



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0015304
(43) 공개일자 2011년02월15일

(51) Int. Cl.

C08F 222/18 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

B29C 59/02 (2006.01) B29K 83/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0072951

(22) 출원일자 2009년08월07일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 동진세미켄

인천 서구 가좌동 472-2

(72) 발명자

김병욱

경기도 화성시 장안면 노진리 49-1

유재원

경기도 수원시 장안구 천천동 삼성래미안아파트
106-1603

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

원영호

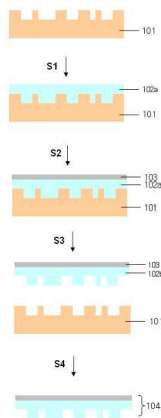
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물 및 이를 이용한 임프린트 몰드의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 기판 상에 다양한 크기의 패턴을 형성하기 위한 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물 및 이를 이용한 임프린트 몰드의 제조방법에 관한 것으로, 상기 광경화형 수지 조성물은 접착성이 우수하여 플라스틱, 금속, 유리 등의 다양한 기재에 적용될 수 있고, 내오염성이 우수할 뿐 아니라 몰드 표면의 표면 에너지 조정으로 뛰어난 이형성을 나타내며, 가교성이 우수하여 유기용매에 대한 비팽윤 특성을 가지며, 우수한 기계적 특성과 함께 높은 복원력 및 투과율을 나타내어 임프린트 리소그래피용 몰드의 제조에 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

곽은진

경기도 수원시 장안구 조원동 벽산아파트 103-504

김운용

서울특별시 구로구 구로3동 252-34, 202호

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머 ;
 - (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물;
 - (3) a) 올레핀계 불포화 화합물, b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물, c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물, 및 d) 에폭시, 아민기, 또는 불소기를 포함하는 실리콘계 화합물, 또는 불포화 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물; 및
 - (4) 광개시제
- 를 포함하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- 상기 광경화형 수지 조성물은,
- (1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머 20-80 중량%;
 - (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물 20-80 중량%;
 - (3) 상기 성분 (1) 및 (2)의 총 합계량 100 중량부에 대하여, a) 올레핀계 불포화 화합물, b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물, c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물, 및 d) 에폭시, 아민기, 또는 불소기를 포함하는 실리콘계 화합물, 또는 불포화 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물 5-70 중량부, 및
 - (4) 상기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 합계량 100 중량부에 대하여 광개시제 0.1-10 중량부
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

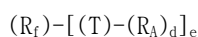
청구항 3

- 제1항에 있어서,
- 상기 (1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머가, 우레탄 (메타)아크릴레이트, 에스테르 (메타)아크릴레이트, 에테르 (메타)아크릴레이트, 에폭시 (메타)아크릴레이트, 카보네이트 (메타)아크릴레이트, 이들의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 4

- 제1항에 있어서,
- 상기 (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서,

R_f 는 (퍼)플루오로기이고,

T는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로알킬렌, 카르보닐, 에스테르, 아마이드, 설펜 아마이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 2개의 기이며,

R_A 는 선택적으로 불소화된 (메타)아크릴기, -SH, 아릴기, 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택되는 자유

라디칼 중합성 기이며,

d는 1-6의 정수이고,

e는 1 또는 2의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물이 3,000 이상의 중량평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (3) 성분이, 상기 성분 (1) 및 (2)의 총 합계량 100 중량부에 대하여

a) 올레핀계 불포화 화합물 5-70 중량부

b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물 5-70 중량부

c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물 5-70 중량부, 및

d) 에폭시기, 아민기 또는 불소기를 포함하는 실리콘계 화합물 또는 불포화 실리콘계 화합물 5-70 중량부로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 a) 올레핀계 불포화 화합물이 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 2-프로필헥실아크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 사이클로헥실메타크릴레이트, 2-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐메타크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐옥시에틸메타크릴레이트, 이소보로닐메타크릴레이트, 다이사이클로헥실아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐옥시에틸아크릴레이트, 이소보로닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 및 1,6-헥산다이올다이아크릴레이트로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물이, 1개 이상의 반응성 관능기를 가진 페닐 에폭시 (메타)아크릴레이트 올리고머, 비스페놀A 에폭시 다이(메타)아크릴레이트 올리고머, 지방족 알킬 에폭시 다이(메타)아크릴레이트 올리고머, 및 지방족 알킬 에폭시 트리(메타)아크릴레이트 올리고머로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물이, 페놀에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 다이메타크릴레이트, 1,6-헥산다이올에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 다이아크릴레이트, 에틸렌글리콜페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에테르 (메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이비닐에테르, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 다이비닐에테르 다이아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이아크릴레이트 및 다이프로필렌글리콜 다이아크릴레이트로

이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 d) 에폭시기, 아민기 또는 불소기를 포함하는 실리콘계 화합물 또는 불포화 실리콘계 화합물이, (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시 실란, (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)메틸다이메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)다이메틸에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)다이메틸에톡시실란, 3-(메타아크릴옥시)프로필트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 다이페닐다이메톡시실란, 비스-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-유레이도프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-1,3-다이메틸부틸리덴프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 헥사메틸다이실라잔, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 비닐트리 아이소부톡시실란, 비닐트리아이소프로텐옥시실란, 및 비닐트리페녹시실란, 머캡토프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (4) 광개시제가 다이페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 메틸벤조일포르메이트, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스페이트, 2,4-비스트리클로로메틸-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2-p-메톡시스티릴-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-4-메틸나프틸-6-트리아진, 벤조페논, p-(다이에틸아미노)벤조페논, 2,2-다이클로로-4-페녹시아세토펜, 2,2-다이에톡시아세토펜, 2-도데실티오키산톤, 2,4-다이메틸티오키산톤, 2,4-다이에틸티오키산톤, 및 2,2-비스-2-클로로페닐-4,5,4,5-테트라페닐-2-1,2-다이이미다졸로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물이 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에폭시 (메타)아크릴레이트 및 폴리카보네이트 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 1종 이상 선택된 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물이 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물.

청구항 14

패턴이 형성된 원판 몰드 일면에 제1항에 따른 광경화형 수지 조성물을 도포하고 경화시켜 원판 몰드의 패턴이 전사된 경화 고분자 수지를 제조하는 단계, 및

상기 패턴이 전사된 경화 고분자 수지를 원판 몰드로부터 이형시키는 단계를 포함하는 임프린트 몰드의 제조방법

청구항 15

제14항에 따른 제조방법에 의해 제조된 임프린트 몰드.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 기판 상에 수 나노미터에서 수 센티미터의 다양한 크기의 패턴을 형성하기 위한 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물 및 이를 이용한 임프린트 몰드의 제조방법에 관한 것으로, 상기 수지 조성물은 우수한 접착성과 내오염성, 이형성, 유기 용매에 대한 비팽윤 특성 및 기계적 특성과 함께 높은 복원력과 투과율을 나타내어 임프린트 리소그래피용 몰드의 제조에 유용하다.

배경기술

[0002] 기판 상에 미세패턴을 형성하기 위한 방법으로 포토리소그래피(photolithography) 방법이 널리 사용되고 있다. 포토리소그래피 방법은 기판 위에 미세패턴을 균일하고 안정적으로 형성할 수 있다는 장점이 있으나, 여러 단계의 공정(수지 도포, 열처리, 노광, 현상, 세정, 식각 등)을 거쳐야 한다는 단점이 있다. 이러한 복잡한 공정은 각 단계별로 고가의 장비를 필요로 하고, 각 공정상의 마진으로 인한 컨트롤의 어려움, 패턴 형성까지 많은 시간을 소비하게 하는 단점이 있다. 이는 결국 제조 원가의 상승 및 생산성 저하를 야기하는 근본적인 원인이 된다.

[0003] 종래 포토리소그래피 방식의 한계를 극복하기 위해 소개된 여러 방식들 중 차세대 리소그래피 기술로 인식되고 있는 기술로서 임프린트 리소그래피 기술이 있다. 임프린트 리소그래피 기술은 경제적이고도 효과적으로 미세 구조물을 제작할 수 있는 기술로, 미세 구조물이 각인된 스탬프를 기체 위에 스핀코팅(spincoating) 또는 디스펜싱(dispensing)된 레지스트(resist)의 표면에 눌러 미세 구조물을 전사하는 기술이다. 초기의 임프린트 기술은 레지스트가 도포되어 있는 기판 표면을 미세 구조물이 각인된 스탬프로 유리전이온도 이상의 고온에서 고압으로 누른 후 냉각시켜 분리하는 방법을 사용하였다. 하지만 이 방식은 공정이 쉽고 장비 가격이 저렴한 장점이 있는 반면에, 공정시간이 길고 고압이 필요한 단점이 있다. 특히, 고온, 고압을 필요로 하기 때문에 기판 훼손의 우려가 있고, 몰드와 기판의 분리가 용이하지 않다.

[0004] 종래 임프린트 리소그래피용 몰드 제조를 위하여 고분자 탄성체인 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)을 주로 사용하였다. 폴리다이메틸실록산을 이용하여 제조된 몰드는 광투과율이 높을 뿐만 아니라, 탄성체이기 때문에 패턴을 형성할 기판 표면과의 균일한 접촉이 가능하며, 폴리다이메틸실록산의 낮은 표면에너지로 인해 도포된 레지스트 표면과의 접착력이 작아 패턴형성 후 기판 표면으로부터의 분리가 용이하다. 또한, 3차원 그물 구조에 기인한 높은 기체 투과성으로 인해 용매의 흡수가 용이하다는 장점이 있다. 그러나, 폴리다이메틸실록산 수지 몰드는 기계적 강도가 낮아 변형이 쉽게 일어나고, 먼지 등 외부물질에 의한 내오염성이 떨어질 뿐만 아니라, 일반적인 유기용매에 의해 쉽게 팽윤(swelling)되어 변형이 발생하므로 패턴 형성에 사용할 고분자 및 용매의 선정에 상당한 제약이 따른다는 문제가 있다.

[0005] 상기와 같은 수지 몰드의 문제점을 해결하기 위해, 폴리다이메틸실록산처럼 표면 에너지가 낮고 광 투과성이 우수한 동시에 내화학적 또한 우수한 불소계 수지를 사용하거나, 유기 용매에 의한 팽윤 현상이 적은 우레탄계 수지를 적용하였다. 하지만, 상기 불소계 수지는 몰드 형성 시 표면 에너지가 낮아 높은 이형성 구현은 가능하지만, 지지 기판과의 접착력이 낮아 몰드를 형성하고자 하는 기판 선택에 제약이 있으며, 또한 기판에 프라이머(primer)를 처리해야만 한다. 또한, 지지 기판과의 접착력 향상을 위해 고분자 물질이나 올리고머, 단량체 등을 혼합하는 방법이 사용되고 있으나, 도입되는 물질에 의한 표면 에너지의 상승으로 이형성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 우레탄계 수지는 내구성이 좋을 뿐 아니라 내화학과 기판 접착력 또한 우수하여 많이 사용되고 있지만, 높은 표면 에너지로 패턴링 후 몰드와 열경화 또는 광경화 수지와 이형에 어려움이 있다. 그 결과 원활한 분리를 위해 몰드에 별도의 표면 처리 또는 이형제 보조제를 추가 도포해야만 하는 단점이 있다. 이러한 추가적인 공정들은 패턴링시 정확성을 저하시킬 뿐 아니라, 추가적인 공정 시간과 고가의 공정 장비들을 필요로 한다는 문제가 있으며, 이러한 문제로 인해 제조 원가의 상승 및 생산성 저하가 초래되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 내오염성이 우수할 뿐만 아니라 접착성이 우수하여 플라스틱, 금속, 유리 등의 다양한 기재에 적용될 수 있고, 몰드 표면의 표면 에너지 조정으로 뛰어난 이형성을 나타내며, 유기용매에 대해 비팽윤 특성을 가지고, 기계적 특성이 우수하며, 높은 복원력과 투과율 등의 특성을 갖는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명은 또한, 반도체, 디스플레이 등을 포함한 각종 전자 디바이스 산업 공정에 필요한 미세패턴을 안정적이고 용이하게 형성할 수 있는, 상기 광경화형 수지 조성물을 이용한 임프린트 몰드의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 임프린트 몰드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은,

[0009] (1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머 ;

[0010] (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물;

[0011] (3) a) 올레핀계 불포화 화합물, b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물, c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물, 및 d) 에폭시기, 아민기, 또는 불소기를 포함하는 실리콘계 화합물, 또는 불포화 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물; 및

[0012] (4) 광개시제

[0013] 를 포함하는 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물을 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 패턴이 형성된 원판 몰드 일면에 상기 광경화형 수지 조성물을 도포하고 경화시켜 원판 몰드의 패턴이 전사된 경화 고분자 수지를 제조하는 단계, 및 상기 패턴이 전사된 경화 고분자 수지를 원판 몰드로부터 이형시키는 단계를 포함하는 임프린트 몰드의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 임프린트 몰드를 제공한다.

효과

[0016] 본 발명에 따르면, 기존 포토 리소그래피 공정의 여러 단계를 단순화 할 수 있을 뿐만 아니라, 제조 시간을 단축하여 제조원가를 절감하고 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 광경화형 수지 조성물은 유기용매에 대해 비팽윤 특성을 가지며, 큰 기계적 특성, 높은 복원력과 투과율을 가져 반도체, 디스플레이 등을 포함하는 각종 전자 디바이스 산업 공정에 필요한 미세 패턴을 안정적이고 용이하게 형성할 수 있다.

[0018] 또한 본 발명에 따른 광경화형 수지 조성물은 추가적인 표면처리 여부와 상관없이, 패턴 형성을 위한 열경화 또는 광경화 수지와와의 젖음성 및 이형성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 몰드 형성 기관과 몰드사이에서 뛰어난 접착력을 나타낸다.

[0019] 본 발명에 따른 광경화형 수지 조성물은 불소계 단량체, 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함함으로써, 기존 임프린트 몰드에 사용되는 고분자 수지 조성물들에 비해 현격히 낮은 점도를 가짐으로써 미세패턴을 용이하게 형성할 수 있으며, 높은 완성도를 갖는 몰드를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명에 따른 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물은,

- [0022] (1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머;
- [0023] (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물;
- [0024] (3) a) 올레핀계 불포화 화합물, b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물, c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물, 및 d) 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물; 및
- [0025] (4) 광개시제를 포함한다.
- [0026] 바람직하게는 상기 광경화형 수지 조성물은,
- [0027] (1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머 20-80 중량%;
- [0028] (2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물 20-80 중량%;
- [0029] (3) 상기 성분 (1) 및 (2)의 총 합계량 100 중량부에 대하여, a) 올레핀계 불포화 화합물, b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물, c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물, 및 d) 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물 5-70 중량부, 및
- [0030] (4) 상기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 합계량 100 중량부에 대하여 광개시제 0.1-10 중량부를 포함한다.
- [0031] 이하 각 성분들에 대하여 설명한다.

[0032] **(1) 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머**

[0033] 상기 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머(1)는 몰드의 경화시 조밀한 가교 결합을 형성하여 유기 용매 및 열경화 또는 광경화 수지에 대한 비팽윤 특성을 제공하며, 또한 높은 표면 에너지를 제공하여 열경화 또는 광경화 수지와 이형성을 부여하는 역할을 한다.

[0034] 상기 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머(1)로는 반응성 관능기를 포함하는 불소계 고분자 또는 올리고머를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2개 이상의 반응성 관능기를 포함하는 지방족(aliphatic) 또는 방향족(aromatic) 불소계 고분자 또는 올리고머를 사용할 수 있다. 상기 반응성 관능기로는 (메타)아크릴기, -SH, 알릴기 또는 비닐기 등을 들 수 있으며, 이들 반응성 관능기는 -COCF=CH₂와 같이 불소로 할로겐화될 수도 있다.

[0035] 상기 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머(1)의 구체적인 예로는 우레탄 (메타)아크릴레이트, 에스테르 (메타)아크릴레이트, 에테르 (메타)아크릴레이트, 에폭시 (메타)아크릴레이트, 카보네이트 (메타)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물 또는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0036] 상기 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머(1)는 광경화형 수지 조성물 총 중량에 대하여 20-80 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 광경화형 불소계 고분자 및 올리고머(1)의 함유량이 20 중량% 미만이면 조밀한 가교 결합 형성이 어려워 기계적 강도가 떨어지고, 내화학성이 저하되어 유기 용매에 의한 팽윤 또는 부서짐 현상이 발생할 수 있으며, 또한 불소 함량이 적어짐에 따라 표면 에너지가 상승하여 이형성이 저하될 우려가 있다. 또한 함유량이 80 중량%를 초과할 경우 지지체와의 접착력이 낮아져 몰드 형성이 어렵다.

[0037] 본 발명에 따른 수지 조성물은 최종 몰드의 내마모성, 내열성, 내후성, 표면 경도(surface hardness), 유연성(flexibility), 탄성력(high elasticity)과 휨성(bendability) 등의 물성 향상을 위해, 상기 성분 (1)의 광경화형 불소계 고분자 또는 올리고머와 함께, 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에폭시 (메타)아크릴레이트 및 폴리카보네이트 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를, 상기 성분 (1)의 총 중량에 대하여 1-30 중량%의 양으로 더 포함할 수 있다.

[0038] **(2) 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물**

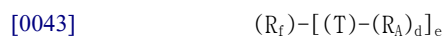
[0039] 상기 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)은, 상기 성분 (1)과의 반응으로 가교밀도를 조정하는 역할을 한다. 상기 성분(2)의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)에 있어서, 관능기인 다작용성 자유 라디칼 중합성 기 부분은 몰드 지지체와의 접착력을 향상시키고, 불소기 부분은 다량의 관능기로 인해 증가된 몰드의 표면 에너지를 상쇄시켜 주어 열경화 또는 광경화 수지와 이형성을 용이하게 한다.

다. 뿐만 아니라, 상기 성분 (2)의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)은 성분 (1)의 희석제로서의 역할을 하여 미세패턴 형성을 더욱 용이하게 하며, 몰드의 완성도를 향상시켜 준다.

[0040] 본 명세서에서 "다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물"이란, 자유 라디칼의 적합한 공급원에 노출시 가교 결합 반응에 참여하는 관능기를 포함하는 단량체, 올리고머 및 중합체를 의미한다. 바람직하게는 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 기를 갖는 단량체이다. 상기 자유 라디칼 중합성 기는 (메타)아크릴기, -SH, 알릴기 또는 비닐기 등을 포함하며, -COCF=CH₂의 경우에서와 같이 이들 자유 라디칼 중합성 기는 불소로 할로겐화될 수도 있다. 바람직한 자유 라디칼 중합성 기는 선택적으로 불소 또는 황으로 치환된 (메타)아크릴레이트기 또는 (메타)아크릴아미드기를 포함하는 (메타)아크릴기이며, 아크릴레이트기인 것이 보다 바람직하다.

[0041] 본 발명에서 사용가능한 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)은 상기 성분 (1)에 따라 그 성분이 달라질 수 있으나, 바람직하게는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 사용할 수 있다:

[0042] [화학식 1]



[0044] 상기 식에서, R_f는 (퍼)플루오로기이고, T는 결합기이며, R_A는 자유 라디칼 중합성 기, 예를 들어, (메타)아크릴기, -SH, 아릴기, 또는 비닐기이며, 바람직하게는 (메타)아크릴레이트기 또는 -COCF=CH₂ 기이며, d는 1-6의 정수이고, e는 1 또는 2의 정수이다.

[0045] 상기 R_f는 선형, 분지형 또는 환형의 (퍼)플루오로기를 의미하며, 포화 또는 불포화될 수 있다. 예를 들면, R-(C_pF_{2p})-, R-(C_pF_{2p}O)-, R-(CF(Z))-, R-(CF(Z)O)-, R-(CF(Z)C_pF_{2p}O)-, R-(C_pF_{2p}CF(Z)O)-, R-(CF₂CF(Z)O)-, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 불소화 반복 단위를 갖는 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 여기서 R은 불소 원자, 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내며, 불소 원자가 바람직하다. 상기 p는 1-10의 정수이며, 상기 성분 (1)에 따라 변화되며, 이들 모두는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다. 상기 Z는 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로에테르기, 퍼플루오로폴리에테르기, 또는 퍼플루오로알콕시기이며, 이들 모두는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다. 상기 Z기는 1-12의 탄소 원자를 포함하며, 선택적으로 1-4의 산소 원자를 포함하거나, 포함하지 않을 수 있다. 이러한 퍼플루오로폴리에테르 구조에서, 상이한 반복 단위가 사슬을 따라 무작위로 분포할 수 있다.

[0046] 상기 퍼플루오로기와 자유 라디칼 중합성기 사이의 결합기 T는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로알킬렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 2가의 기, 또는 카르보닐, 에스테르, 아미드, 설폰 아미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 2가 기를 포함한다. T는 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 할로젠 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. 바람직하게는 T는 알킬렌, 아릴기로 치환된 알킬렌, 아릴렌, 또는 알킬 에테르 또는 알킬 티오에테르 결합기와 조합된 알킬렌일 수 있다.

[0047] 상기 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)의 구체적인 예로는, 퍼플루오로부틸 에틸렌, 퍼플루오로헥실 에틸렌, 퍼플루오로옥틸 에틸렌, 퍼플루오로데실 에틸렌, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로부틸에틸 (메타)아크릴레이트, 3-퍼플루오로부틸-2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로헥실에틸 (메타)아크릴레이트, 3-퍼플루오로옥틸-2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로데실에틸 (메타)아크릴레이트, 1H,1H,3H-테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로헨틸 (메타)아크릴레이트, 1H,1H,7H-도데카플루오로헨틸 (메타)아크릴레이트, 1H,1H,9H-헥사데카플루오로노닐 (메타)아크릴레이트, 1H-1-트리플루오로메틸트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 1H,1H,3H-헥사플루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 1-메틸-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 1-메틸-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헥사플루오로사이클로부틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로사이클로헨틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,-데카플루오로사이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로사이클로헨틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오로사이클로옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-트라이플루오로메틸 사이클로헨틸 (메타)아크릴레이트, 3-트라이플루오로메틸 사이클로헨틸 (메타)아크릴레이트, 4-트라이플루오로메틸 사이클로헥실

(메타)아크릴레이트, 2-트라이플루오로메틸 사이클로헥틸 (메타)아크릴레이트, 3-트라이플루오로메틸 사이클로헥틸 (메타)아크릴레이트, 또는 4-트라이플루오로메틸 사이클로헥틸 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0048] 또한 본 발명에서 상기 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)은 상기 중합성 화합물의 반응 생성물 및 이들의 혼합물까지도 포함한다.

[0049] 상기 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)은 3,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 것이 바람직하며, 내화학적 저하 및 고점도로 인한 미세패턴 형성의 어려움을 고려할 때 3,000-20,000의 중량평균분자량을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0050] 상기 불소를 포함한 적어도 하나의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물(2)은 광경화형 수지 조성물 총 중량에 대하여 20-80 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 성분 (2)의 함유량이 20 중량% 미만이면 몰드의 지지체와의 접착력이 낮아지며 수지 조성물의 높은 점도로 미세패턴형성에 바람직하지 않고, 80 중량%를 초과할 경우 불소 함량이 적어짐에 따라 표면 에너지가 상승하여 이형성이 저하되어 바람직하지 않다.

[0051] (3) a) 올레핀계 불포화 화합물, b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물, c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물, 및 d) 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물

[0052] 상기 성분 (3)은 희석제로서의 역할을 할 뿐만 아니라, 가교 밀도를 높여 유기용매에 의한 팽윤 및 부서짐 현상을 방지하고, 미세패턴 형성시 이형성을 증가시키는 작용을 한다.

[0053] a) 올레핀계 불포화 화합물

[0054] 상기 a)의 올레핀계 불포화 화합물로는 중량평균 분자량이 150 이상, 바람직하게는 150-50,000이고, 카르복시(carboxy)기와 함께 1개 이상의 반응성 관능기를 포함하는 폴리에스터 구조를 갖는 화합물이 바람직하다. 상기 반응성 관능기로는 광경화가 가능한 (메타)아크릴기, -SH, 알릴기 또는 비닐기 등을 들 수 있으며, 이들은 불소화될 수도 있다.

[0055] 상기 a) 올레핀계 불포화 화합물의 구체적인 예로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-프로필헥틸아크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 2-메틸시클로 헥실메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐메타크릴레이트, 1-아다만틸 아크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 다이사이클로펜타닐옥시에틸메타크릴레이트, 이소보로닐메타크릴레이트, 다이사이클로헥실아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 다이사이클로펜타닐옥시에틸아크릴레이트, 이소보로닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 또는 1,6-헥사다이올다이아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

[0056] 상기 a) 올레핀계 불포화 화합물은 성분 (1) 및 (2)의 총 함계량 100중량부에 대하여 70 중량부 이하, 바람직하게는 5-70 중량부, 보다 더 바람직하게는 5-50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 올레핀계 불포화 화합물이 상기 함량 범위로 포함되는 경우 몰드 지지체에 대한 접착력이 우수하며, 동시에 유기용매에 오랜 시간 노출시 부서짐 현상을 현저히 줄일 수 있다. 그러나 70 중량부를 초과할 경우 표면 에너지가 높아져 몰드와 수지 간의 이형성이 저하될 우려가 있다.

[0057] b) 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물

[0058] 상기 b)의 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물은, 1개 이상의 반응성 관능기를 가진 페닐 에폭시 (메타)아크릴레이트 올리고머, 비스페놀A 에폭시 다이(메타)아크릴레이트 올리고머, 지방족 알킬 에폭시 다이(메타)아크릴레이트 올리고머, 및 지방족 알킬 에폭시 트리(메타)아크릴레이트 올리고머로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되는 화합물을 사용할 수 있다. 상기 반응성 관능기로는 광경화가 가능한 (메타)아크릴기, -SH, 알릴기 또는 비닐기를 말한다. 상기 b)의 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물의 구체적인 예로는 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, α-에틸아크릴산 글리시딜, α-n-프로필아크릴산 글리시딜, α-n-부틸아크릴산 글리시딜, 아크릴산-β-메틸글리시딜, 메타크릴산-β-메틸글리시딜, 아크릴산-β-에틸글리시딜, 메타크릴산-β-에틸글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-6,7-에폭시헥틸, 메타크릴산-6,7-

에폭시헵틸, α-에틸아크릴산-6,7-에폭시헵틸, 아크릴산-3,4-에폭시 시클로헥실메틸, 메타크릴산-3,4-에폭시 시클로헥실메틸, 4-비닐시클로헥센옥사이드, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, 또는 p-비닐벤질글리시딜에테르 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0059] 상기 b)의 에폭시기를 포함하는 불포화 화합물은 상기 성분 (1) 및 (2)의 총 합계량 100 중량부에 대하여 70 중량부 이하, 바람직하게는 5-70 중량부, 보다 더 바람직하게는 5-50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위 내인 경우 유기용매에 의한 팽윤(swelling) 현상을 줄일 수 있을 뿐 아니라, 표면 경도, 내마모성, 내열성 등을 향상시킬 수 있다. 그러나, 상기 범위를 초과할 경우 표면 에너지가 높아져 몰드와 수지의 이형성이 저하되게 되며, 표면 경도가 높아져 몰드의 스탬핑 후 복원력과 같은 표면 특성이 저하되게 될 우려가 있다.

[0060] c) 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물

[0061] 상기 c)의 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물로는, 페놀에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 다이메타크릴레이트, 1,6-헥산다이올에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 다이아크릴레이트, 에틸렌글리콜페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에테르 (메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이비닐에테르, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 다이비닐에테르 다이아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 하이드록시피발레이트 다이아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이아크릴레이트 또는 디프로필렌글리콜 다이아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0062] 상기 c)의 에테르기 또는 글리콜기를 포함하는 불포화 화합물은 상기 성분 (1) 및 (2)의 총 합계량 100 중량부에 대하여 70 중량부 이하, 바람직하게는 5-70 중량부, 보다 더 바람직하게는 5-50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위 내인 경우 유기용매에 의한 팽윤(swelling) 현상을 줄일 수 있을 뿐 아니라 표면 경도, 내마모성, 내열성 등을 향상시킬 수 있다. 그러나, 상기 범위를 초과할 경우 표면 에너지가 높아져 몰드와 수지의 이형이 용이하지 못하다. 또한, 광반응시에 발생하는 심한 수축으로 인해 바람직하지 못한 몰드 패턴을 얻게 된다.

[0063] d) 실리콘계 화합물

[0064] 상기 d)의 실리콘계 화합물로는, 에폭시기, 아민기, 또는 불소기를 포함하는 실리콘계 화합물, 또는 불포화 실리콘계 화합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시 실란, (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)메틸다이메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)다이메틸에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)다이메틸에톡시실란, 3-(메타아크릴옥시)프로필트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 다이페닐다이메톡시실란, 비스-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-유레이도프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴-N-1,3-다이메틸부틸리덴프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 헥사메틸다이실라잔, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 비닐트리 아이소부톡시실란, 비닐트리 아이소프로텐옥시실란, 또는 비닐트리페톡시실란, 머캡토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0065] 상기 d) 실리콘계 화합물은 상기 성분 (1) 및 (2) 총 합계량 100 중량부에 대하여 70 중량부 이하, 바람직하게는 5-70 중량부, 보다 더 바람직하게는 5-50 중량부로 포함되는 것이 좋다. 상기 범위 내인 경우 회석제의 역할 뿐 아니라, 가교 밀도를 높여 유기용매에 의한 팽윤 및 부서짐 현상을 방지하고, 광반응에 의한 고분자 수축을 완화시켜주며, 미세패턴 형성시 이형성을 증가시킬 수 있다.

[0066] 상기와 같은 (3)의 성분은 각 군에서 1 종 이상 선택된 것을 2군 이상을 혼합하여 포함할 수 있으며, 2 종 이상을 혼합하여 사용하는 경우에도 합계 중량이 상기 성분 (1) 및 (2)의 총 합계량 100 중량부에 대하여 5-70 중량부인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5-50 중량부이다. 상기 성분 (3)의 함량이 70 중량부를 초과할 경우에는 기계적 강도 및 유연성이 떨어질 우려가 있다.

(4) 광개시제

상기 광개시제(4)로는 Irgacure 369(이하, 시바스페셜티케미컬사제), Irgacure 651, Irgacure 907, Irgacure819, 다이페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 메틸벤조일포르메이트, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트, 2,4-비스트리클로로메틸-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2-p-메톡시스티릴-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-4-메틸나프틸-6-트리아진, 벤조페논, p-(다이에틸아미노)벤조페논, 2,2-다이클로로-4-페녹시아세토페논, 2,2-다이에톡시아세토페논, 2-도데실티오크산톤, 2,4-다이에틸티오크산톤, 2,4-다이에틸티오크산톤, 또는 2,2-비스-2-클로로페닐-4,5,4,5-테트라페닐-2-1,2-다이어미다졸 등을 단독으로 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 광개시제(4)는 상기 성분 (1), (2), 및 (3)의 총 함계량 100 중량부에 대하여 0.1-10 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 범위 내인 경우 경화 후 제작된 수지 몰드의 투과도 및 보존안정성을 동시에 만족시킬 수 있다.

(5) 계면활성제

상기와 같은 성분으로 이루어지는 본 발명에 따른 광경화형 수지 조성물은, 도포성을 향상시키고 원판 몰드와 탈거시 이형성을 더욱 좋게 하기 위해 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

상기 계면활성제로는 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, F171(이하, 대일본잉크사제), F172, F173 FC430(이하, 쓰미또모트리엠사), FC431, KP341(신에쓰가가쿠고교사제) 등을 들 수 있으며, 그 함량은 상기 성분 (1), (2) 및 (3)의 총 함계량 100 중량부에 대하여 0.01-2 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

또한 본 발명은 상기의 광경화형 수지 조성물을 이용한 몰드의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 몰드를 제공한다.

본 발명에 따른 몰드의 제조방법은 패턴이 형성된 원판 몰드 일면에 상기 광경화형 수지 조성물을 도포하고 경화시켜 원판 몰드의 패턴이 전사된 경화 고분자 수지를 제조하는 단계, 및 상기 패턴이 전사된 경화 고분자 수지를 원판 몰드로부터 이형시키는 단계를 포함한다.

이하 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 몰드의 제조방법을 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 몰드의 제조방법을 개략적으로 도시하는 단면도이다.

도 1을 참조하면, 먼저 제조하고자 하는 원판 몰드(101)의 패턴이 위로 향하도록 한 다음 본 발명에 따른 광경화형 수지 조성물(102a)을 도포한다(단계 S1).

이때, 상기 도포 공정은 스핀코팅, 슬릿 코팅 등의 방법으로 수행할 수 있으며, 원판 몰드에 5-60 μm 의 두께가 되도록 광경화형 수지 조성물(102a)을 도포하는 것이 바람직하다.

원판 몰드(101)에 도포된 광경화형 수지 조성물(102a) 위에 배면 지지체(103)를 합착시킨 후, 질소 또는 대기 중 분위기에서 광조사하여 광경화형 수지 조성물(102a)을 경화시킨다(단계 S2).

이때, 상기 배면 지지체(103)로는 500 nm 파장의 광원에서 투과율이 적어도 85 % 이상인 투명 유리판(bare glass), ITO(indium tin oxide) 기판, COC(cyclic olefin copolymer), PAc(polyacrylate), PC(polycarbonate), PE(polyethylene), PEEK(polyetheretherketone), PEI(polyetherimide), PEN(polyethylenenaphthalate), PES(polyethersulfone), PET(polyethyleneterephthalate), PI(polyimide), PO(polyolefin), PMMA(polymethylmethacrylate), PSF(polysulfone), PVA(polyvinylalcohol), PVCi(polyvinylcinnamate), TAC(triacetylcellulose), 폴리실리콘(polysilicone), 폴리우레탄(polyurethane), 에폭시 수지(epoxy Resin) 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 500 nm 파장의 광원에서 투과율이 97-99.9 %인 것이 좋다.

다음으로 배면 지지체(103)에 붙어있는, 원판몰드(101)의 패턴이 전사된 경화 고분자 수지(102b)를 원판몰드(101)로부터 이형시킨다(단계 S3).

- [0083] 상기 이형된 경화 고분자 수지(102b)의 일면에는 원판몰드(101)로부터 전사된 패턴이 형성되어 있다.
- [0084] 선택적으로 상기 패턴이 형성된 경화 고분자 수지(102b) 몰드를 에이징시킴으로써 성형 몰드(104)를 완성한다(단계 S4).
- [0085] 이때 에이징이란 패턴이 형성된 경화 고분자 수지 몰드의 표면을 자외선에 과다하게 노출시켜 몰드의 경도를 향상시키는 동시에 자외선에 대한 잔여 반응기를 완전 소멸시키거나, 열처리를 통하여 잔여 반응기를 소멸시킴과 동시에 표면 평도 및 지지체와의 접착력을 더욱 향상시키는 과정을 의미한다. 여기서 에이징 단계는 몰드의 표면을 자외선에 과다하게 노출시켜 몰드의 경도를 향상시키는 공정이 바람직하며, 노광과 열처리중 한 가지를 선택하여 실시하거나 또는 둘 모두를 단계적으로 진행할 수 있다.
- [0086] 상기와 같이 본 발명에 따른 방법에 의해 높은 완성도를 갖는 몰드를 제조할 수 있다.
- [0087] 또한 본 발명의 광경화형 수지 조성물을 이용하여 제조된 상기 몰드를 이용하여 반도체, 디스플레이를 포함하는 각종 전자 디바이스 산업 공정에 필요한 미세 패턴을 안정적이고 용이하게 형성할 수 있다.
- [0088] 또한 상기 몰드를 이용한 임프린트 리소그래피 공정이, 종래 미세 패턴 형성을 위한 포토 리소그래피 공정을 대체함으로써 기존 포토리소그래피 공정의 노광, 현상, 세정 등의 여러 단계를 단순화 할 수 있을 뿐만 아니라, 제조 공정 시간(tact time)을 단축하여, 제조원가를 절감하고 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0089] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] [실시예 1]
- [0091] 광경화형 불소계 우레탄 아크릴레이트 40 중량%, 2-피플루오로옥틸에틸 메타아크릴레이트 40 중량% 및 3-피플루오로부틸-2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트 20 중량%의 올리고머 100 중량부에 대하여, 페닐에폭시 아크릴레이트 10 중량부, 다이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트 20 중량부 및 메타아크릴레이트 프로필트리메톡시실란 30 중량부를 혼합한 혼합물 40중량부, 광개시제로서 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트 1 중량부와 메틸벤조일포르메이트 0.5 중량부, 및 계면활성제로 KP341(신에쓰가가쿠고교사제) 0.01 중량부를 투입하고 상온에서 300-400 rpm으로 20 시간 동안 균일하게 교반하여 투명한 액상의 고분자 수지 용액(102a)을 제조하였다.
- [0092] 그 다음, 도 1에 나타난 바와 같이, 원판 몰드(101)의 패턴이 위로 향하도록 하고, 상기 제조한 광경화형 수지 조성물(102a)을 그 두께가 30 μm 가 되도록 슬릿 코팅하였다. 광경화형 수지 조성물이 도포된 원판 몰드 위로 배면 지지체(103)를 합착한 후 질소 분위기에서 자외선을 조사하여 경화시키고, 원판 몰드(101)의 패턴이 전사된 경화 고분자 수지(102b)가 붙어있는 배면 지지체(103)를 원판몰드(101)로부터 이형하였다. 상기 점착된 경화 고분자 수지(102b)의 완전 경화를 위해 자외선을 과조사하였다. 또한 배면 지지체(103)의 완전한 접착을 위해 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 컨벤션 오븐(convection oven)에 넣어 추가적으로 1 시간 동안 열을 가하여 최종 고분자 수지 몰드(104)를 완성하였다.
- [0093] [실시예 2]
- [0094] 상기 실시예 1에서 성분 (2)의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물로서 2-피플루오로옥틸에틸 메타아크릴레이트를 60 중량% 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.
- [0095] [실시예 3]
- [0096] 상기 실시예 1에서 성분 (2)의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물로서 불소계 아크릴레이트 중합체인 EGC-1700(Fluorochemical acrylate polymer, 3M사제) 30 중량% 및 2-피플루오로옥틸에틸 메타아크릴레이트 30 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.

- [0097] [실시예 4]
- [0098] 상기 실시예 1에서 페닐에폭시 아크릴레이트와 다이에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트를 각각 30 중량부 및 50 중량부로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.
- [0099] [실시예 5]
- [0100] 상기 실시예 1에서 실리콘계 화합물로서 메타아크릴레이트 프로필트리메톡시실란 20 중량부 및 트리플루오로프로필 트리메톡시실란 20 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.
- [0101] [비교예 1]
- [0102] 상기 실시예 1에서 불소계 우레탄 아크릴레이트를 100 중량% 단독으로 사용하여 광경화형 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.
- [0103] [비교예 2]
- [0104] 상기 실시예 1에서 불소계 우레탄 아크릴레이트를 100 중량% 사용하고, 성분 (2)의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.
- [0105] [비교예 3]
- [0106] 상기 실시예 1에서 제조한 광경화형 수지 조성물 대신에 종래 고분자 수지 몰드의 재료인 PDMS(다우코닝(Dow-Corning)사제, sylgard(R) 184 silicone elastomer kit)를 상기 실시예 1과 같이 원판몰드(101)에 100 μm 두께로 도포하고 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 180 분 동안 소성시켜 경화한 후, 원판몰드로부터 경화된 수지를 이형하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다.
- [0107] [시험예 1]
- [0108] 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 고분자 수지 몰드를 이용하여 하기와 같은 방법으로 지지체와의 접착력, 투과율, 표면 에너지, 이형성 및 내화학성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0109] 가) 접착력 : 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 최종 고분자 수지 몰드의 도막 표면을 일정한 간격으로 100개의 셀(Cell)로 나누고, 3M사 610 테이프를 붙인 다음 천천히 떼어냈을 때 남아있는 칸 수를 세어 %로 나타내었다.
- [0110] 나) 투과율 : 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 고분자 수지 몰드에 대하여 가시광선의 광흡수 스펙트럼(spectrum)을 측정하고, 400 nm에 있어서 광선 투과율을 측정하여 기재하였다.
- [0111] 다) 표면 에너지 : 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 고분자 수지 몰드의 표면에 서의 물과 헥사데칸에 대한 접촉각(contact angle)을 KRUSS사의 DSA100으로 각각 5회 측정하고 산출된 표면 에너지(mJ/m^2)의 평균값을 기재하였다.

[0112] 라) 이형성 : 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 고분자 수지 몰드에 적량의 광경 화제가 배합된 일반 상용화 아크릴계 수지를 전면에 도포한 후 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름을 덮어 질 소분위기하에서 자외선 램프로 완전히 경화시키고, 고분자 수지 몰드에서 경화된 아크릴계 수지가 접촉되어 있는 PET 필름의 한쪽 말단을 인스트로사의 5560 만능시험기를 이용해 수지몰드와 직각으로 이형하였다.

[0113] 이때 일정하게 가해지는 힘의 평균이 70 mN 미만이면 ○, 70-100 mN이면 △, 100 mN 초과이면 X로 나타 내었다.

[0114] 마) 내화학성 : 아세톤에 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 고분자 수지 몰드를 완전히 침적하고 7 일을 방제한 후 수지 몰드의 중량변화를 측정하였다.

[0115] 초기 대비 중량의 변화비가 0-3 %인 경우 우수, 3-5 %인 경우 양호, 5 % 이상인 경우 불량으로 나타내 었다.

[표 1]

	접착력(%)	투과율(%)	표면 에너지 (mJ/m ²)	이형성	내화학성
실시예 1	100	96.3	20.95	○	우수
실시예 2	90	96.8	23.43	○	우수
실시예 3	95	95.7	19.92	○	양호
실시예 4	100	97.1	27.79	△	우수
실시예 5	100	97.2	18.61	○	우수
비교예 1	0	93.8	19.42	-	양호
비교예 2	100	97.5	35.71	△	우수
비교예 3	100	99.1	20.59	○	불량

[0118]

[0119] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 광경화형 불소계 화합물 단독을 사용한 비교예 1의 몰드의 경우 지지체와의 접 착력이 전혀 없었으며, 비교예 2에서와 같이 성분 (2)의 다작용성 자유 라디칼 중합성 화합물을 사용하지 않은 경우 표면 에너지가 상승하여 이형성이 현저히 감소하였다. 또한 종래 몰드 재료로 제조된 비교예 3의 몰드는 접착력, 투과율, 표면 에너지 특성 및 이형성은 우수한 반면, 내화학성은 현저히 떨어졌다. 이에 반해 본 발 명에 따른 광경화형 수지 조성물에 의해 제조된 실시예 1 내지 5의 몰드는 접착력, 투과율, 표면 에너지 특성, 이형성 및 내화학성 면에서 모두 우수한 효과를 나타내었다. 특히 실란계 화합물 첨가시 불소계 실란을 추가 첨가하여 전체적인 불소 함량을 높인 실시예 5의 경우 기본 특성을 유지하면서도 더욱 감소된 표면 에너지를 나 타내었다.

[시험예 2]

[0120]

[0121] 다양한 모양의 원판 몰드를 이용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 고분자 수지 몰드를 제조하였다. 제조된 몰드를 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 2a-도 2d 에 나타내었다.

[0122] 도 2a는 간격 2 μm, 너비 2 μm, 높이 1.5 μm의 홀 모양의 원판 몰드를 이용하여 제조한 도트(dot) 모양의 패턴 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다. 도 2b는 간격 200 nm, 너비 700 nm의 홀 모양의 원판 몰 드를 이용하여 제조한 도트 모양의 패턴 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다. 도 2c는 선폭이 300 nm 내지 500 nm의 다양한 나노미터 크기와 서로 상이한 불규칙한 모양을 갖는 원판 몰드를 이용하여 제조한 패턴 형성용 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다. 도 2d는 550 nm의 선이 100 nm 간격으로 형성되어 있는 원판 몰드를 이용하여 제조한 패턴 형성용 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다.

[0123] 이와 같은 실험결과로부터 본 발명에 따른 임프린트 리소그래피용 광경화형 수지 조성물은 불소계 화합물의 첨 가로 인해 낮은 표면 에너지와 낮은 점도를 나타내기 때문에, 다양한 모양과 크기의 패턴 형성용 몰드의 제조

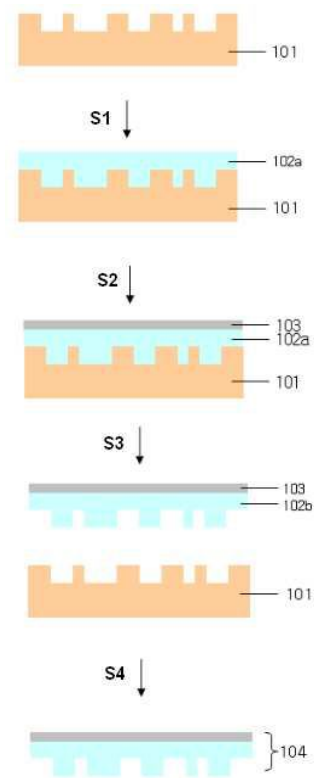
가 가능했으며, 특히 나노미터 수준의 미세패턴도 용이하게 형성가능함을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

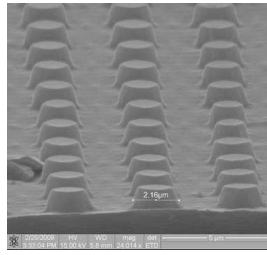
- [0124] 도 1은 본 발명에 따른 수지 몰드의 제조방법을 개략적으로 도시하는 단면도이다.
- [0125] 도 2a는 홀 모양(간격: 2 μm, 너비: 2 μm, 높이: 1.5 μm)의 원판 몰드를 이용하여 제조한 패턴 형성용 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다.
- [0126] 도 2b는 홀 모양(간격: 200nm, 너비: 700nm)의 원판 몰드를 이용하여 제조한 패턴 형성용 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다.
- [0127] 도 2c는 선폭이 300nm 내지 500nm인 원판 몰드를 이용하여 제조한 패턴 형성용 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다.
- [0128] 도 2d는 550nm의 선이 100nm간격으로 형성되어있는 원판 몰드를 이용하여 제조한 패턴 형성용 몰드에 대한 전자 현미경 관찰 사진이다.

도면

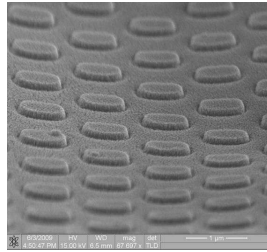
도면1



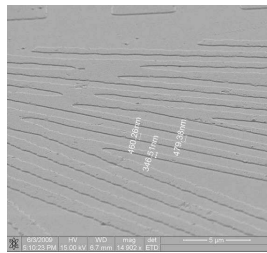
도면2a



도면2b



도면2c



도면2d

