



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0138043
(43) 공개일자 2010년12월31일

(51) Int. Cl.

C09D 129/04 (2006.01) C09D 139/06 (2006.01)

C09D 179/02 (2006.01) B29C 33/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0056387

(22) 출원일자 2009년06월24일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 동진세미켄

인천 서구 가좌동 472-2

(72) 발명자

김병욱

경기도 화성시 양감면 요당리 625-3

신승협

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

원영호

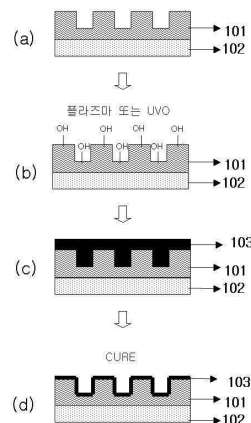
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 리소그래피 공정에 사용되는 몰드의 표면처리용 조성물 및 패턴형성용 몰드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리소그래피 공정에 사용되는 몰드의 표면처리용 조성물에 관한 것으로서, 수용성 수지와 용매를 포함하며, 본 발명에 따른 조성물은 기존 몰드에 비해 팽윤 현상의 발생을 최소화하고, 이물에 의한 패턴형성 불량 최소화, 수율 개선, 공정의 효율성 및 원가개선 등을 이루어 임프린트 및 롤프린트 공정에 사용되어지는 우수한 패턴형성용 몰드를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유재원

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

송준용

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

곽은진

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

김병후

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

이명수

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

김운용

경기도 화성시 양감면 요당리 625-3

특허청구의 범위

청구항 1

리소그래피 공정에 사용되는 패턴형성용 몰드의 표면처리를 위한 조성물에 있어서,
수용성 수지 및 용매를 포함하는 몰드의 표면처리용 조성물.

청구항 2

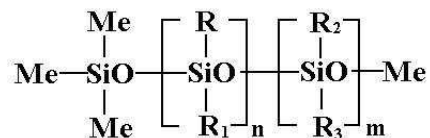
제1항에 있어서,
상기 몰드는 실리콘 탄성체로 이루어진 것을 특징으로 하는 몰드의 표면처리용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,
실리콘 탄성체는 폴리디메틸실록산인 것을 특징으로 하는 몰드의 표면처리용 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,
실리콘 탄성체는 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되어지는 것을 특징으로 하는 몰드의 표면처리용 조성물.



상기 R, R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알릴기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 수소, 아미노기 및 에폭시기에서 선택되고, n과 m은 각각 1 내지 20의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 수용성 수지는 물에 대한 용해도가 0.1 중량% 이상인 중합체인 것을 특징으로 하는 몰드의 표면 처리용 조성물

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 수용성 수지는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민 및 이들의 유도체의 군에서 선택되어지는 적어도 1종인 것을 특징으로 몰드의 표면 처리용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 수용성 수지는 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 1,000 내지 300,000인 것을 특징으로 하는 몰드의 표면 처리용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용매로는 물 또는 물과 유기용매의 혼합물인 것을 특징으로 하는 몰드의 표면처리용 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 유기용매는 물에 가용성인 것으로, 물에 대하여 0.1 중량% 이상 용해되는 용매 중에서 선택되어지는 것을 특징으로 하는 몰드의 표면 처리용 조성물

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 수용성 수지는 조성물 총량 중 고형분 함량이 3 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 몰드의 표면 처리용 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

수용성 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 몰드의 표면 처리용 조성물.

청구항 12

리소그래피 공정에 사용되는 표면처리된 패턴형성용 몰드의 제조방법에 있어서,

제1항의 표면처리용 조성물을 몰드에 도포하여 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성용 몰드의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

수용성 수지는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 및 이들의 유도체의 군에서 선택되어지는 적어도 1종인 것을 특징으로 패턴형성용 몰드의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

제1항의 표면처리용 조성물을 몰드에 처리하기 이전에 몰드에 수산화기를 도입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성용 몰드의 제조방법.

청구항 15

리소그래피 공정에 사용되는 몰드의 표면처리방법에 있어서,

제1항의 표면처리용 조성물을 몰드에 도포하여 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 몰드의 표면 처리방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 리소그래피 공정에 사용되는 몰드의 표면처리용 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기존 몰드에 비해 팽윤 현상의 발생을 최소화하고, 이물에 의한 패턴형성 불량 최소화, 수율 개선, 공정의 효율성 및 원가개선 등을 이루어 임프린트 및 롤프린트 공정에 사용되어지는 우수한 패턴형성용 몰드를 제공할 수 있는 표면처리용 조성물과 이에 의해 제조될 수 있는 패턴형성용 몰드의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 정보저장, 소형 센서, 광결정 및 광학 소자, 미세 전자기계 소자, 표시 소자, 디스플레이 및 반도체에 적용되는 미세 패턴 형성공정은 빛을 이용하여 미세 패턴을 형성하는 포토 리소그래피(photolithography)공정을 이용한 방법이다. 그러나, LCD기판의 대형화, 패턴사이즈의 미세화, 각 분야의 가격경쟁력이 치열해짐에 따라, 기존의 포토 리소그래피 공정이 아닌, 혁신적인 새로운 개념의 리소그래피 공정의 필요성이 대두되었다. 기존의 포토 리소그래피 공정은, 패턴을 형성할 때마다 노광, 노광 후 베이킹, 현상, 현상 후 베이킹, 식각공정, 세정공정 등을 수행해야만 하기 때문에 공정 시간이 오래 걸리고, 다수회의 포토 공정을 반복해야만 하기 때문에 생산성이 저하되는 문제점이 크게 부각되었다. 또한, 패턴의 초미세화가 진행됨에 따라 노광 장비와 같이 고가의 장비로 인하여 초기 투자비용이 증가하고 고해상도의 마스크 가격도 급등하여 효율성이 떨어지는 단점이 있으며, 고가의 장비를 사용해야 하는 문제점은 결국 제품의 원가 상승을 일으키는 또 다른 요인으로 작용하고 있다.
- [0003] 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법으로 임프린트 및 롤프린트 리소그래피가 대두되었다. 임프린트 리소그래피는 나노 스케일을 각인하기 위해 미국 프린스턴 대학교의 스테판 초우(Stephen chou) 등에 의해 최초로 발명된 방법으로 상대적으로 강도가 강한 무기물 또는 고분자의 표면에 필요로 하는 형상을 미리 제작하여, 이를 다른 물질 위에 도장 찍는 듯이 하여 미세 패턴을 형성하는 것이다. 구체적으로, 원하는 미세 패턴을 미리 형성시킨 무기물 또는 고분자 스탬프를 사용하여 금속막 또는 유기막 위에 코팅된 경화성 조성물에 합착하고 열 또는 광경화시켜 패턴을 형성하는 공법으로 기존 포토 리소그래피 방법에 비해서 공정 단순화 및 미세 패턴 형성에 유리한 이점을 가지고 있다. 이 임프린트 리소그래피에 사용되어지는 스탬프 중에 하나가 PDMS 몰드이다.
- [0004] 롤프린트는 기존의 인쇄기술을 한층 더 진보시킨 기술로서, 패턴이 각인된 롤에 의한 프린팅 방법과 패턴이 없는 롤에 패턴이 각인된 기판을 이용하여 미세패턴을 형성하는 방법이 있다. 이런 모든 롤프린팅 방법에는 레진 전사를 위한 몰드가 사용되어 지는데, 이 몰드가 바로 PDMS 몰드이다. 롤프린팅 방법은 기존의 포토 리소그래피 방법에 비해서 공정 단순화, 생산단가의 절감 및 아주 빠른 생산성을 가지고 있어서, 미래 프린팅 기술의 중요한 핵심기술로 받아들여지고 있다.
- [0005] 이러한, 임프린트 및 롤프린트 리소그래피 공정은 포토 리소그래피에 비해 공정이 단순해지고 고가의 공정인 노광 공정이 사라짐에 따라, 장비가 간단해지고, 공정감소로 인한 클린룸 공간의 획기적, 혁신적인 감소가 가능해지며, 기존 공정에 비해 저가의 장비로 미세패턴 구현이 가능해짐에 따라, 우수한 가격경쟁력을 지닐 수 있는 것으로 생각되어, 패턴형성 공정의 대안적인 방법으로 제시 되어 지고 있다.
- [0006] 이와 같은 임프린트 및 롤프린트 리소그래피 공법은 FED(Field Emission Display), OLED(ElectroLuminescent), PDP(Plasma Display Panel), 태양전지 소자에도 적용이 가능하고 제조 공정이 날로 단순해 질 것으로 언급되고 있으며, 반복 인쇄 후에도 패턴의 정밀도가 확보될 것이라 기대되어지고 있다.
- [0007] 임프린트 및 롤프린트 리소그래피 공법은 기존의 포토 리소그래피에서 패턴을 형성시킬 때 사용되는 고해상도의 마스크 대신 실리콘 고분자인 PDMS(Polydimethylsiloxane) 엘라스토머를 사용하여 몰드를 제작한 후에, 프린팅 공정을 통해 미세 패턴 형성을 할 수 있다. 이러한 프린팅 공법은 실리콘 고분자인 PDMS 몰드를 사용하여 열라인, 레진과의 이형성 및 패턴전사성능을 개선시켰으며, 열경화 공정을 적용함으로써 생산성 및 작업 능률을 향상시켰다. 그러나, 미세 패턴 형성 시 레진 조성물의 반복 패턴 형성 공정에 따라, 몰드로 사용되는 PDMS 몰드에 레진 조성물이 스며들어서 몰드를 오염시키고, 이로 인해서 몰드의 수명감소에 대한 문제점이 있다. 또한, PDMS 몰드의 오염으로 생긴 레진 조성물의 이물을 제거하기 위해서 물리적인 접촉으로 세정 작업이 진행되면 마찰 등에 의해 표면이 쉽게 손상되는 문제점이 발생하며, PDMS 몰드의 레진 조성물이 제거되지 않은 상태로 프린팅 공정이 진행되면 형성하고자 하는 기판 측에 레진 조성물의 미세 패턴이 잘못 형성되거나 불량 품질이 과다하게 발생하는 요인이 된다는 문제점이 있었다. 이런 문제점은 단순 공정불량이 아닌, 공정능력저하로 인한 생산성 저하로 이어지게 되어, 기존 공정보다 우수한 공정능력에 의한, 비용절감에 악영향을 미칠 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0008] 따라서 본 발명의 목적은, 기존 몰드에 비해 팽윤 현상의 발생을 최소화하고, 이물에 의한 패턴형성 불량 최소화, 수율 개선, 공정의 효율성 및 원가개선 등을 이루어 임프린트 및 롤프린트 공정에 사용되어지는 우수한 패턴형성용 몰드를 제공할 수 있는 표면처리용 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 목적은 또한 상기 표면처리용 조성물을 이용하여 표면처리된 패턴형성용 몰드의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은,
 [0011] 리소그래피 공정에 사용되는 패턴형성용 몰드의 표면처리를 위한 조성물에 있어서,
 [0012] 수용성 수지 및 용매를 포함하는 몰드의 표면처리용 조성물을 제공한다.
 [0013] 본 발명은 또한, 리소그래피 공정에 사용되는 표면처리된 패턴형성용 몰드의 제조방법에 있어서,
 [0014] 상기 표면처리용 조성물을 몰드에 도포하여 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성용 몰드의 제조방법을 제공한다.
 [0015] 본 발명은 또한, 리소그래피 공정에 사용되는 몰드의 표면처리방법에 있어서,
 [0016] 상기 표면처리용 조성물을 몰드에 도포하여 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 몰드의 표면처리 방법을 제공한다.

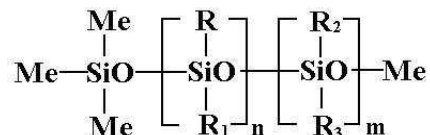
효과

[0017] 본 발명의 표면처리용 조성물은 기존 몰드에 비해 팽윤 현상의 발생을 최소화하고, 이물에 의한 패턴형성 불량 최소화, 수율 개선, 공정의 효율성 및 원가개선 등을 이루어 임프린트 및 롤프린트 공정에 사용되어지는 우수한 패턴형성용 몰드를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은, 리소그래피 공정에 사용되는 패턴형성용 몰드의 표면처리를 위한 조성물에 있어서, 수용성 수지 및 용매를 포함하는 몰드의 표면처리용 조성물을 제공하는 것을 특징으로 한다.
 [0019] 본 발명에서, 「몰드」는 임프린트 또는 롤프린트 리소그래피 공정에서 패턴형성을 위해 사용되어지는 것으로, 특히 한정되는 것은 아니나, 실리콘 고분자(탄성체)로 이루어지는 것을 말한다. 이하 본 발명에서는 현재 당업계에서 가장 많이 사용되고 있는 실리콘 고분자인 폴리디메틸실록산(「PDMS」로 약칭)를 예로 하여 설명한다.
 [0020] 또한, 본 발명에 따른 리소그래피 공정용 몰드는 상기 표면처리용 조성물을 몰드에 도포하여 표면처리하는 단계를 통해 제조되어질 수 있다.
 [0021] 이하 본 발명의 내용을 도 1에 도시된 임프린트 공정을 예시하여 보다 상세하게 설명한다.
 [0022] 먼저, 임프린트 및 롤프린트 몰드용 PDMS 재료를 준비한다.
 [0023] 임프린트용 PDMS 몰드는 패턴형성을 위해 패턴이 각인된 마스터를 준비한 후에, 소정의 실리콘고분자인 PDMS 엘라스토머(101)를 이용하여 제조 되어 진다. 본 발명의 소재로 사용되는 PDMS는 투명고분자로서 다양한 반응성 재료에 대해 낮은 반응성과 계면에너지를 가지기 때문에 임프린트 리소그래피 몰드 재료로 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 경화된 재료 자체가 우수한 탄성력을 가지고 있어 임프린트 및 롤프린트 리소그래피 공정수행시에 패턴의 왜곡없이 우수한 패턴능력 및 패턴 디팩트를 감소시킬 수 있는 장점이 있다.
 [0024] 본 발명에서 몰드 형성시 사용되는 실리콘 고분자의 경우, 이액형 PDMS로 하기 일반식 1로 표현되는 화합물에서 적어도 1종 이상 선택되어질 수 있다.

[0025] [일반식 1]

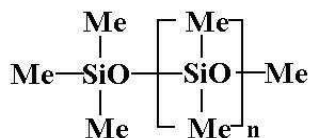


[0026]

[0027] 상기 R, R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알킬기 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 수소, 아미노기 또는 에폭시기에서 선택되어진다. 상기에서 치환기로는 할로겐기, 티올기, 에폭시기, 아모노기, 아민기, 플루오르기 등을 들 수 있다. 상기 구조식에 해당하는 화합물의 예로는, 상기 구조식 중 [(R-SiO-R₁)_n, (R₂-SiO-R₃)_m]에 메틸기가 포함된 디메틸실리콘, 페닐기가 포함된 메틸페닐실리콘, 수소원자가 포함된 메틸하이드록시실리콘, 하이드록시기가 포함된 메틸하이드로젠실리콘, 플루오르알킬기가 포함된 플루오르실리콘, 폴리옥시알킬기가 포함된 폴리옥시에테르실리콘, 장쇄알킬기가 포함된 알킬변성실리콘, 아미노기가 포함된 아미노변성실리콘, 에폭시기가 포함된 에폭시변성실리콘 등을 들 수 있다. 여기서 n과 m은 각각 1 내지 20의 정수이다.

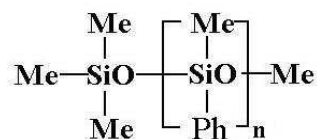
[0028] 상기와 같이 일반식 1로 표현되는 실리콘 고분자의 바람직한 실시예로 하기 4가지 타입의 화합물을 들 수 있다.

(A)



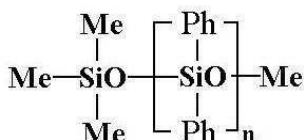
[0029]

(B)



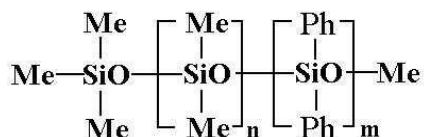
[0030]

(C)



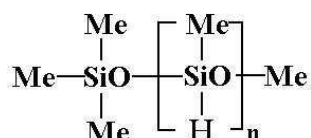
[0031]

(D)



[0032]

(E)



[0033]

[0034] 상기 화학식에서 (A)는 반복단위내 Si에 결합한 작용기가 모두 메틸기인 디메틸실리콘 오일이며, 이러한 디메틸

실리콘 오일은 무색투명, 무미무취로 n의 수에 따라서 물과 같은 저점도 오일에서부터 실리콘 고무의 베이스가 되는 고중합물까지 존재한다. 점도는 0.65 cSt에서 100만 cSt를 갖는 것도 있지만, 일반적으로 100만 cSt까지의 오일을 범위로 두고 있다.

[0035] 또한, 상기 화학식 중 (B), (C), (D)는 직쇄 실리콘 오일의 작용기의 일부에 페닐기가 도입되어진 고분자이며, (E)는 작용기의 일부에 수소가 결합되어진 고분자를 나타낸다.

[0036] 상기 실리콘 고분자의 합성공정에 광경화 공정이 이용될 수 있으며, 도포용 물질 100 중량부를 기준으로 광조사에 의해 개시가 가능한 광개시제 0.1 내지 10 중량%를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되어지는 광개시제는 Irgacure(369,651,379,907,819,184 시바스페셜티케미컬사), 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 메틸벤조일포르메이트, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트, 2,4-비스트리클로로메틸-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2-p-메톡시스티릴-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-4-메틸나프틸-6-트리아진, 벤조페논, p-(디에틸아미노)벤조페논, 2,2-디클로로-4-페녹시아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-도데실티오키산톤, 2,4-디메틸티오키산톤, 2,4-디에틸티오키산톤, 및 2,2-비스-2-클로로페닐-4,5,4,5-테트라페닐-2-1,2-비이미다졸로 등의 화합물로 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0037] 상기 마스터 위에 실리콘 고분자를 도포한 후, 오븐에 넣어 열경화를 실시한다. 이 때 오븐의 온도는 20 ℃ 내지 150 ℃ 사이이며, 좀 더 바람직하게는 60 ℃ 내지 150 ℃에서 5분 내지 80분간 경화시킬 수 있으며, 이 때 경화의 정도는 미경화, 반경화, 완전경화의 모든 경화 상태를 포함할 수 있다. 또는, 실리콘 화합물을 도포한 후에, 후면지지체(102)를 형성한 후, 오븐에 넣어 열경화를 실시할 수도 있다. 이 때 후면지지체(102)의 경우 형성된 물드가 임프린트 리소그래피용 물드로서 기능을 하기 위해 스탬프의 수축 및 뒤틀림을 방지할 뿐만 아니라, 스탬프를 지지하여 스탬프로써 기능을 가능하게 하는 역할을 할 수 있다.

[0038] 이때 후면지지체로 사용될 수 있는 재료는 UV(400 nm)투과율 50 % 내지 100 % 정도의 투과도를 가지는 재료를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 80 % 내지 100 % 정도의 투과도를 가지는 재료를 사용할 수 있다. 이와 같이 후면지지체(104)로 사용할 수 있는 재료로는 유리판(Bare glass), ITO(Indium Tin Oxide) 기판, COC(Cyclic olefin copolymer), PAc (Polyacrylate), PC (Polycarbonate), PE (Polyethylene), PEEK(Polyetheretherketone), PEI (Polyetherimide), PEN (Polyethylenenaphthalate), PES (Polyethersulfone), PET (Polyethyleneterephthalate), PI (Polyimide), PO (Polyolefin), PMMA (Polymethylmethacrylate), PSF (Polysulfone), PVA (Polyvinylalcohol), PVCi (Polyvinylcinamate), TAC (Triacetylcellulose), 폴리실리콘 (Poly Silicone), 폴리우레탄 (Polyurethane), 및 에폭시수지 (Epoxy Resin)에서 선택되어질 수 있으며, 이들 화합물을 1군으로 하는 그룹 중에서 적어도 하나 이상을 사용할 수 있다. 지지체 점착 내지 점착 후 수지와와의 완전한 점착을 위해 추가적으로 자외선 내지 열을 가하는 추가공정을 실시할 수 있다.

[0039] 상기 공정을 통해 마스터 위에 PDMS 몰드를 도입할 수 있다. 상기와 같이 후면지지체(102)를 형성한 후, 마스터와의 분리를 실시한다. 위와 같은 공정을 통해 임프린트용 PDMS 몰드를 형성할 수 있다.

[0040] 다음 단계로서, 상기와 같이 형성된 PDMS 몰드 위에 수용성 수지 조성물(103)을 도입하는 단계이다. 수용성 수지 조성물(103)의 경우 형성된 PDMS 몰드가 프린팅용 몰드로서의 역할을 수행하기 위해, 프린팅 공정시 유기용제에 대한 내성을 향상시켜서 몰드로서의 기능과 몰드 수명 증대를 가져올 뿐만 아니라, 레진과의 이형성을 향상시켜서 원활한 패턴 형성 공정을 진행할 수 있는 역할을 할 수 있다.

[0041] 먼저, 상기 수용성 수지 조성물(103)을 PDMS 몰드 전체 면에 스프레이 분사 또는 코팅을 실시하여 도막층을 형성시켜 준다. 그리고, 수용성 수지 조성물(103) 도막층의 형성 전, 상기 몰드 위에 수용성 수지 조성물을 안정적으로 형성할 수 있도록 수산화기를 도입할 수 있다. 수산화기의 도입을 위해 산소플라즈마 또는 UVO를 형성하고자 하는 PDMS 몰드 전체 면에 조사할 수 있다. 수산화기 위에 도입된 수용성 수지 조성물은 더욱 안정적인 형태를 스탬프 표면에 형성될 뿐만 아니라, 부착성도 증대되어 더욱 우수한 PDMS 몰드를 제조하게 한다.

[0042] 상기 수용성 수지 조성물(103)은 수용성 수지 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한 바람직하게는, 상기 수용성 수지와 용매는 조성물 총량 중 고형분 함량이 3 내지 60 중량%가 되도록 포함할 수 있다.

[0043] 상기 수용성 수지는 물에 대한 용해도가 0.1 중량% 이상인 중합체이면 종래부터 공지된 수용성 수지의 어느 것도 사용할 수 있다. 수용성 수지의 구체적인 예로는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 및 이들의

유도체를 들 수 있다.

- [0044] 폴리비닐알콜 유도체로는 폴리비닐알콜의 하이드록실기를 아세틸기, 아세탈기, 포르말기, 부티랄기 등으로 치환한 경우를 들 수 있다.
- [0045] 폴리비닐피롤리돈 유도체의 예로는 비닐피롤리돈-아세트산 비닐 공중합체, 비닐피롤리돈-비닐알콜 공중합체, 비닐피롤리돈-비닐멜라민 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0046] 폴리아크릴산의 예로는 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산-메타크릴산 공중합체, 아크릴산에스테르-메타크릴산에스테르 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0047] 이외에도, 수용성 수지로서 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 특히 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 수용성 수지는 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw)이 1,000 내지 300,000인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 100,000일 수 있다. 상기 폴리스티렌 환산 중량평균분자량이 1,000 미만인 경우에는 도포성이 떨어짐과 동시에 도포막의 경시 안정성이 저하될 수 있고, 300,000을 초과할 경우에는 균일한 도포막을 수득하기 어렵고 필터의 투과성이 떨어질 수 있다.
- [0049] 본 발명에 사용되는 용매로는 물 또는 물과 유기용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 물의 경우 증류, 이온교환처리, 필터처리, 각종 흡착처리 등에 의해 유기 불순물 및 금속 이온이 제거된 것이 바람직하며, 유기용매는 도포성을 더욱 향상시키기 위해 사용되는데 물에 가용성인 것이 바람직하다. 물에 가용성인 유기용매로는 물에 대하여 0.1 중량% 이상 용해되는 용매이면 모두 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 알콜류 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-헵타논, 사이클로헥산 등의 케톤류 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르류 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 등의 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르류 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트류 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 등의 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르류 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 에세테이트류 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산 에스테르류 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 동시에 조성물 총량 중 고형분 함량이 3 내지 60 중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 40 중량%가 되도록 사용할 수 있다.
- [0050] 또한 본 발명의 수용성 수지 조성물은 수용성 계면활성제를 포함할 수 있다. 상기 수용성 계면활성제는 수용성 수지 조성물의 도포성을 개선할 수 있는 것이면 모두 사용가능하며, 이의 구체적인 예로는 아세틸렌 알콜, 아세틸렌 글리콜, 아세틸렌 알콜의 폴리에톡실레이트, 아세틸렌 글리콜의 폴리에톡실레이트 등을 들 수 있다. 아세틸렌 알콜 및 아세틸렌 글리콜로는 3-메틸-1-부탄-3-올, 3-메틸-1-펜탄-3-올, 3,6-디메틸-4-옥탄-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 2,5-디메틸-2,5-헥사디올 등을 들 수 있으며, 이들 계면활성제를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 수용성 계면활성제는 수용성 수지 100 중량부에 대해 0.0001 내지 2 중량부로 사용할 수 있다. 수용성 계면활성제를 상기 범위내로 사용하는 경우 조성물의 도포성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0052] 상기와 같이 형성된 스탬프는 수용성 수지 조성물 내에 포함된 잔류 용제를 제거하기 위해 열공정을 실시한다. 수용성 수지 조성물이 형성된 PDMS 몰드를 오븐에 넣어 열경화를 실시한다. 이 때 오븐의 온도는 50 ℃ 내지 150 ℃사이이며, 좀 더 바람직하게는 100 ℃ 내지 150 ℃에서 열공정을 실시 할 수 있다. 경화 시간은 1분 내지 100분 사이이며, 더욱 바람직하게는 1분 내지 10분 사이로 열공정을 실시한다.
- [0053] 상기와 같은 제조방법을 통해 임프린트 및 롤프린트용 PDMS 몰드를 제조할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따라 제조된 몰드는 기존의 PDMS 몰드에 비해 표면이 친수화 되어 프린팅 공정시 레진과의 웨팅성(접촉성) 뿐만 아니라, 이형성이 우수한 스탬프로서의 기능을 통해 프린팅 리소그래피 공정시 패턴불량을 줄일 수 있고, 또한, 기존의 PDMS 몰드에 비해 프린팅 리소그래피 레진에 대한 팽윤 현상이 현저히 감소함으로서 PDMS 몰드의 수명이 증가하게 된다.
- [0055] 본 발명에 따라 제조된 PDMS 몰드는 임프린트 및 롤프린트 리소그래피 공정을 통한 패턴형성을 실시함으로써 평

가를 실시할 수 있으며, 주사전자현미경(SEM:Scanning Electron Microseopy), 광학현미경(Optical Microscope), 원자현미경(AFM:Atomic Force Microscopy)등을 통해 확인할 수 있다. 또한, 유기용제를 통한 내화학적 평가를 통해 PDMS 몰드의 유기용제 내성을 확인할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0057] [실시예 1]

[0058] 하기 실험 과정을 통해 본 발명을 실시하였다.

[0059] 먼저, 5 μm 에서 20 μm 까지 다양한 패턴이 새겨져 있는 마스터를 준비하였다. 준비된 마스터 위에 CVD(Chemical vapor deposition) 증착 방법을 통해 불소화합물(Trichlorosilane:Aldrich사)을 표면처리하였다. 처리된 마스터 위에 다우코닝사의 실리콘 탄성 중합체인 sylgard184A와 경화제인 sylgard184B를 준비한 후, 10 : 1 비율로 잘 섞은 다음에 50 μm 두께로 준비된 마스터 위에 스핀코팅을 실시하였다. 상기와 같이 코팅된 PDMS 재료를 80 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 넣어 1시간 동안 경화를 실시하였다.

[0060] 상기와 같이 방법을 형성된 몰드 위에 산소플라즈마 처리를 실시하였다. 처리된 몰드 위에 LCD용 유리판(Bare glass)을 준비하여 후면지지체(102)를 형성하였다. 상기와 같은 공정을 진행한 후, 마스터로부터 PDMS 몰드를 분리하였다. 상기와 같은 공정을 통해 PDMS 몰드를 형성하였다. 형성된 PDMS몰드 위에, 수용성 수지 조성물(103)로서 폴리사이언스(Polysciences, Inc)사의 폴리비닐알콜(PVA) 분말(폴리스티렌 환산 중량평균분자량 6,000)을 준비한 후, 조성물 총량 중 고형분 함량을 9 중량%로 순수를 용제로 하여 수용성 수지 조성물을 제조하였다. 또한, 계면활성제로서 다우 코닝(Dow corning)사의 Q2-5212를 조성물 총량 중 1 중량%를 첨가 하였다. 이렇게 제조된 조성물을 스프레이 분무기를 통해 PDMS 몰드 전체면에 골고루 도포하였다. 상기 조성물로 처리된 PDMS 몰드를 150 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 5분간 넣어서 용제를 제거하였다. 위와 같은 공정을 통해 본 발명이 제시하는 임프린트 및 볼프린트 리소그래피용 PDMS 몰드를 제조할 수 있다.

[0061] [실시예 2]

[0062] 5 μm 에서 20 μm 까지 다양한 패턴이 새겨져 있는 마스터를 준비하였다. 준비된 마스터 위에 다우코닝사의 실리콘 탄성 중합체인 sylgard184A와 경화제인 sylgard184B를 준비한 후, 10 : 1 비율로 잘 섞은 다음에 50 μm 두께로 준비된 마스터 위에 스핀코팅을 실시하였다. 형성된 PDMS 몰드를 진공챔버에 넣어 1×10^{-1} torr 진공상태에서 후면지지체(102)를 형성하였다. 상기와 같이 형성된 PDMS 몰드를 80 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 넣어 1 시간 동안 경화를 실시하였다.

[0063] 상기와 같은 공정을 진행한 후, 마스터로부터 PDMS 몰드를 분리하여 PDMS 몰드를 형성하였다. 형성된 PDMS 몰드는 실시예 1과 같이 수용성 수지 조성물로 처리하여 임프린트 및 볼프린트 리소그래피용 PDMS 몰드를 제조하였다.

[0064] [실시예 3]

[0065] 수용성 수지로 폴리비닐알콜 대신 폴리비닐피롤리돈(폴리스티렌 환산 중량평균분자량 8,000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정에 의해 PDMS 몰드를 제조하였다.

[0066] [실시예 4]

[0067] 수용성 수지로 폴리비닐알콜 대신 폴리비닐피롤리돈(폴리스티렌 환산 중량평균분자량 8,000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정에 의해 PDMS 몰드를 제조하였다.

- [0068] [실시예 5]
- [0069] 수용성 수지로 폴리비닐알콜 대신 폴리아크릴산(폴리스티렌 환산 중량평균분자량 10,000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정에 의해 PDMS 몰드를 제조하였다.
- [0070] [실시예 6]
- [0071] 수용성 수지로 폴리비닐알콜 대신 폴리아크릴산(폴리스티렌 환산 중량평균분자량 10,000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정에 의해 PDMS 몰드를 제조하였다.
- [0072] 상기와 같이 제조된 PDMS 몰드는 프린팅 공정을 실시함으로서 평가를 실시하였다. 기존 PDMS 몰드와 본 발명을 통해 제조된 PDMS 몰드를 준비하고, 유리판 위에 광경화 임프린트 및 볼프린트 리소그래피용 레진을 코팅하였다. 이후 반복 프린팅 공정을 실시한 후, 주사전자현미경(SEM:Scanning Electron Microscopy), 광학현미경(Optical Microscope)등을 통해 형성된 미세 패턴 및 PDMS 몰드의 표면상태 등을 확인하였다. 또한, 각각의 PDMS몰드를 유기용제에 수일간 담근 후, 무게를 측정함으로서 유기용제에 대한 내성을 평가한 결과에서 본 발명에 따른 PDMS 몰드는 팽윤 현상의 발생 및 패턴형성 불량에 기존 PDMS 몰드에 비하여 적어 수율 개선, 공정 효율성 및 원가개선 효과가 큰 것을 확인하였다.
- [0073] - 화학내성
- [0074] 형성된 몰드를 프린트용 레진에 일주일 담근 후 무게 변화율을 측정하였다.
- [0075] A: 무게변화가 0.1% 미만인 경우
- [0076] B: 무게변화가 0.1%이상, 0.5% 미만인 경우
- [0077] C: 무게변화가 0.5%이상, 1% 미만인 경우
- [0078] D: 무게변화가 1% 이상인 경우
- [0079] - 반복 스탬핑
- [0080] 형성된 몰드를 내침투성이 강한 레진을 이용하여 반복스탬핑을 실시하여 스탬핑이 불가능한 횟수를 측정 하였다.
- [0081] A: 스탬핑 200회 이상인 경우
- [0082] B: 스탬핑 100회이상, 200회 미만인 경우
- [0083] C: 스탬핑 50회이상, 10회 미만인 경우
- [0084] D: 스탬핑 10회 미만인 경우
- [0085] -치수안정성
- [0086] 형성된 몰드를 이용하여 일정 횟수 이상의 스탬핑 공정을 실시한 후 패턴 치수변화를 측정하였다.
- [0087] A: 치수변화가 1% 미만인 경우
- [0088] B: 치수변화가 1%이상, 3% 미만인 경우
- [0089] C: 치수변화가 3%이상, 5% 미만인 경우
- [0090] D: 치수변화가 5% 이상인 경우

[0091] [표 1]

[0092]

구 분	내화학성	반복스탬핑	치수안정성
스탠다드	D	C	D
실시예1	A	A	A
실시예2	A	A	A
실시예3	A	B	B
실시예4	A	B	B
실시예5	B	C	C
실시예6	B	C	C

[0093] 상기 표 1에서 나타나는 바와 같이 본 발명의 몰드는 표면처리를 하지 않은 스탠다드에 비하여 내화학성, 반복 스탬핑 및 치수안정성이 모두 좋아진 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0094] 도 1은 본 발명에 따른 리소그래피 공정에 사용되는 패턴형성용 몰드의 표면처리 과정을 나타내는 공정도.

도면

도면1

