

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0023843 (43) 공개일자 2014년02월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 33/04 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0150631 (22) 출원일자 2012년12월21일 심사청구일자 2012년12월21일 (30) 우선권주장 1020120090166 2012년08월17일 대한민국(KR)	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교) (72) 발명자 김성현 서울 서초구 신반포로 9, 72동 305호 (반포동, 주공아파트) 송기국 경기 성남시 분당구 양현로94번길 28, 307동 1301호 (이매동, 이매촌동신3단지아파트) (74) 대리인 서재승	

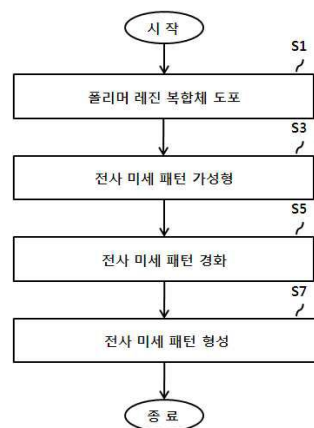
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광경화성 폴리머 레진 복합체를 이용한 미세 패턴의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 광경화성 폴리머 레진 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로 나노 임프린트(nano-implint)에 사용되는 폴리머 레진 복합체로 아크릴기를 구비하는 아크릴레이트 계열의 폴리머 레진에 무기물 첨가제를 혼합하여 나노 단위의 미세 패턴의 기계적 강도를 강화시키고 광경화시 수축율을 조절하여 미세 패턴의 정밀도를 향상시킨 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체 및 이를 이용한 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10031740
부처명	지식경제부
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	DBEF 대체형 대면적 휘도향상 필름기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	경희대학교 산학협력단
연구기간	2011.10.01 ~ 2012.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

광경화 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체에 있어서,
폴리머 레진과,

상기 폴리머 레진의 1 wt% 내지 7wt%의 나노 단위 무기물 첨가제를 상기 폴리머 레진에 균일하게 분산시켜 제조되는 광경화 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머 레진은 아크릴레이트(acrylate) 레진이며, 상기 무기물 첨가제는 나노 단위의 실리카(silica) 입자인 것을 특징으로 하는 폴리머 레진 복합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 아크릴레이트 레진은

25wt% 내지 35wt%의 아크릴레이트 폴리머, 35wt% 내지 45wt%의 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 25wt% 내지 35wt%의 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate)을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리머 레진 복합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 아크릴레이트 폴리머는

우레탄아크릴레이트(urethane acrylate)인 것을 특징으로 하는 폴리머 레진 복합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노 단위 무기물 첨가제는 상기 폴리머 레진의 5wt%로 상기 폴리머 레진에 혼합되는 것을 특징으로 하는 임프린트 미세 패턴 형성 방법.

청구항 6

(a) 기관에 광경화성 폴리머 레진 복합체를 도포하는 단계;

(b) 도포한 상기 폴리머 레진 복합체에 나노 단위의 미세 패턴이 각인되어 있는 투과성 재질의 몰드를 가압하는 단계;

(c) 상기 폴리머 레진 복합체에 자외선을 조사한 후, 상기 몰드를 제거하여 나노 단위의 전사 미세 패턴을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 폴리머 레진 복합체는 폴리머 레진에 상기 폴리머 레진의 1 wt% 내지 7wt%의 나노 단위 무기질 첨가제를 균일하게 분산시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 폴리머 레진은 아크릴레이트(acrylate) 레진이며, 상기 무기물 첨가제는 나노 단위의 실리카(silica) 입자인 것을 특징으로 하는 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 아크릴레이트 레진은

25wt% 내지 35wt%의 우레탄아크릴레이트(urethane acrylate), 35wt% 내지 45wt%의 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 25wt% 내지 35wt%의 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate)을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노 단위 무기물 첨가제는 상기 폴리머 레진의 5wt%로 상기 폴리머 레진에 혼합되는 것을 특징으로 하는 임프린트 미세 패턴 형성 방법.

청구항 10

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노 단위 무기물 첨가제는 상기 폴리머 레진의 3wt%이며, 상기 (a) 내지 (c) 단계에서 상기 폴리머 레진 복합체의 온도는 60도 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광경화성 폴리머 레진 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로 나노 임프린트(nano-implint)에 사용되는 폴리머 레진 복합체로 아크릴기를 구비하는 아크릴레이트 계열의 폴리머 레진에 무기물 첨가제를 혼합하여 나노 단위의 미세 패턴의 기계적 강도를 강화시키고 광경화시 수축율을 조절하여 미세 패턴의 정밀도를 향상시킨 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체 및 이를 이용한 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 분야에서 마이크로미터 이하의 미세 선폭을 구현하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 중 하나가 광학 리소그래피 공정을 이용한 미세 선폭의 구현 방법이다. 그러나 기존의 광학 리소그래피 공정의 경우 극미세 패턴 제작시 빛의 회절 현상 때문에 절대적인 분해능의 한계가 발생하여 광학 리소그래피를 통해 특정 크기 이하 패턴의 구조물을 제작하는 것이 곤란하였다. 이러한 종래 광학 리소그래피가 가지는 물리적 한계를 극복하고 공정비용을 저감시키기 위하여 전자빔(electron beam) 리소그래피, 엑스레이 리소그래피, FIB(Focused Ion Beam) 등의 다양한 차세대 리소그래피 기술이 연구되고 있다. 광학 리소그래피 기술의 연장선 상에서 극자외선 파장을 사용하여 패턴의 크기를 줄이기 위한 연구가 반도체 응용분야를 중심으로 진행되고 있으며, 전자빔(Electron beam)을 이용하여 미세 패턴과 높은 생산성을 구현하고자 하는 멀티 전자빔 리소그래피에 대한 연구도 진행 중이다.

[0003] 그러나 이러한 리소그래피 공정은 고가의 장비와 많은 복잡한 공정으로 상용화가 곤란하며 상용화가 가능하더라도 장비에 대한 투자비와 운영비가 기존의 패터닝 장비와 비교하여 수배에서 수십 배에 이를 것으로 예상되어 산업 전반에 널리 적용되기 곤란하다.

[0004] 이러한 종래 광학 리소그래피 공정이 가지는 문제점들을 해결하기 위하여 나노 임프린트 공정이 제안되었다. 나노 임프린트(Nano Imprint) 기술은 1995년 미국 프린스턴 대학의 에스, 와이, 추(S. Y. Chou) 교수가 처음으로 제안하여 각광받은 미세 패턴 제조 기술로, 성형하고자 하는 미세 패턴이 각인되어 있는 스탬프(stamp) 또는 몰드(mold)를 이용하여 기판(substate) 위에 도포된 폴리머 기반의 레진을 가압하여 기판 위에 전사된 미세 패턴을 가성형한 후 자외선(UV)이나 열을 인가하여 전사 미세 패턴을 경화함으로써, 수백 나노에서 수나노에 이르는 나노 단위의 미세 패턴의 성형이 가능한 기술이다.

[0005] 나노 임프린트 공정은 경화 방식에 따라 열경화 방식과 광경화 방식으로 나눌 수 있다. 열경화 방식은 다층화 작업이 필수적인 반도체 디바이스 제작에 있어 열변형에 의해 다층 정렬이 어렵다는 단점을 가진다. 그리고 점도가 큰 레진을 임프린트하기 위해서는 10bar 이상의 고압이 필요하기 때문에 제작된 나노 구조물을 파손시킬 우려가 있고 불투명한 스탬프는 다층화 정렬작업에 불리하게 작용한다. 한편 광경화 방식은 PMMA(poly methyl methacrylate)와 같은 열가소성 재료를 사용하는 열경화 방식과 달리 저점성 광경화 레진과 이를 경화하기 위해 자외선을 사용하는 것이 특징이다. 또한 광경화 방식은 상온 저압 공정이 가능하여 다층화 공정 및 대량생산에 적합하다는 장점을 가진다.

[0006] 나노 임프린트의 주요기술은 스탬프 제조기술, 폴리머 레진에 대한 재료기술, 성형 후 스탬프의 이형성을 향상시키기 위한 유착 방지(Anti-adhesion) 기술, 적정 공정조건 확보와 관련된 공정기술, 장비기술 등이 있는데, 이러한 나노 임프린트 기술 중에서 형성된 나노 단위의 미세 패턴의 강도와 정밀도를 향상시키기 위한 폴리머 레진 재료 또는 적정 공정 조건에 대한 기술은 아직 부족한 현실이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 위에서 설명한 나노 임프린트 기술의 현실적 요구에 부응하기 위한 것으로, 본 발명이 이루고자 하는 목적은 나노단위 전사 미세 패턴의 강도를 향상시킨 폴리머 레진 복합체를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 다른 목적은 나노단위 전사 미세 패턴의 강도를 향상시키며 동시에 경화시 수축율을 낮추어 형성된 나노단위 전사 미세 패턴의 정밀도를 향상시킨 폴리머 레진 복합체를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 목적은 폴리머 레진 복합체를 이용하여 나노 임프린트 적정 공정 조건을 최적화하여 강도와 정밀도가 향상된 나노 임프린트 미세 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체는 폴리머 레진과, 폴리머 레진의 1 wt% 내지 7wt%의 나노 단위 무기물 첨가제를 폴리머 레진에 균일하게 분산시켜 제조된다.

[0011] 여기서 폴리머 레진은 아크릴레이트 레진(acrylate resin)이며, 무기물 첨가제는 나노 단위의 실리카(silica) 입자이다.

[0012] 바람직하게, 아크릴레이트 레진은 아크릴레이트 폴리머, 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate)을 혼합하여 제조되며, 더욱 바람직하게 아크릴레이트 레진은 25wt% 내지 35wt%의 아크릴레이트 폴리머, 35wt% 내지 45wt%의 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 25wt% 내지 35wt%의 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate)을 혼합하여 제조된다. 여기서 아크릴레이트 폴리머는 우레탄아크릴레이트(urethane acrylate)인 것을 특징으로 한다.

[0013] 미세 패턴의 강도와 정밀도를 향상시키기 위한 최적의 나노단위 미세 패턴 형성의 공정 조건으로 나노 단위 무기물 첨가제는 폴리머 레진의 5wt%로 폴리머 레진에 혼합된다.

[0014] 한편, 본 발명에 따른 나노 임프린트 미세 패턴의 형성 방법은 기판에 광경화성 폴리머 레진 복합체를 도포하는 단계(a 단계)와, 도포한 폴리머 레진 복합체에 나노 단위의 미세 패턴이 각인되어 있는 투과성 재질의 몰드를 가압하는 단계(b 단계)와, 폴리머 레진 복합체에 자외선을 조사한 후 몰드를 제거하여 나노 단위의 전사 미세 패턴을 형성하는 단계(c 단계)를 포함하며, 폴리머 레진 복합체는 폴리머 레진에 폴리머 레진의 1 wt% 내지 7wt%의 나노 단위 무기질 첨가제를 균일하게 분산시켜 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 여기서 폴리머 레진은 아크릴레이트 레진(acrylate resin)이며, 무기물 첨가제는 나노 단위의 실리카(silica) 입자이다.

[0016] 바람직하게, 아크릴레이트 레진은 아크릴레이트 폴리머, 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate)을 혼합하여 제조된다.

[0017] 미세 패턴의 강도와 정밀도를 향상시키기 위한 최적의 나노단위 미세 패턴 형성의 공정 조건으로 나노 단위 무기물 첨가제는 폴리머 레진의 5wt%로 폴리머 레진에 혼합된다.

[0018] 나노 단위 무기물 첨가제는 폴리머 레진의 3wt%이며, (a) 단계 내지 (c) 단계에서 폴리머 레진 복합체의 온도는 25도 이상에서 60도 이하로 유지된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체 및 이를 이용한 전사 미세 패턴의 형성 방법은 다음과 같은 다양한 효과를 가진다.

[0020] 먼저 본 발명에 따른 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체는 첨가되는 무기물 첨가제의 양에 따라 미세 패턴의

강도와 정밀도를 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 나노 임프린트 미세 패턴의 형성 방법은 높은 강도와 정밀도를 가지는 나노단위 미세 패턴을 낮은 원가와 간단한 공정으로 제조하여 상용화가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 나노 임프린트 미세 패턴의 형성 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 폴리머 레진에 실리카 첨가량이 증가할수록 광흡수도의 변화에 따른 경화진행정도(경화전환율)의 경향을 도시하고 있다.

도 3은 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체의 기계적 강도를 측정하기 위한 굴곡탄성율을 측정한 그래프이다.

도 4는 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체의 수축율을 측정한 그래프이다.

도 5는 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체로 형성한 나노 임프린트 미세 패턴을 도시하고 있다.

도 6은 공정 온도 60℃에서 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체로 형성한 나노 임프린트 미세 패턴을 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명에 따른 폴리머 레진 복합체는 폴리머 레진과 무기물 첨가제를 혼합하여 생성된다.

[0024] 폴리머 레진은 광경화 반응이 이루어지는 아크릴기를 구비하는 다양한 종류의 아크릴레이트 폴리머가 사용되는데 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate), 폴리에폭시 아크릴레이트(polyepoxy acrylate), 폴리에스테르 아크릴레이트(polyester acrylate) 등이 사용된다. 무기질 첨가제는 폴리머 레진의 광경화시 강도를 향상시키고 수축율을 낮추기 위해 첨가되는 물질로, 나노 입자의 실리카(silica)가 사용된다.

[0025] 나노 임프린트 공정에 사용되는 폴리머 레진은 아크릴레이트 레진으로 아크릴레이트 관능기를 포함하는 다음 3 종류의 물질을 섞어서 제조하였다. 프리폴리머(prepolymer)로 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate, f=10), 희석제인 아크릴레이트 모노머는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, f=2)과 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate, f=1)를 사용하였다. 여기에서 f는 분자내 관능기 수(functional number)를 나타낸다. 즉, 아크릴레이트 반응기가 사슬에 10개씩 붙어 있는 우레탄 아크릴레이트를 나노 임프린트 폴리머 레진의 바인더로 사용하고, 아크릴레이트 반응기가 사슬에 2개씩 붙어 있는 폴리에틸렌 글리콜과 1개씩 붙어 있는 이소보닐 아크릴레이트를 희석제로 사용하여 광경화성 나노 임프린트 폴리머 레진으로 사용한다.

[0026] 희석제는 첨가되는 무기물과 젖음성(wetting)이 좋으며, 바인더인 우레탄 아크릴레이트와 잘 혼화(miscibility)될 수 있는 아크릴레이트의 관능기가 적은 물질이 바람직하다.

[0027] 무기질 첨가제인 실리카 나노 입자를 폴리머 레진의 0wt% 내지 7wt%로 폴리머 레진에 혼합하며, 혼합한 실리카 나노 입자와 폴리머 레진을 60도 이상의 온도에서 교반기(mechanical stirrer)로 균일하게 분산시켜 실리카 나노 입자가 첨가된 나노 임프린트용 폴리머 레진 복합체를 제조한다. 바람직하게, 광경화 반응의 개시제는 폴리머 레진의 1wt% 내지 3wt%로 첨가한다.

[0028] 여기서 실리카 나노 입자와 폴리머 레진의 혼합물을 60도 이하의 온도에서 교반하는 경우 실리카 나노 입자는 요변성(thixotropy)이 있어서 첨가하는 함량이 증가할수록 요변성이 증가하여 교반하는 곳만 폴리머 레진과 혼합되는 문제가 발생한다. 따라서 60도 이상의 온도를 유지시켜주는 경우 실리카 나노 입자의 점도가 낮아져 실리카 나노 입자가 폴리머 레진과 전체적으로 교반되어 폴리머 레진에 실리카 나노 입자가 균일하게 분산되도록 한다.

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 나노 임프린트 미세 패턴의 형성 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0030] 도 1을 참고로 살펴보면, 기판 위에 본 발명에 따른 폴리머 레진 복합체를 도포하고(S1), 도포된 폴리머 레진

복합체를 미세 패턴이 각인된 몰드나 스탬프로 가압하여 도포된 폴리머 레진 복합체에 미세 패턴을 전사시켜 전사 미세 패턴을 가성형시킨다(S3). 전사 미세 패턴에 자외선을 조사하여 폴리머 레진 복합체를 경화시킴으로써 전사 미세 패턴을 성형하며(S5), 몰드나 스탬프를 폴리머 레진 복합체로부터 분리하여 전사 미세 패턴을 형성한다(S7).

[0031] 본 발명에서 폴리머 레진 복합체를 구성하는 우레탄 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 이소보닐 아크릴레이트의 조성비율과 무기질 첨가제의 첨가비율에 따른 폴리머 레진 복합체의 점도, 경화 속도, 전환율, 수축율은 경화된 전사 미세 패턴의 강도와 정밀도에 큰 영향을 미친다.

[0032] 아크릴레이트 레진에 기계적 강도가 큰 나노 크기의 실리카 입자의 혼합비를 달리하여 첨가하며 형성된 전사 미세 패턴의 강도와 정밀도를 측정해본 결과 아크릴레이트 레진의 실리카의 혼합비를 5wt%까지 증가시킬수록 형성된 나노 임프린트 미세 패턴의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0033] 한편, 아크릴레이트 레진은 광경화에 의하여 아크릴레이트의 C=C 결합이 끊어지며 부피가 줄어드는 경향을 보이는데, 일반적으로 사용하는 아크릴레이트 레진의 수축율은 반응기 개수가 증가할수록 수축율이 증가한다. 나노 임프린트 공정에서 반응기의 수가 많은 아크릴레이트 레진을 사용하는 경우 반응속도 조절이 용이하고 경화율이 높아 탄성이 큰 전사 미세 패턴을 형성할 수 있으나 광경화에 따른 아크릴레이트 레진의 수축율이 큰 경우 형성된 전사 미세 패턴의 표면 균열과 수축으로 정밀도 높은 전사 미세 패턴을 형성할 수 없다. 본 발명에서 아크릴레이트 레진에 실리카 나노 입자를 혼합하는 경우 아크릴레이트 레진의 수축율이 줄어듦을 확인할 수 있었다.

[0034] 그러나 실리카 나노 입자의 혼합비가 증가할수록 전사 미세 패턴이 서로 붙는 결함이 나타나기 시작하였다. 이것은 실리카 나노 입자의 양이 증가할수록 상대적으로 광 반응 전환율이 작기 때문에 아크릴레이트 레진의 경화가 불완전하여 점성이 커지며 따라서 형성된 전사 미세 패턴의 형태를 유지할 정도의 강도를 가지지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

[0035] 아크릴레이트 레진의 반응속도 및 경화 전환율 등의 경화특성은 아크릴레이트 레진의 점도, 반응기의 수, 광 조사 세기와 시간, 온도 등에 따라 결정된다. 실리카 나노 입자가 광경화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 아크릴레이트 레진에 실리카 나노 입자의 양을 다르게 첨가하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체들을 나노 임프린트 폴리머 레진으로 사용하였다.

[0036] 도 2는 광경화 전후 아크릴레이트 레진 복합체의 FTIR 스펙트럼 변화를 나타내는데, 아크릴레이트 레진 복합체에서 광경화가 진행되면서 C=C 결합이 끊어져 810 cm^{-1} 피크가 사라진다. 그러므로 이 피크를 아크릴레이트 레진 복합체의 경화 진행 정도를 측정하는 피크로 사용하여 광반응에 따른 아크릴레이트 레진 복합체의 경화 특성을 조사하였다. 광 반응 전에는 매우 큰 피크 세기를 가지는 810 cm^{-1} 피크가 광경화 후에 주위의 다른 흡수피크 세기 정도로 줄어들면서 아크릴레이트 레진 복합체의 C=C 결합이 끊어지는 광 반응이 진행되는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 반응의 진행 정도(반응 전환율)가 실리카 나노 입자의 양에 따라 다른 것을 보여주고 있다. 아크릴레이트 레진 복합체의 810 cm^{-1} 피크 면적을 광 조사 전과 후를 비교하여 아크릴레이트 레진 복합체의 광 반응 전환율을 계산하였는데, 실리카 나노 입자의 양이 증가할수록 광 반응 속도가 느려져서 아크릴레이트 레진 복합체의 C=C 결합이 끊어지며 경화하는 전환율이 줄어드는 것이다. 810 cm^{-1} 흡수피크로부터 계산된 전환율은 아크릴레이트 레진 복합체 내 실리카 나노 입자의 양이 0, 3, 5 wt% 일 때 각각 86, 77, 72 % 였다. 실리카 나노 입자의 첨가량이 증가할수록 반응속도가 느려지는 경향을 보이는 것은 실리카 나노 입자의 양이 증가할수록 광 투과도가 떨어지고, 고체 성분의 양이 많아지며 점도가 증가하여 아크릴레이트 레진 복합체 내 반응기의 이동도가 감소하여 전환율이 감소하는 것으로 여겨진다.

[0037] FTIR 분광실험은 자스코(jasco) FTIR(Fourier Transform Infrared)-6000 분광기(spectrometer)에 다이아몬드 감쇄전반사기(Attenuated Total Reflectance, ATR)를 장착하여 사용하였다. 경화 전 스펙트럼은 마이크로 피켓으로 아크릴레이트 레진을 다이아몬드 ATR 기판 위에 떨어뜨린 후 측정하였고, 경화 후 스펙트럼은 기판 위에 스핀코팅(3000 rpm, 30 초) 후 상온 질소 분위기에서 5분간 40 mW/cm^2 의 자외선으로 경화시킨 후 필름을 떼어내 측정하였다. 경화 전환율을 구하기 위해 얻어진 FTIR 스펙트럼은 필름 두께에 따라 정규화한 후 피크의 면적을 계산하였다.

- [0038] <실시예>
- [0039] 본 발명에 따른 아크릴레이트 레진 복합체에서 아크릴레이트 레진은 프리폴리머(prepolymer)로 30wt%의 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate, $f=10$), 희석제인 아크릴레이트 모노머는 40wt%의 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, $f=2$)와 30wt%의 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate, $f=1$)를 혼합하여 제조된다. 제조된 아크릴레이트 레진에 평균 입자 크기가 7nm인 실리카 나노 입자를 각각 아크릴레이트 레진의 5wt%로 혼합하고 광경화 반응 개시제인 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Igacure 184)를 아크릴레이트 레진의 2wt%로 혼합하여 60도의 온도에서 4시간 동안 교반기로 교반한다.
- [0040] 쿼츠 기판 위에 아크릴레이트 레진 복합체를 스핀코팅하여 도포하고, 도포된 아크릴레이트 레진 복합체를 100nm의 미세 패턴이 형성된 몰드로 1mbar의 압력을 가압하여 미세 패턴을 아크릴레이트 레진 복합체에 전사하여 전사 미세 패턴을 가성형한다. 아크릴레이트 레진 복합체에 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 300초 동안 조사하여 가성형한 전사 미세 패턴을 광경화시킨다.
- [0041] 도 3은 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체의 기계적 강도를 측정하기 위한 굴곡탄성율을 측정한 그래프이다.
- [0042] 시료를 휘면서 측정하는 굴곡탄성 특성은 굴곡력을 적용하여 나타나는 응력의 변화 등을 측정하는 시험항목으로써, 경화된 아크릴레이트 레진 복합체 시료에 굴곡 응력을 가한 뒤 변형을 측정하여 응력 변형(stress-strain) 특성을 측정하였다. 경화된 아크릴레이트 레진 복합체의 기계적 특성은 UTM(Universal Testing Machine, Instron 5844)을 사용하여 3점 밴딩(3-point bending) 테스트로 굴곡탄성율(flexural modulus)를 측정했다. UTM 측정은 시료를 상온에서 자외선 경화 후 $150\ \mu\text{m}$ 두께 필름으로 만들어 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 의 속도로 누르면서 측정하였다.
- [0043] 실리카 나노 입자를 5wt%로 혼합한 아크릴레이트 레진 복합체는 실리카 나노 입자를 혼합하지 않은 아크릴레이트 레진의 탄성율보다 2배 정도 커지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 탄성율의 증가는 나노 임프린트 공정 후 전사 미세 패턴이 형상을 유지하는데 중요한 역할을 한다.
- [0044] 도 4는 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체의 수축율을 측정한 그래프이다.
- [0045] 수축율은 아크릴레이트 레진 복합체 10L를 스테인레스 스틸 플레이트 위에 떨어뜨리고 슬라이드 유리로 덮은 후 $200\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 조사하여 아크릴레이트 레진 복합체를 경화시키며 스테인레스 스틸 플레이트가 이동하는 변위를 측정하여 계산하였다.
- [0046] 아크릴레이트 레진은 광경화에 의하여 아크릴레이트 그룹의 $\text{C}=\text{C}$ 결합이 끊어지며 부피가 줄어드는 경향을 보이는데, 아크릴레이트 레진의 수축율은 반응기가 2개인 경우 1~5 %, 3개인 경우 4~9 %, 6개인 경우 10 % 이상으로, 아크릴레이트 반응기 수가 증가할수록 수축율이 증가하는 것으로 알려져 있다. 광경화 반응에서 수반되는 수축율을 낮출 수 있는 방법으로 무기물인 실리카 나노 입자를 서로 다른 혼합비로 아크릴레이트 레진에 섞어서 아크릴레이트 레진 복합체의 수축율을 실험하였다.
- [0047] 도 4에 도시되어 있는 바와 같이, 광 조사 시간에 따른 수축율 변화 그래프에서 볼 수 있듯이 실리카 나노 입자가 첨가되지 않은 아크릴레이트 레진 복합체의 수축율은 12%로 매우 크게 나타났으나, 실리카 나노 입자의 첨가량이 1, 3, 5 wt%로 증가함에 따라 각각 10%, 8.5%, 8%로 아크릴레이트 레진 복합체의 수축율이 감소하는 것이 보여진다.
- [0048] 도 5는 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체로 형성한 전사 미세 패턴을 도시하고 있다.
- [0049] 나노 임프린트 공정을 상온에서, 바람직하게는 35°C 이하에서 수행하며 경화한 아크릴레이트 레진 복합체의 전사 미세 패턴은 실리카 나노 입자의 양을 아크릴레이트 레진의 5 wt%까지 증가하여도 100 nm 크기의 전사 미세

패턴이 정확하게 형성되는 것을 볼 수 있다. 그러나 실리카 나노 입자의 양을 아크릴레이트 레진의 5 wt% 이상으로 증가시키면 전사된 나노 미세 패턴끼리 붙는 결함이 나타나기 시작하였으며, 실리카 나노 입자의 양을 아크릴레이트 레진의 7wt%로 증가시킨 경우 전사 미세 패턴의 형상을 유지하지 못함을 알 수 있었다. 이것은 실리카 나노 입자의 양이 적은 아크릴레이트 레진 복합체로 형성한 전사 미세 패턴들과 비교해볼 때 상대적으로 광 반응 전환율이 작기 때문에 경화가 불완전하여 경화된 아크릴레이트 레진 복합체의 점성이 커져 전사 미세 패턴의 형태를 제대로 유지할 정도의 강도를 가지지 못하기 때문으로 여겨진다.

[0050] 도 6은 공정 온도 60℃에서 실리카 나노 입자의 혼합비를 달리하여 제조한 아크릴레이트 레진 복합체로 형성한 나노 임플린트 미세 패턴을 도시하고 있다.

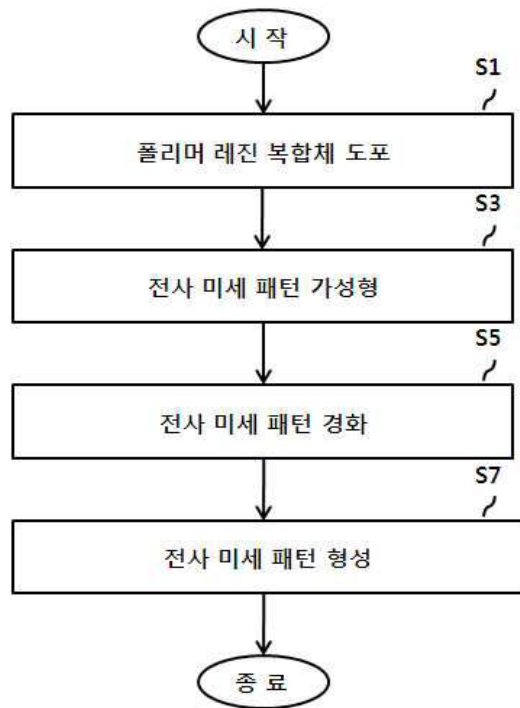
[0051] 나노 임프린트 공정을 상온이 아닌 높은 온도에서 수행하면, 아크릴레이트 레진의 점도가 낮아져 몰드에 형성된 나노 크기의 복잡한 미세 패턴에 아크릴레이트 레진을 쉽게 채울 수 있는 장점이 있다. 60도에서 실리카 나노 입자가 섞인 아크릴레이트 레진 복합체를 이용하여 광 경화한 전사 미세 패턴은 실리카 입자의 양이 아크릴레이트 레진의 3 wt% 이상으로 증가하면 경화된 전사 미세 패턴의 형태가 유지되지 못하여 옆의 전사 미세 패턴들과 서로 붙은 형태로 경화되는 것을 볼 수 있다. 그리고 나노 임프린트 공정온도가 60도 이상인 경우 실리카 나노 입자의 농도에 관계없이 경화된 전사 미세 패턴이 서로 붙는 결함이 나타남을 알 수 있다. 상온 나노 임프린트 공정에서 결함이 없는 전사 패턴을 얻을 수 있는 것에 반하여 경화할 때 아크릴레이트 레진의 온도를 60도로 올리면 경화된 아크릴레이트 레진의 온도가 높아 점성이 감소하여 경화된 전사 미세 패턴이 몰드에서 떨어질 때 전사 미세 패턴이 휘어져 옆의 전사 미세 패턴과 붙게 되는 것으로 본다. 이러한 현상은 아크릴레이트 레진에 혼합된 실리카 나노 입자의 양이 많을수록 더 현저하게 나타나는 이유는 광 경화가 불완전하게 이루어져 아크릴레이트 레진 복합체의 경화 전환율이 낮기 때문이다.

[0052] 실험 결과 55도에서 60도의 나노 임플린트 공정 온도에서 실리카 나노 입자를 아크릴레이트 레진의 3wt%로 아크릴레이트 레진에 혼합하여 형성된 아크릴레이트 레진 복합체를 이용하여 전사 미세 패턴을 형성하는 경우, 아크릴레이트 레진 복합체의 점도를 줄여 몰드의 나노 미세 패턴에 아크릴레이트 레진 복합체를 쉽게 채울 수 있으며, 기계적 강도를 늘리면서 수축율을 줄여 정교한 전사 미세 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

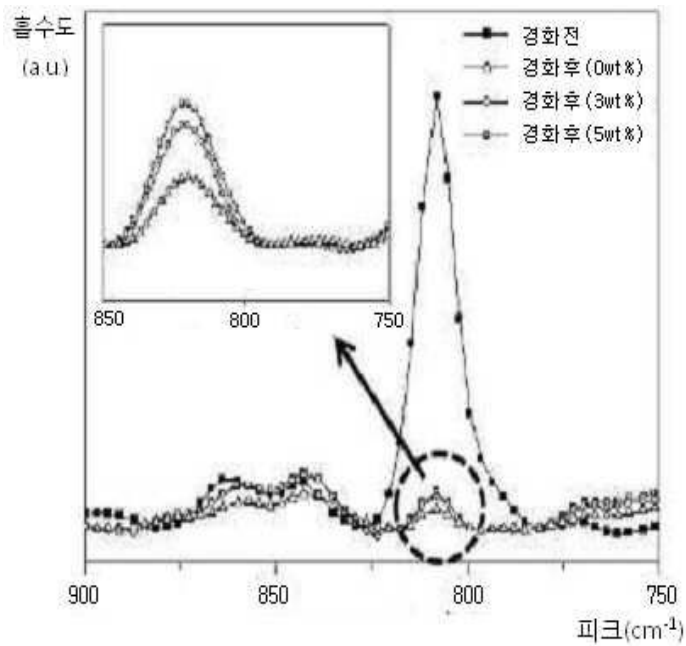
[0053] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

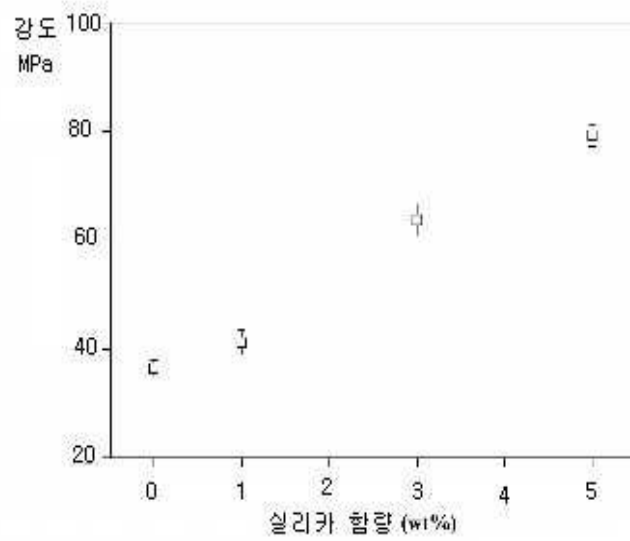
도면1



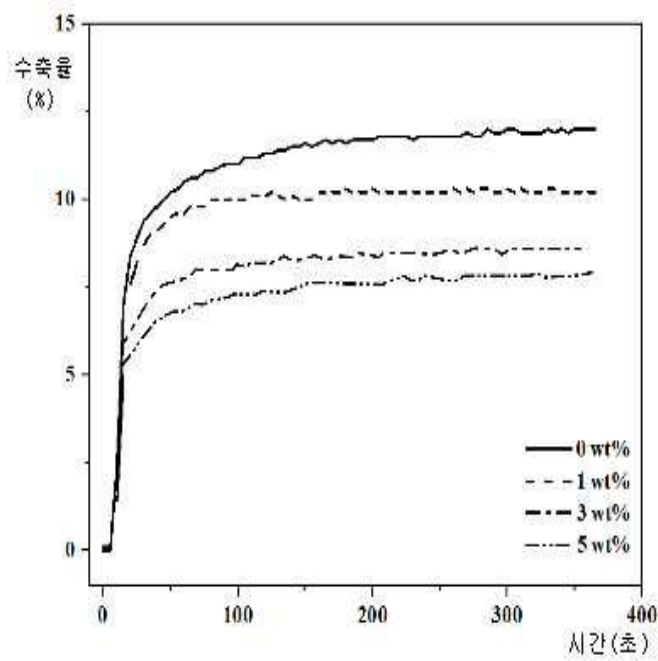
도면2



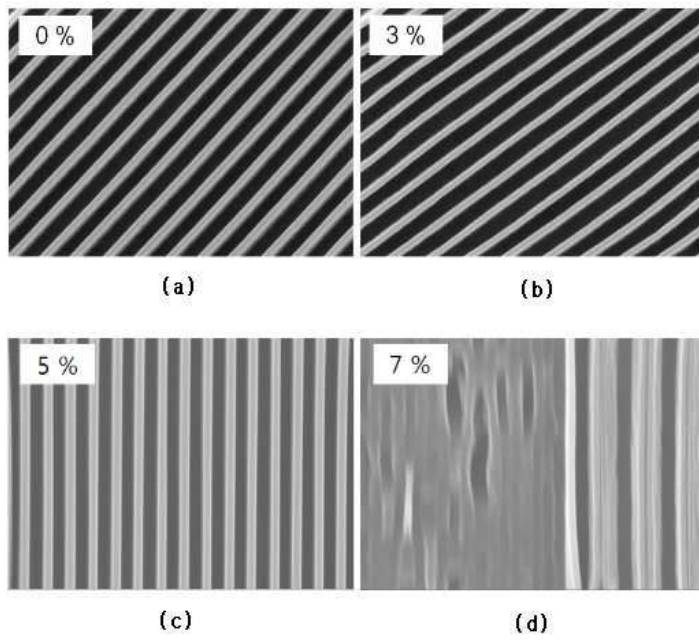
도면3



도면4



도면5



도면6

