造壓印材料之組成物係於室溫及

5 於以氬氣吹掃之環境(例如，以氬飽和之氛圍)存在中使用滴液分配技術塗敷。滴液分配技術係用於在室溫時具有1-20 cPs範圍之黏度之組成物。對於較高黏度之組成物，例如，於10-500,000 cPs之範圍，但更特別地，於室溫時為10-20,000 cPs之組成物，旋轉塗覆技術可被使用。

10 為證明於壓印材料中藉由上述表面活性劑組份之存在而提供之改良之較佳黏著及較佳脫模，上述之包含本體材料及表面活性劑組份之數種組成物被測試。特別地，下列表面活性劑組份被使用：

S1

15 FC-4430

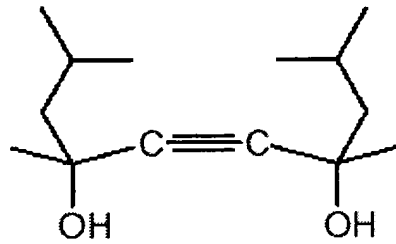
如上所述，表面活性劑FC-4430可得自3M Company of St. Paul之NOVEC® 氟表面活性劑 FC-4430。NOVEC® FC4430氟表面活性劑係含有全氟丁烷磺酸酯(PFBS)區段之以非離子性丙烯共聚物為主之氟化學表面活性劑。

20 S2

FS-1230

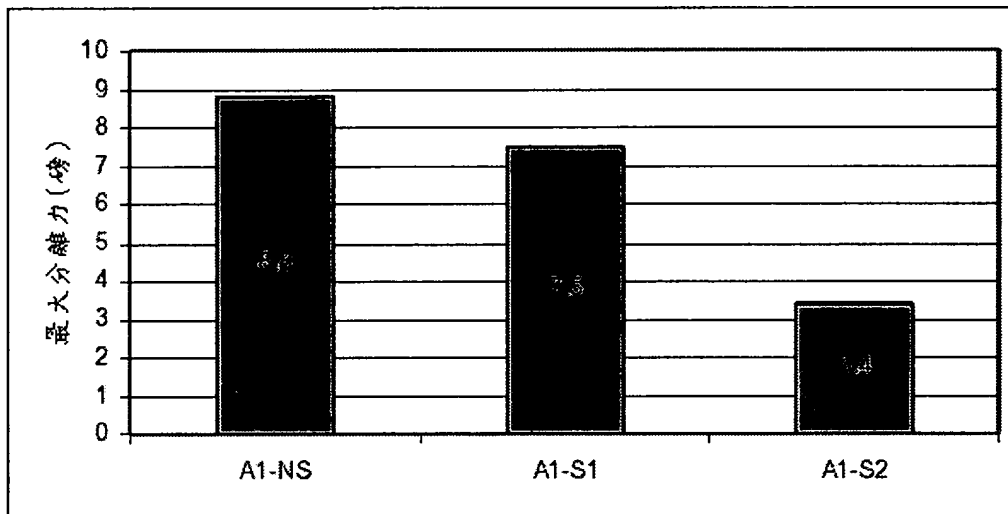
表面活性劑FS-1230被認為係源自日 Asahi Glass，且由Mason Chemical of Arlington Heights, Illinois以產品名MASURF® FS-1230於美國供銷，且具有下列通式：

表面活性劑SURFYNOL® 104係一種以乙炔煙為主之表面活性劑，其具有化學名稱2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇。表面活性劑SURFYNOL®係可得自 Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, Pennsylvania，且具有下列結構：



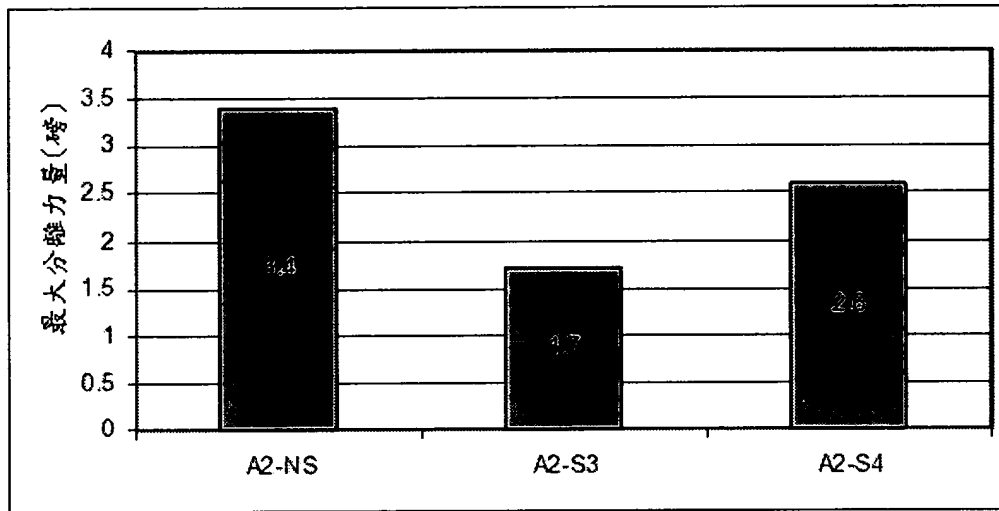
此組合表面活性劑 S8 係 50% 之 FSO-100 及 50% 之 SURFYNOL®104。

如上所述之表面活性劑組份及本體材料被用以配製成額外組成物，以產生關於如上所探討之十二種組成物及八種本體材料之較佳黏著及較佳脫模性質之比較數據。組成物及/或本體材料於二玻片間沈積，然後固化。每一玻片係約1mm厚，75 x 25 mm之側向尺寸。流體壓印材料之滴液被置於玻片上，第二玻片係以交叉方向之圖案疊置。壓印材料其後被固化。四點彎曲壓縮力被施加以使玻片分離。藉此，四點彎曲夾具被用於黏著測試及技術，其係相似於”壓印技術之模具及光可固化樹脂間之黏著力測量”，日本應用物理期刊，第41冊(2002)，第4194-4197頁所述者。最大力量/載重係作為黏著值。上下二點之軸距係60 mm。載重係以0.5mm/分鐘之速度施加。組成物及測試結果係如下：

包含本體材料-A1之壓印材料

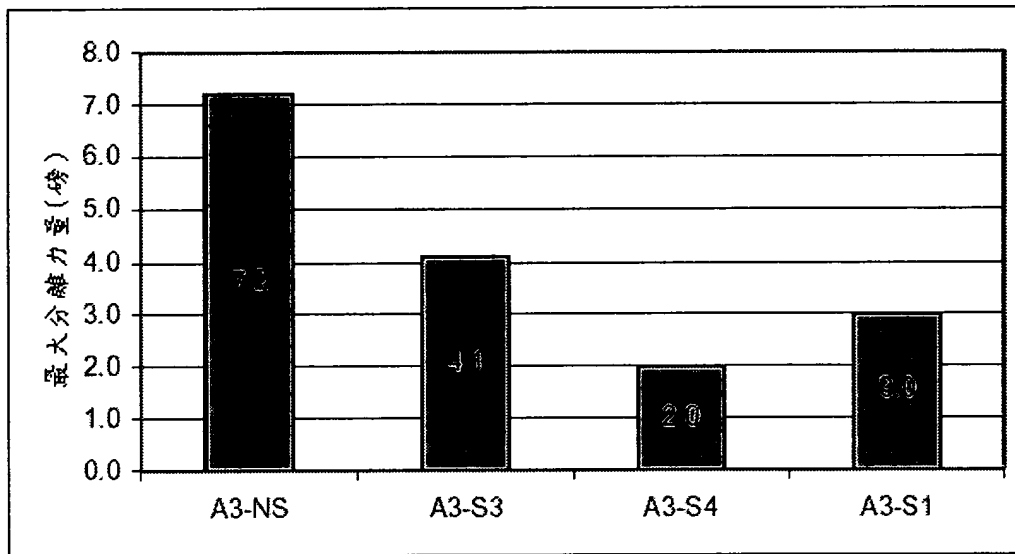
於A1看出，使具有置於其間之自本體材料A1及表面活性劑S2組成物(如A1-S2所示)形成之固化壓印材料之疊置
5 玻片(未示出)分離僅需3.4磅之分離力量。此係遠少於用以
分離自約99.5%本體材料A1及約0.5%表面活性劑S1之組成
物(以A1-S1所示)形成之固化壓印材料所需之7.5磅之分離
力量。另言之，當與用以分離具有置於其間之固化本體材
料A1(其內不具有表面活性劑，以A1-NS表示)之疊置玻片
10 (未示出)所需之分離力量相比時，實現於分離力量降低
61%。A1-NS、A1-S1及A1-S2組成物每一者具有約8 cPs之
室溫黏度，且係於室溫使用滴液分配技術沈積。A1-S2組成
物係由約99.5%之本體材料A1及0.5%之表面活性劑S2所組
成。A1-S1組成物係由約99.5%之本體材料A1及0.5%之表面
15 活性劑S1組成。

包含本體材料-A2之壓印材料



由關於本體材料A2之分離數據看出，分離具有固化壓印材料之疊置玻片(未示出)需要1.7磅之分離力量。含有本體材料A2及表面活性劑S3之組成物(以A2-S3表示)被用以形成固化壓印材料。此所需之分離力量係遠小於自本體材料A2及表面活性劑S4之組成物(以A2-S4表示)形成之固化壓印材料存在中所需之2.6磅之分離力量。另言之，當與用以分離具有置於其間之固化本體材料A2且缺乏表面活性劑(以A2-NS表示)之疊置玻片(未示出)所需之分離力量相比時，實現減少50%之分離力量。A2-NS、A2-S3及A2-S4組成物之每一者具有約300 cPs之室溫黏度，且於室溫使用旋塗技術沈積。A2-S3組成物由約99.5%之本體材料A2及0.5%之表面活性劑S3組成。A2-S4組成物由約99.5%之本體材料A2及0.5%之表面活性劑S4所組成。

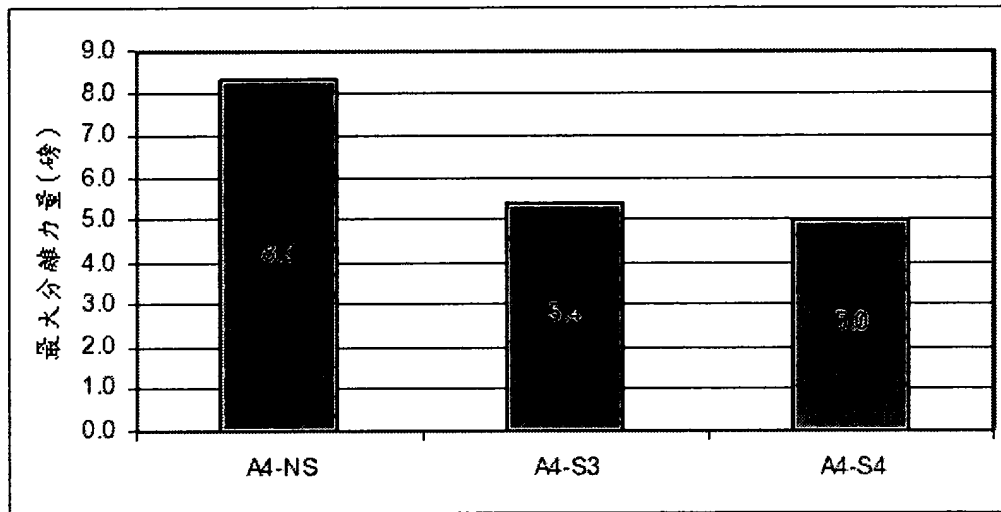
包含本體材料-A3之壓印材料



由關於本體材料A3之分離數據看出，分離具有置於其間之固化壓印材料之疊置玻片(未示出)僅需2.0磅之分離力量。固化之壓印材料係含有本體材料A3及表面活性劑S4之組成物(以A2-S4表示)形成。此係遠少於自本體材料A3及表面活性劑S1之組成物(以A3-S1表示)形成之固化壓印材料存在中所需之3.0磅之分離力量。與A3-S4有關之分離力量亦少於自本體材料A3及表面活性劑S3之組成物(以A3-S3表示)形成之固化壓印材料存在中所需之分離力量。另言之，當與用以分離具有置於其間之固化本體材料A3且缺乏表面活性劑(以A3-NS表示)之疊置玻片(未示出)所需之分離力量相比時，實現減少72%之分離力量。A3-NS、A3-S1、A3-S3及A3-S4組成物之每一者具有約10,000至12,000 cPs(包含)之室溫黏度，且於室溫使用旋塗技術沈積。A3-S1組成物由約99.5%之本體材料A3及0.5%之表面活性劑S1組成。A3-S4組成物由約99.5%之本體材料A3及0.5%之表面活性劑S4所

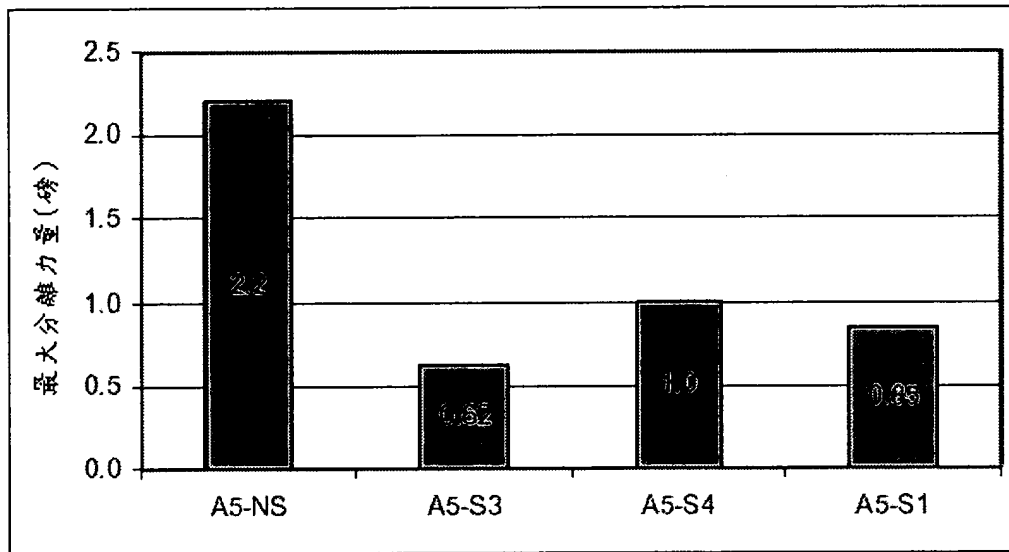
組成。

包含本體材料-A4之壓印材料



由關於本體材料A4之分離數據看出，分離具有置於其
 5 間之含有本體材料A4及表面活性劑S4之固化組成物(以
 A4-S4)之疊置玻片(未示出)所需之力量降低，僅需5.0磅。
 此係少於對於本體材料A4及表面活性劑S3之組成物(以
 A4-S3表示)所需之5.4磅之分離力量。另言之，當與用以分
 離具有置於其間之固化本體材料A4且缺乏表面活性劑(以
 10 A4-NS表示)之疊置玻片(未示出)所需之分離力量相比時，
 實現減少40%之分離力量。A4-NS、A4-S3及A4-S4組成物
 之每一者具有約5,000 cPs之室溫黏度，且於室溫使用旋塗
 技術沈積。A4-S1組成物由約99.5%之本體材料A4及0.5%之
 表面活性劑S1組成。A4-S3組成物由約99.5%之本體材料A4
 15 及0.5%之表面活性劑S3所組成。A4-S4組成物由約99.5%之
 本體材料A4及0.5%之表面活性劑S4所組成。

包含本體材料-A5之壓印材料



由關於本體材料A5之分離數據看出，分離具有置於其間之固化壓印材料之疊置玻片(未示出)所需之分離力量僅

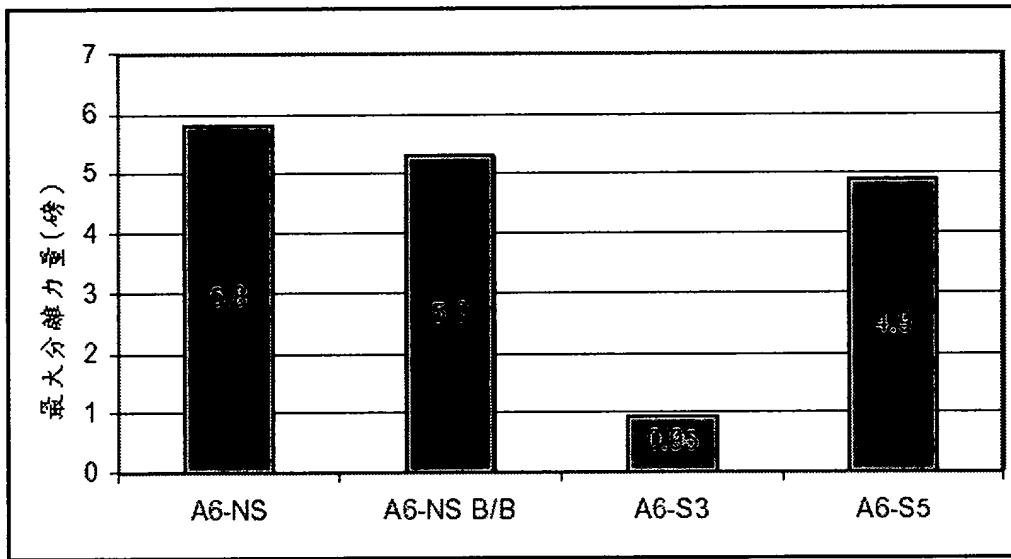
5 0.62磅。固化之壓印材料係自本體材料A5及表面活性劑S3之組成物(以A5-S3表示)形成。此係少於對於自本體材料A5及表面活性劑S1(以A5-S1表示)或本體材料A5及表面活性劑S4(以A5-S4)之組成物形成之固化壓印材料所需之分離力量。另言之，當與用以分離具有置於其間之固化本體材

10 料A5且缺乏表面活性劑(以A5-NS表示)之疊置玻片(未示出)所需之分離力量相比時，實現減少72%之分離力量。

A5-NS、A5-S1、A5-S3及A5-S4組成物之每一者具有約20至30 cPs(包含)之室溫黏度，且於室溫使用旋塗技術沈積。

15 A5-S1組成物由約99.5%之本體材料A5及0.5%之表面活性劑S1組成。A5-S3組成物由約99.5%之本體材料A5及0.5%之表面活性劑S3所組成。A5-S4組成物由約99.5%之本體材料A5及0.5%之表面活性劑S4所組成。

包含本體材料-A6之壓印材料



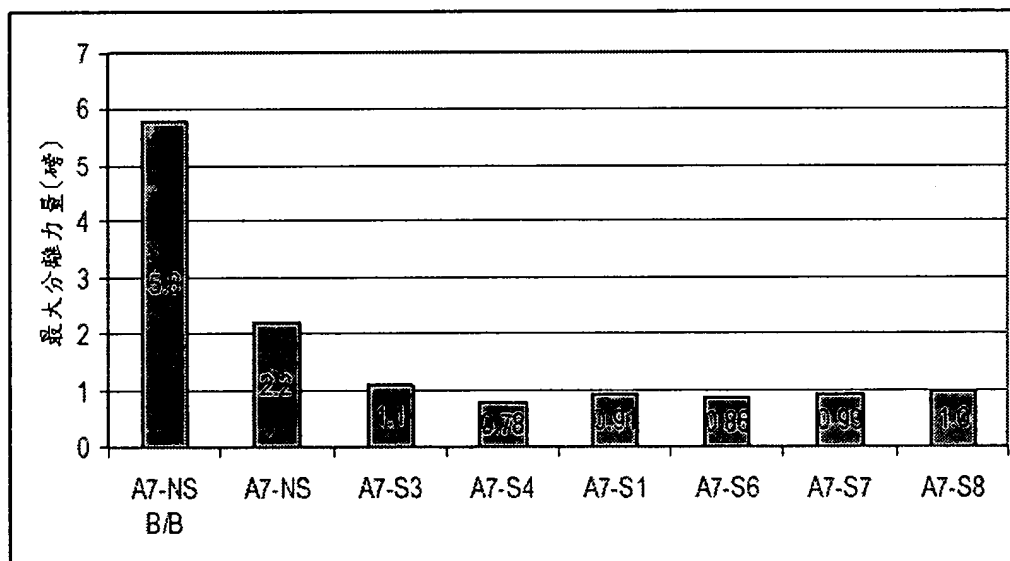
關於缺乏表面活性劑之本體材料A6於二疊置轉移層間
 固化之分離力量數據係以A6-NS B/B表示。特別地，此二疊
 5 置玻片(未示出)之每一者具有形成於其上之DUV30J層。
 DUV30J係可得自Brewer Science, Inc. of Rolla, Missouri。所
 欲地係使固化本體材料A6與轉移層(未示出)充份黏著，且
 自壓印模板(未示出)輕易脫離。亦顯示關於缺乏表面活性劑
 之本體材料A6(其係於二疊置玻片(未示出)間固化，且其上
 10 不具先前之層)之分離力量數據，以A6-NS表示。

由關於本體材料A6之分離數據看出，用以分離無上述
 轉移增存在且具有置於其間之含有本體材料A6及表面活性
 劑S3之固化組成物(以A6-S3表示)之疊置玻片(未示出)所需
 之分離力量僅需0.95磅。此係少於用於本體材料A6及表面
 15 活性劑S5之組成物(以A6-S5表示)所需分離力量或用於
 A6-NS B/B所需之分離力量之磅數。易言之，當與用以分離
 具有固化本體材料A6-NS之疊置玻片(未示出)所需之分離

力量相比時，實現減少84%之分離力量。

數據暗示選擇性之黏著已達成。雖然S3及S5具有全氟疏水性基，S3似乎於降低黏著係比S5更有效。因此，相信氟化添加劑之結構變化對於脫模性質具有顯著衝擊。例如，S3具有含有疏水性尾部及親水性頭部之表面活性劑分子，其如所示提供合意之脫模特性。A6-NS、A6-S3及A6-S5組成物具有約4 cPs之室溫黏度，且於室溫使用滴液分配技術沈積。A6-S3組成物係由約99.5%之本體材料A6及0.5%之表面活性劑S3組成。A6-S5組成物係由約99.5%之本體材料A6及0.5%之表面活性劑S5組成。

包含本體材料-A7之壓印材料



關於缺乏表面活性劑之本體材料A7於二疊置轉移層間固化之分離力量數據係以A7-NS B/B表示。特別地，此二疊置玻片(未示出)之每一者具有形成於其上之如上所論及之DUV30J層。亦顯示有關於缺乏表面活性劑之本體材料A7於二疊置玻片(未示出)間固化且其上不具有先前層之分離

力量數據，以A7-NS表示。如自回顧先前數據所預期，表面活性劑組份之存在對於包含本體材料A7之壓印材料組成物係提供經重大改良之脫模性質。亦證明混合表面活性劑組份(諸如，S7及S8)於成功地降低所需之分離力量。

- 5 A7-NS、A7-S1、A7-S3、A7-S4、A7-S5、A7-S6、A7-S7及
A7-S8組成物每一者具有約4 cPs之室溫黏度，且於室溫使用滴液分配技術沈積。A7-S1組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S1組成。A7-S3組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S3組成。A7-S4組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S4組成。A7-S5組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S5組成。A7-S6組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S6組成。A7-S7組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S7組成。A7-S8組成物係由約99.5%之本體材料A7及0.5%之表面活性劑S8組成。

- 20 參考第2圖，提供表面活性劑之一考量係將其引入壓印材料內會增加填充模具36形貌所需之時間。如上所述，層70係由於與壓印材料接觸造成於表面58上形成。表面活性劑提供之脫模性質係自其疏水性造成，此與欲用以快速覆蓋模具36之外貌之濕潤特性相衝突。特別地，相信於分子內包含氟原子之表面活性劑之情況，分子內太大數量之含氟分子及與太大數量之含氟分子偶合造成含氟分子群集產生。此等群集(特別是具有自空氣-液體界面延伸之 CF_3 端基者)被認為提供具有會大量影響關於表面58之壓工材料之

濕潤特性之非所欲疏水性分佈之層70。

相信藉由使氟原子適當分佈於表面活性劑分子內，及使含氟分子分佈於整個層70之體積(因此，統稱為氟原子分佈於整個體積)，可達成可接受之親水性分佈。於層70內之

5 表面活性劑分子及含氟分子內達成合意之氟原子分佈，薄板層60被供以最佳之氟密度，以提供合意之較佳脫模及黏著，且不會藉由壓印材料不當地限制表面58之濕潤性。因此，壓印方法被提供令人滿意之填充及脫模性質。此典型上係於具有約1 nm厚度之薄板層60發生。

10 決定氟原子於表面活性劑分子及含氟分子內之合意分佈存在之一方式係涉及測量壓印材料與表面58接觸之接觸角。因此，測角儀被用於接觸角測量。自熔凝矽石形成之模具56於piranha溶液內清理，且貯存於以氮氣吹掃之環境內。Piranha溶液係由2份濃縮 H_2SO_4 及1份 H_2O_2 於室溫混合

15 而組成。然後，模具以表面活性劑組份異丙醇(IPA)混合物(例如，含有0.01%表面活性劑組份且其餘係基本上由IPA組成之IPA混合物)沖洗。沖洗後，模具36接受氮流體(例如，氮氣)以將其吹。再次地，模具36被曝置於相同之IPA混合物，然後直接曝置於氮流體流。然後，壓印材料之滴液係

20 以約 $2\mu l$ 至 $5\mu l$ 範圍之體積沈積於模具36上。測量於表面58上位於各種不同位置之數個不同滴液之接觸角。於此實施例，接觸角測量係使用測角儀相對應於模具36上之7個不同位置為之。七個接觸角測量之平均值被用以獲得最後之接觸角數值。考量層70於每次與基材上之壓印材料接觸時被

再裝填，前述實驗被認為正確測定不同壓印材料組成物之相對濕潤性質。

接觸角、表面活性劑處理溶液，及填充性能係如下所示。

5 本體材料A7-1之濕潤特性

表面活性劑	FSO-100	FC-4430 & FC-4432	FC-4430 & R-08	R-08	R-08 & FS-1230
接觸角	43.2°	20.2°	13.8°	17.3°	22.7°

以構成組份之同一性而言，本體材料A7-1係與本體材料-A7相同，但添加表面活性劑組份。此二材料以存在之每一構成組份之百分率而言係不同。於本體材料A7-1，組成物約46.875%(以重量計)係IBOA，組成物之24.875%(以重量計)係nHA，組成物之24.875%(以重量計)係EGDA，組成物之2.875%(以重量計)係Darocur 1173；且組成物之約0.5%係表面活性劑組份。特別地，以本體材料A7-1之0.5%由表面活性劑 FSO-100組成，最少之合意濕潤特性被提供。接觸角於43.2°係最大。比較於由0.5%之組合表面活性劑R-08及FC-4430組成之本體材料A7-1上提供之13.8°之接觸角，其中，R-08及FC-4430每一者包含本體材料A7-1之0.25%。因此，填充模具36形貌所需時間對於包含組合表面活性劑R-08及FC-4430之層70係少於包含FSO-100之層70。對於剩餘之測量，當組合表面活性劑FC-4430及FC-4432包含於本體材料A7-1時接觸角係20.2°C，其中，FC-4430包含組成物之約0.333%(以重量計)，且FC-4432包含組成物之約0.167%(以重量計)。另一由R-08及FS-1230組成之表面活性劑組合物呈現約22.7°之接觸角，其中，R-08包含本體材料

A7-1之約0.4%(以重量計)，且FS-1230包含本體材料A7-1之約0.1%(以重量計)。

本體材料A8-1之濕潤特性

表面活性劑	FSO-100	FC-4432	FC-4430	FS-2000	R-08	S-222N
接觸角	49.7°	26.5°	17.2°	21.4°	18.2°	19.2°

以構成組份之同一性而言，本體材料A8-1係與本體材料-A8相同，但添加表面活性劑組份。以存在之每一構成組份而言，此二材料係不同。於本體材料A8-1，組成物之約20.875%(以重量計)係丙烯酸酯組份Genomer 1122，且組成物之55.875%(以重量計)係IBOA。丙烯酸酯組份HDODA係約19.875重量%，且Darocur 1173係組成物之約2.875%(以重量計)。組成物之剩餘0.5%係表面活性劑組份。特別地，以0.5%之本體材料由FSO-100組成，最少之合意濕潤特性被提供。接觸角於49.7°係最大。比較由0.5%表面活性劑FC-4430組成之本體材料A8-1上提供之17.2°之接觸角。因此，填充模具36之形貌所需之時間對於包含表面活性劑FC-4430之層70係少於包含FSO-100之層70。對於剩餘測量，約18.2°之接觸角係於R-08表面活性劑包含於本體材料A8-1內時呈現。以包含於本體材料A8-1內之表面活性劑S-222N，呈現19.2°之接觸角，且21.4°之接觸角係於表面活性劑FS-2000被包含於本體材料A8-1內時呈現。26.5°之接觸角係於表面活性劑FC-4432被包含於本體材料A8-1內時呈現。

需瞭解具合意濕潤特性之較佳黏著及脫模之相似益處可藉由改變模具36上或本體材料內或二者之表面活性劑組成而達成。例如，增加本體材料A8-1內之表面活性劑濃度

至組成物之0.7%(以重量計)且0.2%包含Tergitol NP-10且0.5%係FS-2000，係藉由約17.4°之接觸角證實呈現第二最佳濕潤特性。需注意對於此測量，約.012%之如上所述之IPA混合物(由表面活性劑混合物FS-2000及Tergitol NP-10組成)

- 5 替代溶液之0.01%。於此例子，其間使用含氟及不含氟之表面活性劑之表面活性劑混合物被使用。Tergitol NP-10係烴表面活性劑，其具有比氟化表面活性劑(諸如，FS-2000)更快之動態速度。

另外，表面活性劑組成物可藉由於層70中使用與模具接觸之壓印材料內所包含者不同之表面活性劑而改質。例如，

本體材料A7-2

表面活性劑	FC-4430	FC-4432	FC-4430	R-08	FC-4430 & FC-4432	R-08 & FC-4430
接觸角	43.2°	26°	18.1°	20.0°	22°	14.7°

本體材料A7-2包含材料A7-1之所有構成組份，且包含表面活性劑FSO-100。於本體材料A7-2，組成物之約
 15 46.875%(以重量計)係IBOA，組成物之24.875%(以重量計)係nHA，組成物之24.875%(以重量計)係EGDA，組成物之2.875%(以重量計)係Darocur 1173；且其約0.5%係FSO-100。特別地，表面58以包含FSO-100之IPA混合物塗覆，最少之合意濕潤特性被提供，且接觸角於43.2°係最
 20 大。藉由以組合表面活性劑R-08及FC-4430(其每一者包含IPA混合物之0.5%)塗覆之表面58，呈現之接觸角係14.7°。對於剩餘之測量，約18.1°之接觸角係於表面58以FC-4430

表面活性劑塗覆時呈現，且約 20° 之接觸角於表面58以R-08
表面活性劑塗覆時呈現。當表面58以包含FC-4430之組合表
面活性劑塗覆且FC-4432沈積於層70時，呈現約 22° 之接觸
角。FC-4430包含IPA混合物之0.333%且FC-4432包含IPA混
5 合物之0.167%(以重量計)。當表面58以缺乏任何其它表面
活性劑之FC-4432塗覆時，呈現約 26.0° 之接觸角。因此，
可看出，藉由於每一本體材料中適當選擇表面活性劑組
份，合意之濕潤特性可與合意之較佳黏著及脫模特性一起
被獲得。

10 如上所述之本發明實施例被例示。許多變化及改質可
對上述揭露內容為之，且同時保持於本發明範圍內。因此，
本發明之範圍不應參考上述描述內容而決定，但替代地，
係應參考所附申請專利範圍與其等化物之完整範圍而決
定。

15 【圖式簡單說明】

第1圖係依據習知技藝之微影系統之代表圖；

第2圖係依據本發明之模板及置於基材上之壓印材料
之簡化立面圖；

第3圖係第2圖所示之模板及基材之簡化立面圖，且壓
20 印材料係以經形成圖案及固化而顯示；

第4圖係第2圖所示之壓印材料之滴液之詳細圖，其顯
示滴液分成富表面活性劑之區域及耗乏表面活性劑之區
域；

第5圖係使用旋塗技術沈積之壓印材料層之詳細圖，顯

示此層係分成富表面活性劑之區域及耗乏表面活性劑之區域；

第6圖係如第4或5圖所示般沈積之與模板接觸之壓印材料之截面圖，證明弱邊界薄板於固化壓印材料及模板間形成；及

第7圖係第6圖所示之依據本發明之模板之截面圖，其具有置於其上之含表面活性劑溶液層。

【主要元件符號說明】

10.....系統	34.....記憶體
11.....平台	36.....模具
12.....基材	38.....凹部
14.....模板	40.....凸部
16.....模具	42.....基材
18.....形成圖案之表面	44.....表面
20.....壓印頭	46.....滴液
22.....流體分配系統	50.....形成物
24.....可聚合之材料	52.....次部份
26.....能量來源	54.....次部份
28.....能量	56.....側
30.....路徑	58.....表面
32.....處理器	60.....薄板

62,64.....側

70.....層

136.....富表面活性劑之次部份

137.....耗乏表面活性劑組份之

次部份

146.....滴液

236.....富表面活性劑之次部份

237.....耗乏表面活性劑之次部

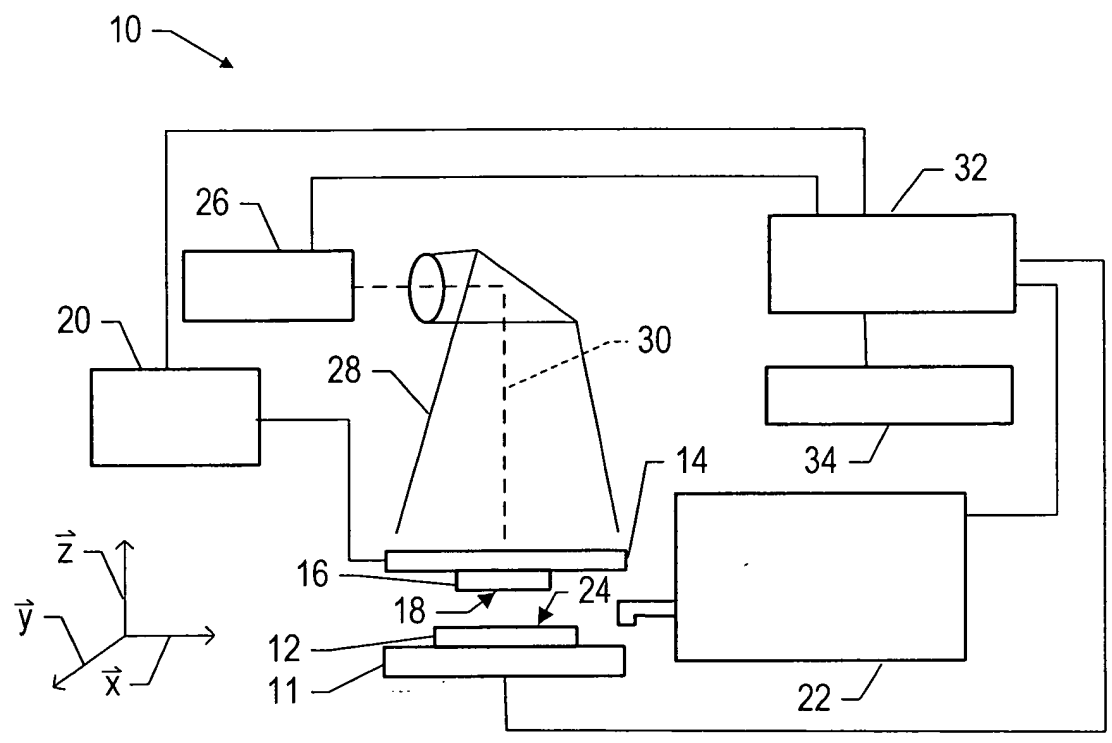
份

五、中文發明摘要：

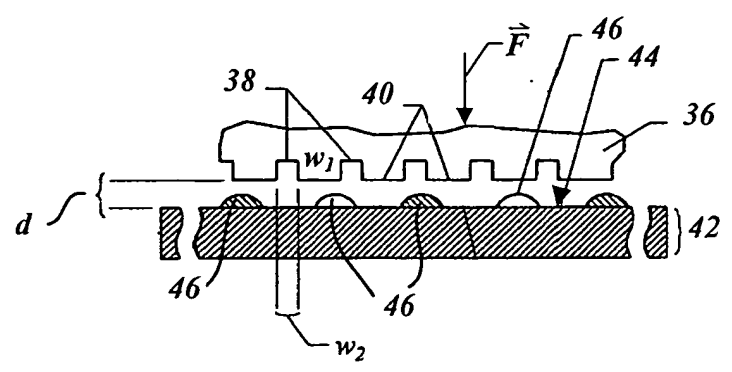
一種方法及組成物特徵在於改良之濕潤特性，且關於具有置於其間之壓印材料之基材及模具係允許較佳黏著及脫模特性。此方法包含以一體積之含表面活性劑之溶液塗覆模具之表面。溶液內之表面活性劑包含基本上由數個含氟分子組成之疏水性組份。此組成物特徵係關於具有置於其間之壓印材料之基材及模具係具改良之較佳黏著及脫模特性。此組成物促進壓印材料分成富表面活性劑組份之次部份，及位於該富表面活性劑組份之次部份及該基材間之耗乏表面活性劑組份之次部份。一種利用此組成物特性之方法亦被揭露。

六、英文發明摘要：

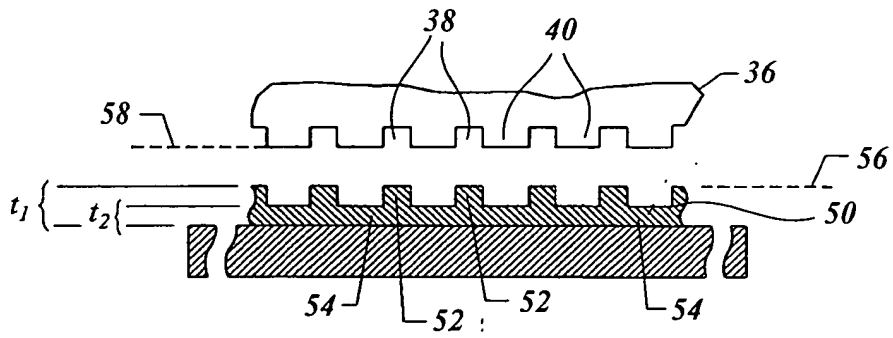
A method and composition features improved wetting characteristics while allowing preferential adhesion and release characteristics with respect to a substrate and a mold having imprinting material disposed therebetween. The method includes coating a surface of the mold with a volume of surfactant containing solution. The surfactant in the solution includes a hydrophobic component consisting essentially of a plurality of fluorine-containing molecules. The compositions feature improved preferential adhesion and release characteristics with respect to a substrate and a mold having imprinting material disposed therebetween. The compositions facilitate bifurcation of the imprinting material into a surfactant-component-rich sub-portion and a surfactant-component-depleted sub-portion located between said surfactant-component-rich sub-portion and said substrate. A method is also disclosed that takes advantage of the characteristics of the composition.



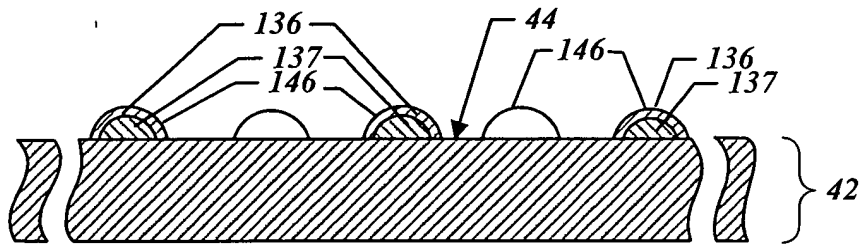
第 1 圖



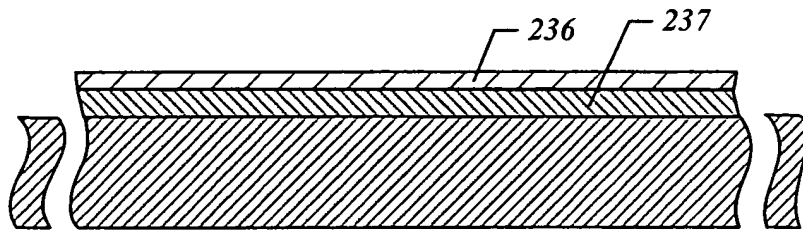
第 2 圖



第 3 圖

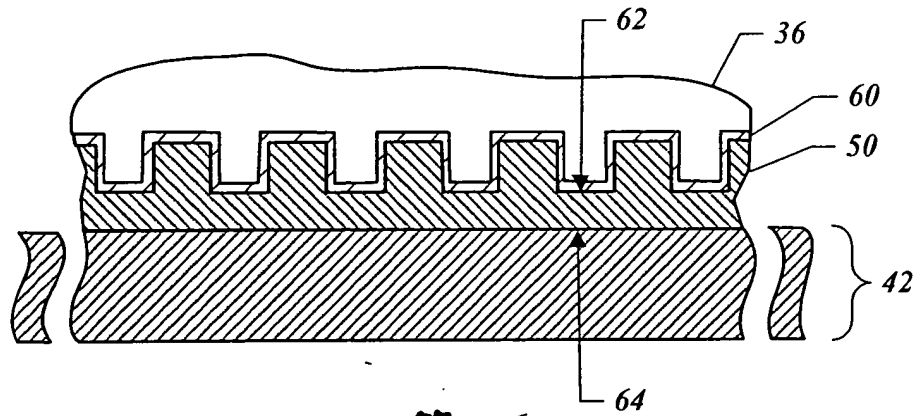


第 4 圖

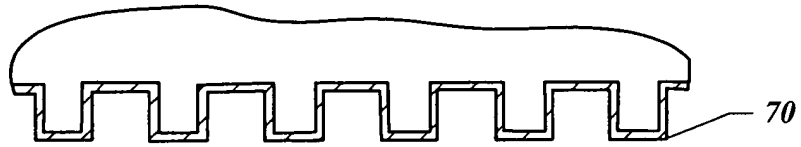


第 5 圖

3/3



第 6 圖



第 7 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

36.....模具

38.....凹部

40.....凸部

42.....基材

44.....表面

46.....滴液

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)

第 94141186 號專利申請案說明書修正頁 99.7.19.

內之圖案因模脫離而造成之變形達最小而改良脫模特性。此型式之脫模層為了本發明中之探討係稱為先驗脫模層，即，固化於模具之脫模層。

另一習知之改良脫模性質之嘗試係由 Bender 等人描述於《以紫外線為主之奈米壓印微影術之多重壓印 (Multiple Imprinting in UV-based Nanoimprint Lithography: Related Material Issues)》，Microelectronic Engineering 61-62 (2002), 407-413 頁)。特別地，Bender 等人使用具有與以氟處理之紫外線可固化之材料結合之先驗脫模層之模具。因此，紫外線可固化之層係藉由旋轉塗覆 200 cPs 之紫外線可固化之流體塗敷至基材上而形成紫外線可固化之層。紫外線可固化之層係以氟基加強以改良脫模性質。

習知技藝之脫模層之缺點係其一般增加用以濕潤表面所需之時間，因而降低此方法之整體生產量。此被認為係由於脫模層之親水性造成。特別地，親水性係與用以達成脫模所需之功呈相反關係，且係於用以濕潤表面所需之時間呈直接關係。因此，於壓印微影方法所欲之濕潤特性及脫模特性間具衝突。

因此，需要改良用於壓印微影方法之模具之較佳脫模及黏著性質。

【發明內容】

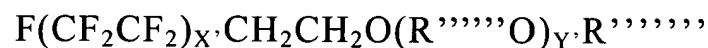
發明概要

本發明提供一種特徵為對於具有置於其間之壓印材料之基材及模具係具改良濕潤特性且允許較佳黏著性及脫模

及/或用以分離模具36所需之力量達最小。雖然形成物50以形成圖案之側62顯示，但需瞭解側62可為平滑(若非平面化)。再者，若有的話，可產生薄板60以置於形成物50及基材42之間。此可，例如，藉由使壓印材料塗敷至模具36及其與使基材與壓印材料接觸而達成。以此方式，可認為形成物50(即，聚合物材料)將被置於薄板60及其上沈積可聚合材料之主體(模具36或基材42)之間。

需瞭解若壓印材料使用旋轉塗覆技術沈積，對於SCR次部份236及SCD次部份237，如第5圖所示，相似之分成二濃度之材料發生。此一分成兩部份所需之時間係依數種因素而定，包含壓印材料中之分子尺寸，及壓印材料之黏度。具低於20 cPs黏度之壓印材料達成前述分成兩部份僅需數秒鐘。但是，具有數百cPs黏度之壓印材料可能需數秒鐘至數分鐘。

各種表面活性劑組份，或表面活性劑組份之混合物，可包含於本體材料內而形成薄板60。此等包含具有下列通式之非離子性之氟化表面活性劑組份：

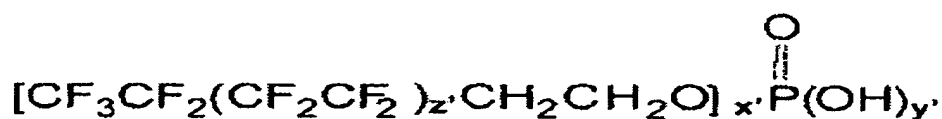


其中， $(R''''''O)_Y$ 係聚(氧烷撐基)，其包含具有2至4個碳原子之基，諸如， $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ ，或 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ ，且 R'''''''' 係H或 C_1 至 C_4 烷基之端基，較佳係H或甲基，且 X' 及 Y' 係整數。

非離子性氟化表面活性劑組份之另一例子具有下列通式：

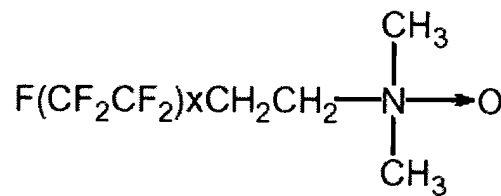
氟-脂族聚合酯、聚氧乙烯或聚烷基醚型式之氟表面活性劑，或氟烷基聚醚，其等專利案在此被併入以供參考之用。所包含之適合可購得之表面活性劑組份之例子係由Dupont以產品名為ZONYL® FSO、ZONYL® FSO-100、ZONYL® FSN-100、ZONYL® FS-300出售；由3M公司以產品名為FC-4432、FC-4430、FC430出售；由Mason Chemical Company of Arlington Heights, Illinois之產品名為MASURF® FS425、MASURF® FS1700、MASURF® FS-2000、MASURF® FS-1230出售；由Ciba-Geigy Corp以產品名為Lodyne S-107B、Lodyne S-220N、Lodyne S-222N出售；由Daikin of Japan以產品名為Unidyne NS1602、Unidyne NS1603、Unidyne NS1606出售；及由Dainippon Ink & Chemical以產品名為MegaFace R-08出售。除非離子性氟化表面活性劑組份外，或替代地，離子性氟化表面活性劑組份可與如上探討之本體材料一起用於形成壓印材料之組成物內。

替代非離子性氟化表面活性劑組份，或除此之外，離子性型式之氟化表面活性劑組份亦可作用。例示之離子性表面活性劑係由DuPont of Wilmington, Delaware以商標名ZONYL® UR出售之陰離子性磷酸鹽氟表面活性劑，其具有下列化學式：

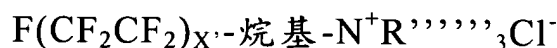


其中， $x'=1$ 或 2 ， $y'=2$ 或 1 ， $x'+y'=3$ ， $z=0$ 至約 6 。除 ZONYL® UR 外，以氟化之磷、聚磷酸酯、磺酸酯、烷基磺酸及羧酸酯型式為主之其它陰離子性表面活性劑組份亦可被使用。

5 替代非離子性及陰離子性表面活性劑組份，或除此之外，兩性表面活性劑可與如上探討之本體材料用於製造壓印材料之組成物。例示之兩性表面活性劑具有下列通式：

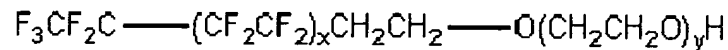


10 可購得之兩性表面活性劑係可得自 Mason Chemical Company 之商標名為 MASURF® FS230 之氟脂族胺氧化物。陽離子性表面活性劑組份亦可被使用，諸如，如可得自 DuPont 之商品名為 ZONYL® FSD 之四級銨鹽之氟化表面活性劑組份，其具有下列化學式：



15 其中， x' 係 1 至 7 (包含)範圍之整數。另外，含有氟及矽原子之表面活性劑亦可作用。例示之含矽的表面活性劑係上述之 MEGAFACE® R-08。

20 雖然前述已對於具含氟表面活性劑組份作探討，但可使用不含氟之表面活性劑組份。此於當表面活性劑組份之混合物被使用時特別有用，其中，表面活性劑組份之一者係含氟，且表面活性劑組份之混合物之剩餘表面活性劑組份係不含氟之表面活性劑及/或含氟之表面活性劑。例示之表面活性劑組份之混合物可包含一或多種之上述含氟表面

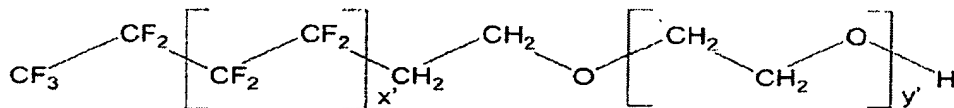


其中，X及Y係整數。MASURF® FS-1230係於水/異丙醇溶液內之30%活性氟脂族聚氧乙烯氟表面活性劑。於產生如下所示數據之實驗中，水及異丙醇係於表面活性劑被併納於用於壓印材料之組成物內之前被移除。

S3

FSO-100

表面活性劑FSO-100係乙氧基化之非離子性氟表面活性劑，其具有下列結構：



10

其中，x'係0至6(包含)範圍之整數，且y'係0至15(包含)範圍之整數。

S4

FC-4432

15 如上所述，表面活性劑FC-4432係可得自3M Company of St. Paul, Minnesota之NOVEC®氟表面活性劑FC-4432。其係非離子性之聚合氟化學表面活性劑。NOVEC® FC-4432氟表面活性劑係以全氟丁烷磺酸酯(PFBS)化學為主。

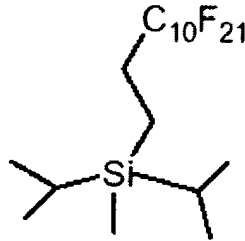
S5

F021004

20

F021004組份係一種似表面活性劑之組份，其可得自Flourous Technologies, Inc. of Pittsburgh, Pennsylvania。化學

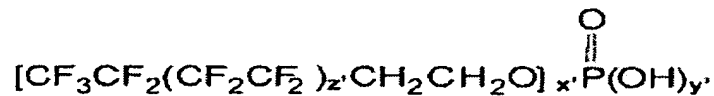
名稱係二異丙基(1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基)矽烷。此似表面活性劑之組份F021004具有下列結構：

S6

5

ZONYL® UR

表面活性劑ZONYL® UR係一種陰離子性磷酸鹽氟表面活性劑，可得自Dupont of Wilmington, Delaware，其具有下列結構：



10 其中，x'係具有1或2數值之整數；y'係具有2或1數值之整數；z'係具有0至6(包含)範圍之數值之整數，其中，x'+y'=3。

S7

FSO-100及R-08之組合物

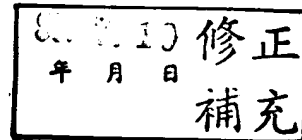
15 表面活性劑R-08係一種以非離子性氟化丙烯共聚物為主之表面活性劑。如上所述，表面活性劑R-08可得自Dainippon Ink & Chemical of Japan之產品名為MEGAFACE® R-08者。組合表面活性劑S7係50%之FSO-100及50%之R-08。

S8

20

FSO-100及SURFNOL®104之組合物

十、申請專利範圍：



1. 一種於具有一表面之模具及可聚合組成物間提供合意濕潤及脫模特性之方法，該方法包含：

5 以一體積之含表面活性劑之溶液在該表面形成塗覆層，且該表面活性劑包含一氟化疏水性組份，其中該塗覆層不是一先驗脫模層(a priori release layer)：

使該模具與該可聚合組成物接觸，其中該塗覆層提供一接觸角，該接觸角相對於該可聚合組成物具有少於 50° 之數值。

10 2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該接觸角之大小係少於 20° 。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該含表面活性劑之溶液及該可聚合組成物係自相同構成組份形成。

15 4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該含表面活性劑之溶液及該可聚合組成物係自不同構成組份形成。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該氟化疏水性組份包含 CF_3 及 CF_2 基團。

6. 一種降低基材及模具間之黏著力之方法，該方法包含：

20 使壓印材料置放於該模具及該基材之間，其中該壓印材料包含一表面活性劑組份以及本體材料，且該壓印材料具有富表面活性劑組份之次部份及位於該富表面活性劑組份次部份與該基材間之耗乏表面活性劑組份之次部份；

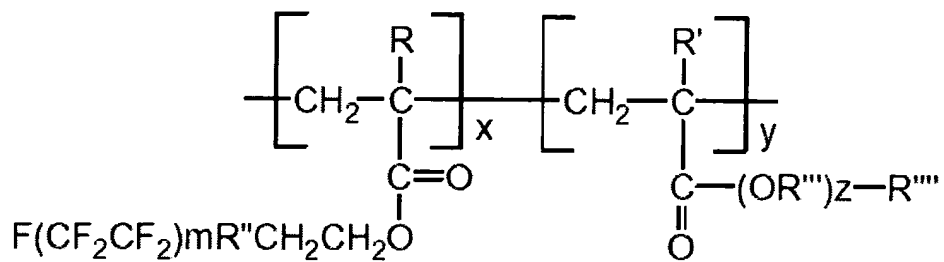
使該壓印材料與該模具接觸；

固化於該模具以及該基材之間的壓印材料且該模具不

具有一先驗脫模層；以及

使該模具從經固化之壓印材料分離，致使該經固化之壓印材料仍然黏附於該基材。

- 5 7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中，將該壓印材料置放之步驟進一步包含形成一空氣-液體界面，該表面活性劑組份具有多數個相對端，且該表面活性劑組份之該等相對端之一者對該本體材料具有親和性，且剩餘端具有氟組份，且該氟組份自該空氣-液體界面延伸。
- 10 8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中，將該壓印材料置放之步驟進一步包含沈積數個該壓印材料之滴液於該基材上。
9. 如申請專利範圍第6項之方法，其中，將該壓印材料置放的步驟進一步包含於該基材上旋塗該壓印材料。
- 15 10. 如申請專利範圍第6項之方法，進一步包含固化該壓印材料以形成固化形成物及置於該模具及該固化形成物間之薄板。
11. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該模具包含一材料，其選自於由熔融矽石、石英、銻錫氧化物、似鑽石之碳、MoSi及溶膠所組成之材料群組。
- 20 12. 一種界定空氣-液體界面之組成物，該組成物包含：
可聚合之本體材料；及
表面活性劑，其具有多數個相對端，其一端係對該本體材料具有親和性，且剩餘端具有氟組份，該表面活性劑具有下列化學式：

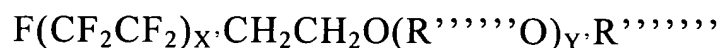


其中R及R'係相同或不同的且係選自於由H及甲基所組成之組群；其中R''係選擇性的磺醯基連接基團-SO₂N(R''''')，且R''''''係選自於由C₁至C₆烷基所組成之組群；其中(OR''')_z係一聚(氧烷撐基)，其包含至少一類型之氧烷撐基單元；其中R''''''係一端基，其選自於由H、甲基以及C₁至C₄烷基所組成之組群；其中該x比y之比例係於1:2至3:1的範圍內；且其中m為包含2至10之範圍中的整數。

13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中，該氟組份係自該空氣-液體界面延伸。

14. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外的表面活性劑，該額外之表面活性劑組份係選自於由離子性、非離子性、陽離子性及兩性表面活性劑所組成之組群。

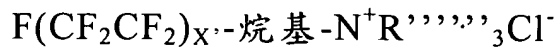
15. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外之表面活性劑組份具有下列化學式：



其中，(R''''''O)_y係聚(氧烷撐基)，其包含具有2至4個碳原子之基團，且R''''''''係H或C₁至C₄烷基之端基，且X'及Y'包含2至10之範圍中之整數。

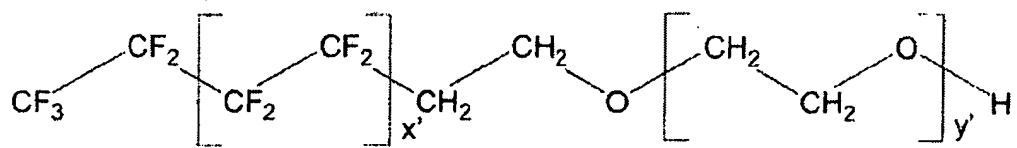
16. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外

之表面活性劑組份具有下列結構：



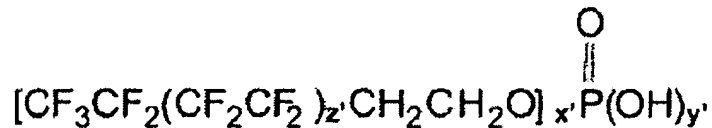
其中， x' 係包含1至7之範圍之整數。

17. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外
5 之表面活性劑組份具有下列結構：



其中， x' 係包含0至6之範圍中之整數，且 y' 係包含0至15之範圍中之整數。

18. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外
10 的表面活性劑組份具有下列結構：



其中， x' 係具有1至2數值之整數； y' 係具有2至1數值之整數； z' 係具有包含0至6的範圍中之數值之整數。

19. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外
15 的表面活性劑，該額外之表面活性劑包含氟及矽原子。

20. 如申請專利範圍第12項之組成物，其進一步包含一額外
的表面活性劑，且該額外之表面活性劑組份係選自於由以矽為主之表面活性劑、以煙為主之表面活性劑，及氟化表面活性劑所組成之組群。

21. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中 $(R''''''O)_Y$ 係一聚(氧烷撐基)基團，該基團包括 CH_2CH_2- 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ ，或 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 。

22. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中 R'''''' 係氫或甲基。

5