



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0120497  
(43) 공개일자 2019년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/075 (2006.01) B29C 59/02 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01) C08F 20/22 (2006.01)  
C08F 30/08 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/0755 (2013.01)  
B29C 59/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0043753  
(22) 출원일자 2018년04월16일  
심사청구일자 2018년04월16일

(71) 출원인  
한국화학연구원  
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자  
조성윤  
대전광역시 유성구 노은대로 416 송림마을 5단지  
510동 206호

이영철  
경상북도 구미시 송동로 147, 319동 306호(도량동  
3주공아파트)  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
이원희

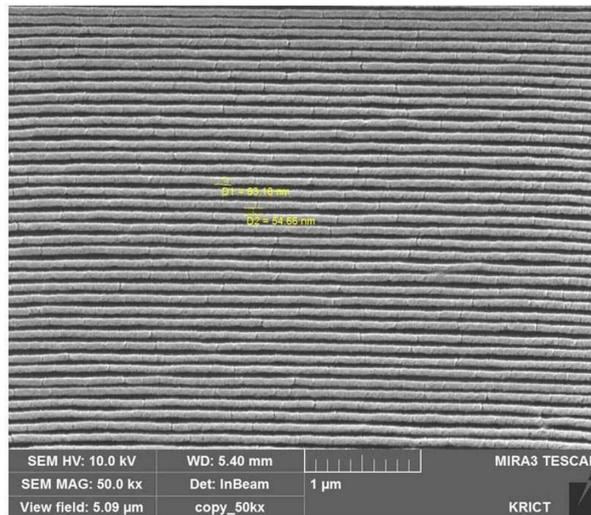
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물 및 이를 포함하는 복제 몰드**

**(57) 요약**

본 발명은 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물, 및 이를 포함하는 복제 몰드에 관한 것으로, 본 발명에 따른 롤투롤 나노임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 이형성, 경화성, 패턴 전사성, 기관과의 밀착성, 내화학적, 내구성, 투과성 등이 우수하므로 100 nm 이하 피치의 미세패턴 박막으로 제조될 수 있을 뿐만 아니라, 나노 임프린트 복제 몰드로 제작될 수 있고, 특히 롤투롤 공정에 적용되어 100 nm 이하 피치의 미세패턴 박막을 제조할 수 있는 바, 종래 고가의 마스터 몰드를 대체할 수 있는 복제몰드가 제공되는 유용한 효과가 있다.

**대표도** - 도2



- (52) CPC특허분류  
*C08F 2/50* (2013.01)  
*C08F 20/22* (2013.01)  
*C08F 30/08* (2013.01)  
*G03F 7/0002* (2013.01)

**이창진**

대전광역시 유성구 관평1로 12 702-2102 (대덕테크  
 노벨리 7단지Apt)

- (72) 발명자  
**강영훈**  
 부산광역시 연제구 온천천남로 110 (한양아파트 4  
 1동 911호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI1802-01  
 부처명 기획예산처  
 연구관리전문기관 한국화학연구원  
 연구사업명 정부출연 일반사업  
 연구과제명 (Sub) 3D Device Printing 기반 HMI용 One-patch 소자 기술 개발사업  
 기 여 율 70/100  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10043786  
 부처명 산업통상자원부  
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원  
 연구사업명 소재부품기술개발사업  
 연구과제명 (RCMS)디스플레이용 편광필름 대체를 위한 일체형 나노패턴 필름 개발(3차)  
 기 여 율 30/100  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2014.11.01 ~ 2015.10.31

---

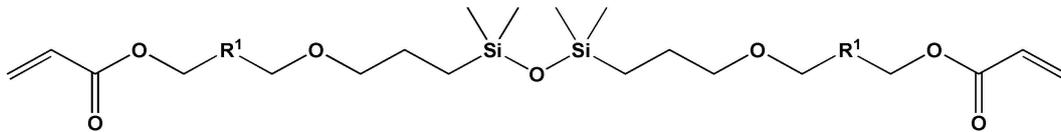
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물; 및  
 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 첨가제;를 포함하는 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성  
 조성물:

[화학식 1]

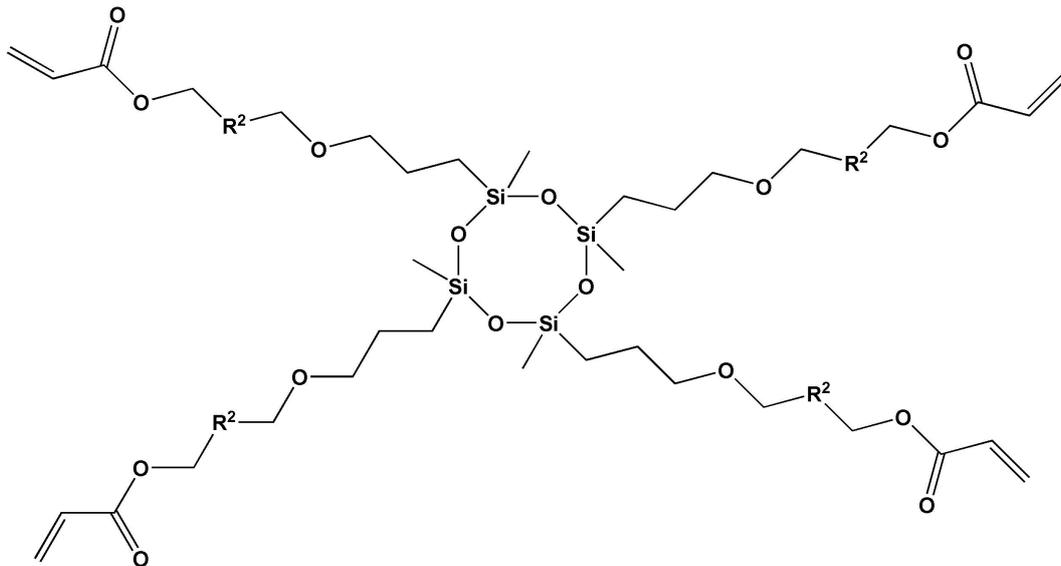


(상기 화학식 1에서,

$R^1$ 은  $-(CF_2OCF_2)_a-$  이고,

여기서, a는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[화학식 2]

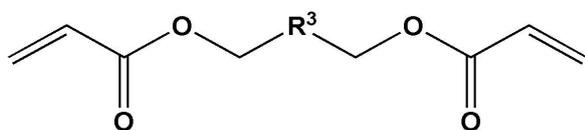


(상기 화학식 2에서,

$R^2$ 는  $-(CF_2OCF_2)_b-$  이고,

여기서, b는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[화학식 3]

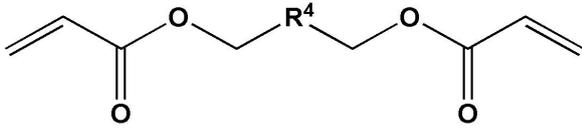


(상기 화학식 3에서,

$R^3$ 는  $-(CF_2OCF_2)_c-$  이고,

여기서,  $c$ 는 0-5의 정수이고;

[화학식 4]

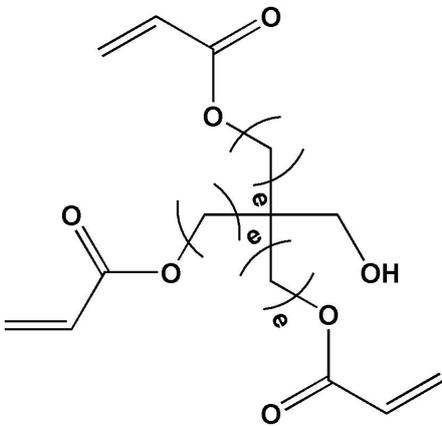


(상기 화학식 4에서,

$R^4$ 는  $-(CF_2CF_2)_d-$  이고,

$d$ 는 0-5의 정수이고);

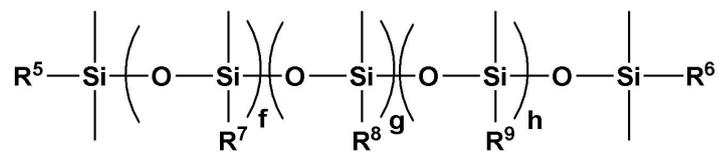
[화학식 5]



(상기 화학식 5에서,

$e$ 는 독립적으로 0-5의 정수이고);

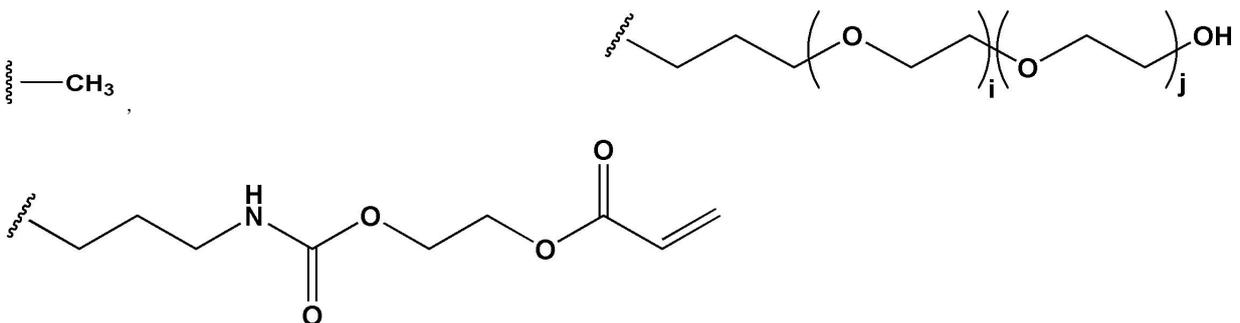
[화학식 6]

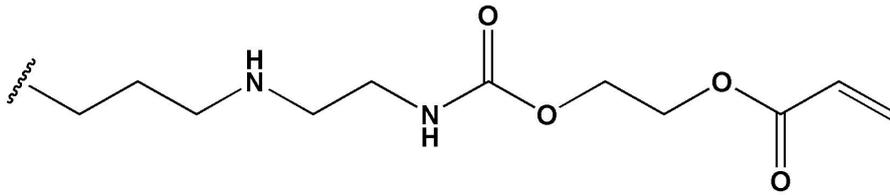


(상기 화학식 6에서,

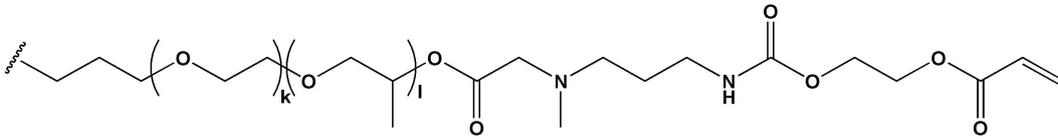
$f$ ,  $g$ , 및  $h$ 는 독립적으로 0-20의 정수이고,

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로





및

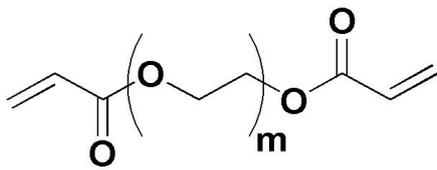


로 이루어진 군

으로부터 선택되는 어느 1종이고,

여기서, i, j, k 및 l은 독립적으로 1-20의 정수이고); 및

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서,

m은 1-20의 정수이다).

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물은 전체 광중합성 조성물에 대하여 1 내지 30 중량% 이고;

상기 화학식 4 내지 7로 표시되는 첨가제들은 전체 광중합성 조성물에 대하여 70 내지 99 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물 : 화학식 5로 표시되는 화합물 : 화학식 6으로 표시되는 화합물 : 화학식 7로 표시되는 화합물의 중량비는 2.5-3.0 : 0.5-1.5 : 2.6-3.6 : 1.0-2.0인 것을 특징으로 하는 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 롤투롤 나노 임프린트 광중합성 조성물은 광 개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 광 개시제는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 대하여 0.05 내지 5 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물.

#### 청구항 6

제1항의 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 미세패턴 박막.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 미세패턴 박막은 0.01 - 100 nm 피치(pitch)의 패턴을 가지는 것을 특징으로 하는 미세패턴 박막.

#### 청구항 8

기판상에 제1항의 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 도포하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 도포된 기판상에 마스터 몰드를 가압하는 성형 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 성형된 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물에 광을 조사하여 경화시킨 후, 몰드와 기판을 이형시키는 단계(단계 3)를 포함하는, 나노 임프린트용 복제 몰드의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항의 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 나노 임프린트용 복제 몰드.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 나노 임프린트용 복제 몰드는, 마스터 몰드를 대체하거나, 몰투몰 공정의 마스터 몰을 대체할 수 있는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 복제 몰드.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 나노 임프린트용 복제 몰드는, 나노 임프린트용 수지를 가압하여 0.01 - 100 nm 피치(pitch)의 미세패턴 박막으로 제조할 수 있는 것을 특징으로 하는 나노 임프린트용 복제 몰드.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물, 및 이를 포함하는 복제 몰드에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0003] 종래 패턴의 형성 방법은 포토리소그래피법이나 레이저 직접 묘사법이 행해져 왔다. 상기 포토리소그래피법은 광의 파장보다 작은 사이즈의 요철 구조는 분해능을 갖지 않기 때문에 100 nm 이하의 미세 구조의 구현은 불가능하였다. 또한, 상기 레이저 묘사법은 100 nm 이하 가공은 가능하나 시간당 처리할 수 있는 처리율이 낮아 문제가 되고 있다.
- [0005] 따라서, 최근에는 100 nm 이하 가공도 가능하며 처리율을 개선하는 방법으로 나노 임프린트 리소그래피 기술이 연구되고 있다. 나노 임프린트 리소그래피 기술은 미리 미세 요철 패턴을 작성한 나노임프린트용 마스터 몰드를 제작하고, 나노 임프린트용 수지를 도포한 기판을 합착하여 나노 임프린트용 마스터 몰드의 요철을 기판의 나노 임프린트용 수지에 전사하는 방법이다.
- [0007] 나노 임프린트 기술에 있어서는 기판 표면과 도막을 경화시켜 얻어지는 패턴의 밀착성 및 패턴과 몰드의 이형성이 중요하다. 몰드로부터의 이형성에 대해서는 몰드 표면에 불소계 처리제로 표면 처리를 통해 이형성을 부여하는 기술, 광 경화성 조성물과 몰드의 계면에 펜타플루오르프로판 가스 등의 불소계 가스를 개재하여 임프린트하는 기술이 일반적으로 알려져 있다.
- [0008]
- [0009] 그러나, 마스터 몰드를 이용하여 반복적으로 나노 임프린트 공정을 수행 할 경우 몰드패턴이 손상되어 지거나 패턴이 경화형수지의 반복적 사용으로 막히는 경우가 발생한다. 고가의 몰드 손상을 막고 공정의 용이성을 위하여 마스터 몰드로부터 복제 몰드를 제작하여 이 복제 몰드를 이용하여 나노 임프린트 공정을 수행 할 수 있다. 복제 몰드의 제작을 위하여 기존의 임프린트용 수지와는 특성이 다른 경화 수지가 필요한데, 요구되는 특성은 임프린트용 수지의 특성보다 더욱 까다롭다 할 수 있다.
- [0011] 복제 몰드용 경화 수지는 임프린트용 수지와 마찬가지로 패턴 형성성이 우수하여야하고 마스터 몰드와 이형성이 우수하여야 한다. 또한 제작된 복제 몰드는 임프린트용 수지로 나노 임프린트 공정을 수행한 후, 나노 임프린트용 수지(전사 패턴)와의 이형성이 우수하여야 한다. 종래에 많이 사용되어지고 있는 열경화형 복제 몰드용 소재인 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 하드PDMS(HPDMS)의 경우 유연 복제 몰드의 제작이 가능하고 가격이 저렴한 반면, 200 nm 피치 이하의 나노 임프린트 공정은 불가능하다. 또한, 200 nm 피치 이하의 패턴형성이 가능한 복제 몰드용 수지는 광 경화형 또는 열경화형 모두 찾기 어려운 상황이다.
- [0013] 또한, 종래 평판형 나노 임프린트 기술은 스텝과 반복형 임프린트(step and repeat imprint)와 같이 하나의 몰드로 여러 번 패턴을 찍어냄으로써 연속적인 패턴 제작이 어려우나, 원형 몰드를 이용하면 롤 기반의 작업이 가능하여 대면적으로 패턴을 제작할 수 있기 때문에 롤투롤 임프린트 기술이 선호되고 있다. 롤투롤(Roll-to-Roll) 이란 웹(web, 필름이나 종이등과 같이 폭에 비해 두께가 얇고 긴 소재)을 여러 대의 구동부와 롤(Roll)을 이용하여 이송시키면서 연속적으로 여러 공정을 수행하는 시스템이라 할 수 있다.
- [0015] 롤투롤 나노 임프린트 공정은 경제성 있는 공정으로, 하나의 몰드만 확보되면 다양한 연구목적에 맞게 미세구조를 가공할 수 있다. 나노 임프린트 공정의 경우, 나노크기 패턴의 원형 스탬프, 즉, 원형 몰드의 제작은 평판 몰드에 비하여 더욱 어렵고 고가의 공정이 요구되어진다. 따라서, 나노 임프린트 공정 중에 몰드의 훼손 또는 손상은 매우 치명적이므로 복제 몰드의 사용은 필수적이라 할 수 있다.
- [0017] 원형 몰드에 적합한 복제 몰드의 제작에 있어 복제 몰드용 수지의 개발은 매우 중요하며 핵심기술이라 할 수 있는데, 롤투롤 공정에 적합한 점도, 몰드와의 이형성, 패턴 형성성을 충족시켜야 한다. 또한, 제작된 복제 몰드는 원형 롤에 감아서 나노 임프린트 공정을 수행하게 되는데, 이때 임프린트용 수지와와의 이형성은 필수 조건이라 할 수 있다. 이러한 롤투롤 나노 임프린트용 복제 몰드를 제작하기 위한 소재의 개발은 거의 되어 있지 않은

실정이며, 더 나아가 100 nm 피치의 패턴 구현이 가능한 복제 몰드용 수지의 개발이 필요하다.

[0019] 이에, 본 발명자들은 롤투롤 나노 임프린트 공정을 통하여 100 nm 이하 수준의 미세패턴 구현이 가능한 복제 몰드용 조성물을 개발하기 위해 연구하던 중, 본 발명에 따른 롤투롤 나노임프린용 광중합성 조성물은 이형성, 경화성, 패턴 전사성, 기관과의 밀착성, 내화학성, 내구성, 투과성 등이 우수하므로 롤투롤 나노 임프린트 공정을 통하여 100 nm 이하 피치의 미세패턴 박막으로 제조될 수 있을 뿐만 아니라, 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드로 유용하게 사용될 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0021] (특허문헌 0001) KR 2013-0096242

#### 비특허문헌

[0022] (비특허문헌 0001) Langmuir 2007, 23, 2898-2905

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0023] 본 발명의 목적은 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 다른 목적은 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 미세패턴 박막을 제공하는 것이다.

[0027] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 복제 몰드를 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 다른 목적은 상기 복제 몰드를 사용한, 복제 몰드의 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

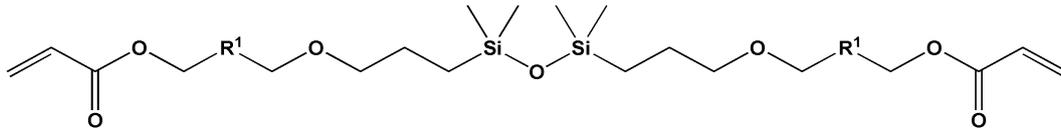
[0031] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0032] 본 발명의 일 측면에서,

[0033] 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물; 및

[0034] 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 첨가제;를 포함하는 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 제공된다:

[0035] [화학식 1]



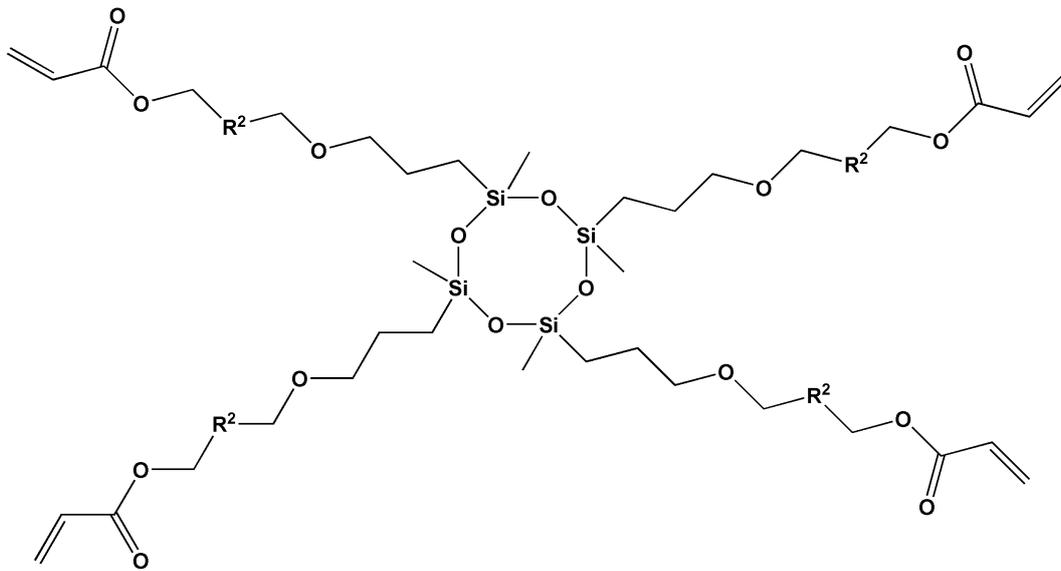
[0036]

[0037] (상기 화학식 1에서,

[0038]  $R^1$ 은  $-(CF_2OCF_2)_a-$  이고,

[0039] 여기서, a는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[0041] [화학식 2]



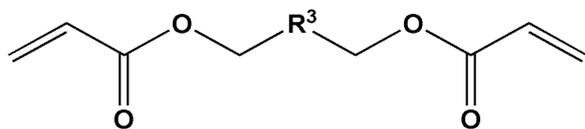
[0042]

[0043] (상기 화학식 2에서,

[0044]  $R^2$ 는  $-(CF_2OCF_2)_b-$  이고,

[0045] 여기서, b는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[0047] [화학식 3]



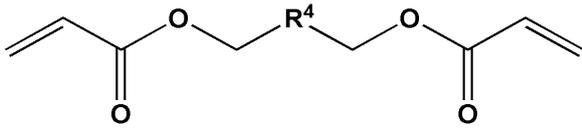
[0048]

[0049] (상기 화학식 3에서,

[0050]  $R^3$ 는  $-(CF_2OCF_2)_c-$  이고,

[0051] 여기서, c는 0-5의 정수이고);

[0053] [화학식 4]



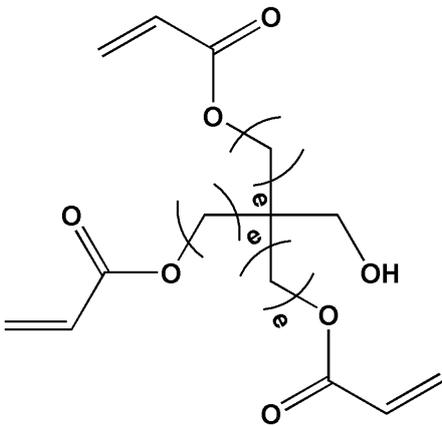
[0054]

[0055] (상기 화학식 4에서,

[0056] R<sup>4</sup>는 -(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>- 이고,

[0057] d는 0-5의 정수이고);

[0059] [화학식 5]

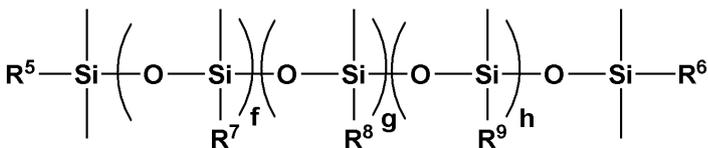


[0060]

[0061] (상기 화학식 5에서,

[0062] e는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[0064] [화학식 6]



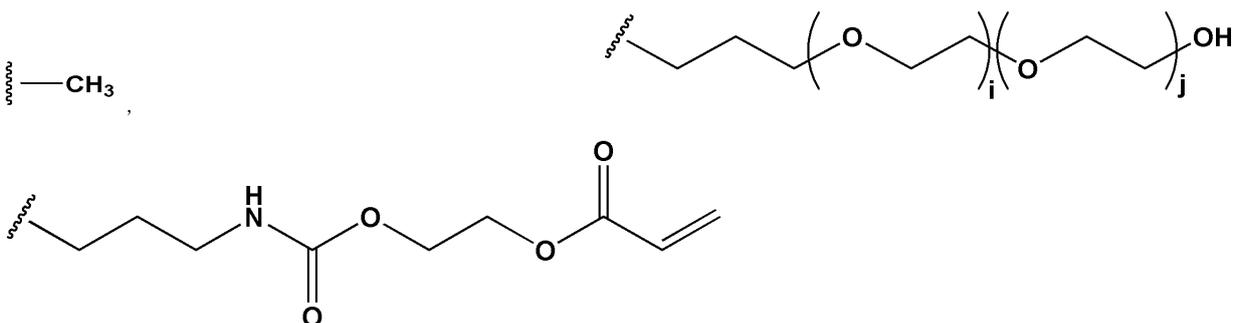
[0065]

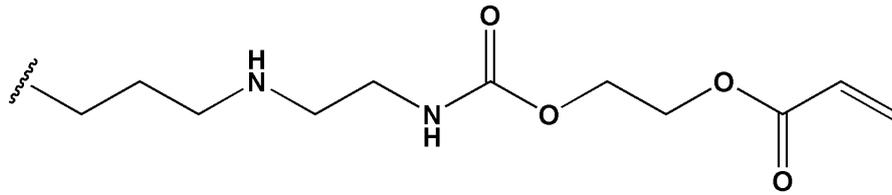
[0066] (상기 화학식 6에서,

[0067] f, g, 및 h는 독립적으로 0-20의 정수이고,

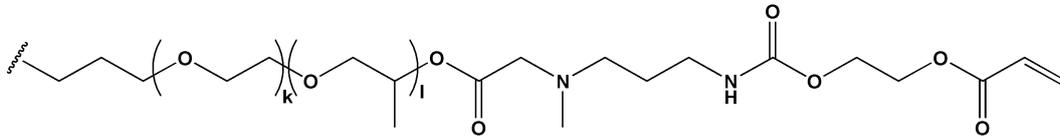
[0068] R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 독립적으로

[0069]





및

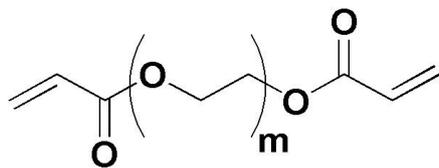


로 이루어진 군

으로부터 선택되는 어느 1종이고,

[0070] 여기서, i, j, k 및 l은 독립적으로 1-20의 정수이고); 및

[0072] [화학식 7]



[0073]

[0074] (상기 화학식 7에서,

[0075] m은 1-20의 정수이다).

[0077] 또한, 본 발명의 다른 측면에서,

[0078] 상기 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 미세패턴 박막이 제공된다.

[0080] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서,

[0081] 상기 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 나노 임프린트용 복제 몰드가 제공된다.

[0083] 또한, 본 발명의 다른 측면에서,

[0084] 기관상에 상기 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 도포하는 단계(단계 1);

[0085] 상기 단계 1의 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 도포된 기관상에 마스터 몰드를 가압하는 성형 단계(단계 2); 및

[0086] 상기 단계 2에서 성형된 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물에 광을 조사하여 경화시킨 후, 몰드와 기관을 이형시키는 단계(단계 3)를 포함하는, 나노 임프린트용 복제 몰드의 제조방법이 제공된다.

### 발명의 효과

[0088] 본 발명에 따른 롤투를 나노임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 이형성, 경화성, 패턴 전사성, 기관과의 밀착성, 내화학성, 내구성, 투과성 등이 우수하므로 100 nm 이하 피치의 미세패턴 박막으로 제조될 수 있을 뿐만 아니라, 나노 임프린트 복제 몰드로 제작될 수 있고, 특히 롤투를 공정에 적용되어 100 nm 이하 피치의 미세패턴 박막을 제조할 수 있는 바, 종래 고가의 마스터 몰드를 대체할 수 있는 복제몰드가 제공되는 유용한 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0090] 도 1은 본 발명 광중합성 조성물(실시예 20)에 종래 고가의 마스터 몰드를 이용하는 롤투롤 나노 임프린트 공정을 수행하여, 이로부터 제조된 미세패턴 박막의 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경) 이미지를 나타낸 것으로, 100 nm 이하 피치의 미세패턴이 관찰된다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 복제 몰드를 이용하는 롤투롤 나노 임프린트 공정을 수행하여, 이로부터 제조된 미세패턴 박막의 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경) 이미지를 나타낸 것으로, 100 nm 이하 피치의 미세패턴이 관찰된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

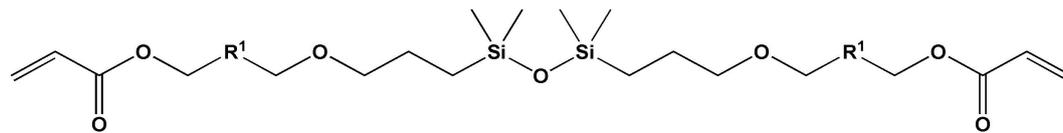
[0091] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0093] 본 발명의 일 측면에서,

[0094] 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물; 및

[0095] 하기 화학식 4 내지 7로 표시되는 첨가제;를 포함하는 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 제공된다:

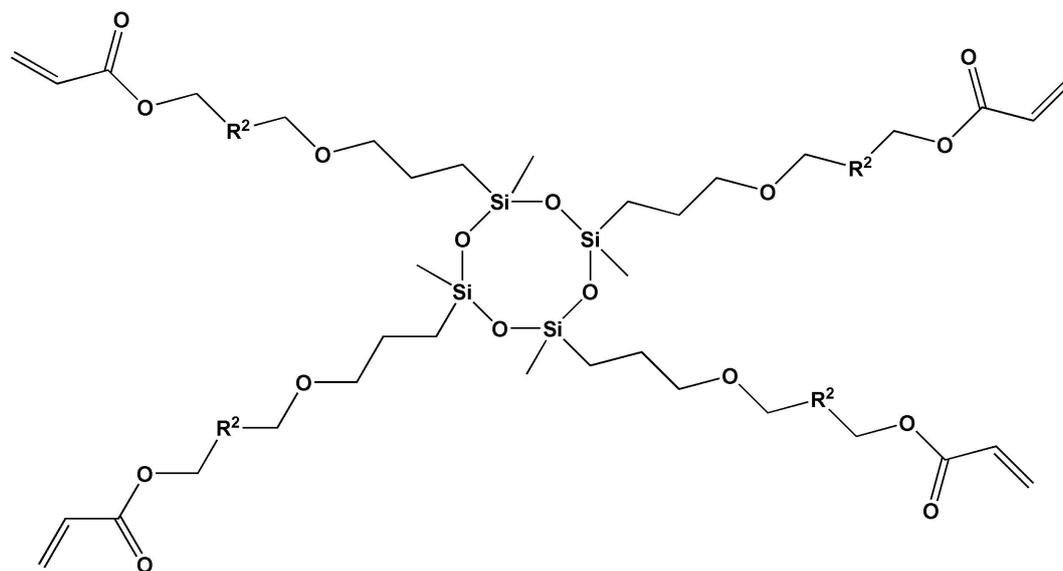
[0096] [화학식 1]



[0097] (상기 화학식 1에서,  
[0098] R<sup>1</sup>은 -(CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>- 이고,

[0099] 여기서, a는 독립적으로 0-5의 정수이고);  
[0100]

[0102] [화학식 2]

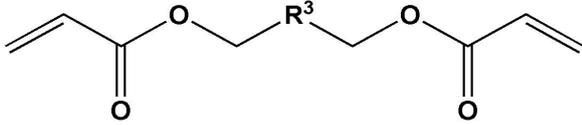


[0103] (상기 화학식 2에서,  
[0104]

[0105]  $R^2$ 는  $-(CF_2OCF_2)_b-$  이고,

[0106] 여기서, b는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[0108] [화학식 3]



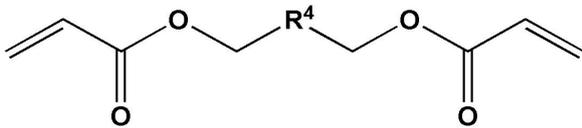
[0109]

[0110] (상기 화학식 3에서,

[0111]  $R^3$ 는  $-(CF_2OCF_2)_c-$  이고,

[0112] 여기서, c는 0-5의 정수이고);

[0114] [화학식 4]



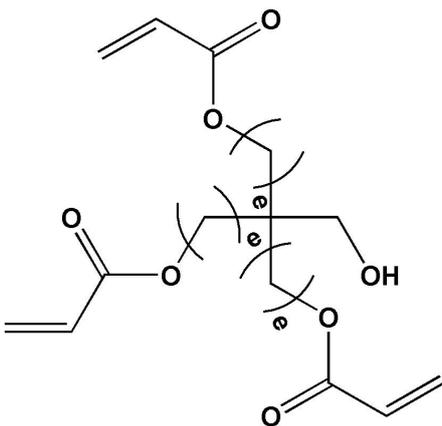
[0115]

[0116] (상기 화학식 4에서,

[0117]  $R^4$ 는  $-(CF_2CF_2)_d-$  이고,

[0118] d는 0-5의 정수이고);

[0120] [화학식 5]

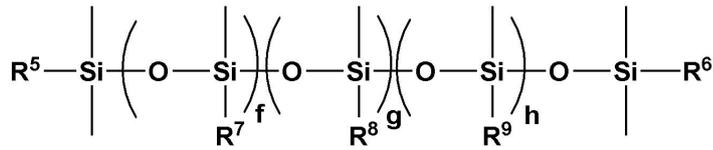


[0121]

[0122] (상기 화학식 5에서,

[0123] e는 독립적으로 0-5의 정수이고);

[0125] [화학식 6]



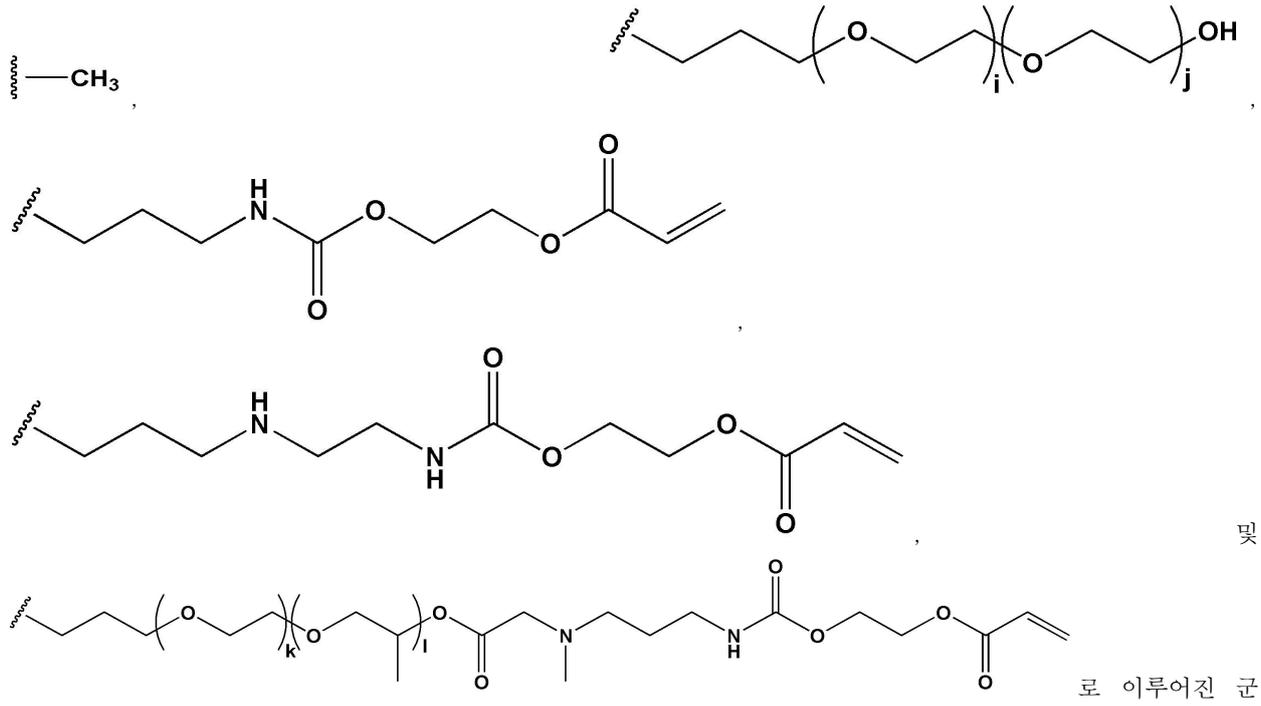
[0126]

[0127] (상기 화학식 6에서,

[0128] f, g, 및 h는 독립적으로 0-20의 정수이고,

[0129] R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 독립적으로

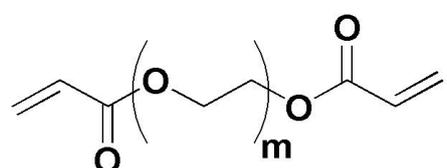
[0130]



으로부터 선택되는 어느 1종이고,

[0131] 여기서, i, j, k 및 l은 독립적으로 1-20의 정수이고); 및

[0133] [화학식 7]



[0134]

[0135] (상기 화학식 7에서,

[0136] m은 1-20의 정수이다).

[0138] 이하, 본 발명에 따른 콜투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0140] 본 발명의 일 측면에서,

[0141] 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물은 조성물의

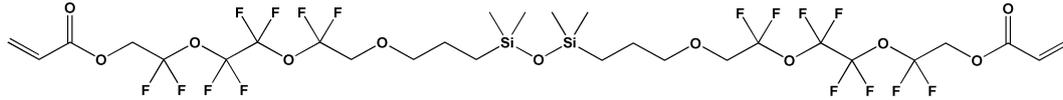
우수한 패턴 전사성, 경화 속도, 경화 시 발생하는 수축 감소의 기능을 부여하는 성분인 것으로 이해할 수 있다.

[0142] 특정 이론에 제한되지 않으나, 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 높은 불소기 함유로 인하여, 표면 에너지를 낮출 수 있는 바, 이로부터 본 발명 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 이형성이 보다 향상되는 것으로 이해될 수 있다.

[0144] 본 발명의 일 구체예에서,

[0145] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0146] [화학식 1a]

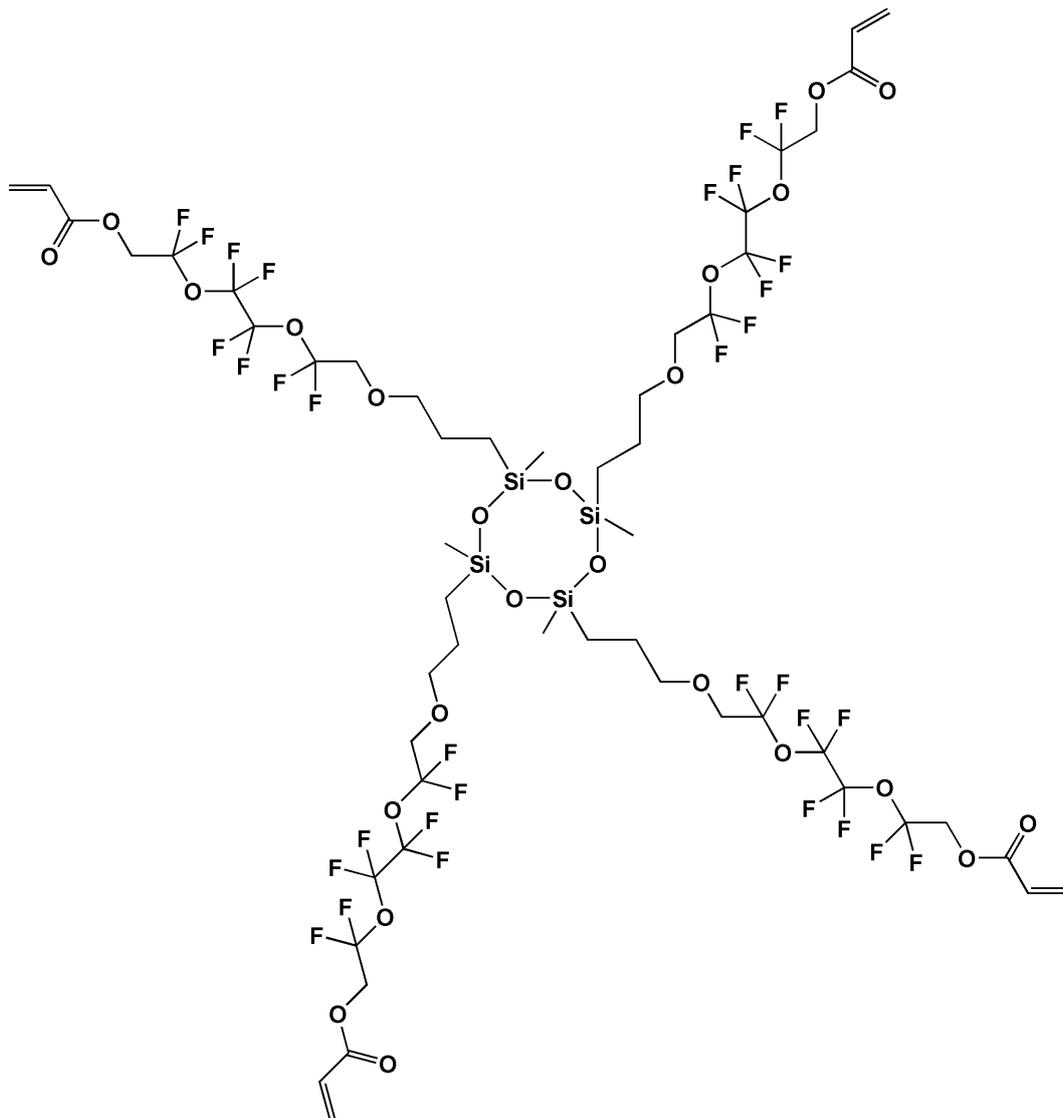


[0147]

[0149] 본 발명의 다른 구체예에서,

[0150] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0151] [화학식 2a]

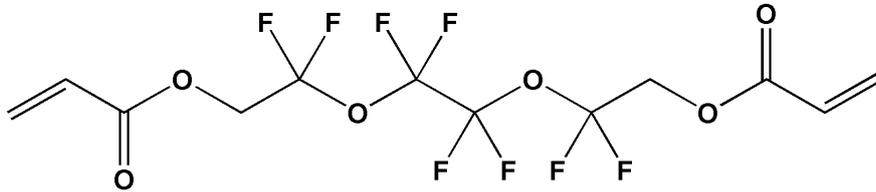


[0152]

[0154] 본 발명의 또 다른 구체예에서,

[0155] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0156] [화학식 3a]



[0157]

[0159] 본 발명의 다른 측면에서,

[0160] 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물은 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물 전체 중량에 대하여, 1 내지 30 중량% 로 포함되는 것이 바람직하고, 5 내지 25 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하고, 10 내지 25 중량%로 포함되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0161] 1 중량% 미만으로 포함되는 경우, 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 이형성이 저하되는 문제가 있고, 특히 본 발명 조성물을 사용하여 제작되는 복제 몰드의 경우, 사용시 또 다른 나노 임프린트용 수지와 이형성 측면에서, 문제점이 발생할 수 있다. 한편, 30 중량% 초과로 포함되는 경우, 조성물의 점도 향상이 지나치게 심화되는 바, 롤투를 나노 임프린트 공정에 적합하지 못한 문제가 발생한다.

[0163] 본 발명의 또 다른 측면에서,

[0164] 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중 1종 화합물을 선택하여, 본 발명 조성물에 포함될 수 있으나, 다르게는 2종 이상의 화합물을 혼합하여 본 발명 조성물에 포함되는 것이 바람직할 수 있는데, 예를 들어, 2종의 화합물이 혼합되어 조성물에 포함되는 경우, 두 화합물의 비율은 0.1 내지 20 중량부로 혼합되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3종의 화합물이 모두 혼합되어 포함될 수 있고, 이 경우, 화학식 1로 표시되는 화합물: 화학식 2로 표시되는 화합물: 화학식 3으로 표시되는 화합물의 중량비는 0.1 - 1 : 0.1 - 2 : 1 - 3 인 것이 조성물의 특성 측면에서 바람직할 수 있다.

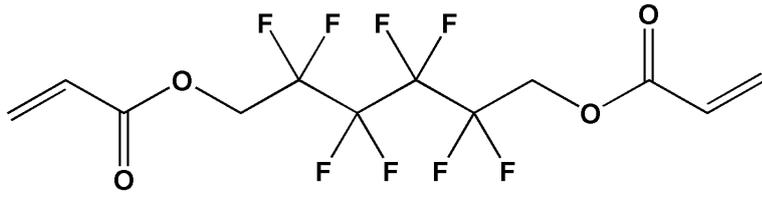
[0166] 본 발명의 다른 측면에서,

[0167] 상기 화학식 4 내지 7로 표시되는 첨가제는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 다관능 아크릴계와 반응하여 가교 (cross-linking) 구조를 갖을 수 있고, 상기 첨가제를 사용하는 것으로부터 본 발명 조성물, 또는 복제 몰드의 경화 밀도가 향상되고, 나아가 경화성, 내화학성, 내구성 등의 특성이 향상되는 것으로 이해될 수 있다.

[0169] 본 발명의 일 구체예에서,

[0170] 상기 화학식 4로 표시되는 첨가제는 하기 화학식 4a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0171] [화학식 4a]

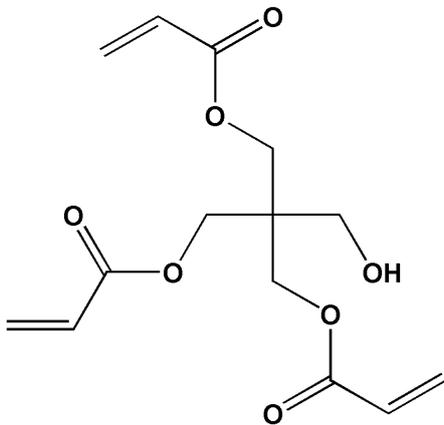


[0172]

[0174] 본 발명의 다른 구체예에서,

[0175] 상기 화학식 5로 표시되는 첨가제는 하기 화학식 5a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0176] [화학식 5a]

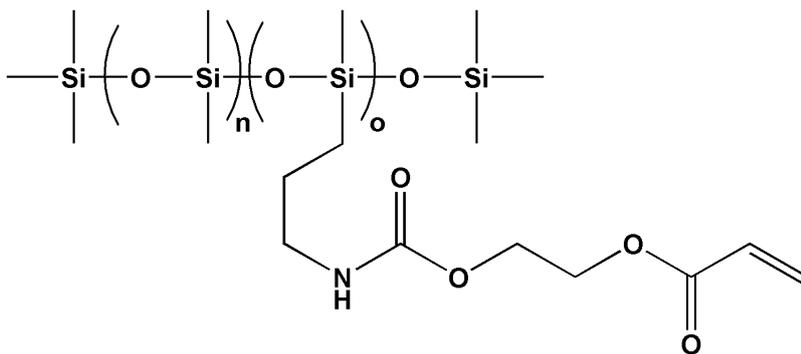


[0177]

[0179] 본 발명의 또 다른 구체예에서,

[0180] 상기 화학식 6으로 표시되는 첨가제는 하기 화학식 6a 내지 6e 로 표시되는 화합물 중 선택되는 어느 하나 이상 일 수 있다.

[0181] [화학식 6a]

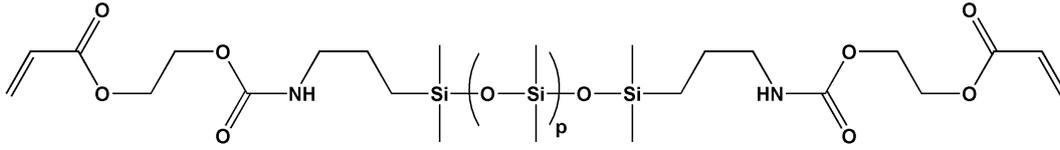


[0182]

[0183] (상기 화학식 6a에서,

[0184] n 및 o은 독립적으로 1-20의 정수이다).

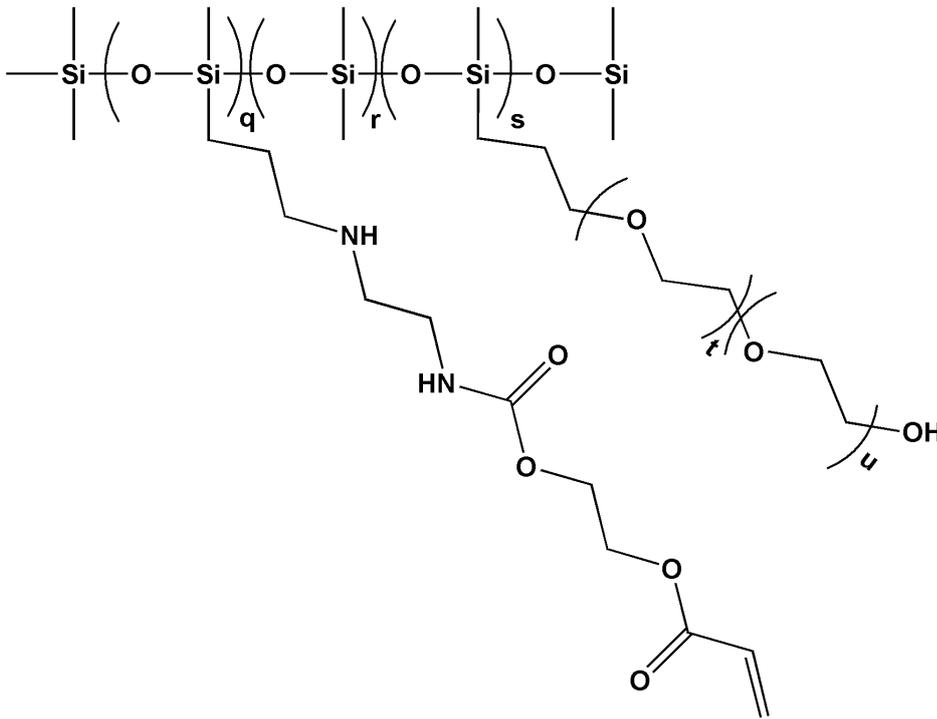
[0186] [화학식 6b]



[0187]

[0188] (상기 화학식 6b에서,  
[0189] p는 1-20의 정수이다).

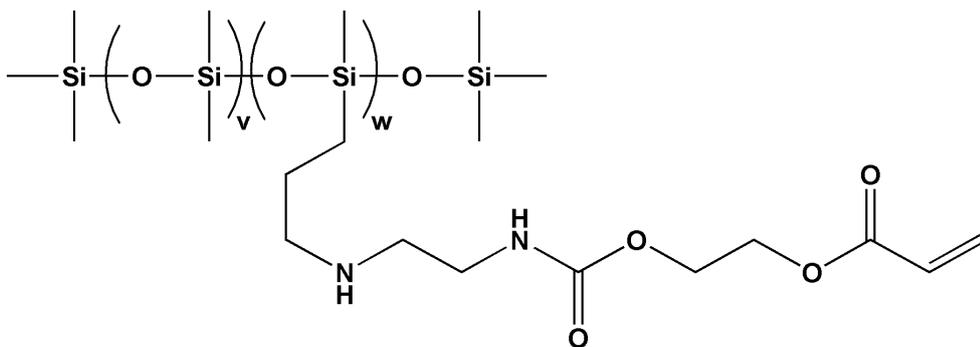
[0191] [화학식 6c]



[0192]

[0193] (상기 화학식 6c에서,  
[0194] q, r, s, t 및 u는 독립적으로 1-20의 정수이다).

[0196] [화학식 6d]

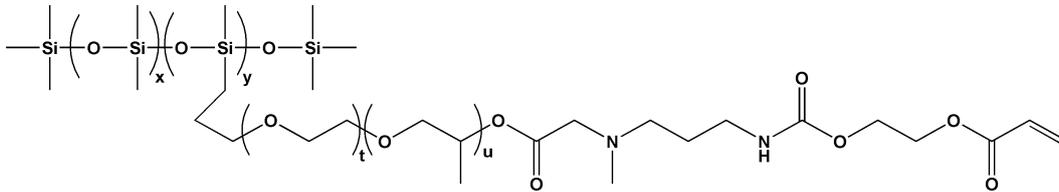


[0197]

[0198] (상기 화학식 6d에서,

[0199] v 및 w는 독립적으로 1-20의 정수이다).

[0201] [화학식 6e]



[0202]

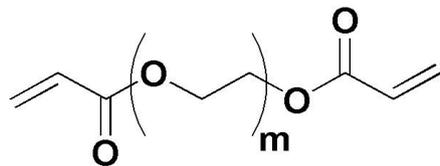
[0203] (상기 화학식 6e에서,

[0204] x 및 y는 독립적으로 1-20의 정수이다).

[0206] 본 발명의 다른 구체예에서,

[0207] 상기 화학식 7로 표시되는 첨가제는 하기 화학식 7a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0208] [화학식 7a]



[0209]

[0210] (상기 화학식 7a에서,

[0211] m은 5 내지 15의 정수이고, 바람직한 분자량은 700 g/mol이다)

[0213] 본 발명의 또 다른 측면에서,

[0214] 상기 화학식 4 내지 7로 표시되는 첨가제는, 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물 전체 중량에 대하여, 70 내지 99 중량%인 것이 바람직할 수 있다.

[0215] 만일, 첨가제가 70 중량% 미만으로 포함되는 경우, 이로부터 제작되는 본 발명 복제 몰드는 나노 임프린트용 수지와 이형성이 저하되는 문제가 발생하고, 한편 첨가제가 99 중량% 초과로 포함되는 경우, 조성물은 몰투몰 나노 임프린트 공정에 적합하지 않은 높은 점도를 나타내는 문제가 발생한다.

[0217] 본 발명의 또 다른 측면에서,

[0218] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물: 화학식 5로 표시되는 화합물: 화학식 6으로 표시되는 화합물 : 화학식 7로 표시되는 화합물의 중량비는 2.5-3.0 : 0.5-1.5 : 2.6-3.6 : 1.0-2.0인 것이 바람직할 수 있고, 2.5-3.0 : 0.5-1.0 : 2.6-3.1 : 1.0-1.5인 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0220] 나아가, 본 발명의 다른 측면에서,

[0221] 본 발명에 따른 몰투몰 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 광 개시제를 더 포함할 수 있다.

[0222] 여기서, 상기 광 개시제는 본 발명 조성물의 광 경화를 촉진시킬 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있고, 일 측면에서, 특히 몰투몰 공정에 적용되는 경우, 공정 속도에 본 발명 조성물이 적합한 속도로 광 경화될 수 있도록 광 경화를 촉진시킬 수 있는 광 개시제가 사용될 수 있다.

[0223] 본 발명의 일 구체예에서,

- [0224] 상기 광 개시제로는, 이에 제한되지 않으나, 페닐 글리옥실릭 에시드 메틸 에스테르, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 페닐 글리옥실릭 에시드 메틸 에스테르, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 또는 이의 조합 중 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0225] 일 측면에서, 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물에 있어서, 상기 광 개시제의 첨가 비율은, 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물 대비, 0.05 내지 5 중량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 1 중량부인 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0226] 0.05 중량부 미만으로 포함될 경우, 광 경화가 충분하게 촉진되지 못하는 문제가 있고, 5 중량부 초과로 포함될 경우, 광 경화에 필요한 양을 초과하여, 오히려 본 발명 조성물, 또는 이로부터 제조되는 복제몰드의 특성 측면에 문제가 될 수 있다.
- [0228] 한편, 본 발명의 다른 측면에서,
- [0229] 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 별도의 용매를 포함하지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0230] 일 구체예로, 용매가 포함되는 경우, 특히, 복제 몰드 제작 공정 중, 용매 증발에 따른 수축 등의 문제로부터, 복제 몰드의 패턴 구현이 어려워지는 문제가 있을 수 있다.
- [0232] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서,
- [0233] 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 미세패턴 박막이 제공된다.
- [0235] 본 발명의 미세패턴 박막의 일 측면에 있어서,
- [0236] 본 발명의 미세패턴 박막은, 몰드, 기관 등과의 이형성이 우수하여, 손상이 적고, 나아가 패턴 피치 측면에서도, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하로 세밀한 패턴 구현이 가능한 이점이 있다.
- [0237] 또한, 본 발명의 미세패턴 박막의 다른 측면에 있어서,
- [0238] 본 발명의 미세패턴 박막은, 높은 불소 함유로 표면에너지가 낮아, 몰드와의 이형성이 우수한 장점이 있다.
- [0239] 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은, 미세패턴 제작을 위한 공정 중, 사용되는 몰드의 전 영역으로 채워져야 되는데, 이를 위해서는 점도 특성이 매우 중요하다.
- [0240] 이러한 측면에서, 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 점도 특성은 유리하고, 예를 들어, 25℃에서 150 - 250 cp(centi-poise)의 점도를 나타낼 수 있고, 바람직하게는 180 - 220 cp의 점도를 나타낸다.
- [0241] 상기 점도가 150 cp 이하일 경우 기관상에서 조성물이 흘러내리는 문제점이 있고, 250 cp 초과일 경우 몰드의 패턴전사가 어려워, 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 성형되기 어려운 문제점이 있다.
- [0242] 특히, 복제 몰드 제작 측면에 있어서, 종래 기술은, 이러한 점도 특성을 달성할 수 없었고, 실질적으로 복제 몰드로 제작되어 미세패턴 전사가 가능한 바는 보이지 못했다. 더욱더 100 nm 이하의 미세패턴 구현은 종래 기술로는 불가능했던 바, 본 발명 조성물이 보이는 우수한 이형성, 패턴 전사성 등의 특성은 복제 몰드 제작 측면에서 특히 유리한 것으로 이해될 수 있다.
- [0243] 또한, 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 바람직한 점도 범위에 있으므로, 유동성이 우수하기 때문에 몰드의 캐비티 (cavity) 내 상기 조성물이 빈틈없이 흘러들기 쉽고 롤 가압에 의한 결합, 버블에 의한 결합을 일으키지 않으므로, 몰드로 인한 잔사가 남지 않아 가공적으로 우수한 장점을 가

진다.

- [0244] 나아가, 본 발명의 미세패턴 박막의 또 다른 측면에 있어서,
- [0245] 본 발명의 미세패턴 박막은, 광 투과성, 성형성 등이 우수한 이점이 있다.
- [0246] 이러한 특성은, 미세패턴 박막에 사용되는 본 발명 조성물 자체의 투과성이 높으므로, 광을 조사하였을 때 조성물의 외부뿐만 아니라 내부까지 광이 조사되므로 전체적으로 균일하게 경화가 유도되는 것으로부터 달성되는 것으로 이해될 수 있다.
- [0247] 상술한 바와 같이 본 발명 미세패턴 박막의 이점은, 본 발명에 따른 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이, 이를 구성하는 각각의 구성요소가 발휘하는 기능들이 결합되어 몰드와의 이형성, 경화성, 패턴 전사성, 기관과의 밀착성, 내화학성, 내구성, 투과성 등이 현저히 우수한 것에 기인하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0248] 본 발명의 미세패턴 박막의 일 구체예에서,
- [0249] 롤투를 공정을 이용하여, 0.01 - 100 nm 피치(pitch)의 미세패턴 박막이 제조될 수 있음을 확인하였다(실험예 2 및 도 1 참조).
- [0250] 본 발명의 미세패턴 박막의 또 다른 구체예에서,
- [0251] 미세패턴 박막의 미세패턴 구현을 SEM 이미지로 확인하였을 뿐 아니라, 제조된 미세패턴 박막을 최종적으로 몰드로서 사용할 수 있음을 보였다(도 2 참조).
- [0252] 이는, 본 발명 조성물로부터 우수한 미세패턴 박막이 제조될 수 있을 뿐 아니라, 미세패턴 박막의 특성으로부터 이를 다시 나노 임프린트 몰드로 사용할 수 있음을 보인 것으로, 미세패턴 박막을 다시 몰드로 사용함에 있어, 우수한 패턴 전사성 이형성 등의 몰드로서의 기능적인 측면에 있어서도, 우수함을 도 2와 같이 확인하였다.
- [0253] 따라서, 본 발명 미세패턴 박막은 나노 임프린트용 몰드로서 기능할 수 있고, 본 발명은 이를 포함한다. 바람직하게 상기 몰드는, 복제 몰드로 이해될 수 있고, 본 발명 복제 몰드는, 바람직하게 롤투를 공정에 적용되는 복제 몰드인 것으로 이해될 수 있다.
- [0255] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서,
- [0256] 상기 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 포함하는 나노 임프린트용 복제 몰드가 제공된다.
- [0258] 본 발명 나노 임프린트용 복제 몰드의 일 측면에 있어서,
- [0259] 본 발명 복제 몰드는 높은 불소기 함유로 표면에너지가 낮아, 나노 임프린트용 수지와와의 이형성이 우수한 장점이 있다.
- [0260] 일반적으로, 나노 임프린트 공정에서, 마스터 몰드를 이용하여 반복적으로 공정을 수행할 경우, 마스터 몰드 패턴이 손상되어지거나, 패턴이 나노 임프린트용 수지의 반복적 사용으로 막히는 경우가 발생된다. 따라서, 마스터 몰드로부터 복제 몰드를 제작하여, 상기 복제 몰드를 이용하여 임프린트 공정을 수행할 수 있으며, 상기 복제 몰드로 제조되기 위하여 요구되는 특성은 나노 임프린트용 수지와와의 이형성이 우수해야 하는 바, 이러한 측면에서 본 발명이 제공하는 복제 몰드는 종래 기술 대비 우수한 이형성을 달성하고, 지속 사용 가능하다.
- [0261] 또한, 본 발명 나노 임프린트용 복제 몰드의 다른 측면에 있어서,
- [0262] 본 발명 복제 몰드는 균일한 경화도를 나타내고, 내구성이 우수한 이점이 있다.
- [0263] 이는, 복제 몰드 제작에 사용되는 조성물 자체의 광 투과성이 높은 특성으로부터, 광 경화시, 조성물의 외부뿐만 아니라 내부까지 광이 고르게 조사되어 전체적으로 균일하게 경화가 유도되는 것으로부터 달성되는 이점인 것으로 이해될 수 있다.
- [0264] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 나노 임프린트용 복제 몰드는, 나노 임프린트용 수지와와의 이형성, 경화성, 패턴 전사성, 기관과의 밀착성, 내화학성, 내구성, 투과성 등이 현저히 우수하므로 복제 몰드로서 기능이 우수한

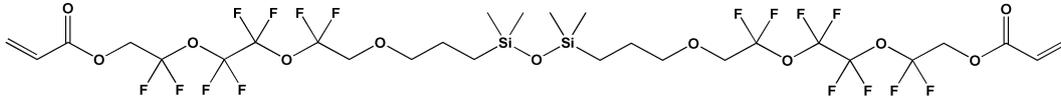
고, 특히 종래 기술에서 달성될 수 없는 미세패턴 전사성을 도 2와 같이 입증한 바, 실질적으로 산업 현장에 적용될 수 있는 기술이다.

- [0265] 특히, 롤투롤 공정에 있어서, 복제 몰드의 기능적인 요구 특성은 보다 까다롭고, 특히 미세패턴 전사를 위해서는, 더더욱 복제 몰드와 수지와의 이형성, 패턴 전사성, 몰드의 내구성 등 요구되는 조건이 많고, 엄격하다.
- [0266] 본 발명에서는 놀랍게도, 이러한 요구조건을 모두 충족시킬 수 있고, 롤투롤 공정에 적용하여, 실질적으로 100 nm 이하의 미세패턴이 전사된 박막을 제조하였고, 그 결과를 도 2와 같이 입증하였다(실험예 3 및 도 2 참조).
- [0268] 또한, 본 발명의 다른 측면에서,
- [0269] 기관상에 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 도포하는 단계(단계 1);
- [0270] 상기 단계 1의 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 도포된 기관상에 마스터 몰드를 가압하는 성형 단계(단계 2); 및
- [0271] 상기 단계 2에서 성형된 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물에 광을 조사하여 경화시킨 후, 몰드와 기관을 이형시키는 단계(단계 3)를 포함하는, 나노 임프린트용 복제 몰드의 제조방법이 제공된다.
- [0273] 이하, 본 발명에 따른 복제 몰드의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0275] 먼저, 본 발명에 따른 복제 몰드의 제조방법에 있어서,
- [0276] 단계 1은 기관 상에 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 도포하는 단계이다.
- [0277] 구체적으로, 상기 단계 1은, 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 점도가 25℃에서, 150 cp 미만일 경우 기관상에 도포할 때 점도가 낮아 흘러내리는 문제점이 발생할 수 있으므로 25℃에서 150-250 cp의 점도, 바람직하게는 180-220 cp의 점도를 갖도록 도포하는 바람직하다.
- [0279] 본 발명에 따른 복제 몰드의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물이 도포된 기관상에 마스터 몰드를 가압하는 성형 단계이다.
- [0280] 상기 성형 단계는 본 발명 조성물에 패턴을 전사하는 단계로 이해될 수 있고, 예를 들어 100 nm 이하의 미세 패턴을 전사하는 단계인 것으로 이해될 수 있다.
- [0281] 이때, 상기 마스터 몰드를 단순히 조성물에 가압하여 성형시킬 수 있으나, 롤투롤 공정에 적용하여 마스터 몰드(마스터 롤)를 사용하여, 조성물에 패턴을 전사하여 성형시킬 수 있다.
- [0282] 특히, 본 발명 조성물의 우수한 이형성 및 패턴 전사성은 이 단계에서 유리한 이점으로 작용한다.
- [0284] 나아가, 본 발명에 따른 복제 몰드의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 성형된 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물에 광을 조사하여 경화시킨 후, 몰드와 기관을 이형시키는 단계이다.
- [0285] 이 단계에서, 사용되는 광은, 종래 광 경화시 사용되는 파장의 광이라면, 제약 없이 사용될 수 있고, 예를 들어, 특히 본 발명 조성물을 경화시킬 수 있는 최소한의 조건 이상의 광 조사라면, 본 발명에 적용할 수 있고, 예를 들어, 상기 광은 자외선 (ultraviolet rays, UV), 감마선 (gamma ray), 전자선 (electron beam) 등을 사용할 수 있으며, 자외선을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0286] 한편, 광 경화시 광 조사에 의한 빠른 경화를 달성하기 위하여, 상기 제조방법에 사용되는 기관은 투명한 것을 사용할 수 있고, 또한 이 측면에서, 본 발명 조성물의 투명성은 빠른 광 경화와 조성물 전체의 고른 경화성 측면에서 유리한 이점이 될 수 있다.

[0288] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0289] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0291] <제조예 1> 불소화 실록산계 화합물의 제조 1



[0292]

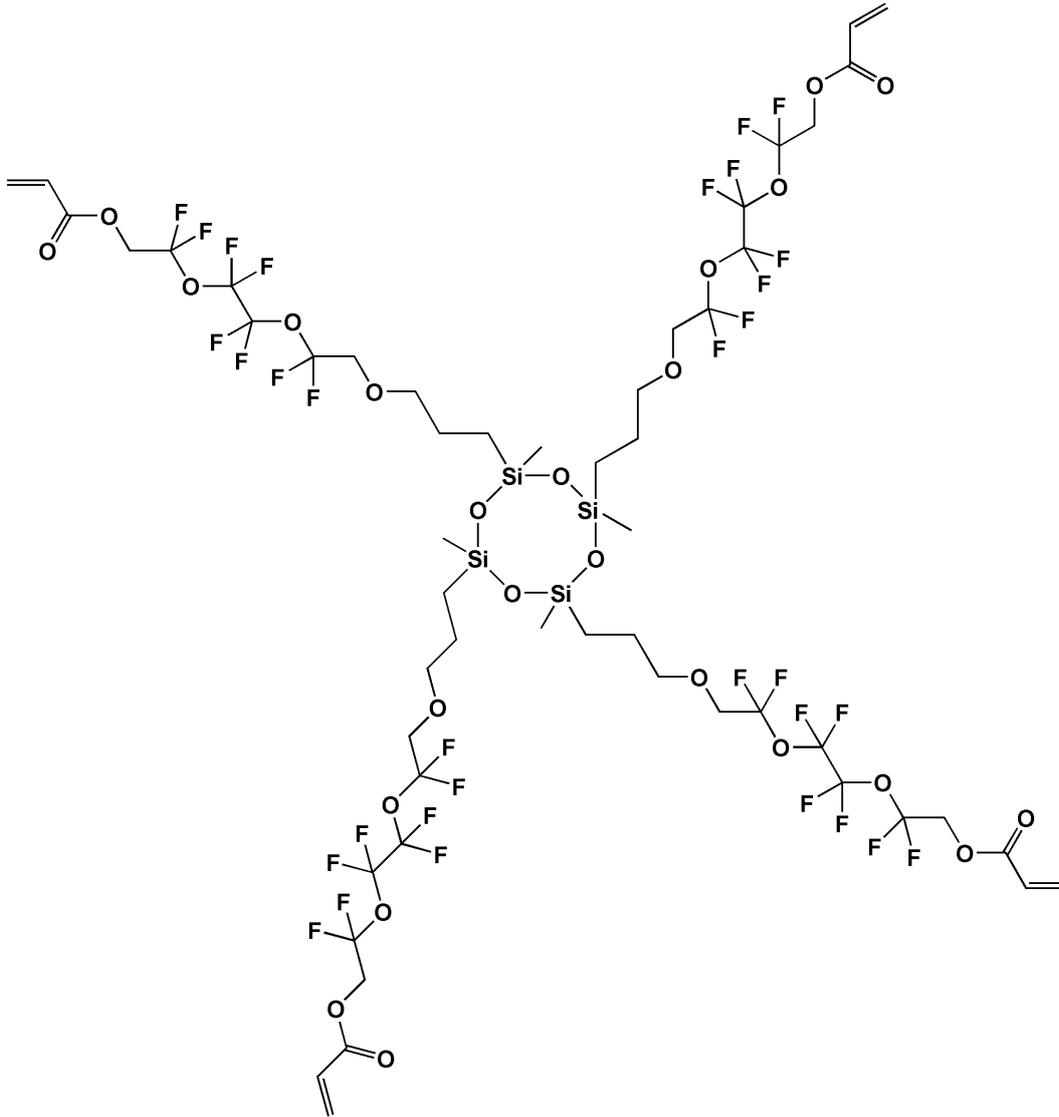
[0294] 단계 1: 3구 플라스크에 플루오리네이트드 트리에틸렌 글리콜(fluorinated triethylene glycol)(5 g, 17.01 mmol)을 테트라하이드로퓨란(25 mL)에 용해시킨 후 수산화나트륨(0.48 g, 11.91 mmol)을 넣고 30분 동안 교반시켰다. 상기 혼합용액에 알릴브로마이드(1.44 g, 11.91 mmol)를 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 녹인 용액을 천천히 적하하였다. 질소 분위기에서 40℃로 12시간 동안 반응시킨 후, 실온으로 냉각시켜 반응을 종결시키고 침전물을 여과한 후, 에틸아세테이트로 추출하여 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물을 48% 수득률로 무색의 액체(F8OH)형태로 얻었다.

[0296] 단계 2: 3구 플라스크에 1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1 g, 7.44 mmol)을 톨루엔(20 mL)에 용해시킨 후 Pt 촉매(1 mL)를 넣고 30분 동안 교반시켰다. 상기 혼합 용액에 상기 단계 1에서 얻은 F8OH(5.47 g, 16.37 mmol)를 톨루엔(20 mL)에 녹인 용액을 천천히 적하하였다. 질소 분위기에서 60℃로 15시간 동안 반응시킨 후, 실온으로 냉각시켜 반응을 종결시키고 목탄을 첨가하여 교반시켰다. 목탄 침전물을 여과한 후 감압하여 용매를 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 무색의 액체(F8D<sub>2</sub>OH)를 수득률 54%로 얻었다.

[0298] 단계 3: 3구 플라스크에 상기 단계 2에서 얻은 F8D<sub>2</sub>OH(5 g, 6.26 mmol)를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 0℃로 냉각시켰다. 상기 혼합 용액에 트리에틸아민(0.95 g, 9.4 mmol)을 천천히 적하하여 30분 동안 교반시킨 후, 아크릴로일 클로라이드(0.84 g, 9.4 mmol)를 천천히 적하하고 상온에서 15시간 반응시켰다. 침전물을 여과한 후, 에틸아세테이트로 추출하여 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물을 64% 수득률로 무색의 액체(F8D<sub>2</sub>Ac)형태로 얻었다.

[0299] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : ppm 6.49-6.43 (d, 1H), 6.17-6.13 (q, 1H), 5.94-5.90 (d, 1H), 4.52-4.49 (t, 2H), 3.78-3.71 (t, 2H), 3.57-3.50 (t, 2H), 1.57-1.52 (t, 2H) 0.48-0.42 (m, 2H), 0.00 (s, 6H).

[0301] <제조예 2> 불소화 실록산계 화합물의 제조 2



[0302]

[0304] 단계 1: 3구 플라스크에 플루오리네이티드 트리에틸렌 글리콜(5 g, 17.01 mmol)을 테트라하이드로퓨란(25 mL)에 용해시킨 후 수산화나트륨(0.48 g, 11.91mmol)을 넣고 30분 동안 교반시켰다. 상기 혼합 용액에 알릴브로미드(1.44 g, 11.91 mmol)을 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 녹여 반응물에 천천히 적하하였다. 질소 분위기에서 40℃로 12시간 동안 반응시킨 후, 실온으로 냉각시켜 반응을 종결시키고 침전물을 여과한 후, 에틸아세테이트로 추출하여 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조 시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물을 48% 수득률로 무색의 액체(F8OH)형태로 얻었다.

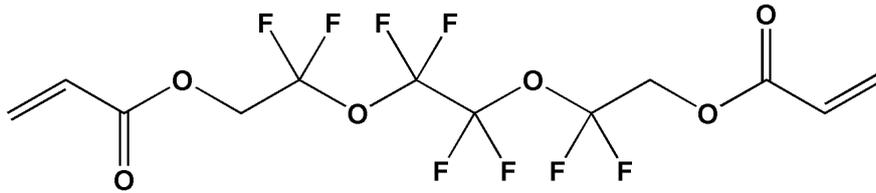
[0306] 단계 2: 3구 플라스크에 2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산(2 g, 8.32 mmol)을 톨루엔(20 mL)에 용해 시킨 후 Pt 촉매(1.5 mL)를 넣고 30분 동안 교반시켰다. 단계 1의 화합물 F8OH(12.23 g, 36.61 mmol)를 톨루엔(20 mL)에 녹여 반응물에 천천히 적하하였다. 질소 분위기에서 60℃로 15시간 동안 반응시킨 후, 실온으로 냉각시켜 반응을 종결시키고 목탄을 첨가하여 교반시켰다. 목탄 침전물을 여과한 후 감압하여 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 무색의 액체(F8D<sub>4</sub>OH)를 수득률 58%로 얻었다.

[0308] 단계 3: 3구 플라스크에 F8D<sub>4</sub>OH(2 g, 1.27 mmol)를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 0℃로 냉각시켰다. 반응 용액에 트리에틸아민(0.56 g, 5.58 mmol)을 천천히 적하하여 30분 동안 교반한 후 아크릴로일클로라이드(0.51 g,

5.58 mmol)을 천천히 적하한 후 상온에서 15시간 반응시켰다. 침전물을 여과한 후 에틸 아세테이트로 추출하여 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조 시킨 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물을 42% 수득률로 무색의 액체(F8D<sub>4</sub>Ac)형태로 얻었다.

[0309] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : ppm 6.46-6.40 (d, 1H), 6.13-6.08 (q, 1H), 5.98-5.86 (d, 1H), 4.49-4.42 (t, 2H), 3.78-3.70 (t, 2H), 3.47-3.38 (t, 2H), 1.54-1.48 (t, 2H) 0.48-0.42 (m, 2H), 0.00 (s, 3H).

[0311] <제조예 3> 불소화 아크릴 화합물의 제조



[0312]

[0313] 단계 1: 3구 플라스크에 플루오리네이티드 트리에틸렌 글라이콜(5 g, 17.01 mmol)을 테트라하이드로퓨란(25 mL)에 용해시킨 후 트리에틸아민(3.78 g, 37.42 mmol)을 천천히 적하하여 30분 동안 교반한 후 아크릴로일클로라이드(3.39 g, 37.42 mmol)을 천천히 적하한 후 상온에서 6시간 반응시켰다. 침전물을 여과한 후 에틸 아세테이트로 추출하여 얻어진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조 시킨 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물을 76% 수득률로 무색의 액체(F8Ac)형태로 얻었다.

[0314] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : ppm 6.54-6.49 (d, 1H), 6.21-6.14 (q, 1H), 5.99-5.96 (d, 1H).

[0316] <실시예 1-20> 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 제조

[0317] 본 발명에 따른 롤투롤 나노임프린트용 광중합성 조성물을 제조하기 위하여, 상기 제조예 1 내지 3에서 얻은 화합물 및 하기 A 내지 F의 첨가제를 하기 표 1의 비율로 혼합한 후, 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 1시간 동안 교반하여 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 제조하였다.

표 1

실시예	A	B	C	D	제조예1	제조예2	제조예3	E	F
1	30	10	31(6a)	15	1	9	-	2	2
2	30	10	31(6a)	15	2	8	-	2	2
3	30	10	31(6a)	15	3	7	-	2	2
4	30	10	31(6a)	15	4	6	-	2	2
5	30	10	31(6a)	15	5	5	-	2	2
6	30	10	31(6a)	15	6	4	-	2	2
7	30	10	31(6a)	15	7	3	-	2	2
8	30	10	31(6a)	15	8	2	-	2	2
9	30	10	31(6a)	15	9	1	-	2	2
10	30	10	31(6a)	15	10	-	-	2	2
11	30	10	31(6a)	15	-	10	-	2	2
12	30	10	31(6b)	15	-	10	-	2	2
13	30	10	31(6c)	15	-	10	-	2	2
14	30	10	31(6d)	15	-	10	-	2	2
15	30	10	31(6e)	15	-	10	-	2	2
16	25	10	31(6a)	10	5	5	10	2	2
17	25	10	31(6a)	10	10	-	10	2	2
18	25	10	31(6a)	10	-	10	10	2	2
19	30	5	31(6a)	10	10	-	15	2	2
20	30	5	31(6a)	10	-	10	15	2	2

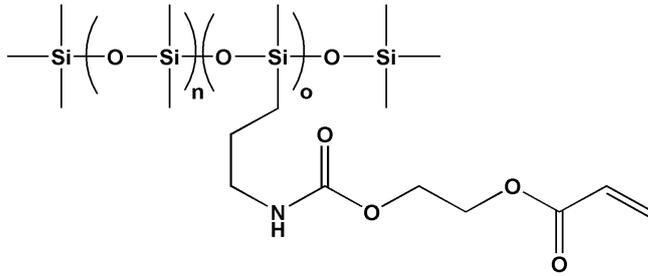
[0320] (상기 표 1에서

[0321] 단위는 중량%이고,

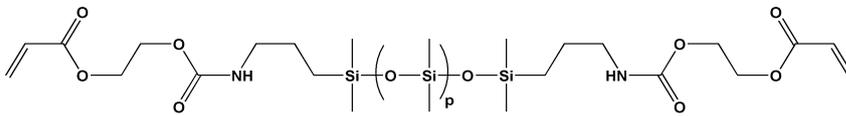
[0322] A는 퍼플루오르 헥실디아크릴레이트(Perfluorohexyl diacrylate)이고,

[0323] B는 펜타에리스리톨 트리악릴레이트(Pentaerythritol triacrylate)이고,

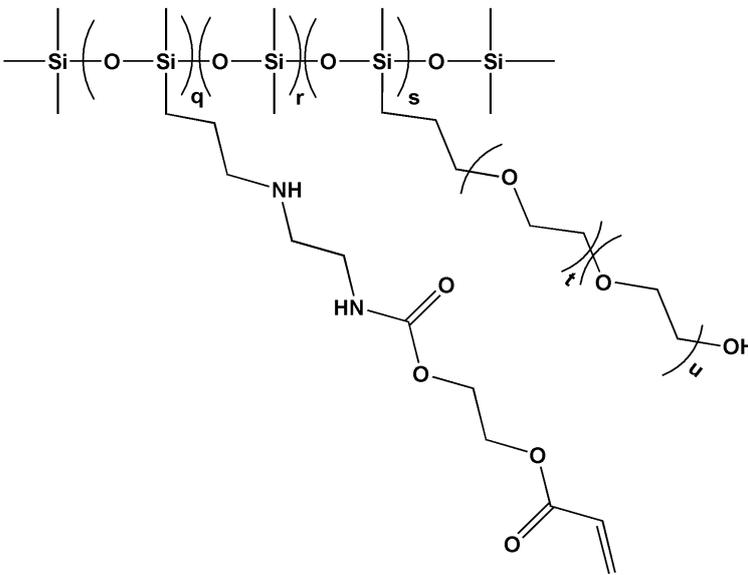
[0324] C는 실록산계 우레탄 아크릴레이트 올리고머(Siloxane urethan acrylate oligomer)로서,



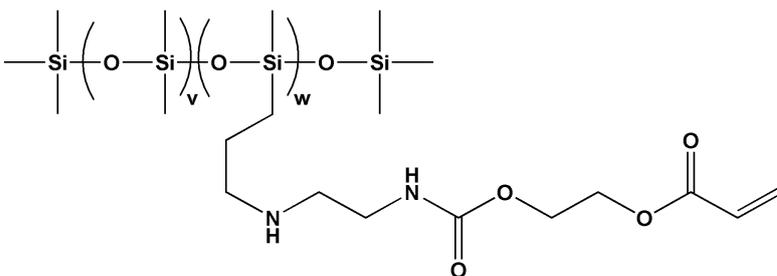
[0325] 6a은 정수이다)이고; (여기서, n 및 o는 독립적으로 1-20의



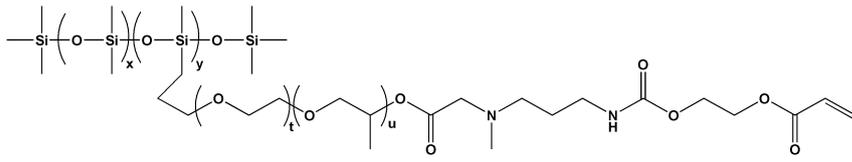
[0326] 6b는 정수이다)이고; (여기서, p는 1-20의 정수이



[0327] 6c는 정수이다)이고; (여기서, q, r, s, t 내지 u는 독립적



[0328] 6d는 정수이다)이고; 및 (여기서, v 및 w는 독립적으로 1-20



- [0329] 6e는 (여기서, x 및 y는 독립적으로 1-20의 정수이다)이다
- [0330] D는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Polyethylene glycol diacrylate)이고,
- [0331] E는 페닐 글리옥실릭 에시드 메틸 에스테르(상품명 : Darocure MBF, 제조사 : BASF)이고,
- [0332] F는 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(상품명 : Irgacure TPO, 제조사 : BASF)이다.)

[0334] <비교예 1-2> 불소화 트리에틸렌 글라이콜 아크릴레이트를 포함하지 않는 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 제조

[0335] 상기 제조예 1 내지 3에서 얻은 불소화 트리에틸렌 글라이콜 아크릴레이트계 화합물을 포함하지 않고 A 내지 F 첨가제로 표 2의 비율로 혼합한 후, 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 1시간 동안 교반하여 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을 제조하였다.

**표 2**

비교예	A	B	C(6e)	D	E	F
1	30	15	36	15	4	-
2	30	10	36	20	2	2

- [0338] (상기 표 2에서,
- [0339] A, B, C, D, E 및 F는 상기 표 1에서 설명한 바와 동일하다.)

[0341] <실험예 1> 조성물의 점도 평가

[0342] 롤투를 공정에 적합하게 사용될 수 있는지 알아보기 위하여, 본 발명에 따른 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 점도 특성을 평가하였다.

[0344] 제조예 1 내지 3을 포함하는 실시예 1 내지 20의 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물, 제조예 1 내지 3을 포함하지 않는 비교예 1 내지 2의 롤투를 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물을, 25℃에서 Micro VISC를 이용하여 점도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	점도(cp), 25℃
실시예1	224.1
실시예2	223.8
실시예3	223.1
실시예4	222.7
실시예5	219.8
실시예6	217.2
실시예7	214.4
실시예8	211.7
실시예9	208.3
실시예10	206.5

실시예11	225.7
실시예12	200.4
실시예13	205.4
실시예14	217.7
실시예15	218.5
실시예16	218.7
실시예17	207.8
실시예18	224.3
실시예19	195.4
실시예20	197.6
비교예1	275.1
비교예2	263.7

[0348] 표 3에 나타난 바와 같이, 제조예 1 내지 3을 포함하는 실시예 1 내지 20에서 제조된 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 롤투롤 나노 임프린트 공정에 적합한 150-250cp의 점도(25℃)를 나타내었다. 반면, 비교예 1 내지 2의 경우 250cp 초과 점도를 나타내어 롤투롤 나노 임프린트 공정에 적합하지 않았다.

[0350] 따라서, 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 롤투롤 나노 임프린트 공정에 적합한 점도를 가지고 있는 바, 롤투롤 공정을 통하여, 우수한 미세패턴 박막으로 제조될 수 있음을 알 수 있다.

[0352] <실험예 2> 패턴 전사성 및 몰드와의 이형성 평가

[0353] 본 발명에 따른 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물의 패턴 전사성 및 몰드와의 이형성을 평가하기 위하여, 실시예 20의 조성물을 사용하여, 다음과 같이 나노 임프린트 공정을 수행하였다.

[0355] 구체적으로, 100nm 피치의 마스터 몰드를 이용하여 실시예 20 조성물을 기판상에 올려 압력을 가하고, 자외선을 1분동안 조사하여 나노 임프린트 공정을 수행하였고, 공정 후, 마스터 몰드와의 이형성을 평가하고, 패턴 전사성을 확인하기 위하여, SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경)을 이용하여 도 1과 같이 사진으로 나타내었다.

[0357] 도 1을 살펴보면, D1=57.44nm, D2=54.66nm로, 100nm 이하 피치의 패턴이 구현되었음을 확인할 수 있고, 미세패턴 형상에 있어서, 갈라짐이 없고, 균일하고 매끈한 모양을 확인할 수 있다.

[0358] 이로부터, 본 발명에 따른 광중합성 조성물은 몰드와의 이형성이 우수한 것을 알 수 있고, 특히 본 발명 광중합성 조성물을 사용하는 경우, 100 nm 이하의 미세패턴이 성공적으로 구현될 수 있음을 알 수 있다.

[0360] 따라서, 상기 롤투롤 나노 임프린트 복제 몰드 제작용 광중합성 조성물은 100nm 이하 피치의 미세패턴 박막을 효과적으로 제조할 수 있어, 디스플레이용 편광막, 반도체 분야, 홀로그램, 미디어용 구조체, 정밀 센서, 기계 부품 등의 미세 구조화된 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

[0362] <실험예 3> 복제 몰드를 사용한, 패턴 전사성 및 이형성 평가

[0363] 본 발명에서 제공하는 복제 몰드가 실제 롤투롤 나노임프린트 공정의 몰드로 사용될 수 있는지 평가하기 위하여, 본 발명 조성물을 사용하여 복제 몰드를 제작하고, 나노 임프린트용 경화수지와 이형성 및 패턴 전사성을 평가하였다.

[0365] 구체적으로, 상기 실험예 2와 같이 100nm 피치의 마스터 몰드를 이용하여 실시예 20 조성물로 미세패턴 박막을 제작한 후, 이를 롤투롤 장비에 에폭시 수지로 고정하여 복제 몰드로 사용하였다.

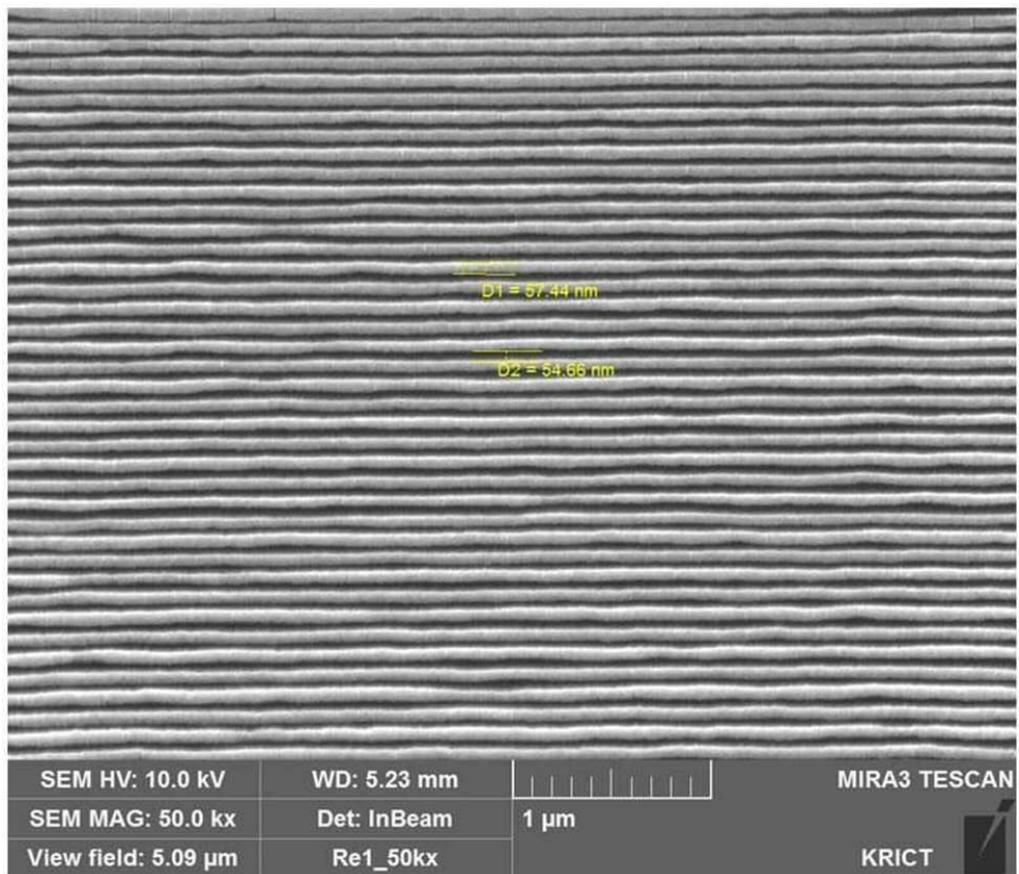
[0366] 장비된 복제 몰드를 사용한 롤투롤 공정은, 또 다른 나노 임프린트용 수지(실시예 20)를 기판 상에 공급하고, 기판으로 사용되는 막의 팽팽함을 조절하고, 웹 (web)의 속도와 롤에 가해지는 압력을 설정하여 자외선으로 경화시키는, 나노 임프린트 롤투롤 공정을 수행하였고, 그 결과 제조된 미세패턴 박막의 형상을, SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경)을 이용하여 도 2에 사진으로 나타내었다.

[0368] 도 2를 살펴보면, 본 발명 복제 몰드를 사용한 경우에도, D1=53.18nm, D2=54.66nm로, 100nm 이하 피치의 미세패턴 박막이 성공적으로 제조되었음이 확인되는 바, 본 발명 복제 몰드의 우수한 패턴 전사성과 이형성을 확인할 수 있다.

[0370] 따라서, 본 실험의 결과와 같이 100 nm 이하의 미세패턴 전사가 가능한 몰드로서 우수한 기능이 확인되는 본 발명 복제 몰드는, 나노 임프린트용으로 우수하게 사용될 수 있을 뿐 아니라, 특히 롤투롤 공정에 적용될 수 있는 수준으로 패턴 전사성, 이형성이 우수함이 입증되는 바, 종래 고가의 마스터 몰드, 마스터 롤을 대체할 수 있다.

**도면**

**도면1**



도면2

