

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 7월 21일 (21.07.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/114622 A1

- (51) 국제특허분류:
B81B 1/00 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000442
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 15일 (15.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0007294 2015년 1월 15일 (15.01.2015) KR
- (71) 출원인: 재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단 (GLOBAL FRONTIER CENTER FOR MULTISCALE ENERGY SYSTEMS) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 서울대학교산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최만수 (CHOI, Man Soo); 06305 서울시 강남구 언주로 107 205 동 703 호, Seoul (KR). 서갑양 (SUH, Kahp-Yang); 06714 서울시 서초구 남부순환로 2311-12 202 동 1003 호, Seoul (KR). 조혜성 (CHO, Hye-sung); 16297 경기도 수원시 장안구 수일로 117 번길 18, Gyeonggi-do (KR). 김상문 (KIM, Sang Moon); 11748 경기도 의정부시 시민로 245 번길 10 104 동 703 호, Gyeonggi-do (KR). 김준수 (KIM, Junsoo); 08627 서울시 금천구 독산로 21 길 40 102 동 202 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 06211 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301 호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

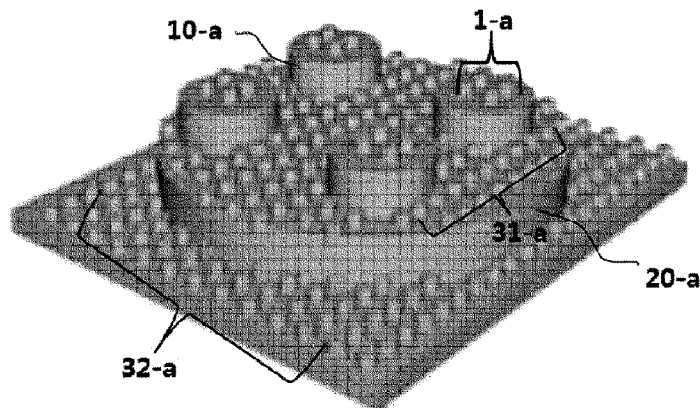
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HIERARCHICAL MICROSTRUCTURE, MOLD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING MOLD

(54) 발명의 명칭 : 계층적 미세구조물, 이를 제조하기 위한 몰드 및 이 몰드의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a hierarchical microstructure having a novel structure, and a manufacturing method for a mold for manufacturing the same. A mold for forming a hierarchical microstructure, manufactured by the manufacturing method, can form a microstructure having various hierarchical structures, for example, a micro/nano dual structure and a base/bridge dual structure, using a simple process, and can form a microstructure up to the bottom surface of each layer, thereby forming a hierarchical microstructure having a larger specific surface area. The present invention can be applied to various fields, such as surface treatment of a large moving means, a functional material having ultra hydrophobicity, an industrial robot, and an electronic element, in which such a microstructure having a multiscale is used.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 구조의 계층적 미세 구조물 및 이를 제조하기 위한 몰드 제조방법을

[다음 쪽 계속]



WO 2016/114622 A1



제공한다. 상기 제조방법으로 제조된 계층적 미세구조물 형성용 몰드는 다양한 계층구조, 예를 들면, 마이크로/나노 이중구조, 기반/브릿지 이중구조를 갖는 미세 구조물을 간단한 공정을 사용하여 형성할 수 있으며, 또한 각 층의 바닥면까지 미세 구조를 형성할 수 있어, 보다 큰 비표면적을 갖는 계층적 미세구조물을 형성할 수 있고, 이와 같은 멀티스케일을 가지는 미세 구조물이 사용되는 대형 이동수단의 표면처리, 초소수성을 갖는 기능성소재, 산업용 로봇, 전자소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 계층적 미세구조물, 이를 제조하기 위한 몰드 및 이 몰드의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 단계적, 순차적 경화방법을 이용한 계층적 미세 구조물 형성용 몰드의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 간단한 제조공정으로, 각각의 층마다 미세패턴이 형성된 계층적 미세구조물을 제조할 수 있는 몰드 및 그것을 이용하여 제조된 계층적 미세구조물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1980년대 이후 최근까지 대부분의 산업부품이 소형화되어 가고 있으며, 이러한 추세에 따라 마이크로 또는 나노 크기의 구조물(이하, '미세 구조물'이라 한다)을 형성할 필요성이 점점 커지고 있다. 이러한 요구에 부응하여 신뢰성 있는 미세 구조물을 경제적이고 용이하게 형성하기 위한 다양한 기술들이 제시되고 있다.
- [3] 미세 구조물을 형성하기 위한 대표적인 방법으로 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography) 기술이 알려져 있다. 상기 방법에 의하면, 강도가 큰 몰드를 사용함으로써 수 십 나노 크기의 작은 구조물을 만들 수 있는 장점이 있다.
- [4] 그러나 강도가 큰 몰드를 사용하고 1900psi의 강한 압력을 가하기 때문에, 음각 몰드 또는 다양한 크기의 패턴을 가지는 몰드를 사용하여 패턴을 형성하기가 쉽지 않고, 넓은 면적에 패턴을 형성하는 것 또한 쉽지 않다. 또한, 무엇보다 높은 종횡비의 구조물을 만들기가 어렵다는 단점이 있다.
- [5] 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 딱딱한 몰드가 아닌 상대적으로 부드럽고 탄성을 가진 몰드를 사용하는 다양한 소프트 리소그래피 기술이 개발되어 왔다. 그러한 기술로서, 미세접촉 프린팅(microcontact printing)이라는 방법을 예로 들 수 있다.
- [6] 이 방법에 의하면 기판 상에 잔존 층이 전혀 없이 원하는 패턴을 만들 수 있다는 장점이 있다. 그러나 PDMS 같은 화학 물질을 묻히는 방법이기 때문에, 높은 종횡비의 구조물을 만들 수 없다는 단점이 있다.
- [7] 이 외에도 소프트 리소그래피 기술의 일종으로 소위 MIMIC(Micromolding in capillaries)라 불리는 기술이 알려져 있다. 이 기술에 의하면, 패턴을 가지는 PDMS 몰드를 기판 상에 위치시킨 후, 몰드의 옆면으로부터 유체를 흘림으로써 마이크로 크기의 2차원 구조체를 형성할 수 있는 기술이다.
- [8] 이러한 방법을 여러 층으로 반복하면 높은 3차원 구조물을 형성할 수 있다. 그러나 신뢰성 있는 미세 구조물을 형성하기 위해서는 여러 층의 몰드를 정밀하게 배열하여야 하기 때문에 공정이 어렵고 복잡하다.
- [9] 이외에도 다양한 소프트 리소그래피 기술이 개발되었으며, 대부분의 소프트

리소그래피 기술은 강도가 약하고 탄성을 가지는 PDMS 몰드를 사용함에 따라 넓은 면적에 3차원 마이크로 구조물을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 나노 크기의 구조물을 만들기가 어렵다는 결정적인 한계를 가지고 있다.

- [10] 한편, 최근에는 산업부품의 소형화 경쟁이 가속화됨에 따라 계층구조(hierarchical structure)를 가지는 다양한 멀티스케일의 미세 구조물을 개발할 필요성이 증대되고 있다. 이러한 계층구조를 가지는 미세 구조물의 예로는 마이크로/나노스케일이 복합적으로 존재하는 계층구조와 공중에 떠 있는 고분자 브릿지 구조 등이 있다.
- [11] 상기 마이크로/나노스케일이 복합적으로 존재하는 계층구조는 단순구조에 비해 표면 및 광학특성을 부여할 수 있어 자연모사, 광학소자, 전기전자소자, 마이크로유체 소자 분야에서 개발의 필요성이 요구되고 있다. 최근 연구에 의하면 자연에서 찾은 게코(gecko) 도마뱀의 발바닥이나 연꽃잎 표면의 이중 거칠기(double roughness) 구조가 초소수성 표면 및 굴곡진 대상에서도 우수한 접착능력을 가진다는 것을 발견하였다.
- [12] 그러나 지금까지 이러한 이중구조를 얻기 위하여 개발된 자가조립법(self-assembly), 전기화학증착법(electrochemical deposition), 상분리법(phase separation) 등은 모두 이중구조의 정확한 제작이 어렵다는 문제점이 있다.
- [13] 구체적으로 이중구조의 미세 구조물을 형성하기 위해 포토리소그래피법을 사용하는 경우에는 본 발명의 계층구조를 얻기 위해서는 마이크로 마스크와 나노 마스크가 각각 필요하며, 이는 비용측면에서 효율적이지 못하다. 또한 e-beam을 이용한 리소그래피법을 사용하는 경우에는 정밀도가 높지만 공정속도가 느리고, 대면적 패터닝이 어렵다. 아울러, 기존의 나노임프린팅 리소그래피법을 사용하는 경우에는 높은 압력이 필요하여 마이크로 기반구조의 무너짐을 일으키게 되며, 높은 중형비의 구조를 제작하기 어렵다.
- [14] 또한, 상술한 브릿지 구조는 스마트 전기전자 장치, 광학장치, 마이크로 유체 시스템과 같은 다양한 곳에서 개발의 필요성이 요구되고 있다. 따라서 지금까지 이러한 단일 브릿지 구조를 얻기 위하여 역임프린팅법(reversible imprinting), 마이크로트랜스퍼 몰딩법(microtransfer molding), 엣지-리소그래피법(edge lithography), 직접패터닝법(direct drawing), 전기화학 패터닝법(electrochemical patterning) 등의 다양한 방법이 개발되었다.
- [15] 그러나 전술한 방법들은 패턴 크기의 조절 및 고른 대면적 패터닝이 어렵고, 장시간의 공정시간이 소요되는 등의 문제점이 있다. 특히, 기존의 방법에 의하여 제작된 브릿지 구조는 기반 구조와 브릿지 구조 사이에 이중의 계면을 포함하고 있기 때문에 구조적인 결합성이 저하되고, 전기소자에서 접촉저항이 증가되며, 다층유로에서 부분적인 누수가 발생하는 문제점이 있다.
- [16] 한편, 일반적인 자외선(UV) 경화성 고분자를 이용하여 고분자 패턴을 제작하는 경우, 고분자 패턴이 형성되는 고분자 박막과 몰드 사이에 존재하는

산소는 신뢰성 있는 고분자 패턴 형성에 부정적인 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 구체적으로 산소가 자유-라디칼(free-radical) 중합반응에서 광개시제의 라디칼과 반응하여 고분자의 중합반응을 방해한다. 따라서 형성된 고분자 패턴 표면이 충분히 경화되지 못하여 부분 경화(partial curing)된 패턴 표면이 점착성을 갖게 되고 고분자 패턴의 광학특성 및 표면특성을 저하시키는 등 부정적인 작용을 한다. 따라서 고분자 박막과 몰드 사이에 존재하는 산소의 제거를 통하여 신뢰성 있는 고종횡비(high aspect ratio)의 고분자 패턴을 형성하고자 하는 노력이 시도되고 있다.

- [17] 그러나 고분자 패턴 형성에 있어서 극복되어야 할 현상으로 인식되어져 온 산소에 의한 경화 저해 현상을 오히려 계층 구조를 가지는 미세구조물 형성에 이용할 수 있다면, 산소의 제거를 위하여 별도의 수고를 하지 않아도 될 뿐만 아니라 이종의 계면이 존재하지 않는 계층구조를 간단한 방법으로 형성할 수 있을 것이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명의 과제는 계층적 미세구조물을 형성할 수 있는 몰드의 제조방법 및 상기 제조방법을 이용하여 제조된 계층적 미세구조물 형성을 몰드를 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명의 다른 과제는 상기 몰드를 이용하여 제조된 계층적 미세구조물을 제조하는 것이다.

과제 해결 수단

- [20] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 2층 이상의 층을 갖는 계층적 구조가 형성되어 있으며, 각각의 층에 미세입체패턴이 형성되어 있는 계층적 미세구조물을 제공한다.
- [21] 상기 계층적 미세구조물은 2층 이상의 계층적 구조가 일체로 형성되어 있으며, 상기 미세입체패턴은 각각의 층이 서로 같거나 다른 크기 또는 모양을 갖는 것일 수 있다.
- [22] 본 발명은 다른 과제를 해결하기 위하여,
- [23] 상기 계층적 미세구조물의 각 층에 형성된 미세입체패턴에 상응하는 음각 패턴이 형성되어 있는 계층적 미세구조물 제조용 몰드를 제공한다.
- [24] 본 발명은 또 다른 과제를 해결하기 위하여,
- [25] 제1 패턴이 형성된 제1 고분자 패턴막을 준비하는 단계;
- [26] 양면에 각각 제1 및 제2 부분 경화층이 형성되어 있으며 상기 제1 패턴의 크기보다 큰 크기 갖는 제2 패턴의 개구부가 형성되어 있는 제2 고분자 패턴막을, 상기 제1 부분 경화층이 상기 제1 고분자 패턴막의 제1 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및
- [27] 상기 제2 고분자 패턴막의 제2 부분 경화층에 상기 제2 패턴의 크기보다 작은

제3 패턴을 형성하는 단계;

[28] 를 포함하는 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법이 제공된다.

[29] 일 실시예에 따르면, 상기 제3 패턴이 형성된 제2 고분자 패턴막 상에, 상기 제2 패턴의 크기보다 큰 제4 패턴의 개구부가 형성되어 있으며 양면에 각각 제3 및 제4 부분 경화층을 갖는 제4 고분자 패턴막을 상기 제3 부분 경화층이 상기 제3 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및

[30] 상기 제4 고분자 패턴막의 상기 제4 부분 경화층 상에 상기 제4 패턴 보다 크기가 작은 제5 패턴을 형성하는 단계가 더 포함될 수 있다.

[31] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 고분자 패턴막 또는 제4 고분자 패턴막은,

[32] 상기 제2 패턴 또는 제4 패턴에 대칭되는 볼록부를 갖는 입체 패턴이 형성된 제1 스탬프와 패턴이 형성되지 않은 평평한 면을 갖는 제2 스탬프를 준비하는 단계;

[33] 상기 제1 스탬프의 입체 패턴 상에 고분자 패턴막 형성용 수지 조성물을 코팅하고 그 위에 상기 제2 스탬프를 위치시킴으로써 상기 수지 조성물이 표면에 대한 친화도의 차이에 따른 젖은 특성에 의해 상기 입체 패턴의 오목한 부분으로 유동하도록 하여 상기 볼록부가 고분자 수지 조성물 코팅층을 두께 방향으로 관통하도록 하는 단계;

[34] 상기 제1 스탬프와 제2 스탬프를 통해 일정 압력을 가하면서 자외선을 조사함으로써 상기 수지 조성물을 경화시키는 단계; 및

[35] 상기 제1 스탬프 및 제2 스탬프를 제거하는 단계에 의해 제조되는 것일 수 있다.

[36] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 스탬프 및 제2 스탬프는 산소투과성 및 광투과성 고분자 재질로 제작되어, 자외선 조사에 의한 고분자 수지 조성물 경화시 제1 및 제2 스탬프와 인접한 고분자 수지 조성물의 경화도가 고분자 수지층 중심부의 경화도보다 낮아지는 것일 수 있다.

[37] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 및 제2 스탬프는 각각 독립적으로 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리우레탄아크릴레이트(PUA)를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상으로 제조된 것일 수 있다.

[38] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 고분자 패턴막 또는 제4 고분자 패턴막의 제조에 있어서, 상기 자외선 조사에 의한 경화과정은 250 내지 400nm 파장의 자외선에서 5초 내지 3분 미만의 시간 동안 조사되는 것일 수 있다.

[39] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 고분자 패턴막 또는 제4 고분자 패턴막의 제조에 있어서, 상기 자외선 조사에 의한 경화과정은 250 내지 400nm 파장의 자외선에서 5초 내지 30초 이하의 시간 동안 조사되는 것일 수 있다.

[40] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 고분자 패턴막 또는 제4 고분자 패턴막의 제조에 있어서, 상기 자외선 조사시 가해지는 압력이 25g/cm² 내지 1 kg/cm² 일 수 있다.

[41] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 또는 제4 부분 경화층상의 고분자 패턴 형성은

[42] 상기 부분 경화층에 형성하고자 하는 패턴에 대칭되는 패턴을 갖는 스탬프를 위치시키는 단계; 및

- [43] 상기 부분 경화층이 상기 스탬프의 형상에 따라 유동하여 고분자 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [44] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 또는 제4 부분 경화층에 고분자 패턴 형성은,
- [45] 상기 부분 경화층에 형성하고자 하는 패턴에 대칭되는 패턴을 갖는 스탬프를 일정 압력으로 위치시켜 상기 부분 경화층에 패턴을 전사시키는 단계; 및
- [46] 상기 부분 경화층이 상기 스탬프의 형상에 따라 유동하여 고분자 패턴을 형성할 때 감압조건을 인가하여 유동을 용이하게 하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [47] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 또는 제4 부분 경화층상의 고분자 패턴 형성에 있어서, 상기 스탬프는 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리우레탄아크릴레이트(PUA)를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상으로 제조된 것일 수 있다.
- [48] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 또는 제4 부분 경화층상의 고분자 패턴 형성에 있어서, 상기 일정 압력이 1 내지 10 kg/cm^2 일 수 있다.
- [49] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 또는 제4 부분 경화층상의 고분자 패턴 형성에 있어서, 상기 감압조건은 10^{-2} 내지 10^{-12} Pa 일 수 있다.
- [50] 일 실시예에 따르면, 상기 제3 패턴 형성 후 상기 고분자 패턴층을 250 내지 400 nm 파장의 자외선에서 3분 이상 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [51] 일 실시예에 따르면, 상기 제5 패턴이 형성된 제4 고분자 패턴막 상에, 상기 제4 패턴의 크기보다 큰 제6 패턴의 개구부가 형성되어 있으며 양면에 각각 부분 경화층을 갖는 제6 고분자 패턴막을 상기 부분 경화층 중 일면이 상기 제5 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및 상기 제6 고분자 패턴막의 다른 부분 경화층 상에 상기 제6 패턴보다 크기가 작은 제7 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법을 반복함으로써 3층 이상의 다층 구조를 갖는 계층적 미세구조물 형성용 몰드를 제조할 수 있다.
- [52] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 제조방법으로 제조된 계층적 미세구조물 형성용 몰드를 제공한다.
- [53] 본 발명의 또 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 몰드를 이용하여 제조된 계층적 미세 구조물을 제공한다.

발명의 효과

- [54] 본 발명 따른 계층적 미세구조물 형성용 몰드를 이용하여 다양한 계층구조, 예를 들면, 마이크로/나노 이중구조, 기반/브릿지 이중구조를 가지는 미세 구조물을 간단한 공정을 사용하여 형성할 수 있으며, 또한 각 층의 바닥면까지 미세구조를 형성할 수 있음으로써, 보다 증가된 비표면적을 갖는 계층적 미세구조물을 형성할 수 있다. 이와 같은 멀티스케일을 가지는 계층적 미세 구조물은 대형 이동수단의 표면처리, 초소수성을 갖는 기능성소재, 산업용 로봇, 전자소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [55] 도 1은 일 구현예에 따른 계층적 미세구조물의 모식도이다.
- [56] 도 2는 종래의 임프린트 리소그래피 기술로 제조된 계층적 미세 구조물의 모식도이다.
- [57] 도 3은 일 실시예에 따른 계층적 미세구조물 형성용 몰드 제조공정의 개략도이다.
- [58] 도 4는 일 실시예에 따른 제2 고분자 패턴막 제조공정의 개략도이다.
- [59] 도 5는 자외선 조사시간에 따른 아크릴 단량체의 FT-IR 스펙트럼 변화를 나타낸 그래프이다.
- [60] 도 6은 일 실시예에 따른 제조방법으로 제조된 계층적 미세구조물의 SEM 사진이다.
- [61] 도 7은 일 실시예에 따른 제2 고분자 패턴막 제조공정시 디웨팅을 이용한 코팅 공정을 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [62] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.
- [63] 본 발명에 따른 계층적 미세구조물은 2층 이상의 층을 갖는 계층적 구조가 형성되어 있으며, 각각의 층에 미세입체패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [64] 상기 계층적 미세구조물은 2층 이상의 계층적 구조가 일체로 형성되어 있으며, 상기 미세입체패턴은 각각의 층이 서로 같거나 다른 크기 또는 모양을 갖는 것일 수 있다.
- [65] 본 발명에 따른 계층적 미세구조물은 몰드를 사용하여 제작될 수 있는데 몰드에는 각각의 층에 형성된 미세입체패턴에 상응하는 음각 패턴이 형성되어 있어서 간단한 공정으로 계층적 미세구조물을 제작할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에 의한 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법은,
- [67] 제1 패턴이 형성된 제1 고분자 패턴막을 준비하는 단계;
- [68] 양면에 각각 제1 및 제2 부분 경화층이 형성되어 있으며 상기 제1 패턴의 크기보다 큰 크기 갖는 제2 패턴의 개구부가 형성되어 있는 제2 고분자 패턴막을, 상기 제1 부분 경화층이 상기 제1 고분자 패턴막의 제1 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및
- [69] 상기 제2 고분자 패턴막의 제2 부분 경화층에 상기 제2 패턴의 크기보다 작은 제3 패턴을 형성하는 단계;
- [70] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [71] 또한, 본 발명은,
- [72] 상기 제3 패턴이 형성된 제2 고분자 패턴막 상에, 상기 제2 패턴의 크기보다 큰 제4 패턴의 개구부가 형성되어 있으며 양면에 각각 제3 및 제4 부분 경화층을 갖는 제4 고분자 패턴막을 상기 제3 부분 경화층이 상기 제3 패턴과 접하도록

위치시키는 단계; 및

- [73] 상기 제4 고분자 패턴막의 상기 제4 부분 경화층 상에 상기 제4 패턴 보다 크기가 작은 제5 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 추가 고분자 패턴막 형성 공정을 추가함으로써, 2층 이상의 계층적 미세구조를 형성하기 위한 몰드를 제조할 수 있다.
- [74] 본 발명에 따른 계층적 미세구조물은 도 1에 도시된 바와 같이 다양한 계층구조, 예를 들면, 마이크로/나노 이중구조, 기반/브릿지 이중구조를 가지는 미세 구조물일 수 있다.
- [75] 본 발명에 따른 미세구조물은 2층 이상의 층을 갖는 계층적 구조(10-a, 20-a)가 형성되어 있으며, 각각의 층에 미세입체패턴(1-a, 31-a, 32-a)이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이러한 계층적 미세구조물은 2층 이상의 계층적 구조가 일체로 형성되어 있으며, 상기 미세입체패턴은 각각의 층이 서로 같거나 다른 크기 또는 모양을 갖도록 할 수 있다. 특히 각 층의 바닥 면까지 미세 구조(31-a, 32-a)를 형성할 수 있는 것이 특징이다.
- [76] 도 2는 종래의 임프린트 리소그래피 방법으로 제조된 계층적 미세구조물을 도시하는데, 바닥면에는 미세패턴을 형성하지 못하였음을 알 수 있다. 본 발명에 따른 계층적 미세구조물은 이 경우에 비해 보다 큰 비표면적을 갖는 계층적 미세구조물을 형성할 수 있다.
- [77] 이와 같은 멀티스케일을 가지는 미세 구조물은 대형 이동수단의 표면처리, 초소수성을 갖는 기능성소재, 산업용 로봇, 전자소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.
- [78] 예를 들어, 본 발명에 의한 마이크로/나노 이중 구조물의 형성방법을 사용하면 최적화되어 있는 자연계의 각종 섬모를 모사할 수 있으며, 구체적으로, 나노수준의 섬모를 모사함으로써 각종 재료 표면의 마찰저항이나 항력을 감소시킬 수 있다. 이러한 기술은 자동차 등의 운송수단, 특히 항공기, 선박, 심해저 탐사선 등의 대형 이동수단의 표면에 적용될 수 있다.
- [79] 또한, 본 발명에 의한 미세 구조물의 형성방법을 이용하여 초소수성 또는 고접착성 등의 성질을 가지는 새로운 기능성 소재를 개발할 수 있으며, 구체적으로, 초소수성을 가지는 소재를 사용하여 자정기능이나 습기 방지기능을 요구하는 소재, 예를 들어, 건축용 외장재, 가정용 및 산업용 고기능성 유리, 광학용 렌즈 등에 적용할 수 있다.
- [80] 또한, 거칠기가 20 마이크로 이하인 거친 표면이나 굴곡진 표면에서 계층구조에 의하여 형성된 고접착성을 가지는 소재를 사용하여 벽면 등을 수직으로 이동할 수 있는 로봇 등을 개발에도 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [81] 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들에 의한 부분 경화를 이용한 계층적 미세 구조물의 형성방법을 상세하게 설명한다.

- [82] 도 3은 본 발명의 실시예에 의한 계층적 구조물 형성용 몰드의 제조방법을 설명하기 위한 개략도이다.
- [83] 도 3을 참조하면, i)단계 공정은 제1 패턴(1-a)이 형성된 제1 고분자 패턴막(1)상에 양면에 각각 제1 및 제2 부분 경화층(10-6, 10-7)이 형성되어 있으며 상기 제1 패턴의 크기보다 큰 직경을 갖는 개구부(10-b)가 형성되어 있는 제2 고분자 패턴막(10)을 상기 제1 부분 경화층(10-6)이 상기 제1 고분자 패턴막(1)의 제1 패턴과 접하도록 위치시킨 다음 상기 제2 고분자 패턴막(10)의 제2 부분 경화층(10-7)에 상기 제2 패턴의 크기보다 작은 제3 패턴(31-a)을 형성하는 제3 스탬프(31)를 위치시키고, ii)단계 공정의 UV 조사를 통해 제1 경화과정을 통해 제1 패턴층(1-1) 및 제2 패턴층(10-1)이 형성된 2층 구조의 구조물을 형성한다. 이 때, 상기 UV 조사 공정은 20초 내지 3분의 시간 동안 250 내지 400 nm 파장의 자외선에 조사되는 것일 수 있다.
- [84] 다음 iii)단계 공정부터는 상기 i), ii)단계를 반복함으로써 계층적 구조의 층수를 증가시킬 수 있는 방법으로서, 상기 제2 패턴막의 개구부(10-b) 보다 큰 직경의 개구부(20-b)를 가지며, 제3 및 제4 부분 경화층(20-6, 20-7)을 갖는 제4 고분자 패턴막(20)을 상기 제3 패턴과 접하도록 위치시킨 후 제5 패턴을 형성하는 제4 스탬프(32)를 제4 부분 경화층(20-7)에 접하도록 위치시킨 후 UV를 조사하여 완전경화 함으로써 2층 이상의 계층적 미세구조물 형성용 몰드(100)를 제조할 수 있다. 이때, 상기 완전경화는 3분 이상의 시간 동안 250 내지 400 nm 파장의 자외선에 조사되는 것일 수 있다.
- [85] 도 6은 일 실시예에 따라 제조된 몰드를 이용하여 제조된 계층적 미세구조물의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- [86] 또한, 상기 제1 및 제2 부분경화층이 형성된 제2 고분자 패턴막 및 제3 및 제4 부분경화층(20-7)이 형성된 제4 고분자 패턴막은 하기의 공정을 통해 별도로 제조되는 것일 수 있다.
- [87] 도 4를 참조하면, 상기 제2 패턴(10-a)에 대칭되는 볼록부를 갖는 입체 패턴이 형성된 제1 스탬프(11)와 패턴이 형성되지 않은 평평한 면을 갖는 제2 스탬프(12)를 제2 또는 제4 고분자 패턴막(10, 20) 형성용 수지 조성물을 코팅하고 그 위에 상기 제2 스탬프(12)를 위치시킴으로써 상기 수지 조성물이 모세관력에 의하여 상기 입체 패턴의 오목한 부분으로 유동하도록 하여 상기 볼록부가 고분자 수지 조성물 코팅층을 두께 방향으로 관통하도록 하는 단계; 상기 제1 스탬프와 제2 스탬프를 통해 일정 압력을 가하면서 자외선을 조사함으로써 상기 수지 조성물을 경화시키는 단계; 및 상기 제1 스탬프 및 제2 스탬프를 제거하는 단계에 의해 제조될 수 있다.
- [88] 상기 부분 경화층이 형성된 고분자 패턴막(10, 20)의 형성방법은 자외선 경화성의 고분자 박막 상에 제1 스탬프(11) 및 제2 스탬프(12)를 접촉시키면 모세관력에 의하여 상기 고분자 박막이 상기 제 1 스탬프의 음각부(오목한 부분)로 유동하여 음각부분을 채우게 된다. 이어서, 상기 유동한 고분자 박막에

자외선을 조사하면 부분 경화층을 가지는 상기 고분자 패턴막(10, 20)이 형성되게 된다.

- [89] 이 때, 부분 경화층을 형성하기 위한 자외선의 조사시간은 스탬프로 사용되는 물질의 성질, 예를 들면, 공기가 통과하는 다공성 구조인지 여부 등과 같은 성질, 및 고분자 박막의 종류 등에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 박막으로 PUA(폴리우레탄 아크릴레이트)를 사용하고, 몰드로서 PUA 또는 PDMS 소재를 사용하면, 자외선을 약 5초 내지 3분, 바람직하게는 약 5 내지 30초의 범위의 시간 동안 조사함으로써 약 5 μ m 이내의 부분 경화층이 형성될 수 있다. 도 5에는 폴리 아크릴레이트의 자외선 조사에 따른 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있는데, 이를 참조하면, 자외선 조사의 시간이 길어짐에 따라 아크릴 단량체의 peak 크기가 감소하고 있음을 나타내며, 이때 단량체의 peak 크기는 30초 이후에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.
- [90] 상기 스탬프(11, 12, 31, 32)로는 폴리우레탄 아크릴레이트(Polyurethane acrylate; PUA), 폴리디메틸실록산(Poly-Dimethylsiloxane: PDMS), ETFE(Ethylene Tetrafluoroethylene), PFA(Perfluoroalkyl acrylate), PFPE(Perfluoropolyether), PTFE(Polytetrafluoroethylene) 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 폴리머 스탬프와 같은 고분자, 또는 산화실리콘(SiO₂)와 같은 무기물을 단독으로 또는 2 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 스탬프는 마이크로 스케일로 패턴화 되어있을 수 있으며, 상기 스탬프를 통해 수 내지 수십 마이크로미터 크기의 구조물을 형성시킬 수 있도록 상기 스탬프의 내부에 양각 부분 및 음각 부분이 마이크로미터 크기로 형성된 스탬프를 사용할 수 있다.
- [91] 상기 고분자 패턴막에 사용되는 수지는 폴리디메틸실록산(PDMS; polydimethylsiloxane), 또는 광경화성 수지일 수 있다. 상기 PDMS(polydimethylsiloxane)는 그 자체가 투명하면서도 고분자재료에 대해 낮은 반응성과 계면에너지를 갖기 때문에 상기 SFIL(Step & Flash Imprint Lithography) 공정 등에서 광을 투과시킬 수 있으며 중합체에 패턴을 압인(imprint)한 후에 발생할 수 있는 스티킹(sticking)이나 패턴의 왜곡 없이 스탬프와 패턴이 형성된 고분자를 분리할 수 있다. 또한 탄성이 좋아 불균일한 표면에서조차 일정한 컨택(contact)을 줄 수 있으며, 패턴상의 디펙트(defect)를 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 상기 광경화성수지는 폴리에스테르(polyester)계, 폴리에폭시(epoxy)계, 폴리우레탄(polyurethane)계, 폴리에테르(polyether)계 또는 폴리아크릴(acryl)계 등일 수 있다.
- [92] 상기 개구부(10-b, 20-b)가 형성된 고분자 패턴막(10, 20)을 형성하는 공정에 있어서, 선택적으로 상기 스탬프(11, 12)에 고분자 수지 조성물을 코팅시킨 후에, 상기 스탬프에 소정의 압력을 가하여 고분자 수지 조성물과 상기 스탬프의 패턴 면이 균일하게 접촉되도록 할 수도 있다. 이때 압력은 약 0.025 내지 1 kg/cm²의 압력을 가하는 것이 바람직하다. 약 0.025 kg/cm²미만의 낮은 압력을 가하면, 고분자 수지 조성물과 스탬프의 접촉에 의한 모세관 효과를 촉진효과를

기대하기 힘들다. 또한, 약 1 kg/cm^2 을 초과하여 압력을 가하는 경우 후술하는 본 발명에서 의도하는 모세관 현상에 의해 미세 패턴이 형성되는 것이 아니라 기존의 발명과 같이 압력에 의한 패턴이 형성됨으로써 마이크로 기반구조의 무너짐을 일으키게 되며, 높은 종횡비의 구조를 제작하기 어렵게 되는 문제가 발생할 수 있다.

- [93] 일반적으로 고분자는 대부분 유리전이온도(T_g)를 가지고 있는데 이 온도가 되면 고분자가 액체의 성격을 띠게 되며 유동성을 가지게 된다. 이때 고분자를 끌어올릴 수 있는 형상을 지닌 스탬프를 고분자에 접촉시키면 모세관 현상에 따라 고분자가 상기 몰드의 형상을 따라 움직이게 될 수 있다.
- [94] 상기 고분자 수지 조성물을 이루는 물질이 상온에서 유동성을 갖는 고분자 물질일 경우에는 제1 및 제2 스탬프(11, 12)를 상기 고분자 수지 조성물에 밀착 접촉시킴으로써 모세관 현상을 유발시켜 고분자 패턴을 형성할 수 있으나, 만약 상기 고분자 수지 조성물을 이루는 물질이 상온에서 유동성을 갖지 않는 고분자 물질일 경우에는 상술한 바와 같이 소정의 온도 조건으로 열처리 공정을 수행하여 모세관 현상을 유발시킬 수 있다. 상기 소정 온도는 고분자 수지 조성물에 사용되는 고분자 수지의 유리전이온도(T_g)일 수 있다. 또한, 상기 고분자 수지 조성물을 이루는 고분자 물질이 유동성을 갖지 않는 경우, 상기 고분자 수지 조성물에 솔벤트 등을 흡수(또는 침투)시켜 유동성을 확보하여 모세관 현상을 나타나게 할 수 있다.
- [95] 이와 같이 모세관 현상에 따라 상기 고분자 수지 조성물은 상기 스탬프의 음각 부분을 채울 수 있으며, 제1 스탬프(11)의 양각 부분이 제2 스탬프(12)와 접촉하거나 혹은 일정한 거리 이하의 가까운 거리로 접근하게 되며, 자외선이 일정시간 동안 조사됨에 따라 상기 고분자 수지막은 제2 고분자 패턴 및 제4 고분자 패턴막의 개구부(10-b, 20-b)를 형성한다.
- [96] 또한 상기 고분자 패턴막은 부분 경화층(10-6, 10-7, 20-6, 20-7)을 가질 수 있는데, 이러한 부분 경화층은 일반적으로, 자유라디칼 중합반응에 있어서 산소는 광 개시제의 라디칼과 반응하여 고분자의 중합반응을 방해하여 점착성표면, 광학특성 및 표면특성을 감소시키는 작용을 하게 되는데, 이에, 산소 투과성을 갖는 스탬프 사용 또는 스탬프 접촉시 스탬프와 고분자 사이 빈 공간에 갇힌 산소가 자외선에 노출된 고분자 수지 조성물이 경화되는 것을 방해하여 상기 고분자 수지 조성물의 경화도가 낮아지는 현상에 의해 형성될 수 있다. 상기한 원리를 이용하여 본 발명은 제2 고분자 패턴막 및 제4 고분자 패턴막에 부분 경화층(10-7, 20-7)을 형성시키고, 상기 부분 경화층에 제3 패턴(31-a) 및 제5 패턴(32-a)을 형성함으로써, 계층적 미세구조를 갖는 구조물을 형성할 수 있는 몰드를 형성할 수 있으며, 이와 같은 방식으로 형성된 다층 구조를 갖는 몰드는 이중의 계면을 갖지 않아 기계적 강도가 향상될 수 있다.
- [97] 이때, 상기 부분 경화층이란 별도의 스탬프에 접촉되어도 상기 스탬프의 음각 부분으로 그 일부가 유동될 수 있을 정도로 형성된 경화된 층을 의미하며,

특정적으로는 10 내지 100 MPa, 바람직하게는 10 내지 50 MPa의 경도(hardness), 및 100 내지 1500 MPa, 바람직하게는 200 내지 500 MPa의 인장강도(elastic modulus)를 가지는 경화층을 의미한다.

- [98] 구체적으로, 스탬프의 음각 부분으로 유입된 고분자 물질의 상부는 음각 부분에 잔존하는 산소에 의해 자외선에 노출되어 경화되는 현상을 간섭반응으로써 부분 경화층이 형성되게 된다. 이때, 음각 부분의 바탕면과 가장 인접한 고분자 물질의 상부 $1\mu\text{m}$ 부분은 산소에 심각하게 노출되어 고분자의 중합반응이 많이 이루어지지 않아 낮은 인장강도 값을 가지게 된다. 여기서, $5\mu\text{m}$ 이상의 깊이까지는 산소가 고분자 물질을 투과하지 못하므로, 부분 경화층의 최대 길이는 약 4 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 따라서, 고분자막이 스탬프와 접촉하는 면을 포함하는 부분은 부분경화층을 형성하게 되고, 상기 부분경화층 사이에는 산소가 투과되지 않아 좀더 견고하게 경화된 중간층을 형성하게 된다. 즉 예를 들면, 도 4의 제2고분자 패턴막의 제조에 있어서, 고분자가 스탬프와 접하는 면은 상기 제2고분자 패턴막의 제1부분경화층(10-6) 및 제2부분경화층(10-7)을 형성하고, 상기 부분경화층 사이로 중간층(10-5)을 형성하게 된다. 이는 도 3의 제4 패턴막(20) 형성에 있어서도 동일하게 적용되어, 제1 경화된 제2 고분자 패턴막(10-1)과 접하는 부분 및 제4 스탬프(32)와 접하는 부분에서 제4 고분자 패턴막의 부분경화층(20-6, 20-7)이 형성되며, 그 사이로 경화가 좀더 많이 진행된 중간층에 제4 고분자 패턴막의 중간층(20-5)을 형성하게 된다.
- [99] 한편, 상기 부분 경화층을 갖는 제2 및 제4 고분자 패턴막(10, 20)의 제조 과정에 있어서, 상기 자외선 조사는 상기 제1 고분자 패턴막(1)에 부분 경화층(10-6, 10-7, 20-6, 20-7)을 형성하기 위한 것이므로, 상기 자외선의 조사시간은 상기 고분자 패턴막에 부분 경화층을 형성시킬 수 있는 정도의 시간이라면, 그 범위가 특별히 한정되지 않는다. 특히, 스탬프(11, 12)로 사용되는 소재에 따라 공기투과도가 다르기 때문에 고분자 패턴막이 경화되는 속도가 변동될 수 있으므로, 자외선을 조사하는 시간은 변동될 수 있다. 예를 들면, 제 1 스탬프로 PUA 스탬프를 사용하면 자외선의 노출 시간은 약 5초 내지 10초인 것이 바람직할 수 있으며, PDMS 몰드를 사용하면 자외선의 노출 시간은 약 15초 내지 30초인 것이 바람직할 수 있다.
- [100] 또한, 본 발명에 따르면 상기 고분자 패턴막 양면에 형성된 부분 경화층은 상기 제1 및 제2 부분 경화층 또는 제3 및 제4 부분 경화층의 경화도는 다르게 형성될 수 있으며, 각각 제2 및 제4 부분 경화층의 경화도가 제1 및 제3 부분 경화층의 경화도 보다 낮게 형성될 수 있다. 도 4를 참조하면, 상기 제1 스탬프 패턴의 양각부분이 상기 고분자 패턴막을 관통하여 상기 제2 스탬프와 접촉하게 되는데, 이때, 상기 고분자 패턴막 제조 공정상에서 제2 스탬프를 제거하는 공정에서 상기 관통되어 노출된 제1 스탬프의 양각부 및 제2스탬프가 제1스탬프의 양각부와 접하는 면에 부분 경화된 수지(10-3, 12-1)가 잔류하게 될 수 있다. 이러한 잔류 부분 경화수지(10-3)는 제1 스탬프의 양각부와 제2

스탬프의 접촉시 형성된 빈 공간에 잔존 산소 및 스탬프의 산소투과에 따를 높은 산소농도에 의해 고분자 수지 조성물의 광경화도가 낮아지게 됨으로써 형성될 수 있다. 이때, 상기 잔류 부분 경화수지는 oil 형태의 유동성을 갖는 물질일 수 있다.

- [101] 일 실시예에 따르면, 상기 부분경화층을 갖는 고분자 패턴막(10, 20) 형성 공정은, 상기 유동성을 갖는 잔류 부분 경화수지(10-3)가, 상기 스탬프의 재질과 고분자 패턴막의 소수성 차이에 의해 구조적으로나 화학적으로 연속적이지 않은 부분에서 잔류한 고분자 방울이 같은 재질의 수지 쪽으로 유동하는 현상이 일어나는 디웨팅 공정을 더 포함될 수 있으며, 상기 디웨팅 공정에서 도 7의 사진에 나타난 것과 같이 상기 잔류한 고분자 수지 조성물이 부분경화된 고분자 수지층으로 유동할 수 있다. 따라서, 상기 제2 및 제4 부분 경화층의 표면에는 제1 및 제3 부분 경화층 보다 더 낮은 경화도를 갖는 수지층이 형성되게 된다. 상기 디웨팅 공정은 30초 내지 1분의 시간 동안 진행 될 수 있다.
- [102] 또한, 상기 부분 경화층 상에 패턴이 형성된 스탬프 (31, 32)를 위치시키면, 제3 스탬프에 가해지는 압력에 의한 전사 및 모세관력에 의해 패턴이 형성된 스탬프의 음각부분으로 부분 경화층의 수지가 수직이동 하거나, 또는 감압공정 하에서는 측면이동 등의 방식으로 상기 부분 경화층이 유동하여 상기 부분 경화층 상에 패턴이 형성될 수 있다.
- [103] 도 3을 참조하면, 상기 부분 경화층(10-7, 20-7)에 나노 패턴된 스탬프(31, 32)를 일정한 압력으로 접촉시켜 상기 스탬프의 형상을 상기 부분 경화층으로 전사시킨다. 이때, 원활한 전사를 위하여 상기 스탬프를 약 1 내지 10 kg/cm²의 압력으로 상기 부분 경화층에 접촉시키는 것이 바람직하다. 만약 1 kg/cm² 미만의 압력을 가하는 경우 패턴의 충분한 전사가 일어나지 않으며, 10 kg/cm²를 초과하는 경우 부분 경화층이 무너지는 등의 현상이 발생할 수 있다.
- [104] 상기 스탬프의 패턴은 어떠한 패턴이 형성되어도 무방하지만, 바람직하게는 라인, 원형, 메쉬 중 어느 하나 이상의 패턴이 형성되는 것이 좋다.
- [105] 이러한 압력에 의한 전사가 일어난 후, 상기 부분 경화층은 여전히 유동성을 가지고 있으므로 모세관 현상에 따라 부분 경화층의 일부가 스탬프의 형상을 따라 일부 움직여서 패턴이 다소 상승할 수도 있다. 다만, 이러한 부분 경화층의 모세관력에 의한 유동은 부분 경화층이 이미 일부 경화된 상태로서 상기 제2 및 제4 고분자 패턴막 형성시의 모세관력에 의한 패턴의 형정보다는 원활하게 발생되지 않을 수 있으며, 따라서, 상기 고분자 패턴에 양각 부분 및 음각 부분이 패턴을 임프린팅 할 경우, 감압공정을 적용하지 않으면 모세관 현상에 따라 부분 경화층은 스탬프와 직접 닿는 부분의 수직 방향으로 형성된 스탬프의 음각 부분으로만 이동할 수 있으며, 상기 스탬프와 직접 닿지 않는 부분에 구비된 음각 부분으로는 이동하지 않는다. 즉, 부분 경화층은 몰드 패턴의 기하학적 형상 및 부분 경화 정도에 따라 패턴의 바탕면(천장)에 닿을 수 있지만, 감압공정이 적용되지 않으면 측면으로의 유동 및 이동은 높은 점성에 의해

제한될 수 있다.

- [106] 이때 상기 감압공정은 10^2 내지 10^{-12} Pa 사이에서 수행될 수 있으며, 상기 감압공정을 목표압력(10^2 Pa)에 도달하기 전에 중단시키면 패턴이 무너질 수 있다.
- [107] 이러한 상기 부분 경화층의 압력에 의한 전사 또는 모세관력에 의한 이동은 모두 주로 상기 부분 경화층의 측면 방향이 아닌 상부 방향으로 일어난다.
- [108] 상기 제조공정에 있어서, UV조사에 의한 완전경화 이전에 상기 제5 패턴이 형성된 제4 고분자 패턴막(20) 상에, 상기 제4 패턴(20-a)의 크기보다 큰 제6 패턴의 개구부가 형성되어 있으며 양면에 각각 부분 경화층을 갖는 제6 고분자 패턴막을 상기 부분 경화층 중 일면이 상기 제5 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및 상기 제6 고분자 패턴막의 다른 부분 경화층 상에 상기 제6 패턴보다 크기가 작은 제7 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법을 반복함으로써 3층 이상의 다층 구조를 갖는 계층적 미세구조물을 제조할 수 있다.
- [109] 상기 다층 구조를 갖는 계층적 미세구조물의 층을 형성한 후 완전경화공정은 250 내지 400 nm의 파장영역에서 3분이상 동안 조사하여 상기 구조물을 완전경화 시킴으로써, 본 발명에 따른 몰드를 제조할 수 있다.
- [110] 상기 제조된 몰드에 고분자 수지 조성물을 캐스팅 및 몰딩하여 계층적 미세구조물을 형성할 수 있다. 이때, 상기 고분자 수지 조성물은 폴리디메틸실록산(PDMS; polydimethylsiloxane), 열경화성수지 또는 자외선경화성수지일 수 있으며, 상기 열경화성수지는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리(벤질 메타크릴레이트)(poly(benzyl methacrylate)) 또는 폴리(시클로 헥실 메타크릴레이트)(poly(cyclohexyl methacrylate)) 등일 수 있다. 상기 광경화성수지는 폴리에스테르(polyester)계, 폴리에폭시(polyepoxy)계, 폴리우레탄(polyurethane)계, 폴리에테르(polyether)계 또는 폴리아크릴(polyacryl)계 등의 수지가 사용될 수 있다.
- [111] 또한, 상기 계층적 미세구조물 형성용 수지 조성물은 상기 자외선 경화성 수지를 사용하는 경우, 자외선 경화성 수지 100중량부를 기준으로 광개시제를 10중량부를 더 첨가할 수 있다. 상기 광개시제로는 클로로아세토펜온(chloroacetophenone), 디에톡시 아세토펜온(diethoxy acetophenone), 1-페닐-2-히드록시-2-메틸 프로판-1-온(1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl propane-1-one), 1-히드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone; HCPK) 등의 히드록시 아세토펜온(hydroxy acetophenone), α -아미노 아세트페논(α -amino acetophenone), 벤조인 에테르(benzoin ether), 벤질 디메틸 케탈(benzyl dimethyl ketal), 벤조페논(benzophenone), 티오크산톤(thioxanthone), 2-에틸 안트라퀴논(2-ethyl anthraquinone; 2-ETAQ), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one) 등을

사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 수지 조성물은 N-비닐-2-피롤리돈(N-vinyl-2-pyrrolidone), C12-C14 알킬 사슬을 포함하는 지방족 글리시딜 에테르(aliphatic glycidyl ether) 등의 반응성 희석제를 추가로 더 포함할 수 있다. 상기 구성요소들은 경화시간, 빛의 파장 등의 반응 조건, 점도, 경도 등의 물성을 고려하여 선택적으로 혼합하여 사용할 수 있으며, 또한 혼합 비율을 조절하여 상기 인자들을 조절할 수 있다.

[112] 본 실시예에 의하면 특별한 표면처리 없이 나노 크기의 음각 부분이 구비된 몰드를 부분 경화된 고분자 패턴(기반구조) 상부에 놓는 것만으로 미세 고분자 패턴이 형성된 연속적인 계층구조를 형성할 수 있으며, 구조의 무너짐이나 붙는 현상 없이 다양한 계층적 미세구조물 형성용 몰드를 얻을 수 있다.

[113] 또한, 상기한 방식으로 제조된 다층의 계층적 구조를 갖는 몰드를 이용하여, 기존의 스탬프 방식으로 구현하기 힘들었던 다층 구조 및 각층의 바닥면에 미세패턴이 형성되는 것을 가능하게 함으로써, 각각 층마다 다른 모양 및 크기의 입체 미세구조를 갖는 계층적 미세구조물을 형성할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

[114]

산업상 이용가능성

[115] 본 발명 따른 계층적 미세구조물 형성용 몰드를 이용하여 다양한 계층구조, 예를 들면, 마이크로/나노 이중구조, 기반/브릿지 이중구조를 가지는 미세 구조물을 간단한 공정을 사용하여 형성할 수 있으며, 또한 각 층의 바닥면까지 미세구조를 형성할 수 있음으로써, 보다 증가된 비표면적을 갖는 계층적 미세구조물을 형성할 수 있다. 이와 같은 멀티스케일을 가지는 계층적 미세 구조물은 대형 이동수단의 표면처리, 초소수성을 갖는 기능성소재, 산업용 로봇, 전자소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 2층 이상의 층을 갖는 계층적 구조가 형성되어 있으며, 각각의 층에 미세입체패턴이 형성되어 있는 계층적 미세구조물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 2층 이상의 계층적 구조가 일체로 형성되어 있으며, 상기 미세입체패턴은 각각의 층이 서로 같거나 다른 크기 또는 모양을 갖는 것인 계층적 미세구조물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항의 계층적 미세구조물의 각 층에 형성된 미세입체패턴에 상응하는 음각 패턴이 형성되어 있는 계층적 미세구조물 제조용 몰드.
- [청구항 4] 제1 패턴이 형성된 제1 고분자 패턴막을 준비하는 단계;
양면에 각각 제1 및 제2 부분 경화층이 형성되어 있으며 상기 제1 패턴의 크기보다 큰 크기 갖는 제2 패턴의 개구부가 형성되어 있는 제2 고분자 패턴막을, 상기 제1 부분 경화층이 상기 제1 고분자 패턴막의 제1 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및
상기 제2 고분자 패턴막의 제2 부분 경화층에 상기 제2 패턴의 크기보다 작은 제3 패턴을 형성하는 단계;
를 포함하는 제1항의 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 제3 패턴이 형성된 제2 고분자 패턴막 상에, 상기 제2 패턴의 크기보다 큰 제4 패턴의 개구부가 형성되어 있으며 양면에 각각 제3 및 제4 부분 경화층을 갖는 제4 고분자 패턴막을 상기 제3 부분 경화층이 상기 제3 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및
상기 제4 고분자 패턴막의 상기 제4 부분 경화층 상에 상기 제4 패턴 보다 크기가 작은 제5 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하는 계층적 미세 구조물 형성용 몰드의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항 또는 제5항에 있어서,
상기 제2 고분자 패턴막 또는 제4 고분자 패턴막은,
상기 제2 패턴 또는 제4 패턴에 대칭되는 블록부를 갖는 입체 패턴이 형성된 제1 스탬프와 패턴이 형성되지 않은 평평한 면을 갖는 제2 스탬프를 준비하는 단계;
상기 제1 스탬프의 입체 패턴 상에 고분자 수지막 조성물을 코팅하고 그 위에 상기 제2 스탬프를 위치시킴으로써 상기 고분자 수지막 조성물이 표면에 대한 친화력 차이에 따른 젖음 특성에 의해 상기 입체 패턴의 오목한 부분으로 유동하도록 하여 상기 블록부가 고분자 수지 코팅층을 두께 방향으로 관통하도록 하는 단계;

상기 제1 스탬프와 제2 스탬프를 통해 일정 압력을 가하면서 자외선을 조사함으로써 상기 고분자 수지막 조성물을 경화시키는 단계; 및

상기 제1 스탬프 및 제2 스탬프를 제거하는 단계에 의해 제조되는 것인, 계층적 미세 구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

상기 제1 스탬프 및 제2 스탬프는 산소투과성 및 광투과성 고분자 재질로 제작되고, 자외선 조사에 의한 고분자 수지막 조성물 경화시 제1 및 제2 스탬프와 인접한 고분자 수지막 표면의 경화도가 중심부의 경화도보다 낮아지는 것을 특징으로 하는 계층적 미세 구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 8]

제6항에 있어서,

상기 고분자 수지막 조성물에 자외선 조사 후 제2 스탬프만 먼저 제거함으로써, 상기 관통한 제1 스탬프의 볼록부에 잔류하는 부분 경화된 수지가 상기 고분자 수지막의 표면으로 유동하는 디웨팅 공정 단계를 더 포함하는 계층적 미세 구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 9]

제6항에 있어서,

상기 제2 스탬프가 위치된 고분자 수지막 표면의 부분 경화도가 상기 제1 스탬프가 형성된 부분 경화도 보다 낮은 것을 특징으로 하는 계층적 미세 구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 10]

제6항에 있어서,

상기 제1 및 제2 스탬프가 각각 독립적으로 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리우레탄아크릴레이트(PUA)를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상으로 제조된 것을 특징으로 하는 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 11]

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 제2 또는 제4 부분 경화층상의 고분자 패턴 형성은

상기 부분 경화층에 형성하고자 하는 패턴에 대칭되는 패턴을 갖는 스탬프를 위치시키는 단계; 및

상기 부분 경화층이 상기 스탬프의 형상에 따라 유동하여 고분자 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 12]

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 제2 또는 제4 부분 경화층에 고분자 패턴 형성은,

상기 부분 경화층에 형성하고자 하는 패턴에 대칭되는 패턴을 갖는 스탬프를 일정 압력으로 위치시켜 상기 부분 경화층에 패턴을 전사시키는 단계; 및

상기 부분 경화층이 상기 스탬프의 형상에 따라 유동하여 고분자 패턴을 형성할 때 감압조건을 인가하여 유동을 용이하게 하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 13]

제11항에 있어서,
상기 스탬프가 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리우레탄아크릴레이트(PUA)를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상으로 제조된 것을 특징으로 하는 계층적 미세구조물 형성용 몰드의 제조방법.

[청구항 14]

제5항에 있어서,
상기 제5 패턴이 형성된 제4 고분자 패턴막 상에, 상기 제4 패턴의 크기보다 큰 제6 패턴의 개구부가 형성되어 있으며 양면에 각각 부분 경화층을 갖는 제6 고분자 패턴막을 상기 부분 경화층 중 일면이 상기 제5 패턴과 접하도록 위치시키는 단계; 및
상기 제6 고분자 패턴막의 다른 부분 경화층 상에 상기 제6 패턴보다 크기가 작은 제7 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법을 반복함으로써 3층 이상의 다층 구조를 갖는 계층적 미세구조물을 제조할 수 있는 몰드를 제조하는 것을 특징으로 하는 계층적 미세구조물용 몰드의 제조방법.

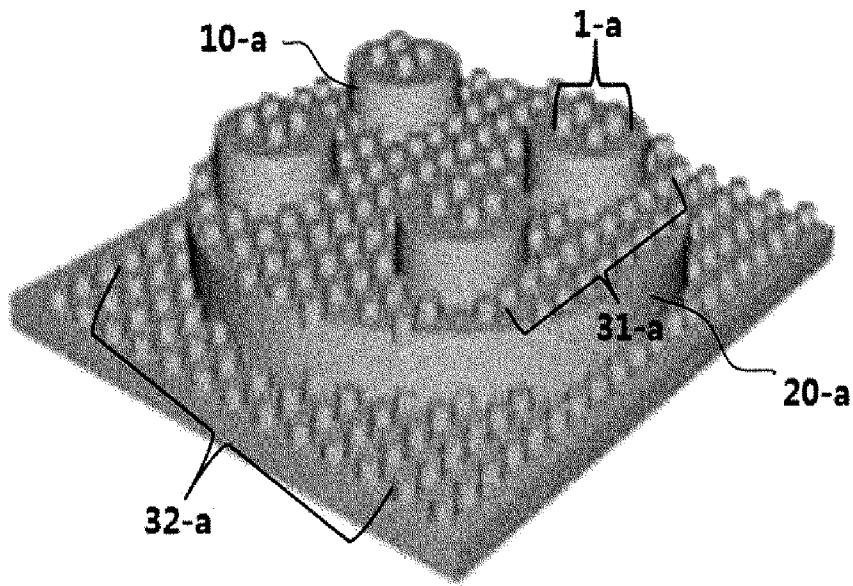
[청구항 15]

제4항 또는 제5항에 따른 제조방법으로 형성된 계층적 미세구조물 형성용 몰드.

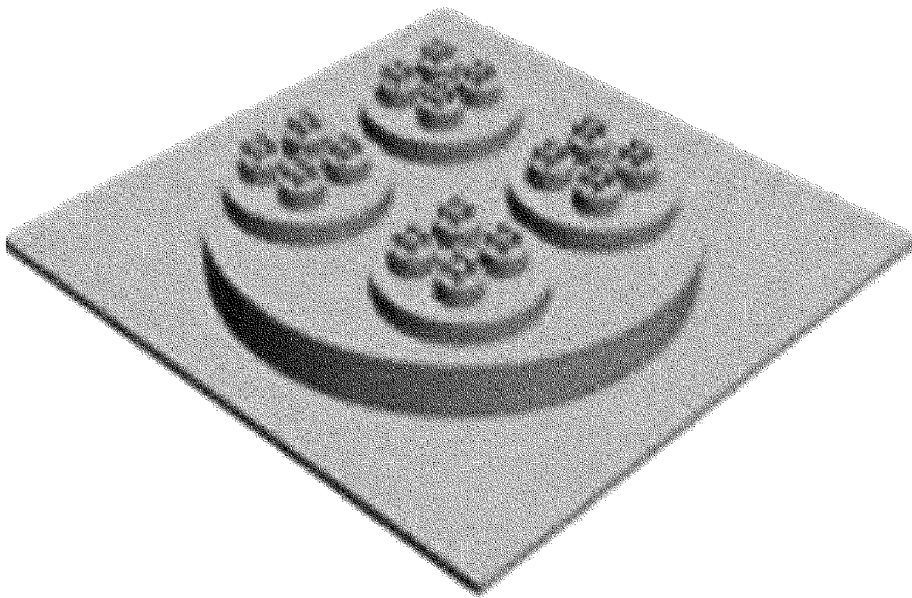
[청구항 16]

제15항의 몰드를 이용하여 제조된 계층적 미세구조물.

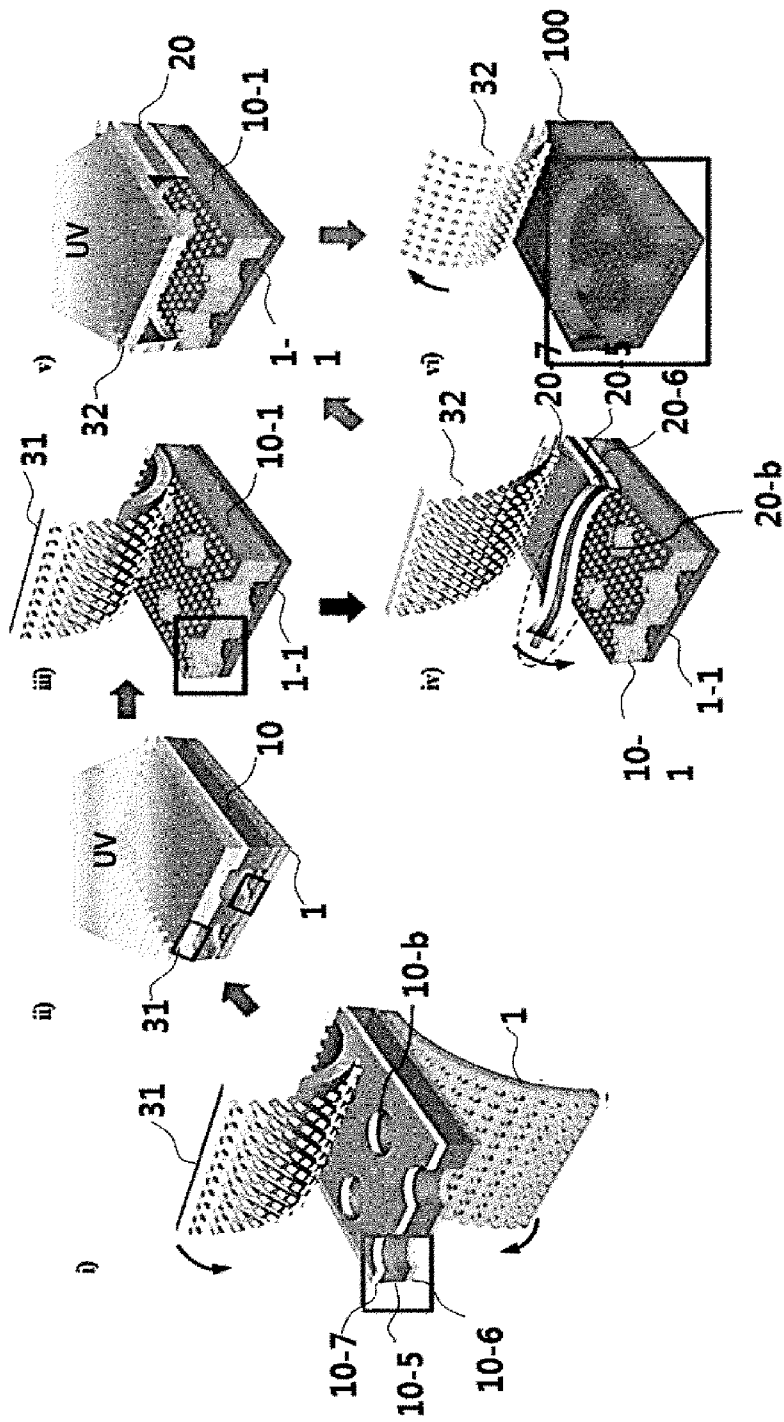
[Fig. 1]



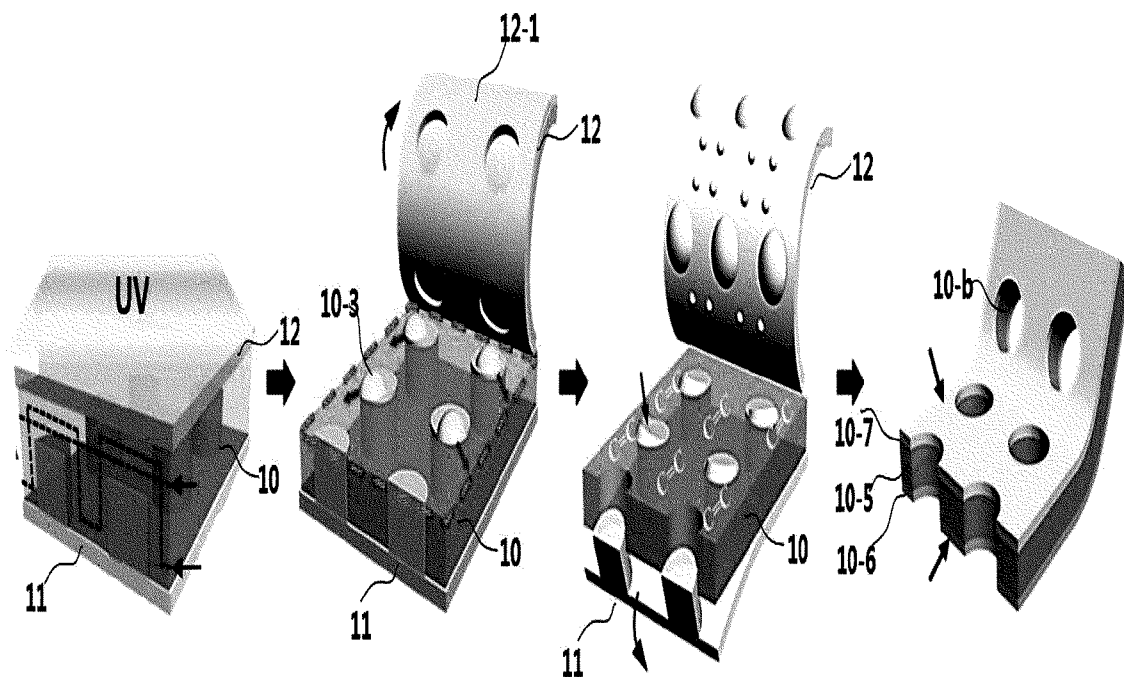
[Fig. 2]



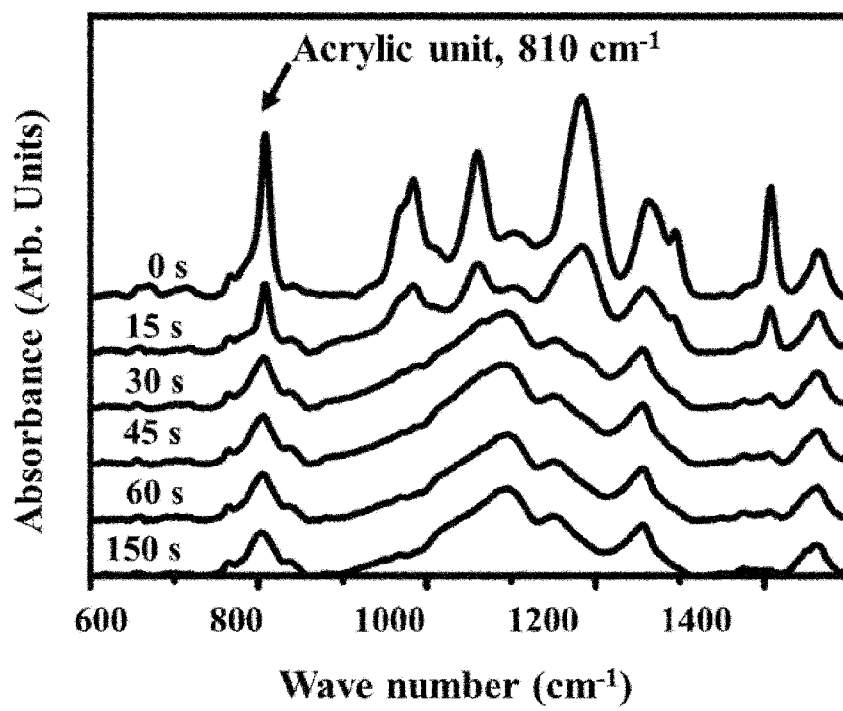
[Fig. 3]



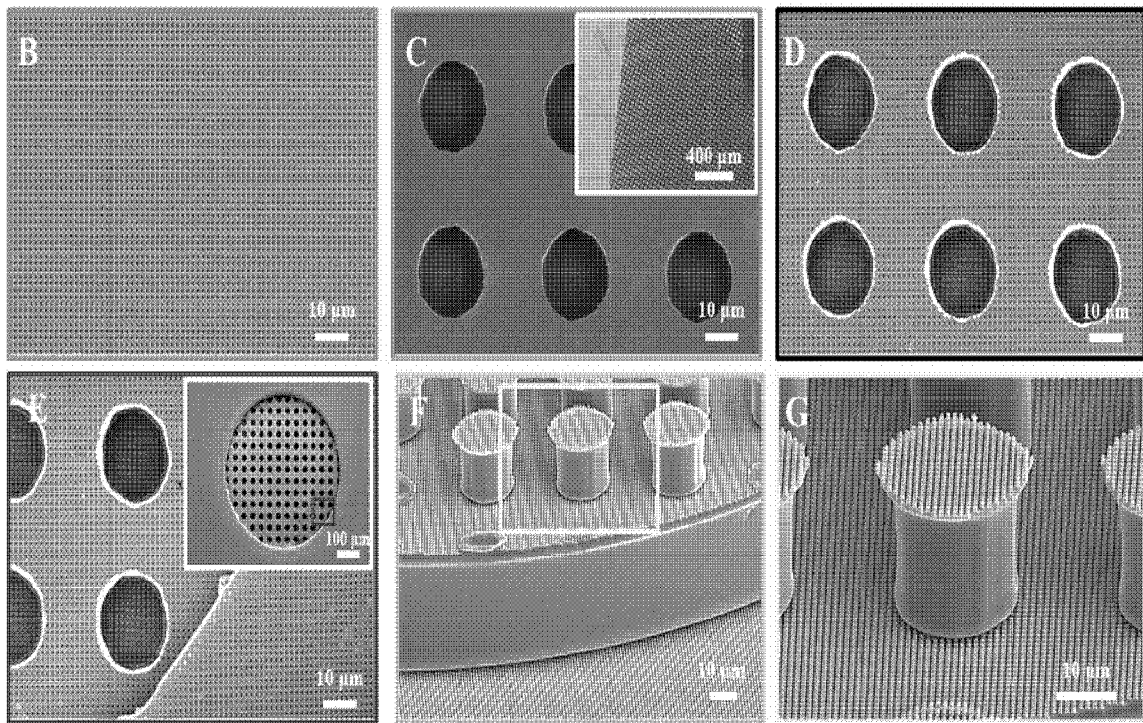
[Fig. 4]



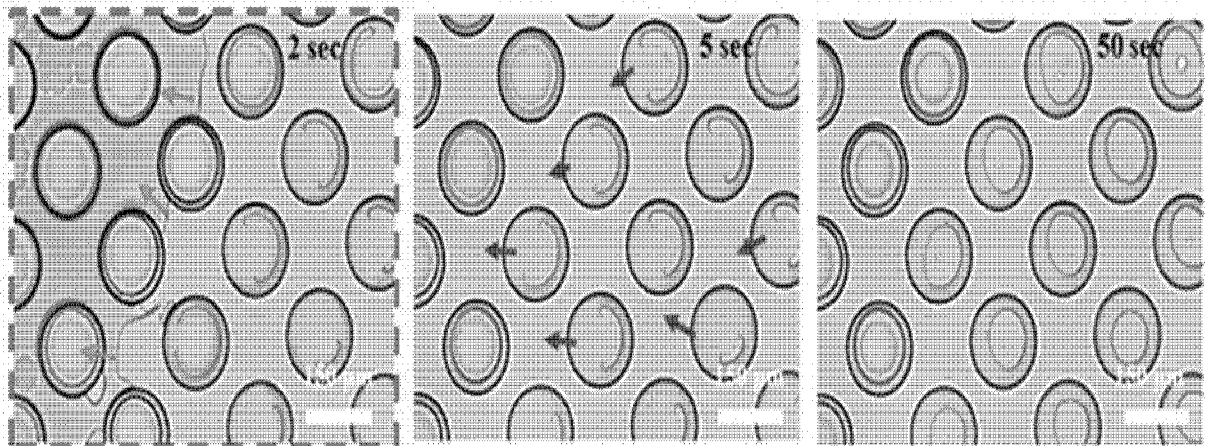
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000442**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B81B 1/00(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B81B 1/00; H01L 21/027; B82B 3/00; G03F 7/027; B05D 3/12; G02B 6/00; G02B 5/02; G02F 1/1335; G03F 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: level, micro structure, micro draping pattern, mold, first polymer pattern film, first hardening layer, second hardening layer, opening part, second polymer pattern film, multilayered structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1370426 B1 (MINUTA TECHNOLOGY) 06 March 2014 See abstract, paragraphs [0116]-[0117], [0135], [0154]-[0159], [0180]-[0182] and figures 13, 16.	1-3
A		4-16
A	KR 10-0935640 B1 (SNU. R&DB FOUNDATION) 07 January 2010 See abstract, paragraphs [0034]-[0038], [0057]-[0060], claim 1 and figures 1-6.	1-16
A	KR 10-0568581 B1 (MINUTA TECHNOLOGY) 07 April 2006 See abstract, paragraphs [0040]-[0053] and figure 1.	1-16
A	US 2013-0101796 A1 (ARTZ et al.) 25 April 2013 See abstract, paragraphs [0434]-[0454] and figures 14-15.	1-16
A	KR 10-2010-0057313 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 31 May 2010 See abstract, paragraphs [0044]-[0057] and figures 2a-2b.	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 APRIL 2016 (26.04.2016)	Date of mailing of the international search report 27 APRIL 2016 (27.04.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/000442

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1370426 B1	06/03/2014	CN 104428703 A	18/03/2015
		JP 2015-531696 A	05/11/2015
		KR 10-2014-0016123 A	07/02/2014
		TW 201400935 A	01/01/2014
		US 2015-0323712 A1	12/11/2015
KR 10-0935640 B1	07/01/2010	NONE	
KR 10-0568581 B1	07/04/2006	CN 100545752 C	30/09/2009
		CN 1774672 A	17/05/2006
		CN 1774672 C	17/05/2006
		JP 2006-523728 A	19/10/2006
		JP 2009-292150 A	17/12/2009
		JP 4901467 B2	21/03/2012
		KR 10-2004-0088977 A	20/10/2004
		US 2006-0214326 A1	28/09/2006
		US 7655307 B2	02/02/2010
US 2013-0101796 A1	25/04/2013	WO 2004-090636 A1	21/10/2004
		CN 103209770 A	17/07/2013
		CN 103209770 B	17/12/2014
		DE 102010026490 A1	12/01/2012
		EP 2590757 A1	15/05/2013
		JP 2013-539201A	17/10/2013
		WO 2012-004319 A1	12/01/2012
KR 10-2010-0057313 A	31/05/2010	JP 2010-122689 A	03/06/2010
		JP 5495259 B2	21/05/2014
		KR 10-1548673 B1	14/09/2015
		US 2010-0295762 A1	25/11/2010
		US 8638281 B2	28/01/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B81B 1/00(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B81B 1/00; H01L 21/027; B82B 3/00; G03F 7/027; B05D 3/12; G02B 6/00; G02B 5/02; G02F 1/1335; G03F 7/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 계층, 미세구조, 미세입체판터, 몰드, 제1고분자 패턴막, 제1경화층, 제2경화층, 개구부, 제2고분자 패턴막, 다층구조

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1370426 B1 (주식회사 미뉴타텍) 2014.03.06 요약, 단락 [0116]-[0117], [0135], [0154]-[0159], [0180]-[0182] 및 도면 13, 16 참조.	1-3
A		4-16
A	KR 10-0935640 B1 (서울대학교산학협력단) 2010.01.07 요약, 단락 [0034]-[0038], [0057]-[0060], 청구항 1 및 도면 1-6 참조.	1-16
A	KR 10-0568581 B1 (주식회사 미뉴타텍) 2006.04.07 요약, 단락 [0040]-[0053] 및 도면 1 참조.	1-16
A	US 2013-0101796 A1 (ARTZ 등) 2013.04.25 요약, 단락 [0434]-[0454] 및 도면 14-15 참조.	1-16
A	KR 10-2010-0057313 A (삼성전자주식회사) 2010.05.31 요약, 단락 [0044]-[0057] 및 도면 2a-2b 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 26일 (26.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 27일 (27.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이준호

전화번호 +82-42-481-8288



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1370426 B1	2014/03/06	CN 104428703 A JP 2015-531696 A KR 10-2014-0016123 A TW 201400935 A US 2015-0323712 A1	2015/03/18 2015/11/05 2014/02/07 2014/01/01 2015/11/12
KR 10-0935640 B1	2010/01/07	없음	
KR 10-0568581 B1	2006/04/07	CN 100545752 C CN 1774672 A CN 1774672 C JP 2006-523728 A JP 2009-292150 A JP 4901467 B2 KR 10-2004-0088977 A US 2006-0214326 A1 US 7655307 B2 WO 2004-090636 A1	2009/09/30 2006/05/17 2006/05/17 2006/10/19 2009/12/17 2012/03/21 2004/10/20 2006/09/28 2010/02/02 2004/10/21
US 2013-0101796 A1	2013/04/25	CN 103209770 A CN 103209770 B DE 102010026490 A1 EP 2590757 A1 JP 2013-539201A WO 2012-004319 A1	2013/07/17 2014/12/17 2012/01/12 2013/05/15 2013/10/17 2012/01/12
KR 10-2010-0057313 A	2010/05/31	JP 2010-122689 A JP 5495259 B2 KR 10-1548673 B1 US 2010-0295762 A1 US 8638281 B2	2010/06/03 2014/05/21 2015/09/14 2010/11/25 2014/01/28