



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0052948  
(43) 공개일자 2010년05월20일

(51) Int. Cl.

G03F 7/028 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0111862

(22) 출원일자 2008년11월11일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

박종진

경기 용인시 기흥구 상하동 신일유토빌아파트  
107-1401

이광희

경기 수원시 영통구 망포동 벽산아파트 115-1802  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

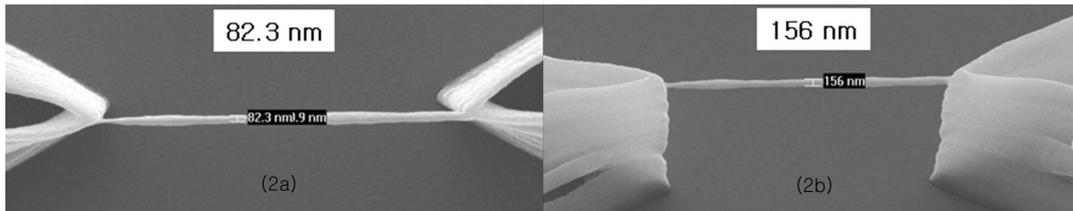
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 라디칼 중합용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

패턴 사이즈-조절 물질을 포함한 라디칼 중합용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법이 제시된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**블리아드 자비에**

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원

**최윤혁**

서울 중구 신당4동 삼성아파트 104-1203

**이광섭**

대전 유성구 전민동 461-6

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

감광성 물질, 광개시제, 용매 및 패턴 사이즈-조절 물질을 포함한 라디칼 중합용 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

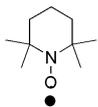
상기 패턴 사이즈-조절 물질이 라디칼 스캐빈저인 라디칼 중합용 조성물.

**청구항 3**

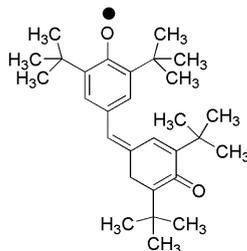
제2항에 있어서,

라디칼 스캐빈저가 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO)(화학식 1); 이소프렌; 디이소부틸렌;  $\alpha$ -토코페롤,  $\beta$ -토코페롤,  $\gamma$ -토코페롤,  $\delta$ -토코페롤, 및 이들의 유도체; 4,6-비스(옥틸티오메틸)오-크레졸; 4,6-비스(도데실티오메틸)오-크레졸, 이들의 유도체; 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4메틸페놀); 2,2'-티오비스 4-옥틸페놀, 및 이들의 유도체; 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)와 트리에틸렌 글리콜 비스[3-[3,5-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐]프로피오네이트 및 이들의 유도체; 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 및 이들의 유도체; 2,5-디-t-아밀히드로퀴논 및 이의 유도체; 4-메틸페놀과 디시클로펜타디엔 및 이소부틸렌의 반응 생성물 및 이의 유도체; 산화된 비스(수소화 탈로우 알킬 아민 및 그의 유도체; 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6 테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 이의 유도체; 4,4'-비스( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질) 디페닐아민, N-페닐-스티렌화 벤젠아민, 디페닐아민/아세톤 반응 생성물, p-(p-톨루엔-설포닐아미도)-디페닐아민, 및 이들의 혼합물; 2,2-티오디에틸렌 비스 [3(3-t-부틸-4-히드록시-5 메틸페닐)프로피오네이트]; 2,2-티오디에틸렌 비스 [3(3,5-디-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 이들의 유도체; 갈비노옥실 자유 라디칼(galvinoxyl free radical, 화학식 2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼 중합용 조성물:

<화학식 1>



<화학식 2>



**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 패턴-사이즈 조절 물질이 고분자-함유 라디칼 스캐빈저 및 광증감제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질인 라디칼 중합용 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

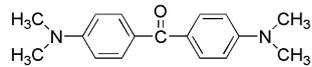
상기 고분자-함유 라디칼 스캐빈저의 고분자가 폴리스티렌, 폴리(메틸)메타크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 폴리(메틸)아크릴레이트, 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼 중합용 조성물.

**청구항 6**

제4항에 있어서,

상기 광증감제가 Michler's 케톤(화학식 3), 색소, 유기산, 유기산 염, 유기 아민, 트리아릴메탄계 물질, 티올기를 포함한 헤테로방향족계 물질, 금속 착물로 이루어진 균으로부터 선택된 라디칼 중합용 조성물:

<화학식 3>



**청구항 7**

제1항에 있어서,  
양자점을 더 포함한 라디칼 중합용 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
이광자 흡수 물질을 더 포함한 라디칼 중합용 조성물.

**청구항 9**

감광성 물질, 광개시제, 용매 및 패턴-사이즈 조절 물질을 포함한 제1라디칼 중합용 조성물을 준비하는 단계;  
상기 제1라디칼 중합용 조성물을 기판에 제공하여, 제1필름을 형성하는 단계;  
상기 제1필름에 제1에너지를 갖는 광선을 제1패턴에 따라 조사하여, 상기 제1필름을 선택적으로 노광시키는 단계; 및  
상기 노광된 제1필름을 현상하여 제1패턴을 얻는 단계;  
를 포함하는 패턴 형성 방법.

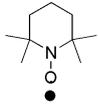
**청구항 10**

제9항에 있어서,  
상기 패턴 사이즈-조절 물질로서 라디칼 스캐빈저를 선택함으로써, 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 감광성 물질, 용매 및 광개시제를 제1라디칼 중합용 조성물에서와 동일한 비율로 포함한 제2라디칼 중합용 조성물을 기판에 제공하여 상기 제1필름과 동량의 제2필름을 얻은 후, 상기 제2필름에 상기 제1에너지를 갖는 광선을 상기 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제2필름을 선택적으로 노광시킨 다음, 이를 현상하여 얻은 패턴을 제2패턴이라 할 때, 상기 제1패턴의 사이즈를 상기 제2패턴의 사이즈보다 작게 조절하는, 패턴 형성 방법.

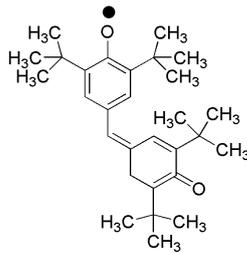
**청구항 11**

제10항에 있어서,  
상기 라디칼 스캐빈저가 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO)(화학식 1); 이소프렌; 디이소부틸렌; α-토코페롤, β-토코페롤, γ-토코페롤, δ-토코페롤, 및 이들의 유도체; 4,6-비스(옥틸티오메틸)ο-크레졸; 4,6-비스(도데실티오메틸)ο-크레졸, 이들의 유도체; 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4메틸페놀); 2,2'-티오비스 4-옥틸 페놀, 및 이들의 유도체; 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)와 트리에틸렌 글리콜 비스[3-[3,5-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐]프로피오네이트 및 이들의 유도체; 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 및 이들의 유도체; 2,5-디-t-아미히드로퀴논 및 이의 유도체; 4-메틸페놀과 디시클로펜타디엔 및 이소부틸렌의 반응 생성물 및 이의 유도체; 산화된 비스(수소화 탈로우 알킬 아민 및 그의 유도체; 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6 테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 이의 유도체; 4,4'-비스(α, α-디메틸벤질) 디페닐아민, N-페닐-스티렌화 벤젠아민, 디페닐아민/아세톤 반응 생성물, p-(p-톨루엔-설포닐아미도)-디페닐아민, 및 이들의 혼합물; 2,2-티오디에틸렌 비스 [3(3-t-부틸-4-히드록시-5 메틸페닐)프로피오네이트]; 2,2-티오디에틸렌 비스 [3(3,5-디-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 이들의 유도체; 갈비노옥실 자유 라디칼 (galvinoxyl free radical, 화학식 2)으로 이루어진 균으로부터 선택된 패턴 형성 방법;

<화학식 1>



<화학식 2>



**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 제1라디칼 중합용 조성물의 패턴 사이즈 조절 물질로서 고분자 함유-라디칼 스캐빈저 및 광증감제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 선택함으로써, 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 감광성 물질, 광개시제 및 용매를 상기 제1라디칼 중합용 조성물에서와 동일한 비율로 포함한 제2라디칼 중합용 조성물을 기관에 제공하여 상기 제1필름과 동량의 제2필름을 얻은 후, 상기 제2필름에 상기 제1에너지를 갖는 광선을 상기 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제2필름을 선택적으로 노광시킨 다음, 이를 현상하여 얻은 패턴을 제2패턴이라 할 때, 상기 제1패턴의 사이즈를 상기 제2패턴의 사이즈보다 크게 조절하는, 패턴 형성 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

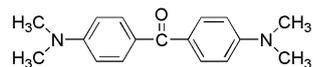
상기 고분자-함유 라디칼 스캐빈저의 고분자가 폴리스티렌, 폴리(메틸)메타크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리(메틸)아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 패턴 형성 방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 광증감제가 Michler's 케톤(화학식 3), 색소, 유기산, 유기산 염, 유기 아민, 트리아릴메탄계 물질, 티올기를 포함한 헤테로방향족계 물질, 금속 착물로 이루어진 군으로부터 선택된 패턴 형성 방법:

<화학식 3>



**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 제1라디칼 중합용 조성물이 양자점을 더 포함함으로써, 상기 제1패턴이 양자점을 포함하는, 패턴 형성 방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서,

상기 제1라디칼 중합용 조성물이 이광자 흡수 물질을 더 포함한 패턴 형성 방법.

**청구항 17**

제9항에 있어서,

상기 노광 단계를, 이광자 흡수 현상을 유도하는 레이저 빔을 이용하여 수행함으로써, 상기 제1패턴이 3차원 입체 형상을 갖는, 패턴 형성 방법.

**청구항 18**

제9항에 있어서,

상기 제1패턴의 사이즈가 1000마이크로미터 이하인 패턴 형성 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 라디칼 중합용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법이 개시된다. 보다 상세하기로는, 패턴-사이즈 조절 물질을 포함한 라디칼 중합용 조성물 및 이를 이용하여 패턴 사이즈를 조절할 수 있는, 패턴 형성 방법이 개시된다.

**배경기술**

[0002] 라디칼 중합이란 성장 중합체의 말단에 있는 원자가 유리 전자 1개를 갖는 자유 라디칼 상태에서 진행되는 중합 반응을 가리킨다. 라디칼 중합에 따르면 분자량의 조절이나 코폴리머의 조성 예측이 비교적 용이하다.

[0003] 한편, 최근에는 각종 전기 장치의 박막화, 소형화 추세에 따라, 서브-마이크로미터 수준의 사이즈를 갖는 패턴 형성을 위한 미세가공 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 상기 패턴 형성 방법은 노광 및 현상 단계를 수반하는 라디칼 중합 메커니즘을 이용하여 수행될 수도 있는데, 이로써 상기 패턴의 대량 생산, 저가 생산 등이 가능할 수 있다.

[0004] 상기 미세가공 분야에서는 응용되는 분야에 따라, 다양한 사이즈의 패턴이 요구되는데, 간단한 공정에 의하여 패턴 사이즈를 용이하게 조절할 수 있는 방법이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하고자하는 과제**

[0005] 본 발명의 한 측면은 새로운 조성의 라디칼 중합용 조성물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 측면은 상기 라디칼 중합용 조성물을 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

[0007] 본 발명의 한 측면에 따라 감광성 물질, 광개시제, 용매 및 패턴 사이즈-조절 물질을 포함한 라디칼 중합용 조성물이 제공된다.

[0008] 상기 패턴 사이즈-조절 물질은 라디칼 스캐빈저일 수 있다.

[0009] 상기 패턴 사이즈-조절 물질은 고분자-함유 라디칼 스캐빈저 및 광증감제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에 따라 감광성 물질, 광개시제 및 패턴-사이즈 조절 물질을 포함한 제1라디칼 중합용 조성물을 준비하는 단계, 상기 라디칼 중합용 조성물을 기판에 제공하여, 제1필름을 형성하는 단계, 상기 제1필름에 제1에너지를 갖는 광선을 제1패턴에 따라 조사하여, 상기 제1필름을 선택적으로 노광시키는 단계 및 상기 노광된 제1필름을 현상하여 제1패턴을 얻는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법이 제공된다.

[0011] 상기 패턴 형성 방법 중, 상기 제1라디칼 중합용 조성물의 상기 패턴 사이즈-조절 물질로서 라디칼 스캐빈저를 선택함으로써, 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 감광성 물질, 광개시제 및 용매를 포함한 제2라디칼 중합용 조성물을 기판에 제공하여 상기 제1필름과 동량의 제2필름을 얻은 후, 상기 제2필름에 상기 제1에너지를 갖는 광선을 상기 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제2필름을 선택적으로 노광시킨 다음, 이를 현상하여 얻은 패턴을 제2패턴이라 할 때, 상기 제1패턴의 사이즈를 상기 제2패턴의 사이즈보다 작게 조절할 수 있다.

[0012] 상기 패턴 형성 방법 중, 상기 제1라디칼 중합용 조성물의 패턴 사이즈 조절 물질로서 고분자 함유-라디칼 스캐빈저 및 광증감제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 선택함으로써, 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 감광성 물질 및 광개시제를 포함한 제2라디칼 중합용 조성물을 기판에 제공하여 상기 제1필름과 동

량의 제2필름을 얻은 후, 상기 제2필름에 상기 제1에너지를 갖는 광선을 상기 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제2필름을 선택적으로 노광시킨 다음, 이를 현상하여 얻은 패턴을 제2패턴이라 할 때, 상기 제1패턴의 사이즈를 상기 제2패턴의 사이즈보다 크게 조절할 수 있다.

**효 과**

[0013] 본 발명의 한 측면에 따르면, 라디칼 중합용 조성물의 성분을 조절함으로써, 용이하면서도 간단하게 패턴 사이즈를 조절할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0014] 상기 라디칼 중합용 조성물은, 감광성 물질, 광개시제, 용매 및 패턴 사이즈-조절 물질을 포함한다.

[0015] 본 명세서 중 "라디칼 중합용 조성물"이란, 노광시 라디칼 중합 메커니즘에 의하여 가교 결합 및/또는 경화 반응이 진행되어 경화물을 형성할 수 있는 조성물을 가리키는 용어이다.

[0016] 상기 감광성 물질은, 노광시 라디칼 중합에 의하여 가교 결합 및/또는 경화 반응에 참여할 수 있는 감광성 작용기를 하나 이상 갖는 물질이다. 예를 들면, 상기 감광성 물질은, 아크릴기 및 비닐기 중 하나 이상의 적어도 하나 포함하는 다관능성 아크릴레이트계 화합물, 다관능성 폴리알킬렌옥사이드 또는 폴리실록산계 중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

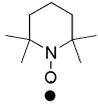
[0017] 상기 감광성 물질의 비제한적인 예로서, 우레탄 아크릴레이트, 아릴옥시레이티드 시클로헥실 디아크릴레이트 (Allyloxyated cyclohexyl diacrylate), 비스(아크릴옥시 에틸)히드록실 이소시아누레이트 [Bis(acryloxy ethyl)hydroxyl isocyanurate], 비스(아크릴옥시 네오펜틸글리콜)아디페이트 [Bis (acryloxy neopentylglycol) adipate], 비스페놀A 디아크릴레이트 (Bisphenol A diacrylate), 비스페놀A 디메타크릴레이트 (Bisphenyl A dimethacrylate), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 (1,4-butanediol diacrylate), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트 (1,4-butanediol dimethacrylate), 1,3-부틸렌글리콜 디아크릴레이트 (1,3-butylene glycol diacrylate), 1,3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (1,3-butylene glycol dimethacrylate), 디시클로펜타닐 디아크릴레이트 (dicyclopentanyl diacrylate), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트 (diethyleneglycol diacrylate), 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (diethyleneglycol dimethacrylate), 디펜타에리쓰롤헥사아크릴레이트 (dipentaerythriol hexaacrylate), 디펜타에리쓰롤모노히드록시헥사아크릴레이트 (dipentaerythriol monohydroxy pentaacrylate), 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(ditrimethylolprpane tetraacrylate), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (ethyleneglycol dimethacrylate), 글리세롤메타크릴레이트 (glyceol methacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (1,6-hexanediol diacrylate), 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트 (neopentylglycol dimethacrylate), 네오펜틸글리콜 히드록시피바레이트 디아크릴레이트 (neopentylglycol hydroxypivalate diacrylate), 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트 (pentaerythritol triacrylate), 펜타에리쓰리톨 테트라아크릴레이트 (pentaerythritol tetraacrylate), 인산 디메타크릴레이트(phosphoric acid dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyethyleneglycol diacrylate), 폴리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (polypropyleneglycol diacrylate), 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (tetraethyleneglycol diacrylate), 테트라브로모비스페놀 A 디아크릴레이트 (tetrabromobisphenol A diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르 (triethyleneglycol divinylether), 트리글리세롤 디아크릴레이트 (triglycerol diacrylate), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane triacrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트 (tripropyleneglycol diacrylate), 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트

[0018] [tris(acryloxyethyl)isocyanurate], 인산 트리아크릴레이트 (phosphoric acid triacrylate), 인산 디아크릴레이트 (phosphoric acid diacrylate), 아크릴산 프로파길 에스테르 (acrylic acid propargyl ester), 말단에 비닐기를 가진 폴리디메틸실록산 (Vinyl teminated Polydimethylsiloxane), 말단에 비닐기를 가진 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl teminated diphenylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 말단에 비닐기를 갖는 폴리페닐메틸실록산 (Vinyl teminated Polyphenylmethylsiloxane), 말단에 비닐기를 갖는 트리플루오로메틸실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl teminated trifluoromethylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 말단에 비닐기를 갖는 디에틸실록산-디메틸실록산 공중합체 (Vinyl teminated diethylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer), 비닐메틸실록산 (Vinylmethylsiloxane), 말단에 모노메타크릴옥시프로필기를 갖는 폴리디메틸실록산 (Monomethacryloyloxypropyl Terminated Polydimethyl siloxane), 말단에 모노비닐기를 가지는 폴리디메틸실록산 (Monovinyl Terminated Polydimethyl siloxane), 또는 말단에 모노알킬기 또는 모노트리메틸실록시기를

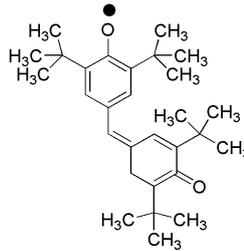
갖는 폴리에틸렌 옥사이드 (Monoallyl-mono trimethylsiloxy terminated polyethylene oxide)를 들 수 있다.

- [0019] 상기 광개시제는 노광시 상기 감광성 물질의 가교 결합 및/또는 경화 반응을 개시시키는 역할을 하는 물질로서, 아세토페논계, 벤조인계, 벤조페논계, 및 티옥산톤계 광개시제를 사용할 수 있다. 상기 아세토페논계 개시제로는 4-페녹시 디클로로아세토페논(4-Phenoxy dichloroacetophenone), 4-t-부틸 디클로로아세토페논(4-t-Butyl dichloroacetophenone), 4-t-부틸 트리클로로아세토페논(4-t-Butyl trichloroacetophenone), 2,2-디에톡시아세토페논(2,2-diethoxyacetophenone), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸-프로판-1-온 [1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propane-1-one], 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 [1-(4-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropane-1-one], 4-(2-히드록시에톡시)-페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤 [4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone], 1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone), 2-메틸-1- [4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1 [2-Methyl-1- [4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propane-1], 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 벤조인계 광개시제로는 벤조인(Benzoin), 벤조인 메틸 에테르(Benzoin methyl ether), 벤조인 에틸 에테르(Benzoin ethyl ether), 벤조인 이소프로필 에테르(Benzoin isopropyl ether), 벤조인 이소부틸 에테르(Benzoin isobutyl ether), 벤질 디메틸 케탈(Benzyl dimethyl ketal) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 벤조페논계 광개시제로는 벤조페논(Benzophenone), 벤조일 벤조산 (Benzoyl benzoic acid), 벤조일 벤조익 에시드 메틸 에스테르(Benzoyl benzoic acid methyl ester), 4-페닐 벤조페논 (4-Phenyl benzophenone), 히드록시 벤조페논(Hydroxy benzophenone), 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 설파이드(4-Benzoyl-4'-methyl diphenyl sulphide), 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논(3,3'-Dimethyl-4-methoxy benzophenone) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 감광성 물질과 상기 광개시제의 함량비는 특별히 한정되지 않으며, 목적하는 패턴에 요구되는 물성, 광개시제의 성능 등에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [0021] 상기 용매는 라디칼 중합 메커니즘에 의한 경화 반응에서 사용될 수 있는 통상의 용매 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매는, DMF, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논(4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone), 에틸렌 글리콜모노에틸에테르 (Ethylene glycol monoethyl ether) 및 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol), 클로로포름, 클로로 벤젠, 톨루엔, 테트라하이드로 퓨란, 다이클로로메탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 중 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 상기 패턴 사이즈-조절 물질은 라디칼 스캐빈저일 수 있다.
- [0023] 본 명세서 중 "패턴 사이즈-조절 물질"이란, 상기 라디칼 중합용 조성물을 선택적으로 노광 및 현상시켜 얻은 패턴의 사이즈, 예를 들면, 상기 패턴의 두께, 길이, 너비, 직경 등을, 상기 "패턴 사이즈-조절 물질"을 포함하지 않은 조성물을 선택적으로 노광 및 현상시켜 얻을 수 있는 패턴의 사이즈에 대비하여, 변화시킬 수 있는 물질을 가리키는 용어이다.
- [0024] 상기 라디칼 스캐빈저는 상기 라디칼 중합용 조성물의 노광시 생성된 라디칼의 확산을 방지하여, 상기 라디칼 스캐빈저가 포함되지 않는 점을 제외하고는 동일한 조성을 갖는 동량의 라디칼 중합용 조성물로부터 얻을 수 있는 패턴의 사이즈보다 작은 사이즈의 패턴이 형성되도록 한다.
- [0025] 상기 라디칼 스캐빈저의 예로는, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO, 하기 화학식 1 참조); 이소프렌; 디이소부틸렌;  $\alpha$ -토코페롤,  $\beta$ -토코페롤,  $\gamma$ -토코페롤,  $\delta$ -토코페롤, 및 이들의 유도체; 4,6-비스(옥틸티오메틸)o-크레졸; 4,6-비스(도데실티오메틸)o-크레졸, 이들의 유도체; 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀); 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4메틸페놀); 2,2'-티오비스 4-옥틸페놀, 및 이들의 유도체; 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀)와 트리에틸렌 글리콜 비스[3-[3,5-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐]프로피오네이트 및 이들의 유도체; 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 및 이들의 유도체; 2,5-디-t-아밀히드로퀴논 및 이의 유도체; 4-메틸페놀과 디시클로펜타디엔 및 이소부틸렌의 반응 생성물 및 이의 유도체; 산화된 비스(수소화 탈로우 알킬 아민 및 그의 유도체; 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6 테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 이의 유도체; 4,4'-비스( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질) 디페닐아민, N-페닐-스티렌화 벤젠아민, 디페닐아민/아세톤 반응 생성물, p-(p-톨루엔-설포닐아미도)-디페닐아민, 및 이들의 혼합물; 2,2-티오디에틸렌 비스 [3(3-t-부틸-4-히드록시-5 메틸페닐)프로피오네이트]; 2,2-티오디에틸렌 비스 [3(3,5-디-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 이들의 유도체; 갈비노옥실 자유 라디칼(galvinoxyl free radical)(하기 화학식 2 참조) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026] <화학식 1>



<화학식 2>



[0027]

[0028] 한편, 상기 패턴 사이즈-조절 물질은 고분자-함유 라디칼 스캐빈저 및 광증감제 중 하나 이상의 물질일 수 있다.

[0029] 상기 고분자-함유 라디칼 스캐빈저는 상술한 바와 같은 라디칼 스캐빈저에 고분자가 결합되어 있는 물질로서, 노광시 라디칼의 확산을 방지하는 라디칼 스캐빈저의 역할을 방해하여, 결과적으로는 라디칼의 확산에 기여할 수 있다. 따라서, 상기 고분자-함유 라디칼 스캐빈저는, 상기 고분자-함유 라디칼 스캐빈저를 포함하지 않았다는 점을 제외하고는 동일한 조성을 갖는 동량의 라디칼 중합용 조성물로부터 얻을 수 있는 패턴의 사이즈보다 큰 사이즈의 패턴이 형성되도록 한다.

[0030] 또한, 상기 광증감제 역시 노광시 라디칼의 확산 정도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 상기 광증감제는, 상기 광증감제를 포함하지 않았다는 점을 제외하고는 동일한 조성을 갖는 동량의 라디칼 중합용 조성물로부터 얻을 수 있는 패턴의 사이즈로부터 큰 사이즈의 패턴이 형성되도록 한다.

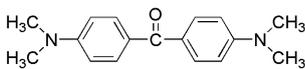
[0031] 상기 고분자-함유 라디칼 스캐빈저는, 상술한 바와 같이 예시한 라디칼 스캐빈저에 상기 라디칼 스캐빈저의 역할을 저지할 수 있는 임의의 고분자가 결합된 물질일 수 있다.

[0032] 상기 고분자의 예로는, 폴리스티렌, 폴리(메틸)메타크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리(아크릴)아크릴레이트, 폴리(메틸)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 고분자의 중량 평균 분자량은 약 1000 내지 약 10000일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 한편, 상기 광증감제는 라디칼 확산 정도를 증가시킬 수 있는 공지의 물질 중에서 임의로 선택될 수 있다.

[0034] 상기 광증감제로는, Michler's 케톤(하기 화학식 3 참조), 색소, 유기산, 유기산 염, 유기 아민, 트리아릴메탄계 물질, 티올기를 포함한 헤테로방향족계 물질, 금속 착물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0035] <화학식 3>



[0036]

[0037] 예를 들면, 상기 광증감제는 Michler's 케톤, 타르(tar) 색소, 클로로필린(chlorophylline)의 칼륨 또는 나트륨 염, 리보플라빈 또는 그의 유도체, 수용성 아나토(annatto), CuSO<sub>4</sub>, 카라멜(caramel), 커큐민(curcumine), 코치날(cochineal), 구연산(citric acid), 구연산 암모늄(ammonium citrate), 구연산 나트륨(sodium citrate), 글리콜릭산(glycolic acid), 옥살산(oxalic acid), 타르타르산 칼륨(K-tartrate), 타르타르산 나트륨(Na-tartrate), 아스코르브산(ascorbic acid), 포름산(formic acid), 트리에탄올아민(triethanolamine), 모노에탄올아민(monoethanolamine), 말레산(malic acid), 트리디메틸아미노페닐메탄, 트리디메틸아미노페닐메탄, 트리(4-디에틸아미노페닐)메탄, 트리아세틸아미노페닐메탄, 트리에틸아미노페닐메탄, 트리메틸아미노페닐 메탄, 머캅토 벤족사졸, 2-머캅토 벤족사졸, 머캅토-5-메틸 벤족사졸, 머캅토 이미다졸, 머캅토-5-메틸 이미다졸, 머캅토 싸이아졸, 머캅토-5-메틸 싸이아졸, 머캅토 셀레나졸, 머캅토-5-메틸 셀레나졸, RuL<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, RuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, RuL<sub>3</sub>, RuL<sub>2</sub>, OsL<sub>3</sub> 및 OsL<sub>2</sub> 등과 같은 금속 착물(상기 리간드(L)는 2,2'-비피리딘-4,4'-디카르복시레이트 및 2,2'-비피리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 라디칼-함유 조성물은, 양자점을 더 포함할 수 있다. 상기 양자점은, 수 나노 미터의 사이즈를 가지며, 양자 효과(quantum effect)라는 특이한 거동을 나타내며, 고효율 발광 소자를 창출하기 위한 반도체 구조, 생체 내 분자의 발광 표지 등에 활용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0039] 따라서, 양자점을 더 포함한 라디칼-합유 조성물로부터 얻은 패턴은 양자점을 포함하여, 다양한 전기 소자에 사용될 수 있다.

[0040] 상기 양자점은 공지된 양자점 합성 방법을 이용하여 합성된 공지된 양자점들 일 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점은 금속 전구체를 이용하는 화학적 습식방법에 의해 제조된 모든 양자점을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점은 소정의 금속 전구체를, 필요에 따라 분산제 존재 하에, 유기 용매에 주입하고 일정한 온도에서 결정 성장을 성장시키는 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 양자점은 II-IV족, III-IV족, V족 양자점 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 양자점의 예는, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP 및 InAs을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 경우에 따라, 상기 나열한 양자점들 중 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 2 종 이상의 양자점이 단순 혼합상태로 존재하는 양자점 혼합물, 혹은, 코어-셸(core-shell) 구조를 가진 결정 또는 그래디언트(gradient) 구조를 가진 결정과 같이 동일 결정 내에 2 종 이상의 화합물 결정이 부분적으로 나뉘어져 존재하는 혼합결정, 또는 2 종 이상의 나노결정 화합물의 합금을 사용할 수도 있다.

[0042] 상기 라디칼 중합용 조성물은 이광자 흡수 물질(two photon absorption material)을 더 포함할 수 있다.

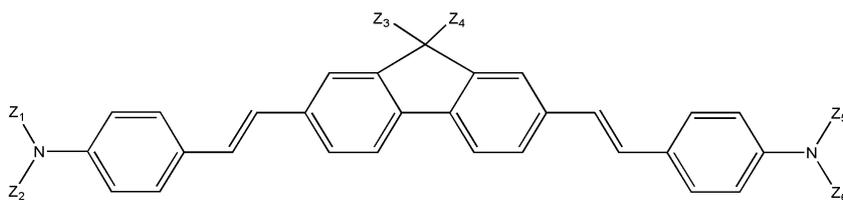
[0043] 상기 이광자 흡수 물질은 라디칼 중합용 조성물에 포함되어, 이광자 흡수 현상(two-photon absorption)에 의한 경화 반응을 유도할 수 있다. 이광자 흡수 현상은 광선의 침투 출력이 매우 높은 부분에서만 두 개의 광자 에너지를 받아서 흡수하는 현상이다. 따라서, 이광자 흡수 현상에 의한 경화 반응은, 광선의 초점부의 일부분에서만 경화가 발생하기 때문에, 우수한 정밀도, 예를 들면, 수십나노 수준까지의 정밀도를 확보할 수 있다. 또한, 이광자 흡수 현상에 의하면 입사광의 강도에 따라 광흡수량이 이차적으로 증가할 수 있어, 노광 대상 내부에 광선의 초점부를 형성하여도 광흡수량이 경감되지 않아, 노광 대상 내부의 분자까지도 선택적으로 여기시킬 수 있다. 따라서, 이광자 흡수 현상을 이용하면, 매우 정밀한 3차원 입체 형상의 패턴을 형성할 수 있다.

[0044] 상기 이광자 흡수 물질은 이광자 흡수 현상에 의한 경화 반응을 유도할 수 있는 것으로 알려진 공지 물질 중에서 임의로 선택될 수 있다.

[0045] 상기 이광자 흡수 물질의 비제한적인 예로는 시아닌계 물질, 메로시아닌계 물질, 옥소놀계 물질, 프탈로시아닌계 물질, 아조계 물질, 플루오렌계 물질, 티오펜계 물질, 디페닐에텐계 물질, 페녹사진계 물질 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

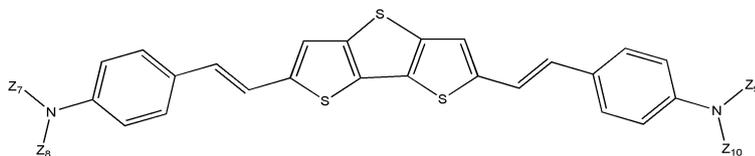
[0046] 예를 들면, 상기 이광자 흡수 물질의 예는 하기 화학식 4 내지 9의 화합물들을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0047] <화학식 4>



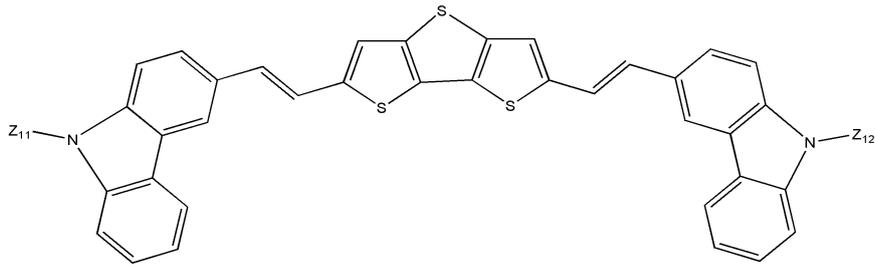
[0048]

[0049] <화학식 5>



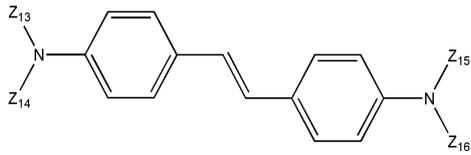
[0050]

[0051] <화학식 6>



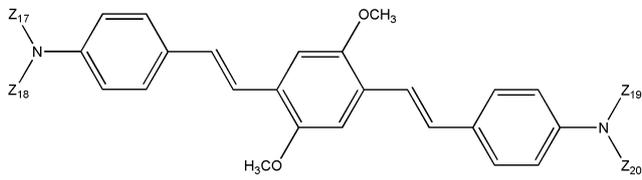
[0052]

[0053] <화학식 7>



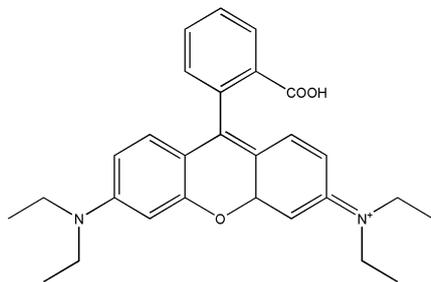
[0054]

[0055] <화학식 8>



[0056]

[0057] <화학식 9>

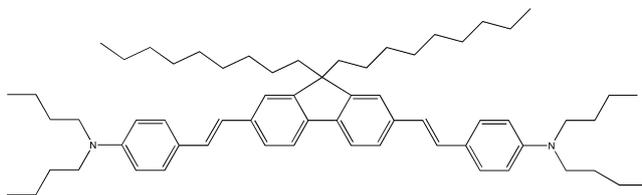


[0058]

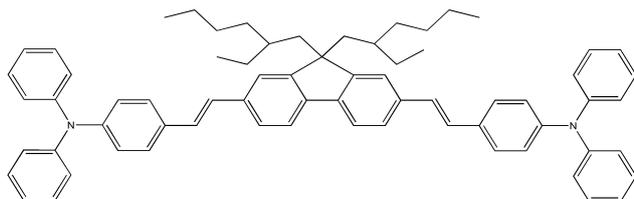
[0059] 상기 화학식 4 내지 8 중, Z<sub>1</sub> 내지 Z<sub>20</sub>은 서로 독립적으로, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기이다.

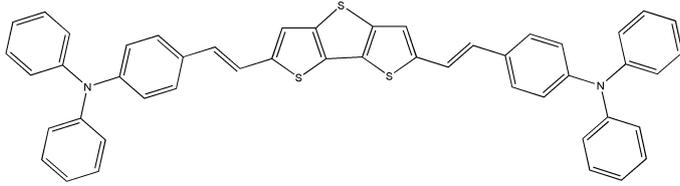
[0060] 상기 화학식 4 내지 8을 갖는 구체적인 화합물은 하기와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0061]

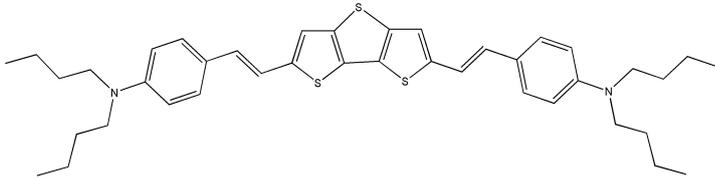


[0062]

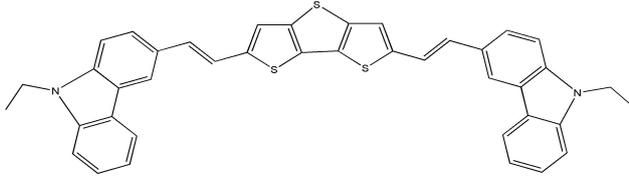




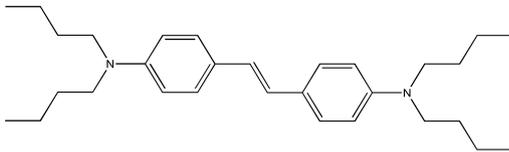
[0063]



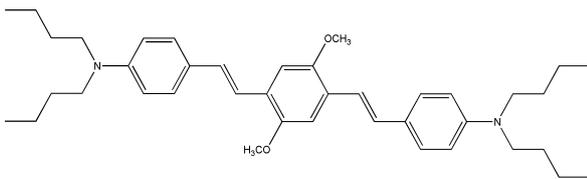
[0064]



[0065]



[0066]



[0067]

[0068] 한편, 상기 화학식 9의 화합물은 로다민 B라고도 한다.

[0069] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 양자점-함유 패턴 형성 방법은, 상기 감광성 물질, 상기 광개시제, 용매 및 상기 패턴-사이즈 조절 물질을 포함한 제1라디칼 중합용 조성물을 준비하는 단계, 상기 제1라디칼 중합용 조성물을 기판에 제공하여, 제1필름을 형성하는 단계, 상기 제1필름에 제1에너지를 갖는 광선을 제1패턴에 따라 조사하여, 상기 제1필름을 선택적으로 노광시키는 단계 및 상기 노광된 제1필름을 현상하여 제1패턴을 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[0070] 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.

[0071] 상기 제1라디칼 중합용 조성물을 소정 기판에 제공하는 단계는, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤 코팅(roll coating), 스크린 코팅, 스프레이 코팅(spray coating), 흐름 코팅, 잉크젯 베이퍼 젯팅(Inkjet Vapor Jetting), 드롭 캐스팅(drop casting) 또는 블레이드 코팅(blade coating) 법을 이용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 기판에 제공된 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 용매의 일부 이상을 제거하여, 제1필름을 얻을 수 있다. 이를 위한 열처리 온도 범위는 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 용매 함량에 따라 상이하겠지만, 30 내지 300°C, 예를 들면, 40 내지 120°C의 온도 범위에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 이 후, 상기 제1필름에 제1에너지를 갖는 광선을 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제1필름을 선택적으로 노광시킨다.

[0073] 상기 제1필름은, 소정 패턴을 가진 광마스크 하에서, 선택적으로(즉, 광마스크의 패턴에 따라) 노광될 수 있다. 이 경우, 노광부에서 감광성 물질 간에 가교 반응 및/또는 경화 반응이 일어나 노광부와 비노광부 사이에 용해도 차이가 생성된다. 따라서, 후속하는 현상 단계에서 현상액으로 처리함으로써 제1패턴을 수득할 수 있다. 노광은 접촉 노광법 또는 비접촉 노광법에 의할 수 있으며, 노광량은 특별히 제한되지 않고, 필름 두께에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 노광량은 50 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 850 mJ/cm<sup>2</sup>의 범위에서 선택될 수 있으나, 이에 한

정되는 것은 아니다. 노광량이 부족한 경우, 충분한 가교반응이 일어나기 곤란할 수 있다.

- [0074] 이와는 별개로, 상기 노광 단계에서 이광자 중합을 유도할 수 있는 레이저 빔 및 장비를 이용함으로써, 3차원 입체 형상의 제1패턴을 얻을 수 있다. 이를 위하여, 상기 라디칼 중합용 조성물은 상술한 바와 같은 이광자 흡수 물질을 더 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 이광자 중합을 위한 노광을 레이저 빔 및 장비와 이들의 작동 방법 등은 공지된 레이저 빔, 장비 및 방법 중에서 임의로 선택될 수 있다.
- [0076] 예를 들면, 상기 장비는 수평 방향과 수직 방향의 레이저 빔 초점을 생성할 수 있는 2 개의 갈바노 거울 (galvano mirror), 상기 갈바노 거울에 의하여 초점이 맞춰진 레이저 빔을 통과시켜 상기 제1필름에 이르게 하는 소정 개구율을 갖는 렌즈 등을 포함할 수 있으며, 상기 제1패턴 제작 과정을 확인하기 위한 카메라를 더 구비할 수 있다. 한편, 사용가능한 레이저 빔 파장은 형성하고자 하는 패턴의 구성 성분, 패턴 사이즈 등에 따라 상이할 것이나, 예를 들면, Ti:사파이어 780nm 레이저 빔을 사용할 수 있다. 상기 레이저 빔의 조사 시간은 갈바노 셔터와 핀홀(pin hole) 등에 의하여 제어될 수 있으며, 예를 들면, 10ms 수준으로 제어될 수 있다.
- [0077] 상술한 바와 같이 제1패턴을 따라 선택적으로 노광된 제1필름은 노광부와 비노광부 사이에 용해도 차이가 발생하게 된다. 따라서, 이와 같이 노광된 제1필름을 적절한 현상액으로 현상하여 제1패턴을 수득할 수 있다. 상기 현상액의 예로는, 톨루엔, 클로로포름, 프로필렌글리콜메틸에테르아세톤(PGMEA) 등 같은 유기용매; 약산 및 약염기성 용액; 및 순수 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 패턴 형성 방법 중, 상기 패턴 사이즈-조절 물질로서 상술한 바와 같은 라디칼 스캐빈저를 선택하면, 패턴 사이즈(예를 들면, 패턴의 길이, 너비, 높이, 직경 등)를 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 감광성 물질, 광개시제 및 용매를 상기 제1라디칼 중합용 조성물에서와 동일한 비율로 포함한 제2라디칼 중합용 조성물을 기관에 제공하여 상기 제1필름과 동량의 제2필름을 얻은 후, 상기 제2필름에 상기 제1에너지를 갖는 광선을 상기 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제2필름을 선택적으로 노광시킨 다음, 이를 현상하여 얻은 패턴을 제2패턴이라 할 때, 상기 제1패턴의 사이즈(예를 들면, 상기 제1패턴의 가로, 세로, 높이, 두께, 너비, 직경 등과 같은 치수들)는 상기 제2패턴의 사이즈보다 작을 수 있다. 이는 상기 라디칼 스캐빈저가 노광시 라디칼 확산을 방지하는 역할을 하기 때문이다.
- [0079] 또는, 상기 제1라디칼 중합용 조성물의 패턴 사이즈-조절 물질로서 상술한 바와 같은 고분자 함유-라디칼 스캐빈저 및 광증감제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 선택하면, 패턴 사이즈를 크게 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1라디칼 중합용 조성물에 포함된 감광성 물질, 광개시제 및 용매를 상기 제1라디칼 중합용 조성물에서와 동일한 비율로 포함한 제2라디칼 중합용 조성물을 기관에 제공하여 상기 제1필름과 동량의 제2필름을 얻은 후, 상기 제2필름에 상기 제1에너지를 갖는 광선을 상기 제1패턴에 따라 조사하여 상기 제2필름을 선택적으로 노광시킨 다음, 이를 현상하여 얻은 패턴을 제2패턴이라 할 때, 상기 제1패턴의 사이즈(예를 들면, 상기 제1패턴의 가로, 세로, 높이, 두께, 너비, 직경 등과 같은 치수들)는 상기 제2패턴의 사이즈보다 클 수 있다. 이는 고분자 함유-라디칼 스캐빈저 및 광증감제가 라디칼 확산을 증가시키는 역할을 하기 때문이다.
- [0080] 상기 제1패턴은 2차원 형상 또는 3차원 입체 형상을 가질 수 있으며, 상기 제1패턴을 필요로 하는 다양한 장치에서 요구되는 다양한 형상을 가질 수 있다.
- [0081] 상기 제1패턴의 사이즈는 1000 마이크로미터 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1패턴의 사이즈는 100 마이크로미터 이하일 수 있다. 또한, 상기 제1패턴의 사이즈는 10마이크로미터 이하일 수 있다. 한편, 상기 제1패턴의 사이즈는 1마이크로미터 이하일 수 있다.
- [0082] 상기 패턴 형성 방법에 따르면, 라디칼 중합용 조성물에 간단히 패턴 사이즈-조절 물질을 첨가함으로써, 패턴 사이즈를 간단히 감소 또는 확대시킬 수 있는 바, 예를 들면 1000마이크로미터 이하의 미세 패턴의 사이즈 조절에 적합할 수 있다.
- [0083] [실시예]
- [0084] 비교예 1
- [0085] 용매인 톨루엔, 광개시제로서 2,2-디에톡시아세토페논 0.1g, 이광자 흡수물질로서 로다민 B 0.01g, 감광성 물질로서 SCR 500 (일본 JSR사, 우레탄아크릴레이트) 5g을 혼합한 조성물을 준비하였다. 상기 조성물을 이소프로필

알콜(IPA)로 깨끗이 세척한 유리기판 상에 떨어뜨려 500rpm으로 5초간 및 3000rpm으로 30초간 스핀 코팅한 다음, 이를 65℃의 가열판에서 1분 동안 1차 건조 후에 95℃의 가열판에서 15분 동안 2차 열처리하여 용매를 제거하여, 필름을 수득하였다.

[0086] 상기 필름에 소정의 3차원 패턴을 Ti:Sapphire 780 nm 레이저 빔(150mW) 및 1.2 nm 분해능을 갖는 갈바노(Galvano) 스캐너를 이용하여 x, y축 제어를 하였다. 두 개의 갈바노 거울이 수평방향과 수직방향의 레이저 빔을 80 fs 간격으로 일정한 개구율을 갖는 렌즈를 일정한 속도로 통과시키도록 하여, 상기 필름에 레이저 빔을 조사하였다. 레이저 빔의 z축 방향에 대한 제어는 피에조 스테이지(piezoelectric stage)를 이용하여 적층 간격을 10 nm 수준으로 조절하였고, 레이저 빔의 조사시간은 갈바노 셔터와 핀홀(pin hole)을 결합하여 1 ms 수준까지 제어하였다. 제작 과정을 확인하기 위하여 고배율 렌즈(X 1000)가 부착된 CCD 카메라를 이용하여 모니터링하였다. 3차원 형상은 2차원 평면좌표에 따라 복셀을 연속적으로 생성하여 한층을 제작하고 z축 방향으로 피에조 스테이지를 이용하여 적층 두께만큼 이동한 다음에 다시 다른 층을 제작함으로써 만들었다. 경화 완료 후, 프로필렌글리콜메틸에테르아세톤 (PGMEA)로 현상한 후 IPA로 세정하여 도 1((1a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (1b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0087] 실시예 1

[0088] 상기 비교예 1의 조성물에 라디칼 스캐빈저로서 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO)(Sigma Aldrich사 제품, TEMPO의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.2wt%임)을 추가하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여, 도 2(도 2a(패턴 상면 관찰 사진) 및 도 2b(패턴 측면 관찰 사진))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0089] 실시예 2

[0090] 상기 비교예 1의 조성물에 라디칼 스캐빈저로서 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO)(Sigma Aldrich사 제품, TEMPO의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.8wt%임)을 추가하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 수행하였다. 그 결과, 패턴이 형성되지 않았다.

[0091] 상기 도 1 및 2, 실시예 2의 방법에 따르면 패턴이 형성되지 않은 점으로부터, 패턴 사이즈-조절 물질로서 라디칼 스캐빈저를 사용함으로써 동일한 레이저 에너지 조건 하에서 패턴 사이즈를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0092] 비교예 2

[0093] Ti:Sapphire 780 nm 레이저 빔의 에너지를 150mW 대신 100mW로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여, 도 3((3a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (3b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0094] 실시예 3

[0095] 상기 비교예 2의 조성물에 고분자 함유-라디칼 스캐빈저로서 폴리스티렌이 결합된 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO) (Sigma Aldrich사 제품, 폴리스티렌이 결합된 TEMPO의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.2wt%임)을 추가하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법을 수행하여, 도 4((4a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (4b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0096] 실시예 4

[0097] 상기 비교예 2의 조성물에 고분자 함유-라디칼 스캐빈저로서 폴리스티렌이 결합된 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO) (Sigma Aldrich사 제품으로서 실시예 3에서 사용한 물질과 동일함, 폴리스티렌이 결합된 TEMPO의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.4wt%임)을 추가하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한

방법을 수행하여, 도 5((5a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (5b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0098] 실시예 5

[0099] 상기 비교예 2의 조성물에 고분자 함유-라디칼 스캐빈저로서 폴리스티렌이 결합된 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼(TEMPO) (Sigma Aldrich사 제품으로서 실시예 3에서 사용한 물질과 동일함, 폴리스티렌이 결합된 TEMPO의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.8wt%임)을 추가하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법을 수행하여, 도 6((6a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (6b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0100] 상기 도 3 내지 6으로부터, 패턴 사이즈-조절 물질로서 고분자-함유 라디칼 스캐빈저를 사용함으로써, 동일한 레이저 에너지 조건 하에서 패턴 사이즈를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0101] 실시예 6

[0102] 상기 비교예 2의 조성물에 광증감제로서 Michler's Ketone(Michler's Ketone의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.2wt%임)을 추가 하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법을 수행하여, 도 7((7a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (7b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0103] 실시예 7

[0104] 상기 비교예 2의 조성물에 광증감제로서 Michler's Ketone(Michler's Ketone의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.4wt%임)을 추가 하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법을 수행하여, 도 8((8a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (8b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0105] 실시예 8

[0106] 상기 비교예 2의 조성물에 광증감제로서 Michler's Ketone(Michler's Ketone의 함량은 조성물 100wt% 대비 0.8wt%임)을 추가 하였다는 점을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법을 수행하여, 도 9((9a)는 패턴 상면 관찰 사진이고, (9b)는 패턴 측면 관찰 사진임))로 관찰되는 패턴을 얻었다.

[0107] 상기 도 3 및 7 내지 9로부터, 패턴 사이즈-조절 물질로서 광증감제를 사용하여 동일한 레이저 에너지 조건 하에서 패턴 사이즈를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0108] 평가예

[0109] 비교예 1(광증감제 비포함), 실시예 6(광증감제인 Michler's Ketone를 조성물 100wt% 대비 0.2wt% 포함), 실시예 7(광증감제인 Michler's Ketone를 조성물 100wt% 대비 0.4wt%) 및 실시예 8(광증감제인 Michler's Ketone를 조성물 100wt% 대비 0.8wt%)의 조성물에 대하여, 노광시 광선 에너지를 20mW, 30mW, 40mW, 60mW, 80mW, 100mW, 120mW 및 150mW로 변화시켜 형성된 각각의 패턴 사이즈를 관찰하였다. 이 때, 형성된 패턴들은, 도 1 내지 9에 서와 같이, 2 개의 삼각형이 하나의 스트라이프형 막대로 연결된 형태를 가지며, 패턴 사이즈로서 관찰된 부분은 상기 스트라이프형 막대의 선포(line width)이었다. 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10에 따르면, 광증감제 함량이 증가함에 따라 동일한 광선 에너지 하에서 패턴 사이즈(구체적으로, 선포)가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0110] 광선 에너지를 100mW, 120mW 및 150mW로 조절하여 얻은 패턴 사이즈를 하기 표 1에 요약하였다:

표 1

[0111]

	100mW	120mW	150mW
비교예 1의 조성물 (광증감제 비포함)	162nm	309nm (+147)	338nm (+176)
실시에 6의 조성물 (광증감제인 Michler's Ketone를 조성물 100wt% 대비 0.2wt% 포함)	485nm (+323)	573nm (+264)	632nm (+294)
실시에 7의 조성물 (광증감제인 Michler's Ketone를 조성물 100wt% 대비 0.4wt% 포함)	646nm (+484)	705nm (+396)	867nm (+529)
실시에 8의 조성물 (광증감제인 Michler's Ketone를 조성물 100wt% 대비 0.8wt% 포함)	852nm (+690)	1070nm (+761)	1320nm (+982)

도면의 간단한 설명

[0112]

도 1은 비교예 1로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0113]

도 2는 실시예 1로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0114]

도 3은 비교예 2로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0115]

도 4는 실시예 2로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0116]

도 5는 실시예 4로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0117]

도 6은 실시예 5로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0118]

도 7은 실시예 6으로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0119]

도 8은 실시예 7로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0120]

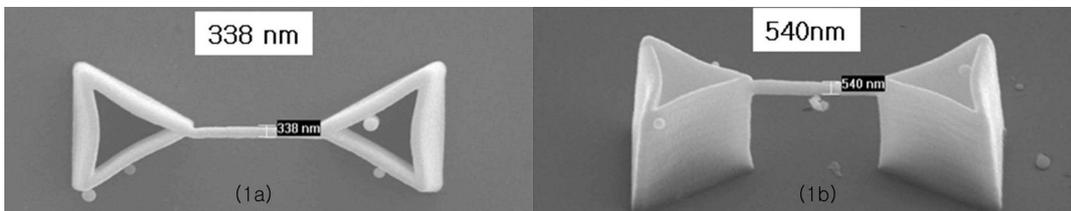
도 9은 실시예 8로부터 얻은 패턴의 상면 관찰 사진 및 측면 관찰 사진이다.

[0121]

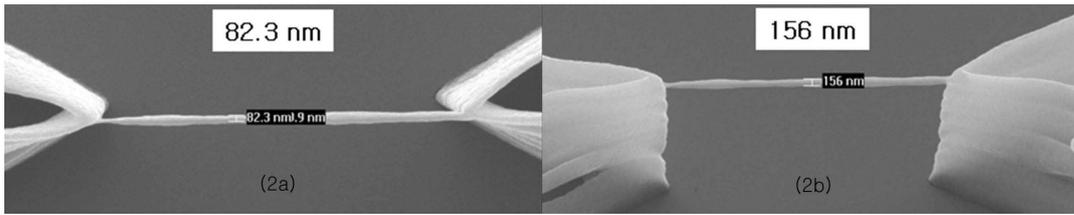
도 10은 비교예 1, 비교예 6 내지 8의 조성물에 대한 노광 에너지를 변화시켜 얻은 패턴 사이즈를 나타낸 그래프이다.

도면

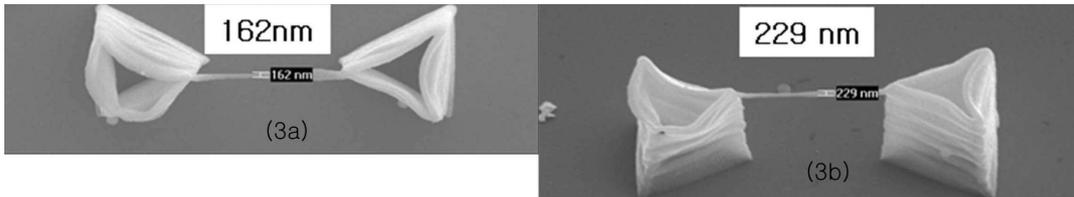
도면1



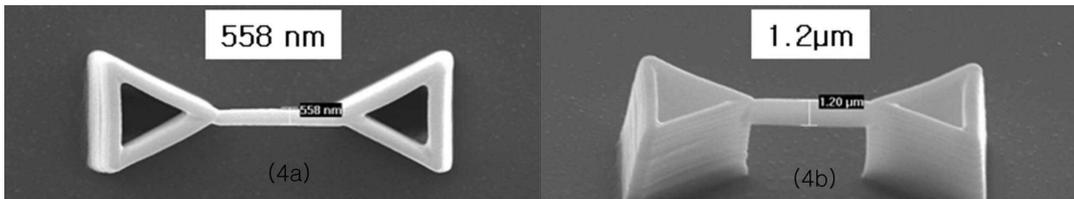
도면2



도면3



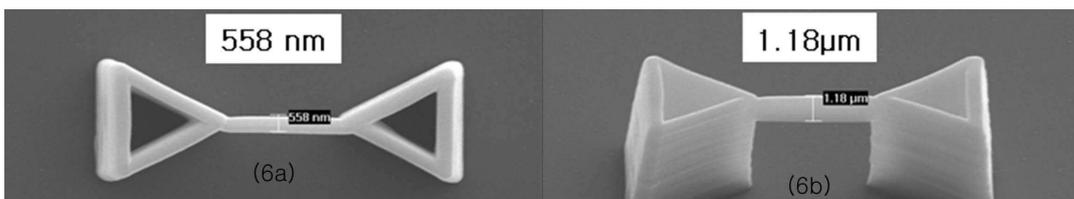
도면4



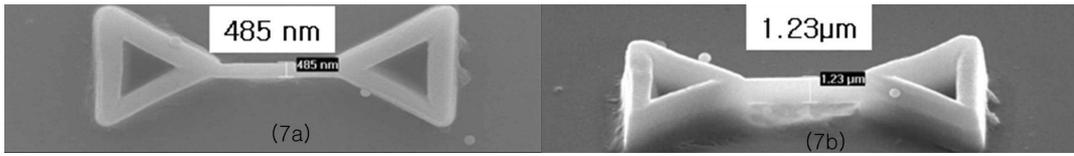
도면5



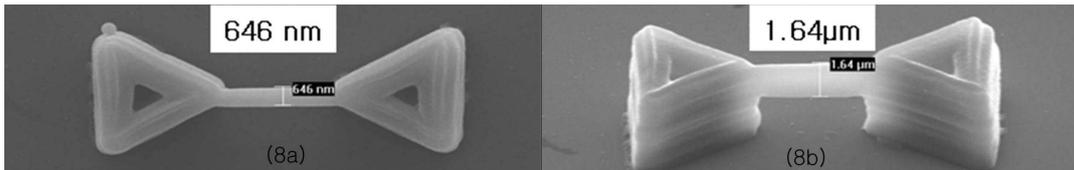
도면6



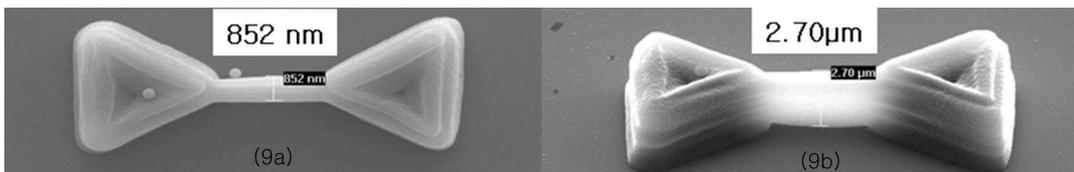
도면7



도면8



도면9



도면10

