

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0073784

(43) 공개일자 2024년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 285/00 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)

C08G 61/06 (2006.01) G03H 1/02 (2006.01)

G03H 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 285/00 (2013.01)

C08F 2/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0158278

(22) 출원일자 2023년11월15일

심사청구일자 2023년11월15일

(30) 우선권주장

1020220155206 2022년11월18일 대한민국(KR)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이승우

서울특별시 중랑구 숙선옹주로 6-9, 101동 1101호(묵동, 묵동자이아파트1단지)

방준하

서울특별시 서초구 방배로37길 26-9, 102동 507호(방배동, 쌍용예가클래식)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박상열, 최내윤

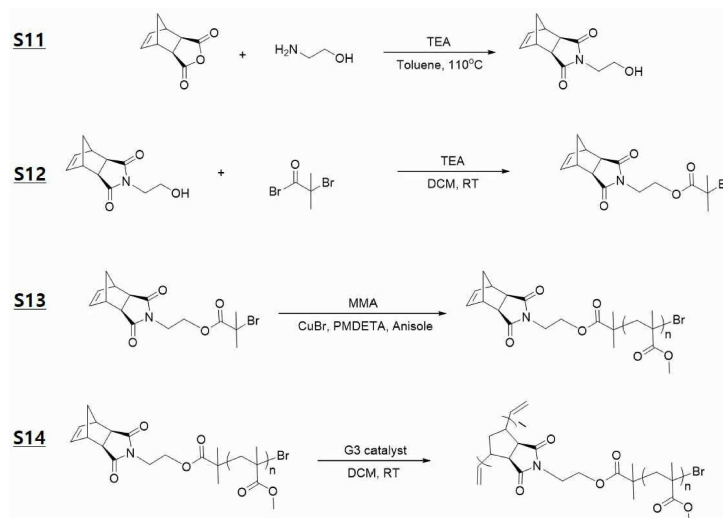
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 광반응성 고분자 조성물, 이를 포함하는 광 기록 매체, 이를 이용한 3차원 구조체의 제조 방법

(57) 요약

광반응성 고분자 조성물이 제공된다. 상기 광반응성 고분자 조성물은, 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 및 광개시제를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08G 61/06 (2013.01)
G03H 1/02 (2013.01)
G03H 1/0476 (2013.01)
C08G 2261/128 (2013.01)
C08G 2261/1432 (2013.01)
C08G 2261/3324 (2013.01)
G03H 2260/50 (2013.01)

(30) 우선권주장

1020220155214 2022년11월18일 대한민국(KR)
 1020230009891 2023년01월26일 대한민국(KR)

(72) 발명자

김광진

서울특별시 강북구 삼양로165길 7-3, 나동 201호(우이동, 경모빌라)

홍승재

서울특별시 용산구 청파로 205-26, 301동 701호(문배동, 대우이안3차)

임용준

경상북도 포항시 북구 중흥로161번길 27-1(죽도동)

백동재

서울특별시 강서구 강서로26길 58, A동 301호(화곡동, 한백이타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711173853
과제번호	2022M3H4A1A02074314
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	홀로그램 프린팅 기반 초심해 3D 패턴 인코딩 기술(HOPE)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.04.21 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 및 광개시제를 포함하되,

상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제1 블록이 포함하는 제1 고분자는 DP(degree of polymerization) 300 미만의 고분자를 포함하고, 상기 제2 블록이 포함하는 제2 고분자는 상기 제1 고분자보다 DP가 낮은 고분자를 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서,

300 nm 내지 800 nm 파장의 광과 반응하는 것을 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 4

제1 항에 있어서,

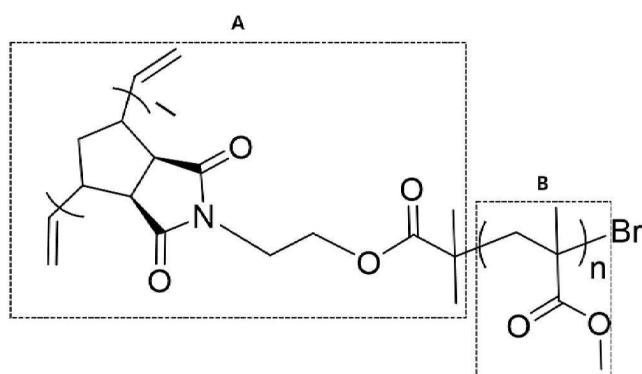
상기 제1 블록은 Poly-norbornene를 포함하고, 상기 제2 블록은 Poly(methyl methacrylate)를 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 1>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

<화학식 1>



청구항 6

제1 항에 있어서,

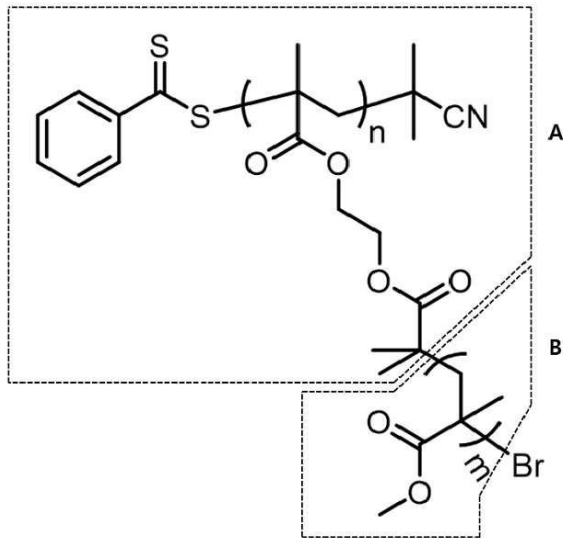
상기 제1 블록은 Poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate)를 포함하고, 상기 제2 블록은 Poly(methyl methacrylate)를 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 2>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 2>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

<화학식 2>



청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 모노머는 라디칼 중합(radical polymerization)이 가능하고 1.4 내지 1.6의 굴절률을 갖는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 광개시제는 빛을 흡수하여 라디칼(radical)을 발생시키는 염료(dye), 광개시제, 또는 이들의 조합을 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 10

제1 항에 따른 광반응성 고분자 조성물을 포함하는 광 기록 매체.

청구항 11

제1 항에 따른 광반응성 고분자 조성물이 기관 상에 준비된 광 기록 매체를 준비하는 단계;

광 변조 소자에 의해 변조되어 3차원 패턴 구조를 갖는 광을 상기 광 기록 매체의 상기 광반응성 고분자 조성물에 입사시키는 단계; 및

상기 3차원 패턴 구조를 갖는 광 및 상기 광반응성 고분자 조성물을 반응시켜, 상기 광반응성 고분자 조성물에 3차원 패턴 구조를 기록하는 단계를 포함하는 3차원 구조체의 제조 방법.

청구항 12

라디칼 광 개시제;

라디칼 중합반응이 가능한 모노머(monomer); 및

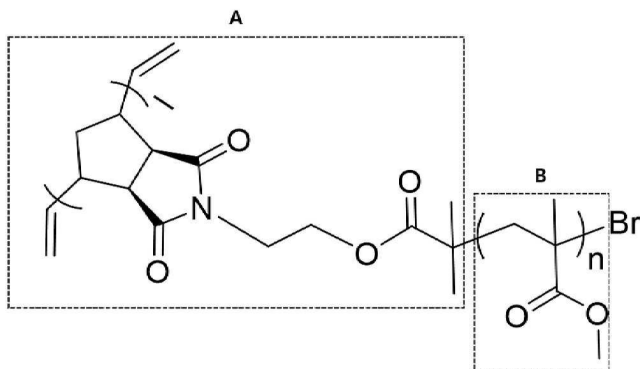
노보넨(Norbornene)계 제1 블록 및 아크릴레이트(acrylate)계 제2 블록의 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스를 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 13

제12 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 1>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

<화학식 1>



청구항 14

라디칼 광 개시제;

라디칼 중합반응이 가능한 모노머(monomer); 및

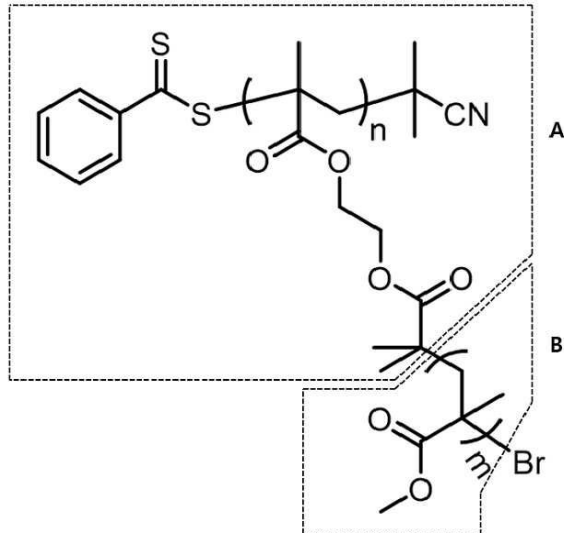
상대적으로 분자량이 큰 아크릴레이트(acrylate)계 제1 블록 및 상대적으로 분자량이 작은 아크릴레이트(acrylate)계 제2 블록의 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스를 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

청구항 15

제14 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 2>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 2>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 광반응성 고분자 조성물.

<화학식 2>



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광반응성 고분자 조성물, 이를 포함하는 광 기록 매체, 이를 이용한 3차원 구조체의 제조 방법에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 홀로그램(hologram) 기록 매체는 노광 과정을 통하여 기록 매체 내 굴절률을 변화시킴으로써 정보를 기록하고 이와 같이 기록된 기록 매체 내 굴절률의 변화를 관측하여 정보를 재생한다.

[0003] 이러한 기록 매체로서 광반응성 고분자 조성물을 이용하는 경우 저분자 단량체의 광중합에 의하여 광 간섭 패턴을 홀로그램으로 용이하게 저장할 수 있기 때문에, 광학 렌즈, 거울, 편향 거울, 필터, 확산 스크린, 회절부재, 도광체, 도파관, 영사 스크린 및/또는 마스크의 기능을 갖는 홀로그래픽 광학 소자, 광메모리 시스템의 매체와 광확산판, 광과장 분할기, 반사형, 투과형 컬러필터 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.

[0004] 일반적으로 홀로그램 제조용 광반응성 고분자 조성물은 고분자 바인더(매트릭스), 단량체 및 광개시제를 포함하며, 이러한 조성물로부터 제조된 감광성 필름에 대하여 레이저 간섭광을 조사하여 국부적인 단량체의 광중합을 유도한다.

[0005] 이러한 광중합 과정에서 단량체가 상대적으로 많이 존재하는 부분에서는 굴절률이 높아지고, 고분자 바인더가 상대적으로 많이 존재하는 부분에서는 굴절률이 상대적으로 낮아져서 굴절률 변조가 생기게 되며, 이러한 굴절률 변조에 의해서 회절 격자가 생성된다.

[0006] 이러한 광반응성 고분자 조성물에 대해, 미국 특허 4,942,102(1990.07.17)에는 아크릴 및/또는 비닐 타입의 모노머, 고분자 바인더(폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리 비닐 아세탈(polyvinyl acetal), 폴리비닐 포르말(polyvinyl formal) 또는 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral)), 가소제(plasticizer) 및 광개시 시스템(photoinitiation system)이 사용된 광반응성 고분자 조성물을 개시하고, 미국 특허 4,959,284(1990.09.25)에는 모노머 성분으로서 시클로프로판 화합물을 함유하고, 염료 광감제(dye-sensitizer)로서 알려진 화합물인 시클로펜타는 2,5-비스{[4-(디에틸 아미노) 페닐]메틸렌}(2,5-bis{[4-

(diethylamino) phenyl]Methylene))(DEAW)가 사용된 광반응성 고분자 조성물을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 미국 특허 4,942,102(1990.07.17)
(특허문헌 0002) 미국 특허 4,959,284(1990.09.25)

발명의 내용

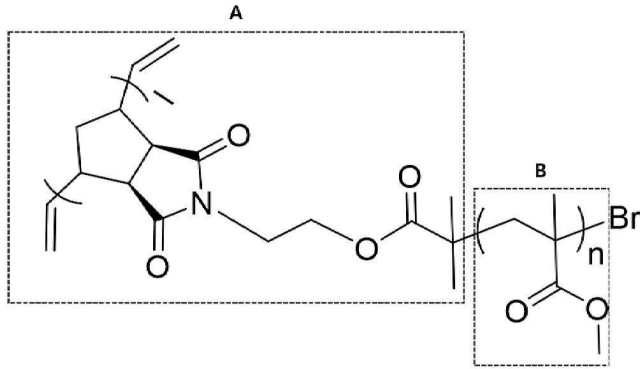
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 3차원 구조체의 제조에 사용될 수 있는 광반응성 고분자 조성물 및 이를 포함하는 광 기록 매체를 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 홀로그램 제조에 사용될 수 있는 광반응성 고분자 조성물 및 이를 포함하는 광 기록 매체를 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 높은 광민감도를 갖는 광반응성 고분자 조성물 및 이를 포함하는 광 기록 매체를 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 모노머의 확산 속도가 향상된 광반응성 고분자 조성물 및 이를 포함하는 광 기록 매체를 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 기록 속도가 향상된 광 반응성 고분자 조성물 및 이를 포함하는 광 기록 매체를 제공하는 데 있다.
- [0013] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 기록 효율이 향상된 광 반응성 고분자 조성물 및 이를 포함하는 광 기록 매체를 제공하는 데 있다.
- [0014] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 광반응성 고분자 조성물을 제공한다.
- [0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 고분자 조성물은 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 및 광개시제를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록이 포함하는 제1 고분자는 DP(degree of polymerization) 300 미만의 고분자를 포함하고, 상기 제2 블록이 포함하는 제2 고분자는 상기 제1 고분자보다 DP가 낮은 고분자를 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 고분자 조성물은 300 nm 내지 800 nm 파장의 광과 반응하는 것을 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 Poly-norbornene를 포함하고, 상기 제2 블록은 Poly(methyl methacrylate)를 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 1>에서 B로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0021] <화학식 1>

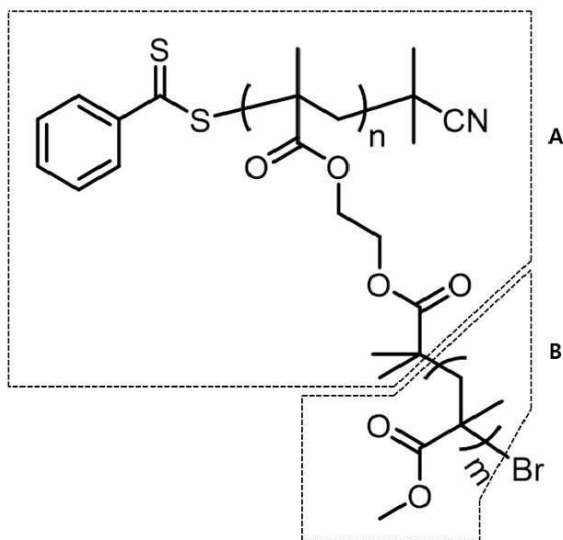


[0022]

[0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 Poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate)를 포함하고, 상기 제2 블록은 Poly(methyl methacrylate)를 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 2>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 2>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0025] <화학식 2>



[0026]

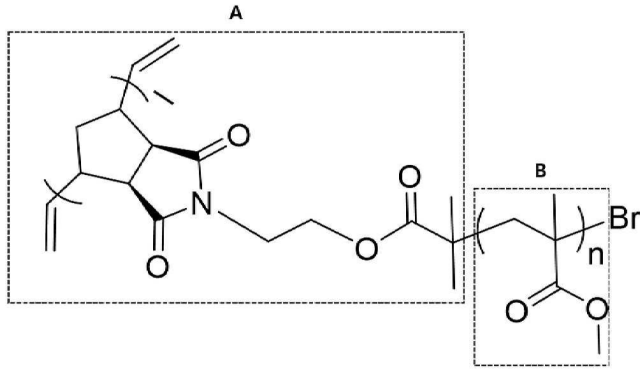
[0027] 일 실시 예에 따르면, 상기 모노머는 라디칼 중합(radical polymerization)이 가능하고 1.4 내지 1.6의 굴절률을 가질 수 있다.

[0028] 일 실시 예에 따르면, 상기 광개시제는 빛을 흡수하여 라디칼(radical)을 발생시키는 염료(dye), 광개시제, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0029] 다른 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 고분자 조성물은 라디칼 광 개시제, 라디칼 중합반응이 가능한 모노머(monomer), 및 노보넨(Norbornene)계 제1 블록 및 아크릴레이트(acrylate)계 제2 블록의 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스를 포함할 수 있다.

[0030] 다른 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 1>에서 B로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0031] <화학식 1>

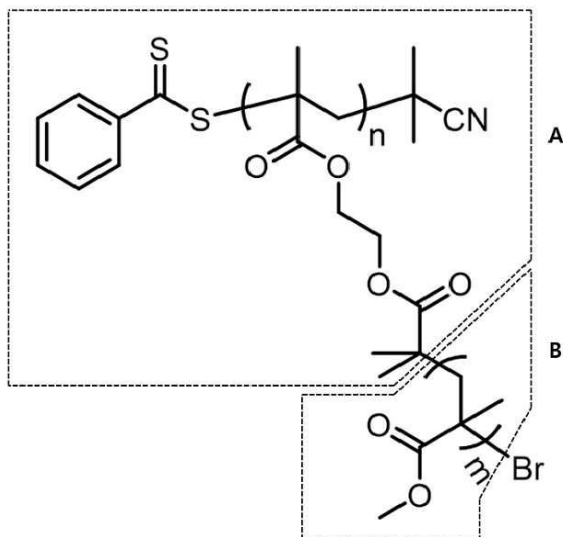


[0032]

[0033] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 고분자 조성물은 라디칼 광 개시제, 라디칼 중합반응이 가능한 모노머(monomer), 및 상대적으로 분자량이 큰 아크릴레이트(acrylate)계 제1 블록 및 상대적으로 분자량이 작은 아크릴레이트(acrylate)계 제2 블록의 공중합체를 포함할 수 있다.

[0034] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 2>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 2>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0035] <화학식 2>



[0036]

[0037] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 광 기록 매체를 제공한다.

[0038] 일 실시 예에 따르면, 상기 광 기록 매체는 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 및 광개시제를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 광 반응성 조성물을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 3차원 구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0040] 일 실시 예에 따르면, 상기 3차원 구조체의 제조 방법은 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 및 광개시제를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 광 반응성 조성물이 기판 상에 준비된 광 기록 매체를 준비하는 단계, 광 변조 소자에 의해 변조되어 3차원 패턴 구조를 갖는 광을 상기 광 기록 매체의 상기 광반응성 고분자 조성물에 입사시키는 단계, 및 상기 3차원 패턴 구조를 갖는 광 및 상기 광반응성 고분자 조성물을 반응시켜, 상기 광반응성 고분자 조성물에 3차원 패턴 구조를 기록하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물은 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 및 광개시제를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다. 이에 따라, 광민감성이 향상되어 모노머의 확산 속도가 향상될 수 있고, 이로 인해 기록 속도 및 기록 효율이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물의 고분자 매트릭스 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물의 광 개시제가 활성화되는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 제2 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물의 고분자 매트릭스 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물을 이용한 3차원 구조체 제조 장치의 개략 구성도이다.

도 6은 광 변조 소자로 사용될 수 있는 메타 표면 마스크의 일 예를 나타내는 도면이다.

도 7은 광반응성 고분자 조성물에 광이 조사됨에 따라 형성된 패턴의 일 예를 나타내는 도면이다.

도 8 및 도 9는 광반응성 고분자 조성물에 광이 조사된 영역과 조사되지 않은 영역의 차이를 설명하기 위한 도면이다.

도 10은 광반응성 고분자 조성물에 광이 조사됨에 따라 형성된 패턴 내 물성 구배를 설명하기 위한 도면이다.

도 11은 본 발명의 실험 예 1에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S13 단계 및 S14 단계에서 생성된 생성물을 설명하기 위한 도면이다.

도 12 및 도 13은 본 발명의 실험 예 1에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S13 단계 및 S14 단계에서 생성된 생성물들 확인하기 위한 실험 결과들을 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S21 단계에서 생성된 생성물을 확인하기 위한 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 15 및 도 16은 본 발명의 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S22 단계에서 생성된 생성물을 확인하기 위한 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 17은 본 발명의 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이다.

도 18은 본 발명의 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.

도 19는 본 발명의 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이다.

도 20은 본 발명의 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.

도 21은 본 발명의 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이다.

도 22는 본 발명의 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.

도 23은 본 발명의 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이다.

도 24는 본 발명의 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술

적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0044] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0045] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0046] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.

[0047] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0049] 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물

[0050] 도 1은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물의 고분자 매트릭스 제조 과정을 설명하기 위한 도면이고, 도 2는 본 발명의 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물의 광 개시제가 활성화되는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

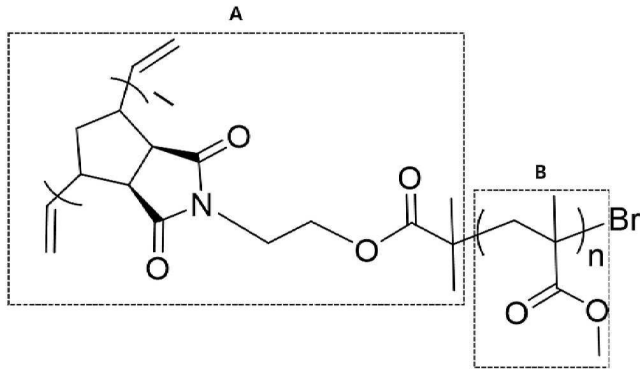
[0051] 본 발명의 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물은, 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 광개시제, 및 용매를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 고분자 조성물 전체 중량을 기준으로 상기 고분자 매트릭스는 20 wt%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 모노머는 16 wt% 이상 18 wt% 이하의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 광개시제는 2 wt% 이상 4 wt% 이하의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 용매는 60 wt%의 함량으로 포함될 수 있으나 상술된 구성에 한정되지 않는다.

[0052] 상기 고분자 매트릭스는 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 상대적으로 분자량이 큰 제1 고분자를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제1 고분자는 DP(degree of polymerization) 300 미만의 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 고분자는 PNB(Poly-norbornene)를 포함할 수 있다. 이와 달리, 상기 제2 블록은 상대적으로 분자량이 작은 제2 고분자를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제2 고분자는 상기 제1 고분자 보다 DP가 낮은 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 고분자는 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 포함할 수 있다. 상기 제1 고분자로서 PNB가 예시적으로 설명되고, 상기 제2 고분자로서 PMMA가 예시적으로 설명되었지만, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록이 공중합체(copolymer)를 이룰 수 있는 다양한 고분자들이 상기 제1 고분자 및 상기 제2 고분자로서 사용될 수 있다. 즉, 상기 제1 블록의 제1 고분자 및 상기 제2 블록의 제2 고분자로 사용될 수 있는 고분자의 종류는 제한되지 않는다. 다만, 상술된 바와 달리, 상기 제1 고분자로서 DP 300 이상의 고분자가 사용되는 경우 고분자 필름이 제대로 형성되지 못하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 제2 고분자로서 상기 제1 고분자 보다 DP가 높은 고분자가 사용되는 경우 상기 고분자 매트릭스가 얇히는 문제점이 발생할 수 있다.

[0053] 상술된 바와 같이, 상기 제1 고분자가 PNB를 포함하고 상기 제2 고분자가 PMMA를 포함하는 경우, 상기 고분자 매트릭스는 PNB 및 PMMA의 그래프트 공중합체(PNB-g-PMMA)를 포함할 수 있고, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>과 같이 표현될 수 있다. 이 경우, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의되고, 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의될 수

있다.

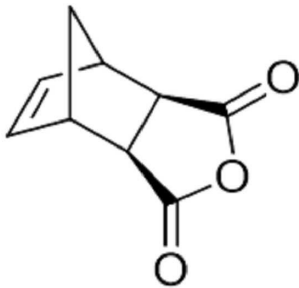
[0054] <화학식 1>



[0055]

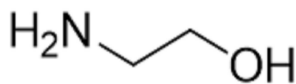
[0056] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는, 도 1에 도시된 바와 같이, <화학식 3>으로 표현되는 화합물과 <화학식 4>로 표현되는 화합물을 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium, TEA) 및 톨루엔(Toluene)과 혼합한 후 110℃로 열처리하여 <화학식 5>로 표현되는 제1 중간체를 형성하는 단계(S11), 상기 제1 중간체 및 <화학식 6>으로 표현되는 화합물을 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium, TEA), 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM)과 상온(Room Temperature, RT)에서 혼합하여 <화학식 7>로 표현되는 제2 중간체를 형성하는 단계(S12), 상기 제2 중간체를 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 브롬화 구리(Copper(I) bromide, CuBr), N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine(PMDETA), 및 아니솔(anisole)과 혼합하여 <화학식 8>로 표현되는 제3 중간체를 형성하는 단계(S13), 및 상기 제3 중간체를 G3 촉매(G3 catalyst), 및 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM)과 상온(Room Temperature, RT)에서 혼합하는 단계(S14)를 통해 제조될 수 있다. 상기 <화학식 3> 내지 <화학식 8>은 아래와 같다.

[0057] <화학식 3>



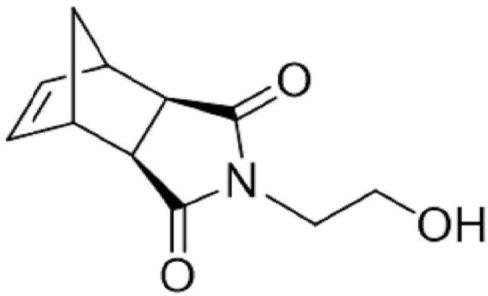
[0058]

[0059] <화학식 4>



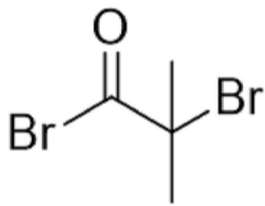
[0060]

[0061] <화학식 5>



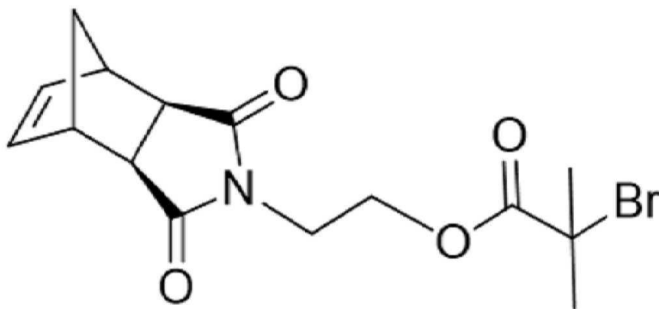
[0062]

[0063] <화학식 6>



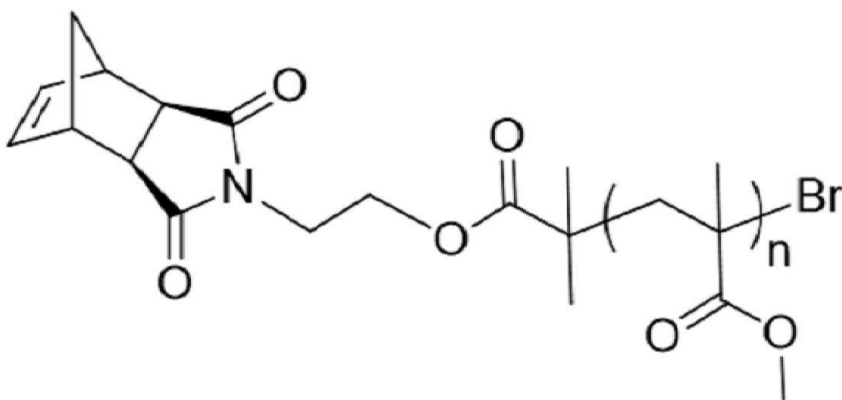
[0064]

[0065] <화학식 7>



[0066]

[0067] <화학식 8>



[0068]

[0069] 상술된 바와 같이, 상기 고분자 매트릭스로서 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(예를 들어, PNB-g-PMMA)가 사용되는 경우, 고분자 매트릭스로서 선형 고분자(예를 들어, Linear PMMA)가 사용되는 경우와 비교하여 광반응성 고분자 조성물의 모노머 확산 속도가 향상될 수 있다. 이에 따라, 광반응성

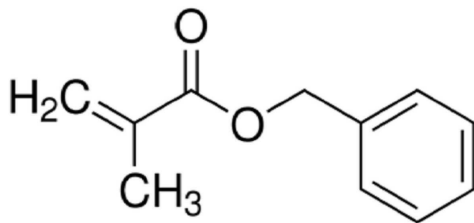
고분자 조성물을 이용한 기록 속도 및 기록 효율이 현저하게 향상될 수 있다.

[0070] 상기 모노머(monomer)는 라디칼 중합반응이 가능한 물질로서, 광중합 과정에서 상기 모노머에 의해 형성된 폴리머(polymer)가 상대적으로 많이 존재하는 영역에서는 상대적으로 굴절율이 높아지고, 상기 고분자 매트릭스가 상대적으로 많이 존재하는 영역에서는 굴절율이 상대적으로 낮아져 굴절율 변조가 생기게 되며, 이러한 굴절율 변조에 의해 회절 격자가 생성될 수 있다.

[0071] 일 실시 예에 따르면, 상기 모노머는 1.4 내지 1.6의 굴절률을 가질 수 있다. 이와 달리, 상기 모노머가 상술된 굴절률 이외의 굴절률을 갖는 경우, 홀로그램 목적의 구조 기록시, 기록된 매체의 회절이 제대로 발생되지 않아 홀로그램으로의 기능이 상실되는 문제점이 발생될 수 있다.

[0072] 일 실시 예에 따르면, 상기 모노머는 아크릴레이트(acrylate) 및 아크릴아마이드(acrylamide) 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 모노머(monomer)로서 <화학식 9>로 표현되는 벤질메타크릴레이트(Benzyl methacrylate, BZMA)가 사용될 수 있다. 이와 달리, 다른 예를 들어, 상기 모노머(monomer)는 (메트)아크릴레이트계 α, β -불포화 카르복실산 유도체, 구체적으로 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 등이나, 또는 비닐기(vinyl) 또는 씨올기(thiol)를 포함한 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

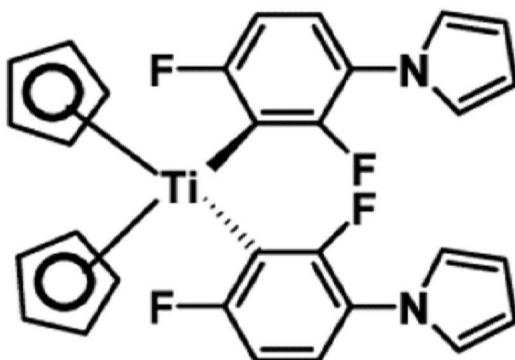
[0073] <화학식 9>



[0074]

[0075] 상기 광 개시제는 광에 의해 활성화되는 화합물이며, 상기 모노머 등 광반응성 작용기를 함유한 화합물의 중합을 개시할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광 개시제는 빛을 흡수하여 라디칼(radical)을 발생시키는 염료(dye), 광개시제, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 광 개시제는 광 라디칼 중합 개시제를 포함할 수 있다. 이와 달리, 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 광 개시제는 광양이온 중합 개시제, 또는 광음이온 중합 개시제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광 개시제로서 아래의 <화학식 10>으로 표현되는 이가큐어(irgacure)가 사용될 수 있고 이 경우 광에 의한 활성 반응은 도 2에 도시된 바와 같이 발생할 수 있다. 또한, 상기 광 개시제로서 메틸오렌지(methylorange), 및 메틸렌블루(methylenblue) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0076] <화학식 10>



[0077]

[0078] 상기 용매는 상술된 구성 성분들(고분자 매트릭스, 모노머, 및 광개시제)를 분산시키기 위한 것으로서, 일 실시 예에 따르면, 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류 용매 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로서 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류, 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류, 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이

콜 모노메틸에테르 등의 에테르류 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0080] 제2 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물

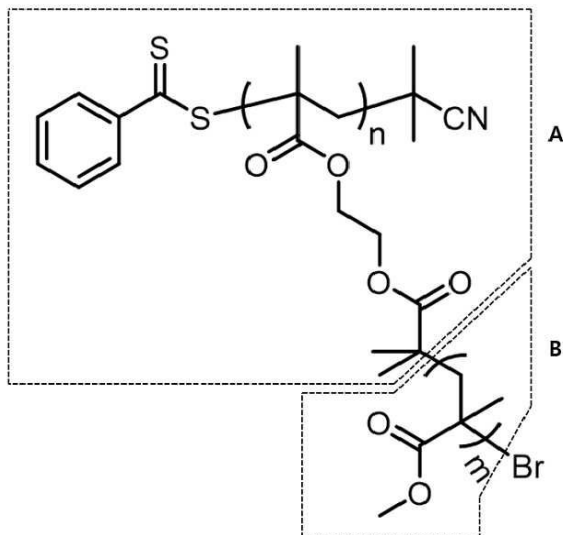
[0081] 도 3은 본 발명의 제2 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물의 고분자 매트릭스 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.

[0082] 본 발명의 제2 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물은, 고분자 매트릭스, 모노머(monomer), 광개시제, 및 용매를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 고분자 조성물 전체 중량을 기준으로 상기 고분자 매트릭스는 19 wt%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 모노머는 19 wt%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 광개시제는 2 wt%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 용매는 60 wt%의 함량으로 포함될 수 있으나 상술된 조성에 한정되지 않는다.

[0083] 상기 고분자 매트릭스는 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 상대적으로 분자량이 큰 제1 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 고분자는 PBiBEM(Poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate))을 포함할 수 있다. 이와 달리, 상기 제2 블록은 상대적으로 분자량이 작은 제2 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 고분자는 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 포함할 수 있다. 상기 제1 고분자로서 PBiBEM이 예시적으로 설명되고, 상기 제2 고분자로서 PMMA가 예시적으로 설명되었지만, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록이 공중합체(copolymer)를 이룰 수 있는 다양한 고분자들이 상기 제1 고분자 및 상기 제2 고분자로서 사용될 수 있다. 즉, 상기 제1 블록의 제1 고분자 및 상기 제2 블록의 제2 고분자로 사용될 수 있는 고분자의 종류는 제한되지 않는다.

[0084] 상술된 바와 같이, 상기 제1 고분자가 PBiBEM을 포함하고 상기 제2 고분자가 PMMA를 포함하는 경우, 상기 고분자 매트릭스는 PBiBEM 및 PMMA의 그래프트 공중합체(PBiBEM-g-PMMA)를 포함할 수 있고, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 2>와 같이 표현될 수 있다. 이 경우, 상기 제1 블록은 <화학식 2>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의되고, 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의될 수 있다.

[0085] <화학식 2>

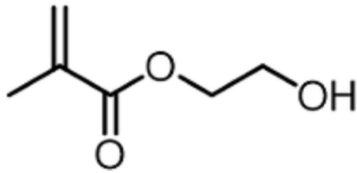


[0086]

[0087] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는, 도 3에 도시된 바와 같이, <화학식 11>로 표현되는 화합물과 <화학식 12>로 표현되는 화합물을 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium, TEA) 및 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM)과 0℃에서 혼합하여 <화학식 13>으로 표현되는 이니머(Inimer 1)를 형성하는 단계(S21), <화학식 14>로 표현되는 화합물을 상기 이니머(Inimer 1), 아니솔(Anisole), 및 Azobisisobutyronitrile(AIBN)과 80℃에서 혼합하여 가역-첨가-분열 사슬 이동 라디칼 중합(RAFT) 반응을 통해 <화학식 15>로 표현되는 중간체를 형성하는 단계(S22), 및 상기 중간체를 메틸메타크릴레이트(Methyl

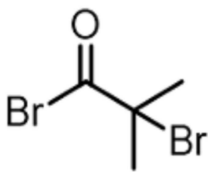
methacrylate, MMA), 브롬화 구리(Copper(I) bromide, Cubr), N,N,N',N' ',N' ' '-Pentamethyldiethylenetriamine(PMDETA), 및 아니솔(anisole)과 80℃에서 혼합하여 원자 이동 라디칼 중합(ATRP-grafting from)시키는 단계(S23)를 통해 제조될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 S22 단계에서는 chain end termination이 필요할 수 있다. 상기 <화학식 11> 내지 <화학식 15>는 아래와 같다.

[0088] <화학식 11>



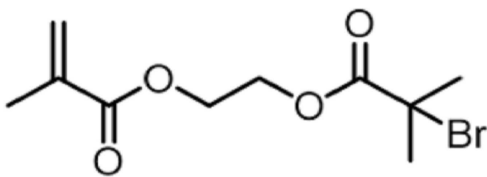
[0089]

[0090] <화학식 12>



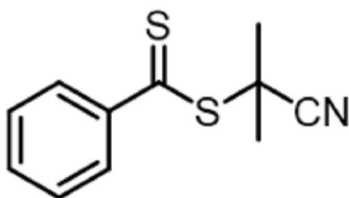
[0091]

[0092] <화학식 13>



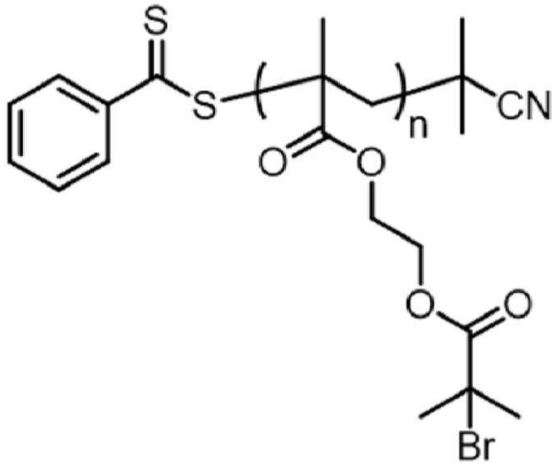
[0093]

[0094] <화학식 14>



[0095]

[0096] <화학식 15>



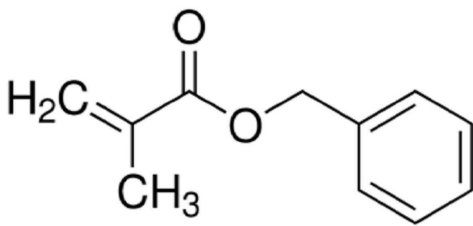
[0097]

[0098] 상술된 바와 같이, 상기 고분자 매트릭스로서 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(예를 들어, PBiBEM-g-PMMA)가 사용되는 경우, 고분자 매트릭스로서 선형 고분자(예를 들어, Linear PMMA)가 사용되는 경우와 비교하여 광반응성 고분자 조성물의 모노머 확산 속도가 향상될 수 있다. 이에 따라, 광반응성 고분자 조성물을 이용한 기록 속도 및 기록 효율이 현저하게 향상될 수 있다.

[0099] 상기 모노머(monomer)는 라디칼 중합반응이 가능한 물질로서, 광중합 과정에서 상기 모노머에 의해 형성된 폴리머(polymer)가 상대적으로 많이 존재하는 영역에서는 상대적으로 굴절율이 높아지고, 상기 고분자 매트릭스가 상대적으로 많이 존재하는 영역에서는 굴절율이 상대적으로 낮아져 굴절율 변조가 생기게 되며, 이러한 굴절율 변조에 의해 회절 격자가 생성될 수 있다.

[0100] 일 실시 예에 따르면, 상기 모노머는 아크릴레이트(acrylate) 및 아크릴아마이드(acrylamide) 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 모노머(monomer)로서 <화학식 9>로 표현되는 벤질메타크릴레이트(Benzyl methacrylate, BZMA)가 사용될 수 있다. 이와 달리, 다른 예를 들어, 상기 모노머(monomer)는 (메트)아크릴레이트계 α, β -불포화 카르복실산 유도체, 구체적으로 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 등이나, 또는 비닐기(vinyl) 또는 섀올기(thiol)를 포함한 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

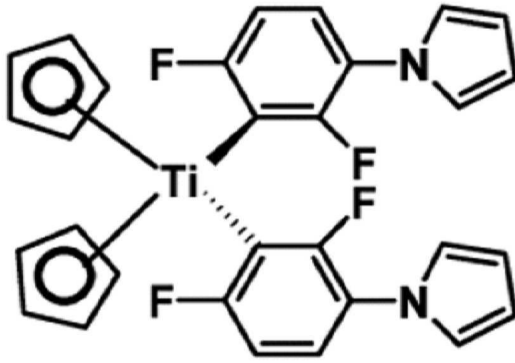
[0101] <화학식 9>



[0102]

[0103] 상기 광 개시제는 광에 의해 활성화되는 화합물이며, 상기 모노머 등 광반응성 작용기를 함유한 화합물의 중합을 개시할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광 개시제는 광 라디칼 중합 개시제를 포함할 수 있다. 이와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 광 개시제는 광양이온 중합 개시제, 또는 광음이온 중합 개시제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광 개시제로서 아래의 <화학식 10>으로 표현되는 이가큐어(irgacure)가 사용될 수 있고 이 경우 광에 의한 활성 반응은 도 2에 도시된 바와 같이 발생될 수 있다. 또한, 상기 광 개시제로서 메틸오렌지(methylorange), 및 메틸렌블루(methylenblue) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0104] <화학식 10>



[0105]

[0106]

상기 용매는 상술된 구성 성분들(고분자 매트릭스, 모노머, 및 광개시제)를 분산시키기 위한 것으로서, 일 실시 예에 따르면, 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류 용매 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로서 메틸에틸케논, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류, 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류, 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜 모노메틸에테르 등의 에테르류 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0108]

상술된 제1 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물 및 제2 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물은 광 기록을 위한 매체로 사용될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 광 기록 매체는 기판 상에 상기 실시 예들에 따른 광반응성 고분자 조성물을 코팅하는 방법으로 준비될 수 있다. 이하, 이하, 본 발명의 실시 예들에 따른 광반응성 고분자 조성물을 이용한 3차원 구조체의 제조 방법이 설명된다.

[0109]

도 4 및 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 고분자 조성물을 이용한 3차원 구조체 제조 장치의 개략 구성도이고, 도 6은 광 변조 소자로 사용될 수 있는 메타 표면 마스크의 일 예를 나타내는 도면이고, 도 7은 광반응성 고분자 조성물에 광이 조사됨에 따라 형성된 패턴의 일 예를 나타내는 도면이고, 도 8 및 도 9는 광반응성 고분자 조성물에 광이 조사된 영역과 조사되지 않은 영역의 차이를 설명하기 위한 도면이고, 도 10은 광반응성 고분자 조성물에 광이 조사됨에 따라 형성된 패턴 내 물성 구배를 설명하기 위한 도면이다.

[0110]

도 4 및 도 5를 참조하면, 상기 3차원 구조체 제조 장치는 광원(1), 제1 렌즈(2), 제2 렌즈(3), 광 변조 소자(4), 및 광 기록 매체(5)를 포함할 수 있다.

[0111]

상기 광원(1)은 광을 생성하기 위한 것으로서, 일 실시 예에 따르면, 코히어런트(coherent) 단일 광인 레이저광을 생성할 수 있다.

[0112]

상기 광원(1)으로부터 생성된 광(L_1)이 조사되는 방향에 제1 렌즈(2) 및 제2 렌즈(3)가 배치될 수 있다. 상기 제1 렌즈(2) 및 상기 제2 렌즈(3)는 상기 광원(1)으로부터 생성된 광(L_1)을 투과시킬 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광원(1)으로부터 생성된 광(L_1)은 상기 제1 렌즈(2)를 투과한 후 상기 제2 렌즈(3)를 투과할 수 있다. 또한, 상기 제1 렌즈(2) 및 상기 제2 렌즈(3)는 빔 익스펜더(beam expander)로서, 상기 광원(1)으로부터 생성된 광(L_1)의 크기를 확대시킬 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 렌즈(2) 및 상기 제2 렌즈(3)는 생략될 수 있다. 다만, 상기 제1 렌즈(2) 및 상기 제2 렌즈(3)가 생략되는 경우, 최종적으로 생성되는 3차원 구조체의 대면적 제조가 어려워질 수 있다. 즉, 상기 광원(1)으로부터 생성된 광(L_1)이 조사되는 방향에 상기 제1 렌즈(2) 및 상기 제2 렌즈(3)를 배치하여 상기 광원(1)으로부터 생성된 광(L_1)의 크기를 확대시킴으로써, 최종적으로 생성되는 3차원 구조체의 대면적 제조가 보다 용이하게 이루어질 수 있다.

[0113]

상기 제1 렌즈(2) 및 상기 제2 렌즈(3)를 투과한 광(L_1)은 상기 광 변조 소자(4)로 제공될 수 있다. 상기 광 변조 소자(4)로 제공된 상기 광(L_1)은 상기 광 변조 소자(4)를 투과하되, 투과된 광(L_2)은 상기 광 변조 소자(4)에 의해 광 변조될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광 변조 소자(4)는 상기 광(L_1)을 편광 및/또는 회절시켜 세기(Intensity)의 공간적 변화를 형성하는 것으로서, 포토 마스크, 위상 변조 마스크, 메타 표면 마스크, 회절

그레이팅 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광 변조 소자(4)는 입사한 상기 광(L_1)에 대해 차수가 서로 다른(예를 들어, 0차, +1차, -1차 등) 회절광들을 생성하고, 생성된 회절광들의 간섭을 통해 3차원 패턴 구조(예를 들어, 세기의 공간적 변화가 3차원적으로 배열된 구조)를 갖는 광(L_2)을 생성할 수 있다. 즉, 상기 광(L_1)이 상기 광 변조 소자(4)를 투과함으로써 3차원 패턴 구조를 갖는 광(L_2)으로 변조될 수 있다.

[0114] 도 6을 참조하면 상기 광 변조 소자(4)로 사용될 수 있는 메타 표면 마스크의 일 예가 도시된다. 도 6에 도시된 바와 같이, 상기 메타 표면 마스크는 베이스 기판, 및 상기 베이스 기판 상에 서로 이격되어 배치된 패턴 구조체를 포함하고, 상기 메타 표면 마스크를 투과한 상기 광(L_1)은 3차원 패턴 구조를 갖는 광(L_2)으로 변조될 수 있다.

[0115] 일 실시 예에 따르면, 상기 패턴 구조체의 패턴(P) 사이의 간격 d와 상기 광 변조 소자(4)로 조사되는 상기 광(L_1)의 파장 λ 는 아래의 <수학식 1>을 만족할 수 있다.

[0116] <수학식 1>

[0117]
$$d \leq 0.9 \times \lambda$$

[0118] <수학식 1>을 만족하는 경우, 공간적으로 서로 다른 형태의 구조체(메타아톰)를 배치하여 위치에 따라 독립적으로 위상 및 회절을 제어할 수 있고, 각 메타아톰들의 공간적 배치 자유도가 높아 아래의 <수학식 2>보다 복잡한 3D 간섭 패턴이 생성될 수 있다.

[0119] <수학식 2>

[0120]
$$d > 0.9 \times \lambda$$

[0121] 반면, <수학식 2>를 만족하는 경우, 동일한 구조체의 반복을 통해 회절과 위상이 함께 제어되며, 설계상 자유도가 <수학식 1>보다 낮으며 주기가 파장의 0.9배 보다 큰 경우 제한적인 3D 간섭 패턴 생성될 수 있다.

[0122] 일 실시 예에 따르면, 상기 메타 표면 마스크의 패턴 구조체는 실리콘, 실리카(SiO_2), TiO_2 , quartz, Ge, GaAs 또는 Au 중에서 적어도 어느 하나로 형성될 수 있고, 상기 베이스 기판은 유리(glass), SiO_2 , TiO_2 , quartz, 또는 투명한 고분자 중에서 적어도 어느 하나로 형성될 수 있다.

[0123] 도 7 내지 도 10을 참조하면, 상기 광 변조 소자(4)를 통해 변조된 광(L_2)은 상기 광 기록 매체(5)로 제공될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광 기록 매체(5)는 기판(S), 및 상기 기판(S) 상에 제공된 광반응성 고분자 조성물(LPM)을 포함할 수 있다.

[0124] 상기 변조된 광(L_2)이 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM)에 조사되는 경우, 상기 변조된 광(L_2)이 조사된 영역(P_1)으로 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM) 중 상기 모노머(photoreactive monomer)들이 확산되어 상기 모노머에 의해 폴리머가 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM) 내 상기 변조된 광(L_2)이 조사된 영역(P_1)에는 상대적으로 상기 폴리머의 함량이 많아지는 반면, 상기 변조된 광(L_2)이 조사되지 않은 영역(P_2)에는 상대적으로 상기 고분자 매트릭스의 함량이 많이 질 수 있다. 이로 인해, 상기 변조된 광(L_2)이 조사된 영역(P_1)과 조사되지 않은 영역(P_2) 사이에는 물성(예를 들어, 굴절률, 유전율, 기공도, 조성, 밀도 등)의 차이가 발생될 수 있다.

[0125] 또한, 일 실시 예에 따르면, 상기 변조된 광(L_2)이 조사된 영역(P_1) 내에도 물성의 구배가 형성될 수 있다. 보다 구체적으로, 도 10에 도시된 바와 같이, 상기 변조된 광(L_2)이 조사된 영역(P_1)의 제1 측면(SW_1)에서 제2 측면(SW_2) 방향으로 물성의 구배를 갖는 프로파일이 형성될 수 있다. 예를 들어, 물성의 구배는 사인파 형태로 형성될 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 물성의 구배는 점차적으로 감소 또는 점차적으로 증가하는 형태로 형성될 수 있다. 또는, 또 다른 예를 들어, 물성의 구배는 증가하다가 감소하거나, 또는 감소하다가 증가하는 형태로 형성될 수 있다.

[0126] 또한, 상술된 바와 같이, 상기 변조된 광(L_2)이 3차원 패턴 구조를 갖는 경우, 상기 변조된 광(L_2)의 3차원 패턴

구조가 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM)에 반영될 수 있음으로, 상기 변조된 광(L_2)이 조사된 영역(P_1)에는 3차원 패턴 구조가 기록될 수 있다.

[0127] 결과적으로, 상기 광원(L)으로부터 생성된 광(L_1)이 상기 광 변조 소자(4)에 의해 3차원 패턴 구조(예를 들어, 세기의 공간적 변화가 3차원적으로 배열된 구조)를 갖는 광(L_2)으로 변조되고, 변조된 광(L_2)이 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM)에 조성됨에 따라 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM)에는 3차원 패턴 구조가 기록될 수 있다. 이로 인해, 상기 광반응성 고분자 조성물(LPM)에 3차원 패턴 구조가 기록된 3차원 구조체가 제조될 수 있다.

[0129] 이상, 본 발명의 실시 예들에 따른 광반응성 고분자 조성물을 이용한 3차원 구조체의 제조 방법이 설명되었다. 이하, 본 발명의 실시 예들에 따른 광반응성 고분자 조성물들의 구체적인 실험 예 및 특성 측정 결과가 설명된다.

[0130] 실험 예 1에 따른 광반응성 고분자 조성물 제조

[0131] 도 1을 참조하여 설명된 방법으로 제조된 PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스 19 wt%, BzMA 모노머 19 wt%, Irgacure-784 광 개시제 2wt%, 및 anisole 용매 60 wt%를 혼합하여 실험 예 1에 따른 광반응성 고분자 조성물을 제조하였다.

[0133] 실험 예 2에 따른 광반응성 고분자 조성물 제조

[0134] 도 3을 참조하여 설명된 방법으로 제조된 PBiBEM-g-PMMA 고분자 매트릭스 19 wt%, BzMA 모노머 19 wt%, Irgacure-784 광 개시제 2wt%, 및 anisole 용매 60 wt%를 혼합하여 실험 예 2에 따른 광반응성 고분자 조성물을 제조하였다.

[0136] 도 11은 본 발명의 실험 예 1에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S13 단계 및 S14 단계에서 생성된 생성물을 설명하기 위한 도면이고, 도 12 및 도 13은 본 발명의 실험 예 1에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S13 단계 및 S14 단계에서 생성된 생성물들 확인하기 위한 실험 결과들을 나타내는 그래프이다.

[0137] 도 11을 참조하면 상기 실험 예 1에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S13 단계에서 생성된 생성물(제3 중간체) 및 S14 단계에서 생성된 생성물(광반응성 고분자 조성물)을 도시한다. 상기 S13 단계에서 생성된 생성물은 NB-PMMA로 정의되고, 상기 S14 단계에서 생성된 생성물은 PNB-g-PMMA로 정의된다.

[0138] 도 12를 참조하면 상기 S13 단계에서 생성된 생성물인 NB-PMMA 및 상기 S14 단계에서 생성된 생성물인 PNB-g-PMMA 각각에 대해 시간(Time, min)에 따른 강도(Intensity, a.u.)를 측정한 결과를 나타내고, 도 13을 참조하면 상기 S13 단계에서 생성된 생성물인 NB-PMMA 및 상기 S14 단계에서 생성된 생성물인 PNB-g-PMMA 각각에 NMR 분석 결과를 나타낸다. 도 12 및 도 13에서 확인할 수 있듯이, 상기 S13 단계 및 상기 S14 단계에서 각각 NB-PMMA 및 PNB-g-PMMA가 생성된 것을 확인할 수 있다. 특히, S13 단계에서 S14 단계로 진행됨에 따라 6.0 ppm 내지 6.5 ppm 사이에 존재하던 피크가 사라진 것을 확인할 수 있음으로 NB-PMMA가 PNB-g-PMMA로 변형된 것을 확인할 수 있다. 또한, NB-PMMA 및 PNB-g-PMMA 각각에 대한 추가적인 특성들을 측정하였고, 측정된 결과는 아래의 <표 1>을 통해 정리된다.

표 1

구분	NB-PMMA	PNB-g-PMMA
M_w g/mol	5000	270000
PDI	1.14	1.13
Conversion	-	~99%
Side Chain DP	50	50
Backbone DP	-	54

[0140] 도 14는 본 발명의 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S21 단계에서 생성된 생성물을 확인하기

위한 실험 결과를 나타내는 도면이고, 도 15 및 도 16은 본 발명의 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S22 단계에서 생성된 생성물을 확인하기 위한 실험 결과를 나타내는 도면이다.

[0141] 도 14를 참조하면 상기 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S21 단계에서 생성된 생성물의 구조식과 NMR 분석 결과를 나타내고, 도 15를 참조하면 상기 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S22 단계에서 생성된 생성물의 구조식과 시간(Time, min)에 따른 강도(Intensity, a.u.)를 측정한 결과를 나타내고, 도 16을 참조하면 상기 실험 예 2에 따른 고분자 매트릭스의 제조 과정 중 S22 단계에서 생성된 생성물의 NMR 분석 결과를 나타낸다. 도 14 내지 도 16에서 확인할 수 있듯이, S21 단계 및 S22 단계의 반응들이 용이하게 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0143] 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체 제조

[0144] 기관 상에 상기 실험 예 1에 따른 광반응성 고분자 조성물을 200 μm 의 두께로 코팅하여 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 제조하였다. 또한, 실험 예 1에 따른 광반응성 고분자 조성물을 사용하되, 270k의 분자량을 갖는 PNB를 사용하였다.

[0146] 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체 제조

[0147] 기관 상에 상기 실험 예 1에 따른 광반응성 고분자 조성물을 50 μm 의 두께로 코팅하여 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 제조하였다. 또한, 실험 예 1에 따른 광반응성 고분자 조성물을 사용하되, 270k의 분자량을 갖는 PNB를 사용하였다.

[0149] 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체 제조

[0150] 기관 상에 350k의 분자량을 갖는 선형 PMMA(Linear PMMA)를 포함하는 광반응성 고분자 조성물을 200 μm 의 두께로 코팅하여 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 제조하였다.

[0152] 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체 제조

[0153] 기관 상에 350k의 분자량을 갖는 선형 PMMA(Linear PMMA)를 포함하는 광반응성 고분자 조성물을 25 μm 의 두께로 코팅하여 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 제조하였다.

표 2

구분	광반응성 고분자 조성물의 고분자 매트릭스	두께
실험 예 1-1	PNB(270k)-g-PMMA	200 μm
실험 예 1-2	PNB(270k)-g-PMMA	50 μm
비교 예 1-1	Linear PMMA(350k)	200 μm
비교 예 1-2	Linear PMMA(350k)	25 μm

[0155] 또한, PNB-g-PMMA_210k, PMMA_104k, PMMA_107k, PMMA_416k, PMMA_359k, 및 PMMA_950k 각각에 대해 GPC를 측정하였으며, 측정된 결과는 아래의 <표 3>을 통해 정리된다.

표 3

구분	M_n (MALS) g/mol	M_w (MALS) g/mol	PDI
PNB-g-PMMA_210k	209000	218000	1.05
PMMA_104k	68000	104000	1.53
PMMA_107k	65000	107000	1.67
PMMA_416k	325000	416000	1.28
PMMA_359k	247000	359000	1.45
PMMA_950k	524000	892000	1.70

- [0157] 도 17은 본 발명의 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이고, 도 18은 본 발명의 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [0158] 도 17을 참조하면 상기 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진을 나타내고, 도 18을 참조하면 상기 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 나타낸다. 구체적으로, 도 18의 (a)는 수평 방향(mm)에 따른 두께(μm) 측정 결과를 나타내고, 도 18의 (b)는 시간(s)에 따른 회절 효율(D.E. max:1) 측정 결과를 나타낸다.
- [0159] 도 18의 (a)에서 확인할 수 있듯이 상기 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체는 평균 200 μm 의 두께로 형성되었고, 도 18의 (b)에서 확인할 수 있듯이 상기 비교 예 1-1에 따른 광 기록 매체는 약 20%의 회절 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0160] 도 19는 본 발명의 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이고, 도 20은 본 발명의 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [0161] 도 19를 참조하면 상기 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진을 나타내고, 도 20을 참조하면 상기 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 나타낸다. 구체적으로, 도 20의 (a)는 수평 방향(mm)에 따른 두께(μm) 측정 결과를 나타내고, 도 20의 (b)는 시간(s)에 따른 회절 효율(D.E. max:1) 측정 결과를 나타낸다.
- [0162] 도 20의 (a)에서 확인할 수 있듯이 상기 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체는 평균 200 μm 의 두께로 형성되었고, 도 20의 (b)에서 확인할 수 있듯이 상기 실험 예 1-1에 따른 광 기록 매체는 약 60%의 회절 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0163] 도 21은 본 발명의 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이고, 도 22는 본 발명의 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [0164] 도 21을 참조하면 상기 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진을 나타내고, 도 22를 참조하면 상기 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 나타낸다. 구체적으로, 도 22의 (a)는 수평 방향(mm)에 따른 두께(μm) 측정 결과를 나타내고, 도 22의 (b)는 시간(s)에 따른 회절 효율(D.E. max:1) 측정 결과를 나타낸다.
- [0165] 도 22의 (a)에서 확인할 수 있듯이 상기 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체는 평균 25 μm 의 두께로 형성되었고, 도 22의 (b)에서 확인할 수 있듯이 상기 비교 예 1-2에 따른 광 기록 매체는 약 0%의 회절 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0166] 도 23은 본 발명의 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진이고, 도 24는 본 발명의 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [0167] 도 23을 참조하면 상기 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체를 촬영한 사진을 나타내고, 도 24를 참조하면 상기 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체의 두께 및 회절 효율 측정 결과를 나타낸다. 구체적으로, 도 24의 (a)는 수평 방향(mm)에 따른 두께(μm) 측정 결과를 나타내고, 도 24의 (b)는 시간(s)에 따른 회절 효율(D.E. max:1) 측정 결과를 나타낸다.
- [0168] 도 24의 (a)에서 확인할 수 있듯이 상기 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체는 평균 50 μm 의 두께로 형성되었고, 도 24의 (b)에서 확인할 수 있듯이 상기 실험 예 1-2에 따른 광 기록 매체는 약 7%의 회절 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0169] 결과적으로, PNB-g-PMMA 광반응성 고분자 조성물을 사용하는 경우 선형(Linear) PMMA 광반응성 고분자 조성물을 사용하는 경우 보다 회절 효율이 현저하게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0170] 또한, 상기 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 광반응성 고분자 조성물의 조성을 다양하게 변경하고, 변경된 조성에 따른 특성을 평가하였다. 평가된 결과는 아래의 <표 4> 및 <표 5> 통해 정리된다.

표 4

구분	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8
PNB-g-PMMA (wt%)	19	20	20	20	20	19	29	17
BzMA (wt%)	19	16	18	19.8	19	19	10	30
Irgacure (wt%)	2	4	2	0.2	1	2	1	3
Anisole (wt%)	60	60	60	60	60	60	60	60
Thickness (μm)	200	220	220	200	180	25	25	25
Efficiency (%)	60	82	85	52	39	7	6	9

<표 4>에서 확인할 수 있듯이, 광반응성 고분자 조성물의 조성에 따라 효율(Efficiency, %)의 차이가 현저하게 발생되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 고분자 매트릭스(PNB-g-PMMA) 20 wt%, 모노머 16 wt% 이상 18 wt% 이하, 광개시제 2 wt% 이상 4 wt% 이하, 및 용매 60 wt%의 조성을 갖는 경우 82 내지 85 %의 높은 효율을 가질 수 있음을 알 수 있다.

표 5

구분	Ex 1	Ex 2
PBiBEM-g-PMMA (wt%)	19	20
BzMA (wt%)	19	18
Irgacure (wt%)	2	2
Anisole (wt%)	60	60
Thickness (μm)	200	200
Efficiency	12	8

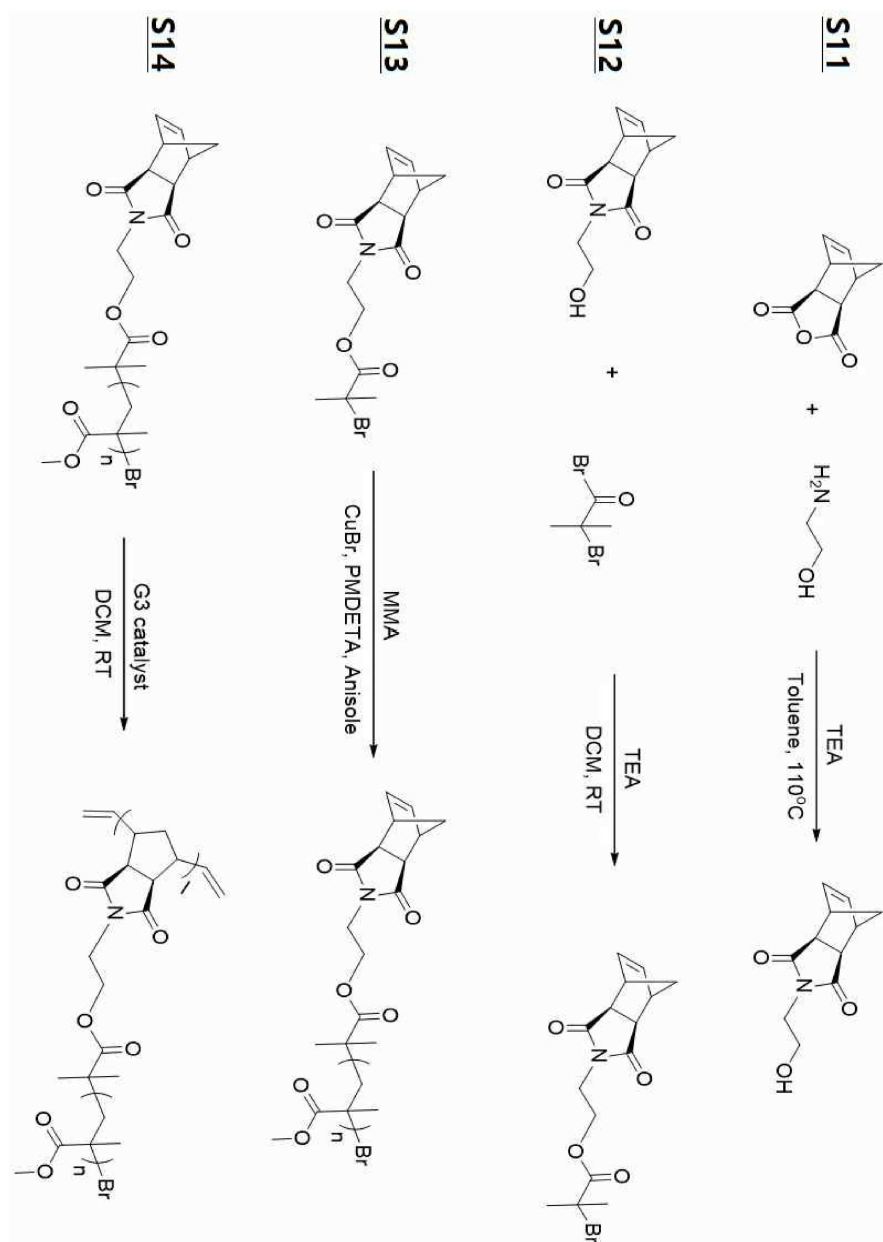
이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

부호의 설명

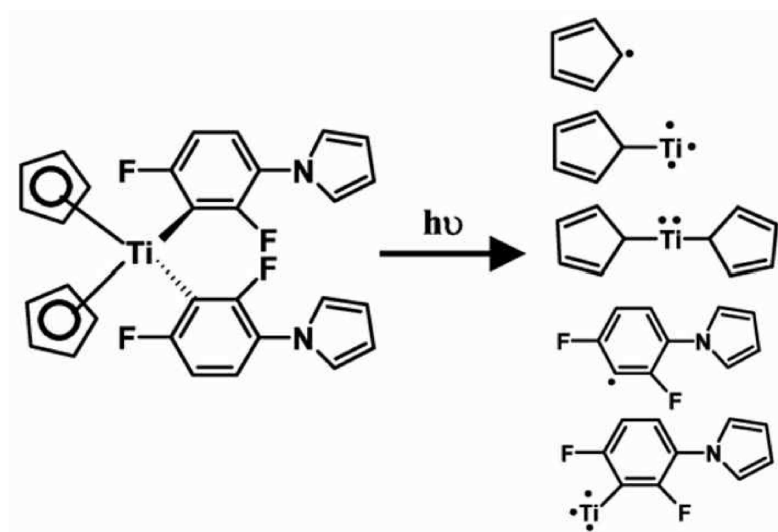
- 1: 광원
 2, 3: 제1 렌즈, 제2 렌즈
 4: 광 변조 소자
 5: 광 기록 매체

도면

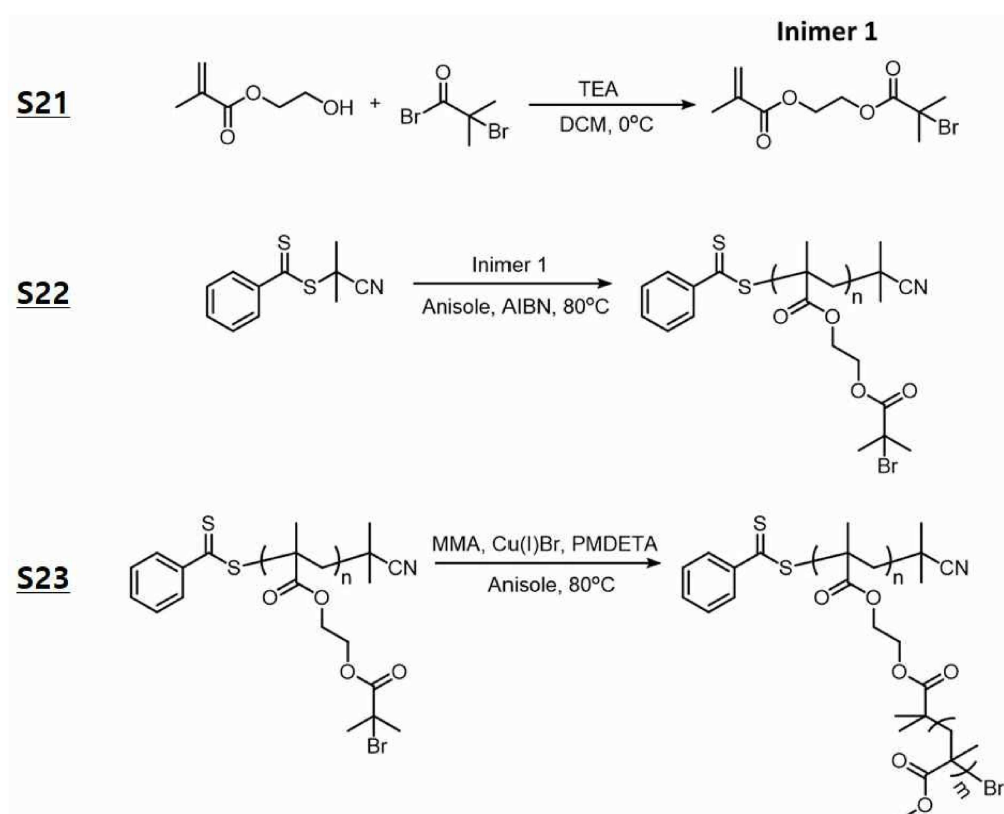
도면1



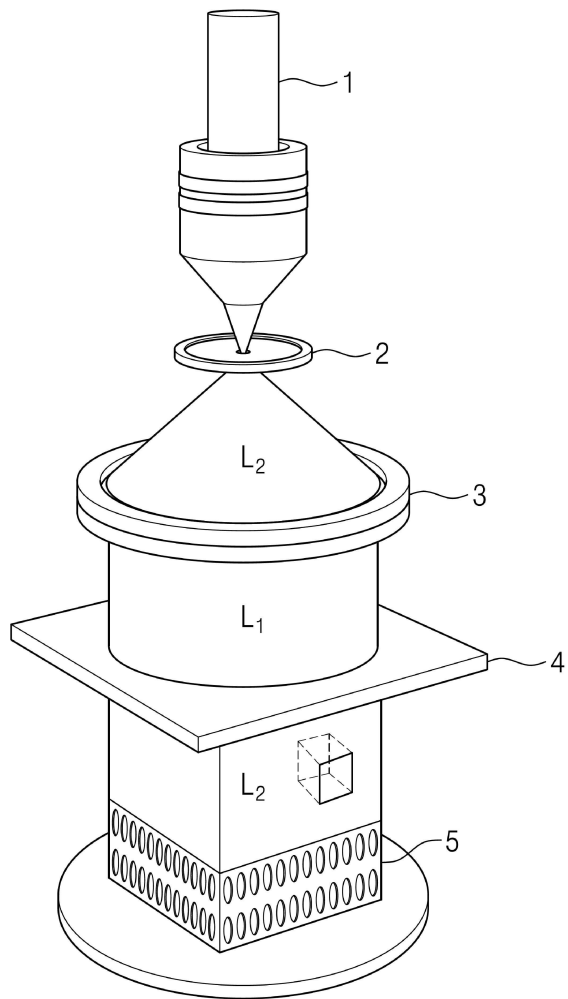
도면2



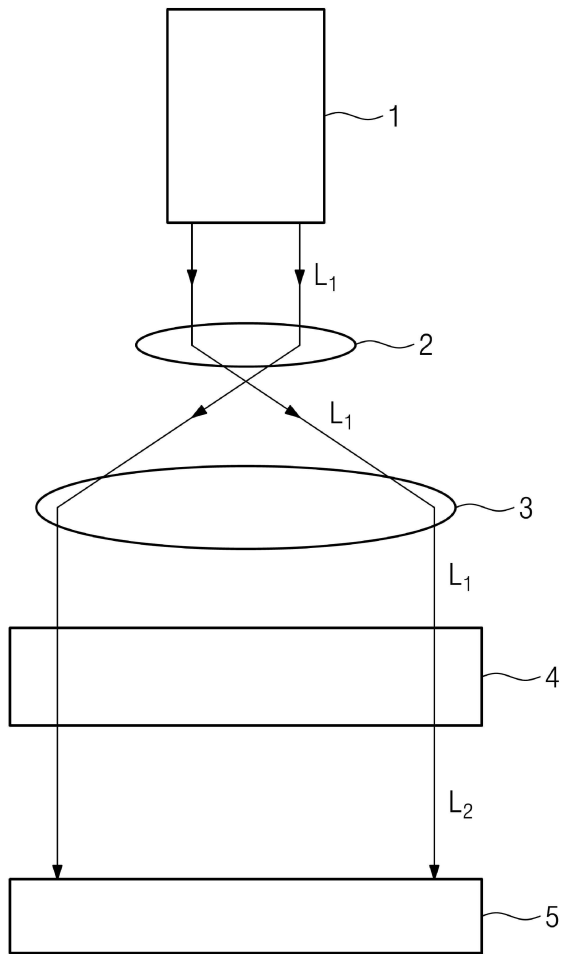
도면3



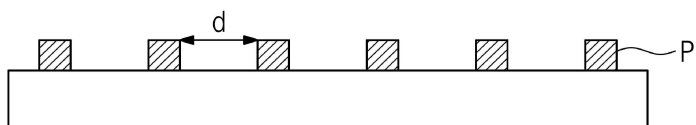
도면4



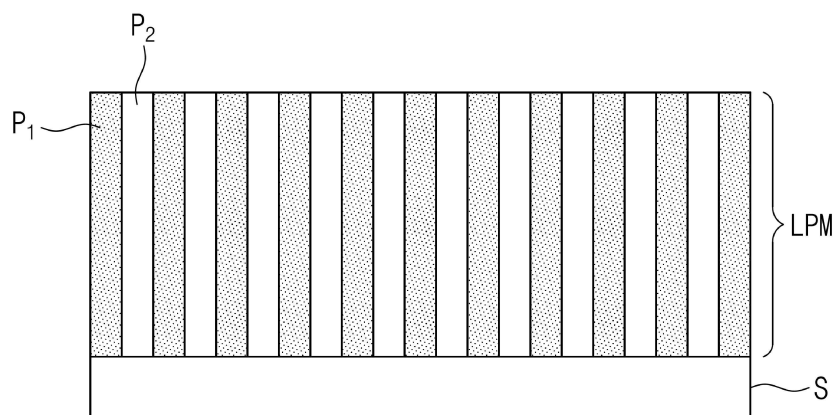
도면5



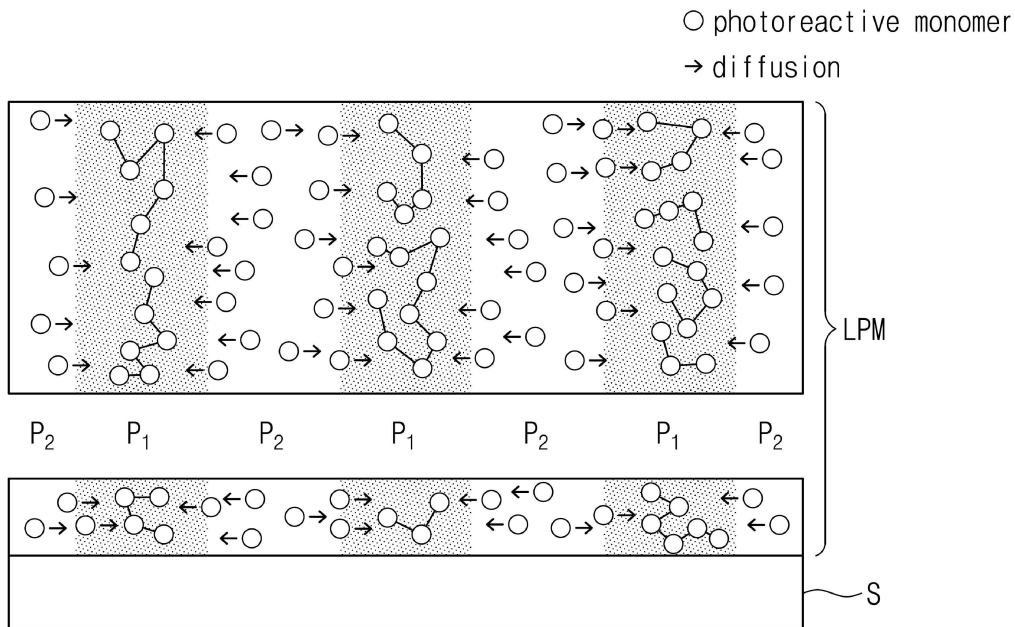
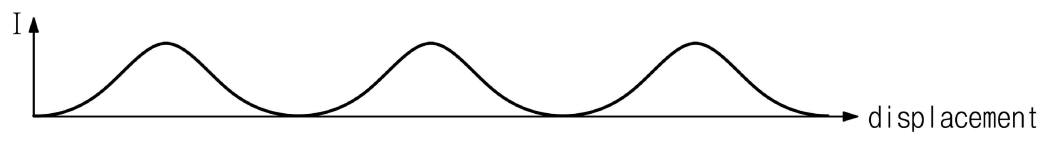
도면6



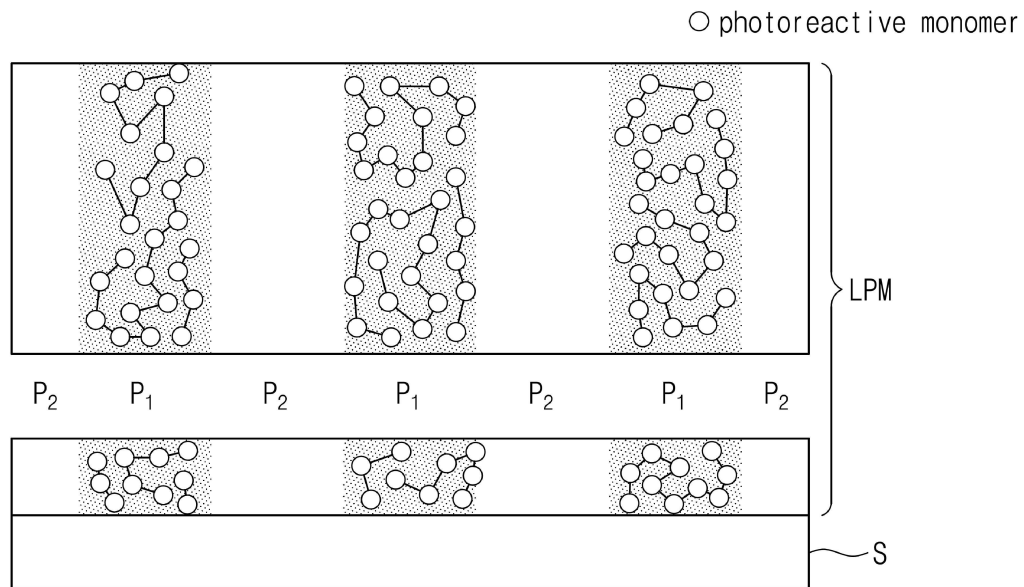
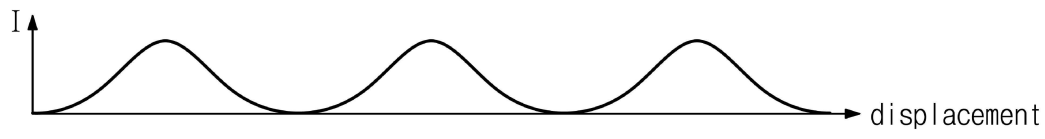
도면7



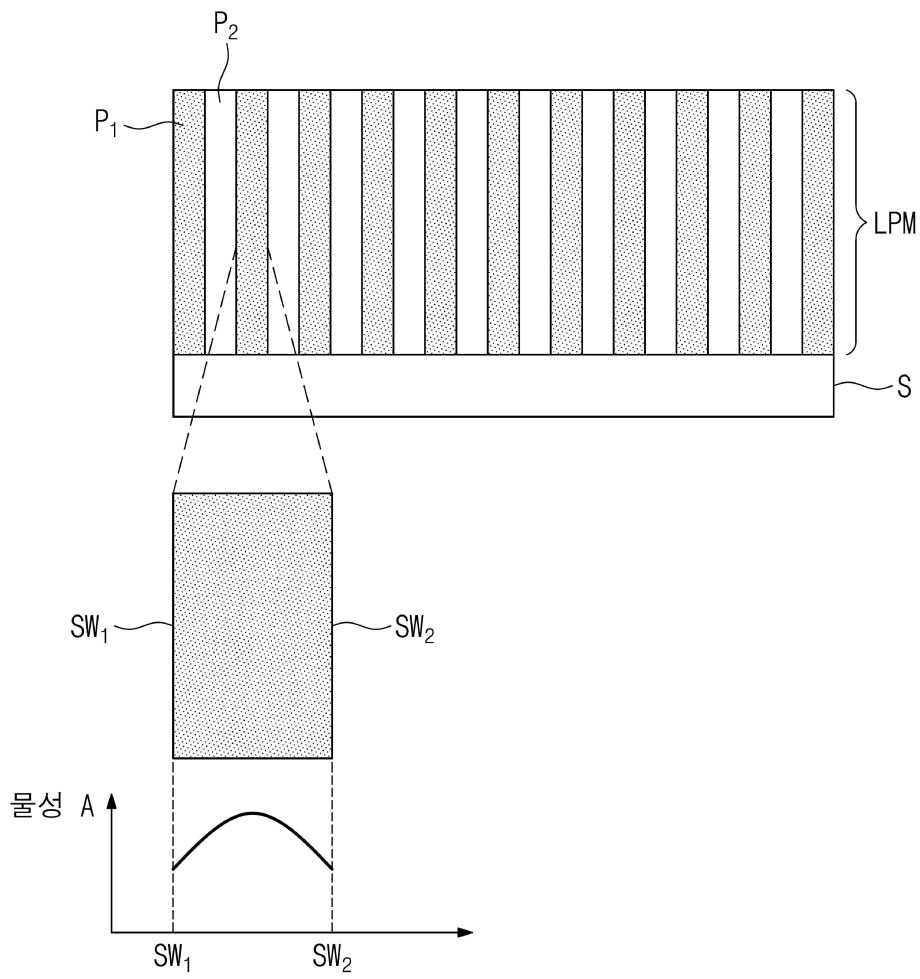
도면8



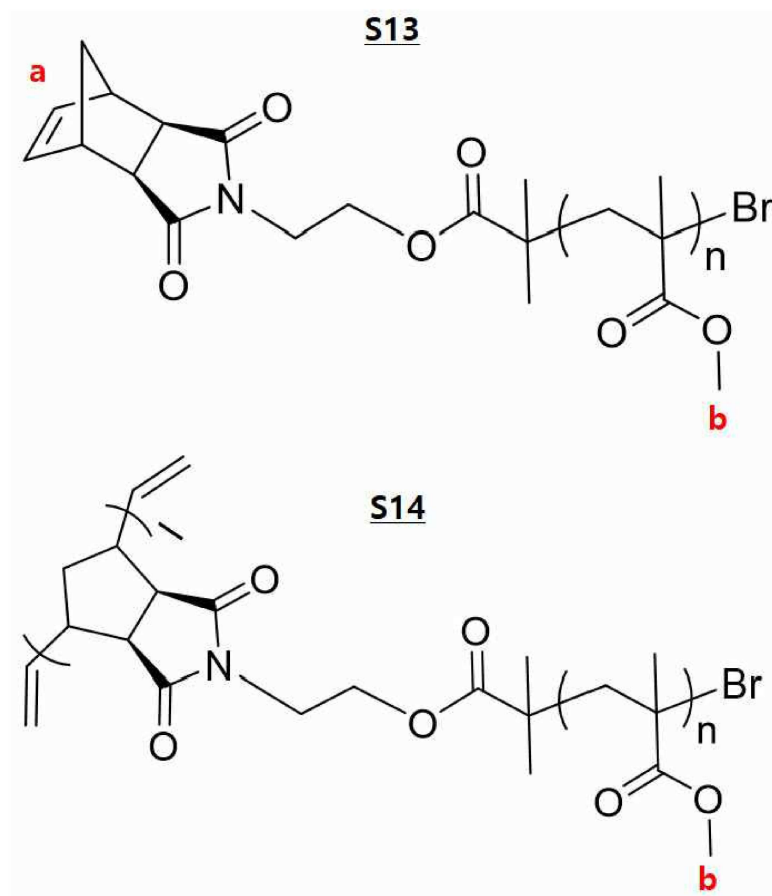
도면9



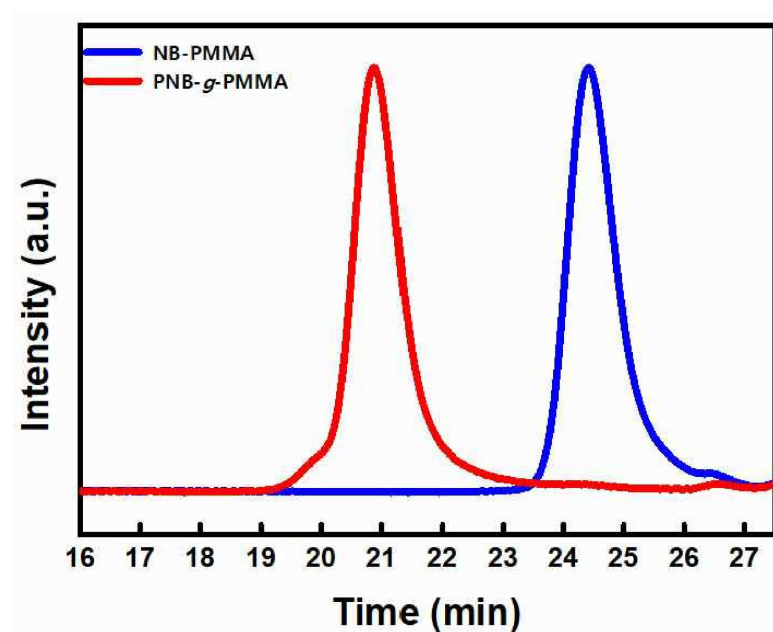
도면10



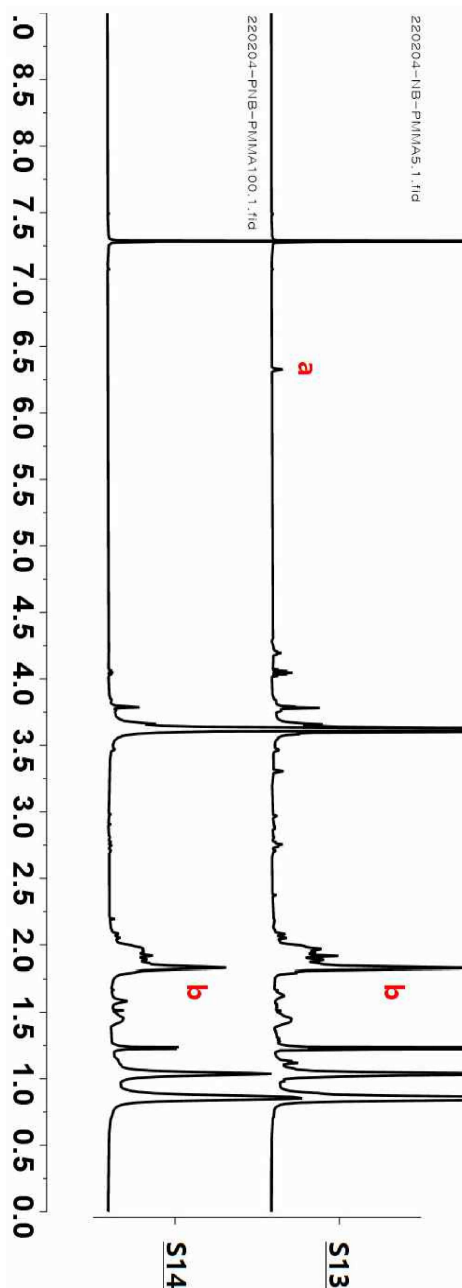
도면11



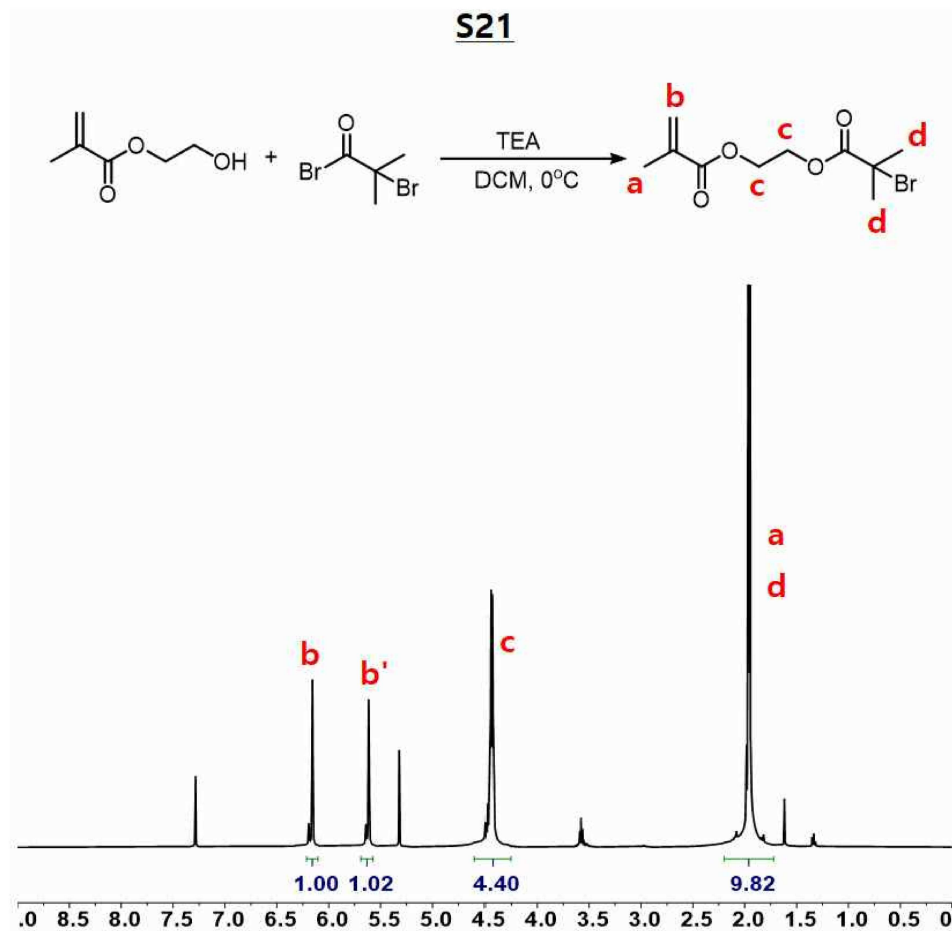
도면12



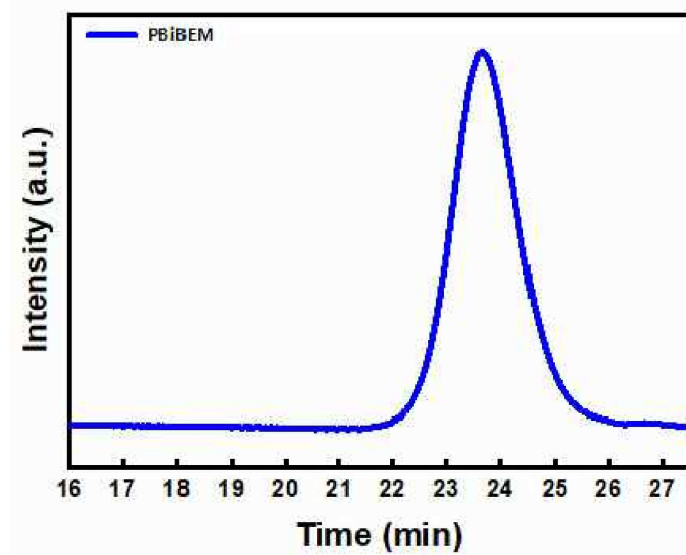
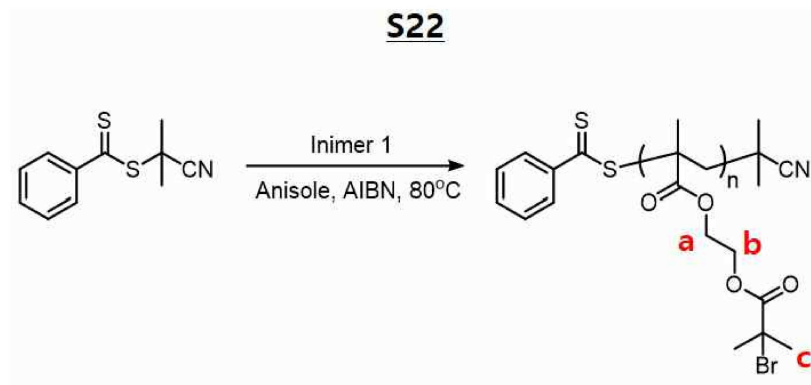
도면13



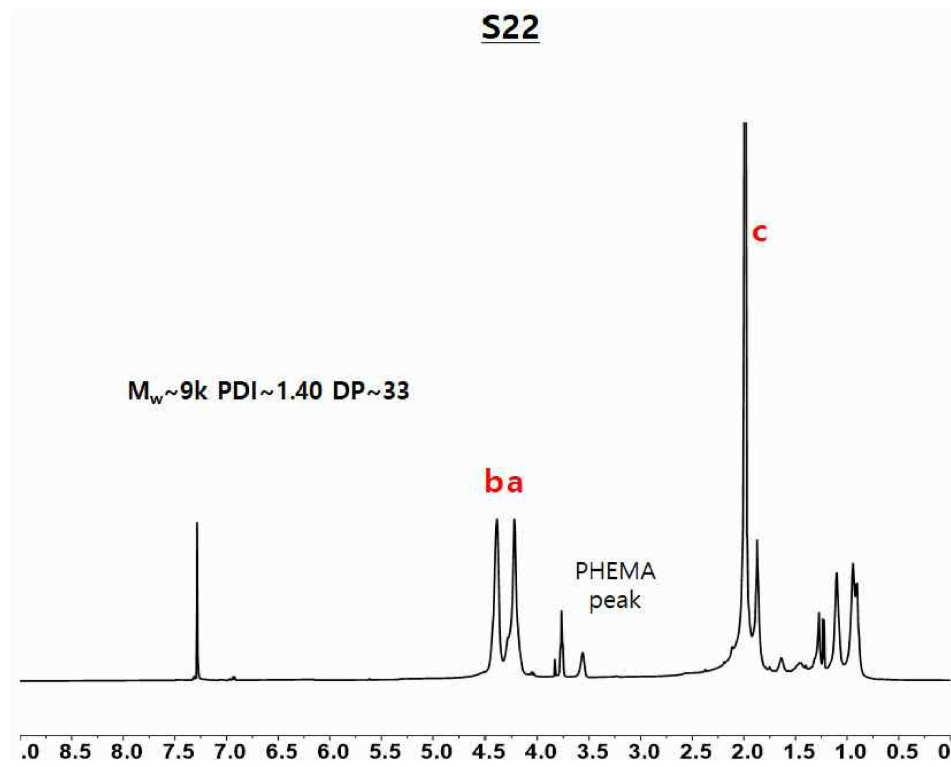
도면14



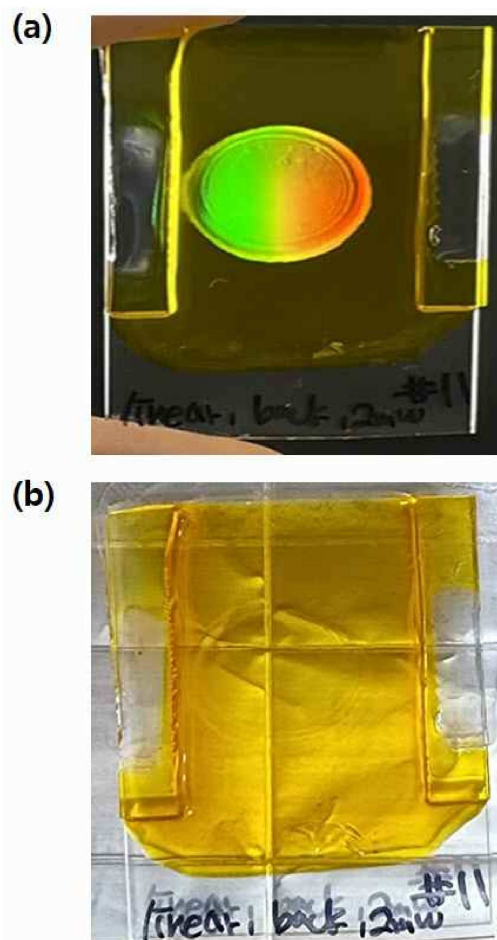
도면15



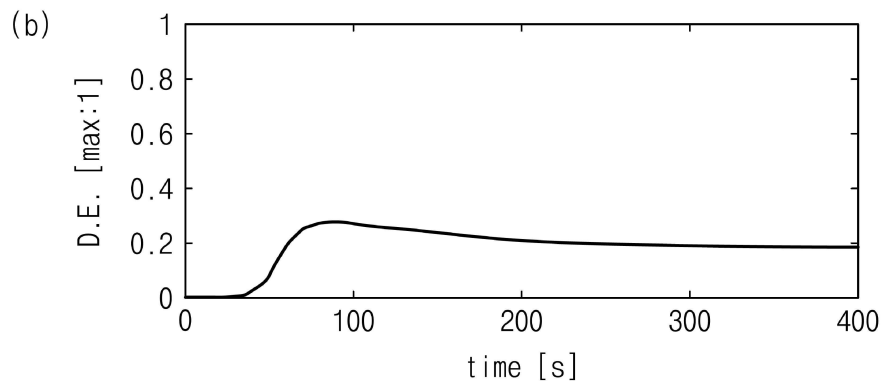
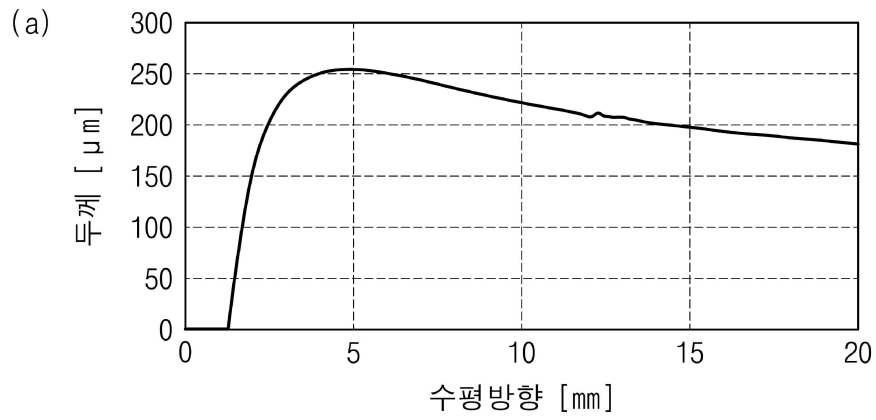
도면16



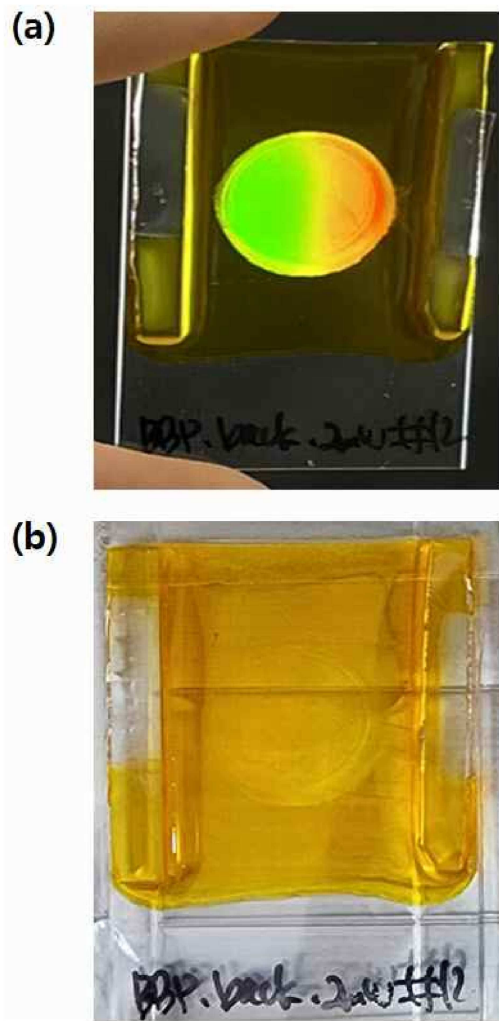
도면17



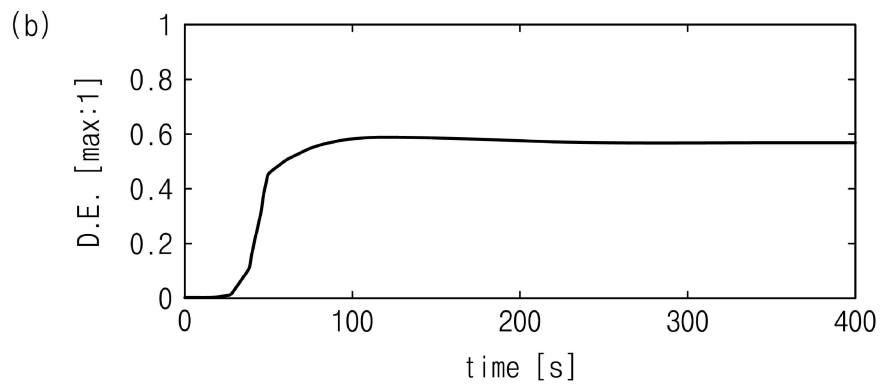
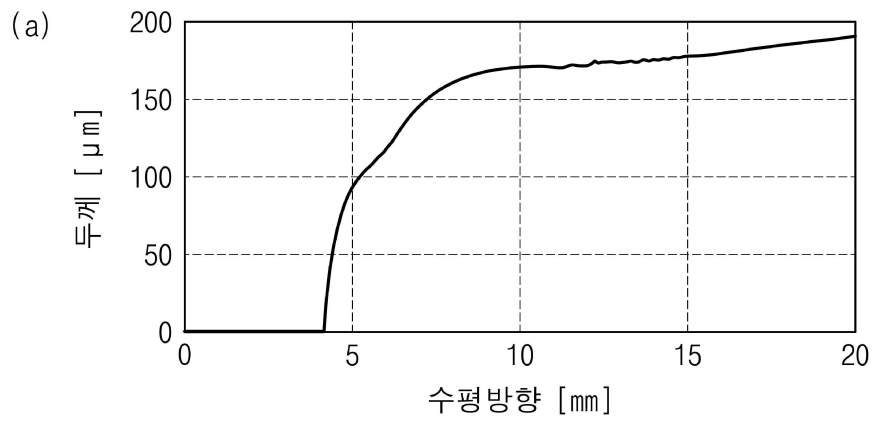
도면18



도면19



도면20



도면21

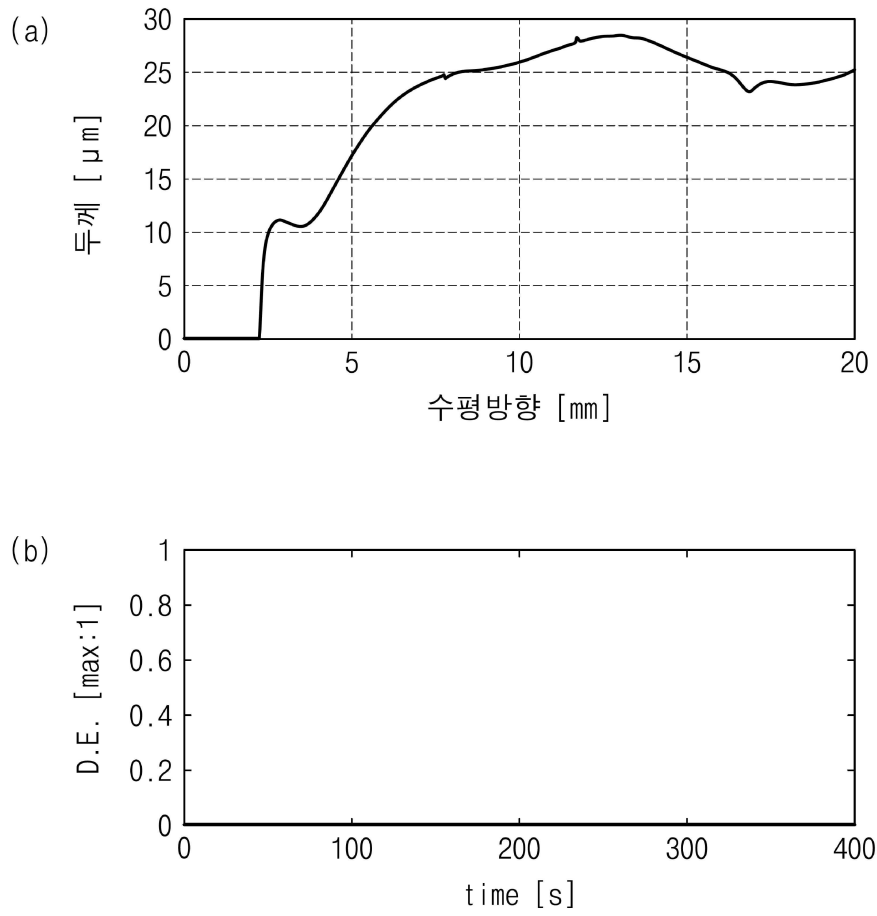
(a)



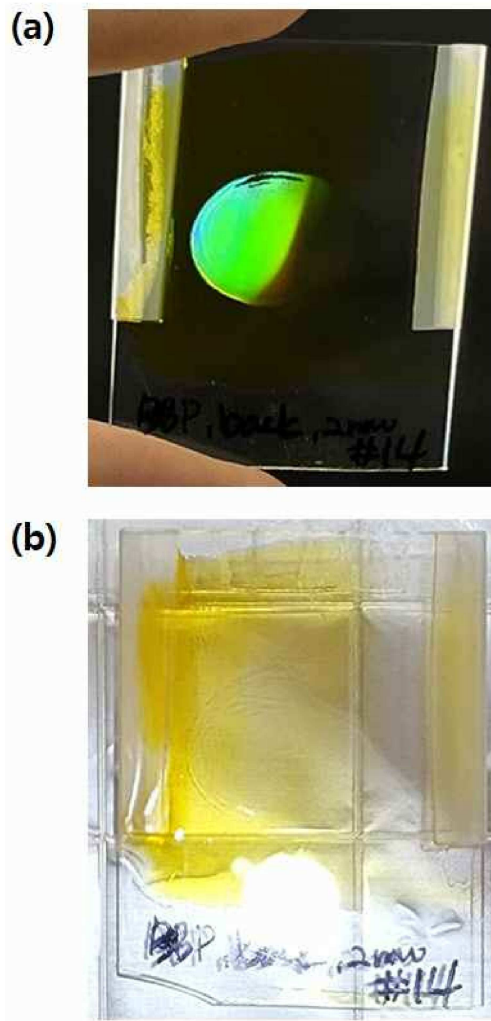
(b)



도면22



도면23



도면24

