



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월25일
(11) 등록번호 10-0928184
(24) 등록일자 2009년11월17일

(51) Int. Cl.

B29C 33/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0006902

(22) 출원일자 2009년01월29일

심사청구일자 2009년01월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-239827 2008년09월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060067875 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

오사카 유니버시티

일본, 오사카, 수이타-시, 야마다오카, 1-1

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

가와이 토모지

일본, 오사카, 수이타-시, 야마다오카, 1-1

이혜연

일본, 오사카, 수이타-시, 야마다오카, 1-1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 5 항

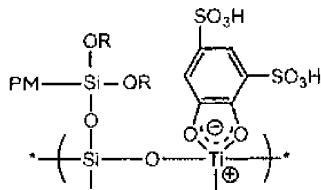
심사관 : 조흥규

(54) 나노 임프린트 리소그래피용 고내구성 레플리카 몰드 및 그제작 방법

(57) 요약

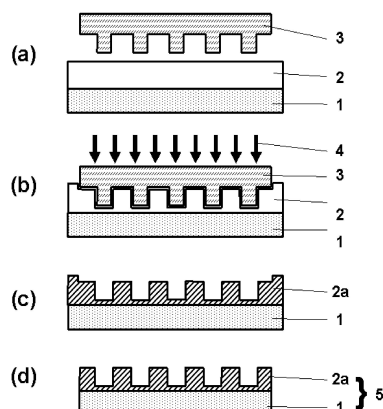
본 발명은 화학적, 열적 및 기계적인 스트레스에 대하여 높은 내구성을 가지며, 열 NIL 및 광 NIL을 포함하는 각종 나노 리소그래피 기술에 매우 적합하게 이용할 수 있는 레플리카 몰드 및 간편하게 저가로 레플리카 몰드를 제작하는 방법을 제공한다.

화학식 1:



(상기 식에서, R은 탄소수 1~3의 탄화수소기이고, PM은 프로필메타크릴산의 잔기이다)로 나타내어지는 Si-O-Ti 네트워크를 갖는 유기-무기 하이브리드 수지를 이용하여 레플리카 몰드를 제작한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이봉국

일본, 오사카, 수이타-시, 야마다오카, 1-1

김동표

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 131동 905호

홍난영

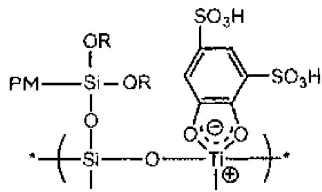
대전광역시 서구 탄방동 산호아파트 103동 909호

특허청구의 범위

청구항 1

미소 패턴이 형성된, 하기 화학식 1의 유기-무기 하이브리드 수지 경화막을 갖는 임프린트 리소그래피용 레플리카 몰드.

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 탄소수 1~3의 탄화수소기이고, PM은 프로필메타크릴산의 잔기이다)

청구항 2

(삭제)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 유기-무기 하이브리드 수지 경화막이,

60~130MPa의 경도;

1.5~2.5GPa의 영률;

300nm 이상의 파장 영역에서 90 % 이상의 투과율; 및

유기 용매에 대하여 0.5 중량% 이하의 팽윤도;

를 갖는 것을 특징으로 하는 레플리카 몰드.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 유기 용매가 메탄올, 에탄올, 탈수 톨루엔 및 테트라하이드로프란으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 레플리카 몰드.

청구항 5

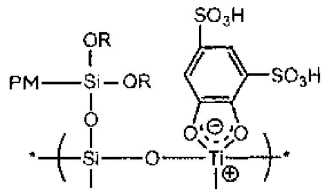
미소 패턴이 형성된, 하기 화학식 1의 유기-무기 하이브리드 수지 경화막을 갖는 임프린트 리소그래피용 레플리카 몰드의 제작 방법으로서,

기판 상에 하기 화학식 1의 유기-무기 하이브리드 수지를 적하하여 수지층을 형성하는 공정; 및

상기 수지층에 마스터 몰드를 0.2MPa 이하의 압력으로 수지층에 눌러 붙인 상태에서, 수지층에 UV광을 조사하여 상기 수지층을 경화시키는 공정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제작 방법.

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 탄소수 1~3의 탄화수소기이고, PM은 프로필메타크릴산의 잔기이다)

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기-무기 하이브리드 수지의 점도가 30cP 이하인 것을 특징으로 하는 제작 방법.

청구항 7

(삭제)

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 화학적, 열적 및 기계적인 스트레스에 대하여 높은 내구성을 갖는 나노 임프린트 리소그래피용 레플리카 몰드에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 열 나노 임프린트 리소그래피 및 광 나노 임프린트 리소그래피에 아주 적합하게 이용할 수 있는 레플리카 몰드에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이와 같은 레플리카 몰드의 제작 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 최근, 나노 임프린트 리소그래피(NIL) 기술은 엘렉트로닉스, 포토닉스, 자기 디바이스, 바이올로지 등 다양한 분야에 있어서, 고해상도로 나노 스케일의 패턴을 형성하기 위한 가장 주목받는 기술의 하나이다.
- <3> NIL 기술은 수지층에 몰드(스탬프 또는 템플레이트라고도 한다)를 눌러 붙임으로써 수지층에 패턴 형성하는 기술로서, 열 NIL 기술 및 광 NIL 기술이 있다. 열 NIL 기술에서는, 열가소성 수지의 층에, 그 유리 전이점 이상의 온도에서 높은 압력으로 경질의 몰드를 눌러 붙이고, 그 상태에서 냉각한 후 몰드를 떼어 냄으로써 수지층에 패턴닝을 수행한다. 또한, 광 NIL 기술에서는 광경화성 수지의 층에 몰드를 눌러 붙이고, 그 상태에서 UV 등의 광을 조사한 후 몰드를 떼어냄으로써 수지층에 패턴닝을 수행한다.
- <4> 또한, 높은 쓰루풋과 낮은 비용으로 대면적에 릴리프 패턴을 형성하는 NIL 기술로서, 스텝 앤드 플래시 임프린트 리소그래피(SFIL)가 있다. SFIL은 저온 저압의 조건 하에서 수행하는 UV-NIL이다. SFIL에서는, 저점도의 광경화성 수지를 기판 상에 적하하는 것만으로 수지층을 형성하기 때문에, 스핀 코팅을 수행할 필요가 없다. 이 기술에 의해, 대면적에 대하여 100nm 이하 사이즈의 미소 패턴을 형성할 수 있다(S. Y. Chou, P. R. Krauss, J. P. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3114.; S. Y. Chou, P. R. Krauss, J. P. Renstrom, *Science* **1996**, 272, 85.; J. Haisma, M. Verheijen, K. Vandenheuvel, J. Vandenberg, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, 14, 4124.; P. Ruchhoeft, M. Colburn, B. Choi, H. Nounu, S. Johnson, T. Bailey, S. Damle, M. Stewart, J. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, J. C. Wolfe, C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, 17, 2965.; M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. C. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt, C. G. Willson, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1999**, 3676, 379.).
- <5> 그러나, NIL 기술은 수지층에 대하여 몰드를 물리적으로 접촉시키고, 압력을 가하는 것을 요건으로 하기 때문에, 고압에 견딜 수 있는 몰드의 재료로서 상당히 고가인 석영제 몰드를 이용할 필요가 있다. 또한, 석영제 몰드는 제작하는데 시간이 걸린다. 또한, 석영제 몰드라 하더라도 비교적 장시간의 프로세스를 반복함에 따른 파손이나 수지의 부착에 의한 오염 등 몇 가지 문제점이 존재한다. 따라서, 석영제 몰드를 이용하는 것은 경제

적으로 상당히 불리하다.

- <6> 그런 점에서, 석영제 몰드를 마스터 몰드로 하여 나노 스케일의 구조체를 작성하기 위하여 개발된 여러 가지 기술을 이용하여, 저가의 수지제인 레플리카 몰드를 제작하는 방법이 제안되고 있다.
- <7> NIL 기술에 이용하는 레플리카 몰드에는 유기 용매에 대한 높은 내성 및 높은 기계적 강도가 요구되며, 특히, 열 NIL 기술에 적용하기 위해서는 150~300℃ 정도의 고온 하에서의 높은 기계적 강도가 요구된다. 또한, 광 NIL 기술에 적용하기 위해서는 패턴 형성하는 수지층의 광경화에 이용하는 파장에 대한 높은 광투과성이 요구된다.
- <8> 또한, 경화한 수지층으로부터 레플리카 몰드를 용이하게 제거하기 위해서는 레플리카 몰드가 수지층에 대하여 낮은 부착성을 가질 필요가 있다.
- <9> 또한, 강성이 있는 마스터 몰드로 레플리카 몰드를 제작하기 위하여, UV 경화성 수지를 이용하는 몰딩 기술 및 임프린팅 기술이 널리 이용되고 있지만, 몰딩 기술의 큰 결점은 가공 시간이 길다는 것이다.
- <10> 따라서, 단시간에 나노 스케일 패턴을 갖는 레플리카 몰드를 제작하기 위해서도 NIL 기술이 적합하다.
- <11> 특히 경제성 측면에서, 실온 정도의 저온에서 저압으로 레플리카 몰드를 제작할 수 있어야 한다.
- <12> 실온 정도의 저온에서 저압으로 레플리카 몰드를 제작하기 위해서는 레플리카 몰드를 제작하기 위한 수지가 낮은 점도를 가질 필요가 있다.
- <13> 레플리카 몰드를 제작하기 위한 수지로서, 예를 들면 폴리디메틸실록산(PDMS), MINS 101m(Minuta Technology Co., Ltd.제), NOA 63(Norl and Products Inc.제) 등의 우레탄계 UV 경화성 폴리머, 테프론 AF 2400(Du Pont제) 등의 비결정질 플루오로 폴리머, 광경화성 플루오로 폴리머, 불소화 유기-무기 하이브리드 재료 등의 수지를 이용하여 레플리카 몰드를 제작하는 방법을 들 수 있다[L. J. Guo, P. R. Krauss, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1881.].
- <14> 그러나, 이들 수지는 NIL 기술에 이용하는 레플리카 몰드에 요구되는 특성을 충분히 만족시키지 못한다.
- <15> 폴리디메틸실록산(PDMS)을 이용하여 제작된 몰드는 영률(Young's modulus; 0.5~4MPa)도 인장 탄성률(1.8MPa)도 낮기 때문에, 100nm 이하의 높은 해상도 및 고밀도를 갖는 나노 패턴을 형성하기에는 적합하지 않다.
- <16> MINS 101m 및 NOA 63의 우레탄계 UV 경화성 폴리머는 상당히 높은 영률(각각 1.7GPa 및 1.655GPa)을 갖고 있지만, 마스터 몰드에 강하게 부착하여, 떼어낼 때에 약 70℃로 가열해야만 한다.
- <17> 높은 인장 강도(1.6GPa)를 갖는 비결정질 플루오로 폴리머는 100nm 이하의 패턴을 형성하는 저압 NIL에 이용할 수 있지만, 수지제 몰드 제작시에 고압(약 150MPa) 및 고온(약 300℃)의 혹독한 조건이 필요하다.
- <18> 광경화성 플로로 폴리머 및 불소화 유기-무기 하이브리드 재료도 레플리카 몰드에 이용할 수 있지만, 기계 강도(3.9MPa)나 인장 강도(13MPa)가 낮아 고압 임프린트용 몰드에는 사용할 수 없다.

발명의 내용

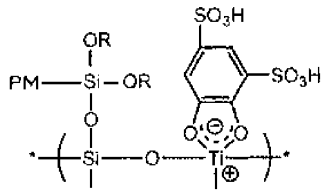
해결 하고자하는 과제

- <19> 본 발명의 목적은 화학적, 열적 및 기계적인 스트레스에 대하여 높은 내구성을 가지며, 열 NIL 및 광 NIL을 포함하는 각종 나노 리소그래피 기술에 매우 적합하게 이용할 수 있는 레플리카 몰드 및 간편하게 저가로 레플리카 몰드를 제작하는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- <20> 본 발명은 미소 패턴이 형성된 유기-무기 하이브리드 수지의 경화막을 갖는 임프린트 리소그래피용 레플리카 몰드를 제공한다.
- <21> 본 발명의 레플리카 몰드는 화학적, 열적 및 기계적인 스트레스에 대하여 높은 내구성을 가지며, 열 NIL 및 광 NIL을 포함하는 각종 나노 리소그래피 기술에 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 레플리카 몰드는 고압 및 고온의 혹독한 조건을 필요로 하지 않아, 쉽고 저렴하게 제작할 수 있다.

<22> 본 발명에 있어서, 화학식 1:



<23>

<24> (상기 식에서, R은 탄소수 1~3의 탄화수소기이고, PM은 프로필메타크릴산의 잔기이다)로 나타내어지는 Si-O-Ti 네트워크를 갖는 유기-무기 하이브리드 수지(이하, 단순히 '하이브리드 수지'라 한다)를 이용하는 나노 리소그래피 기술에 의해, 간편하고 신속하게 고가인 마스터 몰드로부터 상기 특성을 모두 갖는 저가의 레플리카 몰드를 제작하는 방법을 제공한다.

<25> 본 발명의 레플리카 몰드는, 상기 유기-무기 하이브리드 수지의 경화막이, 60~130MPa의 경도; 1.5~2.5GPa의 영률; 300nm 이상의 파장 영역에서 90 % 이상의 투과율; 및 유기 용매(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 탈수 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 또는 그들의 혼합물)에 대하여 0.5 중량% 이하의 팽윤도를 갖는 것을 특징으로 하고, 더욱 구체적으로는 0.0001~0.5중량%인 팽윤도를 갖을 수 있다.

<26> 특히, 상기 유기-무기 하이브리드 수지의 경화막이, 350nm 이상의 파장 영역에서 95% 이상의 투과율, 400nm 이상의 파장 영역에서 98% 이상의 투과율을 갖는 것이 바람직하다. 350nm 이상이 파장 영역에서 98% 이상의 투과율, 400nm 이상의 파장 영역에서 100%의 투과율을 갖는 것이 보다바람직하다.

<27> 본 발명은 미소 패턴이 형성된 수지의 경화막을 갖는 임프린트 리소그래피용 레플리카 몰드의 제작 방법을 제공한다.

<28> 본 발명의 레플리카 몰드의 제작 방법은, 기판 상에 유기-무기 하이브리드 수지를 적하하여 수지층을 형성하는 공정; 및 상기 수지층에 마스터 몰드를 20~30℃ 정도의 실온에서 0.2MPa의 이하의 압력으로 수지층에 눌러 붙인 상태에서, 수지층에 300~400nm 정도의 파장 영역의 UV광을 조사하여 상기 수지층을 경화시키는 공정을 포함한다. 상기 수지층에 마스터 몰드가 가해지는 압력은 0.01~0.2MPa로 가해질 수 있다.

<29> 본 발명에 이용하는 수지는 경화 전의 점도가 30cP이하인 것을 특징으로 하며, 4~30cP인 것을 이용할 수 있다.

<30> 본 발명에 이용하는 수지는 경화 전의 수지의 점도가 상당히 낮기 때문에, 열 NIL 또는 광 NIL 기술을 이용하여, 레플리카 몰드를 제작할 때 스핀 코팅을 이용하지 않고도 기판 상에 수지층을 형성할 수 있으며, 마스터 몰드를 수지층에 눌러 붙이는 압력이 낮아도 되기 때문에 유리하다.

<31> 약 150cP의 점도를 갖는 종래의 광 경화성 수지도 0.2MPa 정도의 압력으로 마스터 몰드를 눌러 붙여 나노 패턴을 형성할 수 있지만, 본 발명에서 이용하는 수지는 종래의 광 경화성 수지와 비교하여 점도가 현저히 낮기 때문에, 보다 낮은 압력에도 대응 가능하며, 또한, 마스터 몰드의 미세 패턴 내에 충분히 충전되므로 상당히 유리하다.

효 과

<32> 본 발명의 하이브리드 수지를 이용하여 제작된 레플리카 몰드는 UV-NIL법에 있어서, 간단하게 그리고 단시간에 패턴 전사를 수행할 수 있다.

<33> 또한, 본 발명의 레플리카 몰드는 임프린팅, 몰딩 및 전사 프린트 기술 등의 물리적 접촉을 필요로 하는 다양한 형태의 나노리소그래피에 널리 이용 가능하며, 특히, UV-NIL법 및 열 NIL법 쌍방의 NIL법, 및 종래의 다중 임프린팅법으로 100nm 미만 사이즈의 패턴을 형성할 수 있다.

<34> 또한, 본 발명은 나노디바이스나 나노칩 개발 등의 고(高)쓰루풋 어플리케이션에 유익하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

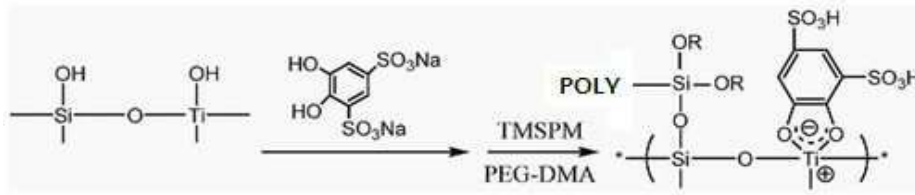
<35> [유기-무기 하이브리드 수지의 합성]

<36> 약 41 중량%의 SiO₂를 함유하는 유기-무기 하이브리드 수지를 졸-겔 베이스의 조합법으로 조제하였다.

<37> 이하에, 하이브리드 수지를 조제하기 위한 반응 경로 및 그에 필요한 화합물을 나타낸다. 식 중, R은 예를 들면

메틸기 등의 탄소수 1~3의 탄화수소기이고, POLY는 프로필메타크릴산 잔기와 가교제 PEG-DMA에 의해 구성된 가교 구조의 중합체를 나타낸다.

<38> 화학식 2:



<39>

<40> HCl을 함유하는 에탄올-물(체적비 100:50) 중, 60℃에서 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS)를 전처리 가수 분해하여 TEOS 졸을 조제하였다. 이 TEOS 졸에, 구조 유도제(Structure directing agent; SDA)로서 비이온성 트리블록 코폴리머($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)를 에탄올에 용해하여 얻어진 용액을 첨가하였다. 또한, 에탄올-물(체적비 20:80) 중, 실온에서 TiCl_4 를 혼합함으로써 티타니아졸을 조제하였다. TEOS 졸과 티타니아졸을 다양한 비율로 혼합하여 2시간 교반함으로써, 상분리가 없는 균일한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 무기 콤포지트 졸(전형적인 $\text{TEOS}:\text{TiCl}_4$ 의 몰비는 1:0.1)이 얻어졌다.

<41> 이 무기 콤포지트 졸은 소각 X선 산란법에 의해, 약 10nm 지름의 기공 사이즈를 갖는 SBA-15 메조포러스 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

<42> 무기 콤포지트 졸에 친수성을 부여하기 위하여 카테콜염(4, 5-디하이드록시-1,3-벤젠디술포산2나트륨; $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$)을 균일한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 무기 콤포지트 졸에 첨가하여, 술포기를 갖는 카테콜의 두 개의 수산기와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 네트워크 상의 Ti의 킬레이트 형성에 의해 술포기를 도입하였다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 무기 콤포지트 졸은 카테콜염의 첨가에 의해 투명한 암등색으로 변화하였다.

<43> 무기 콤포지트 졸의 전형적인 몰비는 $\text{TEOS}:\text{TiCl}_4\text{:카테콜염}=1:0.1:0.025$ 이다.

<44> $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 무기 콤포지트 졸(D0)의 가공성을 향상시키고, 취성을 감소시키기 위하여, 실란 커플링제로서 메타크릴산 3-(트리메톡시실릴)프로필(TMSPM), 가교제로서 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEG-DMA, 분자량 550)를 여러 몰비로 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 무기 콤포지트 졸($\text{TEOS}:\text{TiCl}_4\text{:카테콜염}=1:0.1:0.025$)에 첨가하였다.

<45> 조합법에 기초하여, 3시간 교반하여, 여러 몰비로 구성된 암등색의 점조(粘稠)한 유기-무기 하이브리드 수지(D1~D4)가 얻어졌다.

<46> [표 1]

<47>

수지	<u>TEOS:TiCl₄:카테콜염</u>	<u>TMSPM</u>	<u>PEG-DMA</u>
D0	<u>1:0.1:0.025</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
D1	<u>1:0.1:0.025</u>	<u>0.08</u>	<u>0.042</u>
D2	<u>1:0.1:0.025</u>	<u>0.22</u>	<u>0.104</u>
D3	<u>1:0.1:0.025</u>	<u>0.44</u>	<u>0.208</u>
D4	<u>1:0.1:0.025</u>	<u>0.88</u>	<u>0.416</u>

<48> 유기-무기 하이브리드 수지(D1~D4)를 소각 X선 산란법에 의해 관찰한 결과, 순수한 무기 콤포지트 졸(D0)의 메조포러스 구조는 거의 파괴되지 않은 것이 확인되었다.

<49> [하이브리드 수지의 특성 평가]

<50> 1. 미경화 하이브리드 수지의 점도

<51> 하이브리드 수지의 점도는 원추형 스핀들(CPE-40)와 플레이트 샘플러로 이루어지는 브룩필드 DV-11-PRO 점도계를 이용하여, 플레이트 샘플러에 0.5~0.8mL의 시료를 충전하고 25℃에서 스핀들을 12rpm의 속도로 회전시킴으로써 결정하였다.

- <52> 하이브리드 수지(D4)의 4~12rpm에서의 겔보기 평균 점도는 약 29cP였다(도 1).
- <53> 2. 하이브리드 수지의 경화막의 물리 특성
- <54> (1) 경화막의 제작
- <55> 각종 수지 농도의 하이브리드 수지 용액을 단일 스핀 코팅 또는 딥코팅하여, 막두께 20nm 내지 3 μ m까지의 표면 거칠기가 1nm 미만인 상당히 매끄러운 하이브리드 수지의 경화막을 용이하게 형성할 수 있다.
- <56> 하이브리드 수지의 경화막의 특성을 평가하기 위하여, 1 중량%의 광중합 개시제(2, 2'-디메톡시-2-페닐아세트페논; DMPA)를 함유하는 하이브리드 수지를 이용하여 3 μ m 두께의 수지막을 Si 웨이퍼, 폴리카보네이트제 또는 유리제 기판 상에 형성하였다.
- <57> UV 램프를 이용하여 365nm의 UV 조사(200mJ/cm²의 자외선량)에 의해, 수지막을 광경화시켰다. 그 후, 핫플레이트 상에서 120℃로 1시간 가열 처리하여 경화 및 축중합 반응을 완료시키고, 3 μ m두께의 경화막을 얻었다. 20초간 산소 플라즈마 처리하여 경화막의 표면을 산화시키고, 그 표면을 박리제(0.1 중량%의 Optool DSX)로 피복하였다.
- <58> (2) 경화막의 광투과율
- <59> 유리 기판 및 유리 기판 상에 형성한 하이브리드 수지(D1~D4)의 경화막의 광투과율을 측정하였다. 도 2에 하이브리드 수지(D4; 실선) 및 유리 기판(점선)의 광 투과율을 나타낸다.
- <60> 경화 전에는 암등색이었으나, 경화 처리에 의해 암등색이 열어져, 350nm 이상의 파장 영역에서 광투과율이 90%를 넘었다.
- <61> (3) 경화막의 경도 및 영률
- <62> 경화막의 기계적 강도의 지표로서, Si 웨이퍼 상에 형성한 경화막의 경도 및 영률을 측정하였다. 하이브리드 수지의 경화막의 경도 및 영률의 측정은 시판하는 나노인덴테이션 시스템(Nanoindentator XP: MTS Nano Instruments제)을 이용하여 실온에서 수행하였다.
- <63> 나노인덴테이션법을 이용하여 측정한 깊이 방향에 대한 하이브리드 수지(D4)의 경화막의 경도(도 3a) 및 영률(도 3b)을 나타낸다.
- <64> 장소에 의한 측정 오차를 최소한으로 하기 위하여, 적어도 막의 10개소를 측정하여, 그 평균값으로 평가하였다.
- <65> 경도는 표면 영역에서 최고치(0.077GPa)를 나타내었고, 깊이 60nm까지는 연속적으로 감소하여 일정치(0.066GPa)가 되었다가, 그 후 다시 증가하였다.
- <66> 영률은 표면 영역에서 최고치(2.4GPa)를 나타내었고, 깊이 60nm까지는 연속적으로 감소하여 일정치(1.76GPa)가 되었다가, 그 후 다시 증가하였다.
- <67> 일정치가 된 후, 다시 깊은 영역에서 증가한 것은 기판의 영향 등에 의한 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 경도 및 영률이 일정하게 되었을 때의 값을 하이브리드 수지의 경화막의 특성값으로 평가하였다.
- <68> 이 하이브리드 수지의 경화막의 영률은 탄성체의 폴리디메틸실록산의 영률의 10³배나 높은 것을 알 수 있었다. 이 값은 지금까지 보고되어 온 폴리머 재료로 제작된 레플리카 몰드의 영률의 최고치(약 1.6GPa)를, 약간이긴 하지만 갱신하였다.
- <69> SiO₂-TiO₂ 무기 콤포지트 졸(D0) 및 각 하이브리드 수지(D1~D4)에 대한 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

<70> [표 2]

<71>

수지	경도(GPa)	영률(GPa)
D0	0.060	1.52
D1	0.073	1.90
D2	0.116	2.24
D3	0.124	2.34
D4	0.066	1.76

<72> (4) 경화막의 내(耐)용매성

<73> NIL법에 있어서, 수지층을 형성하기 위한 수지를 팽윤성이 높은 유기 용매로 희석하여 이용하기 때문에, 몰드에는 유기 용매에 대한 내성도 중요한 특성이다.

<74> 유기 용매에 대한 내성의 지표로서, 4종류의 유기 용매(메탄올, 에탄올, 탈수 톨루엔 및 테트라하이드로프란) 내에서 하이브리드 수지(D4)의 경화막의 팽윤도를 측정하였다.

<75> 경화막의 표면만을 유기 용매에 10분간 접촉시켰다. 그 후, 표면 상의 물기를 제거하고, 표면을 실온에서 5분간 건조시켰다.

<76> 하이브리드 수지의 경화막의 팽윤도(Qr)는 이하의 계산식에 따라 산출하였다. 4종류의 용매에서의 팽윤도를 표 3에 나타낸다.

<77> [수학식 1]

<78>
$$Qr(\%) = \{(Ws - Wd) / Wd\} \times 100$$

<79> 식 중, Ws 및 Wd는 각각, 팽윤한 시료의 중량 및 건조한 시료의 중량이다.

<80> [표 3]

용매	팽윤도[Qr; 중량%]
메탄올	<0.1
에탄올	<0.1
탈수 톨루엔	<0.5
테트라하이드로프란	<0.3

<82> 하이브리드 수지의 경화막은 각종 용매 내에서 팽윤하는 일이 적어, 상당히 내용매성이 높다는 것을 알 수 있었다.

<83> 탈수 톨루엔 안에서는 최대 0.5 중량%의 팽윤도를 나타내었으나, 팽윤에 의한 패턴 변형은 없었다.

<84> (5) 경화막의 기판에 대한 접착력

<85> 폴리카보네이트제 또는 유리제의 기판에 대한 하이브리드 수지의 경화막의 접착성을, 스카치테이프 테스트(100/100)로 평가하였다. 경화막은 접착층의 수식이 없어도 기판으로부터 벗겨지는 일 없이 상당히 강한 접착성을 나타내었다.

<86> (6) 가스 투과성

<87> NIL법에 있어서, 수지층을 형성하기 위한 수지를 팽윤성이 높은 유기 용매로 희석하여 이용하므로, 미세 패턴이 형성된 몰드를 수지층에 눌러 붙인 상태에서 수지층을 경화시킬 때에 유기 용매의 기체가 발생한다. 미세 패턴 중에서 유기 용매의 기체가 충만하면, 수지층을 경화시켰을 때에 기포의 흔적이 남아 정밀도 높은 패턴 형성이 불가능하다. 따라서, NIL법에 있어서, 몰드에는 높은 가스 투과성도 중요한 특성이다.

<88> 본 발명의 하이브리드 수지의 가스 투과 계수(barrer)를 측정하기 위하여, 지지층으로서 초산 셀룰로오스 필터(직경 47mm, 기공 사이즈 0.2μm, 막두께 123μm) 상에 하이브리드 수지(D4)를 3회 코팅하여, 약 200μm 두께의 샘플러를 제작하였다. 대상으로서, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 이용하여 동일하게 샘플러를 제작하였다.

<89> 이들 샘플러를 이용하여, N₂ 가스 및 CO₂ 가스에 대한 가스 투과 계수를 측정한 결과를 표 4에 나타낸다. 비교를 위하여, 천연 고무, 초산 셀룰로오스, 폴리술폰 및 폴리카보네이트의 가스 투과 계수의 문헌치도 기재하였다.

<90> [표 4]

수지	투과 계수 P(N ₂)	투과 계수 P(CO ₂)
D4	34	147
PDMS	177	2700
천연 고무	8.7	134

초산 셀룰로오스	0.2	5.5
폴리술폰	0.25	5.6
폴리카보네이트	0.28	6.5

- <92> 투과 계수의 단위: barrer, $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- <93> 본 발명의 하이브리드 수지는 PDMS와 비교하면 낮은 투과 계수를 나타내었지만, 이들 수지는 천연 고무 등과 비교하면 충분히 높았다.
- <94> (7) 결론
- <95> 상기의 결과는, 하이브리드 수지는 NIL 기술에 이용하는 레플리카 몰드를 제작하기 위한 재료로서 적합하다는 것을 나타내고 있다.
- <96> [레플리카 몰드의 제작]
- <97> 도 4는 하이브리드 수지를 이용하여, UV-NIL 기술에 의해 레플리카 몰드를 제작하는 공정을 나타내는 개략도이다.
- <98> 우선, 투명 유리 기판(1)을 산화하기 위하여, 오존 클리너(NL-UV 253; 니폰 레이저 전자 주식회사)를 이용하여 1시간 UV-오존 처리하였다. UV-오존으로 처리한 유리 기판 상에, 1 중량%의 DMPA를 함유하는 에탄올로 희석한 30중량%의 하이브리드 수지를 3000rpm으로 20초간 스핀 코팅하여 수지층(2)을 형성하였다. 이어서, 핫플레이트 상에서 70℃로 3분간 예비 가열 처리를 수행하여 용매를 제거하였다(도 4a).
- <99> 경화막의 부착 방지를 위하여 박리제(Optool DSX; 다이킨 공업 주식회사제)로 피복한 포지티브형 석영 몰드를 마스터 몰드(3)로서 이용하였다. 이 포지티브형 석영 몰드는 멀티 스케일 도트를 가지며, 멀티 스케일 도트의 높이는 100nm이고 도트 스페이스비는 1:3이었다.
- <100> 석영제의 마스터 몰드(3)를 감압하 및 실온에서, 0.2MPa의 압력으로 1분간 수지층에 눌러 붙였다(도 4b). 하이브리드 수지는 저점도(약 29cP)의 액체이므로, 실온에 저압으로 임프린트를 수행할 수 있다.
- <101> UV 램프를 장착한 나노 임프린트 장치(NM-401:메이쇼 키코 주식회사제)를 이용하여, 마스터 몰드에 압력을 부과한 상태에서, 하이브리드 수지의 수지층(2)에 365nm의 UV광(4)을 1분간 조사함으로써(자외선량 200mJ/cm²), 하이브리드 수지의 수지층(2)을 경화하여 경화막(2a)을 형성하였다.
- <102> 석영 마스터 몰드를 기판으로부터 떼어내고(도 4c), 나노 패턴이 형성된 하이브리드 수지의 경화막(2a)을 120℃로 1시간 가열 처리하여 기계 강도 및 용매 내성을 강화하였다.
- <103> 임프린트되어 있지 않은 경화막(2a)의 주위를 다이아몬드 커터로 잘라 내고, 레플리카 몰드(5)를 완성시켰다.
- <104> [레플리카 몰드의 특성 평가]
- <105> (1) 레플리카 몰드의 표면 모폴로지의 관찰
- <106> 얻어진 하이브리드 수지 레플리카 몰드(5)의 표면 모폴로지를 광학 현미경, 원자간력 현미경 및 전계 방사형 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다.
- <107> 고해상도 디지털 카메라를 장착한 광학 현미경(DP70: 올림푸스 주식회사제)을 이용하여, 하이브리드 수지 레플리카 몰드의 표면 모폴로지를 관찰하였다.
- <108> 또한, 원자간력 현미경(NanoScope III; Veeco Instruments Inc.)을 이용하여, 패턴화된 나노 구조를 관찰하였다. 관찰은 공기 중, 실온에서 탭핑 모드로 수행하였다. 주사 속도는 0.5Hz으로 샘플 주변 512 라인을 주사하였다. 스프링 정수가 38N/m인 탭핑 모드 칩(NCH-10V; 올림푸스 주식회사제)을 이용하였다. 얻어진 데이터는 화상 해석 소프트웨어(SPIP Ver. 3.3.7.0: Image Metrology A/S)에 의해 가공하였다.
- <109> 또한, 전계 방사형 주사 전자현미경(S-4300: 주식회사 히타치 하이테크놀로지)을 이용하여, 임프린트 후의 하이브리드 수지 레플리카 몰드의 표면 모폴로지를 관찰하였다. 대전 방지를 위하여 샘플 표면은 3nm 두께의 백금층을 코팅하였다.
- <110> 유리 기판 상에서 120℃로 1시간 베이킹하고, 산소 플라즈마 처리에 의해 산화 처리한 표면에 박리제를 코팅한

레플리카 몰드의 광학 현미경 상(도 5a) 및 원자간력 현미경(AFM) 상(도 5b~d)을 나타낸다. 도 5b~d는 각각 도트 지름이 80nm, 100nm 및 200nm인 패턴의 AFM 상($2 \times 2 \mu\text{m}$)이다.

- <111> 이들 결과는, 유리 기판 상의 하이브리드 수지의 틸리프 나노 구조는 레플리카 몰드의 표면 근방을 산화하는, 산소 플라즈마 처리에 의해 파괴되지 않음을 나타내고 있다. 임프린트된 하이브리드 수지의 평균 표면 거칠기는 전 패턴에 있어서 약 2nm이었다(도 5b~d에 대응하는 각 라인 프로파일).
- <112> 마스터 몰드(3)를 기판으로부터 떼어내면, 임프린트된 하이브리드 수지 패턴의 평균 높이는 약 94nm이었다. 100nm 높이의 마스터 몰드를 이용하였기 때문에, 하이브리드 수지가 UV-NIL법의 조건에 있어서 약 6%의 수축율을 가지고 있음을 나타내고 있다. 이 값은 종래 UV 임프린트용 아크릴계 수지의 수축율의 약 10%보다도 작아, 막두께 제어가 용이함을 나타내고 있다.
- <113> 하이브리드 수지 나노 패턴의 모든 높이는 균일하게 약 92nm이고(도 5b~d에 대응하는 각 라인 프로파일), 약 2nm의 수축이었다.
- <114> 120℃에서 1시간의 포스트 베이킹에 의해 약 2nm의 수축을 나타내었으므로, 이 수축은 Si-Ti 네트워크의 축합에 의한 것으로 생각되어진다.
- <115> (2) 레플리카 몰드의 내구성
- <116> 하이브리드 수지 레플리카 몰드의 내구성을 확인하기 위하여, 박리제(0.1 중량%의 Optool DSX)로 피복한 레플리카 몰드를 이용하여, 150℃ 및 10MPa로 5분간의 PMMA의 열 임프린트를 10회 반복하였다.
- <117> 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA; MicroChem사제)를 이용하여 나노 패턴을 형성하는 수지층을 형성하였다.
- <118> 스핀 코팅에 의해, UV-오존 클리너를 이용하여 세정한 SiO₂ 기판 상에 120nm 두께의 PMMA의 수지층을 형성하고, 80℃에서 10분간 예비 가열 처리를 수행하여 용매를 제거한 후, PMMA의 수지층에 비교적 높은 온도(150℃) 및 압력(10MPa)으로 5분간 레플리카 몰드를 눌러 붙였다. 냉각 후, 레플리카 몰드를 기판으로부터 떼어 냈다.
- <119> 하이브리드 수지 레플리카 몰드에 10MPa를 부하하여, 용이하게 PMMA막에 나노 사이즈의 도트 패턴을 형성할 수 있었다.
- <120> 도 6은 PMMA를 10회 임프린트한 후의 레플리카 몰드(5)의 전계 방사형 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) 상이다. 도 6a~c는 각각 도트 지름이 80nm, 100nm 및 200nm인 패턴의 AFM 상(상단: $10 \times 10 \mu\text{m}$, 하단: $2 \times 2 \mu\text{m}$)이다.
- <121> 열 임프린트를 10회 반복한 후에도 몰드의 손상이나 오염은 관찰되지 않았다.
- <122> 이들 결과는 본 발명의 레플리카 몰드가 고압 및 고온에 대하여 높은 내성을 갖는다는 것을 보여주고 있다.
- <123> [하이브리드 수지 레플리카 몰드의 NIL법에 대한 적용]
- <124> 하이브리드 수지를 이용하여 제작된 네거티브형 레플리카 몰드를 20초간 산소 플라즈마 처리하여 표면을 산화시키고, 그 표면을 박리제(0.1 중량%의 Optool DSX)로 피복하였다. 이 레플리카 몰드를 이용하여 UV-NIL 및 열 NIL을 수행하였다.
- <125> (1) UV-NIL법에 대한 적용
- <126> 하이브리드 수지 레플리카 몰드의 UV-임프린트에 대한 유용성을 결정하기 위하여, 그들의 임프린트 능력을 알아 보았다.
- <127> 본 발명의 하이브리드 수지를 이용하여, SiO₂ 기판 상에 나노 패턴을 형성하는 수지층을 형성하였다.
- <128> 먼저, SiO₂ 기판(6) 상에, 1 중량%의 DMPA를 함유하는 에탄올로 희석한 30 중량%의 하이브리드 수지를 3000rpm으로 20초간 스핀 코팅하여 450nm두께의 하이브리드 수지의 수지층(7)을 형성하였다. 이어서, 핫플레이트 상에서 70℃로 3분간 예비 가열 처리를 수행하여 용매를 제거하였다(도 7a).
- <129> 레플리카 몰드(5)를 감압하 및 실온에서, 0.2MPa의 압력으로 1분간 수지층(7)에 눌러 붙였다(도 7b). 하이브리드 수지는 저점도(약 29cP)의 액체이므로, 실온에 저압으로 임프린트를 수행할 수 있다.
- <130> UV 램프를 장착한 나노 임프린트 장치(NM-401: 메이쇼 키코 주식회사제)를 이용하여, 레플리카 몰드(5)에 압력을 부하한 상태에서, 하이브리드 수지의 수지층(7)에 365nm의 UV광(8)을 1분간 조사함으로써(자외선량

200mJ/cm²), 하이브리드 수지의 수지층(7)을 경화하여 경화막(7a)을 형성하였다.

- <131> 레플리카 몰드(5)를 기관으로부터 떼어 내고(도 7c), 나노 패턴이 형성된 하이브리드 수지의 경화막(7a)을 120℃에서 1시간 가열 처리하여 기계 강도 및 용매 내성을 강화하였다.
- <132> 도 8은 도트 지름이 80nm, 100nm 및 200nm인 나노 사이즈의 도트 패턴이 형성된 하이브리드 수지의 경화막의 AFM상 및 라인 프로파일을 나타낸다. 높은 영률(1.76GPa)의 하이브리드 수지 레플리카 몰드를 이용하는 UV-NIL법으로 80nm까지의 사이즈의 돌출 나노 구조의 제작에 성공하였다. 이것은, 본 발명의 레플리카 몰드의 패턴 전사의 신뢰성을 나타내고 있다.
- <133> 하이브리드 수지막에 형성된 도트 패턴의 평균 높이는 88nm로서(도 8a~c에 대응하는 각 라인 프로파일), UV-NIL에 의해 가교된 수지는 레플리카 몰드의 높이(92nm)와 비교하여 약 6% 수축되는 것을 알 수 있었다. 이것은, 도 5에서 나타낸 결과와 일치한다.
- <134> 임프린트된 나노 패턴의 폭은 레플리카 몰드의 폭과 비교하여, 위에서 아래를 향해 넓어지고 있는 듯하다. 이것은 아마 AFM 캔틸레버의 반경 완곡 때문일 것으로 생각되어진다. 높은 높이를 갖는 나노 구조체의 AFM 이미지는 캔틸레버의 반경 완곡 때문에 실제 사이즈보다 크게 관측되는 경우가 자주 있다. 그러나, 몰드의 속박에서 해방되었을 때에 폴리머재의 이완도 무시할 수 없다. 이완 현상은 광 경화성 불소 수지나 폴리(시클로헥실)아크릴레이트로 형성한 패턴에 대하여 보고되어 있다.
- <135> (2) 열-NIL법에 대한 적용
- <136> 하이브리드 수지 레플리카 몰드의 열 임프린트에 대한 유용성을 결정하기 위하여, 그들의 임프린트 능력을 조사하였다.
- <137> 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA; MicroChem사제)를 이용하여, SiO₂ 기관 상에 나노 패턴을 형성하는 수지층을 형성하였다.
- <138> 먼저, UV-오존 클리너를 이용하여 세정한 SiO₂ 기관(6) 상에, PMMA를 3000rpm으로 20초간 스핀 코팅하여 120nm 두께의 PMMA의 수지층(7)을 형성하였다. 이어서, 핫플레이트 상에서 80℃로 10분간 예비 가열 처리를 수행하여 용매를 제거하였다(도 7a).
- <139> 그 후, PMMA의 수지층(7)에 비교적 높은 온도(150℃) 및 압력(10MPa)으로 5분간 레플리카 몰드(5)를 눌러 붙였다(도 7b).
- <140> 레플리카 몰드(5)에 압력을 부하한 상태에서 PMMA의 수지층(7)을 냉각함으로써, PMMA의 수지층(7)을 경화한 후, 레플리카 몰드를 기관으로부터 떼어내어(도 7c), 경화막(7a)을 형성하였다.
- <141> 하이브리드 수지 레플리카 몰드에 10MPa를 부하하여, 용이하게 PMMA의 수지층(7)에 나노 사이즈의 도트 패턴을 형성할 수 있었다.
- <142> 도 9는 나노 사이즈의 도트 패턴이 형성된 PMMA의 경화막의 AFM상 및 라인 프로파일을 나타낸다. 높은 영률(1.76GPa)의 하이브리드 수지 레플리카 몰드를 이용하는 열 NIL법으로 80nm까지의 사이즈의 돌출 나노 구조의 제작에 성공하였다. 이것은 본 발명의 레플리카 몰드의 패턴 전사의 신뢰성을 나타내고 있다.
- <143> PMMA막에 형성된 도트 패턴의 평균 높이는 92nm으로서(도 9a~c에 대응하는 각 라인 프로파일), 레플리카 몰드의 높이(92nm)와 같았다.
- <144> 이렇게 하여, 본 발명의 레플리카 몰드는 UV-NIL법에도 열 NIL법에도 적용 가능하다는 것이 증명되었다.
- <145> 단단한 유리 기관 상에 형성한 레플리카 몰드를 이용하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명에 있어서, 기관으로서 유연성이 있는 재질을 이용할 수도 있다. 실제로, 전체적으로는 유연성이 있는 동시에 필요한 부분만이 강성이 높은 몰드는 많은 어플리케이션에 유용하다. 특히, 기관이 평탄하지 않은 경우, 몰드에 높은 부하를 가하지 않고도 대면적의 패턴면을 균일하게 수지층에 눌러 붙일 수 있기 때문에 상당히 유리하다. 따라서, 본 발명의 레플리카 몰드는 NIL법을 경제적이고 간편하게 할 뿐만 아니라, 금, 나노 튜브, 나노 와이어 등의 각종 재질의 트랜스퍼 프린팅에 유용하다.
- <146> 상기와 같이, 가교한 유기-무기 하이브리드 수지가 진보한 고성능 임프린트 리소그래피 어플리케이션에 있어서 이상적인 재료임이 밝혀졌다.

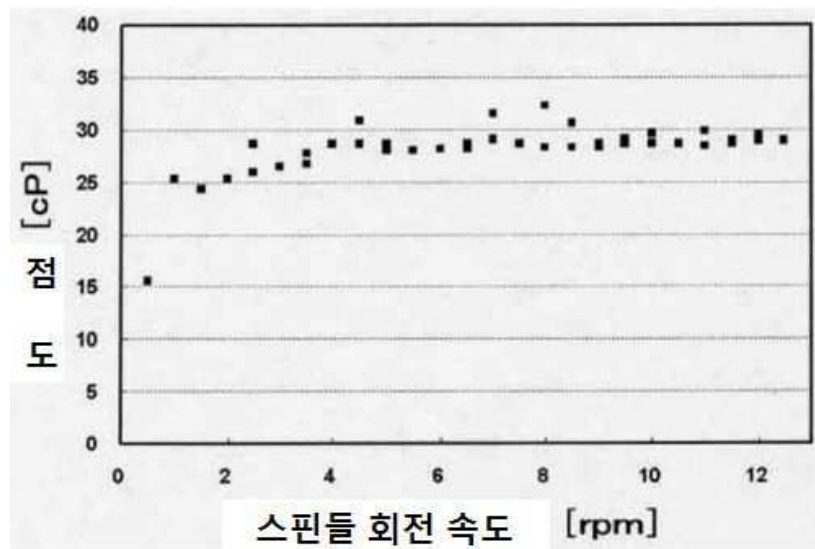
- <147> UV-NIL법을 이용하여, 높은 내성을 갖는 복제 재료로서 UV 경화성 하이브리드 수지의 견고한 나노 구조를 제작하였다. 이들 나노 구조는 높은 경도(66MPa) 및 영률(1.76GPa)을 가지며, 소량의 유기 용매에 대한 팽윤에 내성이 있다.
- <148> 본 발명의 하이브리드 수지는 임프린트용 레플리카 몰드에 이용할 수 있음이 확인되었다. 본 발명의 하이브리드 수지를 이용하여 제작된 레플리카 몰드는 UV-NIL법에 있어서, 간단하게 그리고 단시간에 패턴 전사를 수행할 수 있다.
- <149> 본 발명의 레플리카 몰드는 100nm 미만 사이즈의 패턴도 제한없이 전사할 수 있는 것으로 나타났다. 약 30 중량%의 Si를 함유하는 하이브리드 수지의 레플리카에는 박리제를 코팅할 수 있어, 패턴을 전사한 수지층으로부터 용이하게 떼어 낼 수 있다. 즉, 본 발명의 레플리카 몰드는 임프린팅, 몰딩 및 전사 프린트 기술 등의 물리적 접촉을 필요로 하는 다양한 형태의 나노리소그래피에 널리 이용 가능하며, 특히, UV-NIL법 및 열 NIL법 쌍방의 NIL법, 및 종래의 다중 임프린팅법으로 100nm 미만 사이즈의 패턴을 형성할 수 있다.
- <150> 본 발명은 나노디바이스나 나노칩 개발 등의 고(高)쓰루풋 어플리케이션에 유익하다.

도면의 간단한 설명

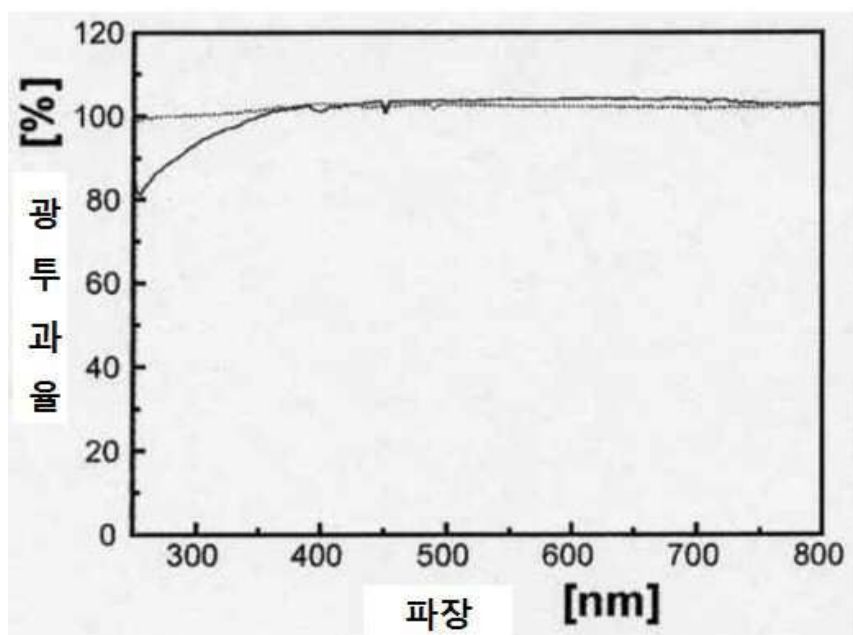
- <151> 도 1은 하이브리드 수지의 점도 데이터.
- <152> 도 2는 하이브리드 수지의 경화막의 UV 스펙트럼.
- <153> 도 3은 나노 인텐테이션법을 이용하여 측정한 깊이 방향에 대한 하이브리드 수지의 경화막의 경도(a) 및 영률(b)을 나타내는 그래프.
- <154> 도 4는 본 발명의 레플리카 몰드를 제작하는 공정을 나타내는 개략도.
- <155> 도 5는 본 발명의 레플리카 몰드의 광학 현미경 상(a) 및 원자간력 현미경 상 및 라인 프로파일(b~d).
- <156> 도 6은 PMMA를 10회 임프린트한 후의 본 발명의 레플리카 몰드(5)의 전개 방사형 주사 전자현미경 상.
- <157> 도 7은 본 발명의 레플리카 몰드를 이용하는 NIL 기술에 의해 나노 패턴을 형성하는 공정을 나타내는 개략도.
- <158> 도 8은 나노 사이즈의 도트 패턴이 형성된 하이브리드 수지의 경화막의 AFM 상 및 라인 프로파일.
- <159> 도 9는 나노 사이즈의 도트 패턴이 형성된 PMMA의 경화막의 AFM 상 및 라인 프로파일.
- <160> (도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명)
- <161> 1 기관
- <162> 2 수지층
- <163> 2a 경화막
- <164> 3 마스터 몰드
- <165> 4 UV광
- <166> 5 레플리카 몰드
- <167> 6 기관
- <168> 7 수지층
- <169> 7a 경화막
- <170> 8 UV광

도면

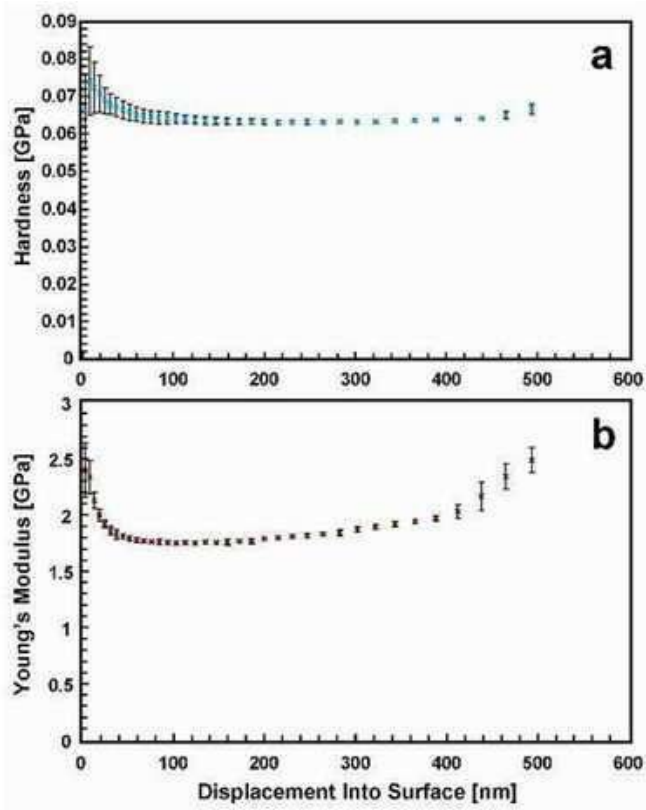
도면1



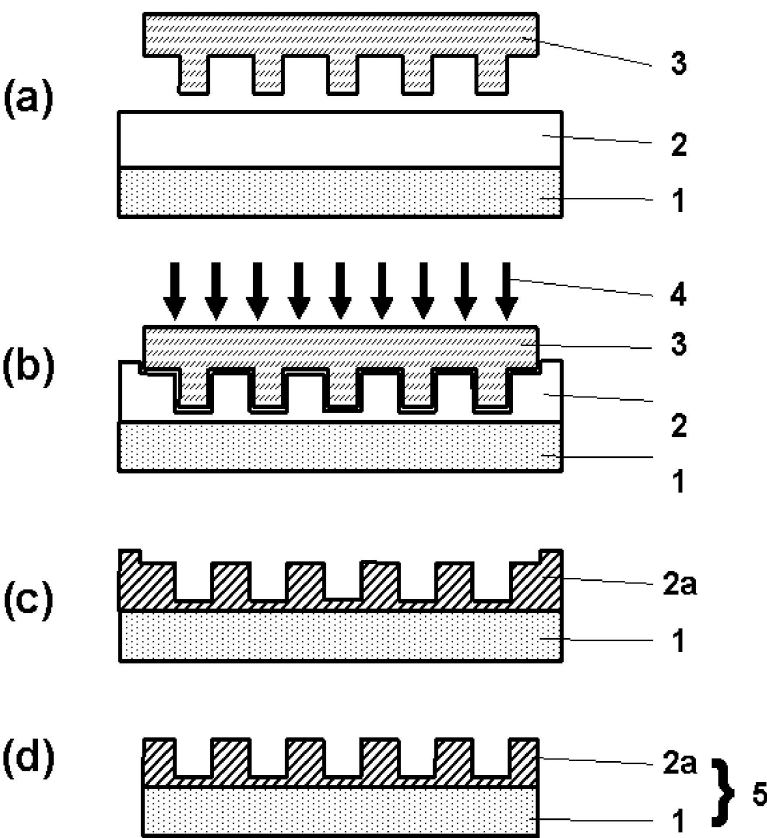
도면2



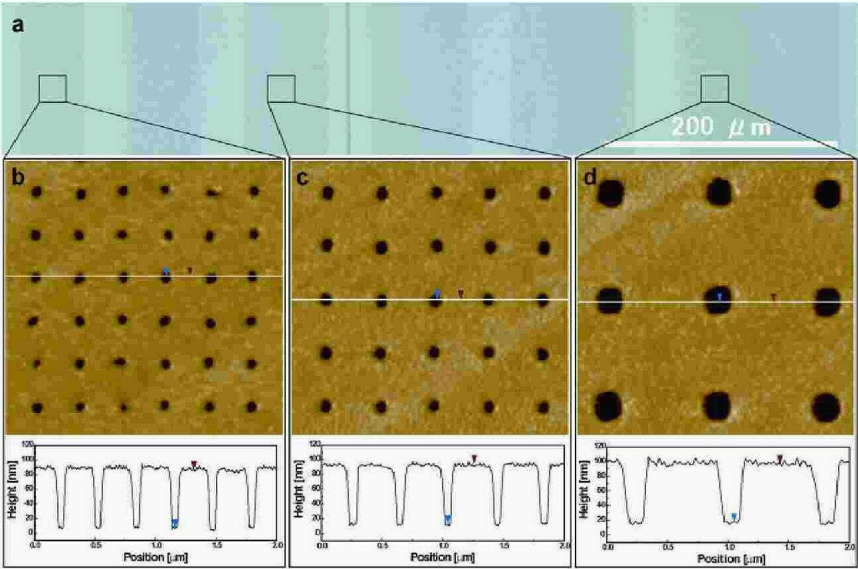
도면3



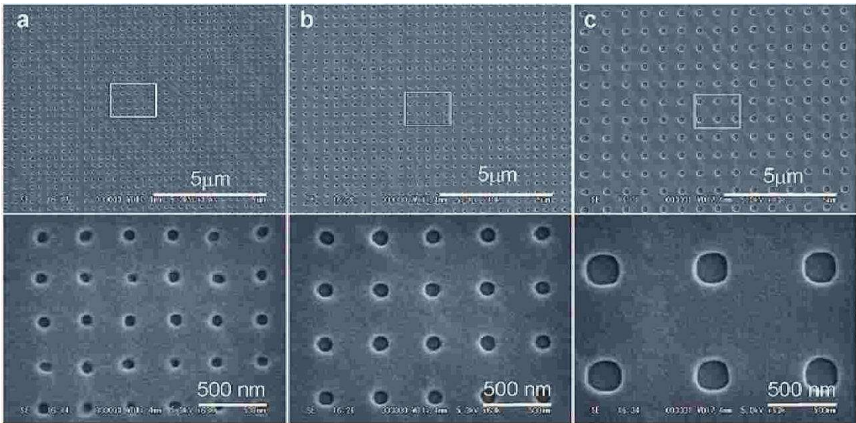
도면4



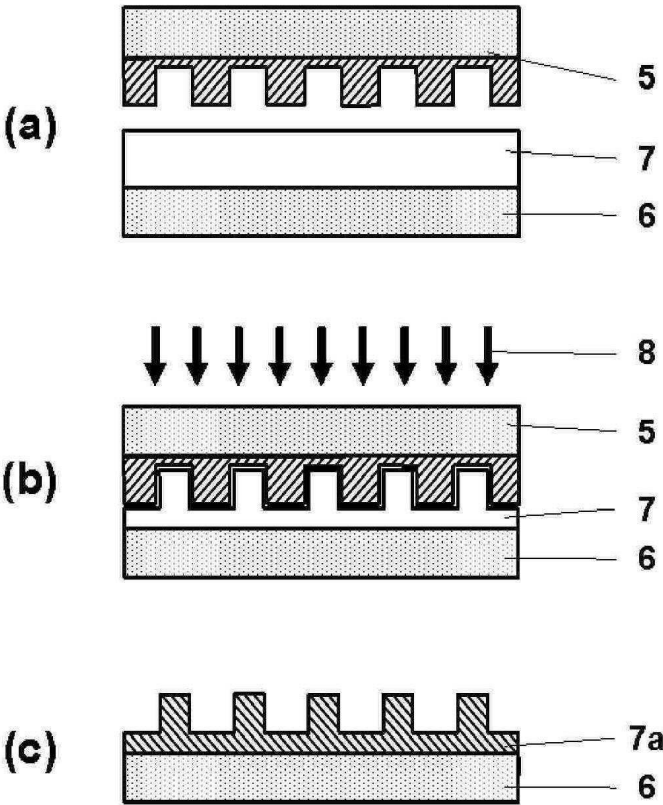
도면5



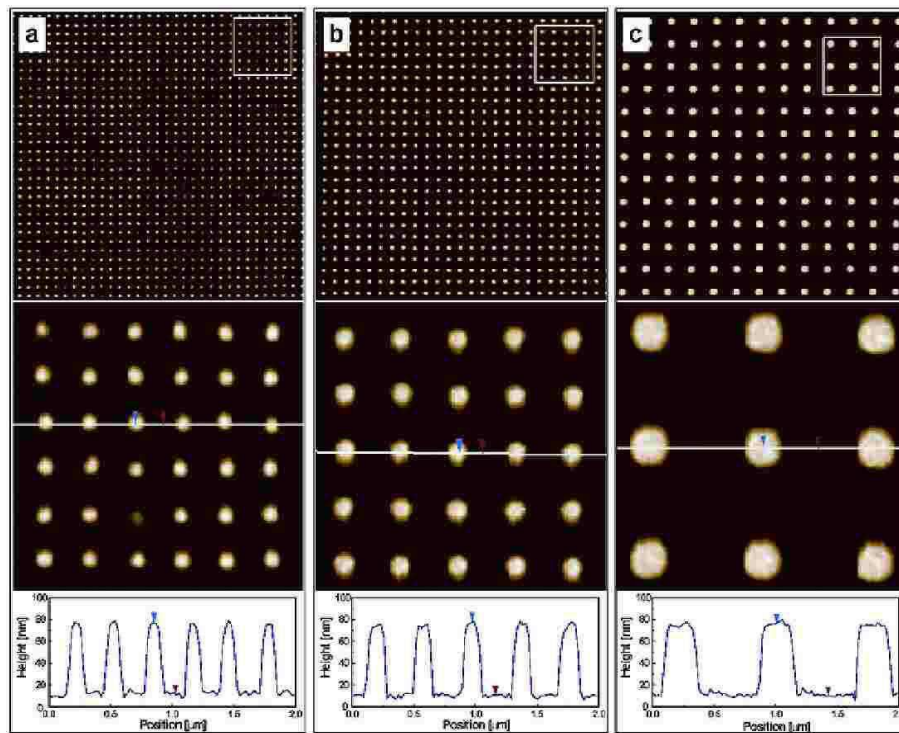
도면6



도면7



도면8



도면9

