



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201239538 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：101107391

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/075 (2006.01)**

B29C59/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/07 日本

2011-048908

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉田昌史 YOSHIDA, MASAFUMI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 30 頁

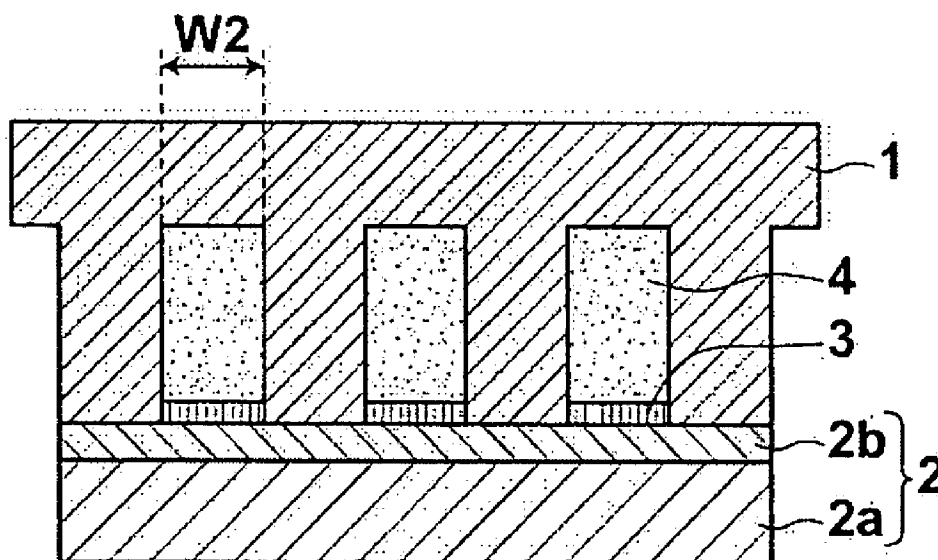
(54)名稱

奈米壓印方法

NANOIMPRINTING METHOD

(57)摘要

[目的]為了減少在奈米壓印中矽烷耦合劑聚集體的產生，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑塗布表面來處理基底的表面的步驟。[內容]在奈米壓印方法中，將具有 1 個或 2 個鄰近於矽原子的烷基的矽烷耦合劑(3)塗佈於基底(2)的表面上。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中之一者的可固化樹脂塗佈於塗佈有矽烷耦合劑(3)的表面上，以形成可固化樹脂膜(4)。將模具以面向可固化樹脂膜(4)之凹凸圖案(13)按壓於可固化樹脂膜(4)。固化可固化樹脂膜(4)，接著將模具(1)與可固化樹脂膜(4)分離。



1：模具

2：基底

2a：支持基底

2b：遮罩層

3：矽烷耦合劑

4：光可固化樹脂膜

W2：距離



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201239538 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：101107391

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

B29C59/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/07 日本

2011-048908

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉田昌史 YOSHIDA, MASAFUMI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 30 頁

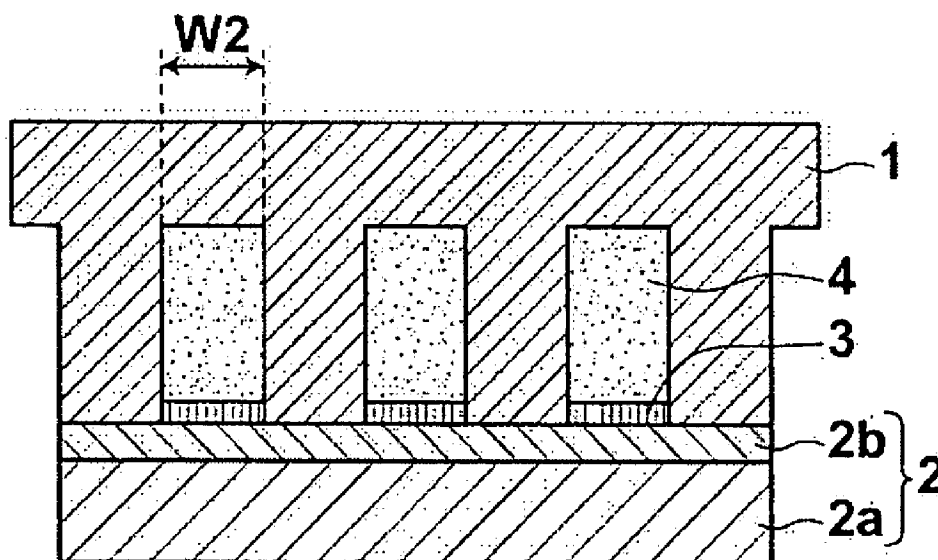
(54)名稱

奈米壓印方法

NANOIMPRINTING METHOD

(57)摘要

[目的]為了減少在奈米壓印中矽烷耦合劑聚集體的產生，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑塗布表面來處理基底的表面的步驟。[內容]在奈米壓印方法中，將具有 1 個或 2 個鄰近於矽原子的烷基的矽烷耦合劑(3)塗佈於基底(2)的表面上。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中之一者的可固化樹脂塗佈於塗佈有矽烷耦合劑(3)的表面上，以形成可固化樹脂膜(4)。將模具以面向可固化樹脂膜(4)之凹凸圖案(13)按壓於可固化樹脂膜(4)。固化可固化樹脂膜(4)，接著將模具(1)與可固化樹脂膜(4)分離。



1：模具

2：基底

2a：支持基底

2b：遮罩層

3：矽烷耦合劑

4：光可固化樹脂膜

W2：距離

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種採用模具的奈米壓印方法，其中模具在其表面上具有預定的凹凸圖案。

【先前技術】

在產生磁性記錄媒體（諸如離散磁軌媒體（DTM，Discrete Track Media）以及位元圖案媒體（BPM，Bit Patterned Media））以及半導體元件的應用中，對於採用奈米壓印方法以將圖案轉印至塗佈在待處理之物件上的光阻上之圖案轉印技術的利用有著高度期望。

奈米壓印方法為熟知用以製造光碟之壓紋技術（embossing technique）的發展。在奈米壓印方法中，對塗佈於待處理之物件上的可固化樹脂以其上形成有凹凸圖案的金屬模原器（original）（通常被稱為模具、印模或模板）進行按壓（press）。將模原器按壓至光阻上會使光阻機械地變形或流動，以精確地轉印精細圖案。若產生模具一次，則可以簡單方式重複性地模製奈米級精細結構。因此，奈米壓印方法為經濟的轉印技術，其產生極小的有害廢物以及排放。因此，對於在各種領域中應用奈米壓印方法存在高的期望值。

傳統上，鑑於可固化樹脂上之圖案形成性質（根據設計可在可固化樹脂上形成凹凸圖案的容易度）的觀點，在凹凸圖案精細化的同時改善模具與光阻之間的釋放性（release property）是門重要的課題。

因此，利用一種在模具的表面上形成包括有機化合物的脫模層（mold release layer）的方法，以減少模具與可固化樹脂之間的吸附力，從而改善前述所提到的釋放性。

用來改善釋放性的另一方法為在基底的表面在欲以可固化樹脂塗佈之前事先執行表面處理，如專利文獻 1 以及專利文獻 2 中所揭露。表面處理涉及將矽烷耦合劑塗佈至欲以可固化樹脂塗佈的基底的表面上。根據此方法，基底與可固化樹脂之間的吸附力會因矽烷耦合層而增加。因而相對地減少模具與可固化樹脂之間的吸附力，且可改善模具與可固化樹脂之間的釋放性。在此情況下，由於矽烷耦合劑相對於基底的鍵結力且鑑於成本的觀點，一般是採用三甲氧基矽烷或三氯矽烷作為矽烷耦合劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻 1]

PCT 日本公開案第 2010-526426 號

[專利文獻 2]

日本未審查專利公開案第 2010-152284 號

然而，在執行使用三甲氧基矽烷或三氯矽烷的表面處理的情況下，在基底上產生矽烷耦合劑的聚集體（aggregate），且增加如圖 3 所繪示之在可固化樹脂膜上產生缺陷 D 的問題。

本發明鑑於以上情況而開發。本發明之一目的在於提供一種奈米壓印方法，其能使奈米壓印中的矽烷耦合劑的聚集體的產生減少，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑

塗佈表面來處理基底表面的步驟。

【發明內容】

為了達到以上目的，本發明提供一種奈米壓印的方法，採用其表面上具有精細的凹凸圖案的模具，其中奈米壓印的方法的特徵在於包括如下步驟：

使用由以下式 1 表示之矽烷耦合劑塗佈基底的面；

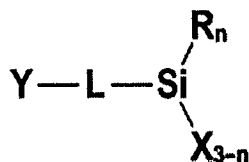
將可固化樹脂塗佈於塗佈有所述矽烷耦合劑的所述表面上以形成可固化樹脂膜；

將所述模具以面向所述可固化樹脂膜之所述凹凸圖案按壓於所述可固化樹脂膜；

固化所述可固化樹脂膜；以及

將所述模具與所述可固化樹脂膜分離。

式 1：



注意，在式 1 中，R 表示烷基，X 表示無機官能基，Y 表示有機官能基，L 表示連接 (link) 矽原子與有機官能基的連接基或連接鍵，以及 n 為 1 或 2。

在本發明之奈米壓印方法中，對於烷基而言，較佳是甲基及/或乙基，且對於烷基而言，特別佳是甲基。

在本發明之奈米壓印方法中，對於矽烷耦合劑而言，

較佳是 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷或 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷。

在本發明之奈米壓印方法中，對於可固化樹脂而言，較佳是含有丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中的一者。

在本發明之奈米壓印方法中，對於矽烷耦合劑而言，較佳是藉由微觸印法 (micro contact printing method) 來塗佈。

本發明之奈米壓印方法採用由式 1 表示之矽烷耦合劑作為欲塗佈於基底之表面上的矽烷耦合劑，其中基底之表面上欲塗佈可固化樹脂。從而，矽烷耦合劑與自身鍵結的頻率降低。結果，可減少在奈米壓印法中由於矽烷耦合劑之聚集體引起之可固化樹脂膜中的缺陷的產生，其中奈米壓印法包括以矽烷耦合劑處理基底表面的步驟。

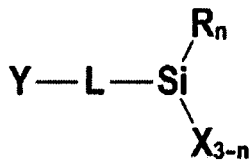
【實施方式】

下文中，將以參考附圖的方式來描述本發明之實施例。然而，本發明不受限於以下所述之實施例。請注意，為了方便視覺上的理解，圖式中構成元件的尺寸規模比例等並不必然地等同於真實規模比例。

圖 1A 至圖 1E 為根據本實施例繪示奈米壓印方法的步驟的示意截面圖。圖 2A 為繪示模具的示意截面圖，且圖 2B 為圖 2A 之模具的經圖案化區域的橫截面的一部分的放大圖。

如圖 1A 至圖 1E 所繪示，本實施例之奈米壓印方法為一種採用其表面上具有精細的凹凸圖案 13 的模具 1 的奈米壓印方法。將由以下式 1 所表示之矽烷耦合劑 3 塗佈於基底 2 的表面上（圖 1A 以及圖 1B）。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物其中一者的光可固化樹脂塗佈在塗佈有矽烷耦合劑 3 的表面上，以形成光可固化樹脂膜 4（圖 1C）。將模具 1 以面向光可固化樹脂膜 4 之精細的凹凸圖案 13 按壓於光可固化樹脂膜 4（圖 1D）。使光可固化樹脂膜 4 曝光且固化。然後，將模具 1 與經固化的光可固化樹脂膜 4 分離（圖 1E）。

式 1：



在式 1 中，R 表示烷基，X 表示無機官能基，Y 表示有機官能基，L 表示連接矽原子與有機官能基的連接基或連接鍵，以及 n 為 1 或 2。

（模具）

舉例而言，如圖 2A 以及圖 2B 所繪示，模具 1 是由支持部 12 以及形成於支持部 12 表面上的精細的凹凸 13 圖案 13 所構成。

支持部 12 的材料可以是：金屬（例如：矽、鎳、鋁、

鉻、銅、鈿以及鎢)；其氧化物、氮化物以及碳化物。台地類型 (mesa type) 基底 10 的材料的具体實例包括氧化矽、氧化鋁、石英玻璃、派熱克斯玻璃 (Pyrex™)、玻璃以及鈉玻璃 (soda glass)。

無特別限制精細的凹凸圖案 13 的形狀，且其可根據奈米壓印模具之擬定用途來適當地選擇。典型圖案的實例為圖 2A 以及圖 2B 中所繪示之線與間距的圖案。在線以及間距的圖案中，適當地設定突起的長度、突起的寬度 $W1$ 、突起之間的距離 $W2$ 以及從凹座 (recess) 底部算起之突起的高度 H (凹座的深度)。舉例而言，線的寬度 $W1$ 在 10 奈米至 100 奈米的範圍內，更佳是在 20 奈米至 70 奈米的範圍內，線之間的距離 $W2$ 在 10 奈米至 500 奈米的範圍內，更佳是在 20 奈米至 100 奈米的範圍內，以及突起的高度 H 在 10 奈米至 500 奈米的範圍內，更佳是在 30 奈米至 100 奈米的範圍內。或者，精細的凹凸圖案 13 可有截面為矩形、圓形、橢圓形等的點 (dots) 佈置於其中。

(脫模層)

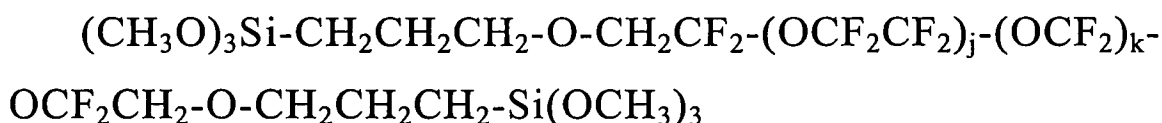
為了改善模具 1 相對於光可固化樹脂膜 4 的釋放性，較佳是在其上具有 13 的模具 1 的表面上提供脫模層。對於脫模層而言，較佳是包括氟化合物。對於氟化合物而言，較佳是全氟多醚 (perfluoropolyether)。較佳的氟化合物的實例包括由以下式 2 以及式 3 所表示之氟化合物。

式 2：



在式 2 中，p 為 1 或大於 1 的整數，其中 p 表示聚合度 (degree of polymerization)。

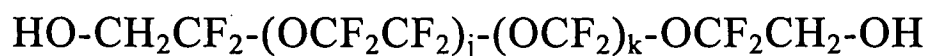
式 3：



在式 3 中，j 以及 k 為 1 或大於 1 的整數，其中 j 以及 k 表示聚合度。

舉例而言，可藉由採用由奧茲蒙特 (Aujimont) 生產 (目前為蘇威蘇萊克斯 (Solvay Solexis) 生產) 的逢必靈茲朵 (Fomblin ZDOL) 來製造式 3 的化合物。逢必靈茲朵為由以下化學式 3-1 表示之化合物。

式 3-1：



在式 3-1 中，j 以及 k 為 1 或大於 1 的整數，其中 j 以及 k 表示聚合度。化合物之數目平均分子量為大約 2000。

舉例而言，由式 3 表示之化合物可藉由以下步驟來獲得。首先，使氫化鈉 (NaH) 與由式 3-1 表示之逢必靈茲朵反應，以使得末端的羥基變成氧化鈉。接著，使芳基溴

化物與末端處的氧化鈉反應，以芳基化（arylate）末端處的羥基。再者，在未飽合的化合物上使用三氯矽烷（ SiHCl_3 ）來進行矽氫化反應（hydrosilylation）。最後，採用甲醇以使用甲氧基來取代矽上的氯原子。

藉由使模具暴露於氟化合物來形成脫模層。具體而言，如以下進行形成過程。

用經氟化的惰性溶劑將全氟多醚稀釋到濃度在 0.01 重量%至 10 重量%的範圍內，較佳是濃度在 0.01 重量%至 1 重量%的範圍內，且更佳是濃度在 0.01 重量%至 0.2 重量%的範圍內。也就是說，較佳是藉由將模具 1 浸潤於這種經稀釋的溶液中來形成脫模層。經氟化的惰性溶劑的實例包括：全氟己烷；全氟甲基環己烷；全氟-1,3-二甲基環己烷；以及二氯五氟丙烷（HCFC-225）。無特別限制浸潤期間的溫度，但可在 0°C 至 100°C 的範圍內。對於浸潤所需要的時間量是根據浸潤期間的溫度來改變。然而，一般而言，較偏好是 10 分鐘或少於 10 分鐘，且大約 1 分鐘便足夠。

或者，在減少壓力的條件下，可藉由使模具 1 暴露於全氟多醚蒸氣來形成脫模層。無特別限制在此情況下的壓力，只要少於 1 大氣壓力且為 0.1 大氣壓力或大於 0.1 大氣壓力即可。為了使模具 1 暴露於全氟多醚蒸氣，可將模具 1 留在加熱或蒸氣化經稀釋的全氟多醚溶液的環境中。或者，可將全氟多醚吹向模具 1 上。在此情況下，蒸氣的溫度可在 100°C 至 250°C 的範圍內。

脫模層（包括塗層的疏度（sparsity）和密度）的塗佈

程度可藉由調整使模具 1 暴露於經稀釋之氟化合物溶液的
時間量或是藉由調整經稀釋之溶液的濃度來適當地設定。

(基底)

在模具 1 具有光透射性質的情況下，無特別限制基底
2 (其為製程中的標的物) 的形狀、結構、尺寸、材料等，
但可根據擬定用途來適當地選擇。其上有轉印圖案之基底
2 的表面為其上塗佈有可固化樹脂的表面。舉例而言，在
基底 2 是用來製造資料紀錄媒體 (data recording medium)
的情況下，基底 2 的形狀一般將為碟型。關於基底的結構，
可採用單層基底，或可採用疊層 (laminated) 基底。關於
基底的材料，材料可選擇自習知的基底材料，例如：矽、
鈦、鎳、鋁、這些金屬的氧化物以及氮化物、玻璃 (諸如
石英) 以及樹脂。可單一地或是組合地使用這些材料。注
意，矽、氧化矽、氮化矽以及石英較佳作為基底材料，且
特別佳為矽。無特別限制基底的厚度，但可根據擬定用途
來選擇。然而，對於基底的厚度而言，較佳為 0.05 毫米或
大於 0.05 毫米，且更佳為 0.1 毫米或大於 0.1 毫米。若基
底的厚度少於 0.05 毫米，則在基底與模具緊密接觸期間，
基底將有可能會撓曲 (flex)，造成均勻緊密接觸的狀態不
牢靠 (secured)。同時，在模具 1 不具有光透射性質的情
況下，採用石英基底以能夠使光可固化樹脂膜 4 暴露。根
據擬定用途，從具有光透射性質以及厚度為 0.3 毫米或大
於 0.3 毫米的石英基底當中來適當地選擇石英基底。若石
英基底厚度少於 0.3 毫米，變成可能會在處理期間或在壓

印期間因壓力而損壞。注意，較佳是由熔融石英來形成石英基底。

對於基底 2 而言，較佳是具有遮罩層，其中遮罩層在待塗佈可固化樹脂的表面上包括至少一層，如圖 1A 等所繪示。在此情況下，基底 2 是由支持基底 2a 以及遮罩層 2b 所構成。在殘留膜蝕刻步驟中，遮罩層 2b 作用在於防止殘留膜之下的結構（也就是基底 2）在移除殘留膜之後被蝕刻。選擇遮罩層 2b 的材料使得遮罩層 2b 相對於光可固化樹脂膜 4 的蝕刻選擇比變低。作為遮罩層 2b 的材料，較佳為金屬（例如：鉻、鈮、鈦、鎳、銀、鉑以及金、這些金屬的氧化物以及氮化物）。此外，對於遮罩層 2b 而言，較佳是包括至少一層，其包括鉻、氧化鉻或氮化鉻。

（矽烷耦合劑）

矽烷耦合劑作用在於增加基底與可固化樹脂之間的吸附力。由式 1 表示在本發明中所利用之矽烷耦合劑，也就是說，矽烷耦合劑具有鄰近於矽原子的 1 個或 2 個烷基。

對於烷基 R 的碳數而言，較佳是在 1 至 6 的範圍內。對於烷基 R 而言，較佳是甲基或乙基。對於烷基 R 而言，特別佳是甲基。這是因為烷基的長碳鏈將變成烷基與基底鍵結的三維障礙。在 $n=2$ 的情況下，烷基的其中一者可以是甲基，且另一者可以是乙基。

無機官能基 X 為一種與無機材料反應的官能基。無機官能基 X 的實例主要包括：可水解基（例如：烷氧基（例如：甲氧基以及乙氧基）、醯氧基（例如：乙醯氧基以及丙

醯氧基))；以及鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子）。

有機官能基 Y 為一種與有機材料反應的官能基。有機官能基 Y 的實例主要包括：胺基；羰基；羥基；醛基；硫醇基；異氰酸酯基 (isocyanate groups)；異硫氰酸酯基 (isothiocyanate groups)；環氧基；氰基；二甲基胺基；二乙基胺基；胼基 (hydrazino groups)；醯胼基 (hydrazide groups)；乙烯基砜基；乙烯基；以及烷氧基。

連接基 L 是從以下選擇：烯基（較佳是碳數在 1 至 20 的範圍內）；-O-；-S-；伸芳基；-CO-；-NH-；-SO₂-；-COO-；-CONH-；或這些基的組合。烯基較佳作為連接基 L。同時，在 L 是連接鍵的情況下，式 1 中的 Y 和矽會直接連接。

對於矽烷耦合劑而言，特別佳是 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙（三甲基矽氧基）矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷或 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷。

（塗佈矽烷耦合劑的方法）

無特別限制塗佈矽烷耦合劑的方法，但可採用浸漬法 (dip method)、旋塗法等。圖 1A 以及圖 1B 繪示為藉由採用印模 (stamp) 5 之微觸印法 (μ CP 法) 來塗佈矽烷耦合劑的情況。在 μ CP 法中準備橡膠，其中橡膠如同其表面上具有精細的凹凸圖案的塑膠印模。將顆粒 (molecules) 貼附於印模表面上之圖案的突起的頂端的表面。使頂端的上表面緊密地接觸基底，以形成具有對應於基底上之凹凸圖

案之圖案的顆粒膜。在採用 μ CP 法的情況下，可將材料消耗抑制到最小。

在本實施例中，為了增加凹凸圖案的突起之間的吸附力（其中將凹凸圖案轉印至光可固化膜 4 上），印模 5 具有與模具 1 上的凹凸圖案互補的凹凸圖案。也就是說，在印模 5 之圖案中的凹凸（參照圖 1A）與在模具之圖案中的凹凸是相反的。聚二甲基矽氧烷較佳作為印模 5 的樹脂材料。在執行採用由聚二甲基矽氧烷構成之印模 5 的 μ CP 法的情況下，對於每一次將矽烷耦合劑塗覆於印模 5 而言，大約 10 次連續塗佈矽烷耦合劑之塗佈操作是合適的。 μ CP 法的詳細內容例如是描述於日本未審查專利公開案第 2010-080865 中。

（可固化樹脂膜）

在本實施例中，藉由光可固化材料形成可固化樹脂膜。然而，本發明不受限於此組態，且可能採用作為替代之熱可固化樹脂。無論採用何種類型的可固化樹脂，本發明之奈米壓印方法是有效的。此外，相對於包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中一者的可固化樹脂，本發明之奈米壓印方法更是有效。舉例而言，構成光可固化樹脂的塊體材料包括：丙烯酸異冰片酯；正-丙烯酸己酯；乙二醇二丙烯酸酯；以及光固化光阻 X，其包括 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮。注意，可適當地添加界面活性劑。

對於作為丙烯酸酯組份的丙烯酸異冰片酯（IBOA）

而言，較佳是構成大約塊體材料的 47 重量%，但可經調整為在 20 重量%至 80 重量%的範圍內。結果，光阻的機械性質主要是由 IBOA 而來。位於賓夕法尼亞州之埃克斯頓的沙多馬公司 (Sartomer Company, Inc.) 為 IBOA (其產品名稱為 SR506) 的供應者。

對於正-丙烯酸己酯 (n-HA) 而言，較佳是構成大約塊體材料的 25 重量%，但可經調整為在 0 重量%至 50 重量%的範圍內。在期望授予光阻更柔軟 (pliable) 的性質的情況下，利用 n-HA 來將光阻的黏度降低且調整至 2cP 至 9cP 的範圍內。位於威斯康辛州之密爾沃基的奧德里奇化學公司 (Aldrich Chemical Company) 為 n-HA 的供應者。

對於為橋接 (bridging) 組份的乙二醇二丙烯酸酯 (EGDA) 而言，較佳是構成大約塊體材料的 25 重量%，但可經調整為在 10 重量%至 50 重量%的範圍內。EGDA 有助於增加彈性 (elasticity) 以及剛性 (rigidity)，且當聚合塊體材料時，EGDA 更作用於促進 n-HA 以及 IBOA 之間的橋接。

對於為聚合反應起始劑的 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮而言，較佳是構成大約塊體材料的 3 重量%，但可經調整為在 1 重量%至 5 重量%的範圍內。對聚合反應起始劑有反應的化學射線為由中壓水銀燈所發出的寬帶 (wide band) 紫外線。聚合反應起始劑助於塊體材料的每一個組份的橋接以及聚合反應。位於紐約之塔里敦的汽巴精化股份有限公司 (Ciba Specialty Chemicals) 為 2-羥基-2-甲基

-1-苯基-丙烷-1-酮（其可得自產品名 DAROCUR™ 1173）的供應者。

（模具按壓步驟）

在減低模具 1 以及基底 2 之間的大氣壓力後藉由以模具 1 按壓基底 2，或是使模具 1 以及基底 2 之間的大氣成為真空來減少殘餘氣體的量。然而，在真空環境中，在固化之前光固化樹脂將有可能將會揮發，造成維持均勻膜厚度上的困難。因此，較佳是藉由使基底 1 以及模具 2 之間的大氣為氮大氣或為經減壓的氮大氣來減少殘留氣體的量。氮通過石英基底，於是殘留氣體（氮）的量將逐漸地減少。由於氮通過石英基底需要時間，更佳是採用經減壓的氮大氣。

在 100 千帕至 10 兆帕的範圍內的壓力下以模具 1 按壓基底 2。促使（promote）樹脂流動，壓縮殘留氣體，殘留氣體溶於光固化樹脂中，以及在更高壓力下促使氮通過石英基底，使得生產效率改善。然而，若壓力過高，則當模具 1 接觸基底 2 時，若模具 1 以及基底 2 之間有異物介入，模具以及基底將有可能會損壞。據此，壓力較佳是在 100 千帕至 10 兆帕的範圍內，更佳是在 100 千帕至 5 兆帕的範圍內，且最佳是在 100 千帕至 1 兆帕的範圍內。壓力的下限被設定在 100 千帕的原因是由於當在大氣內進行壓印時，在模具以及基底之間的空間被液體填滿的情況下，模具以及基底之間的空間會因大氣壓力（大約 101 千帕）而受到按壓。

(脫模步驟)

在以模具 1 按壓基底 2 後且在光固化樹脂膜 4 上形成凹凸圖案後，將模具 1 與光固化樹脂膜 4 分離。作為分離方法的一實例，可固持模具 1 以及基底 2 之其中一者的外邊緣部，而模具 1 以及基底 2 之另一者的背表面 (rear surface) 則以真空吸附來固持，且外邊緣的被固持部分或是背表面的被固持部分可以相反於按壓方向的方向來相對地移動。當進行此步驟時，可固化樹脂上之圖案中的突起的寬度與模具 1 之精細的凹凸圖案 13 中的相鄰突起之間的間隔 W_2 相同。

下文中，將描述本發明之操作。因為矽烷耦合劑與自身鍵結而在基底上產生矽烷耦合劑聚集體，所以在光可固化樹脂膜中產生圖 3 中所繪示之缺陷 D。據認為是由於聚集體引起回彈 (bounce off) 的可固化樹脂而引起缺陷 D 發生。據此，為了抑制可固化樹脂膜中之缺陷 D 的產生，需要降低矽烷耦合劑與自身鍵結的頻率。當矽烷耦合劑的每一個分子的無機官能基 X 變成分離時，矽烷耦合劑與自身鍵結發生，且矽原子經由氧原子而彼此鍵結。因此，本發明利用由烷基 R 取代矽原子的連接鍵中的一者或兩者的矽烷耦合劑來抑制矽原子與彼此之間的鍵結。

如以上所述，本發明之奈米壓印法採用由式 1 表示矽烷耦合劑作為待塗佈於基底表面上的矽烷耦合劑，其中基底表面上待塗佈可固化樹脂。從而，矽烷耦合劑與自身鍵結的頻率降低。結果，可減少在奈米壓印法中由於矽烷耦

合劑之聚集體引起之可固化樹脂膜中的缺陷的產生，其中奈米壓印法包括以矽烷耦合劑處理基底表面的步驟。

[實例]

本發明之奈米壓印方法之實行的實例將描述於以下。

<實例 1>

<光可固化樹脂的製備>

製備前文所提到的光可固化樹脂作為奈米壓印中欲利用的光可固化樹脂。光可固化樹脂的具體組份如下。

光可固化樹脂：

丙烯酸異冰片酯（塊體材料的總重量的 47 重量%）

正-丙烯酸己酯（塊體材料的總重量的 25 重量%）

乙二醇二丙烯酸酯（塊體材料的總重量的 25 重量%）

2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮（塊體材料的總重量的 3 重量%）

ZONYL™（氟界面活性劑，少於塊體材料的總重量的 1 重量%）

<基底表面處理>

利用 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷作為矽烷耦合劑。為了處理矽基底的表面，以旋塗法將溶液（以 99 克的丙二醇單甲基醚乙酯（PGMEA）稀釋 1 克的矽烷耦合劑）塗佈於基底上。

<光可固化樹脂膜的製造>

首先，以旋塗法將光可固化樹脂塗佈於矽基底之經處理的表面上。接著，在基底溫度 100°C 下烘烤光可固化樹

脂 10 分鐘，以形成具有膜厚度為 80 奈米之光可固化樹脂膜。

<評估方法>

以原子力顯微鏡（由數位儀器製造之 Nanoscope 3）來確認 10 微米·10 微米見方內是否有缺陷存在於光可固化樹脂膜中。若缺陷存在，則計算缺陷數。

<實例 2>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙（三甲基矽氧基）矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<實例 3>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<實例 4>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 1>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光

可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 2>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-三氯矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 3>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-參（三甲基矽氧基）矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 4>

除了利用 乙 烯 基 雙（ 三 甲 基 氧 基 ） 矽 烷（bis(trimethoxy)silylethylene）作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<結果>

以下表 1 表示對於實例 1 至實例 4 以及比較實例 1 至比較實例 4 的評估結果。這些評估結果確認如下：在其上塗佈有可固化樹脂膜之基底的表面藉由以式 1 表示之矽烷耦合劑來塗佈處理的情況下，可減少矽烷耦合劑聚集體的產生且可製造更均勻的可固化樹脂膜。

表 1

	樹脂膜中的缺陷數
實例 1	2
實例 2	12
實例 3	10
實例 4	3
比較實例 1	40
比較實例 2	35
比較實例 3	52
比較實例 4	60

<實例 5>

製造由聚二甲基矽氧烷構成且具有互補於模具之圖案之圖案的印模。接下來，將矽烷耦合劑貼附於印模圖案之突起的頂端的表面。然後，藉由使頂端的表面與數個基底緊密地接觸來將矽烷耦合劑連續地塗佈於數個基底上，而無需額外地貼附矽烷耦合劑。

<結果>

根據印模圖案來塗佈矽烷耦合劑，甚至會塗佈到第 10 個基底上。

【圖式簡單說明】

圖 1A 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1B 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1C 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1D 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1E 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 2A 為繪示用於奈米壓印之模具的截面圖。

圖 2B 為繪示圖 2A 之模具的經圖案化區域的橫截面的部分放大的視圖。

圖 3 為繪示在基底上之可固化樹脂膜中的缺陷示意圖，其中基底的表面已以習知的矽烷耦合劑處理。

【主要元件符號說明】

- 1：模具
- 2：基底
- 2a：支持基底
- 2b：遮罩層
- 3：矽烷耦合劑
- 4：光可固化樹脂膜
- 5：印模
- 12：支持部
- 13：精細的凹凸圖案
- D：缺陷

201239538

41890pif

H：高度

W1：寬度

W2：距離

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：101107391

603F 7/075 (2006.01)

※申請日期：01.3.6

※IPC 分類：B29C 59/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米壓印方法

NANOIMPRINTING METHOD

二、中文發明摘要：

[目的]

為了減少在奈米壓印中矽烷耦合劑聚集體的產生，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑塗布表面來處理基底的表面的步驟。

[內容]

在奈米壓印方法中，將具有 1 個或 2 個鄰近於矽原子的烷基的矽烷耦合劑 (3) 塗佈於基底 (2) 的表面上。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中之一者的可固化樹脂塗佈於塗佈有矽烷耦合劑 (3) 的表面上，以形成可固化樹脂膜 (4)。將模具以面向可固化樹脂膜 (4) 之凹凸圖案 (13) 按壓於可固化樹脂膜 (4)。固化可固化樹脂膜 (4)，接著將模具 (1) 與可固化樹脂膜 (4) 分離。

三、英文發明摘要：

[Objective]

To reduce generation of silane coupling agent aggregates in nanoimprinting that includes a step of processing a surface of a substrate by coating the surface with a silane coupling agent.

[Constitution]

In a nanoimprinting method, a silane coupling agent (3) having 1 or 2 alkyl groups adjacent to an Si atom is coated on the surface of a substrate (2). A curable resin that includes one of isobornyl acrylate, ethylene glycol acrylate, and a silicone monomer compound is coated on the surface which is coated with the silane coupling agent (3) to form a curable resin film (4). A mold is pressed against the curable resin film (4) with a pattern of protrusions and recesses (13) facing the curable resin film (4). The curable resin film (4) is cured, then the mold (1) is separated from the cured resin film (4).

七、申請專利範圍：

1. 一種奈米壓印的方法，採用其所述表面上具有精細的凹凸圖案的模具，所述奈米壓印的方法的特徵在於包括如下步驟：

使用由以下式 1 表示之矽烷耦合劑塗佈基底的所述表面上；

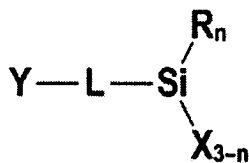
將可固化樹脂塗佈於塗佈有所述矽烷耦合劑的所述表面上以形成可固化樹脂膜；

將所述模具以面向所述可固化樹脂膜之所述凹凸圖案按壓於所述可固化樹脂膜；

固化所述可固化樹脂膜；以及

將所述模具與所述可固化樹脂膜分離。

式 1：



(在式 1 中，R 表示烷基，X 表示無機官能基，Y 表示有機官能基，L 表示連接矽原子與所述有機官能基的連接基或連接鍵，以及 n 為 1 或 2。)

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述烷基為甲基及/或乙基。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之奈米壓印的方法，其

特徵在於所述烷基為甲基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於以微觸印法塗佈所述矽烷耦合劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述可固化樹脂包含丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中的一者。

圖 1A

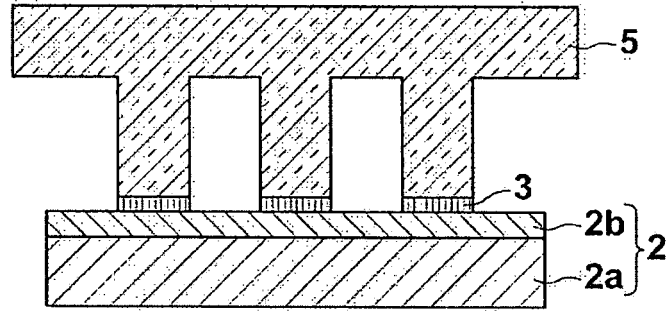


圖 1B

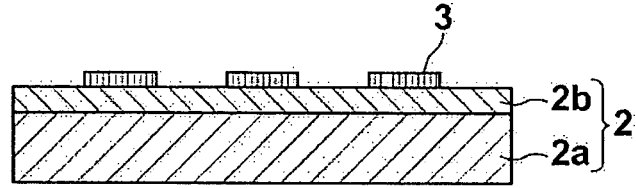


圖 1C

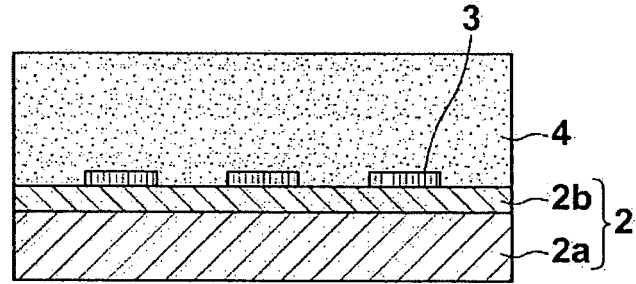


圖 1D

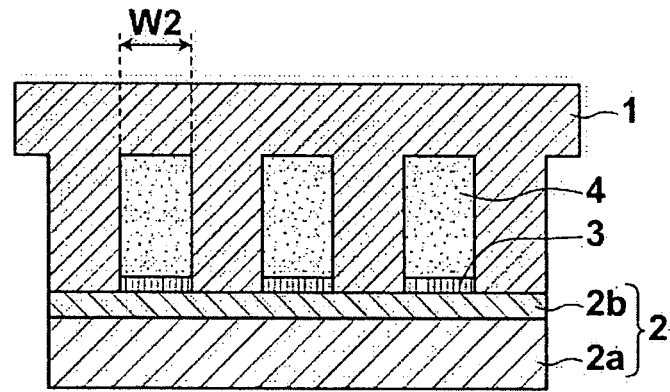
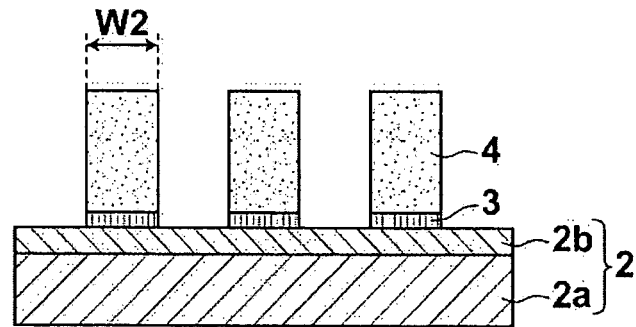


圖 1E



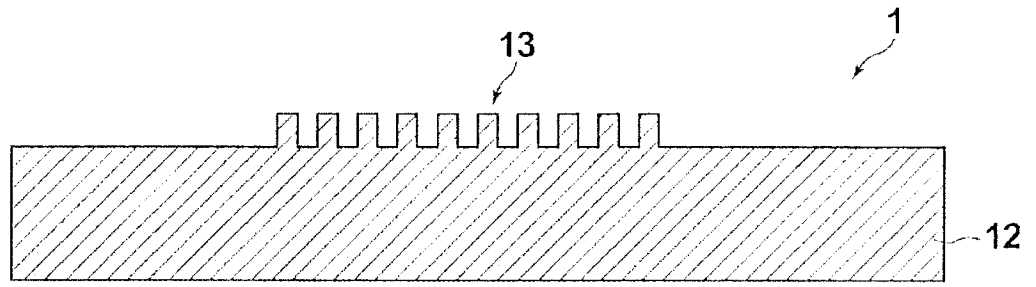


圖 2A

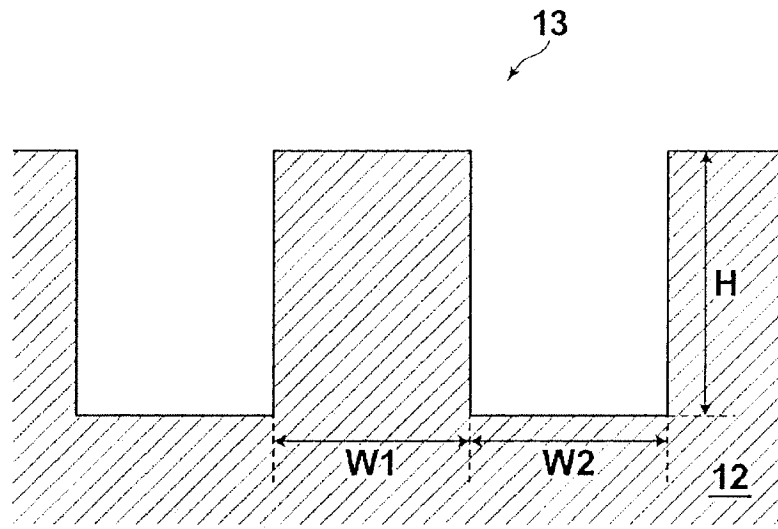


圖 2B

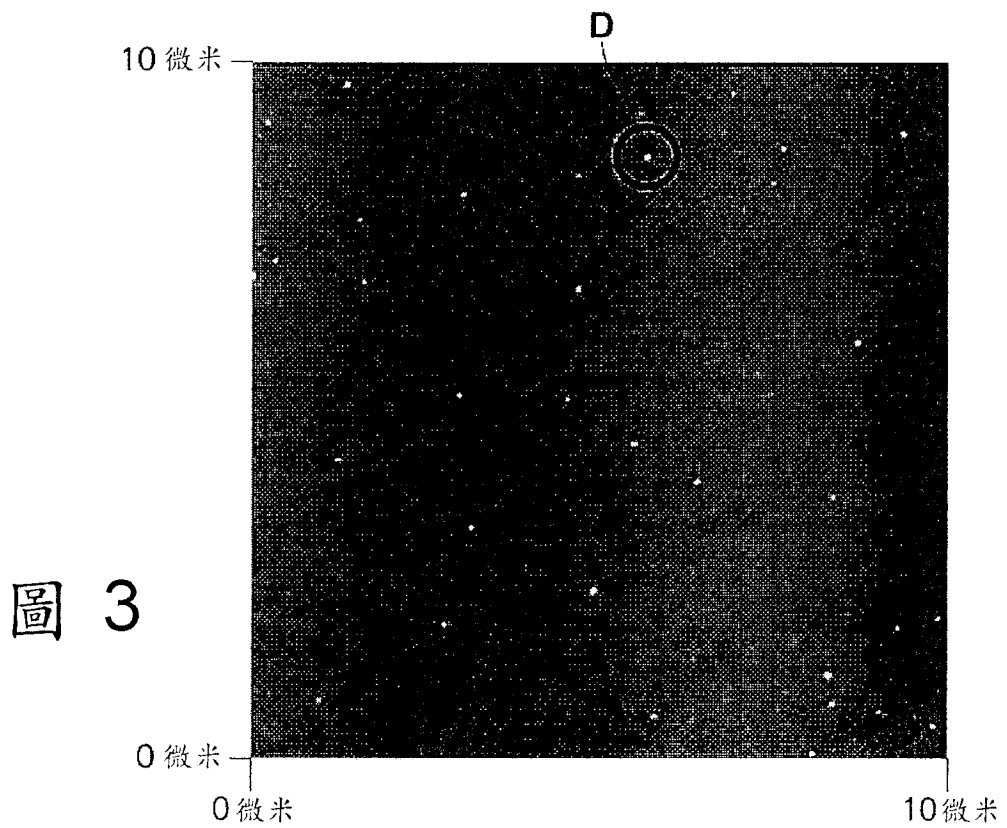


圖 3

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1D

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：模具

2：基底

2a：支持基底

2b：遮罩層

3：矽烷耦合劑

4：光可固化樹脂膜

W2：距離

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

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：101107391

(2006.01)

※ 申請日期：101.3.6

※IPC 分類：

G03F7/675
B28C5/62

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米壓印方法

NANOIMPRINTING METHOD

二、中文發明摘要：

[目的]

為了減少在奈米壓印中矽烷耦合劑聚集體的產生，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑塗布表面來處理基底的表面的步驟。

[內容]

在奈米壓印方法中，將具有 1 個或 2 個鄰近於矽原子的烷基的矽烷耦合劑 (3) 塗佈於基底 (2) 的表面上。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中之一者的可固化樹脂塗佈於塗佈有矽烷耦合劑 (3) 的表面上，以形成可固化樹脂膜 (4)。將模具以面向可固化樹脂膜 (4) 之凹凸圖案 (13) 按壓於可固化樹脂膜 (4)。固化可固化樹脂膜 (4)，接著將模具 (1) 與可固化樹脂膜 (4) 分離。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種採用模具的奈米壓印方法，其中模具在其表面上具有預定的凹凸圖案。

【先前技術】

在產生磁性記錄媒體（諸如離散磁軌媒體（DTM，Discrete Track Media）以及位元圖案媒體（BPM，Bit Patterned Media））以及半導體元件的應用中，對於採用奈米壓印方法以將圖案轉印至塗佈在待處理之物件上的光阻上之圖案轉印技術的利用有著高度期望。

奈米壓印方法為熟知用以製造光碟之壓紋技術（embossing technique）的發展。在奈米壓印方法中，對塗佈於待處理之物件上的可固化樹脂以其上形成有凹凸圖案的金屬模原器（original）（通常被稱為模具、印模或模板）進行按壓（press）。將模原器按壓至光阻上會使光阻機械地變形或流動，以精確地轉印精細圖案。若產生模具一次，則可以簡單方式重複性地模製奈米級精細結構。因此，奈米壓印方法為經濟的轉印技術，其產生極小的有害廢物以及排放。因此，對於在各種領域中應用奈米壓印方法存在高的期望值。

傳統上，鑑於可固化樹脂上之圖案形成性質（根據設計可在可固化樹脂上形成凹凸圖案的容易度）的觀點，在凹凸圖案精細化的同時改善模具與光阻之間的釋放性（release property）是門重要的課題。

因此，利用一種在模具的表面上形成包括有機化合物的脫模層（mold release layer）的方法，以減少模具與可固化樹脂之間的吸附力，從而改善前述所提到的釋放性。

用來改善釋放性的另一方法為在基底的表面在欲以可固化樹脂塗佈之前事先執行表面處理，如專利文獻 1 以及專利文獻 2 中所揭露。表面處理涉及將矽烷耦合劑塗佈至欲以可固化樹脂塗佈的基底的表面上。根據此方法，基底與可固化樹脂之間的吸附力會因矽烷耦合層而增加。因而相對地減少模具與可固化樹脂之間的吸附力，且可改善模具與可固化樹脂之間的釋放性。在此情況下，由於矽烷耦合劑相對於基底的鍵結力且鑑於成本的觀點，一般是採用三甲氧基矽烷或三氯矽烷作為矽烷耦合劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻 1]

PCT 日本公開案第 2010-526426 號

[專利文獻 2]

日本未審查專利公開案第 2010-152284 號

然而，在執行使用三甲氧基矽烷或三氯矽烷的表面處理的情況下，在基底上產生矽烷耦合劑的聚集體（aggregate），且增加如圖 3 所繪示之在可固化樹脂膜上產生缺陷 D 的問題。

本發明鑑於以上情況而開發。本發明之一目的在於提供一種奈米壓印方法，其能使奈米壓印中的矽烷耦合劑的聚集體的產生減少，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑

塗佈表面來處理基底表面的步驟。

【發明內容】

為了達到以上目的，本發明提供一種奈米壓印的方法，採用其表面上具有精細的凹凸圖案的模具，其中奈米壓印的方法的特徵在於包括如下步驟：

使用由以下式 1 表示之矽烷耦合劑塗佈基底的面；

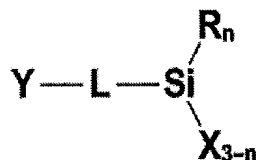
將可固化樹脂塗佈於塗佈有所述矽烷耦合劑的所述表面上以形成可固化樹脂膜；

將所述模具以面向所述可固化樹脂膜之所述凹凸圖案按壓於所述可固化樹脂膜；

固化所述可固化樹脂膜；以及

將所述模具與所述可固化樹脂膜分離。

式 1：



注意，在式 1 中，R 表示烷基，X 表示無機官能基，Y 表示有機官能基，L 表示連接 (link) 矽原子與有機官能基的连接基或连接鍵，以及 n 為 1 或 2。

在本發明之奈米壓印方法中，對於烷基而言，較佳是甲基及/或乙基，且對於烷基而言，特別佳是甲基。

在本發明之奈米壓印方法中，對於矽烷耦合劑而言，

較佳是 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷或 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷。

在本發明之奈米壓印方法中，對於可固化樹脂而言，較佳是含有丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中的一者。

在本發明之奈米壓印方法中，對於矽烷耦合劑而言，較佳是藉由微觸印法(micro contact printing method)來塗佈。

本發明之奈米壓印方法採用由式 1 表示之矽烷耦合劑作為欲塗佈於基底之表面上的矽烷耦合劑，其中基底之表面上欲塗佈可固化樹脂。從而，矽烷耦合劑與自身鍵結的頻率降低。結果，可減少在奈米壓印法中由於矽烷耦合劑之聚集體引起之可固化樹脂膜中的缺陷的產生，其中奈米壓印法包括以矽烷耦合劑處理基底表面的步驟。

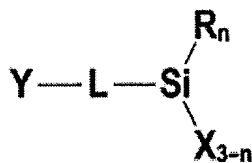
【實施方式】

下文中，將以參考附圖的方式來描述本發明之實施例。然而，本發明不受限於以下所述之實施例。請注意，為了方便視覺上的理解，圖式中構成元件的尺寸規模比例等並不必然地等同於真實規模比例。

圖 1A 至圖 1E 為根據本實施例繪示奈米壓印方法的步驟的示意截面圖。圖 2A 為繪示模具的示意截面圖，且圖 2B 為圖 2A 之模具的經圖案化區域的橫截面的一部分的放大圖。

如圖 1A 至圖 1E 所繪示，本實施例之奈米壓印方法為一種採用其表面上具有精細的凹凸圖案 13 的模具 1 的奈米壓印方法。將由以下式 1 所表示之矽烷耦合劑 3 塗佈於基底 2 的表面上（圖 1A 以及圖 1B）。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物其中一者的光可固化樹脂塗佈在塗佈有矽烷耦合劑 3 的表面上，以形成光可固化樹脂膜 4（圖 1C）。將模具 1 以面向光可固化樹脂膜 4 之精細的凹凸圖案 13 按壓於光可固化樹脂膜 4（圖 1D）。使光可固化樹脂膜 4 曝光且固化。然後，將模具 1 與經固化的光可固化樹脂膜 4 分離（圖 1E）。

式 1：



在式 1 中，R 表示烷基，X 表示無機官能基，Y 表示有機官能基，L 表示連接矽原子與有機官能基的連接基或連接鍵，以及 n 為 1 或 2。

（模具）

舉例而言，如圖 2A 以及圖 2B 所繪示，模具 1 是由支持部 12 以及形成於支持部 12 表面上的精細的凹凸圖案 13 所構成。

支持部 12 的材料可以是：金屬（例如：矽、鎳、鋁、

鉻、鋼、鈹以及鎢); 其氧化物、氮化物以及碳化物。台地類型 (mesa type) 基底 10 的材料的具體實例包括氧化矽、氧化鋁、石英玻璃、派熱克斯玻璃 (Pyrex™)、玻璃以及鈉玻璃 (soda glass)。

無特別限制精細的凹凸圖案 13 的形狀，且其可根據奈米壓印模具之擬定用途來適當地選擇。典型圖案的實例為圖 2A 以及圖 2B 中所繪示之線與間距的圖案。在線以及間距的圖案中，適當地設定突起的長度、突起的寬度 $W1$ 、突起之間的距離 $W2$ 以及從凹座 (recess) 底部算起之突起的高度 H (凹座的深度)。舉例而言，線的寬度 $W1$ 在 10 奈米至 100 奈米的範圍內，更佳是在 20 奈米至 70 奈米的範圍內，線之間的距離 $W2$ 在 10 奈米至 500 奈米的範圍內，更佳是在 20 奈米至 100 奈米的範圍內，以及突起的高度 H 在 10 奈米至 500 奈米的範圍內，更佳是在 30 奈米至 100 奈米的範圍內。或者，精細的凹凸圖案 13 可有截面為矩形、圓形、橢圓形等的點 (dots) 佈置於其中。

(脫模層)

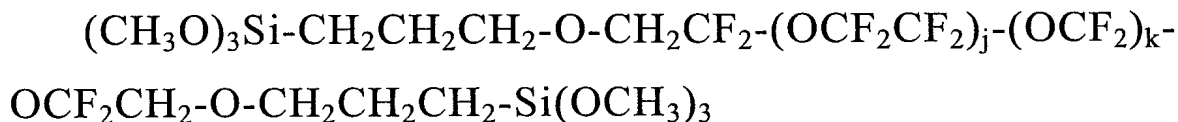
為了改善模具 1 相對於光可固化樹脂膜 4 的釋放性，較佳是在其上具有精細的凹凸圖案 13 的模具 1 的表面上提供脫模層。對於脫模層而言，較佳是包括氟化合物。對於氟化合物而言，較佳是全氟多醚 (perfluoropolyether)。較佳的氟化合物的實例包括由以下式 2 以及式 3 所表示之氟化合物。

式 2 :



在式 2 中，p 為 1 或大於 1 的整數，其中 p 表示聚合度 (degree of polymerization)。

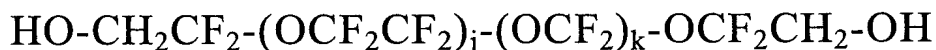
式 3 :



在式 3 中，j 以及 k 為 1 或大於 1 的整數，其中 j 以及 k 表示聚合度。

舉例而言，可藉由採用由奧茲蒙特 (Aujimont) 生產 (目前為蘇威蘇萊克斯 (Solvay Solexis) 生產) 的逢必靈茲朵 (Fomblin ZDOL) 來製造式 3 的化合物。逢必靈茲朵為由以下化學式 3-1 表示之化合物。

式 3-1 :



在式 3-1 中，j 以及 k 為 1 或大於 1 的整數，其中 j 以及 k 表示聚合度。化合物之數目平均分子量為大約 2000。

舉例而言，由式 3 表示之化合物可藉由以下步驟來獲得。首先，使氫化鈉 (NaH) 與由式 3-1 表示之逢必靈茲

朵反應，以使得末端的羥基變成氧化鈉。接著，使芳基溴化物與末端處的氧化鈉反應，以芳基化（arylate）末端處的氧化鈉。再者，在未飽合的化合物上使用三氯矽烷（ SiHCl_3 ）來進行矽氫化反應（hydrosilylation）。最後，採用甲醇以使用甲氧基來取代矽上的氯原子。

藉由使模具暴露於氟化合物來形成脫模層。具體而言，如以下進行形成過程。

用經氟化的惰性溶劑將全氟多醚稀釋到濃度在 0.01 重量%至 10 重量%的範圍內，較佳是濃度在 0.01 重量%至 1 重量%的範圍內，且更佳是濃度在 0.01 重量%至 0.2 重量%的範圍內。也就是說，較佳是藉由將模具 1 浸潤於這種經稀釋的溶液中來形成脫模層。經氟化的惰性溶劑的實例包括：全氟己烷；全氟甲基環己烷；全氟-1,3-二甲基環己烷；以及二氯五氟丙烷（HCFC-225）。無特別限制浸潤期間的溫度，但可在 0°C 至 100°C 的範圍內。對於浸潤所需要的時間量是根據浸潤期間的溫度來改變。然而，一般而言，較偏好是 10 分鐘或少於 10 分鐘，且大約 1 分鐘便足夠。

或者，在減少壓力的條件下，可藉由使模具 1 暴露於全氟多醚蒸氣來形成脫模層。無特別限制在此情況下的壓力，只要少於 1 大氣壓力且為 0.1 大氣壓力或大於 0.1 大氣壓力即可。為了使模具 1 暴露於全氟多醚蒸氣，可將模具 1 留在加熱或蒸氣化經稀釋的全氟多醚溶液的環境中。或者，可將全氟多醚吹向模具 1 上。在此情況下，蒸氣的溫度可在 100°C 至 250°C 的範圍內。

脫模層（包括塗層的疏度（sparsity）和密度）的塗佈程度可藉由調整使模具 1 暴露於經稀釋之氟化合物溶液的時間量或是藉由調整經稀釋之溶液的濃度來適當地設定。（基底）

在模具 1 具有光透射性質的情況下，無特別限制基底 2（其為製程中的標的物）的形狀、結構、尺寸、材料等，但可根據擬定用途來適當地選擇。其上有轉印圖案之基底 2 的表面為其上塗佈有可固化樹脂的表面。舉例而言，在基底 2 是用來製造資料紀錄媒體（data recording medium）的情況下，基底 2 的形狀一般將為碟型。關於基底的結構，可採用單層基底，或可採用疊層（laminated）基底。關於基底的材料，材料可選擇自習知的基底材料，例如：矽、鈦、鎳、鋁、這些金屬的氧化物以及氮化物、玻璃（諸如石英）以及樹脂。可單一地或是組合地使用這些材料。注意，矽、氧化矽、氮化矽以及石英較佳作為基底材料，且特別佳為矽。無特別限制基底的厚度，但可根據擬定用途來選擇。然而，對於基底的厚度而言，較佳為 0.05 毫米或大於 0.05 毫米，且更佳為 0.1 毫米或大於 0.1 毫米。若基底的厚度少於 0.05 毫米，則在基底與模具緊密接觸期間，基底將有可能會撓曲（flex），造成均勻緊密接觸的狀態不牢靠（secured）。同時，在模具 1 不具有光透射性質的情況下，採用石英基底以能夠使光可固化樹脂膜 4 暴露。根據擬定用途，從具有光透射性質以及厚度為 0.3 毫米或大於 0.3 毫米的石英基底當中來適當地選擇石英基底。若石

英基底厚度少於 0.3 毫米，變成可能會在處理期間或在壓印期間因壓力而損壞。注意，較佳是由熔融石英來形成石英基底。

對於基底 2 而言，較佳是具有遮罩層，其中遮罩層在待塗佈可固化樹脂的表面上包括至少一層，如圖 1A 等所繪示。在此情況下，基底 2 是由支持基底 2a 以及遮罩層 2b 所構成。在殘留膜蝕刻步驟中，遮罩層 2b 作用在於防止殘留膜之下的結構（也就是基底 2）在移除殘留膜之後被蝕刻。選擇遮罩層 2b 的材料使得遮罩層 2b 相對於光可固化樹脂膜 4 的蝕刻選擇比變低。作為遮罩層 2b 的材料，較佳為金屬（例如：鉻、鈿、鈦、鎳、銀、鉑以及金、這些金屬的氧化物以及氮化物）。此外，對於遮罩層 2b 而言，較佳是包括至少一層，其包括鉻、氧化鉻或氮化鉻。

（矽烷耦合劑）

矽烷耦合劑作用在於增加基底與可固化樹脂之間的吸附力。由式 1 表示在本發明中所利用之矽烷耦合劑，也就是說，矽烷耦合劑具有鄰近於矽原子的 1 個或 2 個烷基。

對於烷基 R 的碳數而言，較佳是在 1 至 6 的範圍內。對於烷基 R 而言，較佳是甲基或乙基。對於烷基 R 而言，特別佳是甲基。這是因為烷基的長碳鏈將變成烷基與基底鍵結的三維障礙。在 $n=2$ 的情況下，烷基的其中一者可以是甲基，且另一者可以是乙基。

無機官能基 X 為一種與無機材料反應的官能基。無機官能基 X 的實例主要包括：可水解基（例如：烷氧基（例

如：甲氧基以及乙氧基)、醯氧基(例如：乙醯氧基以及丙醯氧基))；以及鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子)。

有機官能基 Y 為一種與有機材料反應的官能基。有機官能基 Y 的實例主要包括：胺基；羰基；羥基；醛基；硫醇基；異氰酸酯基(isocyanate groups)；異硫氰酸酯基(isothiocyanate groups)；環氧基；氰基；二甲基胺基；二乙基胺基；胼基(hydrazino groups)；醯胼基(hydrazide groups)；乙烯基砜基；乙烯基；以及烷氧基。

連接基 L 是從以下選擇：烯基(較佳是碳數在 1 至 20 的範圍內)；-O-；-S-；伸芳基；-CO-；-NH-；-SO₂-；-COO-；-CONH-；或這些基的組合。烯基較佳作為連接基 L。同時，在 L 是連接鍵的情況下，式 1 中的 Y 和矽會直接連接。

對於矽烷耦合劑而言，特別佳是 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷或 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷。

(塗佈矽烷耦合劑的方法)

無特別限制塗佈矽烷耦合劑的方法，但可採用浸漬法(dip method)、旋塗法等。圖 1A 以及圖 1B 繪示為藉由採用印模(stamp)5 之微觸印法(μ CP 法)來塗佈矽烷耦合劑的情況。在 μ CP 法中準備橡膠，其中橡膠如同其表面上具有精細的凹凸圖案的塑膠印模。將顆粒(molecules)貼附於印模表面上之圖案的突起的頂端的表面。使頂端的上

表面緊密地接觸基底，以形成具有對應於基底上之凹凸圖案之圖案的顆粒膜。在採用 μ CP 法的情況下，可將材料消耗抑制到最小。

在本實施例中，為了增加凹凸圖案的突起之間的吸附力（其中將凹凸圖案轉印至光可固化樹脂膜 4 上），印模 5 具有與模具 1 上的凹凸圖案互補的凹凸圖案。也就是說，在印模 5 之圖案中的凹凸（參照圖 1A）與在模具之圖案中的凹凸是相反的。聚二甲基矽氧烷較佳作為印模 5 的樹脂材料。在執行採用由聚二甲基矽氧烷構成之印模 5 的 μ CP 法的情況下，對於每一次將矽烷耦合劑塗覆於印模 5 而言，大約 10 次連續塗佈矽烷耦合劑之塗佈操作是合適的。 μ CP 法的詳細內容例如是描述於日本未審查專利公開案第 2010-080865 中。

（可固化樹脂膜）

在本實施例中，藉由光可固化材料形成可固化樹脂膜。然而，本發明不受限於此組態，且可能採用作為替代之熱可固化樹脂。無論採用何種類型的可固化樹脂，本發明之奈米壓印方法是有效的。此外，相對於包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中一者的可固化樹脂，本發明之奈米壓印方法更是有效。舉例而言，構成光可固化樹脂的塊體材料包括：丙烯酸異冰片酯；正-丙烯酸己酯；乙二醇二丙烯酸酯；以及光固化光阻 X，其包括 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮。注意，可適當地添加界面活性劑。

對於作為丙烯酸酯組份的丙烯酸異冰片酯 (IBOA) 而言，較佳是構成大約塊體材料的 47 重量%，但可經調整為在 20 重量%至 80 重量%的範圍內。結果，光阻的機械性質主要是由 IBOA 而來。位於賓夕法尼亞州之埃克斯頓的沙多馬公司 (Sartomer Company, Inc.) 為 IBOA (其產品名稱為 SR506) 的供應者。

對於正-丙烯酸己酯 (n-HA) 而言，較佳是構成大約塊體材料的 25 重量%，但可經調整為在 0 重量%至 50 重量%的範圍內。在期望授予光阻更柔軟 (pliable) 的性質的情況下，利用 n-HA 來將光阻的黏度降低且調整至 2cP 至 9cP 的範圍內。位於威斯康辛州之密爾沃基的奧德里奇化學公司 (Aldrich Chemical Company) 為 n-HA 的供應者。

對於為橋接 (bridging) 組份的乙二醇二丙烯酸酯 (EGDA) 而言，較佳是構成大約塊體材料的 25 重量%，但可經調整為在 10 重量%至 50 重量%的範圍內。EGDA 有助於增加彈性 (elasticity) 以及剛性 (rigidity)，且當聚合塊體材料時，EGDA 更作用於促進 n-HA 以及 IBOA 之間的橋接。

對於為聚合反應起始劑的 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮而言，較佳是構成大約塊體材料的 3 重量%，但可經調整為在 1 重量%至 5 重量%的範圍內。對聚合反應起始劑有反應的化學射線為由中壓水銀燈所發出的寬帶 (wide band) 紫外線。聚合反應起始劑助於塊體材料的每一個組份的橋接以及聚合反應。位於紐約之塔里敦的汽巴精化股

份有限公司 (Ciba Specialty Chemicals) 為 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮 (其可得自產品名 DAROCUR™ 1173) 的供應者。

(模具按壓步驟)

在減低模具 1 以及基底 2 之間的大氣壓力後藉由以模具 1 按壓基底 2，或是使模具 1 以及基底 2 之間的大氣成為真空來減少殘餘氣體的量。然而，在真空環境中，在固化之前光固化樹脂將有可能將會揮發，造成維持均勻膜厚度上的困難。因此，較佳是藉由使模具 1 以及基底 2 之間的大氣為氮大氣或為經減壓的氮大氣來減少殘留氣體的量。氮通過石英基底，於是殘留氣體 (氮) 的量將逐漸地減少。由於氮通過石英基底需要時間，更佳是採用經減壓的氮大氣。

在 100 千帕至 10 兆帕的範圍內的壓力下以模具 1 按壓基底 2。促使 (promote) 樹脂流動，壓縮殘留氣體，殘留氣體溶於光固化樹脂中，以及在更高壓力下促使氮通過石英基底，使得生產效率改善。然而，若壓力過高，則當模具 1 接觸基底 2 時，若模具 1 以及基底 2 之間有異物介入，模具以及基底將有可能會損壞。據此，壓力較佳是在 100 千帕至 10 兆帕的範圍內，更佳是在 100 千帕至 5 兆帕的範圍內，且最佳是在 100 千帕至 1 兆帕的範圍內。壓力的下限被設定在 100 千帕的原因是由於當在大氣內進行壓印時，在模具以及基底之間的空間被液體填滿的情況下，模具以及基底之間的空間會因大氣壓力 (大約 101 千帕)

而受到按壓。

(脫模步驟)

在以模具 1 按壓基底 2 後且在光可固化樹脂膜 4 上形成凹凸圖案後，將模具 1 與光可固化樹脂膜 4 分離。作為分離方法的一實例，可固持模具 1 以及基底 2 之其中一者的外邊緣部，而模具 1 以及基底 2 之另一者的背表面(rear surface)則以真空吸附來固持，且外邊緣的被固持部分或是背表面的被固持部分可以相反於按壓方向的方向來相對地移動。當進行此步驟時，可固化樹脂上之圖案中的突起的寬度與模具 1 之精細的凹凸圖案 13 中的相鄰突起之間的距離 W2 相同。

下文中，將描述本發明之操作。因為矽烷耦合劑與自身鍵結而在基底上產生矽烷耦合劑聚集體，所以在光可固化樹脂膜中產生圖 3 中所繪示之缺陷 D。據認為是由於聚集體引起回彈(bounce off)的可固化樹脂而引起缺陷 D 發生。據此，為了抑制可固化樹脂膜中之缺陷 D 的產生，需要降低矽烷耦合劑與自身鍵結的頻率。當矽烷耦合劑的每一個分子的無機官能基 X 變成分離時，矽烷耦合劑與自身鍵結發生，且矽原子經由氧原子而彼此鍵結。因此，本發明利用由烷基 R 取代矽原子的連接鍵中的一者或兩者的矽烷耦合劑來抑制矽原子與彼此之間的鍵結。

如以上所述，本發明之奈米壓印法採用由式 1 表示矽烷耦合劑作為待塗佈於基底表面上的矽烷耦合劑，其中基底表面上待塗佈可固化樹脂。從而，矽烷耦合劑與自身鍵

結的頻率降低。結果，可減少在奈米壓印法中由於矽烷耦合劑之聚集體引起之可固化樹脂膜中的缺陷的產生，其中奈米壓印法包括以矽烷耦合劑處理基底表面的步驟。

[實例]

本發明之奈米壓印方法之實行的實例將描述於以下。

<實例 1>

<光可固化樹脂的製備>

製備前文所提到的光可固化樹脂作為奈米壓印中欲利用的光可固化樹脂。光可固化樹脂的具體組份如下。

光可固化樹脂：

丙烯酸異冰片酯（塊體材料的總重量的 47 重量%）

正-丙烯酸己酯（塊體材料的總重量的 25 重量%）

乙二醇二丙烯酸酯（塊體材料的總重量的 25 重量%）

2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮（塊體材料的總重量的 3 重量%）

ZONYL™（氣界面活性劑，少於塊體材料的總重量的 1 重量%）

<基底表面處理>

利用 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷作為矽烷耦合劑。為了處理矽基底的表面，以旋塗法將溶液（以 99 克的丙二醇單甲基醚乙酯（PGMEA）稀釋 1 克的矽烷耦合劑）塗佈於基底上。

<光可固化樹脂膜的製造>

首先，以旋塗法將光可固化樹脂塗佈於矽基底之經處

理的表面上。接著，在基底溫度 100°C 下烘烤光可固化樹脂 10 分鐘，以形成具有膜厚度為 80 奈米之光可固化樹脂膜。

<評估方法>

以原子力顯微鏡（由數位儀器製造之 Nanoscope 3）來確認 10 微米·10 微米見方內是否有缺陷存在於光可固化樹脂膜中。若缺陷存在，則計算缺陷數。

<實例 2>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙（三甲基矽氧基）矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<實例 3>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<實例 4>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 1>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷作為矽烷

耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 2>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-三氯矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 3>

除了利用 3-丙烯醯氧基丙基-參（三甲基矽氧基）矽烷作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<比較實例 4>

除了利用 乙 烯 基 雙（三 甲 基 氧 基）矽 烷（bis(trimethoxy)silylethylene）作為矽烷耦合劑外，以關於實例 1 所述之步驟相同的步驟來製造光可固化樹脂膜。以關於實例 1 所述之方式相同的方式來確認是否有缺陷存在以及缺陷數。

<結果>

以下表 1 表示對於實例 1 至實例 4 以及比較實例 1 至比較實例 4 的評估結果。這些評估結果確認如下：在其上待塗佈可固化樹脂膜之基底的表面藉由以式 1 表示之矽烷耦合劑來塗佈處理的情況下，可減少矽烷耦合劑聚集體的

產生且可製造更均勻的可固化樹脂膜。

表 1

	樹脂膜中的缺陷數
實例 1	2
實例 2	12
實例 3	10
實例 4	3
比較實例 1	40
比較實例 2	35
比較實例 3	52
比較實例 4	60

<實例 5>

製造由聚二甲基矽氧烷構成且具有互補於模具之圖案之圖案的印模。接下來，將矽烷耦合劑貼附於印模圖案之突起的頂端的表面。然後，藉由使頂端的表面與數個基底緊密地接觸來將矽烷耦合劑連續地塗佈於數個基底上，而無需額外地貼附矽烷耦合劑。

<結果>

根據印模圖案來塗佈矽烷耦合劑，甚至會塗佈到第 10 個基底上。

【圖式簡單說明】

圖 1A 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，

其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1B 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1C 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1D 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 1E 為示意地繪示奈米壓印方法的步驟的截面圖，其中奈米壓印方法包括以微觸法塗佈矽烷耦合劑的步驟。

圖 2A 為繪示用於奈米壓印之模具的截面圖。

圖 2B 為繪示圖 2A 之模具的經圖案化區域的橫截面的部分放大的視圖。

圖 3 為繪示在基底上之可固化樹脂膜中的缺陷示意圖，其中基底的表面已以習知的矽烷耦合劑處理。

【主要元件符號說明】

- 1：模具
- 2：基底
- 2a：支持基底
- 2b：遮罩層
- 3：矽烷耦合劑
- 4：光可固化樹脂膜
- 5：印模
- 12：支持部
- 13：精細的凹凸圖案

201239538

41890pifl

爲第 101107391 號中文說明書無劃線修正本

修正日期: 101 年 5 月 25 日

D : 缺陷

H : 高度

W1 : 寬度

W2 : 距離

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：101107391

(2006.01)

※ 申請日期：101.3.6

※IPC 分類：

G03F7/675
B28C5/62

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米壓印方法

NANOIMPRINTING METHOD

二、中文發明摘要：

[目的]

為了減少在奈米壓印中矽烷耦合劑聚集體的產生，其中奈米壓印包括藉由以矽烷耦合劑塗布表面來處理基底的表面的步驟。

[內容]

在奈米壓印方法中，將具有 1 個或 2 個鄰近於矽原子的烷基的矽烷耦合劑 (3) 塗佈於基底 (2) 的表面上。將包括丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中之一者的可固化樹脂塗佈於塗佈有矽烷耦合劑 (3) 的表面上，以形成可固化樹脂膜 (4)。將模具以面向可固化樹脂膜 (4) 之凹凸圖案 (13) 按壓於可固化樹脂膜 (4)。固化可固化樹脂膜 (4)，接著將模具 (1) 與可固化樹脂膜 (4) 分離。

三、英文發明摘要：

[Objective]

To reduce generation of silane coupling agent aggregates in nanoimprinting that includes a step of processing a surface of a substrate by coating the surface with a silane coupling agent.

[Constitution]

In a nanoimprinting method, a silane coupling agent (3) having 1 or 2 alkyl groups adjacent to an Si atom is coated on the surface of a substrate (2). A curable resin that includes one of isobornyl acrylate, ethylene glycol acrylate, and a silicone monomer compound is coated on the surface which is coated with the silane coupling agent (3) to form a curable resin film (4). A mold is pressed against the curable resin film (4) with a pattern of protrusions and recesses (13) facing the curable resin film (4). The curable resin film (4) is cured, then the mold (1) is separated from the cured resin film (4).

七、申請專利範圍：

1. 一種奈米壓印的方法，採用其表面上具有精細的凹凸圖案的模具，所述奈米壓印的方法的特徵在於包括如下步驟：

使用由以下式 1 表示之矽烷耦合劑塗佈基底的上表面；

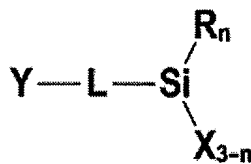
將可固化樹脂塗佈於塗佈有所述矽烷耦合劑的所述表面上以形成可固化樹脂膜；

將所述模具以面向所述可固化樹脂膜之所述凹凸圖案按壓於所述可固化樹脂膜；

固化所述可固化樹脂膜；以及

將所述模具與所述可固化樹脂膜分離，其中

式 1：



在式 1 中，R 表示烷基，X 表示無機官能基，Y 表示有機官能基，L 表示連接矽原子與所述有機官能基的連接基或連接鍵，以及 n 為 1 或 2。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述烷基為甲基或乙基。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之奈米壓印的方法，其

特徵在於所述烷基為甲基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-二甲基甲氧基矽烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二氯矽烷。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述矽烷耦合劑為 3-丙烯醯氧基丙基-甲基二甲氧基矽烷。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於以微觸印法塗佈所述矽烷耦合劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之奈米壓印的方法，其特徵在於所述可固化樹脂包含丙烯酸異冰片酯、乙二醇二丙烯酸酯以及矽酮單體化合物中的一者。

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1D

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：模具

2：基底

2a：支持基底

2b：遮罩層

3：矽烷耦合劑

4：光可固化樹脂膜

W2：距離

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無