



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0123303
(43) 공개일자 2013년11월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) *B05C 5/00* (2006.01)
B05C 11/10 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7034373
- (22) 출원일자(국제) 2011년06월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년12월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/064626
- (87) 국제공개번호 WO 2012/002301
국제공개일자 2012년01월05일
- (30) 우선권주장
JP-P-2010-150366 2010년06월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고
- (72) 발명자
고다마 겐이치
일본 가나가와肯 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
오마츠 다다시
일본 가나가와肯 오다와라시 오기쵸 2쵸메 12방
1고 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

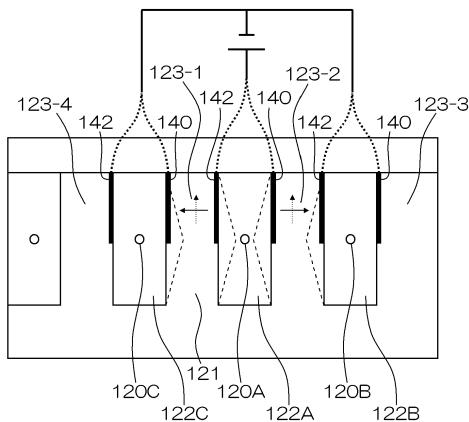
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 액체 도포 장치 및 액체 도포 방법 그리고 나노임프린트 시스템

(57) 요약

기판 상에 기능성 액체를 적하하는 복수의 노즐들 (120A 내지 120C), 및 적어도 일부가 압전 소자들 (123-1 내지 123-4)로 구성된 측벽 (121)에 의해 구획되고, 노즐들 각각에 연결된 액실들 (122A 내지 122C)이 제공되고, 압전 소자들을 전단 변형시켜 액적들을 적하하는 액체 토출 헤드; 및 기판과 액체 토출 헤드를 상대적으로 이동시키는 반송부가 제공되는 액체 도포 장치가 개시되어 있다. 액체 토출 헤드에 제공된 노즐들은, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 3개 이상의 그룹들 (노즐들 (120A)의 그룹, 노즐들 (120B)의 그룹, 및 노즐들 (120C)의 그룹)로 그룹화되고, 동일한 적하 타이밍에서 동일한 그룹에 속하는 노즐들로부터만 액체가 적하되고, 액체를 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 압전 소자들의 모션이 제어된다.

대 표 도 - 도9



(72) 발명자

와카마츠 사토시

일본 가나가와케 오다와라시 오기쵸 2쵸메 12방 1
고 후지필름 가부시키가이샤 나이

고다마 구니히코

일본 시즈오카케 하이바라군 요시다쵸 가와시리
4000 후지필름 가부시키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

기판을 향해 기능성들을 가진 액체의 액적들의 토출을 수행하도록 구성된 복수의 노즐들; 및 측벽들의 적어도 각 부분들이 압전 소자들로 구성되는 상기 측벽들에 의해 규정되고, 상기 노즐들에 각각 연결되는 복수의 액실들을 포함하는 액체 토출 헤드로서, 상기 액체 토출 헤드는, 상기 압전 소자들을 전단 변형시켜 상기 액실 내의 액체의 액적들을 상기 노즐들을 통해 토출하도록 구성되는, 상기 액체 토출 헤드;

상기 기판과 상기 액체 토출 헤드를 상대적으로 이동시키도록 구성되는 상대 이동 장치; 및

상기 액체 토출 헤드에서의 노즐들을, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 3개 이상의 그룹들로 그룹화하도록 구성되고, 동일한 그룹에 속하는 노즐들을 통해서만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하여 상기 액체를 상기 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 상기 압전 소자들의 동작을 제어하도록 구성되는 액적 토출 제어 장치를 포함하는, 액체 도포 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 노즐들을 3의 정수배인 수의 그룹들로 그룹화하는, 액체 도포 장치.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

각각의 그룹에 속하는 압전 소자들에 인가되는 구동 전압을 그룹들 각각에 대해 생성하도록 구성되는 구동 전압 생성 장치를 더 포함하는, 액체 도포 장치.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 액적 토출을 수행하도록 지정되는 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들 중 하나의 노즐에 연결된 액실들 중 하나의 액실 양측의 압전 소자들을 동작시키고, 액적 토출을 수행하도록 지정되지 않는 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들 중 하나의 노즐에 연결된 액실들 중 하나의 액실 양측의 압전 소자들 중 적어도 하나의 압전 소자를 동작시키지 않도록, 상기 압전 소자들의 동작을 제어하는, 액체 도포 장치.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체 토출 헤드는, 상기 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 직교하는 방향으로의 상기 기판의 전체 길이에 걸쳐 상기 노즐들이 배치된 구조를 가지며, 상기 동일한 그룹에 속하는 노즐들이 상기 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 직교하는 방향으로 배치되고, 상기 상이한 그룹들에 속하는 노즐들이 상기 상대 이동 장치의 상대 이동 방향을 따라 소정 간격 이격되어 배치되는 구조를 갖는, 액체 도포 장치.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액실들의 측벽들 각각은, 상기 액실들의 배치 방향과 직교하는 방향으로 2개의 압전 소자들이 연결된 구조를 가지며, 상기 2개의 압전 소자들은, 상기 액실들의 배치 방향과 직교하는 방향을 따라 서로 반대인 분극 방향들을 갖는, 액체 도포 장치.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기능성들을 가진 액체가 퇴적되는 상기 기판의 면과 평행한 평면 내에서 상기 액적 토출 헤드를 회전시키도록 구성되는 헤드 회전 장치; 및

상기 헤드 회전 장치에 의해 상기 액체 토출 헤드를 회전시킴으로써, 상기 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 대략 직교하는 방향으로 액적 퇴적 밀도를 변경하도록 구성되는 액적 퇴적 밀도 변경 장치를 더 포함하는, 액체 도포 장치.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 기판과 상기 액체 토출 헤드와의 1회의 상대 이동 액션에서, 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들에 의해서만 액적 토출이 수행되도록, 상기 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들에 대응하는 압전 소자들만을 동작시키는, 액체 도포 장치.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 대략 평행한 방향으로의 액적 퇴적 피치가 최소 액적 퇴적 피치 미만의 범위 내에서 변화되도록 상기 압전 소자들을 동작시키는, 액체 도포 장치.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 최소 액적 토출 주기 미만인 지연 시간을 부가함으로써 상기 압전 소자들의 동작 타이밍을 지연시키는, 액체 도포 장치.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 압전 소자들에 인가되는 구동 전압의 파형을 그룹들 각각에 대해 변경하는, 액체 도포 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 압전 소자들에 인가되는 구동 전압의 최대 전압을 그룹들 각각에 대해 변경하는, 액체 도포 장치.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 압전 소자들에 인가되는 구동 전압의 최대 진폭 부분의 폭을 그룹들 각각에 대해 변경하는, 액체 도포 장치.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

그룹들 각각에 대한 액적 토출 액션들의 횟수를 계수하도록 구성되는 액적 토출 액션 계수 장치; 및

상기 계수된 그룹들 각각에 대한 액적 토출 액션들의 횟수를 저장하도록 구성되는 액적 토출 액션 계수 저장 장치를 더 포함하는, 액체 도포 장치.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 액적 토출 액션 계수 저장 장치에 저장된 결과들에 따라 상기 액적 토출을 수행하도록 지정되는 노즐들의 그룹들 중 하나의 그룹을 선택하도록 구성되는 선택 장치를 더 포함하고,

상기 액적 토출 제어 장치는, 상기 선택 장치의 선택 결과들에 따라 상기 압전 소자들의 동작을 제어하는, 액체 도포 장치.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체 토출 헤드는, 상기 노즐들이 각각 대략 정방형 평면 형상들을 가지며, 상기 정방형 평면 형상들의 변들의 방향들이 상기 노즐들의 배치 방향과 대략 평행하도록 배치되는 구조를 갖고,

상기 액체 도포 장치는, 상기 노즐들 각각의 대각선의 방향에 대해 대략 45° 의 방향으로 상기 토출된 액적들을 관찰하도록 구성되는 관찰 장치를 더 포함하는, 액체 도포 장치.

청구항 17

기판을 향해 기능성들을 가진 액체의 액적들의 토출을 수행하도록 구성된 복수의 노즐들; 및 측벽들의 적어도 각 부분들이 압전 소자들로 구성되는 상기 측벽들에 의해 규정되고, 상기 노즐들에 각각 연결되는 복수의 액실들을 포함하는 액체 토출 헤드로서, 상기 액체 토출 헤드는, 상기 압전 소자들을 전단 변형시켜 상기 액실 내의 액체의 액적들을 상기 노즐들을 통해 토출하도록 구성되는, 상기 액체 토출 헤드, 및 상기 기판을 상대적으로 이동시키는 단계; 및 소정의 액적 토출 주기에서 상기 압전 소자들을 동작시키는 단계에 의해, 상기 액체를 상기 기판 상에 이산적으로 퇴적시키는 액체 도포 방법으로서,

인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 상기 노즐들이 3개 이상의 그룹들로 그룹화되고,

동일한 그룹에 속하는 노즐들을 통해서만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하여 상기 액체를 상기 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 상기 압전 소자들의 동작이 제어되는, 액체 도포 방법.

청구항 18

기판을 향해 기능성들을 가진 액체의 액적들의 토출을 수행하도록 구성된 복수의 노즐들; 및 측벽들의 적어도 각 부분들이 압전 소자들로 구성되는 상기 측벽에 의해 규정되고, 상기 노즐들에 각각 연결되는 복수의 액실들을 포함하는 액체 토출 헤드로서, 상기 액체 토출 헤드는, 상기 압전 소자들을 전단 변형시켜 상기 액실 내의 액체의 액적들을 상기 노즐들을 통해 토출하도록 구성되는, 상기 액체 토출 헤드;

상기 기판과 상기 액체 토출 헤드를 상대적으로 이동시키도록 구성되는 상대 이동 장치;

상기 액체 토출 헤드에서의 노즐들을, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 3개 이상의 그룹들로 그룹화하도록 구성되고, 동일한 그룹에 속하는 노즐들을 통해서만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하여 상기 액체를 상기 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 상기 압전 소자들의 동작을 제어하도록 구성되는 액적 토출 제어 장치; 및

몰드에 형성된 요철 패턴을 전사하도록 구성되는 전사 장치를 포함하는, 나노임프린트 시스템.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 전사 장치는,

상기 요철 패턴이 형성된 상기 몰드의 면을, 상기 액체가 도포된 기판의 면에 대해 가압하도록 구성되는 가압 장치;

상기 몰드와 상기 기판 사이에 위치된 액체를 경화시키도록 구성되는 경화 장치; 및

상기 몰드와 상기 기판을 분리시키도록 구성되는 분리 장치를 포함하는, 나노임프린트 시스템.

청구항 20

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 전사 장치에 의한 전사 후에, 상기 몰드를 상기 기판으로부터 분리시키도록 구성되는 분리 장치;

경화된 액체로 형성되고 상기 요철 패턴이 전사된 막을 마스크로서 이용하여 상기 몰드의 상기 요철 패턴에 대응하는 패턴을 상기 기판에 형성하도록 구성되는 패턴 형성 장치; 및

상기 막을 제거하는 제거 장치를 더 포함하는, 나노임프린트 시스템.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 액체 도포 장치 및 액체 도포 방법 그리고 나노임프린트 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 잉크젯법에 의해 기판 등의 매체 상에 기능성을 가진 액체를 부여하는 액체 부여 기술에 관한 것이다.

[0002]

최근, 반도체 집적 회로의 미세화 및 고집적화의 발달과 함께, 기판 상에 미세 구조를 형성하기 위한 기술로서, 기판 상에 레지스트(자외선(UV) 경화성 수지)를 전사하고, 전사되어야 하는 원하는 요철 패턴이 형성된 스템퍼를 레지스트에 대해 가압한 상태에서 자외선을 조사하여 레지스트를 경화시키며, 스템퍼를 기판 상의 레지스트로부터 분리시킴으로써, 스템퍼에 형성된 미세 패턴이 전사되는 기판 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography; NIL)가 알려져 있다.

[0003]

특허문헌 1 및 2는 잉크젯법에 의해 기판에 임프린트 재료의 액체를 부여하는 시스템들을 개시하고 있다. 특허문헌 1 및 2는, 이들 시스템들이, 소정량의 액체를 기판 상에 도포할 때 패턴 및 임프린트 재료(레지스트)의 휘발량에 따라 액적 퇴적 밀도나 액적 토출량을 변경하여 액적 토출량을 최적화하여, 스루풋을 향상시키고 기판 상에 도포된 레지스트의 두께를 균일화하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) WO 2005/120834

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-88376호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

그러나, 특허문헌 1 및 2는, 어떤 종류의 액적 토출 퇴적 배치가 바람직한지에 관한 알고리즘을 개시한 것일 뿐이고, 이상적인 액적 퇴적 밀도나 액적 토출량을 달성하기 위한 하드웨어 등의 구체적인 구성은 개시되어 있지 않다.

[0006]

본 발명은 이와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 잉크젯법에 의한 기판에 대한 기능성 액체의 액적들의 퇴적이 최적화되고 바람직한 미세 패턴을 형성 할 수 있는 액체 도포 장치, 액체 도포 방법 및 나노임프린트 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007]

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제 1 양태에 따른 액체 도포 장치는, 기판을 향해 기능성들을 가진 액체의 액적들의 토출을 수행하도록 구성된 복수의 노즐들; 및 측벽들의 적어도 각 부분들이 압전 소자들로 구성되는 측벽들에 의해 규정되고, 노즐들에 각각 연결되는 복수의 액실들을 포함하는 액체 토출 헤드로서, 그 액체 토출 헤드는, 압전 소자들을 전단 변형시켜 액실 내의 액체의 액적들을 노즐들을 통해 토출하도록 구성되는, 그 액체 토출 헤드; 기판과 액체 토출 헤드를 상대적으로 이동시키도록 구성되는 상대 이동 장치; 및 액체 토출 헤드에서의 노즐들을, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 3개 이상의 그룹들로 그룹화하도록 구성되고, 동일한 그룹에 속하는 노즐들을 통해서만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하여 액체를 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 압전 소자들의 동작을 제어하도록 구성되는 액적 토출 제어 장치를 포함하는 액적 토출 헤드를 포함한다.

- [0008] 이러한 양태에 의하면, 노즐들에 각각 연결된 액실들의 측벽들 각각의 적어도 일부를 구성하는 압전 소자들을 전단 변형시켜, 노즐들로부터 액체의 액적들을 토출하는 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 도포 장치에 있어서, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 노즐들이 그룹화되고, 동일한 액적 토출 타이밍에서 동일한 그룹에 속하는 노즐들로부터만 액적 토출이 수행되므로, 동일한 액적 토출 타이밍에서 인접한 노즐들로부터 액적 토출이 수행되지 않아서, 인접한 노즐들로부터의 액적 토출에 의해 발생되는 크로스토크가 회피되고, 안정적인 액적 토출이 달성된다.
- [0009] 본 발명에서의 "기능성들을 가진 액체"는, 기판 상에 미세 패턴을 형성할 수 있는 기능성 재료를 함유하는 액체이고, 그 일례로는 레지스트액 등의 광 경화성 수지액이나, 또는 가열에 의해 경화되는 열 경화성 수지액이다.
- [0010] "적어도 일부가 압전 소자들로 구성되는 측벽"은, 압전 재료로 구성되는 측벽의 일부에 구동 전압을 인가하기 위한 전극을 포함하는 모드를 포함한다. 또한, 복수의 압전 소자들을 서로 접합시켜 측벽을 구성하는 모드도 또한 포함한다.
- [0011] "압전 소자들을 전단 변형시켜 액체의 액적들을 토출하는 액체 토출 헤드"는 이른바 쉐어 모드 헤드를 포함한다.
- [0012] "동일한 그룹에 속하는 노즐들로부터만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행한다"의 모드는, 각 액적 토출 타이밍에서 그룹을 변경하는 모드, 및 연속하는 복수의 액적 토출 타이밍 후에 그룹을 변경하는 모드를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 제 2 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는 노즐들을 3의 정수배인 수의 그룹들로 그룹화한다.
- [0014] 바람직한 모드는, 이러한 양태에 따른 액체 토출 헤드로서 월 쉐어 모드 (wall shear mode)에 기초한 잉크젯 헤드가 사용되는 것이다.
- [0015] 본 발명의 제 3 양태에 따른 액체 도포 장치는, 각 그룹에 속하는 압전 소자들에 인가되는 구동 전압을 그룹들 각각에 대해 생성하도록 구성되는 구동 전압 생성 장치를 더 포함한다.
- [0016] 이러한 양태에 의하면, 각 그룹에 대해 파형이 상이한 구동 전압을 사용하여 압전 소자들을 동작시킬 수 있다.
- [0017] 이러한 양태에 있어서, 구동 전압의 최대 진폭 (전압)을 변화시켜 액적 토출량을 변경할 수 있고, 구동 전압의 주기를 변화시켜 액적 토출 타이밍을 변경할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 제 4 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 액적 토출을 수행하도록 지정된 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들 중 하나의 노즐에 연결된 액실들 중 하나의 액실 양측의 압전 소자들을 동작시켜, 액적 토출을 수행하도록 지정되지 않은 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들 중 하나의 노즐에 연결된 액실들 중 하나의 액실 양측의 압전 소자들 중 적어도 하나의 압전 소자를 동작시키지 않도록, 압전 소자들의 동작을 제어한다.
- [0019] 이러한 양태에 의하면, 액적 토출을 수행하는 노즐에 인접한 노즐에 대응하는 액실은, 액적 토출에 필요한 변형을 일으키지 않고 액적 토출을 수행하지 않는다.
- [0020] 본 발명의 제 5 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액체 토출 헤드는, 기판의 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 직교하는 방향으로의 전체 길이에 걸쳐 노즐들이 배치된 구조를 가지며, 동일한 그룹에 속하는 노즐들이 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 직교하는 방향으로 배치되고, 상이한 그룹들에 속하는 노즐들이 상대 이동 장치의 상대 이동 방향을 따라 소정 간격 이격되어 배치되는 구조를 갖는다.
- [0021] 이러한 양태에 의하면, 상이한 그룹들에 속하는 노즐들을 동일 그룹의 노즐 배치 방향에 대해 경사 방향으로 배치시킴으로써, 기판 상의 정방 격자의 위치에 액적들을 토출할 수 있다.
- [0022] 이러한 양태에 있어서, 상대 이동 장치의 이동 방향과 직교하는 방향의 노즐 배치 간격이 기판 상의 동일 방향에서의 액적 토출 폴리이다.
- [0023] 본 발명의 제 6 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액실의 측벽들 각각은, 액실들의 배치 방향과 직교하는 방향으로 2개의 압전 소자들을 접합시킨 구조를 가지며, 그 2개의 압전 소자들은, 액실들의 배치 방향과 직교하는 방향을 따라 서로 반대인 분극 방향들을 갖는다.
- [0024] 이러한 양태에 의하면, 액실의 깊이 방향 (측벽들의 높이 방향)으로 접합된 압전 소자들이 각각 전단 변형 모

드에서 동작하여, 압전 소자들의 변형량을 보다 증가시킬 수 있고 안정적인 액적 토출량을 보장할 수 있다.

[0025] 본 발명의 제 7 양태에 따른 액체 도포 장치는, 기능성들을 가진 액체가 퇴적되는 기판의 면과 평행한 평면 내에서 액체 토출 헤드를 회전시키도록 구성되는 헤드 회전 장치; 및 헤드 회전 장치에 의해 헤드를 회전시킴으로써, 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 대략 직교하는 방향으로 액적 퇴적 밀도를 변경하도록 구성되는 액적 퇴적 밀도 변경 장치를 더 포함한다.

[0026] 이러한 양태에 의하면, 액적 토출을 수행하는 노즐들을 변경하는 일 없이, 노즐 배치 피치 미만의 범위에서 노즐들의 배치 방향으로 액적 퇴적 위치들을 미세 조정할 수 있고, 액적 토출 패턴에 따라 평균 도포량을 조정할 수 있다.

[0027] 이러한 양태에 있어서, 모든 노즐들이 일체적으로 회전되도록 액체 토출 헤드를 구성함으로써, 액적 퇴적 밀도에서 불연속점들이 생기는 것을 회피할 수 있다.

[0028] 본 발명의 제 8 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 기판과 액체 토출 헤드와의 1회의 상대 이동 액션에서, 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들에 의해서만 액적 토출을 수행하도록, 그 그룹들 중 하나의 그룹에 속하는 노즐들에 대응하는 압전 소자들만을 동작시킨다.

[0029] 이러한 양태에 의하면, 액체 토출 헤드를 회전시켜 액적 퇴적 피치를 미세 조정하는 경우라도, 기판 상의 정방격자의 위치들에 액적들을 토출할 수 있다.

[0030] 본 발명의 제 9 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 상대 이동 장치의 상대 이동 방향과 대략 평행한 방향으로의 액적 퇴적 피치가 최소 액적 퇴적 피치 미만의 범위 내에서 변화되도록 압전 소자들을 동작시킨다.

[0031] 이러한 양태에 의하면, 액적 토출을 수행하는 노즐을 변경시키는 일 없이, 상대 이동 장치의 이동 방향에서의 액적 퇴적 피치, 및 액적 토출 패턴에 대응하는 평균 도포량을 미세 조정할 수 있다.

[0032] 제 9 양태에 따른 액적 퇴적 밀도 변경 장치에 의해 액적 퇴적 밀도가 변경되는 경우, 제 7 양태에 따라 액적 퇴적 밀도가 변경되는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 제 10 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 최소 액적 토출 주기 미만인 지연 시간을 부가함으로써 압전 소자들의 동작의 타이밍을 지연시킨다.

[0034] 이러한 양태에 의하면, 바람직한 모드는, 최소 액적 토출 주기 미만의 지연 시간을 생성하도록 구성되는 지연 시간 생성 장치를 더 포함하는 것이다.

[0035] 본 발명의 제 11 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 압전 소자들에 인가되는 구동 전압의 파형을 그룹들 각각에 대해 변경시킨다.

[0036] 이러한 양태에 의하면, 그룹들 간의 토출된 액적량의 편차를 감소시켜, 모든 그룹들 (노즐들) 에서의 균일한 토출 안정성이 보장된다.

[0037] 이러한 양태의 구체예는 각 그룹의 액적 토출 특성에 따라 구동 전압의 파형이 변경되는 것이다.

[0038] 본 발명의 제 12 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 압전 소자들에 인가되는 구동 전압의 최대 전압을 그룹들 각각에 대해 변경시킨다.

[0039] 이러한 양태에 의하면, 구동 전압의 최대값에 따라 각 그룹에 대해 토출된 액적량을 변경할 수 있고, 토출된 액적량이 그룹들 간에서 균일화될 수 있다.

[0040] 본 발명의 제 13 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액적 토출 제어 장치는, 압전 소자들에 인가되는 구동 전압의 최대 진폭 부분의 폭을 그룹들 각각에 대해 변경시킨다.

[0041] 이러한 양태에 의하면, 각 그룹에 대해 구동 전압의 최대 진폭 부분의 폭 (즉, 펄스 폭) 을 변경할 수 있어서, 토출된 액적량이 그룹들 간에 균일화될 수 있다.

[0042] 이러한 양태에서의 "최대 진폭 부분" 의 일례로는, 압전 소자들의 풀-푸시 구동 (pull-push driving) 을 수행하는 구동 전압에서의, 풀 동작을 유지하는 상태에 대응하는 부분을 포함한다.

[0043] 본 발명의 제 14 양태에 따른 액체 도포 장치는, 그룹들 각각에 대한 액적 토출 액션들의 횟수를 계수하도록 구성되는 액적 토출 액션 계수 장치; 및 계수된 그룹들 각각에 대한 액적 토출 액션들의 횟수를 저장하도록 구성

되는 액적 토출 액션 계수 저장 장치를 더 포함한다.

[0044] 이러한 양태에 의하면, 각 그룹에 대한 액적 토출 액션들의 횟수를 확인할 수 있고, 이 정보를 액적 토출의 제어로 피드백 할 수 있다.

[0045] 본 발명의 제 15 양태에 따른 액체 도포 장치는, 액적 토출 액션 계수 저장 장치에 저장된 결과들에 따라 액적 토출을 수행하도록 지정되는 노즐들의 그룹들 중 하나의 그룹을 선택하도록 구성되는 선택 장치를 더 포함하는, 제 14 양태에 따른 액체 도포 장치이고, 액적 토출 제어 장치는, 선택 장치의 선택 결과들에 따라 압전 소자들의 동작을 제어한다.

[0046] 이러한 양태에 의하면, 그룹들에 대한 사용 빈도 (액적 토출 빈도) 를 균일화시킬 수 있어서, 액체 토출 헤드의 내구성 향상에 기여한다.

[0047] 본 발명의 제 16 양태에 따른 액체 도포 장치에 있어서, 액체 토출 헤드는, 노즐들이 각각 대략 정방형 평면 형상들을 가지며, 그 정방형 평면 형상들의 변들의 방향들이 노즐들의 배치 방향과 대략 평행하도록 배치되는 구조를 가지며; 노즐들 각각의 대각선의 방향에 대해 대략 45° 의 방향으로 토출된 액적들을 관찰하도록 구성되는 관찰 장치를 더 포함한다.

[0048] 이러한 양태에 의하면, 관찰 장치의 관찰 결과들을 이용하여 그룹들을 선택할 수 있다.

[0049] 이러한 양태에 있어서, 바람직한 모드는, 관찰 장치의 관찰 결과들을 이용함으로써, 각 그룹에 대해 노즐들에 이상이 있는지 여부를 판단하도록 구성되는 판단 장치를 더 포함하는 것이다.

[0050] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제 17 양태에 따른 액체 도포 방법은, 기판을 향해 기능성들을 가진 액체의 액적들의 토출을 수행하도록 구성된 복수의 노즐들; 및 측벽들의 적어도 각 부분들이 압전 소자들로 구성되는 측벽들에 의해 규정되고, 노즐들에 각각 연결되는 복수의 액실들을 포함하는 액체 토출 헤드로서, 그 액체 토출 헤드는, 압전 소자들을 전단 변형시켜 액실들 내의 액체의 액적들을 노즐들을 통해 토출하도록 구성되는, 그 액체 토출 헤드, 및 기판을 상대적으로 이동키는 단계, 및 소정의 액적 토출 주기에서 압전 소자들을 동작시키는 단계에 의해, 액체를 기판 상에 이산적으로 퇴적시키는 액체 도포 방법이고, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 노즐들이 3개 이상의 그룹들로 그룹화되고, 동일한 그룹에 속하는 노즐들을 통해서만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하여 액체를 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 압전 소자들의 동작을 제어한다.

[0051] 본 양태에 있어서, 바람직한 모드는, 액적 퇴적 밀도를 조정하는 액적 퇴적 밀도 조정 단계를 더 포함하는 것이다. 또한, 바람직한 모드는, 그룹들 각각에 대해 액적 토출 액션들의 횟수를 계수하는 액적 토출 액션 계수 단계, 및 계수된 액적 토출 액션들의 횟수를 저장하는 저장 단계를 더 포함하는 것이다.

[0052] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제 18 양태에 따른 나노임프린트 시스템은, 기판을 향해 기능성들을 가진 액체의 액적들의 토출을 수행하도록 구성된 복수의 노즐들; 및 측벽들의 적어도 각 부분들이 압전 소자들로 구성되는 측벽에 의해 규정되고, 노즐들에 각각 연결되는 복수의 액실들을 포함하는 액체 토출 헤드로서, 액체 토출 헤드는, 압전 소자들을 전단 변형시켜 액실 내의 액체의 액적들을 노즐들을 통해 토출하도록 구성되는, 액체 토출 헤드; 기판과 액체 토출 헤드를 상대적으로 이동시키도록 구성되는 상대 이동 장치; 및 액체 토출 헤드에서의 노즐들을, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 3개 이상의 그룹들로 그룹화하도록 구성되고, 동일한 그룹에 속하는 노즐들을 통해서만 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하여 액체를 기판 상에 이산적으로 퇴적시키도록 압전 소자들의 동작을 제어하도록 구성되는 액적 토출 제어 장치; 및 몰드에 형성된 요철 패턴을 전사하도록 구성되는 전사 장치를 포함한다.

[0053] 본 양태는 서브 미크론 레벨로 미세 패턴을 형성하는 나노임프린트 리소그래피에 특히 적합하다. 또한, 본 양태의 각 장치들을 포함하는 임프린트 장치도 또한 형성할 수 있다.

[0054] 본 발명의 제 19 양태에 따른 나노임프린트 시스템에 있어서, 전사 장치는, 요철 패턴이 형성된 몰드의 면을, 액체가 도포된 기판의 면에 대해 가압하도록 구성되는 가압 장치; 몰드와 기판 사이에 위치된 액체를 경화시키도록 구성되는 경화 장치; 및 몰드와 기판을 분리시키도록 구성되는 분리 장치를 포함한다.

[0055] 본 발명의 제 20 양태에 따른 나노임프린트 시스템은, 전사 장치에 의한 전사 후에, 몰드를 기판으로부터 분리시키도록 구성되는 분리 장치; 경화된 액체로 형성되고 요철 패턴이 전사된 막을 마스크로서 이용하여 몰드의 요철 패턴에 대응하는 패턴을 기판에 형성하도록 구성되는 패턴 형성 장치; 및 막을 제거하는 제거 장치를 포함

한다.

[0056] 이러한 모드에 의하면, 바람직한 서브 미크론의 미세 패턴이 형성된다.

발명의 효과

[0057] 본 발명에 의하면, 노즐들에 각각 연결된 액실들의 측벽들 각각의 적어도 일부를 구성하는 압전 소자들을 전단 변형시켜, 노즐들로부터 액체의 액적들을 토출하는 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 도포 장치에 있어서, 인접한 노즐들이 상이한 그룹들에 속하도록 노즐들이 그룹화되고 동일한 액적 토출 타이밍에서 동일한 그룹에 속하는 노즐들로부터만 액적 토출이 수행되므로, 동일한 액적 토출 타이밍에서 인접한 노즐들로부터 액적 토출이 수행되지 않고, 인접한 노즐들로부터의 액적 토출에 의해 발생된 크로스토크가 회피되어 안정적인 액적 토출이 달성된다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 본 발명에 따른 임프린트 시스템의 각 단계들을 설명하는 도면이다.

도 2는 실리콘 몰드의 요철 패턴을 설명하는 도면이다.

도 3은 액적의 배치 및 확장을 설명하는 도면이다.

도 4는 액적의 배치 및 확장의 다른 모드를 설명하는 도면이다.

도 5는 액적의 배치 및 확장의 또 다른 양태를 설명하는 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 임프린트 시스템의 일반 개략도이다.

도 7은 도 6에 도시된 헤드의 일반적 구성을 도시한 사시도, 분해 사시도 및 일부 확대도의 도면이다.

도 8은 도 7에 도시된 헤드의 노즐 배치를 도시한 도면이다.

도 9는 도 7에 도시된 헤드에 배치된 압전 소자들의 동작을 설명하는 도면이다.

도 10은 전단 모드 변형을 일으키는 압전 소자들의 다른 실시형태의 구조를 도시한 도면이다.

도 11은 도 6에 도시된 임프린트 시스템의 제어계를 도시한 주요부 블록도이다.

도 12는 도 7에 도시된 헤드에 적용되는 구동 전압의 일 실시형태를 설명하는 도면이다.

도 13은 도 12에 도시된 구동 전압의 다른 실시형태를 설명하는 도면이다.

도 14는 도 6에 도시된 임프린트 시스템에 채용되는 x방향의 액적 퇴적 밀도의 변경을 설명하는 도면이다.

도 15는 도 7에 도시된 헤드를 회전시켰을 때의 액적 퇴적 퍼치를 설명하는 도면이다.

도 16은 도 14에 도시된 액적 퇴적 밀도의 변경의 다른 모드를 도시한 도면이다.

도 17은 도 6에 도시된 임프린트 시스템에서의 구동 신호 생성부의 일반적 구성을 도시한 블록도이다.

도 18은 도 17에 도시된 구동 신호 생성부의 다른 모드를 도시한 블록도이다.

도 19는 y방향의 액적 퇴적 위치들의 미세 조정을 설명하는 도면이다.

도 20은 도 7에 도시된 헤드에 채용되는 토출 검사를 설명하는 도면이다.

도 21은 도 8에 도시된 헤드에 관련된 노즐의 제조 방법의 일 실시형태를 도시한 도면이다.

도 22는 도 21에 도시된 제조 방법에 의해 제조된 노즐들의 확대도를 도시한 도면이다.

도 23은 노즐면에 형성된 발액막들의 평가 실험들의 결과들을 도시한 도면이다.

도 24는 실리콘 몰드 (마스터 판)의 제조 방법을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 첨부 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태들을 상세히 설명한다.

[0060] <나노임프린트 방법의 설명>

도 1 을 참조하여, 본 발명의 실시형태에 따른 나노임프린트 방법을 단계의 순서를 따라 설명한다. 본 실시 형태에 설명된 나노임프린트 방법은, 몰드 (예를 들어, 실리콘 (Si) 몰드) 에 형성된 요철 패턴을, 기능성을 가진 액체 (광 경화성 수지액) 를 경화시킴으로써 기판 (예를 들어, 석영 기판) 상에 형성된 광 경화성 수지막에 전사하여, 그 광 경화성 수지막을 마스크 패턴으로서 이용함으로써 기판 상에 미세 패턴을 형성한다.

[0062] 먼저, 도 1 의 (a) 부분에 도시된 석영 기판 (10) (이하, 단순히 "기판" 이라고도 지칭한다) 을 준비한다. 도 1 의 (a) 부분에 도시된 기판 (10) 은, 표측 면 (10A) 에 하드 마스크층 (11) 이 형성되어 있고, 이 표측 면 (10A) 에 미세 패턴이 형성된다. 기판 (10) 은, 자외선 등의 광을 투과시키는 소정의 투과성을 가져야 하고, 0.3 mm 이상의 두께를 가져야 한다. 기판 (10) 이 광 투과성을 가지므로, 기판 (10) 의 이측 면 (10B) 으로부터의 노광을 수행할 수 있다.

[0063] 실리콘 몰드를 사용하는 경우에 채용되는 기판 (10) 의 가능한 예로는, 표면을 실란 커플링제로 코팅한 기판, Cr, W, Ti, Ni, Ag, Pt, Au 등의 금속층을 적층한 기판, CrO₂, WO₂, TiO₂ 등의 금속 산화막층을 적층한 기판, 또는 이들 적층체들 중 임의의 적층체의 표면을 실란 커플링제로 코팅한 기판이다.

[0064] 더욱 상세하게는, 도 1 의 (a) 부분에 도시된 하드 마스크층 (11) 은, 상술된 금속막이나 금속 산화막 등의 적층체 (코팅재) 가 채용된다. 적층체의 두께가 30 nm 를 초과하면, 광 투과성이 저하하여, 광 경화성 수지에 경화 불량이 일어나기 쉽다. 그에 의해, 그 적층체의 두께는 30 nm 이하이며, 바람직하게는 20 nm 이하이다.

[0065] 여기서, "소정의 투과성" 은, 기판 (10) 의 이측 면 (10B) 으로부터 조사되고 표측 면 (10A) 으로부터 방출되는 광에 의해, 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 에 형성되는 기능성을 가진 액체 (예를 들어, 도 1 의 (c) 부분에 도면 부호 14 로 나타낸 광 경화성 수지를 함유하는 액체) 가 충분히 경화되도록 해야 하고, 예를 들어, 이측 면으로부터 조사된 200 nm 이상의 광장을 갖는 광의 광 투과율이 5% 이상인 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 기판 (10) 의 구조는 단층 구조 또는 다층 구조일 수 있다. 기판 (10) 의 재료는, 석영 이외에도, 실리콘, 니켈, 알루미늄, 유리, 수지 등을 적절히 채용할 수 있다. 이를 재료는 단독으로 사용될 수 있고, 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용될 수 있다.

[0067] 기판 (10) 의 두께는 0.05 mm 이상이 바람직하고, 0.1 mm 이상이 더욱 바람직하다. 기판 (10) 의 두께가 0.05 mm 미만이면, 패턴 수용체와 몰드와의 밀착시에 기판측이 구부러져서, 균일한 접촉 상태를 획득하는 것이 실패하게 될 가능성이 있다. 또한, 핸들링이나 또는 임프린트 프로세스 중의 압력의 인가 동안의 파손 회피를 고려하여, 기판 (10) 의 두께를 0.3 mm 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0068] 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 에 대해, 잉크젯 헤드 (12) 로부터 광 경화성 수지를 함유하는 액체의 복수의 액적들 (14) 이 이산적으로 퇴적된다 (도 1 의 (b) 부분: 액적 퇴적 단계). 나중에 상세히 설명되는 바와 같이, "이산적으로 퇴적되는 액적들" 이란, 기판 (10) 상의 인접한 액적 퇴적 위치들에 퇴적된 다른 액적들과 접촉하는 일 없이, 소정 간격으로 퇴적된 복수의 액적들을 의미한다.

[0069] 도 1 의 (b) 부분에 도시된 액적 퇴적 단계에 있어서, 미리 액적들 (14) 의 토출량, 퇴적 밀도, 및 토출 (비상) 속도가 설정 (조정) 된다. 예를 들어, 액적 토출량 및 액적 퇴적 밀도는, (도 1 의 (c) 부분에 도면부호 16 으로 나타낸) 몰드의 요철 패턴의 오목부들이 더 큰 공간 체적을 갖는 영역에서는 상대적으로 커지도록, 그리고 오목부들이 더 작은 공간 체적을 갖는 영역이나 또는 오목부들이 존재하지 않는 영역에서는 상대적으로 작아지도록 조정된다. 조정 후, 소정의 액적 퇴적 배치 (패턴) 에 따라, 기판 (10) 상에 액적들 (14) 이 배치된다.

[0070] 본 실시형태에 도시된 나노임프린트 방법에서는, 잉크젯 헤드 (12) 에 배치되는 (도 7 에 도면부호 120 으로 나타낸) 복수의 노즐들이, 잉크젯 헤드 (12) 의 구조에 대응하여 그룹들로 형성되고, 그룹들 각각에 대해 액적들 (14) 의 토출이 제어된다. 또한, 몰드의 요철 패턴에 따라, 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 상의 서로 대략 직교하는 2방향으로 액적들 (14) 의 퇴적 밀도가 변경된다. 또한, 그룹들 각각에 대해 액적 토출 액션들의 횟수가 계수되고, 각 그룹들의 균일한 액적 토출 빈도를 달성하도록 각 그룹들에 의한 액적 토출이 제어된다. 이러한 액적 토출 제어의 상세를 후술한다.

[0071] 도 1 의 (b) 부분에 도시된 액적 퇴적 단계 후에, 요철 패턴이 형성된 몰드 (16) 의 요철 패턴면을 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 에 대해 소정의 가압력으로 가압함으로써 기판 (10) 상의 액적들 (14) 이 확장되어, 확장되고

서로 결합된 액적들 (14)로부터 광 경화성 수지막 (18)을 형성한다 (도 1 의 (c) 부분: 광 경화성 수지막 형성 단계).

[0072] 광 경화성 수지막 형성 단계에서는, 몰드 (16) 와 기판 (10) 사이의 분위기를 낮은 압력 또는 진공 분위기로 저하시켜, 몰드 (16) 를 기판 (10) 에 대해 가압하기 전에 잔류 기체를 저감시킬 수 있다. 그러나, 고진공 상태에서는, 경화되지 않은 광 경화성 수지막 (18) 이 휘발하여 균일한 막 두께를 유지하는 것이 어려워질 수 있다. 그에 의해, 몰드 (16) 와 기판 (10) 사이의 분위기를 헬륨 (He) 분위기 또는 감압 He 분위기로 변경시킴으로써, 잔류 기체를 저감하는 것이 바람직하다. He 는 석영 기판 (10) 을 통과하므로, 임의의 모아진 잔류 기체 (He) 가 점차적으로 감소한다. He 기체가 기판을 통과하는데 시간이 걸려서, 저압 He 분위기를 채용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0073] 몰드 (16) 의 가압력은 100 kPa 이상 10 MPa 이하의 범위에 있다. 가압력이 상대적으로 클수록, 수지의 유동성이 촉진되는 범위가 커지고, 잔류 기체의 압축, 및 잔류 기체의 광 경화성 수지 내의 용해나 또는 기판 (10) 을 통한 He 의 통과가 촉진되는 범위가 커져서, 택트 타임이 향상된다. 그러나, 가압력이 너무 크면, 몰드 (16) 가 기판 (10) 에 접촉할 때 이물질이 기판 (10) 에 박혀서, 몰드 (16) 및 기판 (10) 을 손상시킬 가능성이 있다. 그에 의해, 몰드 (16) 의 가압력은 상술된 범위로 설정된다.

[0074] 몰드 (16) 의 가압력의 범위는, 더욱 바람직하게는 100 kPa 이상 5 MPa 이하이며, 훨씬 더 바람직하게는 100 kPa 이상 1 MPa 이하이다. 가압력이 100 kPa 이상으로 설정되어, 정상 대기 중에 임프린트를 수행할 때 몰드 (16) 와 기판 (10) 사이가 액체 (14) 로 채워지도록 하고, 몰드 (16) 와 기판 (10) 사이의 공간이 대기압 (약 101 kPa) 으로 가압되도록 한다.

[0075] 곧바로, 기판 (10) 의 이측 면 (10B) 으로부터 자외선을 조사하여, 광 경화성 수지막 (18) 의 노광을 수행하고 광 경화성 수지막 (18) 을 경화시킨다 (도 1 의 (c) 부분: 광 경화성 수지막 경화 단계). 본 실시형태가 광 (자외선) 에 의해 광 경화성 수지막 (18) 을 경화시키는 광 경화법을 설명하고 있지만, 열 경화성 수지를 함유하는 액체를 이용하여 열 경화성 수지막을 형성한 후에, 가열에 의해 열 경화성 수지막을 경화시키는 열 경화법과 같은 다른 경화법을 적용할 수 있다.

[0076] 광 경화성 수지막 (18) 이 충분히 경화한 후에, 광 경화성 수지막 (18) 으로부터 몰드 (16) 를 분리시킨다 (도 1 의 (d) 부분: 분리 단계). 몰드 (16) 를 분리시키는 방법은, 광 경화성 수지막 (18) 의 패턴이 손상되기 쉽지 않은 어떠한 방법이라도 될 수 있고, 몰드가 기판 (10) 의 가장자리로부터 점차적으로 분리되는 방법, 몰드 (16) 의 측면으로부터 압력을 가하면서 몰드 (16) 가 분리되어, 몰드 (16) 가 광 경화성 수지막 (18) 으로부터 분리되는 경계선 상에서의 광 경화성 수지막 (18) 에 가해지는 힘을 저감시키는 방법 (가압 분리법) 등을 채용할 수 있다. 또한, 광 경화성 수지막 (18) 의 근방을 가열하여, 몰드 (16) 와 광 경화성 수지막 (18) 사이의 계면에서의 광 경화성 수지막 (18) 과 몰드 (16) 사이의 부착력을 저감시키고, 또한 광 경화성 수지막 (18) 의 영률을 저하시켜, 막 (18) 의 가요성을 향상시키고 변형으로 인한 막 (18) 의 파단 없이 몰드 (16) 가 분리될 수 있게 하는 방법 (가열 어시스터 분리 (heat-assisted separation)) 을 또한 적용할 수 있다. 또한, 상술된 방법들을 적절히 조합한 복합적 방법을 이용할 수 있다.

[0077] 도 1 의 (a) 내지 (d) 부분들에 도시된 각 단계들에 의해, 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 에 형성된 광 경화성 수지막 (18) 에, 몰드 (16) 에 형성된 요철 패턴이 전사된다. 기판 (10) 상에 형성된 광 경화성 수지막 (18) 은, 몰드 (16) 의 요철 형상 및 광 경화성 수지를 함유하는 액체의 성질들에 따라, 광 경화성 수지막 (18) 을 형성하는 액적들 (14) 의 퇴적 밀도가 최적화되기 때문에, 균일한 잔류 두께를 갖고 결함이 없는 바람직한 요철 패턴이 형성된다. 다음으로, 광 경화성 수지막 (18) 을 마스크로서 사용하여 기판 (10) (또는 기판 (10) 을 코팅하는 금속막 등) 에 미세 패턴이 형성된다.

[0078] 기판 (10) 상의 광 경화성 수지막 (18) 의 요철 패턴이 전사된 후에, 광 경화성 수지막 (18) 의 오목부들 내의 광 경화성 수지가 제거되어, 기판 (10) 의 표측 면 (10A), 또는 표측 면 (10A) 상에 형성된 금속층 등을 노출시킨다 (도 1 의 (e) 부분: 애싱 단계).

[0079] 그 후에, 광 경화성 수지막 (18) 을 마스크로서 사용하여 드라이 에칭을 수행하고 (도 1 의 (f) 부분: 애칭 단계), 그 후에 광 경화성 수지막 (18) 이 제거되면, 광 경화성 수지막 (18) 에 형성된 요철 패턴에 대응하는 미세 패턴 (10C) 이 기판 (10) 상에 형성된다. 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 에 금속막이나 금속 산화막이 형성된 경우에는, 금속막 또는 금속 산화막에 소정의 패턴이 형성된다.

[0080] 드라이 에칭의 구체예로는, 광 경화성 수지막을 마스크로서 채용할 수 있는 임의의 방법, 이를테면, 이온 밀링

(ion milling), 반응성 이온 에칭 (RIE), 스퍼터 에칭 등을 포함한다. 이들 중에서, 이온 밀링 및 반응성 이온 에칭 (RIE) 이 특히 바람직하다.

[0081] 이온 밀링법은, 이온 빔 에칭이라고 알려져 있고, 이온원으로서 Ar 등의 불활성 가스를 도입하여 이온들을 생성하는 것을 수반한다. 이들 이온들이 그리드를 통과하여 가속된 후에, 시료 기판에 충돌시켜 에칭하는 것이다. 채용된 이온원은, 카우프만형 이온원, 고주파형 이온원, 전자 충격형 이온원, 듀오 플라즈마트론형 이온원, ECR (전자 사이클로트론 공명) 형 이온원 등일 수 있다. 이온 빔 에칭에 사용된 프로세스 가스는 아르곤 가스일 수 있고, RIE 의 에션트는 불소계 가스나 염소계 가스를 사용할 수 있다.

[0082] 본 실시형태에 설명된 나노임프린트 방법을 이용한 미세 패턴의 형성에서는, 몰드 (16) 의 요철 패턴이 전사된 광 경화성 수지막 (18) 을 마스크로서 사용하고, 잔류 막의 두께 편차 또는 잔류 기체로 인한 결함이 없는 이러한 마스크를 사용하여 드라이 에칭을 수행한다. 그에 의해, 고정밀도 및 고제조수율로 기판 (10) 상에 미세 패턴을 형성할 수 있다.

[0083] 또한, 상술된 나노임프린트 방법을 채용하여, 나노임프린트에 사용하기 위한 석영 기판에서의 몰드를 제조할 수도 있다.

<몰드의 요철 패턴의 설명>

[0085] 도 2 는 도 1 의 (c) 부분에 도시된 몰드 (16) 의 요철 패턴의 구체예를 도시한 도면이다. 도 2 의 (a) 부분은, A방향으로 대략 동일한 길이를 갖는 볼록부들 (20) 이, A방향과 대략 직교하는 B방향으로 소정 간격으로 등거리로 배치된 모드를 도시한 것이다. 도 2 의 (b) 부분은, 볼록부들 (22) 이 A방향으로 적절히 분할된 모드를 도시한 것이고, 도 2 의 (c) 부분은, 도 2 의 (a) 부분에 도시된 볼록부들 (20) 보다 A방향으로 더 짧은 길이를 갖는 볼록부들 (24) 이, A방향 및 B방향으로 소정 간격으로 등거리로 배치된 모드 (이 모드에서는, 대략 동일한 형상을 갖는 볼록부들 (24) 이 A방향 및 B방향 각각으로 등거리로 배치된다) 를 도시한 것이다.

[0086] 상술된 형상들을 갖는 볼록부들 (20, 22, 24) 로 형성된 몰드 (16) 를 사용 하는 경우, 액적들 (14) (도 1 의 (b) 부분 참조) 은 볼록부들 (20) 간의 오목부들 (26) 을 따라 이동하고 오목부들 (26) 을 따르는 방향 (A방향) 으로 확장하기가 더욱 쉬워져서, 이방성이 발생하고, 확장된 액적들의 형상이 대략 타원형으로 된다.

[0087] 도 2 의 (d) 부분은, 평면에서 보았을 때 대략 원형 형상을 갖는 볼록부들 (28) 이, A방향으로 등거리로 배치되고 B방향으로도 등거리로 배치되며, 또한, A방향의 배치 피치가 B방향의 배치 피치보다 작도록, B방향으로보다 A방향으로 더욱 조밀하게 배치된 모드를 도시한 것이다. 상술된 형상 및 배치 패턴을 갖는 볼록부들 (28) 로 형성된 몰드 (16) 를 사용하는 경우에도, 액적들 (14) 이 A방향으로 확장하기가 더욱 쉬워져서, 이방성이 발생하고, 확장된 액적들의 형상이 대략 타원형으로 된다.

[0088] 한편, 도 2 의 (e) 부분은, 평면에서 보았을 때 대략 원형 형상을 갖는 볼록부들 (28) 이, A방향 및 B방향 양쪽으로, A방향의 배치 피치가 B방향의 배치 피치와 동일하도록, 등거리로 배치된 모드를 도시한 것이다. 도 2 의 (e) 부분에 도시된 형상을 갖는 볼록부들 (28) 이 형성된 몰드 (16) 를 사용하면, 액적들 (14) 의 확장을 이 방성이 명확하게 나타나지 않는다.

[0089] 도 2 의 (a) 내지 (d) 부분들에서는 볼록부들 (20) (22, 24, 28) 이 직선으로 형성 또는 배치된 모드들이 도시되어 있지만, 이 볼록부들은 곡선들로 형성 (배치) 되거나 또는 사행 패턴으로 형성 (배치) 될 수 있다. 볼록부들 (20) (22, 24, 28) 의 폭 (직경) 및 오목부들 (26) 의 폭은 약 10 nm 내지 50 nm 이고, 볼록부들 (20, 22, 24, 28) 의 높이 (오목부들 (26) 의 깊이) 는 약 10 nm 내지 100 nm 이다.

<액적들의 액적 투출 배치 및 확장의 설명>

[0091] 도 1 의 (b) 부분에 도시된 액적 퇴적 단계에 의해 기판 (10) 상에 퇴적되는 액적들 (14) 의 퇴적 위치들 (착탄 위치들), 및 도 1 의 (c) 부분에 도시된 광 경화성 수지막 형성 단계에 의한 액적들 (14) 의 확장을 상세히 후술한다.

[0092] 도 3 은 액적들 (14) 을 이방성으로 확장한 모드들의 개략도들을 도시한 설명도로서, 도 2 의 (a) 내지 (d) 부분들에 도시된 요철 패턴들을 갖는 스템퍼들이 채용된다. 도 3 의 (a) 부분에 도시된 액적들 (14) 은, A방향으로의 배치 피치 W_a 와 B방향으로의 배치 피치 W_b ($W_b < W_a$) 를 갖도록 배치된다.

[0093] 도 3 의 (a) 부분에 도시된 바와 같이 B방향으로보다 A방향으로 액적 퇴적 밀도가 더 낮은 배치 패턴을 갖는 액적들 (14) 은, 도 3 의 (b) 부분에 도시된 바와 같이 A방향의 장축 방향과 B방향의 단축 방향을 갖는 대략 타원

형상으로 확장된다. 도 3 의 (b) 부분에서는, 확장하고 있는 중간 상태에 있는 액적들을 도면부호 14'로 나타낸다. 소정의 조건들 하에서 액적들 (14) 이 가압되면, 도 3 의 (c) 부분에 도시된 바와 같이 인접한 퇴적 위치들에 퇴적된 액적들 (14) 이 결합하여, 균일한 두께를 갖는 광 경화성 수지막 (18) 이 형성된다.

[0094] 액적들 (14) 이 A방향 및 B방향 양쪽으로 균등하게 배치된 경우에는, 스템퍼의 요철 형상들에 따라 젖음과 확대가 변하여, 간극들이 발생하지 않도록 (도 3 의 (d) 부분 참조) 액적들의 밀도가 특정된다.

[0095] 도 4 는 A방향 및 B방향 양쪽으로 등거리로 배치된 액적들 (14) 을, 등방적 (균등) 으로 확장시키는 모드들의 개략도들을 도시한 설명도로서, 예를 들어, 도 2 의 (e) 부분에 도시된 요철 패턴을 갖는 스템퍼를 사용한다.

[0096] 도 4 의 (a) 부분에 도시된 바와 같이, 기판 (10) 의 표측 면 (10A) 상의 소정의 액적 퇴적 위치들에 퇴적된 액적들 (14) 은, 몰드 (16) (도 1 의 (c) 부분 참조) 에 의해 가압되고, 도 4 의 (b) 부분에 도시된 바와 같이 각각의 중심들로부터 반경 방향들로 대략 균일하게 확장된다. 도 4 의 (b) 부분에서는, 확장하고 있는 중간 상태에 있는 액적들이 도면부호 14'로 나타낸다. 소정의 조건들 하에서 액적들 (14) 이 가압되면, 도 4 의 (c) 부분에 도시된 바와 같이 인접한 퇴적 위치들에 퇴적된 액적들 (14) 이 서로 결합하여, 균일한 두께를 갖는 광 경화성 수지막 (18) 이 형성된다.

[0097] 도 5 의 (a) 부분에 예시된 바와 같이 확장된 액적들 (표준량의 액적들) (14') 의 형상들을 타원 형상들로의 근사시에, 그 타원 형상들이 최밀 충전 구성으로 배치되도록 액적들을 재배치하는 것이 바람직하다. 도 5 의 (b) 부분에 도시된 실시형태에서는, 짹수열의 액적들 (17) 의 중심들이 홀수열의 액적들 (14") 의 A방향에서의 가장자리에 대응하도록, 짹수열의 액적들 (17) 의 A방향에서의 위치들이 변경되고 (A방향의 액적 퇴적 위치들이 1/2 피치만큼 시프트된다), 홀수열의 액적들 (14") 의 타원 형상들의 원호부들이 짹수열의 액적들 (17) 의 타원 형상들의 원호부들과 접촉하도록, B방향에서의 위치들이 변경된다 (B방향의 액적 퇴적 피치가 저감된다).

[0098] 재배치 후의 타원 형상의 각각의 중심들을 격자점들 (액적 퇴적 위치들) 로서 이용하여 액적들의 배치 패턴이 특정된다. 그 결과, 잉크젯법을 이용하여 광 경화성을 갖는 액적들 (14) 을 도포하여 나노임프린트를 수행하는 방법에서는, 요철 패턴이 전사된 광 경화성 수지막 (18) 의 잔류 막의 두께 편차, 및 잔류 기체에 의한 결함의 발생을 억제할 수 있다.

[0099] 액적들 (14) 의 적합한 도포량은, 몰드 (16) 에 의한 가압 후, 광 경화성 수지막 (18) 의 두께가 5 nm 이상 200 nm 이하가 되는 범위에 있다. 특히, 드라이 애칭 등에 의한 리소그래피 프로세스의 후속 단계 후에 기판 (10) 상에 형성되는 패턴의 양호한 품질을 달성하기 위해, 광 경화성 수지막 (18) 의 두께를 15 nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 10 nm 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 광 경화성 수지막 (18) 의 두께를 5 nm 이하로 하면, 훨씬 더 바람직하다. 또한, 잔류 막 두께의 표준 편차 (σ 값) 가 5 nm 이하인 것이 바람직하고, 3 nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1 nm 이하인 것이 훨씬 더 바람직하다.

[0100] <나노임프린트 시스템의 설명>

[0101] 상술된 나노임프린트 방법을 달성하기 위한 나노임프린트 시스템을 후술한다.

[0102] <일반적 구성>

[0103] 도 6 은 본 발명의 실시형태에 따른 나노임프린트 시스템의 일반적 개략도이다. 도 6 의 (a) 부분에 도시된 나노임프린트 시스템 (100) 은, 실리콘이나 석영 유리로 이루어진 기판 (102) 상에 레지스트액 (광 경화성 수지를 함유하는 용액) 을 도포하는 레지스트 도포부 (104); 기판 (102) 상에 도포된 레지스트에 원하는 패턴을 전사하는 패턴 전사부 (106); 및 기판 (102) 을 반송하는 반송부 (108) 를 포함한다.

[0104] 반송부 (108) 는, 예를 들어, 반송 스테이지 등의 기판 (102) 을 고정시켜 반송하는 반송 장치를 포함하고, 기판 (102) 을 반송 장치의 표면 상에 유지하면서, 그 기판 (102) 을 레지스트 도포부 (104) 로부터 패턴 전사부 (106) 로의 방향 (이하, "y방향", "기판 반송 방향", 또는 "부주사 방향" 이라고도 지칭된다) 으로 반송한다.

그 반송 장치의 구체예로서, 리니어 모터와 에어 슬라이더의 조합, 또는 리니어 모터와 LM 가이드의 조합 등을 적용할 수 있다. 기판 (102) 을 이동시키는 대신에, 레지스트 도포부 (104) 또는 패턴 전사부 (106) 중 어느 하나, 또는 그 양쪽이 이동되는 구성을 또한 적용할 수 있다. 여기서, 도 6 에서의 "y방향" 은 도 2 내지 도 5 에서의 "A방향" 에 대응한다.

[0105] 레지스트 도포부 (104) 는, 복수의 노즐들 (도 6 에는 미도시, 도 7 에서는 도면부호 120 으로 도시하고 나타냄) 이 형성되는 잉크젯 헤드 (110) 를 포함하고, 노즐들을 통해 레지스트액의 액적들을 토출함으로써 기판

(102) 의 표면 (레지스트 도포면) 상에 레지스트액을 도포한다.

[0106] 그 헤드 (110) 는, y방향에 대해 노즐들이 배치된 구조를 갖고, x방향으로 기판 (102) 의 전체 폭에 걸쳐 주사를 수행하여 x방향으로 액체 토출이 수행되는 시리얼형 헤드이다. 도 6 의 (b) 부분에 도시된 바와 같이, 시리얼형 헤드 (110') 에 의한 액체 토출에서는, x방향으로의 액체 토출이 종료되면, y방향으로 기판 (102) 과 헤드 (110') 를 상대적으로 서로 이동시키고, x방향으로의 다음 액체 토출 동작이 수행된다. 이러한 동작을 반복함으로써, 기판 (102) 의 전체면에 걸쳐 액적들을 퇴적할 수 있다. 그러나, 기판 (102) 의 y방향의 길이가 x방향의 1회의 주사 액션에 의해 커버될 수 있는 경우에는, y방향으로의 기판 (102) 과 헤드 (110') 의 상대 이동은 불필요하다.

[0107] 한편, 도 6 의 (c) 부분에 도시된 바와 같이, y방향과 직교하는 x방향 (이하, "기판 폭 방향" 또는 "주주사 방향"이라고도 지칭된다) 의 기판 (102) 의 최대폭을 통해 노즐들이 일렬로 배치된 구조를 갖는 긴 풀 라인 헤드 (long full line head; 110) 를 또한 채용할 수 있다. 풀 라인형의 헤드 (110) 를 사용한 액체 토출에서는, 헤드 (110) 를 x방향으로 이동시키는 일 없이, 기판 반송 방향으로 기판 (102) 과 헤드 (110) 를 서로 상대적으로 이동시키는 동작을 단지 1회 수행하는 것만으로 기판 (102) 상의 원하는 위치들에 액적들을 배치할 수 있어서, 레지스트 도포 속도를 고속화할 수 있다. 여기서, 상술된 "x방향" 은 도 2 내지 도 5 에서의 "B방향" 에 대응한다.

[0108] 패턴 전사부 (106) 는 기판 (102) 상의 레지스트에 전사되어야 하는 원하는 요철 패턴이 형성된 몰드 (112); 및 자외선을 조사하는 자외선 조사 장치 (114) 를 포함하고, 레지스트가 도포된 기판 (102) 의 표면에 대해 몰드 (112) 를 가압하면서 기판 (102) 의 이측으로부터 자외선을 조사하여 기판 (102) 상의 레지스트액을 경화시킴으로써, 기판 (102) 상의 레지스트액에 대해 패턴을 전사시킨다.

[0109] 몰드 (112) 는, 자외선 조사 장치 (114) 로부터 조사되는 자외선을 투과시킬 수 있는 광 투과성 재료로 이루어진다. 광 투과성 재료로서는, 유리, 석영, 사파이어, 투명 플라스틱 (예를 들어, 아크릴 수지, 경질 염화비닐 등) 을 사용할 수 있다. 이로써, 몰드 (112) 의 상방 (기판 (102) 과는 반대측) 에 배치되는 자외선 조사 장치 (114) 로부터 자외선이 조사되는 경우, 몰드 (112) 에 의해 차단되는 일 없이 기판 (102) 상의 레지스트액에 자외선이 조사되어 레지스트를 경화 시킬 수 있다.

[0110] 몰드 (112) 는 도 6 의 (a) 부분의 수직 방향 (화살표선로 나타낸 방향들) 으로 이동가능하게 구성되고, 몰드 (112) 는 기판 (102) 의 표면에 대해 몰드 (112) 의 패턴 형성면이 대략 평행한 상태를 유지하면서 하방으로 이동되고, 기판 (102) 의 표면 전체에 거의 동시에 접촉하여, 패턴 전사를 수행한다.

[0111] <헤드의 구성>

[0112] 헤드 (110) 의 구조를 자세히 후술한다. 도 7 의 (a) 부분은, 헤드 (110) 의 개략 구성을 도시한 사시도이고, 도 7 의 (b) 부분은 헤드 (110) 의 분해 사시도이다. 도 7 의 (c) 부분은 도 7 의 (b) 부분의 일부 확대도이다. 도 7 을 참조하여 설명되는 헤드 (110) 는 이른바 "전단 모드형" (월 쉐어형) 의 잉크젯 헤드이다.

[0113] 도 7 의 (a) 부분에 도시된 바와 같이, 헤드 (110) 는 노즐들이 형성된 노즐 플레이트 (130); 노즐들 (120) 에 각각 연결된 복수의 액실들 (122) (도 7 의 (b) 부분 참조) 이 형성된 액실 플레이트 (132); 및 액실 플레이트 (132) 를 밀봉하는 커버 플레이트 (134) 를 포함하고, 커버 플레이트 (134) 가 액실 플레이트 (132) 에 조립되고, 액실들 (122) 이 개구하고 있는 액실 플레이트 (132) 의 면에 노즐 플레이트 (130) 가 접합된다. 헤드 (110) 는, 액실 플레이트 (132) 와 반대 측의 노즐 플레이트 (130) 의 표면인 노즐면 (131) 이, 도 6 에 도시된 기판 (102) 에 대향하도록 배치된다.

[0114] 도 7 의 (b) 부분에 도시된 바와 같이, 액실 플레이트 (132) 는, 노즐 플레이트가 접합되는 면에 대략 직교하는 방향으로 양측에 대해 측벽들 (121) 에 의해 분리되는 액실들 (122) 이 형성되어 있다. 액실들 (122) 의, 노즐 플레이트 (130) 가 접합되는 면과 반대 측에는, 커버 플레이트 (134) 를 접합하기 위한 접합부 (144) 가 배치되고, 노즐 플레이트 (130) 가 접합되는 액실들 (122) 의 면으로부터 액실들 (122) 이 형성되는 방향에서의 소정 영역은, 커버 플레이트 (134) 가 접합되는 접합부 (145) 를 형성한다.

[0115] 액실들 (122) 을 규정하는 측벽들 (121) 각각은 압전 재료로 이루어지고, 액실들 (122) 의 형성 방향을 따르는 한쪽 면에, 액실의 형성 방향에서의 전체 길이에 대응하도록 전극 (140) 이 형성된다. 측벽들 (121) 각각의 다른쪽 면은, 전극 (140) 과 유사한 길이를 갖는 전극 (142) 이 형성되어 있다. 전극 (140) 과 전극 (142) 사이에 소정의 구동 전압이 인가되면, 전극 (140) 및 전극 (142) 이 접합되는 측벽 (121) 의 영역은, 전단 모드

변형을 일으키는 압전 소자로서 기능한다.

[0116] 측벽들 (121)에 채용되는 압전 재료는, 전압을 인가하면 재료가 변형을 일으키는 것이라면, 예를 들어, 유기 재료 또는 압전성 비금속 재료일 수 있다. 유기 재료의 예로는, 유기 폴리머, 유기 폴리머와 비금속으로 이루 어진 복합 재료를 포함한다. 압전성 비금속 재료의 예로는, 알루미나, 질화 알루미늄, 지르코니아, 실리콘, 질화 실리콘, 실리콘 카바이드, 석영, 분극되어 있지 않은 PZT (티탄산 지르콘산 납)를 포함한다.

[0117] 액실 플레이트 (132)를 형성하는 가능한 방법은, 벌크재를 성형하고 소성하여 획득된 세라믹 기판에서, 다이싱 등의 기계 프로세스에 의해, 액실들 (122)이 되어야 하는 흄들이 형성되고, 그 흄들 (액실들 (122))의 내측 면에 전극들 (140 및 142)을 형성하는 금속 재료를 도금, 증착, 스퍼터 등의 기술을 이용하여 퇴적시키는 것이다. 세라믹 기판은, PZT ($PbZrO_3 - PbTiO_3$), 제 3 성분 첨가 PZT (여기서, 제 3 성분은 $Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ 등, 및 $BaTiO_3$, ZnO , $LiTaO_3$ 등이다)이다. 또한, 액실 플레이트 (132)를 형성하는 기판은, 콜 젤법, 적층 기판 코팅법 등을 이용하여 형성된 것일 수 있다.

[0118] 전극 (140 및 142)에 사용되는 금속 재료는, 백금, 금, 은, 구리, 알루미늄, 팔라듐, 니켈, 탄탈, 티탄 등일 수 있고, 특히 전기적 특성 및 가공성의 관점에서 금, 알루미늄, 구리, 니켈이 바람직하다. 도 7 의 (c) 부분에 도시된 바와 같이, 액실 (122)의 측벽 (121)은, 커버 플레이트 (134)가 접합되는 면 상의 단부로부터, 액실 (122)의 깊이의 대략 1/2의 영역에 전극들 (140 및 142)이 형성된 구조를 갖고 있다.

[0119] 커버 플레이트 (134)는, 액실들이 형성되는 액실 플레이트 (132)의 면을 밀봉하기 위한 부재이며, 액실 플레이트 (132)가 접합되는 면 상에는 액체 공급로 (126)가 되는 오목부가 배치되지만, 액실 플레이트 (132)가 접합되는 면의 반대 측면 (외측면)으로부터, 액체 공급로 (126)가 되는 오목부와 연결하는 홀 (128)이 배치된다. 이 홀 (128)은 튜브 (미도시) 등의 액체 유로를 통해 탱크 (미도시)와 연결된다.

[0120] 더욱 상세하게는, 홀 (128)은 헤드 (110)의 내부에 액체를 공급하기 위한 액체 공급구이며, 액체 공급구 (128)를 통해 외부로부터 공급된 액체는 액체 공급로 (126)를 통해 각 액실들 (122)로 반송된다. 커버 플레이트 (134)는, 재료가 소정의 강성 및 소정의 내액성을 갖고 있다면, 유기 재료 또는 비금속성 압전 재료 등의 재료일 수 있다.

[0121] 노즐 플레이트 (130)는, 액실 플레이트 (132)에 형성된 액실들 (122) 간의 배치 간격에 대응하는 배치 피치로 노즐들 (120)의 개구들이 형성되어 있다. 이러한 구조를 갖는 노즐 플레이트 (130)는, 액실 플레이트 (132)에 액실들 (122)이 형성되는 위치들과 노즐들 (120)의 위치들을 정렬한 후에 액실 플레이트 (132)에 접합되고, 액실들 (122) 및 노즐들 (120)이 일대일 관계로 상호 연결된다. 도 7 에서의 액실들 (122)의 정렬 방향 및 노즐들 (120)의 정렬 방향은, 도 2 내지 도 4 에서의 B방향에 대응하고, 도 6 에서의 y방향과 대략 직교하는 x방향에 대응한다.

[0122] 상세한 것은 나중에 설명하지만, 본 실시형태에서 설명된 헤드 (110)는 노즐 플레이트 (130)로서 실리콘 기판을 채용하고, 그 실리콘 기판에 이방성 예칭에 의해 노즐 개구들이 프로세싱된다. 노즐 플레이트 (130)는, 폴리이미드 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 액정 폴리머, 아로마틱 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지, 폴리솔폰 수지 등의 합성 수지를 사용할 수 있고, 또한 스테인리스 스틸 등의 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0123] 본 실시형태에 설명된 헤드 (110)는, 서로 인접한 노즐들 (120)이 동일한 타이밍에서 액적 토출을 수행하지 않는 구조를 갖고 있다. 더욱 상세하게는, 노즐들 중 하나의 노즐이 소정 타이밍에서 액적 토출을 수행할 때, 그 노즐들 중 하나에 연결된 액실과 측벽들 (121)을 공유하는 인접한 액실들에 연결된 다른 노즐들은, 그 타이밍에서 액적 토출을 수행하지 않는 휴지 노즐들로서 설정된다. 즉, 헤드 (110)에서는, 3개의 노즐들 중 하나의 노즐이 동일한 타이밍에서 액적 토출을 수행할 수 있고, 동일한 타이밍에서 액적 토출을 수행할 수가 있는 노즐들 간에는 적어도 2개의 노즐들이 존재한다.

[0124] 또한, 본 실시형태에서 설명된 헤드 (110)는, 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행할 수 없는 노즐들이 동일한 그룹에 속하지 않도록, 노즐들 (120)이 그룹들로 형성된다. 즉, 3 이상의 정수를 m 으로 하면, m 노즐 간격으로 이격된 노즐들이 동일 그룹에 속하는 노즐들로서 설정된다. 예를 들어, $m=3$ 인 경우, 제 1 그룹에 속하는 노즐, 제 2 그룹에 속하는 노즐, 제 3 그룹에 속하는 노즐, 제 1 그룹에 속하는 노즐 등과 같이 복수의 노즐들 (120)이 배치된다. 이러한 노즐 배치에서, 액실들 (122)의 정렬 방향에서의 각 그룹에서의 노즐 피치는, 액실들 (122)의 정렬 방향에서의 최소 노즐 피치의 m 배이다.

- [0125] 도 8 은 노즐들 (120) 이 각 그룹에서 엇갈린 위치에 배치되는 헤드 (110) (노즐면 (131)) 의 평면도이다. 도 8 에 도시된 노즐 플레이트 (130) 는, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A), 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C) 이, 액실들 (122) 의 정렬 방향을 따라 일렬로 배치되는 한편, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A), 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C) 은, 액실들 (122) 의 정렬 방향과 대략 직교하는 방향으로 서로 엇갈린 위치에 배치된다. 도 8 에서는, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A), 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C) 이 각각 파선으로 둘러싸여 있다.
- [0126] 예를 들어, 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B) 은, 액실들 (122) 의 정렬 방향과 대략 직교하는 방향의 대략 중앙 위치에 배치되고, 그 노즐들 (120B) 에 인접한 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C) 은, 노즐들 (120B) 양측에서 액실들 (122) 의 정렬 방향과 대략 직교하는 방향으로 상호 반대의 위치에 배치된다.
- [0127] <압전 소자의 설명>
- [0128] 헤드 (110) 에 배치되는 압전 소자들을 후술한다. 상술된 바와 같이, 압전 소자들은, 전극들 (140 및 142) 이 형성된 액실들 (122) 간에 배치된 측벽들의 일부에 있고, 도 9 및 도 10 에서 도면번호 123-1 내지 123-4 로 나타낸다.
- [0129] 도 9 는 압전 소자들 (123-1 내지 123-4) 의 동작을 예시하는 도면이며, 노즐들 (120A)로부터 액적 토출을 수행하는 경우를 나타내고 있다. 도 9 에 있어서, 정정 상태 (stationary state) 에 있는 압전 소자들 (123-1 내지 123-4) 의 형상은 실선으로 나타내고, 전단 변형된 압전 소자들 (123-1 및 123-2) 의 형상은 파선으로 나타낸다. 도 9 에 도시된 압전 소자들 (123-1 내지 123-4) 은, 도면의 하측에서 상측으로의 방향 (파선의 화살표로 나타냄) 으로 분극된다.
- [0130] 노즐들 (120A) 에 연결된 액실 (122A) 을 규정하는 측벽들 (121) 을 구성하는 압전 소자들 (123-1 및 123-2) 에, 액실 (122A) 의 내측으로부터 외측으로 향하는 방향 (도 9 에서 실선의 화살표로 나타냄) 의 전계를 각각 인가하여 압전 소자들 (123-1 및 123-2) 을 액실 (122A) 의 내측을 향해 변형시키면, 압전 소자들 (123-1 및 123-2) 의 변형에 의해 감소한 액실 (122A) 의 체적에 상당하는 체적을 갖는 액적이 노즐 (120A) 을 통해 토출된다.
- [0131] 이 경우, 액실 (122A) 에 인접한 액실 (122B) 에서, 액실 (122B) 이 액실 (122A) 과 공유하는 압전 소자 (123-2) 는 액실 (122B) 의 외측을 향해 변형하고, 액실 (122A) 과 공유하고 있지 않은 압전 소자 (123-3) 는 변형하지 않는다. 그에 의해, 액실 (122B) 에 연결된 노즐 (120B)로부터 액적 토출이 수행되지 않는다. 유사하게, 액실 (122B)로부터 반대 측에 액실 (122A) 에 인접한 액실 (122C) 에서는, 액실 (122C) 이 액실 (122A) 과 공유하는 압전 소자 (123-1) 는 액실 (122C) 의 외측을 향해 변형하고, 액실 (122A) 과 공유하고 있지 않은 압전 소자 (123-4) 는 변형하지 않는다. 그에 의해, 액실 (122C) 에 연결된 노즐 (120C) 을 통해 액적 토출이 수행되지 않는다.
- [0132] 즉, 액실 (122A) 의 내부에 형성되는 전극들 (140 및 142) 을 정극들로서 이용하고 압전 소자 (123-1) 의 전극들 (142) 및 압전 소자 (123-2) 의 전극 (140) 을 부극 (기준 전위) 으로서 이용하여 구동 전압을 인가하면, 압전 소자들 (123-1 및 123-2) 각각에 전단 모드 변형이 발생하고, 노즐 (120A) 을 통해 액적이 토출된다. 제 2 그룹에 속하는 노즐 (120B) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐 (120C) 을 통해 액적 토출을 수행하는 경우, 액적 토출이 수행되는 노즐 (120) 에 연결된 액실 (122) 의 측벽들을 구성하는 압전 소자들 (123) 에 전단 모드 변형을 일으키도록, 액적 토출이 수행되는 대상 노즐 (120) 에 연결된 액실 (122) 의 내측의 전극들 (140 및 142) 을 정극으로서 이용하고 외측의 전극들 (140 및 142) 을 부극으로 이용하여 구동 전압이 인가된다.
- [0133] 도 10 은 전단 모드 변형을 일으키는 압전 소자들의 다른 실시형태의 구조를 도시한 도면이다. 도 10 에 도시된 압전 소자 (153) 는, 도면에서 상향 방향의 분극을 갖는 갖는 압전 소자 (154) 및 도면에서 하향 방향의 분극을 갖는 압전 소자 (155) 가 분극 방향과 평행한 방향으로 접합된 구조를 갖고 있다. 분극 방향에서의 압전 소자 (154) 의 한쪽 단면 (도면에서 상측 단면) 은, 접착제 (148) 를 통하여 커버 플레이트 (134) 에 접합되고, 다른쪽 단면 (도면에서 하측 단면) 은 접착제 (148) 를 통하여 압전 소자 (155) 의 한쪽 단면에 접합된다. 또한, 압전 소자 (155) 의 한쪽 단면 (도면에서 하측 단면) 은, 접착제 (148) 를 통하여 액실 플레이트 (132) 에 접합된다.
- [0134] 도 10 에 도시된 구조를 갖는 압전 소자들 (153) 에 액실 (122) 의 내측으로부터 외측으로 향하는 방향으로 전

계를 부여하면, 두꺼운 선의 화살표로 나타낸 방향으로 전단 응력이 발생하여 압전 소자들 (153) 이 도그레그 (dogleg) 형상으로 변형하여, 액설 (122) 의 체적을 저감시킨다. 또한, 압전 소자들 (154 및 155) 의 분극 방향을 파선의 화살표로 나타내고, 전계의 방향을 실선의 화살표로 나타낸다.

[0135] 여기서, 압전 소자 (153) 의 압전 상수를 d_{15} 로 간주하고, 압전 소자 (153) 의 높이를 H 로 간주하고, 압전 소자 (153) 의 두께를 A 로 간주하고, 인가되는 전계의 전위차 (전압) 를 V 로 간주하면, 평균 변위량 δP 는, 아래의 식 [수학식 1] 로 나타낸다.

[0136] [수학식 1]

$$\delta P = \frac{d_{15} \times H \times V}{4 \times A}$$

[0137]

[0138] 이러한 구조를 갖는 압전 소자 (153) 는, 측벽 (121) 의 전체가 변형하는 구조를 구성하여, 도 9 에 도시된 측벽 (121) 의 일부 (상부) 만이 변형하는 구조에 비해 압전 소자의 변형량을 증가시킬 수 있다.

[0139] <제어계의 설명>

[0140] 도 11 은 나노임프린트 시스템 (100) 에서의 레지스트 도포부 (104) 에 관한 제어계를 도시한 블록도이다. 도 11 에 도시된 바와 같이, 제어계는, 통신 인터페이스 (170), 시스템 컨트롤러 (172), 메모리 (174), 모터 드라이버 (176), 히터 드라이버 (178), 액적 토출 제어부 (180), 버퍼 메모리 (182), 헤드 드라이버 (184) 등을 포함한다.

[0141] 통신 인터페이스 (170) 는, 호스트 컴퓨터 (186) 로부터 수신되는 레지스트액의 배치 (도포 분포) 을 나타내는 데이터를 수신하는 인터페이스부이다. 통신 인터페이스 (70) 에 대해, USB (Universal Serial Bus), IEEE 1394, 이더넷, 또는 무선 네트워크 등의 시리얼 인터페이스, 또는 센트로닉스 인터페이스 등의 패러렐 인터페이스가 사용될 수 있다. 또한, 고속 통신을 달성하기 위해 버퍼 메모리 (미도시) 를 인스톨할 수 있다.

[0142] 시스템 컨트롤러 (172) 는 통신 인터페이스 (170), 메모리 (174), 모터 드라이버 (176), 히터 드라이버 (178) 등의 각 부를 제어하는 제어부이다. 시스템 컨트롤러 (172) 는, 중앙 연산 처리부 (CPU) 및 그 주변 회로 등으로 구성되고, 호스트 컴퓨터 (186) 와의 통신, 및 메모리 (174) 로부터의 판독 및 메모리 (174) 로의 기입을 제어할 뿐만 아니라, 반송계의 모터 (188) 및 히터 (189) 를 제어하는 제어 신호들을 생성한다.

[0143] 메모리 (174) 는, 데이터의 일시 저장 영역 및 시스템 컨트롤러 (172) 가 연산들을 수행하는 작업 영역을 포함하는 저장 장치이다. 통신 인터페이스 (170) 를 통하여 입력된 레지스트액의 배치를 나타내는 데이터는 나노임프린트 시스템 (100) 으로 판독되고 일시적으로 메모리 (174) 에 저장된다. 메모리 (174) 에 대해서는, 반도체 소자로 형성된 메모리 외에도, 하드 디스크 등의 자기 매체를 또한 사용할 수 있다.

[0144] 프로그램 저장부 (190) 에는 나노임프린트 시스템 (100) 에 대한 제어 프로그램이 저장된다. 시스템 컨트롤러 (172) 는 프로그램 저장부 (190) 에 저장된 다양한 제어 프로그램을 적절히 판독하고, 판독된 제어 프로그램을 실행한다. 프로그램 저장부 (190) 는 ROM 이나 EEPROM 등의 반도체 메모리를 채용할 수 있고, 또는 자기 디스크 등을 사용할 수 있다. 외부 인터페이스가 제공되어 메모리 카드나 PC 카드를 사용할 수 있다. 물론, 이를 저장 매체 중에 복수의 저장 매체를 또한 배치시킬 수 있다.

[0145] 모터 드라이버 (176) 는 시스템 컨트롤러 (172) 로부터의 지시에 따라 모터들 (188) 을 구동하는 드라이버 (구동 회로) 이다. 모터들 (188) 은, 도 6 의 (a) 부분의 반송부 (108) 를 구동하기 위한 모터 및 몰드 (112) 를 상하 이동시키기 위한 모터를 포함한다.

[0146] 히터 드라이버 (178) 는, 시스템 컨트롤러 (172) 로부터의 지시에 따라 히터 (189) 를 구동하는 드라이버이다. 히터 (189) 는 나노임프린트 시스템 (100) 의 각 부에 배치된 온도 조정 히터들을 포함한다.

[0147] 액적 토출 제어부 (180) 는, 시스템 컨트롤러 (172) 의 제어에 따라 메모리 (174) 내의 레지스트액 배치 데이터에 기초하여 액적 토출 제어 신호를 생성하기 위한 가공, 보정 및 다른 처리들을 수행하는 신호 처리 기능을 가지며, 이와 같이 생성된 액적 토출 제어 신호를 헤드 드라이버 (184) 에 공급하는 제어부이다. 액적 토출 제어부 (180) 에서 소정의 신호 처리가 수행되고, 그 액적 토출 데이터에 기초하여 헤드 드라이버 (184) 를 통하여 헤드 (110) 로부터 토출되는 레지스트액의 토출량, 퇴적 위치들 및 액적 토출 타이밍이 제어된다. 이로써, 원하는 레지스트액의 액적들의 배치 (패턴) 이 달성된다.

- [0148] 액적 토출 제어부 (180)에는 베퍼 메모리 (182)가 제공되고, 액적 토출 제어부 (180)에서 액적 토출 데이터가 처리될 때 액적 토출 데이터 및 파라미터들 등의 데이터가 베퍼 메모리 (182)에 일시적으로 저장된다. 또한, 도 11에 도시된 양태는, 베퍼 메모리 (182)가 액적 토출 제어부 (180)에 부수하는 것이지만, 메모리 (174)가 베퍼 메모리 (182)로서 또한 기능할 수 있다. 또한, 액적 토출 제어부 (180) 및 시스템 컨트롤러 (172)를 통합하여 1개의 프로세서를 형성하는 양태도 가능하다.
- [0149] 헤드 드라이버 (184)는, 액적 토출 제어부 (180)로부터 공급되는 액적 토출 데이터에 기초하여, 헤드 (110)의 압전 소자들 (123) (도 9 참조)을 구동하기 위한 구동 신호를 생성하고, 압전 소자들 (123)에 생성한 구동 신호들을 공급한다. 헤드 드라이버 (184)는 헤드 (110)의 구동 조건들을 일정하게 유지하기 위한 피드백 제어계를 또한 포함할 수 있다.
- [0150] 전술된 바와 같이, 본 실시형태에 따른 헤드 (110)에서는, 노즐들 (120)이 3개 이상의 그룹으로 그룹화되고, 그룹들 각각에 대해 액적 토출이 제어된다. 액적 토출 제어부 (180)는, 동일 타이밍에서 액적 토출을 수행하는 그룹을 선택하고, 헤드 드라이버 (184)는 액적 토출 제어부 (180)로부터의 명령들에 따라, 그 그룹에 속하는 노즐들 (120) (도 7 및 8 참조)에 연결된 액실들 (122)의 측벽들 (121)을 구성하는 압전 소자들 (123)에 구동 전압을 공급한다.
- [0151] 즉, 동일한 구동 타이밍에서는 선택된 그룹에 속하는 노즐들로부터만 액적 토출이 수행되고, 선택되지 않은 다른 그룹들에 속하는 노즐들로부터는 액적 토출이 수행되지 않는다. 예를 들어, 특정 구동 타이밍에서 제 1 그룹이 선택되고 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A)로부터 액적 토출이 수행되면, 그 구동 타이밍에서는 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C)로부터 액적 토출이 수행되지 않는다.
- [0152] 한편, 다른 액적 토출 타이밍에서 제 2 그룹이 선택되고 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B)로부터 액적 토출이 수행되면, 그 구동 타이밍에서는 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C)로부터 액적 토출이 수행되지 않는다. 이에 따라, 각 액적 토출 타이밍에서 하나의 그룹이 선택되고, 동일한 구동 타이밍에서는 2개 이상의 그룹들이 선택되지 않으며, 선택된 하나의 그룹에 속하는 노즐들 (120)로부터만 액적 토출을 수행하도록 헤드가 구성된다.
- [0153] 센서 (192)는, 헤드 (110)로부터 토출된 액적의 비상 상태를 검출하기 위해 배치된다. 센서 (192)의 구성의 일례로는 발광부 (예를 들어, 스트로브 광을 발광시키는 스트로브 장치) 및 수광부 (예를 들어, CCD 이미지 센서 또는 다른 활성 장치)를 포함하는 구성이다. 이러한 광학식 센서에 의해, 액적의 비상 속도, 액적의 비상 방향 및 액적의 체적 등을 검출하는 것이 가능하다. 센서 (192)에 의해 획득된 정보는, 시스템 컨트롤러 (172)에 전송되고 액적 토출 제어부에 피드백된다.
- [0154] 카운터 (194)는, 노즐들 (120)에 대해 설정된 각 그룹에 대해 액적 토출 액션들의 횟수를 계수하는 것이다. 본 실시형태에서는, 액적 토출 데이터에 기초하여 각 그룹에 대해 액적 토출 액션들의 횟수가 계수되고, 이 계수 데이터는 소정의 저장부 (예를 들어, 메모리 (174))에 저장된다. 이러한 계수 데이터를 이용하여, 그룹들에 의해 수행된 액적 토출 액션들의 횟수 사이에 편차가 생기지 않도록 각 그룹의 사용 빈도를 조정한다. 예를 들어, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A), 또는 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B), 또는 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C)에만 바이어싱되지 않도록, 적절히 그룹 선택이 변경된다.
- [0155] <구동 전압의 설명>
- [0156] 본 실시형태에 따른 헤드 (110)에서는, 각 그룹들에 대해 액적 토출이 제어되어, 각 그룹들에 대해 구동 전압의 과형들을 변경함으로써 각 그룹들의 액적 토출량 및 액적 토출 타이밍을 조정할 수 있다. 아래에, 구동 전압 과형의 변경예들을 설명한다.
- [0157] 도 12에 도시된 구동 전압들 (230, 232 및 234)은, 압전 소자 (123)의 "풀-풀시" 동작을 수행하는 과형들을 갖는 구동 전압들의 일 실시형태들이다. 예를 들어, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A)로부터의 액적 토출에는 구동 전압 (230)이 사용되고, 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B)로부터의 액적 토출에는 구동 전압 (232)이 사용되며, 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C)의 액적 토출에는 구동 전압 (234)이 사용되도록, 각 그룹들에 대해 상이한 과형들을 사용할 수 있다.
- [0158] 각 그룹들에 대해 과형들을 조정하는 목적은, 토출 액적량의 편차를 저감시키는 것, 및 모든 노즐들에 대해 균일한 토출 안정성을 보장하는 것이다. 예를 들어, 다이싱 등의 기계 가공에 의해 그룹 단위로 액실들 (122) (도 7 참조)이 가공되는 경우에는, 각 그룹들 간에 액실들 (122) 등의 사이즈에 편차가 존재할 수 있어서, 각

그룹들에 대해 구동 전압 과형들을 조정하여, 각 그룹들의 액적량의 편차를 회피할 필요가 있다. 폴리이미드 등의 비금속 재료를 사용한 노즐 플레이트 (130) (도 7 참조)에서 레이저 가공에 의해 노즐들 (120) (도 7 참조)을 형성하는 경우에는, 각 그룹들에서 노즐들 (120)의 사이즈 및 형상 등의 편차가 존재 할 수 있어서, 각 그룹들에 대해 구동 전압 과형들을 조정하여 각 그룹들의 액적 토출량의 편차를 회피할 필요가 있다.

[0159] 구동 전압 (230)은 최대 전압 (최대 진폭) V_a 을 가지며, 구동 전압 (232)은 최대 전압이 $V_b (>V_a)$ 을 갖는다. 구동 전압 (234)은 $V_c (>V_b)$ 의 최대 전압을 갖는다. 이와 같이, 각 그룹들에 대해 구동 전압들의 최대값들을 변경함으로써, 각 그룹들에 대해 액적 토출량을 변경할 수 있다. 구동 전압의 최대값을 상대적으로 크게 하여 상대적으로 액적 토출량을 크게 할 수 있고, 그 구동 전압의 최대값을 상대적으로 작게 하여 상대적으로 액적 토출량을 작게 할 수 있다. 이러한 구동 전압들의 최대값들을 변경하는 구성의 구체예는, 도 11에 도시된 헤드 드라이버 (184)가, 압전 소자들 (123) (노즐들 (120))에 부여된 그룹에 대응하여 전압 조정부를 포함하는 것이다. 이와 같이 구동 전압의 과형을 조정하여 토출량이 조정될 수 있다.

[0160] 또한, 구동 전압들의 펄스 폭들 (도 12에 도시된 "최소 액적 토출 주기")을 변경함으로써, 액실의 형상에서 기인되는 헤드 (110) (도 7 참조)의 고유 주파수와 구동 과형의 주기와의 공진에 맞게 토출을 조정할 수 있어서, 액적 토출 효율의 향상 및 액적 토출 안정성의 향상이 예상된다.

[0161] 한편, 구동 전압 (232)은, 구동 전압 (230)은 최소 액적 토출 주기 미만의 범위에서 지연 시간이 부가되었고, 최소 액적 토출 주기 미만의 범위 내에서 액적 토출 타이밍이 미세 조정될 수 있다. 더욱 상세하게는, 구동 전압 (232)의 인가 종료 타이밍 t_B 는, 구동 전압 (230)의 인가 종료 타이밍 t_A 보다 Δt 만큼 지연되어, 구동 전압 (232)이 인가된 경우에는, 구동 전압 (230)이 인가된 경우에 비해 액적 토출 타이밍이 Δt 만큼 지연된다. 유사하게, 구동 전압 (230)의 인가 종료 타이밍 t_A 는, 구동 전압 (234)의 인가 종료 타이밍 t_C 보다 $\Delta t'$ 만큼 지연되어, 구동 전압 (230)이 인가된 경우에는, 구동 전압 (234)이 인가된 경우에 비해 액적 토출 타이밍이 $\Delta t'$ 만큼 지연된다. 이러한 구성에 의해, 액적 토출 배치를 변경하는 일 없이 그리고 액적 토출을 수행하는 노즐들을 변경하는 일 없이, 액적 퇴적 밀도를 변경할 수 있다.

[0162] 또한, 지연 시간을 적용하는 것을 통해 각 액실들에 대해 (각 노즐들에 대해) 위상을 변경함으로써, 압전 소자들의 개체 편차 (두께, 압전 상수, 영률 등에서)로 인한 토출량의 편차를 보정하는 것이 가능하다. 지연 시간의 부가의 구체예는, 이후에 "y방향에서의 액적 토출 배치의 설명"에서 상세히 설명한다.

[0163] 이러한 지연 시간을 부가하는 구동 전압의 과형을 변경함으로써, 압전 소자들의 개체 편차에 의해 야기된 헤드의 공진 주파수의 편차가 저감되어, 각 노즐들 간의 액적 토출 효율의 편차가 균일해지고, 각 노즐들의 액적 토출 안정성이 균일해진다.

[0164] 도 12에 나타낸 "최소 액적 토출 주기"는, 구동 전압 (230)의 사다리꼴 부분의 시간이고, 수직 방향의 파선에 의해 규정된 시간이다. 각 그룹의 구동 전압의 진폭, 펄스 폭 및 지연 시간의 관계는 액적 토출 조건들에 따라 적절히 변경될 수 있다.

[0165] 도 13에 도시된 구동 전압들 (240, 242 및 244)은, 액실들 (122)을 수축시키는 방향으로 압전 소자들 (123)을 동작시킨 후에, 그 액실들 (122)을 확장시키도록 압전 소자들 (123)을 동작시키는 것이다. 도 13에 도시된 구동 전압들 (240, 242 및 244)의 구동 전압의 진폭, 펄스 폭 및 지연 시간은, 도 12에 도시된 구동 전압들 (230, 232 및 234)과 유사한 관계를 갖고 있고, 이러한 과형들을 갖는 구동 전압에서도 각 그룹들에 대해 과형들이 변경될 수 있다.

[0166] 또한, 동일한 그룹에 속하는 노즐들 (120)이나 액실들 (122)에 대해, 개별적으로 구동 전압 과형들을 변경할 수 있다. 이러한 모드에서는, 각 노즐들 (각 액실들)에 대해 구동 전압 과형들을 준비해 둘 필요가 있고, 노즐들의 개수에 대응하는 용량을 갖는 메모리가 요구된다. 구동 전압 과형들이 저장되는 메모리의 용량에 따라, 각 그룹들에 대한 과형들을 저장할지 또는 각 노즐들에 대한 과형들을 준비할지가 결정된다.

[0167] <x방향에서의 액적 토출 배치의 설명>

[0168] 레지스트액의 x방향에서의 액적들의 퇴적 배치 (퇴적 피치)를 후술한다. 이하의 설명에서는, 기판 (102)의 전체 폭에 대응하는 길이에 걸쳐 노즐들이 형성된 풀 라인형 헤드가 이용되어 있다.

[0169] 상술된 바와 같이, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A)로부터 액적 토출을 수행할 때는, 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C)은 휴지하고 있고, 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B)로부터 액적 토출을 수행할 때는, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A) 및 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120B)은 휴지

하고 있다. 또한, 제 3 그룹에 속하는 노즐들 (120C)로부터 액적 토출을 수행할 때는, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A) 및 제 2 그룹에 속하는 노즐들 (120B)은 휴지하고 있다.

[0170] 더욱 상세하게는, x방향에서의 최소 액적 퇴적 피치 P_d 는, x방향에서의 최소 노즐 피치의 m 배 (여기서 m 은 3 이상의 정수이다)이며, 이는 각 그룹의 최소 노즐 피치 P_n 이다. 예를 들어, x방향에서의 최소 액적 퇴적 피치가 $400\mu m$ 인 경우, 대략 $50\mu m$ 의 x방향 직경을 갖는 액적들이 $400\mu m$ 피치로 이산적으로 배치된다. 또한, 그룹들 각각을 n 개 (여기서 n 은 정의 정수이다) 의 그룹으로 재그룹화하여, 최소 액적 퇴적 피치를 $400/n (\mu m)$ 로 설정할 수 있다.

[0171] 본 실시형태에 따른 헤드 (110) 에서는, 액적 토출을 수행하는 노즐을 변경하는 일 없이, x방향으로 각 그룹에 대한 최소 노즐 피치 P_n 미만의 범위에서 액적 퇴적 피치를 미세 조정할 수 있고, x방향으로 액적들의 퇴적 밀도를 정확히 조정할 수 있다. 도 14 는 x방향에서의 액적 퇴적 피치를 미세 조정하는 구성의 구체예를 도시한 개략도이다. 후술된 x방향 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치는, 헤드 (110) 를, 액적들이 퇴적되는 기판 (102) (도 6 참조) 의 면과 대략 평행한 평면에서 회전시키며, x방향의 액적 퇴적 피치를 미세 조정하도록 구성되어 있다.

[0172] 도 14 의 (a) 부분에 도시된 헤드 (110) 에서는, 제 1 그룹에 속하는 노즐들 (120A) 만 (또는 제 2 그룹의 노즐들 (120B) 만, 또는 제 3 그룹의 노즐들 (120C) 만) 이 나타나 있고, 제 1 그룹의 노즐들 (120A) 은 최소 노즐 피치 P_n 으로 등거리로 배치된다. 실제로는, 도시된 노즐들 (120A) 사이에 제 2 그룹의 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹의 노즐들 (120C) 이 배치되어 있다. 제 2 그룹의 노즐들 (120B) 및 제 3 그룹의 노즐들 (120C) 도 또한, 최소 노즐 피치 P_n 으로 등거리로 배치되어 있다.

[0173] 이 경우, x방향에서의 표준 액적 퇴적 피치 P_d (도 3 의 (a) 부분의 W_b 에 대응) 는, x방향의 최소 노즐 피치 P_n 과 동일하다. 도 14 의 (b) 부분에 도시된 바와 같이, 헤드 (110) 를 x방향에 대해 각도 δ 를 형성하도록 회전시키면, x방향의 액적 퇴적 피치는 P_d 로부터 P_d' ($=P_n \times \cos \delta$ (여기서 $0^\circ < \delta < 45^\circ$)) 로 변경할 수 있다.

이와 같이 구성된 x방향 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치에 의해, x방향의 액적 퇴적 피치를 각 그룹에서 최소 노즐 피치 P_n 미만의 범위에서 미세 조정할 수 있다. 예를 들어, 미세 조정 전의 액적 퇴적 피치 P_d 를 $400 \mu m$ 인 것으로 간주하는 경우, $\delta=28.9^\circ$ 가 되도록 헤드 (110) 를 회전시키면, 미세 조정 후의 액적 퇴적 피치 P_d' 는 대략 $350\mu m$ 이다.

[0174] 도 8 에 도시된 바와 같이 노즐들 (120) 을 경사 배치시킨 헤드 (110) 를 회전시키면, 미세 조정 후의 액적 퇴적 피치가 불연속적인 위치들이 존재한다. 더욱 상세하게는, 도 8 에 도시된 바와 같이 노즐들 (120) 을 경사 배치시키면, 도 15 에 도시된 바와 같이 미세 조정 후의 액적 퇴적 피치가 P_{d1}' 인 위치들과 미세 조정 후의 액적 퇴적 피치가 P_{d2}' ($< P_{d1}'$) 인 위치들이 존재한다.

[0175] 이러한 구조를 갖는 헤드는, 동일 타이밍에서 인접한 노즐로부터 액적 토출을 수행하지 않는 조건 하에서, 직교 (정방) 격자 형상으로 특정된 소정의 액적 퇴적 위치들에 액적 퇴적을 수행할 수가 있지만, 헤드를 회전시키 액적 퇴적 위치들을 미세 조정하고자 하면, 액적 퇴적 피치의 불연속점들이 생긴다. 한편, 그룹들 각각에 대해 액적 토출이 제어되는 헤드 (110) 에서는, 헤드를 회전시키 액적 퇴적 위치들이 미세 조정되는 경우라도, 특정된 소정의 액적 퇴적 위치들에 대한 액적 퇴적을 수행할 수 있다.

[0176] 도 15 에 도시된 바와 같이 노즐들 (120) 을 경사 배치시킨 헤드 (110) 를 사용하는 경우, 바람직한 모드는, 기판 (102) 과 헤드 (110) 와의 1회의 주사 액션에 있어서, 하나의 그룹에 속하는 노즐들만을 사용하여 헤드 (110) 가 액적 토출을 수행하도록 제어하는 것이다.

[0177] 도 16 은 2개 (복수) 의 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 을 x방향으로 함께 연결하여 하나의 긴 헤드가 구성되는 경우의, x방향의 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치의 구성의 개략도를 도시한 도면이다. 각각의 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 을 회전시키는 것과 동시에, 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 의 연결 부분에 있어서의 미세 조정 후의 액적 퇴적 피치가 P_d' 가 되도록, 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 중 어느 하나를 x방향으로 Δx 만큼 이동시킨다. 또한, 양쪽의 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 을 x방향으로 이동시킬 수 있다.

[0178] 더욱 상세하게는, 복수의 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 을 x방향으로 함께 연결하여 긴 헤드를 구성하는 모드에서는, 헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 각각을 xy평면에서 회전시키는 회전 기구가 제공되는 것과 함께, 인접한

헤드 모듈들 (110-1 및 110-2) 간의 x방향의 상대적인 거리를 조정하는 x방향 이동 기구가 제공된다.

[0179] 또한, 도 14 및 도 15 에 도시된 모드가 헤드 (110) 의 대략 중심을 통과하는 회전축에 대해 헤드 (110) 를 회전시키는 것이지만, 헤드 (110) 의 단부를 통과하는 회전축에 대해 헤드 (110) 를 또한 회전시킬 수 있다. 헤드 (110) 를 회전시키는 구성의 구체예는 회전축에 인스톨된 모터 (기어 및 모터), 및 회전축에 대해 회전가능하게 헤드 (110) 를 지지하는 헤드 지지 기구를 포함하는 것일 수 있다.

[0180] 상술된 구조를 갖는 x방향 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치에 의해, x방향 액적 퇴적 피치 P_d 를 미세 조정하면, y방향 액적 퇴적 피치도 변경되어, x방향의 미세 조정량에 따라 y방향 액적 퇴적 피치도 미세 조정할 필요가 있다. y방향의 액적 퇴적 피치의 미세 조정은 후술되는 방법을 채용할 수 있다.

[0181] 시리얼형 헤드를 채용하는 모드에서는, y방향으로 배치된 노즐들 (120) 을 갖는 헤드 (110) 가 x방향으로 주사 액션을 수행하여, 상기 설명에 있어서 x방향과 y방향을 바꿔야 한다. 즉, y방향 도트 피치를 y방향의 최소 노즐 피치 미만의 범위에서 변경할 수 있다.

[0182] <y방향에서의 액적 퇴적 배치의 설명>

[0183] y방향의 액적 퇴적 배치 및 y방향의 액적 퇴적 피치의 미세 조정의 구체예들을 후술한다. 헤드 (110) 로서 풀 라인형 헤드 (도 6 의 (c) 부분 참조) 를 사용하면, x방향의 전체 폭에 걸쳐 1회의 액적 퇴적 타이밍에서 동시에 액적 퇴적이 가능하다. 이러한 구조에 의해, 헤드 (110) 와 기판 (102) 을 1회만 상대적으로 이동시킴으로써, 기판 (102) 의 전체 영역에 액적들을 퇴적시킬 수 있다.

[0184] 위치가 고정된 헤드 (110) 에 대해 기판 (102) 을 y방향으로 일정 속도로 이동시키면, y방향의 최소 액적 퇴적 피치는 "최소 액적 토출 주기" \times "기판 (102) 의 이동 속도" 이다. 따라서, 액적 토출을 수행하는 노즐들을 변경하는 일 없이, y방향의 액적 퇴적 피치를 액적 토출 주기의 m 배 (m 은 정의 정수이다) 증분으로 조정할 수 있다. 기판 (102) 의 이동 속도가 상승하면, y방향의 액적 퇴적 피치는 증가하고, 기판 (102) 의 이동 속도가 감소하면, y방향의 액적 퇴적 피치는 저감된다.

[0185] 또한, 본 실시형태에 따른 헤드 (110) 에는, y방향으로도 "최소 액적 토출 주기" \times "기판의 이동 속도" 미만의 범위에서, 액적 토출을 수행하는 노즐들을 변경하는 일 없이, 액적 퇴적 피치를 미세 조정하기 위한 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치가 제공된다. y방향의 액적 퇴적 피치를 미세 조정하기 위한 구동 전압은, 도 12 에 도시된 바와 같이 지연 시간 Δt 가 부가된 구동 전압들 (230, 232, 234) 이나, 또는 도 13 에 도시된 바와 같이 지연 시간 $\Delta t'$ 가 부가된 구동 전압들 (240, 242, 244) 을 채용할 수 있다. 이러한 방식으로 y방향으로 액적 퇴적 피치를 미세 조정함으로써, 압전 소자들 (123) (도 7 참조) 의 구동 타이밍을 미세 조정하여 구동 전압의 위상을 변경할 수 있고, 액설들 등의 가공 편차들, 및 압전 소자들의 편차들로 인한 액적 토출 특성들의 편차가 억제될 수 있다.

[0186] 도 17 은 표준 구동 전압에 지연 시간 Δt 를 부가하기 위한 구성을 도시한 블록도이다. 도 17 에 도시된 구동 신호 생성부 (400) 는, 각 노즐들 (120) 에 대한 구동 파형을 생성하는 파형 생성부 (404); x방향의 액적 퇴적 피치를 변경할 때의 지연 시간 Δt 를 각 노즐에 대해 산출하는 지연 데이터 생성부 (405); 지연 데이터 생성부 (405) 에 의해 생성된 지연 시간 Δt 를 구동 파형 데이터에 가산하는 가산부 (407); 디지털 형식의 구동 파형 데이터를 아날로그 형식으로 변환하는 D/A 컨버터 (409); 및 아날로그 형식의 구동 파형에 전압 증폭 처리 및 전류 증폭 처리를 수행하는 증폭부 (406) 를 포함한다.

[0187] 액적 토출 데이터에 기초하여, 스위치 IC (414) 의 스위치 소자 (416) 를 턴 온 및 턴 오프시킴으로써, 노즐들에 대응하는 압전 소자들 (123) 을 동작시키면, 원하는 노즐들로부터 레지스트액의 액적들이 토출된다.

[0188] 또한, 도 18 에 도시된 바와 같이 복수의 아날로그 파형들 (WAVE1 내지 3) 을 준비하여, 인에이블 신호에 의해 아날로그 파형들 중 하나를 선택하는 적용할 수 있다. 이러한 구성은 y방향 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치로서 x방향 액적 퇴적 피치 미세 조정 장치와는 독립적으로 동작시킬 수 있다.

[0189] 도 19 의 (a) 부분은, y방향 액적 퇴적 피치의 미세 조정 전의 기판 (102) 상의 액적 퇴적 위치들을 도시한 것이고, 도 19 의 (b) 부분은, y방향 액적 퇴적 피치의 미세 조정 후의 기판 (102) 상의 액적 퇴적 위치들을 도시한 것이다. 도 19 에 도시된 바와 같이, $Py < Py' < 2 \times Py$ 이고, 미세 조정 후의 y방향 액적 퇴적 피치 Py' 는 y방향 액적 퇴적 피치 Py 미만의 범위의 지연 시간의 부가로 인해 조정된다. 도 19 의 (b) 부분에 있어서 파선으로 나타낸 액적 퇴적 위치들은, 도 19 의 (a) 부분에 도시된 미세 조정 전의 액적 퇴적 위치들을 나타낸 것이다.

- [0190] 상술된 x방향 및 y방향의 액적 퇴적 피치들의 미세 조정은, 레지스트액의 배치 (도포 분포)에 관한 데이터 및 휘발성 등의 레지스트액의 성질에 기초하여 수행된다. 더욱 상세하게는, 기판에 형성되는 미세 패턴에 대응하는 레지스트액의 액적 퇴적 데이터에 따라, 표준보다 많은 액적량을 필요로 하는 경우에는, 액적 퇴적 피치가 작아지도록 변경되어 레지스트액은 더욱 조밀하게 도포된다. 한편, 표준보다 적은 액적량을 필요로 하는 경우에는, 액적 퇴적 피치가 커지도록 변경되어 레지스트액은 더욱 드문드문하게 도포된다. 액적 퇴적 피치의 변경에 따라, 레지스트액의 액적 토출량을 또한 상술된 바와 같이 변경할 수 있다. 또한, 도 3 및 도 4를 참조하여 설명된 몰드 패턴으로 인한 젖음 및 확산의 이방성을 고려한 액적 퇴적 배치에 기초하여, x방향 및 y방향의 액적 퇴적 피치들이 미세 조정되는 것이 바람직하다.
- [0191] <액적 토출 검출의 설명>
- [0192] 헤드 (110)의 액적 토출 검출을 후술한다. 도 20에 도시된 바와 같이, 본 실시형태에 따른 헤드 (110)에는 액적 토출 상태를 검출하기 위한 센서 (192)가 제공된다. 도 20의 (a) 부분은, 헤드 (110)와 센서 (192)와의 위치 관계의 개략도를 도시한 도면이고, 도 20의 (b) 부분은, 도 20의 (a) 부분에 나타낸 헤드 (110) 및 센서 (192)를 측면 방향에서 헤드 (110)의 단부로부터 본 것을 도시한 것이다.
- [0193] 도 20의 (a) 부분에 도시된 바와 같이, 헤드 (110)의 한쪽에 측면 방향으로 발광부 (192A)가 배치되고, 헤드 (110)의 다른쪽에 수광부 (192B)가 배치된다. 헤드 (110)에 배치된 노즐들 (120)은, 헤드 (110)의 액적 토출면으로부터 보았을 때, 대략 정방형의 평면 형상을 갖는 개구를 갖고, 센서 (192)의 관찰 방향 (실선의 화살표로 나타냄)은 그 정방형의 대각선 (파선의 화살표로 나타냄)에 대해 대략 45° 의 각도를 형성한다.
- [0194] 본 실시형태에 채용되는 대략 정방형 형상의 개구를 갖는 노즐들에서는, 코너각이 특이점이 되고, 이것은 대각선의 방향에 비상 굴곡이 발생한다는 것을 의미하여, 이러한 비상 굴곡이 발생하는 방향 (즉, 대각선의 방향)에 대해 대략 45° 의 각도를 형성하는 방향으로 액적을 관찰하는 것에 의해, 그리고 이와 같이 획득된 검출 신호를 해석하는 것에 의해, 비상 속도, 비상 굴곡 및 액적의 체적을 확인할 수 있다.
- [0195] 이러한 액적 토출 특성에 관한 정보가 획득되었을 때, 이러한 정보에 기초하여 구동 전압 파형 (진폭, 펄스 폭, 위상 등)을 변경하여 액적 토출 특성의 편차를 억제할 수 있어, 균일한 토출 특성이 보장된다.
- [0196] <노즐 플레이트의 설명>
- [0197] <노즐 플레이트의 제조 방법>
- [0198] 도 8에 도시된 대략 정방형의 개구를 갖는 노즐들 (120)의 제조 방향을 후술한다. 도 21은 노즐들 (120)을 갖는 노즐 플레이트 (130)를 형성하기 위한 단계들의 개략도를 도시한 예시도이다.
- [0199] 본 실시형태에 따른 헤드 (110)에 채용된 노즐 플레이트 (130) (도 7의 (a) 부분 참조)는, 단결정 실리콘 웨이퍼에 이방성 에칭 처리가 적용되어 형성된 것이다. 도 21의 (a) 부분에 도시된 실리콘 웨이퍼 (300)는 결정 배향 (100)의 P형 또는 N형의 표면이 연마 처리에 의해 획득된 것이다. 도 21의 (b) 부분에 도시된 바와 같이, 실리콘 웨이퍼 (300)의 표면에는 1000°C 의 처리 온도로 산화 처리가 수행되어, 4500\AA 의 두께를 갖는 산화막 (SiO_2) (302)을 형성한다.
- [0200] 그 위에, 도 21의 (c) 부분에 도시된 바와 같이, 산화막 (302) 상에 레지스트층 (304)이 형성되고, 개구 패턴 (306)이 레지스트층 (304)에 노광되어 현상된다 (도 21의 (d) 부분). 그 후에, 개구 패턴 (306)의 산화막 (302)이 제거되고, 레지스트층 (304)이 제거된다 (도 21의 (e) 부분). 레지스트층 (304) 및 개구 패턴 (306)의 산화막 (302)이 제거된 실리콘 웨이퍼 (300)는, 100°C 내지 120°C 의 에칭 용액 중에 침지되고, 한쪽 면으로부터 다른쪽 면을 향해 개구 표면적이 감소하는 형상 (즉, 대략 삼각형의 단면 형상을 가짐)을 갖는 홀들 (308)이 형성된다 (도 21의 (f) 부분).
- [0201] 그 위에, 산화막 (302)이 제거되고 (도 21의 (g) 부분), 그 후에 산화 처리가 수행되어 홀들 (308)의 내부 및 실리콘 웨이퍼 (300)의 표면에 산화막 (310)을 형성한다 (도 21의 (h) 부분).
- [0202] 도 22의 (a) 부분은, 상술된 제조 방법을 이용하여 형성된 노즐들 (120)을 내측에서 본 평면도이며, 도 22의 (b) 부분은, 도 22의 (a) 부분의 일부 확대 도 (사시도)이다. 도 22에 도시된 바와 같이, 노즐들 (120) (도 8 등 참조)이 되는 홀들 (308)의 개구들 (312 및 314)은 대략 정방형 형상을 갖는다. 개구들 (314)은 헤드 (110)에 장착될 때에 노즐들 (120)의 개구들을 형성한다. 도 22에 도시된 바와 같이, 노즐들 (120)을 형성하는 것인 홀들 (308)은, 선단을 잘라낸 대략 사각 피라미드형을 갖는다.

- [0203] 이러한 제조 방법을 이용하여 제조된 노즐 플레이트 (130)는, 크기나 형상의 편차가 없는 바람직한 노즐들 (120)이 형성될 것이다.
- [0204] <발액 처리 (발액막)의 설명>
- [0205] 노즐 플레이트의 발액 처리 (발액막)를 후술한다. 노즐 플레이트 (130) (도 7 의 (a) 부분 참조)의 액적 토출면은, 토출의 안정성을 보장하기 위해 소정의 성능을 갖는 발액 처리가 수행된다.
- [0206] 도 23 은 노즐 플레이트 (130)에 형성되는 발액막의 특성으로 인한 토출 특성의 차이를 나타낸 실험 데이터를 도시한 것이다. 이 데이터를 획득하기 위해 이용된 평가 실험은, 소정의 잉크젯 헤드에 형성된 발액막을 산소 플라즈마에 의해 강제적으로 열화시켜 접촉각을 변화시키면서 토출 상태를 관찰하는 것을 수반한다. 접촉각은 접촉각 미터 FTA 1000 (FTA에 의해 제조)을 사용하여, 접선법 및 확장 수축법에 의해 측정된다.
- [0207] 도 23 에서, "정적" 컬럼은 정적 접촉각의 값들을 나타내고, 이 값들은 접선법에 의해 발견된다. 더욱 상세하게는, 레지스트 조성물을 노즐 플레이트 (130)에 적하하였고, 노즐 플레이트 (130) 상의 액적의 화상의 윤곽 형상을 원의 일부인 것으로 가정하여 이 원의 중심을 결정하였고, 원에 대한 접선과 직선 사이에 형성된 각도를 정적 접촉각으로서 특정하였다. "전진" 컬럼은 전진 접촉각의 값들을 나타내고, "후퇴" 컬럼은 후퇴 접촉각의 값들을 나타낸다. 이들 값은 확장 수축법에 의해 결정된 접촉각들이다. 고체 표면과 접촉하는 액적을 팽창시켰을 때, 접촉각이 안정화된 때에 도달된 접촉각을 전진 접촉각으로 간주하였고, 고체 표면과 접촉하는 액적을 흡인하여 수축시켰을 때, 접촉각이 안정화된 때에 도달된 접촉각을 후퇴 접촉각으로 간주하였다.
- [0208] 도 23 에 도시된 바와 같이, 조건 1 및 2 하에서는, 10 kHz 의 액적 토출 주파수에서 양호한 액적 토출 상태가 관찰되었고, 노즐면 (토출면)은 건조 상태였다. 한편, 조건 3 및 4 에서는, 5 kHz 및 10 kHz 의 액적 토출 주파수들에서 비상 곡선이 발생하였고, 노즐면의 전체면이 액적 (액체) 으로 젖었다.
- [0209] 발액막으로서 불소계 수지를 이용할 수 있다. 불소계 수지의 재료로서는, 주사슬에 "-CF₂-"
- 를 포함하고 말 단기에 "-CF₃" 를 포함하는 플루오로카본 수지, 주사슬에 "-SiF₂-"
- 를 포함하고 말단기에 "-SiF₃" 를 포함하는 플루오로실리콘 수지, 및 플루오로카본 수지 및 플루오로실리콘 수지의 불소 원자의 일부를 수소 원자로 치환한 하이드로플루오로카본 수지 및 하이드로플루오로실리콘 수지 등의 통상적으로 공지된 각종 불소계 수지를 이용 할 수 있다.
- [0210] 더욱 상세하게는, 예를 들어, PTFE (폴리테트라플루오로 에틸렌), PFA (테트라플루오로 에틸렌 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체), FEP (테트라플루오로 에틸렌 혼사플루오로 프로필렌 공중합체), ETFE (테트라플루오로 에틸렌 공중합체) 등의 불소계 수지를 이용할 수 있다. 또한, 이 중에서, PTFE 는 특히 바람직한 예로서 언급될 수 있다.
- [0211] 또한, 발액막에 대해, 하나의 단이 "-CF₃" 기로 종결되고 제 2 단이 "-SiCl₃" 기로 종결되는 탄소 사슬을 포함하는 전구체 분자를 이용할 수 있다. 실리콘 표면에 적용하기 위한 적절한 전구체 재료로서, 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리클로로실란 (FOTS) 및 1H,1H,2H,2H-페플루오로데실트리클로로실란 (FDTS) 을 언급할 수 있다.
- [0212] 발액막에 열화가 생기면, 도 23 에 도시된 바와 같이 액적 토출 특성이 변화하여, 발액막 상태를 정기적으로 확인하는 장치를 제공할 수 있고, 발액막의 열화를 관찰한 노즐을 포함하는 노즐 그룹을 사용하지 않도록, 소프트웨어에 의해 마스크 프로세싱 등을 수행한다.
- [0213] 상술된 바와 같이 구성된 나노임프린트 시스템 (100)에 의하면, 헤드 (110)에 배치되는 노즐들 (120)이 그룹들로 형성되고 그룹들 각각에 대해 액적 토출이 제어되므로, 그룹들 간의 개별적 차이 (노즐들의 액적 토출 특성의 편차, 압전 소자들의 편차) 를 제어할 수 있어, 필성 (fill property) 들이 향상되고, 개별적 차이의 결과로서 잔류 막의 두께 (잔류물) 의 불균일성이 발생되지 않는다. 그 결과, 퇴적된 액적들에 의해 형성된 막의 두께가 안정화되어, 기판 예칭 단계에서의 조건이 안정화되고 기판에는 바람직한 미세 패턴이 형성된다.
- [0214] 또한, 노즐들의 배치 방향과 대략 평행한 x방향, 및 노즐들의 배치 방향과 대략 직교하는 y방향으로 이산적 레지스트액 액적들을 배치시키는 구성에는, x방향 또는 y방향 중 어느 하나의 방향, 또는 x방향 및 y방향의 양쪽 방향으로 액적 퇴적 피치를, 최소 액적 퇴적 피치 미만의 범위에서 미세 조정하는 구성이 포함되므로, 액적 퇴적 패턴 및 휘발성 등의 용액의 성질에 따라 액적의 액적 퇴적 밀도를 정밀하게 간단히 변경할 수 있다.

- [0215] 또한, 각 그룹의 액적 토출 액션들의 횟수를 계수하는 카운터 (194) 가 제공되고, 각 그룹의 액적 토출 액션들의 횟수가 계수되어, 이러한 계수 결과에 따라 액적 토출을 수행하는 그룹이 선택되므로, 특정 그룹의 액적 토출 빈도의 증가가 방지되고 헤드 (110) 의 내구성이 향상된다.
- [0216] 또한, 액적 토출 상태를 결정하기 위한 센서 (192) 가 제공되고, 결정 결과에 기초하여 액적의 비상 굴곡이나 액적량의 이상을 확인할 수 있으므로, 액적 토출 상태의 이상에 따라 그룹을 선택할 수 있어서, 헤드의 액적 토출 특성이 안정화된다.
- [0217] 본 실시형태에서는, 기판 상에 레지스트액에 의해 미세 패턴을 형성하는 나노임프린트 시스템을 고려하고 있지만, 상술된 구성을 일체적인 장치 (나노임프린트 장치)로서 또한 구현할 수 있다. 또한, 잉크젯법에 의해 기판 상에 용액을 이산적으로 배치시키는 액체 도포 장치를 또한 구성할 수 있다.
- [0218] <응용예>
- [0219] 본 발명의 응용예를 후술한다. 상술된 실시형태에서는, 기판 상에 미세 패턴을 형성하는 방법으로서 나노임프린트 방법을 이용한 예가 주어졌지만, 나노임프린트법을 이용하여 석영 몰드를 또한 형성하는 것이 가능하다.
- [0220] <석영 몰드의 제조>
- [0221] 석영 몰드는, 도 1에 도시된 석영 기판의 미세 패턴 형성 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 즉, 상술된 실시형태에 따른 나노임프린트 시스템 및 방법을 이용하여 석영 몰드를 제조할 수 있다. 이러한 석영 몰드를 제조할 때, 제조 방법이 후술되는 Si 몰드를 이용하는 것이 적합하다.
- [0222] <Si 몰드의 제조>
- [0223] 상술된 실시형태에 사용되는 Si 몰드는, 도 24에 도시된 순서에 의해 제조될 수 있다. 먼저, 도 24의 (a) 부분에 도시된 Si 기재 (360)에 실리콘 산화막 (362)을 형성하고, 도 24의 (b) 부분에 도시된 바와 같이, 스픈 코트 등으로 노불락계 수지, 아크릴 수지 등의 포토레지스트액을 도포하여, 포토레지스트층 (364)을 형성한다. 그 위에, 도 24의 (c) 부분에 도시된 바와 같이, Si 기재 (360)가 레이저 광 (또는 전자빔)으로 조사되어, 포토레지스트층 (364)의 표면에 소정 패턴을 노광한다.
- [0224] 후속하여, 도 24의 (d) 부분에 도시된 바와 같이, 포토레지스트층 (364)이 현상되고, 노광 부분들이 제거되고, 제거 후의 포토레지스트층의 패턴을 마스크로 이용하여 RIE 등에 의해 선택 에칭을 수행하여, 소정 패턴을 갖는 Si 몰드를 획득한다.
- [0225] 본 발명에 따른 나노임프린트 방법에 사용되는 몰드는, 광 경화성 수지와 몰드 표면 사이의 박리성을 향상시키기 위해 이형 처리를 채용할 수 있다. 이러한 종류의 몰드에 대해, 실리콘 함유 또는 불소 함유의 실란 커플링제로 처리된 몰드, 이를테면, 다이킨 공업 (주)에 의해 제조된 Optool DSX, 또는 스미토모 3M (주)에 의해 제조된 Novec EGC-1720 등을 사용하는 것이 적합하다. 도 24의 (e) 부분은 몰드 분리층 (366)이 형성된 Si 몰드를 도시한 것이다.
- [0226] <광 경화성 수지액의 설명>
- [0227] 다음으로, 본 실시형태에 설명된 나노임프린트 시스템에 채용되는 광 경화성 수지액의 일례로서 레지스트 조성물 (이하, 단순히 "레지스트"라고도 지칭한다)을 상세히 설명한다.
- [0228] 레지스트 조성물은, 1종 이상의 불소를 포함하는 계면활성제 (함불소 계면활성제), 및 광중합 개시제 I를 적어도 함유하는 임프린트용 경화성 조성물이다.
- [0229] 레지스트 조성물은, 다관능 중합성기를 포함하는 것에 의한 가교성을 달성하거는 것에 의해, 또는 탄소 밀도를 높이거나, 또는 결합 에너지의 총량을 높이거나, 또는 경화 후의 수지 내에 포함되는 O, S, N 등의 전기 음성도가 높은 부위의 함유율을 억제하는 것에 의해, 에칭 내성을 향상시킬 목적으로 중합성 관능기를 포함하는 1관능 이상의 모노머 성분을 포함할 수 있고, 또한, 필요에 따라, 레지스트 조성물은 기판과의 커플링제, 또는 휘발성 용제, 및 산화 방지제 등을 포함할 수 있다.
- [0230] 기판과의 커플링제에 대해, 상술된 기판에 대한 접착 처리제와 유사한 재료를 사용할 수 있다. 커플링제의 함유량은, 기판과 레지스트층 사이의 계면에서의 그의 존재를 보장하는 레벨일 수 있고, 10 질량% 이하일 수 있고, 5 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0231] 몰드 (112) (도 6 참조)에 형성된 패턴에 대한 레지스트 조성물 내에 함유된 고체 성분 (휘발 용제 성분을 제

거한 후에 잔류하는 성분)의 포함과 몰드 (112)에 대한 젖음 및 확대성의 관점에서, 레지스트 조성물 고체 성분의 점도는, 1000 mPa · s 이하로 설정되는 것이 바람직하고, 100 mPa · s 이하로 설정되는 것이 더욱 바람직하고, 20 mPa · s 이하로 설정되는 것이 훨씬 더 바람직하다. 그러나, 잉크젯 시스템을 이용하는 경우에는, 점도가, 실온에서 또는 헤드에서 토출시에 온도가 제어될 수 있는 경우에는 그 온도 범위 내에서 20 mPa · s 이하인 것이 바람직하고, 또한 레지스트 조성물의 표면 장력이 20 mN/m 이상 40 mN/m 이하의 범위, 또는 24 mN/m 이상 36 mN/m 이하의 범위에 있는 것이, 잉크젯 액션의 액적 토출 안정성을 보장하는 관점에서 바람직하다.

[0232] <중합성 화합물>

[0233] 레지스트 조성물의 주성분인 중합성 화합물은, 아래의 식 [수학식 2]로 나타내는 화합물 내의 불소 함유율이 5% 이하이거나, 또는 플루오로알킬 기 또는 플루오로알킬 에테르 기를 실질적으로 포함하지 않는 중합성 화합물이다.

[0234] [수학식 2]

[0235] 불소 함유율 = {[[(중합성 화합물 내의 불소 원자의 수) × (불소 원자의 원자량)] / (중합성 화합물의 분자량)} × 100

[0236] 중합성 화합물은, 경화 후의 패턴의 정밀도 및 예칭 내성 등의 측면에서 양호한 품질을 갖는 것이 바람직하다.

이러한 중합성 화합물은, 중합시 가교로 인해 3차원 구조를 갖는 중합체가 되는 다관능 단량체를 포함하는 것이 바람직하고, 다관능 단량체는 적어도 하나의 2가 또는 3가의 방향족 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0237] 경화 (중합) 후에 3차원 구조를 갖는 레지스트의 경우에는, 경화 처리 후의 형상 유지성이 양호하고, 몰드로부터의 분리시에, 몰드와 레지스트 사이의 부착력의 결과로서, 레지스트에 이러한 응력이 레지스트 구조체의 특정 영역에 집중하게 되는 것으로 인해 패턴이 소성 변형하는 것이 억제된다.

[0238] 그러나, 중합 후에 3차원 구조를 갖는 중합체가 되는 다관능 모노머의 비율이나, 또는 중합 후에 3차원 가교를 형성하는 부위의 밀도가 상승하면, 경화 후의 영률이 커져, 변형성이 저하하고, 막의 취성이 악화되어, 몰드의 분리시에 파단이 발생하기 쉬워지는 것이 염려된다. 특히, 30 nm의 폭 이하의 패턴 사이즈를 갖는 패턴 및 2 이상의 패턴 애스펙트비를 갖는 패턴이 10 nm 이하의 잔류 두께로 형성되는 모드에서는, 하드 디스크 패턴이나 반도체 패턴 등의 넓은 영역에 걸친 형성을 시도하는 경우, 패턴의 분리 또는 왜곡이 발생할 확률이 높은 것으로 생각된다.

[0239] 그 결과, 다관능 단량체는, 중합성 화합물 내에 10 질량% 이상 함유되는 것이 바람직하고, 20 질량% 이상 함유되는 것이 더욱 바람직하고, 30 질량% 이상 함유되는 것이 훨씬 더 바람직하고, 40 질량% 이상인 것이 가장 바람직한 것임을 발견하였다.

[0240] 또한, 아래의 식 [수학식 3]으로 나타내는 가교 밀도가 $0.01/\text{nm}^2$ 이상 $10/\text{nm}^2$ 이하인 것이 바람직하고, $0.1/\text{nm}^2$ 이상 $6/\text{nm}^2$ 이하인 것이 더욱 바람직하고, $0.5/\text{nm}^2$ 이상 $5.0/\text{nm}^2$ 이하인 것이 가장 바람직한 것임을 발견하였다.

조성물의 가교 밀도는, 각 분자의 가교 밀도를 결정한 후에 중량 평균치를 발견하는 것에 의해, 또는 조성물의 경화 후 밀도를 측정하여, M_w 및 ($N_f - 1$)의 중량 평균치를 이용한 후에 아래의 식 [수학식 3]으로 M_w 및 ($N_f - 1$)의 중량 평균치를 각각 발견하는 것에 의해, 발견된다.

[0241] [수학식 3]

$$Da = \frac{Na \times Dc}{Mw} \times (Nf - 1)$$

[0242]

[0243] 여기서, Da는 1 분자의 가교 밀도이고, Dc는 경화 후의 밀도이고, N_f 는 모노머의 1 분자 내에 포함되는 아크릴레이트 관능기의 수이고, Na는 아보가드로 상수이며, M_w 는 분자량이다.

[0244] 중합성 화합물의 중합성 관능기에 대한 특별한 제한은 없지만, 메타크릴레이트 기, 아크릴레이트 기가 바람직하고, 아크릴레이트 기가 더욱 바람직하다.

[0245] 드라이 예칭 내성은 레지스트 조성물의 오니시 파라미터 (Onishi parameter) 및 링 파라미터에 의해 평가될 수 있다. 오니시 파라미터가 작고 링 파라미터가 클수록, 레지스트의 드라이 예칭 내성이 양호해진다. 본 발명에 있어서, 레지스트 조성물은, 오니시 파라미터가 4.0 이하, 바람직하게는 3.5 이하, 더욱 바람직하게는

3.0 이하인 것을 갖고, 또한, 링 파라미터가 0.1 이상, 바람직하게는 0.2 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 이상인 것을 갖는다.

[0246] 상술된 파라미터들은, 레지스트 조성물을 구성하는 휘발 용제 성분 이외의 구성 재료에 대해, 구조식을 기초로 후술된 계산식을 이용하여 산출된 재료 파라미터값 및 조성 중량비를 기초로 수지 조성물 전체에 대한 평균치로서 결정된다. 따라서, 레지스트 조성물의 주성분인 중합성 화합물은, 레지스트 조성물의 다른 성분들 및 상술된 파라미터들을 고려하여 선택되는 것이 바람직하다.

[0247] 오너시 파라미터 = (화합물 내의 원자의 총 수)/(화합물 내의 탄소 원자수)-(화합물 내의 산소 원자수)

[0248] 링 파라미터 = (고리 구조를 형성하는 탄소 질량)/(화합물의 총 질량)

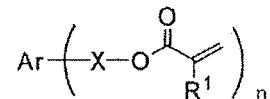
[0249] 중합성 화합물은, 아래에 주어지는 중합성 단량체들 중 하나, 또는 이들 중합성 단량체들의 수개를 중합하여 획득된 올리고머일 수 있다. 패턴 형성성과 에칭 내성의 관점에서, 중합성 단량체 (Ax), 및 일본 공개특허공보 2009-218550호의 단락 [0032] 내지 [0053]에 기재된 화합물들 중 적어도 1 종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0250] <중합성 단량체 (Ax)>

[0251] 중합성 단량체 (Ax)는 아래의 [화학식 1]의 일반식 (I)로 나타낸다.

화학식 1

일반식 (I):



[0252] [0253] 상기 [화학식 1]에 도시된 일반식 (I)에서, Ar은 치환기를 가질 수 있는 2가 또는 3가의 방향족 기를 나타내고, X는 단결합 또는 유기 연결 기를 나타내고, R¹은 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬 기를 나타내며, n은 2 또는 3을 나타낸다.

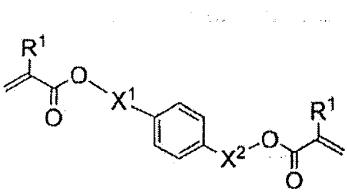
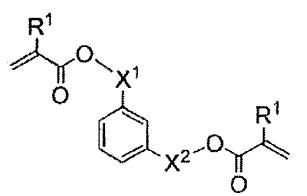
[0254] 상술된 일반식 (I)에서, n=2 일 때 Ar은 2가의 방향족 기(즉, 아릴렌 기)를 나타내고, n=3 일 때 Ar은 3가의 방향족 기를 나타낸다. 아릴렌 기의 가능한 예로는 페닐렌 기 또는 나프틸렌 기 등의 탄화수소계 아릴렌 기, 또는 인돌, 카르바졸을 연결 기로서 갖는 헤테로아릴렌 기 등이고, 탄화수소계 아릴렌 기가 바람직하고, 점도 및 에칭 내성의 관점에서 페닐렌 기가 더욱 바람직하다. 아릴렌기는 치환기를 가질 수 있고, 바람직한 치환기는, 알킬 기, 알콕시 기, 수산 기, 시아노 기, 알콕시 카르보닐 기, 아미드 기, 또는 숀폰아미드 기일 수 있다.

[0255] X의 유기 연결 기의 가능한 예로는, 사슬 내에 헤테로 원자를 포함할 수 있는 알킬렌 기, 아릴렌 기 및 아랄키렌 기이다. 이들 중에서, 알킬렌 기 또는 옥시알킬렌 기가 바람직하고, 알킬렌 기가 더욱 바람직하다. X에 대해서는, 단결합 또는 알킬렌 기가 특히 바람직하다.

[0256] R¹은 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸 기이며, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다. R¹이 치환기를 갖는 경우, 바람직한 치환기에 대한 특별한 제한은 없지만, 예들로서, 수산 기, 할로겐 원자(불소를 제외), 알콕시 기, 아실옥시 기를 언급할 수 있다. n은 2 또는 3이며, 바람직하게는 2이다.

[0257] 중합성 단량체 (Ax)는, 아래의 [화학식 2]에 도시된 일반식 (I-a) 또는 일반식 (I-b)로 나타낸 중합성 단량체인 것이, 조성물 점도를 저하시키는 관점에서 바람직하다.

화학식 2



[0258]

상기 일반식 (I-a) 및 (I-b)에서, X^1 및 X^2 는, 독립적으로 단결합 또는 1개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 치환기를 포함할 수 있는 알킬렌 기를 나타내고, R^1 은 수소 원자 또는 치환기를 포함할 수 있는 알킬 기를 나타낸다.

[0260]

일반식 (I-a)에서, 상술된 X^1 은 단결합 또는 메틸렌 기인 것이 바람직하고, 메틸렌 기인 것이 점도 저감의 관점에서 더욱 바람직하다. X^2 의 바람직한 범위는 상기 X^1 의 바람직한 범위와 동일하다.

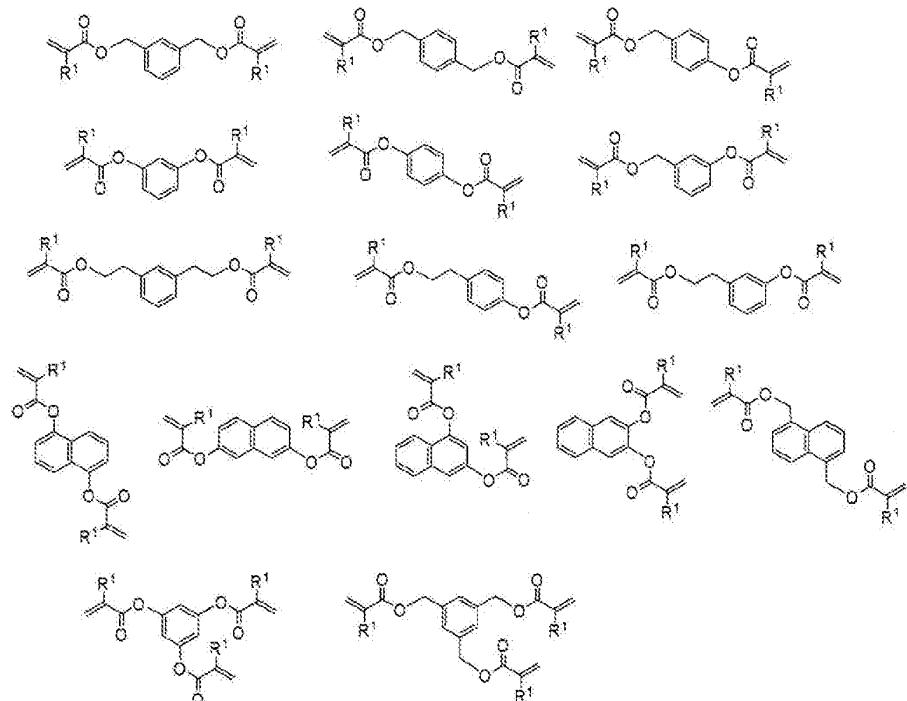
[0261]

R^1 은 상술된 일반식 (I)에서의 R^1 과 동일하며, 바람직한 범위도 동일하다. 중합성 단량체 (Ax)는 25°C에서 액체이면, 이는 첨가량이 증가되는 경우 이물질의 발생을 억제할 수 있으므로, 바람직하다. 중합성 단량체 (Ax)의 25°C에서의 점도가 70 mPa·s 미만인 것이 폐단 형성성의 관점에서 바람직하고, 50 mPa·s 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30 mPa·s 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0262]

아래의 [화학식 3]에는 바람직한 중합성 단량체 (Ax)의 구체예가 도시되어 있다. R^1 은 일반식 (I)에서의 R^1 과 동일한 의미를 갖는다. R^1 이 경화성의 관점에서 수소 원자인 것이 바람직하다.

화학식 3

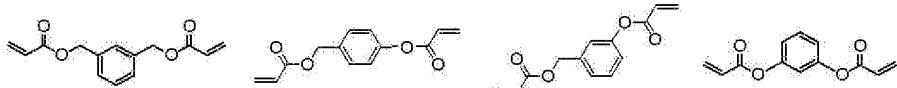


[0263]

이들 중에서, 아래의 [화학식 4]에 도시된 화합물들이 25°C에서 액체이고, 또한 저점도이고 더욱 양호한 경화

성을 가져서, 특히 바람직하다.

화학식 4



[0265]

[0266] 레지스트 조성물에서는, 양호한 수지의 점도, 드라이 에칭 내성, 임프린트 적성, 경화성 등을 달성하는 관점에서, 필요에 따라 중합성 단량체 (A_x), 및 후술되는 중합성 단량체 (A_x) 와는 상이한 다른 중합성 단량체의 이용을 조합하는 것이 바람직하다.

[0267]

<다른 중합성 단량체>

[0268]

다른 중합성 단량체의 가능한 예로는, 1개 내지 6개의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 중합성 불포화 단량체; 옥시란 고리를 갖는 화합물 (에폭시 화합물); 비닐 에테르 화합물; 스티렌 유도체; 불소 원자를 갖는 화합물; 프로페닐 에테르 또는 부테닐 에테르 등이고, 경화성의 관점에서, 1개 내지 6개의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 중합성 불포화 단량체가 바람직하다.

[0269]

이들의 다른 중합성 단량체 중에서, 임프린트 적성과 드라이 에칭 내성, 경화성, 점도 등의 관점에서, 일본 공개특허공보 2009-218550호의 명세서의 단락 [0032] 내지 [0053]에 기재된 화합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 아래에서는, 또한 포함될 수 있는 1개 내지 6개의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 중합성 불포화 단량체 (1 내지 6관능의 중합성 불포화 단량체)를 추가 설명한다.

[0270]

먼저, 1개의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 중합성 불포화 단량체 (1관능의 중합성 불포화 단량체)의 구체예들로는, 2-아크릴로일옥시 에틸 프탈레이트, 2-아크릴로일옥시 2-하이드록시 에틸 프탈레이트, 2-아크릴로일옥시 에틸 헥사히드로 프탈레이트, 2-아크릴로일옥시 프로필 프탈레이트, 2-에틸-2-부틸 프로판 디올 아크릴레이트, 2-에틸 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸 헥실 카르비톨(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필(메트)아크릴레이트, 2-메톡시 에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시 부틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시 부틸(메트)아크릴레이트, 아크릴산 다이머, 벤질(메트)아크릴레이트, 1- 또는 2-나프틸(메트)아크릴레이트, 부탄 디올 모노(메트)아크릴레이트, 부톡시 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드-변성(이하 "EO"라고 지칭한다) 크레졸(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시화 폐닐(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 이소아밀(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 메톡시 디프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시 트리프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시 트리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 벤조에이트(메트)아크릴레이트, 노닐 폐녹시 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐 폐녹시 폴리프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 파라큐밀 폐녹시 에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 에피클로로히드린 (이하 "ECH"라고 지칭한다) 변성 폐녹시 아크릴레이트, 폐녹시 에틸(메트)아크릴레이트, 폐녹시 디에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폐녹시 헥사에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폐녹시 테트라에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, EO 변성 숙신산(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 트리브로모 폐닐(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리브로모 폐닐(메트)아크릴레이트, 트리도데실(메트)아크릴레이트, p-이소프로페닐 폐놀, 스티렌, α -메틸 스티렌, 아크릴로니트릴 등이다.

[0271]

이들 중에서, 방향족 구조 및/또는 지방족 탄화수소 구조를 갖는 단관능(메트)아크릴레이트가 드라이 에칭 내성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 구체예들을 들면, 벤질(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 및 아다만틸(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 벤질(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0272]

다른 중합성 단량체에 대해, 2개의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 다관능 중합성 불포화 단량체를 이용하

는 것이 바람직하다. 바람직하게 이용되는 2개의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 2관능 중합성 불포화 단량체의 특정예로는, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(메트)아크릴레이트, 디메틸룰 디시클로펜탄 디(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴화 이소시아누레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄 디올 디(메트)아크릴레이트, EO 변성 1,6-헥산 디올 디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 1,6-헥산 디올 디(메트)아크릴레이트, 아릴옥시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 1,9-노난 디올 디(메트)아크릴레이트, EO 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, PO 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, EO 변성 비스페놀 F 디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 헥사하이드로 프탈산 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, EO 변성 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 (이후 "PO"라고 지칭한다) 변성 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 카프로락톤 변성 네오펜틸 글리콜 하이드록시 피발레이트 에스테르, 스테아르산 변성 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 프탈산 디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜-테트라메틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜-테트라메틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(디)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, ECH 변성 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 실리콘 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디메틸룰 트리시클로데칸 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 변성 트리메틸룰 프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디비닐 에틸렌 우레아, 디비닐 프로필렌 우레아 등을 포함한다.

[0273] 이들 중에서, 본 발명에서는, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난 디올 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 하이드록시 피발레이트 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 등을 이용하는 것이 특히 적합하다.

[0274] 3개 이상의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 다관능 중합성 불포화 단량체의 가능한 예로는, ECH 변성 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, EO 변성 인산 트리아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴록시 에틸) 이소시아누레이트, 디펜타에리트리톨 혼사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨 혼사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 히드록실 펜타(메트)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 폴리(메트)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸룰 프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡시 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등을 포함한다.

[0275] 이들 중에서, 본 발명에서는, EO 변성 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 글리세롤 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 혼사(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡시 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 등을 이용하는 것이 특히 적합하다.

[0276] 옥시란 고리를 갖는 화합물 (에폭시 화합물)의 가능한 예로는, 예를 들어, 다염기산의 폴리글리시딜 에스테르류, 다가 알코올의 폴리글리시딜 에테르류, 폴리 옥시알킬렌 글리콜의 폴리글리시딜 에테르류, 방향족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르류, 방향족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르류의 수소 첨가 화합물류, 우레탄 폴리에폭시 화합물, 에폭시화 폴리부타디엔류 등이다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 조합물로서 이용될 수 있다.

[0277] 옥시란 고리를 갖는 화합물 (에폭시 화합물)의 구체예로는, 예를 들어, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 브롬화 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 브롬화 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 브롬화 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 수첨 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 수첨 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 수첨 비스페놀 S 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄 디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산 디올 디글리시딜 에테르, 글리세린 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올 프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 또는 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르; 또는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린 등의 지방족 다가 알코올에 1종 또는 2종 이상의 알킬렌 옥사이드를 부가함으로써 획득된 폴리에테르 폴리올의 폴리글리시딜 에테르류; 지방족 장 사슬 이염기산의 디글리시딜 에스테르; 지방족 고급 알코올의

모노글리시딜 에테르류; 폐놀, 크레졸, 부틸 폐놀 또는 이들 중 하나에 알킬렌 옥사이드를 부가하여 획득된 폴리에테르 알코올의 모노글리시딜 에테르류; 또는 고급 지방산의 글리시딜 에스테르 등을 포함한다.

[0278] 이들 중에서, 본 발명에서는, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 수첨 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 수첨 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄 디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산 디올 디글리시딜 에테르, 글리세린 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올 프로판 트리글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 또는 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르를 이용하는 것이 바람직하다.

[0279] 글리시딜 기 함유 화합물로서 바람직하게 이용될 수 있는 시판품들은, 예를 들어, UVR-6216 (유니온 카바이드사에 의해 제조), 글리시돌, AOEX 24 및 사이클로마 A200 (다이셀 화학 공업 (주)에 의해 제조), 에피코트 828, 에피코트 812, 에피코트 1031, 에피코트 872 및 에피코트 CT 508 (유카 셀 (주)에 의해 제조), KRM-2400, KRM-2410, KRM-2408, KRM-2490, KRM-2720 및 KRM-2750 (아사히 전화 공업 (주)에 의해 제조) 등이다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 조합물로서 이용될 수 있다.

[0280] 또한, 이들의 육시란 고리를 포함하는 화합물을 제조하는 방법에 대한 제한은 없지만, 예를 들어, 실험 화학 강좌 20 (제 4 판), 유기 합성 II, 213-, 마루젠 KK에 의해 공개, 1992; The Chemistry of Heterocyclic compounds - Small Ring Heterocycles part 3 Oxiranes, Alfred Hasfner, ed., John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985; 요시무라, 접착, 29권 12호, 32, 1985; 요시무라, 접착, 30권 5호, 42, 1986; 요시무라, 접착, 30권 7호, 42, 1986; 일본 공개특허공보 평11-100378호; 일본 특허 제2906275호; 일본 특허 제2926262호 등을 참조하여 합성될 수 있다.

[0281] 본 발명에 사용되는 다른 중합성 단량체는 비닐 에테르 화합물을 혼합하여 사용될 수 있다. 통상적으로 공지된 비닐 에테르 화합물은 적절히 예를 들어, 2-에틸 헥실 비닐 에테르, 부탄 디올-1,4-디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 1,2-프로판 디올 디비닐 에테르, 1,3-프로판 디올 디비닐 에테르, 1,3-부탄 디올 디비닐 에테르, 1,4-부탄 디올 디비닐 에테르, 테트라메틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 네오펜틸 글리콜 디비닐 에테르, 트리메틸올 프로판 트리비닐 에테르, 트리메틸올 에탄 트리비닐 에테르, 헥산 디올 디비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 웬타에리트리톨 디비닐 에테르, 웬타에리트리톨 트리비닐 에테르, 웬타에리트리톨 테트라비닐 에테르, 소비톨 테트라비닐 에테르, 소비톨 웬타비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸렌 비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸렌 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디프로필렌 비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸렌 비닐 에테르, 트리메틸올 프로판 트리에틸렌 비닐 에테르, 트리메틸올 프로판 디에틸렌 비닐 에테르, 웬타에리트리톨 디에틸렌 비닐 에테르, 웬타에리트리톨 트리에틸렌 비닐 에테르, 웬타에리트리톨 테트라에틸렌 비닐 에테르, 1,1,1-트리스[4-(2-비닐육시 에톡시)페닐]에탄, 비스페놀 A 디비닐육시 에틸 에테르 등이 선택될 수 있다.

[0282] 이들의 비닐 에테르 화합물들은, Stephen C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179 (4237), 321 (1988)에 기재되어 있는 방법, 더욱 상세하게는, 다가 알코올 또는 다가 폐놀과 아세틸렌과의 반응, 또는 다가 알코올 또는 다가 폐놀과 할로겐화 알킬 비닐 에테르와의 반응에 의해 합성될 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 조합물로서 이용될 수 있다.

[0283] 또한, 다른 중합성 단량체에 대해 스티렌 유도체도 이용할 수 있다. 스티렌 유도체의 가능한 예로는, 스티렌, p-메틸 스티렌, p-메톡시 스티렌, β-메틸 스티렌, p-메틸-β-메틸 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메톡시-β-메틸 스티렌, p-하이드록시 스티렌 등이다.

[0284] 또한, 몰드로부터의 분리나 도포성을 향상시킬 목적으로, 트리플루오로 에틸(메트)아크릴레이트, 웬타플루오로 에틸(메트)아크릴레이트, (퍼플루오로 부틸) 에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 부틸-하이드록시 프로필(메트)아크릴레이트, (퍼플루오로 헥실) 에틸(메트)아크릴레이트, 육타플루오로 웬틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 옥틸 에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로 프로필(메트)아크릴레이트 등의 불소 원자를 갖는 화합물의 이용을 또한 조합할 수 있다.

[0285] 다른 중합성 단량체에 대해, 프로페닐 에테르 및 부테닐 에테르를 또한 이용할 수 있다. 프로페닐 에테르 또는 부테닐 에테르에 대해, 예를 들어, 1-도데실-1-프로페닐 에테르, 1-도데실-1-부테닐 에테르, 1-브테녹시 메틸-2-노보넨, 1-4-디(1-브테녹시) 부탄, 1,10-디(1-브테녹시) 데칸, 1,4-디(1-브테녹시 메틸) 시클로헥산, 디에틸렌 글리콜 디(1-부테닐) 에테르, 1,2,3-트리(1-브테녹시) 프로판, 프로페닐 에테르 프로필렌 카보네이트 등

이 이용되는 것이 적합하다.

[0286] <함불소 계면활성제>

[0287] 함불소 계면활성제에 대해, 불소 원자를 포함하는 적어도 하나의 관능기와 적어도 하나의 중합성 관능기를 갖는 단량체 또는 올리고머 등의 중합성 화합물이면 특별히 제한되지 않지만, 양호한 패턴의 형성을 가능하게 하기 위해, 함불소 계면활성제가 중합성 화합물과 쉽게 중합할 수 있는 3차원 배치를 갖는 것이 바람직하다.

[0288] 본 실시형태에 설명된 임프린트 시스템에서는, 함불소 계면활성제는 레지스트 패턴의 일부를 형성하여, 양호한 패턴 형성성, 및 경화 후의 몰드 분리성 및 양호한 애칭 내성을 갖는 것이 바람직하다.

[0289] 레지스트 조성물 내의 함불소 계면활성제의 함유량은, 예를 들어, 0.001 질량% 이상 5 질량% 이하이고, 바람직 하게는 0.002 질량% 이상 4 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는, 0.005 질량% 이상 3 질량% 이하이다. 2 종류 이상의 계면활성제를 사용하는 경우에는, 그 총량이 상술된 범위에 있어야 한다. 수지 조성물 내의 계면활성제의 양이 0.001 질량% 이상 5 질량% 이하이면, 도포의 균일성 측면에서 양호한 효과를 획득하고, 계면활성제의 과다량으로 인한 몰드 전사성의 악화나, 또는 임프린트 후의 애칭 단계에서의 애칭 적성의 열화가 쉽게 발생하지 않는다.

[0290] 함불소 계면활성제는, 그 측사슬, 특히 말단에 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 중합성 관능기의 가능한 예로는, (메트)아크릴레이트 기, (메트)아크릴아미드 기, 비닐 기, 알릴 기 등의 라디칼 중합성 관능기, 또는 에폭시 기, 옥세타닐 기, 비닐 에테르 기 등의 카티온 중합성 관능기일 수 있다. 라디칼 중합성 관능기가 바람직하고, (메트)아크릴레이트 기 등의 에틸렌 불포화 결합기가 더욱 바람직하다.

[0291] 함불소 계면활성제의 불소 원자를 갖는 기는, 플루오로알킬 기 및 플루오로알킬 에테르기로부터 선택되는 함불소 기가 바람직하다. 플루오로알킬 기는, 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 기인 것이 바람직하고, 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 기인 것이 더욱 바람직하고, 상한치가 특별히 특정되는 것은 아니지만, 탄소 원자의 수가 20 이하가 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하고, 6 이하가 훨씬 더 바람직하다. 가장 바람직한 것은 4개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 기이다. 상술된 바람직한 플루오로알킬 기의 가능한 예로는, 트리플러 메틸 기, 펜타플루오로 에틸 기, 헵타플루오로 프로필 기, 헥사플루오로 이소프로필 기, 노나플루오로 브틸 기, 트리데카플루오로 헥실 기, 및 헵타데카플루오로 옥틸 기이다.

[0292] 본 실시형태에 설명된 임프린트 시스템에 있어서, 함불소 중합성 계면활성제는, 트리플러 메틸 기 구조를 갖는 불소 원자를 함유하는 중합성 화합물인 것이 바람직하다. 즉, 플루오로알킬 기의 적어도 하나는 트리플러 메틸 기 구조를 갖는 것이 바람직하다. 트리플러 메틸 기 구조를 포함함으로써, 첨가량이 적을 (예를 들어, 10 질량% 이하) 때에도 본 발명의 이로운 효과가 발현하여, 표면 에너지가 저하하고 몰드 분리성이 향상된다.

[0293] 플루오로알킬 에테르 기는, 플루오로알킬 기의 경우와 유사하게, 트리플러 메틸 기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 퍼플루오로 에틸렌 옥시 기 또는 퍼플루오로 프로필렌 옥시 기를 함유하는 것이 바람직하다. -(CF₃CF₂O)- 등의 트리플러 메틸 기를 갖는 플루오로알킬 에테르 유닛 및/또는 플루오로알킬 에테르 기의 말단에 트리플러 메틸 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0294] 본 실시형태에 설명된 임프린트 시스템에 있어서, 함불소 계면활성제의 특히 바람직한 모드는, 플루오로알킬 기 및 플루오로알킬 에테르 기로부터 선택되는 적어도 2개의 함불소 기를 가지며 그 적어도 2개의 함불소 기가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 연결 기에 의해 분리되는 중합성 단량체이다. 즉, 그 중합성 단량체가 2개의 함불소 기를 갖는 경우에는, 이들 2개의 함불소기는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 연결 기에 의해 분리되고, 중합성 단량체가 3개 이상의 함불소 기를 갖는 경우에는, 이들 중 적어도 2개가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 연결 기에 의해 분리되며, 나머지의 함불소 기는 어떠한 종류의 결합 형태를 갖고 있어도 된다. 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 연결 기는, 불소 원자로 치환되지 않은 적어도 2개의 탄소 원자를 갖는 연결 기이다.

[0295] 유사한 관점에서, 3개 이상의 트리플러 메틸 기 구조를 갖는 중합성 단량체가 바람직하고, 3개 내지 9개의 트리플러 메틸 기 구조가 더욱 바람직하고, 4개 내지 6개의 트리플러 메틸 기 구조가 훨씬 더 바람직하다. 3개 이상의 트리플러 메틸 기 구조를 함유하는 화합물은 1개의 함불소 기에 2개 이상의 트리플러 메틸 기를 갖는 분지된 플루오로알킬 기, 예를 들어, -CH(CF₃)₂ 기, -C(CF₃)₃ 기, -CCH₃(CF₃)₂CH₃ 기 등의 플루오로알킬 기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0296] 플루오로알킬 에테르 기는, 트리플러 메틸 기를 갖는 것이 바람직하고, 퍼플루오로 에틸렌 옥시 기, 퍼플루오로

프로필렌 옥시 기를 함유하는 것이 바람직하다. $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 등의 트리플러 메틸 기를 갖는 플루오로알킬 에테르 유닛 및/또는 플루오로알킬 에테르 기의 말단에 트리플러 메틸 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0297] 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 연결 기 내에 포함되는 관능기의 예로는, 알킬렌 기, 에스테르 기, 술파이드 기 및 아릴렌 기이고, 적어도 에스테르 기 및/또는 술파이드 기가 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0298] 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 연결 기는, 알킬렌 기, 에스테르 기, 술파이드 기, 아릴렌 기 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다. 이들 기는 본 발명의 취지를 벗어나지 범위 내에서 치환기를 포함할 수 있다.

[0299] 함불소 중합성 계면활성제 내의 분자 당 불소 원자의 총 수는, 6개 이상 60개 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 9개 이상 40개 이하, 훨씬 더 바람직하게는 12개 이상 40개 이하이다. 함불소 중합성 계면활성제는, 후술되는 불소 함유율이 20% 이상 60% 이하인 불소 원자를 갖는 중합성 화합물인 것이 바람직하고, 함불소 중합성 계면활성제가 중합성 단량체인 경우, 더욱 바람직하게는 불소 함유율이 30% 이상 60% 이하이며, 훨씬 더 바람직하게는 35% 이상 60% 이하이다. 함불소 중합성 계면활성제가 중합성기를 갖는 올리고머인 경우, 불소 함유율이 더욱 바람직하게는 20% 이상 50% 이하이며, 훨씬 더 바람직하게는 20% 이상 40% 이하이다. 불소 함유율을 적절한 범위로 설정함으로써, 다른 성분과의 우수한 상용성을 달성하고, 몰드 오염을 저감할 수 있고, 양호한 몰드 분리성을 동시에 달성할 수 있으며, 본 발명의 이로운 효과인 반복 패턴 형성성이 향상된다. 본 명세서에서, 불소 함유율은 상술된 식 [수학식 2]로 나타낸다.

[0300] 함불소 중합성 계면활성제의 하나의 바람직한 모드는, 불소 원자를 갖는 기의 바람직한 일례로서, 아래의 [화학식 5]에 도시된 일반식 (II-a)에 의해 나타낸 부분 구조를 갖는 화합물(단량체)이다. 이러한 종류의 부분 구조를 갖는 화합물을 적용함으로써, 반복 패턴 전사에 의해서도 우수한 패턴 형성성을 달성하고, 조성물의 양호한 시간 경과적 안정성을 획득한다.

화학식 5

일반식 (II-a)

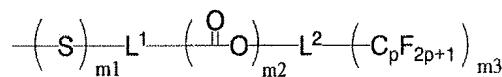
[0301] $-CH_2CH_2-C_nF_{2n+1}$

[0302] 상기 일반식 (II-a)에서, n은 1 내지 8 내의 정수를 나타내고, 바람직하게는 4 내지 6 내의 정수이다.

[0303] 함불소 중합성 계면활성제의 바람직한 다른 예로는, 아래의 [화학식 6]에 나타낸 일반식 (II-b)에 의해 나타낸 부분 구조를 갖는 화합물이다. 물론, 일반식 (II-a)에 의해 나타낸 부분 구조와 일반식 (II-b)에 의해 나타낸 부분 구조 양쪽을 또한 가질 수 있다.

화학식 6

일반식 (II-b)



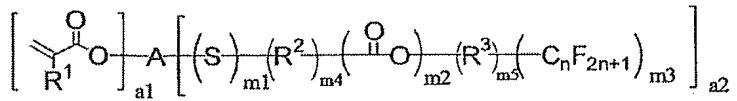
[0304] 여기서, 상술된 일반식 (II-b)에서, L^1 은 단결합 또는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 나타내고, L^2 는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 나타내고, $m1$ 및 $m2$ 는 각각 0 또는 1을 나타내고, $m1$ 및 $m2$ 중 적어도 하나는 1이다. $m3$ 은 1 내지 3의 정수를 나타내고, p 는 1 내지 8의 정수를 나타내고, $m3$ 이 2 이상인 경우, 각각의 경우 $-C_p F_{2p+1}$ 은 동일하거나 각각 상이할 수 있다.

[0306] L^1 및 L^2 는 각각 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기인 것이 바람직하다. 또한, 알킬렌 기는, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위 내에서 치환기를 포함할 수 있다. $m3$ 은 바람직하게는 1 또는 2이다. p 는 4 내지 6의 정수가 바람직하다.

[0307] 바람직하게는, 중합성 단량체는 아래의 [화학식 7]에 나타낸 일반식 (II-c)에 의해 나타낸 것이다.

화학식 7

일반식 (II-c)



[0309] 여기서, 상술된 일반식 (II-c)에서, R^1 은 수소 원자, 알킬 기, 할로겐 원자 또는 시아노 기를 나타내고, A는 ($\text{a}1+\text{a}2$)의 원자가를 갖는 연결 기를 나타내고, $\text{a}1$ 은 1 내지 6의 정수를 나타낸다. $\text{a}2$ 는 2 내지 6의 정수를 나타내고, R^2 및 R^3 은 각각 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기를 나타낸다. $\text{m}1$ 및 $\text{m}2$ 는 각각 0 또는 1을 나타내고, $\text{m}1$ 및 $\text{m}2$ 중 적어도 하나는 1이다. $\text{m}3$ 은 1 내지 3의 정수를 나타낸다. $\text{m}4$ 및 $\text{m}5$ 는 각각 0 또는 1을 나타내고, $\text{m}4$ 및 $\text{m}5$ 중 적어도 하나는 1이며, $\text{m}1$ 및 $\text{m}2$ 양쪽이 1인 경우, $\text{m}4$ 는 1이다. n은 1 내지 8의 정수를 나타낸다.

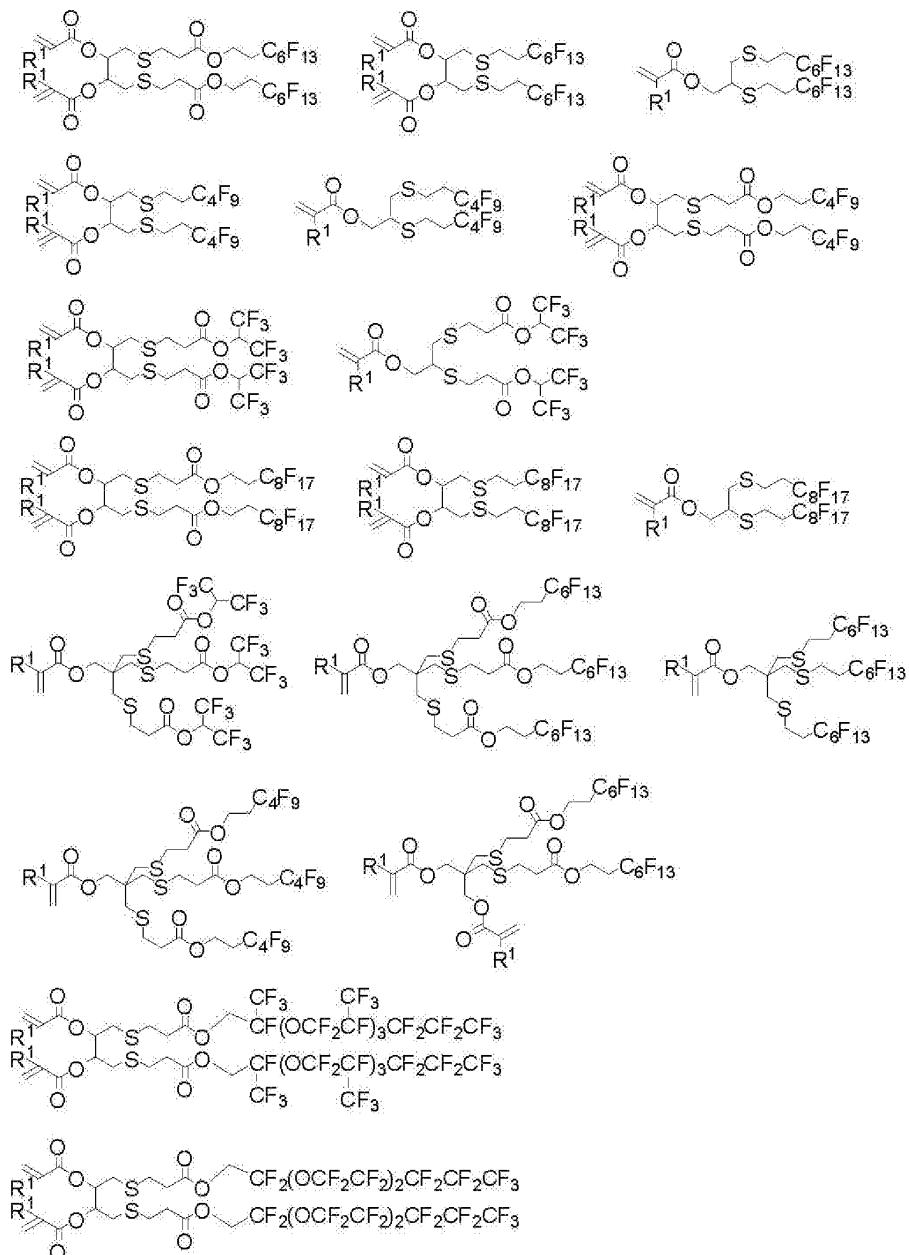
[0310] 또한, R^1 은, 수소 원자 또는 알킬 기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸 기가 더욱 바람직하고, 수소 원자인 것이 훨씬 더 바람직하다. A는 바람직하게는 알킬렌 기 및/또는 아릴렌 기를 갖는 연결 기이며, 또한 헤테로 원자를 함유하는 연결 기를 더 함유할 수 있다. 헤테로 원자를 함유하는 연결기는 $-0-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 일 수 있다. 이들 기는 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위 내에서 치환기를 포함할 수 있지만, 치환기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. A는, 2개 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하고, 4개 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0311] $\text{a}1$ 은 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1 또는 2이다. $\text{a}2$ 는 바람직하게는 2 또는 3, 더욱 바람직하게는 2이다. $\text{a}1$ 이 2 이상이면, 각각의 A는 동일할 수 있고 또는 서로 상이할 수 있다. $\text{a}2$ 가 2 이상이면, 각각의 용어들 R^2 , R^3 , $\text{m}1$, $\text{m}2$, $\text{m}3$, $\text{m}4$, $\text{m}5$ 및 n은 동일할 수 있고 또는 서로 상이할 수 있다.

[0312] 본 실시형태에 따른 임프린트 시스템에 채용되는 함불소 중합성 계면활성제로서 사용하는 중합성 단량체의 분자량은, 바람직하게는 500 이상 2000 이하이다. 또한, 그 중합성 단량체의 점도는, 바람직하게는 600 이상 1500 이하이며, 더욱 바람직하게는 600 이상 1200 이하이다.

[0313] 함불소 중합성 계면활성제로서 사용되는 중합성 단량체의 구체예를 후술하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 아래의 [화학식 8]에서의 용어 R^1 은 각각 수소 원자, 알킬 기, 할로겐 원자 및 시아노 기 중 하나이다.

화학식 8



또한, 다른 합불소 중합성 계면활성제로서 사용되는 중합성 단량체의 가능한 예로는, 트리플러 에틸(메트)아크릴레이트, 펜타플루오로 에틸(메트)아크릴레이트, (퍼플루오로 부틸) 에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 부틸-하이드록시 프로필(메트)아크릴레이트, (퍼플루오로 헥실) 에틸(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로 펜틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 옥틸 에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로 프로필(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로 프로필(메트)아크릴레이트 등의 단관능 중합성 화합물을 포함한다. 또한, 불소 원자를 갖는 중합성 화합물의 바람직한 예로는, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로 펜탄 디(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로 헥산 디(메트)아크릴레이트 등의 플루오로알킬렌 기를 갖는 디(메트)아크릴레이트를 포함하는 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 다관능 중합성 화합물이다.

또한, 2개 이상의 함불소 기, 이를테면, 플루오로알킬 기, 플루오로알킬 에테르 기를 1 분자 내에 갖는 화합물도 또한 사용하는 것이 바람직하다.

불소 원자를 갖는 중합성 화합물이 올리고머 등인 경우, 올리고머는 상술된 중합성 단량체를 반복 단위로서 함유하는 것이 바람직하다.

- [0318] 그 외에, 일본 공개특허공보 2006-114882호의 단락 [0018] 내지 [0048]에 기재된 화합물, 또는 일본 공개특허공보 2008-95037호의 단락 [0027] 내지 [0035]에 기재된 합불소 중합성 화합물을 계면활성제로서 또한 사용할 수 있다.
- [0319] <중합 개시제 I>
- [0320] 중합 개시제 I 가, 레지스트 조성물을 경화시키는데 사용되는 광 L1 에 의해 활성화시 레지스트 조성물에 포함되는 중합성 화합물의 중합을 개시하는 활성 종을 발생시키는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 중합 개시제 I 로서는 라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 또한, 본 발명에서, 중합 개시제 I 의 복수 종류를 또한 채용할 수 있다.
- [0321] 중합 개시제 I 에 대해, 아실 포스핀 옥사이드계 화합물 또는 옥심 에스테르계 화합물이 경화 감도 및 흡수 특성의 관점에서 바람직하고, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2008-105414호의 단락 [0091]에 기재된 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0322] 용제를 제외한 전체 조성물 내의 중합 개시제 I 의 함유량은, 예를 들어, 0.01 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.1 질량% 이상 12 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상 7 질량% 이하이다. 2 종류 이상의 광중합 개시제를 사용하는 경우에는, 그 총량이 상술된 범위에 있어야 한다.
- [0323] 광중합 개시제의 함유량이 0.01 질량% 이상이면, 감도 (빠른 경화성), 이미지 해상도, 라인 에지 러프니스 및 도막 강도가 향상되는 경향에 있으므로 바람직하다. 한편, 광중합 개시제의 함유량을 15 질량% 이하이면, 광 투과성, 착색성 및 취급성 등이 향상되는 경향에 있으므로 바람직하다.
- [0324] 지금까지, 염료 및/또는 안료를 이용하는 잉크젯용 조성물, 및 액정 디스플레이 컬러 필터용 조성물에서는, 바람직한 광중합 개시제의 첨가량이 여러가지 검토되어 왔지만, 광 임프린트용 경화성 조성물 등 내의 바람직한 광중합 개시제의 첨가량에 대해서는 보고되어 있지 않다. 즉, 염료 및/또는 안료를 포함하는 계에서는, 개시제가 라디칼 트랩제로서 동작할 수 있고, 광중합성 및 감도에 영향을 갖는다. 이 점을 고려하여, 이들의 용도에서는, 광중합 개시제의 첨가량이 최적화된다. 한편, 레지스트 조성물에서는, 염료 및/또는 안료는 필수 성분이 아니고, 광중합 개시제의 최적 범위가, 예를 들어, 잉크젯용 조성물이나 액정 디스플레이 컬러 필터용 조성물의 분야의 것과는 상이할 수 있다.
- [0325] 본 실시형태에 설명된 임프린트 시스템에 채용되는 레지스트에 포함되는 라디칼 광중합 개시제에 대해서는, 아실 포스핀계 화합물 및 옥심 에스테르계 화합물이 경화 감도 및 흡수 특성의 관점에서 바람직하다. 본 발명에 사용되는 라디칼 광중합 개시제는, 예를 들어, 시판되고 있는 개시제를 사용할 수 있다. 그 예로서, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2008-105414호의 단락 [0091]에 기재된 개시제를 사용하는 것이 적합하다.
- [0326] 또한, 광 L1 은, 자외선, 근자외선, 원자외선, 가시광선 및 적외선 영역의 파장을 갖는 광 뿐만 아니라, 전자파 및 방사선도 포함한다. 상기 방사선은, 예를 들어, 마이크로파, 전자선, EUV, 및 X선을 포함한다. 또한, 248 nm 엑시머 레이저, 193 nm 엑시머 레이저, 172 nm 엑시머 레이저 등으로부터의 레이저 광도 사용할 수 있다. 이들 광은, 광학 필터를 통과한 단색 광 (단일 파장 광) 일 수 있고, 또는 복수의 상이한 파장의 광 (복합 광) 일 수 있다. 노광은, 다중 노광일 수 있고, 또한 막 강도 및 에칭 내성을 향상시키는 관점에서 패턴 형성한 후에 전체면을 노광할 수 있다.
- [0327] 광중합 개시제 I 는 사용된 광원의 파장에 대해 적합한 개시제를 선택할 필요가 있지만, 몰드 가압 또는 노광 중에 가스를 발생시키지 않는 개시제가 바람직하다. 가스의 발생은, 몰드의 오염을 일으켜서, 빈번하게 몰드를 세정해야 하게 되고 레지스트 조성물이 몰드 내부에서 변형하여, 전자 패턴 정밀도를 열화시키는 등의 문제를 초래한다.
- [0328] 레지스트 조성물에서는, 포함되는 중합성 단량체가 라디칼 중합성 단량체이며, 광중합 개시제 I 가 광 조사시에 라디칼을 발생시키는 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다.
- [0329] <다른 성분들>
- [0330] 상술된 바와 같이, 본 실시형태에 설명된 임프린트 시스템에 사용되는 수지 조성물은, 상술된 중합성 화합물, 합불소 계면활성제 및 광중합 개시제 I 이외에도 여러가지 목적에 따라, 본 발명의 이로운 효과에 영향을 주지 않는 범위 내에서, 계면활성제, 산화 방지제, 용제, 폴리머 성분 등의 다른 성분들을 포함할 수 있다. 이들 다른 성분들의 개요가 아래에 주어진다.

[0331] <산화 방지제>

[0332] 레지스트 조성물에는, 통상적으로 공지된 산화 방지제를 포함할 수 있다. 중합성 단량체에 대한 산화 방지제의 함유량은, 예를 들어, 0.01 질량% 이상 10 질량% 이하이며, 바람직하게는 0.2 질량% 이상 5 질량% 이하이다. 2 종류 이상의 산화 방지제를 사용하는 경우에는, 그 총량이 상술된 범위 내에 있어야 한다.

[0333] 산화 방지제는, 열 및 광 조사로 인한 퇴색, 및 오존, 활성 산소, NOx, SOx (여기서 X는 정수이다) 등의 각종 산화성 가스로 인한 퇴색을 억제하는 것이다. 특히, 본 발명에서는, 산화 방지제를 첨가함으로써, 경화 막의 착색을 방지하거나, 분해로 인한 막 두께 감소를 저감할 수 있다는 이점을 획득한다. 이러한 정류의 산화 방지제의 가능한 예로는, 히드라지드, 헌더드 아민계 산화 방지제, 합질소 복소환 메르캅토계 화합물, 티오에테르계 산화 방지제, 헌더드 폐놀계 산화 방지제, 아스코르브산, 황산 아연, 티오시안산 염, 티오우레이 유도체, 당류, 아초산 염, 아황산 염, 티오황산 염, 히드록실 아민 유도체 등을 포함할 수 있다. 이들 중에서, 특히 헌더드 폐놀계 산화 방지제 및 티오 에테르계 산화 방지제가 경화 막의 착색 및 막 두께 감소의 관점에서 바람직하다.

[0334] 시판되는 산화 방지제의 가능한 예로는, Irganox 1010, 1035, 1076, 1222 (치바 가이기 (주)에 의해 제조), Antigene P, 3C, FR, 스미라이자 S, 스미라이자 GA80 (스미토모 화학 공업 (주)에 의해 제조), 아데카 스타브 A070, A080, A0503 (아데카 (주)에 의해 제조) 등을 포함한다. 이들은 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다.

[0335] <중합 금지제>

[0336] 레지스트 조성물은 또한 중합 금지제를 소량 포함하는 것이 바람직하다. 중합 금지제의 적합한 양, 즉, 0.001 질량% 이상 1 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.005 질량% 이상 0.5 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.008 질량% 이상 0.05 질량% 이하인, 중합성 단량체의 전체량에 대한 중합 금지제 함유량을 조합함으로써, 높은 경화 감도를 유지하면서 동시에 시간 경과적 점도 변화를 억제할 수 있다.

[0337] <용제>

[0338] 레지스트 조성물은, 필요에 따라, 여러가지 용제를 포함할 수 있다. 바람직한 용제는 정상 압력에서 비점이 80°C 내지 280°C 인 것이다. 용제의 어떤 종류이든, 용제가 조성물을 용해할 수 있다면 사용할 수 있지만, 바람직하게는 용제가 에스테르 구조, 케톤 구조, 수산 기, 에테르 구조 중 적어도 하나를 갖는 것이다. 더욱 상세하게는, 바람직한 용제는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 시클로헥사논, 2-헵타논, 감마-부티로락톤, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 락트산 에틸로부터 선택되는 단독 용제 또는 혼합 용제이며, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 함유하는 용제가 도포 균일성의 관점에서 가장 바람직하다.

[0339] 레지스트 조성물 내의 용제의 함유량은, 용제를 제외한 성분의 점도, 도포성 및 목표 막 두께에 따라 최적으로 조정되지만, 도포성 향상의 관점에서, 용제의 함유량은 전체 조성물 내에서 0 내지 99 질량% 가 바람직하고, 0 내지 97 질량% 가 더욱 바람직하다. 특히, 500 nm 이하의 막 두께를 갖는 패턴을 형성할 때에는, 20 질량% 이상 99 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이상 9 질량% 이하가 더욱 바람직하며, 70 질량% 이상 98 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0340] <폴리머 성분>

[0341] 레지스트 조성물에서는, 가교 밀도를 더 높이기 위해, 상술된 다관능의 다른 중합성 단량체보다 더 큰 분자량을 갖는 다관능 올리고머를, 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 조합할 수 있다. 광 라디칼 중합성을 갖는 다관능 올리고머의 가능한 예로는 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 등의 각종 아크릴레이트 올리고머를 포함한다. 조성물의 용제를 제외한 성분에 대한 올리고머 성분의 첨가량은 0 내지 30 질량% 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 훨씬 더 바람직하게는 0 내지 10 질량%, 가장 바람직하게는 0 내지 5 질량%이다.

[0342] 또한, 레지스트 조성물은 드라이 에칭 내성, 임프린트 적성, 및 경화성을 향상시키는 관점에서 폴리머 성분을 포함할 수 있다. 이러한 폴리머 성분으로서는 측사슬에 중합성 관능기를 갖는 폴리머가 바람직하다. 상기 폴리머 성분의 중량 평균 분자량은, 중합성 단량체와의 상용성의 관점에서, 2000 이상 100000 이하가 바람직하고, 5000 이상 50000 이하가 더욱 바람직하다.

[0343] 조성물의 용제를 제외한 성분에 대한 폴리머 성분의 첨가량은 0 내지 30 질량% 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 질량%, 훨씬 더 바람직하게는 0 내지 10 질량%, 가장 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 패턴

형성성의 관점에서, 수지 조성물에 있어서, 용제를 제외한 성분들에 대해, 2000 이상의 분자량을 갖는 폴리머 성분의 함유량이 30 질량% 이하인 것이 바람직하다. 수지 성분은 가능한 한 적은 것이 바람직하고, 계면활성제 및 매우 미량의 첨가제를 제외하고는, 수지 성분을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0344] 레지스트 조성물에는, 상술된 성분들 이외에 필요에 따라, 몰드 분리제, 실란 커플링제, 자외선 흡수제, 광안정제, 노화 방지제, 가소제, 부착 촉진제, 열중합 개시제, 착색제, 엘라스토머 입자, 광산 증식제, 광염기 발생제, 염기성 화합물, 유동 조정제, 소포제, 분산제 등을 또한 첨가할 수 있다.

[0345] 레지스트 조성물은, 상술된 각 성분을 혼합하여 조제될 수 있다. 또한, 각 성분을 혼합한 후, 예를 들어, 0.003 μm 내지 5.0 μm 의 구멍 지름을 갖는 필터를 통과시킴으로써 레지스트 조성물을 조제할 수도 있다. 광 임프린트용 경화성 조성물의 혼합 및 용해는, 일반적으로 0°C 내지 100°C의 범위에서 수행된다. 여과는 다단계로 수행될 수 있고 다수회 반복될 수 있다. 또한, 미리 여과된 액체를 또한 재여과할 수 있다. 여과에 사용되는 필터는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 플루오로수지, 나일론 수지 등을 채용할 수 있지만, 필터의 재료에 대해 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0346] 레지스트 조성물에 있어서, 용제를 제외한 성분의 25°C에서의 점도는 1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이상 100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 바람직하다. 점도는 더욱 바람직하게는 3 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이상 50 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이하, 훨씬 더 바람직하게는 5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이상 30 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이하이다. 점도를 적절한 범위로 설정함으로써, 패턴의 직사각형 형상성이 향상되고, 더욱 잔류 막을 억제할 수 있다.

실시예

<레지스트 조성물 R1A>

- 중합성 화합물 (1,4-디아크로일 옥시메틸 벤젠, 2'-나프틸 메틸 아크릴레이트; 각 49 g)

[0350] · 함볼소 중합성 계면활성제 (Ax-2) : 1.0 g

[0351] · 광중합 개시제(에틸 2,4,6-트리에틸 벤조인 페닐 포스피네이트) (Irgacure 379, BASF 에 의해 제조) : 1.0 g

<레지스트 조성물 R2>

[0353] · 중합성 화합물 (TPGDA : 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (아로닉스 M220 (동아 합성 주식회사에 의해 제조)) : 98.0 g

[0354] · 함볼소 중합성 계면활성제 (Ax-2) : 1.0 g

[0355] · 광중합 개시제 (에틸 2,4,6-트리에틸 벤조인 페닐 포스피네이트) (Irgacure 379, BASF 에 의해 제조) : 1.0 g

[0356] 본 발명에 따른 나노임프린트 시스템, 장치 및 방법을 위에서 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상술된 예로 한정되지 않고, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 각종 개량이나 변형을 실시할 수 있음은 물론이다.

부호의 설명

[0357] 10, 102 : 기관

12, 110 : 잉크젯 헤드

14 : 액적

16, 112 : 몰드

18 : 광 경화성 수지막

20, 22, 24, 28 : 볼록부

26 : 오목부

100 : 나노임프린트 시스템

104 : 레지스트 도포부

106 : 패턴 전사부

108 : 반송부

114 : 자외선 조사 장치

120, 120A, 120B, 120C : 노즐

123, 153, 154, 155 : 압전 소자

121 : 측벽

122, 122A, 122B, 122C : 액실

172 : 시스템 컨트롤러

180 : 액적 토출 제어부

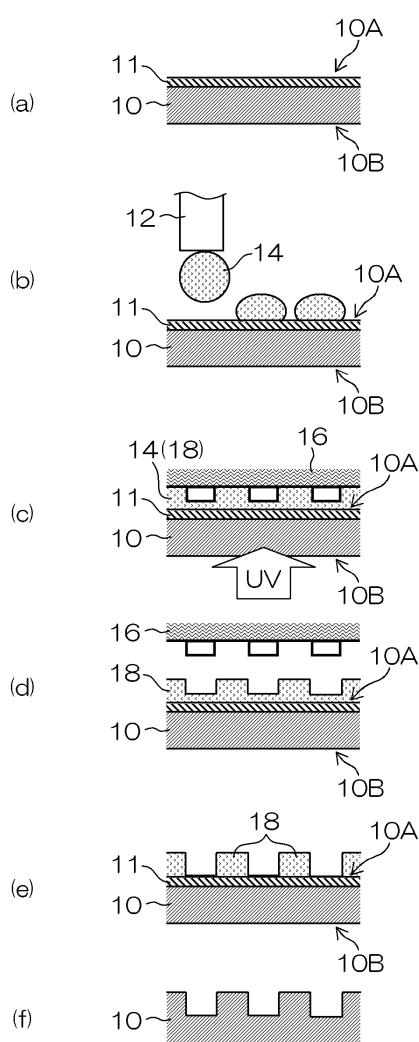
184 : 헤드 드라이버

192 : 센서

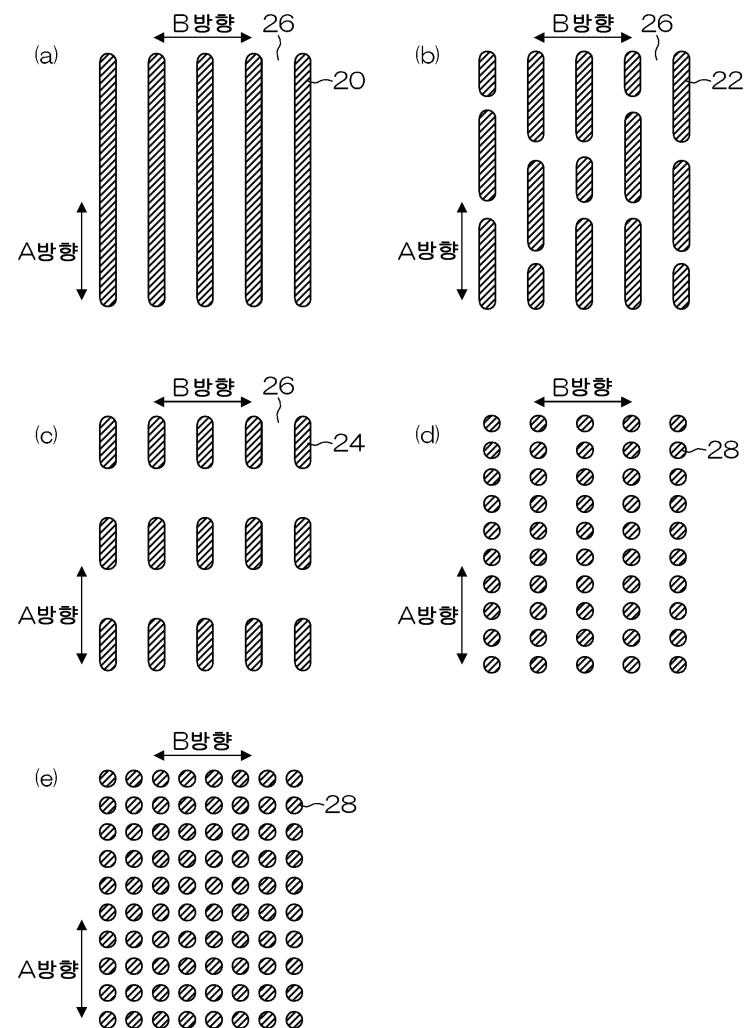
194 : 카운터

404 : 파형 생성부

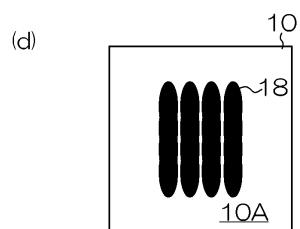
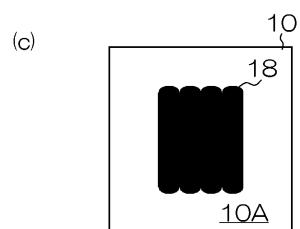
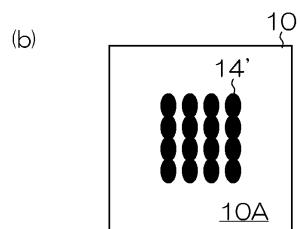
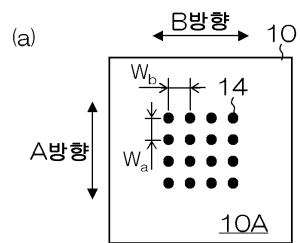
405 : 자연 데이터 생성부

도면**도면1**

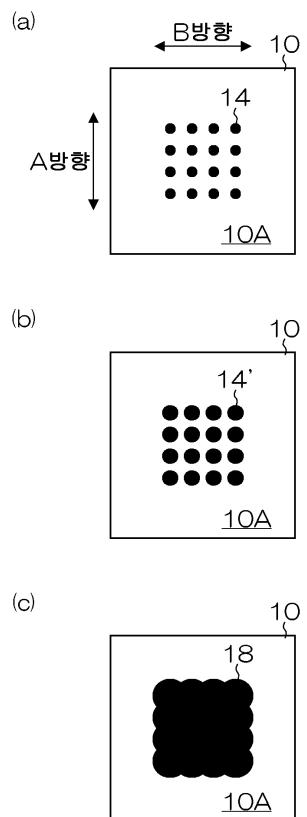
도면2



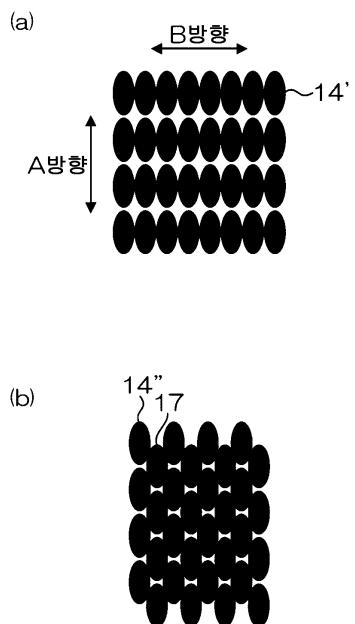
도면3



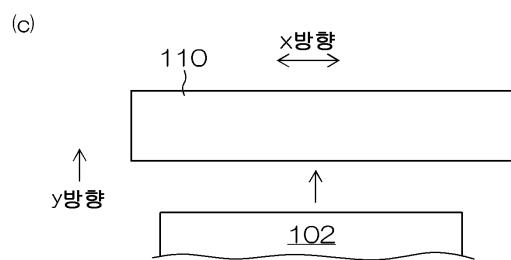
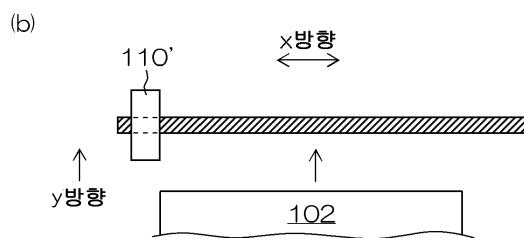
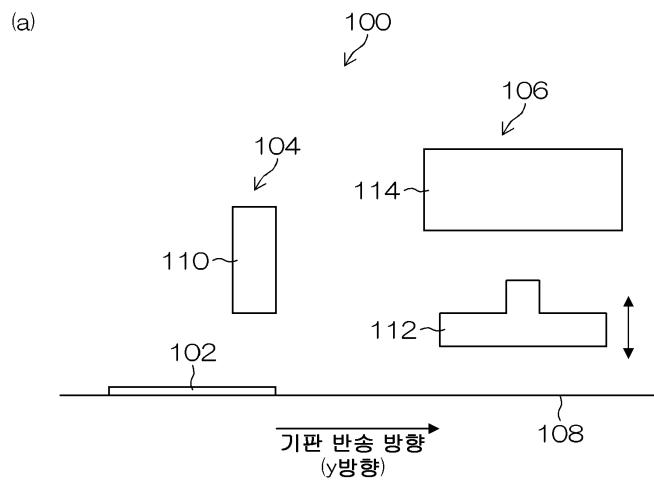
도면4



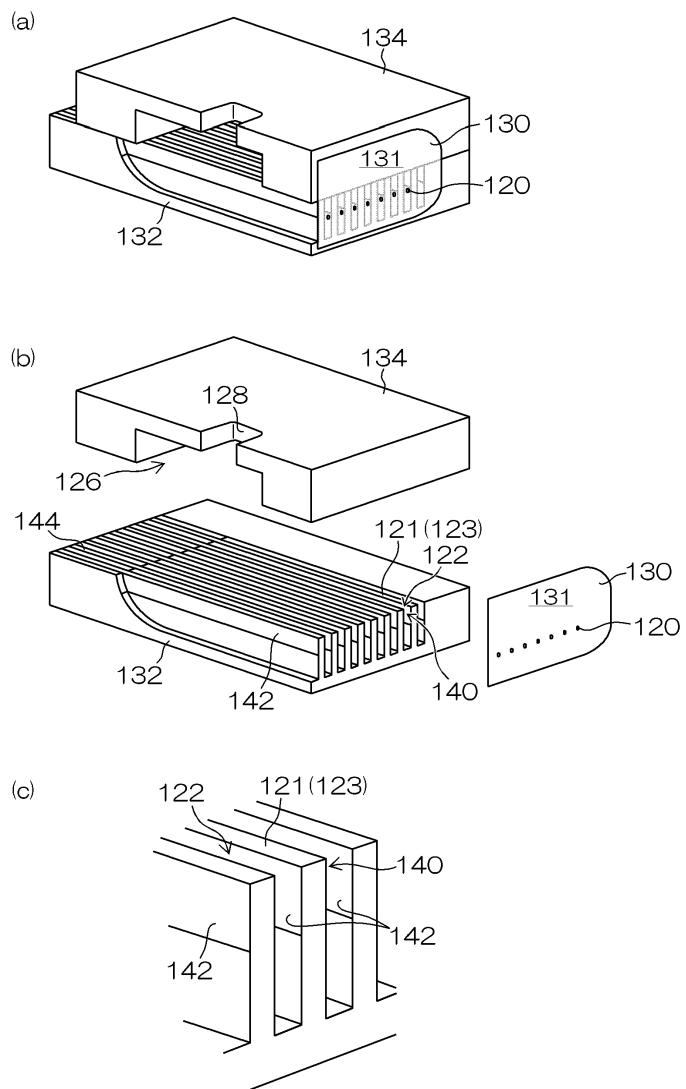
도면5



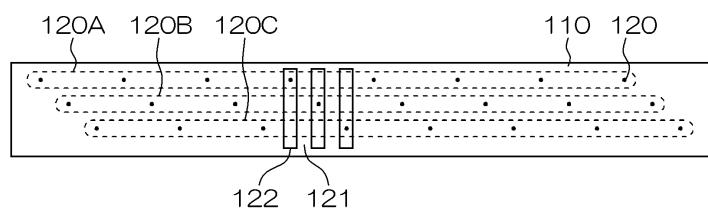
도면6



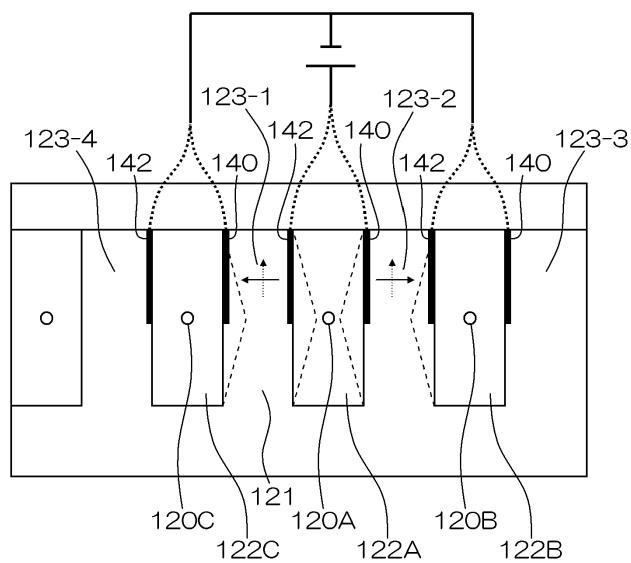
도면7



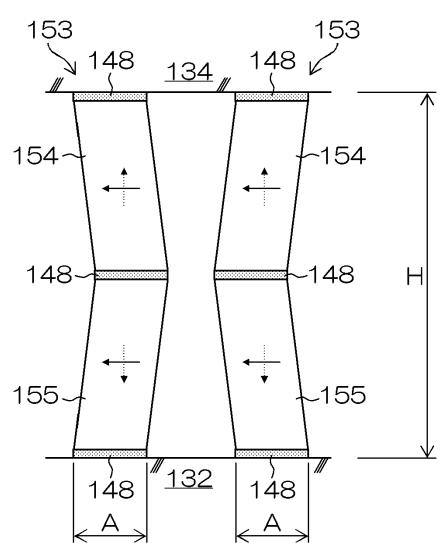
도면8



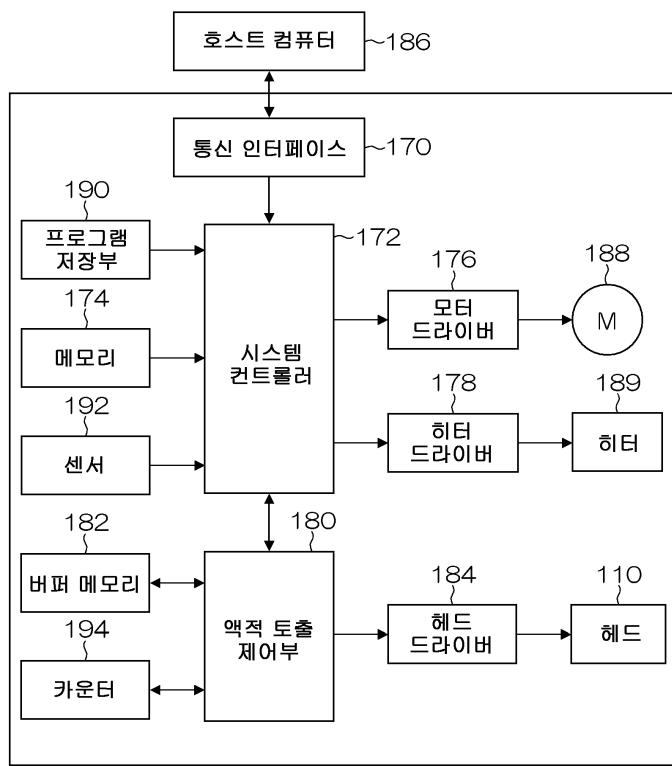
도면9



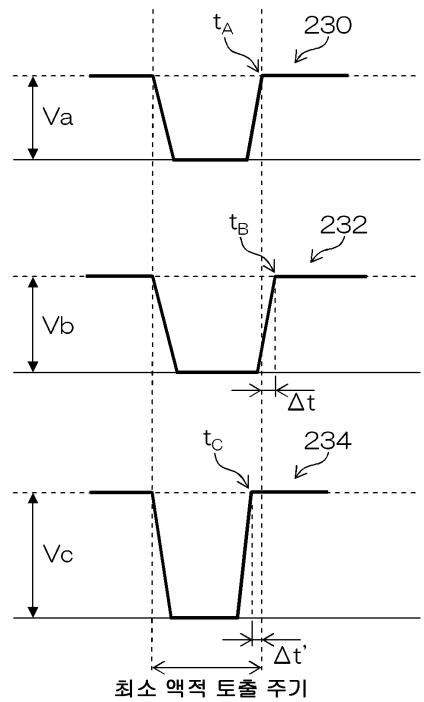
도면10



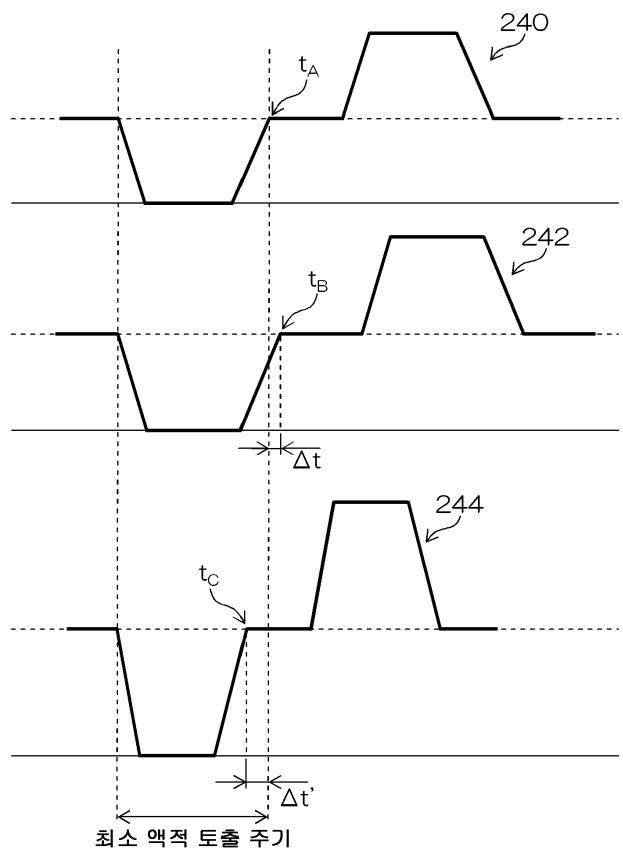
도면11



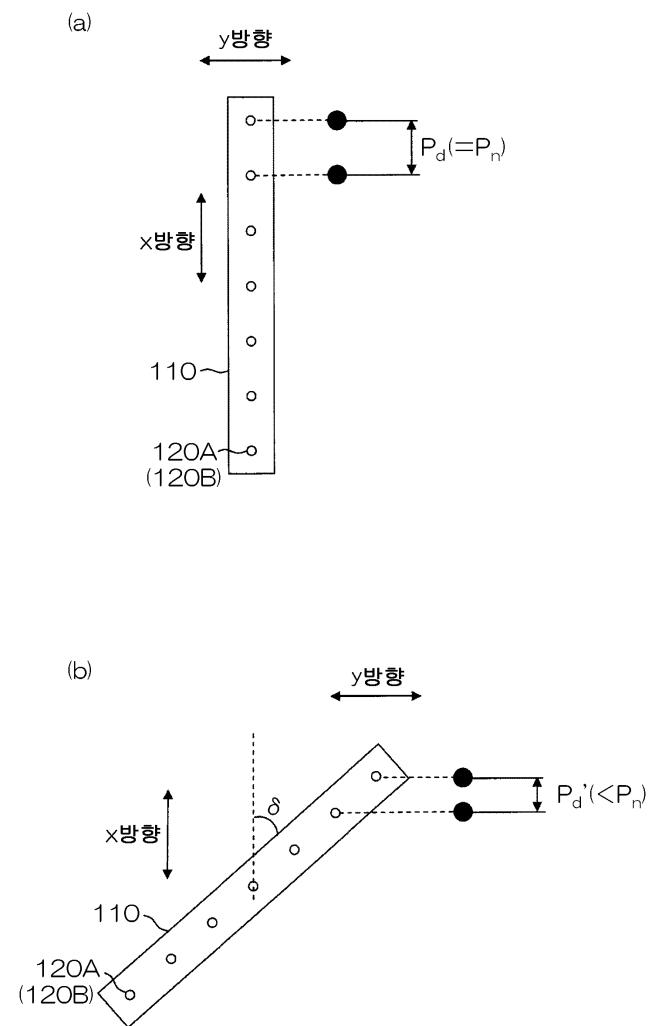
도면12



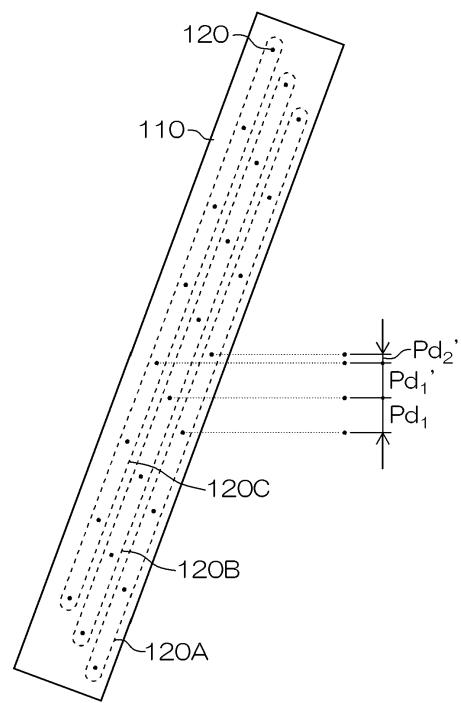
도면13



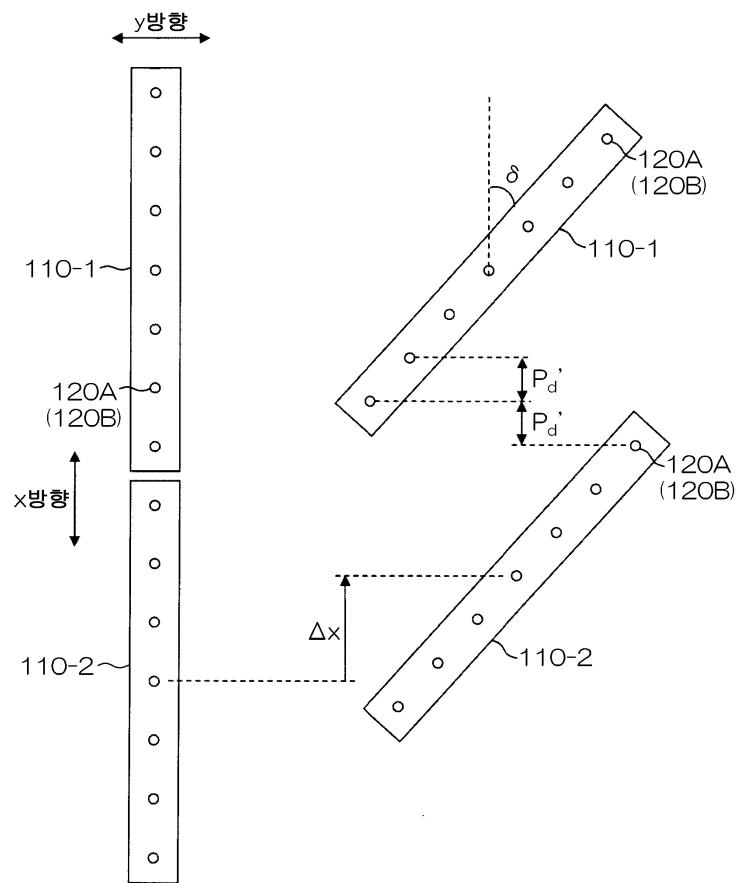
도면14



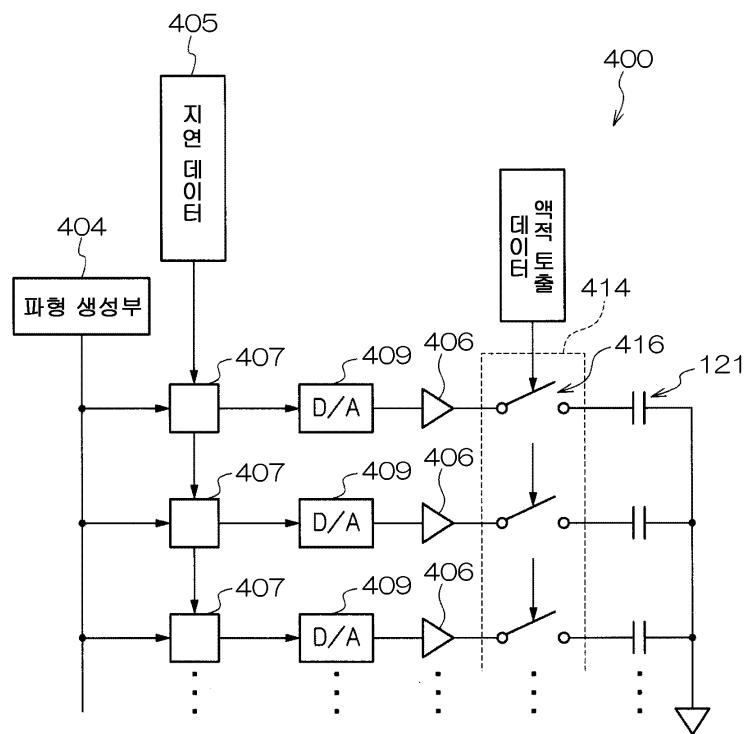
도면15



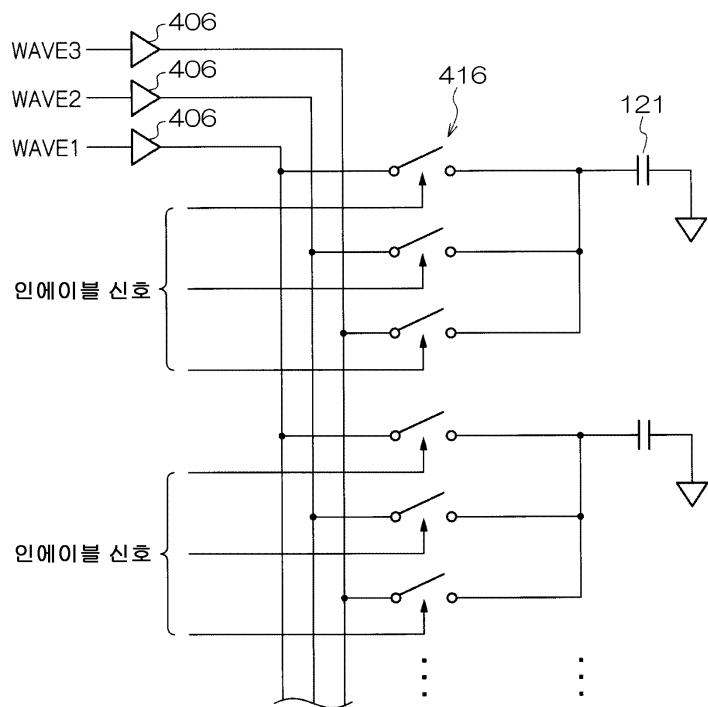
도면16



도면17

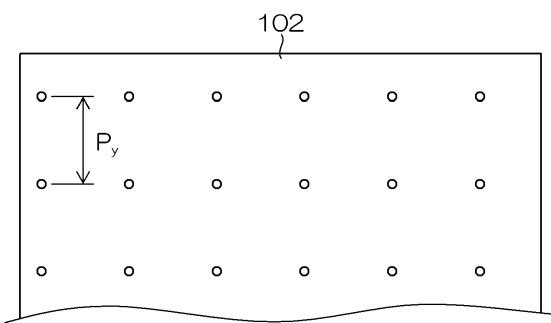


도면18

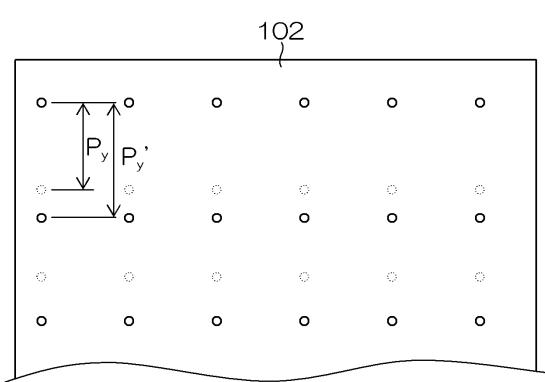


도면19

(a)

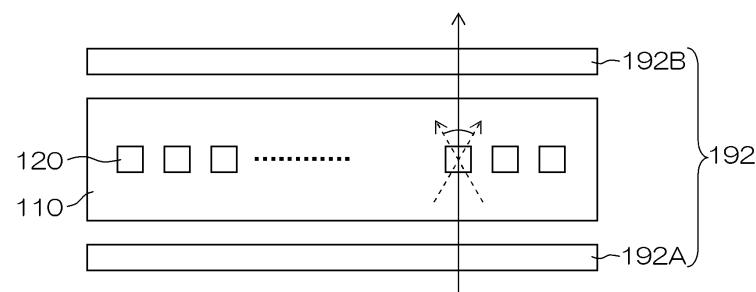


(b)

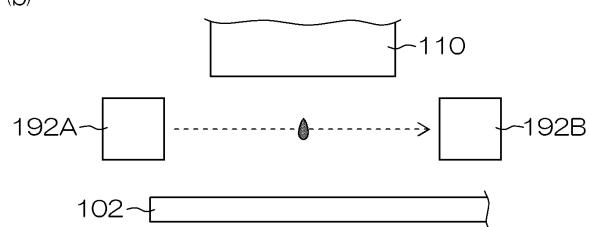


도면20

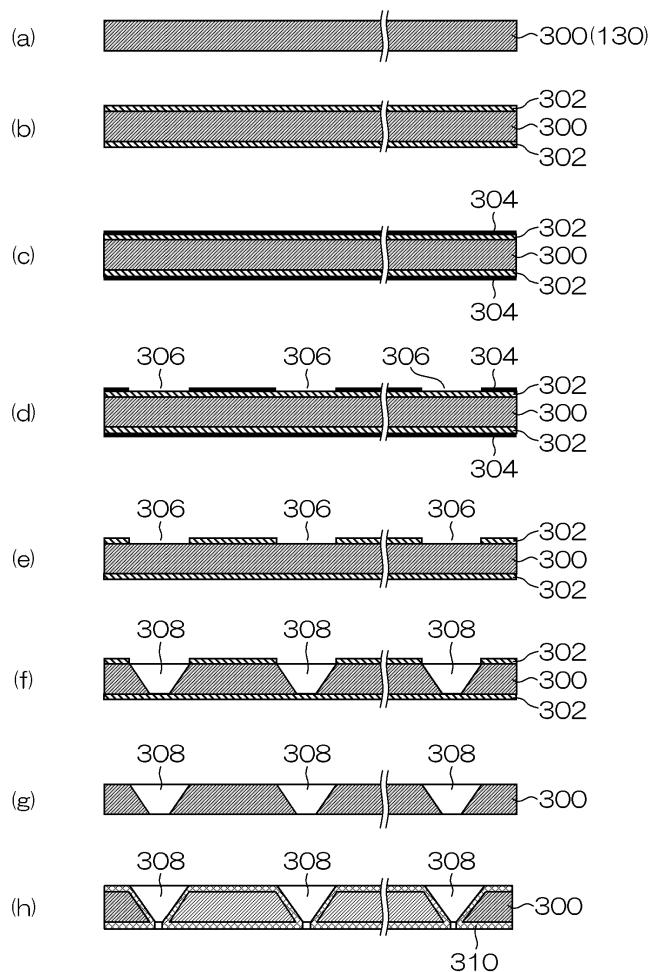
(a)



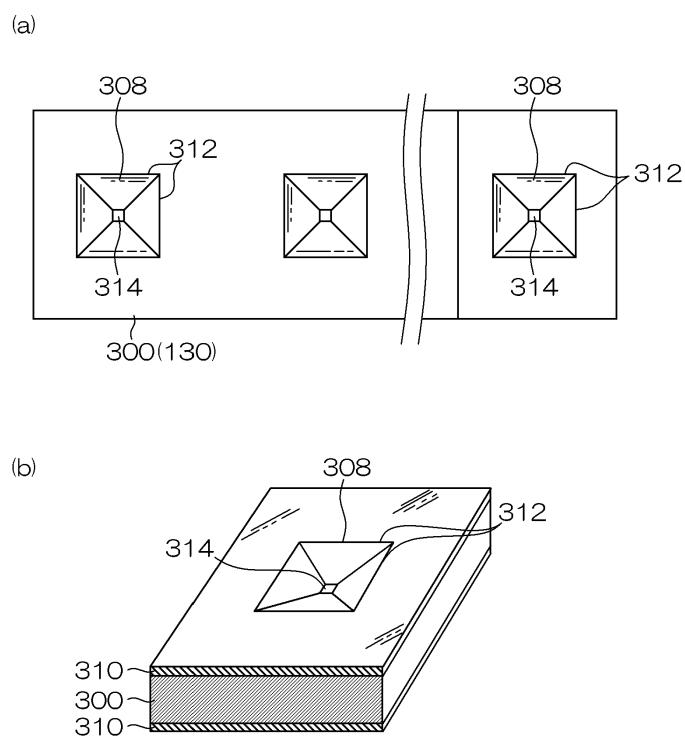
(b)



도면21



도면22



도면23

조건	접촉각 (deg.)			토출성	
	정적	전진	후회	주파수 의존성	노출면
1	89	83	62	10kHz 토출성	건조
2	68	70	60	10kHz 토출성	건조
3	50	52	40	5kHz로부터 비상 굴곡 경향	젖음
4	40	41	23	10kHz로부터 비상 굴곡 경향	젖음

도면24

