	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0042848 (43) 공개일자 2009년04월30일
(51) Int. Cl. <i>B41M 3/00</i> (2006.01) <i>B41F 17/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-7005450 (22) 출원일자 2009년03월17일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2009년03월17일 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/017670 국제출원일자 2007년08월08일 (87) 국제공개번호 WO 2008/024207 국제공개일자 2008년02월28일 (30) 우선권주장 11/508,806 2006년08월23일 미국(US)		(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007 (72) 발명자 블란체트, 그라셀라, 베아트리즈 미국 19807 델라웨어주 그린빌 페산트 럽지 사우 쓰 8 이, 희현 미국 19807 델라웨어주 그린빌 세나토리얼 드라이 브 126에이 (74) 대리인 김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 기관 상에 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법

(57) 요약

본 발명은 전자 소자 및 구성요소에 사용되는 기관 상에 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법을 제공한다. 본 방법은 릴리프 구조를 갖는 스탬프를 사용하여 마스크 재료를 기관으로 전사하여 기관 상에 개방 영역의 패턴을 형성한다. 기능성 재료를 적어도 개방 영역에서 기관에 도포한다. 마스크 재료를 기관으로부터 제거하여, 기능성 재료의 패턴을 기관 상에 형성한다. 본 방법은 전자 소자 및 구성요소용 미세회로의 제조에 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 볼록 표면을 갖는 릴리프 구조를 갖는 탄성중합체성 스탬프를 제공하는 단계;
- b) 마스크 재료를 릴리프 구조의 적어도 볼록 표면에 도포하는 단계;
- c) 마스크 재료를 볼록 표면으로부터 기관으로 전사하여 기관 상에 개방 영역의 패턴을 형성하는 단계; 및
- d) 기능성 재료를 기관 상의 개방 영역에 도포하여 패턴을 형성하는 단계를 포함하는, 기능성 재료의 패턴을 기관 상에 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 d) 후에,

- e) 기관으로부터 마스크 재료를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계 e)가 단계 d)에서 형성된 기관을 마스크 재료용 용매의조에 넣는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 조에 음파를 인가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 기능성 재료가 용액 중에 존재하고, 건조시켜 기능성 재료의 필름을 기관 상에 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 기능성 재료가 전도체, 반도체, 유전체 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 기능성 재료가 나노입자를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 나노입자는 직경이 약 3 내지 100 nm인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 나노입자가 액상 담체 중에 존재하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 나노입자가 전도체, 유전체, 반도체 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 나노입자가 은, 금, 구리, 팔라듐, 인듐-주석 산화물 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 나노입자가 규소, 게르마늄, 비화갈륨, 산화아연, 셀렌화아연 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 반도체성 나노입자인 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 나노입자가 양자점인 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 나노입자가 탄소 나노튜브, 전도성 탄소 나노튜브, 반전도성 탄소 나노튜브 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 기능성 재료가 액상 담체 중의 금속의 나노입자를 포함하며, 기관 상의 나노입자를 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 기능성 재료의 도포 단계 d)가 주입, 붓기, 액체 캐스팅, 젯팅, 침지, 분무, 증착 및 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 마스크 재료가 액체 중의 중합체 재료를 포함하고, 액체를 충분히 제거하여 적어도 블록 표면 상에 마스크 재료의 필름을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 마스크 재료의 도포 단계 b)가 주입, 붓기, 액체 캐스팅, 젯팅, 침지, 분무, 증착 및 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 마스크 재료가 용액 중에 존재하고, 건조시켜 스탬프의 블록 표면 상에 마스크 재료의 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 기관 상의 마스크 재료는 두께가 100 내지 10000 옹스트롬인 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 마스크 재료가 아크릴로니트릴-부타디엔 탄성중합체; 폴리(아크릴로니트릴); 스티렌 단일중합체 및 공중합체; 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 단일중합체 및 공중합체; 폴리카르보네이트; 폴리우레탄; 폴리티오오펜; 치환된 그리고 비치환된 폴리페닐렌-비닐렌 단일중합체 및 공중합체; 폴리(4-비닐 피리딘); 폴리(n-헥실 아이소시아네이트); 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌); 에폭시 기재의 시스템; 폴리(n-카르바졸); 폴리노르보르넨의 단일중합체 및 공중합체; 폴리(페닐렌 옥사이드); 폴리(페닐렌 설파이드); 폴리(테트라플루오로에틸렌); 알키드 수지; 젤라틴; 폴리(아크릴산); 폴리펩티드; 단백질; 폴리(비닐 피리딘); 폴리(비닐 피롤리돈); 하이드록시 폴리스티렌; 폴리(비닐 알코올); 폴리에틸렌 글리콜; 키토산; 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘); 폴리(부틸 아크릴레이트-코-비닐 피리딘); 아릴 아민 및 플루오르화 아릴 아민; 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체; 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 에멀전의 분산물; 및 그의 조합 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 기능성 재료가 마스크 재료와 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성인 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 탄성중합체성 스탬프가 실리콘 중합체; 에폭시 중합체; 콘쥬게이션된 다이올레핀 탄화수소의 중합체; A-B-A형 블록 공중합체의 탄성중합체성 블록 공중합체 - 여기서, A는 비-탄성중합체성 블록을 나타내고 B는 탄성중합체성 블록을 나타냄 - ; 아크릴레이트 중합체; 플루오로중합체 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터

터 선택되는 조성물의 층을 포함하는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 탄성중합체성 스탬프가 감광성 조성물의 층을 포함하는 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 탄성중합체성 스탬프가 화학 방사선에의 노광에 의해 중합가능한 플루오르화 화합물을 함유하는 조성물의 층을 포함하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 플루오르화 화합물이 퍼플루오로폴리에테르 화합물인 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 탄성중합체성 스탬프가 가요성 필름의 지지체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 탄성중합체성 스탬프가 가열에 의해 경화가능한 조성물의 층을 포함하는 방법.

청구항 29

제1항에 있어서, 기관이 플라스틱, 중합체 필름, 금속, 규소, 유리, 천, 종이 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 기관 상에 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이며, 특히, 본 방법은 릴리프 표면(relief surface)을 갖는 탄성중합체성 스탬프(stamp)를 사용하여, 기능성 재료가 도포되는 기관 상에 개방 영역(open area)의 패턴을 형성한다.

배경 기술

- <2> 거의 모든 전자 및 광학 소자는 패터닝(patterning)을 필요로 한다. 마이크로전자 소자는 오랫동안 포토리소그래피 공정으로 필요한 패턴을 형성하여 제조하여 왔다. 이러한 기술에 따르면 전도성, 절연성 또는 반전도성 재료의 박막을 기관 상에 침착시키고 네거티브 또는 포지티브 포토레지스트를 재료의 노출된 표면 상에 코팅한다. 그 다음, 레지스트를 소정의 패턴으로 조사하고, 레지스트의 조사된 부분 또는 조사되지 않은 부분을 표면으로부터 세척하여 레지스트의 소정의 패턴을 표면 상에 생성한다. 전도성 금속 재료의 패턴을 형성하기 위하여, 소정의 레지스트 패턴에 의해 덮이지 않은 금속 재료를 그 후 에칭하거나 제거한다. 그 다음, 레지스트 패턴을 제거하여 금속 재료의 패턴을 얻는다. 그러나, 포토리소그래피는 플라스틱 전자 기기의 인쇄에 비용이 너무 많이 드는 복잡한 다단계 공정이다.
- <3> 미세접촉 인쇄는 패터닝된 재료를 형성하기 위한 융통성 있는 비-리소그래피 방법이다. 미세접촉 인쇄는 상대적으로 고해상도의 패턴을 전자 부품 조립용 플라스틱 전자 기기 상에 형성할 수 있기 때문에, 미세접촉 인쇄는 종래의 포토리소그래피 기술에 비하여 잠재적으로 상당한 진보를 제공한다. 미세접촉 인쇄는 마이크로미터 치수의 패턴이 기관 표면 상에 부여되는 것을 가능하게 하는 고해상도 기술로서 특징지워질 수 있다. 미세접촉 인쇄는 또한 절차가 덜 복잡하고, 스핀 코팅 기구 또는 청정실(clean room) 환경을 필요로 하지 않기 때문에 포토리소그래피 시스템보다 더욱 경제적이다. 게다가, 미세접촉 인쇄는 잠재적으로 포토리소그래피 및 e-빔 리소그래피(대략 수 십 나노미터의 해상도가 요구되는 경우에 사용되는 종래 기술)와 같은 다른 기술보다 높은 처리량의 생산을 허용하는 릴-투-릴(reel-to-reel) 전자 부품 조립 작업에 적합하다. 다중 이미지는 미세접촉 인쇄를 사용하여 릴-투-릴 조립 작업에서 단일 스탬프로부터 인쇄될 수 있다.
- <4> 미세접촉 인쇄 기술은 무선 주파수 태그(RFID), 센서 및 메모리와 같은 마이크로전자 소자 및 백패널 디스플레이의 제조에 있어서 포토리소그래피를 대체할 수 있다. 자기 조립 단일층(self-assembled monolayer, SAM) 형

성 분자 화학종을 기관으로 전사하는 미세접촉 인쇄의 능력은 금속의 패터닝된 무전해 침착에서의 응용을 또한 제공하였다. SAM 인쇄는 고해상도 패턴을 생성할 수 있지만, 일반적으로 티올의 화학적 성질을 이용하여 금 또는 은의 금속 패턴을 형성하는 것으로 제한된다. 변형법이 있지만, SAM 인쇄에서 탄성중합체성 스탬프 상에 제공된 포지티브 릴리프 패턴이 기관 상에 찍힌다(inked). 전형적으로 폴리다이메틸실록산(PDMS)으로 만들어진 탄성중합체성 스탬프의 릴리프 패턴은 티올 재료를 사용하여 찍는다. 전형적으로 티올 재료는 알칸 티올 재료이다. 기관을 금 또는 은의 얇은 금속 필름으로 블랭킷 코팅한 다음, 금-코팅된 기관을 스탬프와 접촉시킨다. 스탬프의 릴리프 패턴과 금속 필름의 접촉시, 원하는 미세회로 패턴을 갖는 티올 재료의 단일층이 금속 필름으로 전사된다. 알칸 티올은 자가-조립 공정에 의해 규칙적인 단일층을 금속 상에 형성하고, 이것에 의해 SAM은 단단히 패키징되어(packed) 금속에 잘 부착하게 된다. 그와 같이, SAM은 찍힌 기관이 그 후 금속 에칭액에 침지될 때 에칭 레지스트로서 작용하며 SAM 보호된 금속 영역을 제외한 모든 영역이 하부의 기관까지 에칭된다. 그 다음, 원하는 패턴의 금속을 남기고 SAM을 벗겨낸다.

<5> 특히 발광 소자에 있어서, 재료를 기관으로 전사하는 방법이 코에-설리반(Coe-Sullivan) 등의 국제특허 공개 WO 2006/047215호에 개시된다. 이 방법은 선택적으로 재료를 스탬프 어플리케이션의 표면 상에 침착시키는 단계 및 스탬프 어플리케이션의 표면을 기관에 접촉시키는 단계를 포함한다. 스탬프 어플리케이션은 텍스처 형성될 수 있거나, 즉, 돌출부 및 함몰부의 패턴을 갖는 표면을 가질 수 있거나, 또는 특징부가 없을 수 있으며, 즉, 돌출부 또는 함몰부가 전혀 없을 수 있다. 재료는 반도체 나노결정을 포함하는 나노재료 잉크이다. 기관 상에의 재료의 직접적 접촉 인쇄는, 기관으로부터 원하는 미세회로 패턴을 형성하지 않는 과량의 재료가 에칭되거나 제거되는 SAM의 인쇄와 관련된 단계가 생략된다.

<6> 티올 재료 또는 국제특허 공개 WO 2006/047215호에 설명된 것과 같은 다른 재료의 SAM의 직접적 미세접촉 인쇄가 고밀도의 특징부를 갖는 마이크로전자 소자 및 구성요소에서 달성가능할 수 있다. 그러나, 기능성 재료가 없는 상대적으로 큰 무특징부(featureless) 영역에 의해 분리된 기능성 재료의 미세 해상도 라인의 패턴을 갖는 소자 및 구성요소의 미세접촉 인쇄는 문제가 있을 수 있다. 특징부의 밀도가 낮거나 또는 특징부들 사이의 분리가 큰 경우 특징부들 사이의 영역에서 스탬프가 처질 수 있다. 스탬프의 릴리프 표면의 처짐은 릴리프 구조의 오목 영역의 최하부 표면이 볼록 영역의 최상부 표면을 향해 붕괴되거나 처지는 현상이다. 처짐을 또한 스탬프의 루프 붕괴(roof collapse)라고 부를 수 있다. 릴리프 표면의 처짐은 오목 영역이 재료가 없어야 하는 곳에서 재료를 인쇄하게 할 수 있다. 오목 영역은, 형성될 라인의 패턴의 일부분이 아닌 원치않는 영역에서 기관 상으로 재료를 전사하기에 충분한 접촉 상태로 처진다. 심지어 스탬프의 오목 영역의 처짐은 스탬프에 압력이 가해질 때 악화될 수 있다. 스탬프에 대한 압력은 때때로 재료 패턴을 기관으로 전사하는 것을 달성하기 위하여 필요하다. 전사되는 재료가 큰 경우, 이것은 기능성 재료의 하나 이상의 패턴 라인과 접촉할 수 있으며, 이는 당해 구성요소를 사용할 수 없게 할 수 있다. 스탬프의 처짐에 의해 재료가 배경 영역 상에 전사되는, 특히 SAM 층을 사용한 전도성 패턴의 미세접촉 인쇄는 소자 또는 구성요소의 단락에 이르게 할 수 있다.

<7> 스탬프에 포함되는 특징부 밀집 패턴에 더하여, 스탬프의 탄성 특질이 무특징부 영역의 처짐에 기여할 수 있다. 원통형 또는 구형 표면, 또는 불연속 또는 다면(multiplanar) 표면을 포함하는 다양한 표면에 정합되면서 스탬프가 기관과 충분히 접촉하도록 하기 위하여 미세접촉 인쇄에 사용되는 스탬프는 탄성중합체이다. 그러나, 스탬프의 특징부는 미세 해상도 라인 패턴의 특징부들 사이의 오목 영역에서 처짐이 야기되도록 하는 중형비(스탬프 상의 특징부의 폭을 특징부의 높이로 나누어 결정됨)를 가질 수 있다.

<8> 그러므로, 기능성 재료, 예를 들어, 전도체, 반도체, 또는 유전성 재료의 패턴을 기관 상에 형성하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 탄성중합체성 스탬프를 사용한 미세접촉 인쇄의 용이성을 갖지만, 금속 상에의 인쇄에 제한되지 않는 방법이 또한 바람직하다. 패턴의 무특징부 영역에 기능성 재료가 전사되는 문제점이 없는 방법이 또한 바람직하다.

<9> 발명의 개요

<10> 본 발명은 기능성 재료의 패턴을 기관 상에 형성하는 방법을 제공한다. 본 방법은 릴리프 구조의 적어도 볼록 표면 상에 마스크 재료를 갖는, 릴리프 구조에 볼록 표면을 갖는 탄성중합체성 스탬프를 제공하는 단계; 마스크 재료를 볼록 표면으로부터 기관으로 전사하여 기관 상에 개방 영역의 패턴을 형성하는 단계; 및 기능성 재료를 기관 상의 개방 영역에 도포하여 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<22> 하기 상세한 설명 전체에 걸쳐, 유사한 도면 부호는 도면의 모든 도에서 유사한 요소를 말한다.

- <23> 본 발명은 전자적 응용에 사용하기 위한 기판 상에 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법을 제공한다. 본 방법은 기능성 재료로서 전도체, 반도체 및 유전체를 포함하는 다양한 전자 재료의 패턴 형성에 적용가능하다. 본 방법은 마스크 재료로서의 티올 재료의 탄성중합체성 스탬프에 의한 응용으로 한정되지 않는다. 본 방법은 다양한 기판 상에 전형적으로 적어도 1 내지 5 마이크로미터 라인 해상도로 넓은 영역에 걸쳐 기능성 재료의 패턴을 형성할 수 있고, 따라서 특히 미세회로를 형성할 수 있다. 본 방법은 릴리프 구조를 갖는 탄성중합체성 스탬프를 사용하는 인쇄의 용이성을 이용하여, 스탬프의 처짐 또는 상당한 처짐 및 재료의 기판으로의 원치 않는 전사가 없이, 마스크 재료를 전사한다. 본 방법은 종래의 미세접촉 인쇄와 관련된 이미지 충실도(image fidelity) 및 해상도를 유지하면서, 기능성 재료의 라인들 사이에 깨끗하고, 개방된 무특징부 배경 영역을 제공한다. 본 방법은 전자 소자 및 구성요소의 제조를 위한 고속 생산 공정, 예를 들어, 릴-투-릴 공정에 적합하게 될 수 있다.
- <24> 스탬프가 기판을 패터닝하기 위해 제공된다. 스탬프는 볼록 표면을 갖는 릴리프 구조를 포함한다. 전형적으로 릴리프 구조는 복수의 볼록 표면 및 복수의 오목 표면을 포함할 것이다. 스탬프의 릴리프 구조는 기판 상에 마스크 물질을 인쇄하기 위한 볼록 표면의 패턴을 형성한다. 기판 상의 마스크 재료의 패턴은 전자 구성요소 또는 소자에 요구되는 기능성 재료의 패턴의 반대 또는 네거티브이다. 즉, 탄성중합체성 스탬프의 릴리프 구조의 오목 표면은 본 발명의 방법에 의해서 궁극적으로 기판 상에 형성될 기능성 재료의 패턴을 나타내며, 볼록 표면은 기판 상의 배경 또는 무특징부 영역을 나타낸다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 우선 스탬프의 릴리프 표면의 구조로 인한 표준 미세접촉 인쇄와 관련된 스탬프 처짐(즉, 오목 부분에서의 루프 붕괴)의 문제점이 없다. 스탬프 구조의 볼록 표면은 오목 표면의 폭과 비교하여 상대적으로 넓다. 오목 표면의 상대적으로 좁은 치수의 폭으로 인하여, 본 발명에 의해 형성되어 사용되는 탄성중합체성 스탬프는 오목 표면에서 처지지 않거나 또는 사실상 처지지 않으며 바람직하지 않게 재료를 전사하는 것을 행하지 않는다. 스탬프는 궁극적으로 형성될 전자 부품 상에 개방 배경 영역을 나타낼 마스크 재료의 상대적으로 넓은 라인을 볼록 표면(들)으로부터 인쇄한다. 일 실시 형태에서, 스탬프의 릴리프 구조는 오목 표면의 폭보다 큰 폭을 갖는 볼록 표면을 가질 것이다. 스탬프의 릴리프 구조의 상기한 실시 형태는 특별한 효과를 제공하지만, 본 발명의 방법은 볼록 표면(들)이 오목 표면(들)의 폭보다 더 큰 폭을 갖는 실시 형태로만 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 방법은 스탬프의 볼록 표면과 오목 표면의 상대적인 치수와 상관 없이 기능성 재료의 패턴을 형성하는 데 적용가능하다.
- <25> 스탬프는 미세접촉 인쇄 분야의 당업자가 이해하는 바와 같은 종래의 방식으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 스탬프는 릴리프 형태(이는 스탬프 릴리프 구조와 반대임)를 제공하는 표면을 갖는 마스터 상에서 재료의 층을 성형하고 경화시킴으로써 제조될 수 있다. 스탬프는 화학 방사선에 노광, 가열 또는 이들의 조합으로 경화될 수 있다. 따라서, 스탬프는 탄성중합체층, 경화층, 또는 경화 탄성중합체층으로 지칭될 수 있는, 탄성중합체성 재료의 층을 포함한다. 스탬프는 또한, 예를 들어, 릴리프 구조를 생성하는 방식으로 재료를 용융 제거(ablating) 또는 각인(engraving)함으로써 제조될 수 있다. 스탬프의 릴리프 구조는 볼록 표면이 볼록 표면과 기판의 선택적인 접촉에 충분한 오목 표면으로부터의 높이를 갖도록 되어 있다. 일 실시 형태에서, 볼록 표면은 오목 표면으로부터의 높이가 약 0.2 내지 20 마이크로미터이다. 다른 실시 형태에서, 볼록 표면은 오목 표면으로부터의 높이가 약 0.2 내지 2 마이크로미터이다. 스탬프는 기판 상에 재료의 패턴을 릴리프 인쇄함으로써 재생가능한 임의의 재료로부터 제조될 수 있다. 스탬프의 재료는, 스탬프의 적어도 볼록 부분이 기판의 표면에 정합되게 하여 마스크 재료가 그에 완전히 전사되는 것을 촉진하기 위하여 탄성중합체이다. 중합체 재료가 탄성중합체성 스탬프를 형성하는 데 적합하며, 이는 예를 들어, 실리콘 중합체, 에컨대 폴리다이메틸실록산(PDMS); 에폭시 중합체, 폴리아이소프렌, 1,2-폴리부타디엔, 1,4-폴리부타디엔, 및 부타디엔/아크릴로니트릴을 포함하는, 콘쥬게이션된 다이올레핀 탄화수소의 중합체; A-B-A형 블록 공중합체의 탄성중합체성 블록 공중합체 - 여기서, A는 비-탄성중합체성 블록, 바람직하게는 비닐 중합체, 그리고 가장 바람직하게는 폴리스티렌을 나타내고, B는 탄성중합체성 블록, 바람직하게는 폴리부타디엔 또는 폴리아이소프렌을 나타냄 - ; 아크릴레이트 중합체; 및 플루오로중합체를 포함하는 것으로 한정되지 않는다. A-B-A 블록 공중합체의 예는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌) 및 폴리(스티렌-아이소프렌-스티렌)을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 중합체 재료는 탄성중합체일 수 있거나, 또는 경화시 탄성중합체로 될 수 있다.
- <26> 일 실시 형태에서, 탄성중합체성 스탬프를 형성하는 재료는 화학 방사선에 노광시 릴리프 구조가 형성될 수 있도록 감광성이다. "감광성"이라는 용어는 감광성 조성물이 화학 방사선에 반응시 반응 또는 반응들, 특히 광화학 반응들을 개시할 수 있는 임의의 시스템을 포함한다. 화학 방사선에 노광시, 촉합 메커니즘에 의해서 또는 자유 라디칼 부가 중합에 의해서 단량체 및/또는 올리고머의 사슬 성장 중합(chain propagated polymerization)이 유도된다. 모든 광중합가능한 메커니즘이 고려되지만, 탄성중합체성 스탬프 재료로서 유용한 감광성 조성

물은 하나 이상의 말단 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체 및/또는 올리고머의 자유 라디칼 개시되는 부가 중합과 관련하여 설명될 것이다. 이와 관련하여, 화학 방사선에 노광될 때 광개시제 시스템은 단량체 및/또는 올리고머의 중합을 개시하는 데 필요한 자유 라디칼의 공급원으로서 작용할 수 있다.

<27> 당해 조성물은 광개시된 부가 중합에 의해 중합체를 형성할 수 있는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 화합물을 포함하기 때문에 조성물은 감광성이다. 감광성 조성물은 또한 화학 방사선에 의해 활성화되어 광중합을 유도하는 개시 시스템을 포함할 수 있다. 중합가능한 화합물은 비-말단 에틸렌계 불포화기를 가질 수 있고/있거나 조성물은 가교결합을 촉진하는 하나 이상의 다른 성분, 예를 들어, 단량체를 포함할 수 있다. 그와 같이, "광중합가능한"이라는 용어는 광중합가능한, 광가교결합가능한, 또는 이들 둘 모두의 시스템을 포함하고자 하는 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 광중합은 또한 경화로 지칭될 수도 있다. 탄성중합체성 스탬프를 형성하는 감광성 조성물은 하나 이상의 구성성분 및/또는 첨가제를 포함할 수 있고, 조성물을 안정화하거나 또는 다르게는 증강시키기 위하여 광개시제, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물(단량체로 지칭될 수도 있음), 충전제, 계면활성제, 열중합 저해제, 처리 보조제, 산화방지제, 감광제 등을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

<28> 광개시제는 화학 방사선에 감응하여 과도한 종결(termination) 없이 중합을 개시하는 자유 라디칼을 생성하는, 임의의 단일 화합물 또는 화합물들의 조합일 수 있다. 임의의 알려진 부류의 광개시제, 특히 자유 라디칼 광개시제, 예를 들어, 방향족 케톤, 퀴논, 벤조페논, 벤조인 에테르, 아릴 케톤, 과산화물, 바이이미다졸, 벤질 다이메틸 케탈, 하이드록실 알킬 페닐 아세토폰, 다이알콕시 악토펜, 트라이메틸벤조일 포스핀 옥사이드 유도체, 아미노케톤, 벤조일 사이클로헥산을, 메틸 티오 페닐 모르폴리노 케톤, 모르폴리노 페닐 아미노 케톤, 알파 할로게노아세토펜, 옥시설폰 케톤, 설폰 케톤, 옥시설폰 케톤, 설폰 케톤, 벤조일 옥심 에스테르, 티옥산트론(thioxanthrones), 캄포르퀴논, 케토쿠마린, 및 미힐러 케톤(Michler's ketone)을 사용할 수 있다. 일 실시 형태에서, 광개시제는 방향족 케톤계의 알려진 무-불소 광개시제를 기재로 하는 플루오르화 광개시제를 포함할 수 있다. 대안적으로, 광개시제는 화합물들의 혼합물일 수 있고, 화합물들 중 하나는 방사선에 의해 활성화되는 증감제(sensitizer)에 의해 자유 라디칼을 제공하도록 될 때 자유 라디칼을 제공한다. 조성물 중에 잘 분산되기 때문에 액체 광개시제가 특히 적합하다. 특히, 이 개시제는 자외 방사선에 감응한다. 광개시제는 일반적으로 감광성 조성물의 중량을 기준으로 0.001% 내지 10.0%의 양으로 존재한다.

<29> 화학 방사선에 의해 활성화되는 조성물 중에 사용될 수 있는 단량체는 당업계에 잘 알려져 있으며, 부가-중합 에틸렌계 불포화 화합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 부가 중합 화합물은 또한 올리고머일 수 있고, 단일 올리고머 또는 올리고머의 혼합물일 수 있다. 조성물은 단일 단량체 또는 단량체의 조합을 포함할 수 있다. 부가 중합이 가능한 단량체 화합물은 조성물의 중량을 기준으로 5% 미만, 바람직하게는 3% 미만의 양으로 존재할 수 있다.

<30> 일 실시 형태에서, 탄성중합체성 스탬프는 화학 방사선에 노광시 중합하여 플루오르화 탄성중합체성 기재의 재료를 형성하는 플루오르화 화합물을 포함하는 감광성 조성물로 구성된다. 적합한 탄성중합체성 기재의 플루오르화 화합물은 중합 반응에 의해서 중합 또는 가교결합될 수 있는 퍼플루오로폴리에테르, 플루오로올레핀, 플루오르화 열가소성 탄성중합체, 플루오르화 에폭시 수지, 플루오르화 단량체 및 플루오르화 올리고머를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 플루오르화 화합물은 중합하도록 반응하여 플루오르화 탄성중합체성 재료를 형성하는 하나 이상의 말단 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 탄성중합체성 기재의 플루오르화 화합물은 단일중합되거나 또는 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리아미드 등과 같은 중합체와 공중합되어, 그 용도에 적합한 인쇄 형태 프리커서 및/또는 스탬프의 원하는 특징을 달성할 수 있다. 화학 방사선에 노광시키는 것이 플루오르화 화합물을 중합하고 인쇄 스탬프로써 사용되게 하는 데 충분하여서, 고압 및/또는 실온보다 높은 승온의 적용이 필요하지 않다. 화학 방사선에의 노광에 의해 경화되는 플루오르화 화합물을 포함하는 조성물의 이점은, 이 조성물이 특히 PDMS 기재의 시스템과 같은 열경화되는 조성물과 비교할 때 상대적으로 신속하게(예를 들어, 수 분 이하로) 경화되고 단순한 공정 전개를 가진다는 것이다.

<31> 일 실시 형태에서, 탄성중합체성 스탬프는 플루오르화 화합물이 퍼플루오로폴리에테르(PFPE) 화합물인 감광성 조성물의 층을 포함한다. 퍼플루오로폴리에테르 화합물은 적어도 제1의 비율(primary proportion)의 퍼플루오로에테르 세그먼트를 포함하는 화합물, 즉, 퍼플루오로폴리에테르이다. PFPE 화합물에 존재하는 제1의 비율의 퍼플루오로에테르 세그먼트는 PFPE 화합물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상이다. 퍼플루오로폴리에테르 화합물은 또한 플루오르화되지 않은 탄화수소 또는 탄화수소 에테르이고/이거나; 플루오르화될 수 있지만 퍼플루오르화되지 않은 탄화수소 또는 탄화수소 에테르인 하나 이상의 연장 세그먼트를 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물은 적어도 제1의 비율의 퍼플루오로폴리에테르 세그먼트 및 말단 광반응성

세그먼트, 및 선택적으로 플루오르화되지 않은 탄화수소의 연장 세그먼트를 포함한다. 퍼플루오로폴리에테르 화합물은 이 화합물이 화학 방사선에 반응성이 되도록 하는 하나 이상의 말단 에틸렌계 불포화 기(즉, 광반응성 세그먼트)로 작용화된다. 광반응성 세그먼트는 광중합가능한 세그먼트로 또한 지칭될 수도 있다.

<32> 퍼플루오로폴리에테르 화합물은 한정되지 않으며, 선형 및 분지형 구조를 포함하고, 이때 선형 골격 구조의 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 바람직하다. PFPE 화합물은 단량체성일 수 있지만, 전형적으로 올리고머성이고 실온에서 액체이다. 퍼플루오로폴리에테르 화합물은 올리고머성 퍼플루오로에테르 세그먼트를 갖는 올리고머성 2작용성 단량체로 간주될 수 있다. 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 광화학적으로 중합하여 스탬프의 탄성중합체층을 얻는다. PFPE 기재의 재료의 이점은 PFPE가 고도로 플루오르화되며, 유기 용매, 예를 들어 특히 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 헥산 및 아세토니트릴 - 이는 미세접촉 인쇄 기술에 사용하기에 바람직함 - 에 의한 팽윤에 저항성이 있다는 것이다.

<33> 선택적으로, 탄성중합체성 스탬프는 가요성 필름, 그리고 바람직하게는 가요성 중합체 필름의 지지체를 포함할 수 있다. 가요성 지지체는 스탬프의 탄성중합체성 릴리프 표면을 인쇄가능한 전자 기관에 휨(warping) 또는 뒤틀림(distortion) 없이 정합시키거나 사실상 정합시킬 수 있다. 지지체는 또한 스탬프를 마스터로부터 박리하면서 스탬프의 탄성중합체성 층을 구부릴 수 있도록 충분히 가요성이다. 지지체는 비-반응성이며 스탬프의 제조 및 사용 조건 전체에 걸쳐 안정하게 남아있는 필름을 형성하는 임의의 중합체 재료일 수 있다. 적합한 필름 지지체의 예에는 트리아세틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 필름; 및 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 및 폴리에스테르와 같은 열가소성 재료가 포함된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에틸렌의 필름이 바람직하다. 지지체에는 가요성 유리가 또한 포함된다. 전형적으로, 지지체는 두께가 0.0051 cm(2 mil) 내지 0.13 cm(50 mil)이다. 전형적으로 지지체는 시트 형태이지만, 이러한 형태에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 지지체는 감광성 조성물이 중합되는 화학 방사선에 대해 투명하거나 사실상 투명하다.

<34> 선택적으로, 탄성중합체성 스탬프는 마스크 재료를 도포하기 전에 릴리프 표면 상에 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 하나 이상의 층은, 예를 들어, 스탬프로부터 기관으로의 마스크 재료의 전사를 도울 수 있다. 추가 층으로서 사용하기에 적합한 재료의 예에는 플루오르화 화합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 추가층은 마스크 재료가 기관으로 전사된 후 탄성중합체성 스탬프에 남아있다.

<35> 스탬프의 릴리프 구조의 적어도 볼록 표면에 마스크 재료를 도포하여 스탬프 상에 마스크 재료를 제공한다. 주입(injection), 붓기(pouring), 액체 캐스팅(casting), 젯팅(jetting), 침지, 분무, 증착 및 코팅을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 방법으로 마스크 재료를 스탬프에 도포할 수 있다. 코팅의 적합한 방법의 예에는 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯 코팅, 롤러 코팅 및 닥터 블레이딩(doctor blading)이 포함된다. 일 실시 형태에서, 마스크 재료는 스탬프의 릴리프 구조에 도포되는데, 즉, 마스크 재료는 볼록 표면(들) 및 오목 표면(들) 상에 층을 형성한다. 스탬프 상의 마스크 재료의 층은 연속적이거나 불연속적일 수 있다. 마스크 재료의 층의 두께는 재료가 기관 상에서 마스크로서 인쇄 및 기능할 수 있다면 특별히 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 마스크 재료 층의 두께는 전형적으로 스탬프의 릴리프 높이(볼록 표면과 오목 표면 사이의 차이)보다 작다. 일 실시 형태에서, 스탬프 상의 마스크 재료의 층은 0.01 내지 1 마이크로미터이다.

<36> 마스크 재료를 스탬프의 적어도 볼록 표면에 도포한 후, 기관으로 전사하기 전에 일부 또는 전부의 담체 또는 용매를 제거하기 위하여 선택적으로 마스크 재료를 건조시킬 수 있다. 건조는 기체 제트(gas jet), 흡수재를 사용한 블로팅(blotting), 실온 또는 승온에서의 증발 등을 사용하는 것을 포함하는 임의의 방식으로 성취될 수 있다. 일 실시 형태에서, 마스크 재료는 전사 전에 용매 또는 담체가 사실상 없고 볼록 표면 상에 필름을 형성한다.

<37> 마스크 재료의 선택은 궁극적으로 패터닝될 기능성 재료에 의해 이루어진다. 마스크 재료는 전형적으로 스탬프에 도포하기 위해 용액 중에 분산 또는 용해 또는 현탁된다. 기능성 재료가 또한 전형적으로 기관에 도포하기 위해 용액 중에 분산 또는 용해 또는 현탁된다. 유기 화합물이든지 또는 수성 화합물이든지 또는 알코올 기재의 화합물이든지 간에, 기능성 재료에 사용되는 용액의 유형은 마스크 재료 및 마스크 재료가 분산 또는 용해 또는 현탁되는 상응하는 용액을 결정한다. 마스크 재료에는 기능성 재료에 사용되는 동일한 또는 사실상 동일한 또는 유사한 용액을 사용해서는 안된다. 용액은 다른 물질을 용해하여 균일하게 분산된 혼합물을 형성할 수 있는 물질인 용매일 수 있거나, 또는 재료를 본 발명의 방법의 단계들을 행하기에 충분하도록 용액 중에 분산 또는 현탁할 수 있는 담체 화합물일 수 있다.

<38> 특정 실시 형태에서, 마스크 재료의 용액은 기능성 재료의 용액과 불상용성이거나 사실상 불상용성이다. 즉,

일 실시 형태에서, 기능성 재료가 유기 화합물을 포함하는 용액 중에 있는 경우, 마스크 재료는 유기 용액과 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성이 되도록 선택된다(즉, 마스크 재료는 수성 또는 알코올 용액 중에 분산 또는 용해 또는 현탁된다). 일 실시 형태에서, 기능성 재료가 수성 또는 알코올 화합물을 포함하는 용액 중에 있는 경우, 마스크 재료는 수성 또는 알코올 용액과 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성이 되도록 선택된다(즉, 마스크 재료는 유기 재료 중에 분산 또는 용해 또는 현탁된다). 일 실시 형태에서, 마스크 재료 및 기능성 재료는 불상용성이거나 사실상 불상용성이어서, 기관 상의 마스크 재료의 패턴 상에 도포될 때 기능성 재료는 마스크 재료의 패턴을 변경하지 않거나 또는 파괴하지 않거나 또는 다르게는 영향을 주지 않거나 또는 사실상 그렇게 하지 않는다. 다른 실시 형태에서, 마스크 재료 및 기능성 재료는 불상용성이거나 사실상 불상용성이어서 기능성 재료 및 마스크 재료는 서로 인접할 때 뒤섞이거나 용해되지 않는다. 다른 실시 형태에서, 마스크 재료 및 기능성 재료는 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성이어서 용매 용액에 의한 마스크 재료의 제거(기능성 재료의 도포 후)가 기관 상의 기능성 재료의 패턴 형성을 방해하지 않는다. 패턴을 변경 또는 붕괴시키는 예에는 마스크 재료를 용해 또는 팽윤시키는 것 및 마스크 재료를 기관으로부터 들뜨게 하는 것(기능성 재료와 접촉될 때); 및 기능성 재료를 용해 또는 팽윤시키는 것 및 기능성 재료를 기관으로부터 들뜨게 하는 것(특히 마스크 재료가 기관으로부터 제거될 때)이 포함된다. 마스크 재료 및 기능성 재료 둘 모두가 역시 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성인 동일한 종류의 용액을 사용할 수 있는 것, 즉, 둘 모두 유기 용액을 사용하거나, 둘 모두 알코올 용액을 사용하는 것이 본 발명의 방법의 범위 이내에서 또한 고려된다. 이러한 경우에, 마스크 재료 용액 및 기능성 재료 용액의 용해도가, 기능성 재료의 도포가 기관 상의 마스크 재료의 패턴에 해로운 영향을 주지 않고, 마스크 재료의 제거가 기능성 재료의 패턴 형성에 해로운 영향을 주지 않기에 충분히 상이하다면, 마스크 재료와 기능성 재료는 불상용성인 것으로 간주된다(실시에 1 및 실시에 3 참조).

<39> 마스크 재료는 (1) 스탬프의 릴리프 구조의 적어도 볼록 표면 상에 층을 형성할 수 있고; (2) 릴리프 구조에 따른 패턴을 기관에 전사할 수 있고; (3) 기능성 재료에 해로운 영향을 주지 않으면서(그리고 존재한다면, 하부 층에 영향을 주지 않으면서) 기관으로부터 제거될 수 있어야만 한다. 탄성중합체성 스탬프의 소정 특성이, 특정 마스크 재료가 층을 형성하고 기관으로 전사하는 능력에 영향을 줄 수 있지만, 마스크 재료와 탄성중합체성 스탬프의 적절한 조합을 결정하는 것은 완전히 미세접촉 인쇄 분야의 당업자의 기술 이내이다. 일 실시 형태에서, 마스크 재료는 또한 기능성 재료가 전체적으로 또는 부분적으로 마스크 패턴을 덮는 것을 허용한다.

<40> 마스크 재료로서 적합한 재료는 마스크 재료가 상기한 조건들을 충족시킨다면 한정되지 않는다. 수성 또는 불용액 중에 있는 기능성 재료를 위한 마스크 재료로서 사용하기에 적합한 재료의 예는 아크릴로니트릴 단일중합체 및 공중합체, 예를 들어, 아크릴로니트릴-부타디엔 탄성중합체, 및 폴리(아크릴로니트릴); 스티렌 단일중합체 및 공중합체, 예를 들어, 폴리스티렌 및 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체; 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 단일중합체 및 공중합체, 예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리(에틸 메타크릴레이트) 및 폴리메타크릴레이트; 폴리카르보네이트; 폴리우레탄; 폴리티오펜; 치환된 또는 비치환된 폴리페닐렌-비닐렌 단일중합체 및 공중합체; 폴리(4-비닐 피리딘); 폴리(n-헥실 아이소시아네이트); 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌); 에폭시 기재의 시스템; 폴리(n-카르바졸); 폴리노르보르넨의 단일중합체 및 공중합체; 폴리(페닐렌 옥사이드); 폴리(페닐렌 설파이드); 폴리(테트라플루오로에틸렌); 및 이들의 조합 및 공중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

<41> 유기 용액 중에 있는 기능성 재료를 위한 마스크 재료로서 사용하기에 적합한 재료의 예는 알키드 수지; 젤라틴; 폴리(아크릴산); 폴리펩티드; 단백질; 폴리(비닐 피리딘); 폴리(비닐 피롤리돈); 하이드록시 폴리스티렌; 폴리(비닐 알코올); 폴리에틸렌 글리콜; 키토산; 폴리(스티렌-코-비닐 피리딘); 폴리(부틸 아크릴레이트-코-비닐 피리딘); 아릴 아민 및 플루오르화 아릴 아민; 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체; 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 에멀전의 분산물; 및 이들의 조합 및 공중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

<42> 마스크 재료를 릴리프 구조의 볼록 표면으로부터 기관으로 전사하여 기관 상에 마스크 재료의 패턴을 생성하고 그에 상응하여 기관 상에 개방 영역의 패턴을 형성한다. 전사는 또한 인쇄로 지칭될 수 있다. 볼록 표면 상의 마스크 재료를 기관에 접촉시켜서 마스크 재료를 전사하여, 스탬프가 기관으로부터 분리될 때 마스크 재료의 패턴이 형성된다. 일 실시 형태에서, 볼록 표면(들) 상에 위치하는 모든 또는 사실상 모든 마스크 재료가 기관으로 전사된다. 스탬프를 기관으로부터 분리하는 것은 박리, 기체 체트, 액체 체트, 기계적 장치 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 수단으로 성취될 수 있다. 선택적으로, 스탬프에 압력을 가하여 접촉 및 마스크 재료의 기관으로의 완전한 전사를 보증할 수 있다. 마스크 재료를 기관으로 전사하는 것은 임의의 수단으로 성취될 수 있다. 마스크 재료의 전사는 스탬프의 릴리프 표면을 기관으로 이동시킴에 의한, 또는 스탬프의 릴리프 표면으로 기관을 이동시킴에 의한, 또는 기관 및 릴리프 표면 둘 모두를 이동시켜서 접촉하게 함에 의한 것일 수 있다. 일 실시 형태에서, 마스크 재료는 수동으로 전사된다. 다른 실시 형태에서, 마스크 재료

의 전사는 예를 들어, 컨베이어 벨트; 릴-투-릴 공정; 직접-구동 이동 설비 또는 팔레트; 체인, 벨트 또는 기어-구동 설비 또는 팔레트; 마찰 롤러; 인쇄 프레스; 또는 회전 장치와 같은 것에 의해 자동화된다. 마스크 재료의 층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 기판 상의 마스크 재료의 층의 전형적인 두께는 100 내지 10000 옹스트롬이다.

<43> 기판은 마스크 패턴을 그 위에 형성할 수 있다면, 한정되지 않으며, 플라스틱, 중합체 필름, 금속, 규소, 유리, 천, 종이 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 기판은 불투명하거나 투명할 수 있다. 기판은 강성이거나 가요성일 수 있다. 기판은 본 발명의 방법에 따른 기능성 재료의 패턴을 기판 상에 형성하기 전에, 다른 재료의 하나 이상의 층 및/또는 하나 이상의 패턴을 포함할 수 있다. 기판의 표면은 부착-촉진 표면, 예를 들어, 프라이머 층을 포함할 수 있거나, 또는 접착제층, 또는 마스크 재료, 또는 기능성 재료의 기판에 대한 부착을 촉진하도록 처리될 수 있다. 적합한 기판에는, 예를 들어, 중합체, 유리, 또는 세라믹 기판 상의 금속 필름, 중합체 기판 상의 전도성 필름 또는 필름들 상의 금속 필름, 중합체 기판 상의 반전도성 필름 상의 금속 필름이 포함된다. 적합한 기판의 추가적인 예에는, 예를 들어, 유리, 인듐-주석-산화물 코팅된 유리, 인듐-주석-산화물 코팅된 중합체 필름; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리이미드, 규소 및 금속 포일이 포함된다.

<44> 마스크 재료의 패턴을 기판 상에 형성한 후, 기능성 재료를 마스크 패턴 사이의 적어도 개방 영역 또는 영역들에서 기판에 도포한다. 일 실시 형태에서, 기능성 재료는 기판의 표면을 덮도록, 즉, 기판 상의 마스크 패턴 및 개방 영역(들) 위에 도포된다. 다른 실시 형태에서, 기능성 재료는 기판의 적어도 개방 영역 또는 영역들(마스크 재료의 패턴이 존재하지 않는 곳)을 덮도록 선택적으로 도포된다. 기능성 재료의 선택적인 도포는 예를 들어, 젯팅에 의해서 수행될 수 있다. 기능성 재료는 주입, 붓기, 액체 캐스팅, 젯팅, 침지, 분무, 증착, 및 코팅을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 방법으로 기판에 도포될 수 있다. 코팅의 적합한 방법의 예에는 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯 코팅, 롤러 코팅 및 닥터 블레이딩이 포함된다.

<45> 기능성 재료를 기판에 도포한 후, 기판으로부터 마스크 패턴을 제거하기 전에 일부 또는 전부의 담체 또는 용매를 제거하기 위하여 기능성 재료를 건조시킬 수 있다. 건조는 기체 제트, 흡수제를 사용한 블로팅, 실온 또는 승온에서의 증발 등을 사용하는 것을 포함하는 임의의 방식으로 성취될 수 있다. 일 실시 형태에서, 기능성 재료는 용매 또는 담체가 사실상 없고 기판의 표면 상에 필름을 형성한다.

<46> 기능성 재료는 전자 구성요소 및 소자의 미세제조에 사용하기 위해 패터닝되는 재료이다. 기능성 재료는 한정되지 않으며, 예를 들어, 전도성 재료, 반전도성 재료, 유전성 재료 등을 포함한다. 기능성 재료로서 사용하기 위한 전도성 재료의 예는 인듐-주석 산화물; 금속, 예를 들어, 은, 금, 구리 및 팔라듐; 금속 착물; 금속 합금 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 반전도성 재료의 예는 규소, 게르마늄, 비화갈륨, 산화아연, 및 셀렌화아연을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

<47> 기능성 재료는 미립자, 중합체, 분자 등을 포함하는 임의의 형태일 수 있다. 전형적으로, 반전도성 재료 및 유전성 재료는 중합체이나, 이러한 형태에 한정되지 않으며, 기능성 재료는 용해성 반전도성 분자를 포함할 수 있다.

<48> 본 발명의 방법에 사용하기 위한 기능성 재료는 또한 전도성, 반전도성, 및 유전성 재료의 나노입자를 포함한다. 나노입자는 크기가 나노미터(nm) 단위로 측정되는 미시적 입자이다. 나노입자는 적어도 하나의 치수가 200 nm 미만인 입자를 포함한다. 일 실시 형태에서, 나노입자는 직경이 약 3 내지 100 nm이다. 상기 크기 범위의 하한에서, 나노입자는 클러스터로 지칭될 수도 있다. 나노입자의 형상은 한정되지 않으며 나노구체, 나노로드 및 나노캡을 포함한다. 나노입자가 전자 에너지 수준의 양자화가 발생하기에 충분히 작은 경우(전형적으로 10 nm 미만), 반전도성 재료로 만들어진 나노입자는 또한 양자점(quantum dot)으로 불릴 수 있다. 반전도성 재료는 발광 양자점을 포함한다. 벌크 재료는 일반적으로 그 크기에 관계없이 일정한 물리적 특성을 갖지만, 나노입자에 있어서는 종종 그렇지 않다. 반도체 입자에서 양자 구속, 일부 금속 입자에서 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 및 자성 재료에서 초상자성(superparamagnetism)과 같은 크기 의존적 특성이 관찰된다. 기능성 재료는 반-고체 나노입자, 예를 들어, 리포솜; 연성 나노입자; 나노결정; 하이브리드 구조, 예를 들어, 코어-셸 나노입자를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 기능성 재료에는 탄소 나노입자, 예를 들어, 탄소 나노튜브, 전도성 탄소 나노튜브, 및 반전도성 탄소 나노튜브가 포함된다. 금, 은 및 구리의 금속 나노입자 및 분산액은 나노테크놀로지즈(Nanotechnologies) 및 에이엔피(ANP)로부터 구매가능하다.

<49> 일 실시 형태에서, 기능성 재료는 기판에 도포하기 위해 용액 중에 존재한다. 다른 실시 형태에서, 기능성 재료는 액체이며 기판에 도포하기 위해 용액 중에 존재할 필요가 없다. 기능성 재료는, 특히 나노입자의 형태인 경우, 담체 시스템 중에 현탁된다. 일 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같이, 기능성 재료를 위한 용매 또는

담체 시스템은 기관 상에 전사되는 마스크 재료와 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성이어야 한다. 다른 실시 형태에서, 기능성 재료는 마스크 재료의 후속적 제거에 사용되는 용매 용액과 적어도 불상용성이거나 또는 사실상 불상용성이다.

<50> 기능성 재료를 기관에 도포하여 필름을 형성한 후, 마스크 패턴을 기관으로부터 제거한다. 마스크 재료의 패턴의 제거는 용매 용액으로 침지 또는 습윤시키는 것, 및 레이저 방사선에 노광시키는 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 방법으로 성취될 수 있다. 기관 상의 마스크 재료를 레이저 방사선에 노광시키는 것은 마스크 패턴을 제거하는 임의의 특정 메커니즘에 한정되지 않으며, 이는 마스크 재료를 기관에서 용융 제거하는 것, 마스크 재료를 팽윤시키거나, 들뜨게 하거나, 또는 전사하여 기관에 대한 마스크 재료의 부착 균형을 변경하는 것을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 마스크 패턴과 기관의 분리를 야기하기 위해 충분한 기간 동안 기관을 마스크 재료용 용매의조에 침지시켜 기관으로부터 마스크 재료의 패턴을 제거한다. 용매에 의한 제거는 마스크 패턴이 용매 용액 내에서 전체적으로 또는 부분적으로 들뜨거나, 팽윤되거나, 용해되거나, 분산되거나, 또는 이들의 조합이 일어나는 것을 야기할 수 있다. 선택적으로, 마스크 재료의 제거는 음파처리(sonication)에 의해, 즉, 용매 용액에 강한 음파를 인가하여 도움을 줄 수 있다. 음파처리는 또한 음파 세정이라고 불릴 수 있다. 일 실시 형태에서, 전체적으로 또는 부분적으로 마스크 재료의 패턴을 덮는 기능성 재료는 또한 마스크 재료와 동시에 제거된다. 다른 실시 형태에서, 마스크 패턴을 덮는 기능성 재료는 마스크 재료의 제거와는 별도로 제거될 수 있다. 마스크 재료의 제거는 기관과(또는 마스크 재료가 아닌 하부 층과) 접촉한 상태로 있는 기능성 재료를 붕괴 또는 방해해서는 안된다. 기능성 재료의 도포에 의해 기관 상의 마스크 패턴 및 개방 영역(들) 둘 모두 위에 기관 상에 층을 형성하는 경우, 마스크 패턴(및 상부 기능성 재료)을 제거함으로써 기관 상에 기능성 재료의 패턴이 형성된다.

<51> 본 발명의 방법을 사용하여 전자 소자 또는 구성요소의 임의의 패턴 층을 형성할 수 있지만, 본 방법은 기능성 재료의 초기 패턴을 형성하는 데 특히 유용하다. 현재 도포된 기능성 재료 하부에 하나 초과와 추가층을 갖는 기관에서는, 마스크 재료용 용매와 접촉함으로써 하부의 층들이 영향을 받거나 붕괴되지 않도록 마스크 재료를 제거하기 위하여 용매 용액을 선택하는 데 주의하여야만 한다.

<52> 선택적으로, 기능성 재료의 패턴을 갖는 기관은 가열, 화학 방사선 공급원, 예를 들어, 자외 방사선 및 적외 방사선 등에 대한 노광과 같은 추가적인 처리 단계를 겪을 수 있다. 처리 단계는 제거 단계 후에 또는 그 직전에 일어날 수 있다. 기능성 재료가 나노입자의 형태인 일 실시 형태에서, 기능성 재료를 작용성으로 되게 하기 위해 추가적인 처리 단계가 필요할 수 있다. 예를 들어, 기능성 재료가 금속 나노입자로 구성될 때, 기능성 재료의 패턴을 가열해서 상기 입자를 소결하여 패턴의 라인을 전도성이 되게 해야 한다.

<53> 도 1 내지 도 3을 참조하면, 스탬프 프리커서(10)로부터 스탬프(5)를 제조하는 방법의 일 실시 형태는 성형 작업에서 나타난다. 도 1은 마스터 기관(15)의 표면(14) 상에 형성된 마이크로전자 특징부의 네거티브 릴리프의 패턴(13)을 갖는 마스터(12)를 도시한다. 마스터 기관(15)은 임의의 매끄러운 또는 사실상 매끄러운 금속, 플라스틱, 세라믹 또는 유리일 수 있다. 일 실시 형태에서, 마스터 기관은 유리 또는 규소 평면일 수 있다. 전형적으로, 마스터 기관(15) 상의 릴리프 패턴(13)은 충분히 당업계의 기술 이내인 종래의 방법에 따라 포토레지스트 재료로 형성된다. 플라스틱 격자 필름 및 석영 격자 필름을 또한 마스터로서 사용할 수 있다. 나노미터 정도의 매우 미세한 특징부를 원하는 경우, 마스터는 e-빔 방사선을 사용하여 규소 웨이퍼 상에 형성될 수 있다.

<54> 마스터(12)를 주형 하우스 내에 두고/두거나 그 주변을 따라 스페이서(도시하지 않음)를 두어 감광성 조성물의 균일한 층의 형성을 도울 수 있다. 스탬프를 형성하는 공정은 주형 하우스 또는 스페이서를 사용하지 않음으로써 단순화될 수 있다.

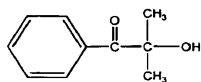
<55> 도 2에 나타난 일 실시 형태에서는, 감광성 조성물을 도입하여 릴리프 패턴(13)을 갖는 마스터(12)의 표면 상에 층(20)을 형성한다. 감광성 조성물은 주입, 붓기, 액체 캐스팅 및 코팅을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 방법으로 마스터(12) 상에 도입될 수 있다. 일 실시 형태에서, 감광성 조성물은 액체를 마스터 상에 부어서 층(20)으로 형성된다. 감광성 조성물의 층(20)을 마스터(12) 상에 형성하여 화학 방사선에 노광 후, 경화된 조성물이 두께가 약 5 내지 50 마이크로미터인 고품질 탄성중합체층을 형성하도록 한다. 존재하는 경우, 접착제층이 감광성 조성물의 층에 인접하도록 지지체(16)를 마스터(12)의 반대쪽의 감광성 조성물 층(20) 측에 위치시켜, 스탬프 프리커서(10)를 형성한다. 지지체(16)는 스탬프 프리커서(10)를 얻는 데 적합한 임의의 방식으로 조성물 층에 적용될 수 있다. 스탬프 프리커서(10)의 투명한 지지체(16)를 통해 화학 방사선 - 이는 도시된 실시 형태에서는 자외 방사선임 - 에 노광시, 감광성 층(20)이 중합되어 스탬프(5)를 위한 조성물의 탄성중

합체성 층(24)을 형성한다. 화학 방사선에 노광시켜 감광성 조성물(20)의 층을 경화 또는 중합시킨다. 또한, 전형적으로 노광은 질소 분위기 중에서 행하여 노광 중에 대기 산소의 존재 및 산소가 중합 반응에 미칠 수 있는 영향을 없애거나 최소화한다.

- <56> 인쇄 형태 프리커서를 화학 방사선, 예를 들어, 자외(UV)광 또는 가시광에 노광시켜 층(20)을 경화시킬 수 있다. 화학 방사선은 투명한 지지체(16)를 통해 감광성 재료를 노광시킨다. 노광된 재료는 중합 및/또는 가교 결합하여 마스터의 릴리프 패턴에 상응하는 릴리프 표면을 갖는 고형 탄성중합체성 층을 갖는 스탬프 또는 플레이트가 된다. 일 실시 형태에서, 적합한 노광 에너지는 365 nm I-라이너 노광 유닛에서 약 10 내지 20 줄(Joule)이다.
- <57> 화학 방사선 공급원에는 자외선, 가시광선, 및 적외선 파장 영역이 포함된다. 특정 화학 방사선 공급원의 적합성은 감광성 조성물의 감광성, 및 선택적인 개시제 및/또는 스탬프 프리커서를 제조하는 데 사용되는 적어도 하나의 단량체에 의해 좌우된다. 스탬프 프리커서의 바람직한 감광성은 스펙트럼의 UV 및 딥 가시광선 영역(deep visible area)에 있는데, 그 이유는 이것이 더 우수한 실내용 안정성을 줄 수 있기 때문이다. 적합한 가시광선 및 UV 공급원의 예에는 탄소 아크, 수은-증기 아크, 형광 램프, 전자 플래시 유닛, 전자 빔 유닛, 레이저 및 사 진용 플러드 램프(flood lamp)가 포함된다. 가장 적합한 UV 방사선 공급원은 수은 증기 램프, 특히 태양등(sun lamp)이다. 이러한 방사선 공급원은 일반적으로 310 내지 400 nm 사이의 장파장 UV 방사선을 방출한다. 이러한 특정 UV 공급원에 감응하는 스탬프 프리커서는 310 내지 400 nm를 흡수하는 탄성중합체성 기재의 화합물(및 개시제)을 사용한다.
- <58> 도 3에 도시된 바와 같이, 지지체(16)를 포함하는 스탬프(5)는 박리에 의해서 마스터(12)로부터 분리된다. 지지체 및 스탬프가 마스터(12)로부터의 박리에 필요한 굽힘을 견뎌낼 수 있다는 점에서 스탬프(5) 상의 지지체(16)는 충분히 가요성이다. 지지체(16)는 소프트 리소그래피 인쇄 방법과 관련된 미세패턴 및 미세구조를 재현하는 데 필요한 치수 안정성을 스탬프(5)에 제공하는 경화된 탄성중합체성 층(24)과 함께 남아있다. 스탬프(5)는 지지체(16) 반대쪽에 마스터(12)의 릴리프 패턴(13)의 네거티브에 상응하는 오목 표면(28) 및 볼록 표면(30)을 갖는 릴리프 표면(26)을 포함한다. 릴리프 표면(26)은 볼록 부분(30)과 오목 부분(28) 사이의 높이의 차이, 즉 릴리프 깊이를 갖는다. 스탬프(5)의 릴리프 구조(26)는 마스크 재료(32)를 기판(34) 상에 인쇄하기 위한 볼록 표면(30) 및 인쇄되지 않을 오목 표면 부분(28)의 패턴을 형성한다.
- <59> 도 4에서, 스탬프(5)의 릴리프 구조(26) 상에 마스크 재료(32)를 도포하는 일 실시 형태로서, 스탬프(5)는 스핀 코팅 장치의 플랫폼(35) 상에 존재한다. 마스크 재료(32)가 스탬프(5)의 릴리프 구조(26)에 도포되고 플랫폼이 회전하여 마스크 재료의 상대적으로 균일한 연속 층을 형성한다.
- <60> 도 5에서, 마스크 재료(32)의 층을 갖는 스탬프(5) 및 기판(34)은 서로 인접하게 위치하여 스탬프(5)의 볼록 표면(30) 상의 마스크 재료가 기판(34)의 표면(38)과 접촉하게 된다.
- <61> 도 6에서, 스탬프(5)는 기판(34)으로부터 분리되고, 기판과 접촉하는 마스크 재료(32)는 기판 상에 남아서, 전사되어 마스크 재료의 패턴(40)을 형성한다. 기판(34)은 마스크 재료(32)의 패턴(40) 및 마스크 재료가 존재하지 않는 개방 영역(42)들을 포함한다.
- <62> 도 7에서, 기능성 재료(46)를 기판에 도포하는 일 실시 형태로서, 마스크 패턴(40)을 갖는 기판(34)은 스핀 코팅 장치의 플랫폼(35) 상에 존재한다. 기능성 재료(46)를 마스크 패턴(40)을 갖는 기판(34) 측에 도포하고, 플랫폼(35)을 회전하여 기능성 재료(46)의 상대적으로 균일한 연속 층을 기판 상에 형성한다. 도시된 실시 형태에서, 기능성 재료(46)의 층은 마스크 재료(32)의 패턴(40) 및 개방 영역(42) 둘 모두를 덮는다.
- <63> 도 8에서, 마스크 패턴(40) 및 기능성 재료(46)의 층을 갖는 기판(34)을 마스크 재료(32)용 용매인 용액(52)을 포함하는 조(50) 안에 넣는다. 마스크 재료(32)의 패턴(40)은 기판(34)으로부터 리프트 오프(lift off)되고/되거나 용액 조(50) 내에서 용해된다. 마스크 패턴(40) 상에 존재하는 기능성 재료(46)는 또한 마스크 재료(32)와 함께 제거되고, 개방 영역(42) 내에 존재하는 기능성 재료(46)는 기판(34) 상에 남아있다. 기판(34) 상에 개방 영역(42) 내에 존재하는 기능성 재료(46)는 전자 소자 또는 구성요소를 위한 기능성 재료(46)의 패턴(55)을 생성한다.
- <64> 도 9에서, 추가 처리의 일 실시 형태로서 기능성 재료(46)의 패턴(55)을 갖는 기판(34)이 가열되고 있다. 이러한 실시 형태에서, 기능성 재료(46)는 패턴(55)을 전도성으로 되게 하기 위해 가열하여 소결할 필요가 있는 금속 나노입자이다.

실시예

- <65> 달리 표시되지 않는다면, 모든 백분율은 전체 조성물의 중량 기준이다.
- <66> 실시예 1
- <67> 하기 실시예는 기판 상에 패턴을 형성하는 방법을 나타낸다. 박막 트랜지스터의 기능성 소스-드레인 레벨을 제공할 수 있는 가요성 기재 상에 은 나노입자를 패턴으로 형성한다.
- <68> 마스터 제조:
- <69> (알드리치(Aldrich)로부터의) 얇은 헥사메틸다이실라잔 층(HMDS)을 5.1 cm (2 인치) 규소 웨이퍼 상에 3000 rpm 으로 60초간 스핀 코팅하였다. HMDS는 규소 웨이퍼 상의 포토레지스트 재료를 위한 부착 촉진제이다. (롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터의) 쉬플리(Shipley) 포지티브 포토레지스트, 타입 1811을 HMDS 층 상에 3000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 포토레지스트 필름을 핫플레이트에서 115℃로 1분 동안 예비-베이킹하여 완전히 건조시켰다. 그 다음, 예비-베이킹된 포토레지스트 필름을 포토마스크를 통해 I-라이너(오에이아이 마스크 얼라이너(OAI Mask Aligner), 모델 200)에서 365 nm의 자외 방사선에 8초간 이미지 노광시켰다. 노광 후, 포토레지스트를 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액인 (롬 앤드 하스로부터의) 현상제 타입 MF-319에서 60초간 현상하였다. 현상된 필름을 증류수로 세척하고, 질소로 건조시키고 핫플레이트에서 115℃로 5분간 가열하여 릴리프 패턴을 갖는 마스터를 형성하였다. 제조된 마스터 상의 릴리프 패턴은 볼록 표면 영역 및 오목 영역을 가졌다. 마스터의 볼록 표면 영역은 기판 상에 형성되는 기능성 은 재료의 패턴이 될 포지티브 이미지를 형성한다. 패터닝된 포토레지스트 마스터의 층 두께는 표면 프로파일러(미국 캘리포니아주 새너제이 소재의 케이엘에이-텐코르(KLA-Tencor))로 측정할 때 1.1 마이크로미터였다. HMDS는 마스터 상의 오목 영역에 남아 있었다.
- <70> 탄성중합체성 스탬프의 제조:
- <71> UV 경화성의 광학적으로 투명한 접착제, 타입 NOA73(미국 뉴저지주 크랜버리 소재의 노르랜드 프로덕츠(Norland Products)로부터 구매)의 층을 5 마이크로미터 두께로 0.0127 cm (5 mil) 멜리넥스(Melindex)(등록상표) 561 폴리에스테르 필름 지지체 상에 3000 rpm으로 스핀 코팅하여 도포한 다음 질소 환경에서 1.6 와트 출력(20 mW/cm²)으로 90초간 자외 방사선(350-400 nm)에 노광시켜 경화하여 탄성중합체성 스탬프를 위한 지지체를 제조하였다.
- <72> 퍼플루오로폴리에테르(PFPE) 화합물, E10-DA를 사르토머(Sartomer, 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 제품 타입 CN4000으로 공급받아 수령한 그대로 사용하였다. E10-DA는 하기 구조를 가지며, 분자량은 약 1000이다.
- <73> $R-E-CF_2-O-(CF_2-O)_n(-CF_2-CF_2-O)_m-CF_2-E'-R'$
- <74> 여기서, R 및 R'는 각각 아크릴레이트이고, E는 $(CH_2CH_2O)_{1-2}CH_2$ 의 선형 비-플루오르화 탄화수소 에테르이고, E'는 $(CF_2CH_2O(CH_2CH_2O))_{1-2}$ 의 선형 탄화수소 에테르이다. E10-DA는 PFPE 다이아크릴레이트 예비중합체로서 식별된다.
- <75> PFPE 다이아크릴레이트 예비중합체 (MW 1000) 및 1 중량%의 광개시제, 다로큐어(Darocur) 1173 (스위스 바젤 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals))를 혼합하여 탄성중합체성 스탬프 조성물을 제조하였다. 다로큐어 1173의 구조는 다음과 같다.



- <76>
- <77> 상기 혼합물을 0.45 마이크로미터 PTFE 필터를 사용하여 여과하였다. 제조된 마스터의 릴리프 표면을 갖는 층 상에 여과된 예비중합체를 부어서 층을 형성하였다. 지지체를 마스터 반대쪽의 PFPE 예비중합체 층 상(공기-층 경계면)에 두어, 접착제가 층과 접촉하게 하였다. 365 nm I-라이너를 질소 분위기 하에 10분간 사용하여 PFPE 층을 지지체를 통해 노광하여 PFPE 층을 경화 또는 중합시켜 스탬프를 형성하였다. 그 다음 스탬프를 마스터로부터 박리하였고, 스탬프는 마스터의 릴리프 패턴과 반대되는 릴리프 표면을 가졌다. 따라서, 스탬프 상의 릴리프 표면은 기능성 재료의 원하는 패턴의 네거티브였다. (즉, 스탬프는 볼록 표면 부분 및 오목 표면 부분을 가졌는데, 오목 표면 부분은 궁극적으로 형성될 은의 패턴에 상응한다.)

- <78> 스탬프 상의 릴리프 패턴은 높이가 0.4 마이크로미터이고 폭이 5 마이크로미터 내지 500 마이크로미터인 볼록 부분을 가졌고; 폭이 2 마이크로미터 내지 20000 마이크로미터인 오목 부분을 가졌다.
- <79> 마스크 재료의 전사:
- <80> 치환된 폴리페닐렌-비닐렌 1-4 공중합체인 (머크(Merck)로부터의) 코비온 슈퍼-옐로우(Covion Super-Yellow)TM의 0.5 중량% 용액인 마스크 재료를 톨루엔에 용해시키고 1-마이크로미터 PTFE 필터를 사용하여 여과하였다. 마스크 재료 용액을 제조된 PFPE 스탬프의 릴리프 표면 상에 3000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 상기 용액이 전체 릴리프 표면을 덮었고, 이를 공기 중에서 실온에서 약 1분간 건조시켰다. 기판, 0.0127 cm (5 mil) 벨리넥스(등록상표) 필름 타입 ST504를 65℃로 유지된 핫플레이트 상에 두었다. 마스크 재료의 층을 갖는 PFPE 스탬프를 어떠한 추가적인 압력도 가하지 않으면서 (핫플레이트 상에 둔 채로) 기판의 아크릴 측에 라미네이팅하였다. 스탬프 및 기판을 핫플레이트에서 내려놓고, 실온에서 스탬프를 기판으로부터 분리하였다. 탄성중합체성 스탬프의 릴리프 패턴의 볼록 표면 상의 희생 마스크 재료는 기판으로 전사하여 기판 상에 마스크 패턴을 형성하였다. 스탬프의 오목 영역은 기판과 접촉하지 않았으며, 따라서 기판은 마스크 재료가 없는 개방 영역을 가졌다. 마스크 재료의 패턴은 프로파일러로 측정시 두께가 27 nm였다. 인쇄된 희생 마스크 재료의 마스크 패턴은 마스터 상의 패턴의 포지티브였다(즉, 인쇄된 마스크 패턴은 마스터의 오목 영역의 패턴과 동일하다).
- <81> 기능성 재료의 패턴닝:
- <82> 45% 고형분의 은 잉크, 타입 DGP-MP-40LT를 아나프로(Anapro) (한국)로부터 구매하였다. 은 잉크는 50 nm 직경의 은 나노입자를 가졌다. 잉크를 에탄올을 사용하여 17 중량%로 희석하였다. 그 다음 희석된 은 분산물을 틱음과처리기를 사용하여 5분간 음과처리하고 0.2 마이크로미터 PTFE 필터로 2회 여과하였다. 은 분산물을 희생 재료의 마스크 패턴을 갖는 기판 상에 3000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 기판의 전체 표면이 은 분산물로 덮였는데, 즉, 은 재료가 마스크 패턴 및 개방 영역 상에 층으로서 침착되었다. 그 다음 은을 65℃에서 1분간 어닐링하여 용매를 제거하고 핫플레이트 상에서 140℃에서 5분간 소결하였다. 마스크 및 기능성 층을 갖는 기판을 클로로포름조에 넣고 조를 1분간 음과처리하여 마스크의 리프트 오프를 수행하였다. 기판으로부터의 희생 마스크 재료의 리프트 오프는 마스크의 상부에 침착된 은을 또한 운반하였으나, 기판에 직접 도포된 은에는 영향을 미치지 않았다. 기능성 은 재료의 패턴은 기판 상에 남아있었다. 기판 상의 은 패턴을 아이소프로필알코올(IPA) 및 증류수로 세척하였고, 질소 건으로 건조시켰다.
- <83> 기판 상의 은 패턴은 상호맞물림형(interdigitated) 소스 드레인 라인을 포함하는 구성요소를 생성하였다. 라인 폭은 5 마이크로미터였다. 소스 드레인 라인들 사이의 이격 거리는 2 마이크로미터였다. 은 패턴 라인은 저항율이 2 ohm/sq 미만이었다.
- <84> 이러한 방법으로 패턴닝하면 파손 또는 원치않는 미립자가 없는 소스 드레인 라인이 얻어진다. 표준 미세접촉 인쇄(비교예 참조)와는 달리, 외관상 깨끗한 배경 영역 상으로의 은의 원치않는 전사가 전혀 없었다. 라인들이 상당히 또렷하였고, 이미지는 포토리소그래피 방법에 의해 얻어진 이미지와 유사하였다.
- <85> 실시예 2
- <86> 하기 실시예는 탄성중합체성 스탬프를 사용하여 희생 마스크 재료를 인쇄하여 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법을 나타낸다. 기능성 재료는 가요성 필름 기판 상에 패턴을 형성하는 은 나노입자이다.
- <87> 마스터 및 탄성중합체성 스탬프를 실시예 1에 설명한 바와 같이 제조하였다. 스탬프 상의 릴리프 패턴은 실시예 1에 보고된 것과 동일한 치수를 가졌다.
- <88> 희생 재료의 전사:
- <89> (미국 미주리주 세인트루이스 소재의 알드리치로부터의) 폴리(4-비닐 피리딘) (P4VP) 용액의 희생 마스크 재료를 1 중량%의 P4VP 중합체를 클로로포름(CCl₃H) 중에 용해하여 준비하고 0.2 마이크로미터 PTFE 필터로 여과하였다. P4VP 용액을 탄성중합체성 PFPE 스탬프 상에 3000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하고, 약 1분간 공기 건조시켰다. 그 다음 PFPE 스탬프 상의 P4VP를 기판으로서 0.0127 cm (5 mil) 벨리넥스(등록상표) 필름 타입 ST504의 아크릴 코팅된 측 상에 실온에서 스탬프에 임의의 추가적인 압력을 가하지 않고 인쇄하였다. 스탬프를 실온에서 기판으로부터 분리하여, 스탬프의 릴리프 패턴의 볼록 표면으로부터 기판 상으로 P4VP를 전사하였다. P4VP 패턴의 두께는 프로파일러로 측정할 때 30 nm였다.
- <90> 기능성 재료의 패턴닝:

<91> 45 중량% 고형분의 은 잉크, 타입 DGH를 아나프로(한국)로부터 구매하였다. 은 잉크는 약 20 nm 직경의 은 나노입자를 가졌다. 잉크를 톨루엔을 사용하여 18 중량%로 희석하였다. 그 다음 희석된 은 분산물을 텅 음파처리기를 사용하여 10분간 음파처리하고 0.2 마이크로미터 PTFE 필터로 2회 여과하였다. 은 용액을 희생 P4VP 재료의 마스크 패턴을 갖는 기판 상에 2000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 기판의 전체 표면이 은 분산물로 덮였는데, 즉, 은 재료가 마스크 패턴 및 개방 영역 상에 층으로서 침착되었다. 그 다음 은 층을 핫플레이트 상에서 130℃에서 10분간 어닐링하였다. 마스크 및 기능성 층을 갖는 기판을 메탄올(MeOH)조에 넣고 조를 1분간 음파처리하여 마스크의 리프트 오프를 수행하였다. 기판으로부터의 희생 P4VP 재료의 리프트 오프는 마스크의 상부에 침착된 은을 또한 운반하였으나, 기판에 직접 스피닝된 은에는 영향을 미치지 않았다. 기판 상의 은 패턴을 새로운 메탄올 및 증류수로 세척하였고, 질소 건으로 건조시켰다. 기판 상의 은 패턴을 140℃에서 48시간 동안 소결하였다. 은 패턴 라인은 저항율이 4.4 ohm/square였다.

<92> 20 nm 은 입자의 장시간 가열에 의해 은 입자를 기판 상에 전도성 필름으로 소결시켰다. DGH 타입의 은 나노입자는 약 250℃의 온도에서 신속히 소결될 수 있지만, 소결 온도에서 멜리넥스(등록상표) PET 기판이 파괴될 것이다. 그러므로, 은 라인의 소결은 기판이 견뎌내기에 적합한 보다 낮은 온도에서 보다 오랜 시간 동안 일어났다. 그러나, 기판의 연장된 가열은 기판의 표면 상에 유리된(loose) 입자로서 확산되는, 기판 유래의 직경이 수 마이크로미터인 저분자량 올리고머에 이르게 된다.

<93> 소결된 은 라인을 갖는 기판을 아세톤 중에서 세척하여 유리된 입자를 기판으로부터 제거하였다. 기능성 은 재료의 생성된 패턴은 입자가 없었다. 기판 상의 은 패턴은 각각 17개의 상호맞물림형 소스-드레인 라인을 갖는 20개 트랜지스터의 소스-드레인 레벨을 생성하였다. 패턴은 5 마이크로미터 라인 및 3, 5 및 8-마이크로미터 채널을 포함한다.

<94> 5 마이크로미터 라인 및 선간(space)을 갖는 상호맞물림형 소스 드레인의 생성된 패턴의, 아세톤 세척 전 및 그 후의 상세 이미지를 검토하였다. 장시간 가열시 입자(0.5 내지 5 마이크로미터 크기)가 기판 표면 상에 형성되었음이 분명하게 관찰되었다. 표면 전체에 걸쳐 입자의 수가 달랐는데, 그 이유는 소스 드레인의 좌측 전극에 약 50개의 입자가 있었고 드레인의 우측 전극에는 더 적은 입자가 있었기 때문이다. 입자의 수는 각각의 라인에서 또한 달랐다. 예비-세척 이미지에서는 라인 당 1 내지 10개의 입자가 보였다. 아세톤 행굼 후의 상호맞물림형 소스 드레인의 이미지에서는, 은 패턴 라인이 깨끗하였고 라인에 입자 또는 파손이 전혀 관찰되지 않았다.

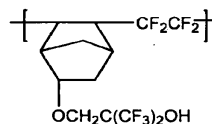
<95> 실시예 3

<96> 하기 실시예는 가요성 필름 상에 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법을 나타낸다. 기능성 재료는 폴리티오펜의 유기 반전도성 재료이다.

<97> 마스터 및 탄성중합체성 스탬프를 실시예 1에 설명한 바와 같이 제조하였다.

<98> 마스크 재료의 전사:

<99> 테트라플루오로에텐을 포함하는 하기 구조로 나타내어진 10 중량%의 TFE-NB-f-OH 공중합체 (2-프로판올, 2-[(바 이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일옥시)메틸]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-) 중합체를 아세톤 중에 용해시킨 용액을 제조하였다.



<100>

<101> 아세톤 중에 용해된, (루사이트(Lucite)로부터의) 1 중량%의 엘바사이트(Elvacite)(등록상표) 2042, 폴리(에틸 메타크릴레이트)의 용액인 마스크 재료를 제조하였다. 10 g의 TFE-NB-f-OH 용액을 1 g의 엘바사이트 용액과 혼합하여 희생 마스크 재료의 혼합물을 형성하였다. 마스크 재료 혼합물을 PFPE 탄성중합체성 스탬프 상에 5000 rpm으로 60 초간 스핀 코팅하고 공기 중에서 건조시켰다. PFPE 스탬프 상의 마스크 재료를 기판으로서 0.0127 cm (5 mil) 멜리넥스(등록상표) 필름 타입 ST504의 아크릴 코팅된 측에 접촉시키고, 65℃ 핫플레이트에 놓았다. 전사시 약간의 압력(대략 0.1 lbs/psi)을 손으로 가하였다. 스탬프를 기판으로부터 분리하여, 스탬프의 릴리프 패턴의 볼록 표면으로부터 기판 상으로 마스크 재료를 전사하였다.

<102> 기능성 재료의 패턴닝:

<103> 클로로포름 중의 0.5 중량%의 폴리티오펜의 용액을 기판 상에 5000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 기판의 전체 표면이 폴리티오펜 용액으로 덮였는데, 즉, 폴리티오펜이 마스크 패턴 및 개방 영역 상에 층으로서 침착되었다. 마스크 및 기능성 재료의 층을 갖는 기판을 아세톤 조에 넣고, 조를 10초간 음파처리하여 폴리티오펜 층 아래의 마스크 재료의 패턴의 리프트 오프를 수행하였다.

<104> 기판으로부터의 마스크 재료의 리프트 오프는 마스크의 상부에 침착된 폴리티오펜 재료를 또한 운반하였으나, 기판에 직접 스핀닝된 폴리티오펜 재료에는 영향을 미치지 않았다. 은 패턴 라인들 사이에 외래 은 재료가 전혀 잔류 또는 침착되지 않았다. 폴리티오펜의 패턴 라인은 폭이 약 200 마이크로미터였고 약간의 미립자를 보이는 것으로 나타났다.

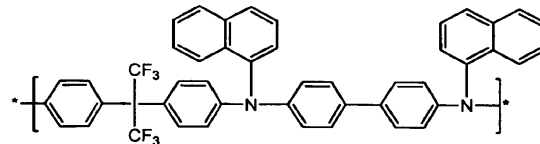
<105> 실시예 4

<106> 하기 실시예는 탄성중합체성 스탬프를 사용하여 회생 마스크 재료를 인쇄하여 기능성 재료의 패턴을 형성하는 방법을 나타낸다. 기능성 재료는 가요성 필름 기판 상에 패턴을 형성하는 은 나노입자이다.

<107> 마스터 및 탄성중합체성 스탬프를 실시예 1에 설명한 바와 같이 제조하였다. 스탬프 상의 릴리프 패턴은 실시예 1에 보고된 것과 동일한 치수를 가졌다. 볼록 부분은 폭이 5 내지 500 마이크로미터이고 높이가 0.4 마이크로미터이고, 오목 부분은 폭이 2 내지 20000 마이크로미터이고 높이가 0.4 마이크로미터였다.

<108> 회생 재료의 전사:

<109> 마스크 재료를 제조하였다. 톨루엔 중의 1 중량%의 트리아릴아민 중합체를 제조하였다. 하기 구조에 따른 트리아릴아민 중합체를 헤런(Herron) 등의 국제특허 공개 WO 2005/080525호에 공개된 실시예 1에 설명된 바와 같이 제조하였다:



<110> 톨루엔 중의, 엘바사이트(등록상표) 타입 2045, 폴리(아이소-부틸)메타크릴레이트의 1 중량% 용액을 제조하였다. 90/10의 중량비의 트리아릴아민 중합체 용액 및 폴리(아이소부틸 메타크릴레이트) 용액으로부터 마스크 재료를 제조하고, 0.2 마이크로미터 PTFE 필터를 사용하여 여과하였다. 마스크 재료 용액을 탄성중합체성 PFPE 스탬프 상에 3000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하고, 약 1분간 공기 건조시켰다. 그 다음 PFPE 스탬프 상의 마스크 재료의 필름을 기판으로서 0.0127 cm (5 mil) 델리넥스(등록상표) 필름 타입 ST504의 아크릴 코팅된 측 상에 실온에서 스탬프에 임의의 추가적인 압력을 가하지 않고 인쇄하였다. 스탬프를 실온에서 기판으로부터 분리하여, 스탬프의 릴리프 패턴의 볼록 표면으로부터 기판 상으로 마스크 재료의 필름을 전사하였다. 마스크 재료 패턴 필름의 두께는 프로파일러로 측정할 때 40 nm였다.

<112> 기능성 재료의 패턴닝:

<113> 45 중량% 고형분의 은 잉크, 타입 DGH를 아나프로(한국)로부터 구매하였다. 은 잉크는 약 20 nm 직경의 은 나노입자를 가졌다. 잉크를 톨루엔을 사용하여 18 중량%로 희석하였다. 그 다음 희석된 은 분산물을 팁 음파처리기를 사용하여 10분간 음파처리하고 0.2 마이크로미터 PTFE 필터로 2회 여과하였다. 은 용액을 마스크 재료의 패턴을 갖는 기판 상에 2000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 기판의 전체 표면이 은 분산물로 덮였는데, 즉, 은 재료가 마스크 패턴 및 개방 영역 상에 층으로서 침착되었다. 그 다음 은 층을 핫플레이트 상에서 130 °C에서 20분간 어닐링하였다. 마스크 및 기능성 층을 갖는 기판을 클로로포름(CHCl₃) 조에 넣고 조를 1분간 음파처리하여 마스크의 리프트 오프를 수행하였다. 기판으로부터의 회생 마스크 재료의 리프트 오프는 마스크의 상부에 침착된 은을 또한 운반하였으나, 기판에 직접 스핀닝된 은에는 영향을 미치지 않았다. 기판 상의 은 패턴을 새로운 아이소프로필 알코올 및 증류수로 세척하였고, 질소 건으로 건조시켰다. 기판 상의 은 패턴을 140 °C에서 48시간 동안 소결하였다.

<114> 5 마이크로미터 라인 및 20 내지 2 마이크로미터 선간을 갖는 상호맞물림형 소스 드레인의 생성된 마스크 재료 패턴의, 클로로포름 세척 전 및 그 후의 상세 이미지를 검토하였다. 상호맞물림형 소스 드레인의 마스크 패턴의 이미지는 PFPE 마스터의 해상도에 의해 깨끗한 에지를 나타낸다. 은 패턴의 해상도는 5 마이크로미터의 라인 및 선간이었다.

- <115> 비교예
- <116> 하기 비교예는 기능성 재료의 직접적 접촉 인쇄를 나타내며, 여기서 기능성 재료가 전혀 없어야만 하는 무특징 부 영역에서 기능성 재료가 기관으로 전사된다.
- <117> 마스터 제조:
- <118> (미국 매사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로 켐(MICRO CHEM)으로부터의) 네거티브 포토레지스트인 SU-8 타입 2 및 실시예 1에 사용한 것과 동일한 포토마스크를 사용하여 패턴을 갖는 마스터를 제조하였다. 따라서, 이러한 마스터로부터 제조된 스탬프는 기관 상에 기능성 재료를 직접 인쇄하기 위한 블록 표면을 가졌다. 7:3의 중량비로 포토레지스트를 감마 부티로락톤으로 희석하고 1.0 마이크로미터의 PTFE를 사용하여 여과하였다. 용액을 3000 rpm으로 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 65℃에서 1분간 건조시키고, 95℃에서 1분간 추가로 예비-베이킹하였다. 예비-베이킹된 포토레지스트를 I-라이너 (365 nm)를 사용하여 5초간 노광한 다음 95℃ 핫플레이트에서 1분간 사후-베이킹하였다. 규소 웨이퍼 상의 사후-베이킹된 포토레지스트를 (마이크로 켐으로부터의) SU-8 현상제 중에서 1분간 현상하고, 아이소프로필 알코올 및 증류수로 세척하고 질소 건으로 건조시켰다. 포토레지스트 패턴의 특징부 높이는 프로파일러를 사용하여 측정할 때 400 nm였다.
- <119> 이러한 마스터로부터 만들어지는 탄성중합체성 스탬프를 실시예 1에 설명된 절차에 따라 제조하였다.
- <120> 기능성 재료의 전사:
- <121> 45 중량% 고형분의 은 잉크, 타입 DGH를 아나프로(한국)로부터 구매하였다. 잉크를 톨루엔을 사용하여 18 중량%로 희석하였다. 그 다음 희석된 은 분산물을 팁 음파처리기를 사용하여 10분간 음파처리하고 0.2 마이크로미터 PTFE 필터로 2회 여과하였다. 은 용액을 PFPE 스탬프 상에 2000 rpm으로 60초간 스핀 코팅하였다. 스탬프의 전체 표면이 은 분산물로 덮였다. 은 층을 1분간 공기 건조시키고 부드럽게 압력을 가하여 기관의 아크릴 코팅된 측에 전사시켰다. 기관은 0.0127 cm (5 mil) 펠리넥스(등록상표) 필름 타입 ST504였다. 기관 상의 은 패턴을 새로운 메탄올 및 증류수로 세척하였고, 질소 건으로 건조시켰다. 기관 상의 은 패턴을 140℃에서 48시간 동안 소결하였다.
- <122> 비교예 및 실시예 2 둘 모두에 있어서, 기관 상의 은의 소스 드레인 라인의 패턴의 이미지를 얻은 후 비교하였다. 비교예에 의해 생성된 은 패턴의 이미지는 도 10a에 도시되어 있다. 실시예 2에 의해 생성된 은 패턴의 이미지는 도 10b에 도시되어 있다. 비교예에 설명된 바와 같이 직접적 미세접촉 인쇄에 의해 생성된 은 패턴은 기능성 재료가 전혀 없어야만 하는 개방 영역에 인쇄된 기능성 은 재료를 나타내었다. 또한, 은 패턴의 라인이 파손되고 기관 상에서 미립자가 관찰되었다. 탄성중합체성 스탬프의 오목 부분의 처짐으로 인하여 중심부 근처의 넓은 영역 및 트랜지스터 패드들 사이의 넓은 영역에서 은이 기관 상에 인쇄 침착되었다.
- <123> 은의 인쇄된 패턴은 상부 및 하부에 20개의 전극을 포함하였다. 전극의 폭은 0.5 mm였고 전극들 사이의 간격이 또한 0.5 mm였다. 도 10a의 이미지에서 관찰되는 바와 같이, 전극들 사이의 선간 21개 중 16개가 인쇄 동안 스탬프의 처짐으로 인해 전사된 추가적인 은을 가졌다. 최외측 소스 및 드레인 상호맞물림형 라인의 대각선을 경계로 하여 중심부의 좌우에 위치하는 삼각형 영역, 문자 A 및 문자 B는 면적이 약 40 mm²였다. 약 100 %의 좌측 삼각형 영역(문자 A로 나타냄) 및 약 70-80%의 우측 삼각형 영역(문자 B로 나타냄)이 스탬프의 처짐으로 인해 전사된 은으로 덮인다.
- <124> 도 10b의 이미지에서 관찰되는 바와 같이, 전극들 사이의 모든 21개의 선간이 패턴닝 영역 바깥쪽에 전사된 은이 전혀 없이 깨끗했기 때문에 실시예 2에 설명된 바와 같이 마스크 재료 층을 사용하여 만들어진 은의 패턴은 탁월한 전도성 은 패턴 형성을 나타낸다. 게다가, 상기한 바와 같은 삼각형 영역은 은의 전사를 전혀 나타내지 않는다. 이미지들의 비교에 의하면, 비교예의 방법에 따라 전도체를 인쇄할 때, 스탬프의 처짐이 기능성 재료의 원치않는 전사를 야기하고 이는 다양한 트랜지스터 라인들의 단락에 명백히 이르게 되는 것으로 나타난 반면에, 본 발명의 방법은 본질적으로 라인의 단락 가능성을 없앤다. 본 발명의 방법은 특징부 라인들 사이 및 그 주변의 기능성 재료의 원치않는 전사 및 배경 영역에서의 기능성 재료의 형성을 피한다.

도면의 간단한 설명

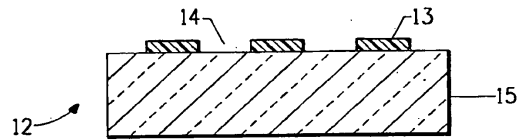
- <11> 도 1은 미세회로 또는 다른 기능성 전자 경로의 패턴을 형성하는 릴리프 구조를 갖는 마스터(master)의 정단면도.
- <12> 도 2는 화학 방사선에 노광되는 탄성중합체성 재료의 층을 지지체와 마스터 사이에서 갖는 인쇄 형태 프리커서

(printing form precursor)의 일 실시 형태의 정단면도.

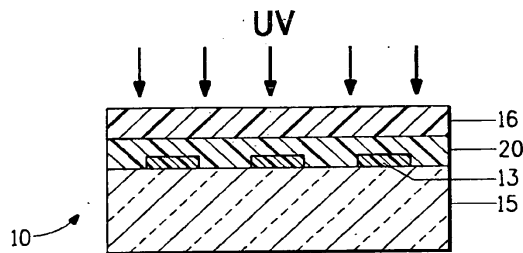
- <13> 도 3은 마스터로부터 분리된 인쇄 형태 프리커서로부터 형성된 스탬프의 정단면도. 스탬프는 마스터의 릴리프 패턴에 상응하는 릴리프 구조를 가지며, 특히, 스탬프의 릴리프 구조는 마스터의 릴리프 패턴과 반대되는 적어도 볼록 표면 및 오목 표면의 패턴을 포함한다.
- <14> 도 4는 마스크 재료를 스탬프의 릴리프 표면에 도포하는 일 실시 형태로서 스핀 코팅기의 플랫폼 상에 존재하는 탄성중합체성 스탬프의 정단면도.
- <15> 도 5는 기판과 접촉하는 릴리프 구조의 볼록 표면 상에 마스크 재료 층을 갖는 탄성중합체성 스탬프의 정단면도.
- <16> 도 6은 기판으로부터 분리되고, 볼록 표면 상의 마스크 재료를 기판으로 전사하여 마스크 재료의 패턴을 형성하는 탄성중합체성 스탬프의 정단면도.
- <17> 도 7은 마스크 재료의 패턴으로 덮이지 않은 기판 상의 개방 영역에 기능성 재료를 도포하는 일 실시 형태로서 스핀 코팅기의 플랫폼 상에서의 마스크 재료의 패턴을 갖는 기판의 정단면도.
- <18> 도 8은 마스크 재료를 제거하여 기판 상에 기능성 재료의 패턴을 형성하는 일 실시 형태를 도시하는, 조(bath) 내에서의 기능성 재료를 갖는 기판의 정단면도.
- <19> 도 9는 기능성 재료를 가열하여 추가로 처리하는 선택적인 단계의 실시 형태를 도시하고 있는, 기능성 재료의 패턴을 갖는 기판의 정단면도.
- <20> 도 10a는 비교예에 설명된 절차에 따라 제조된 소스 드레인 라인의 전자 패턴의 이미지.
- <21> 도 10b는 실시예 2에 설명된 절차에 따라 제조된 소스 드레인 라인의 전자 패턴의 이미지.

도면

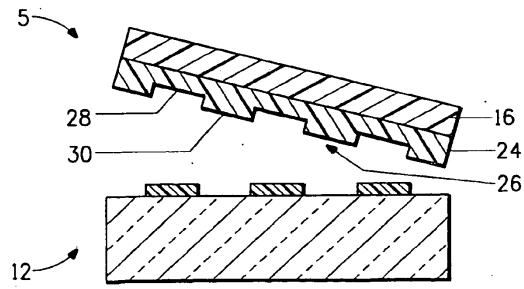
도면1



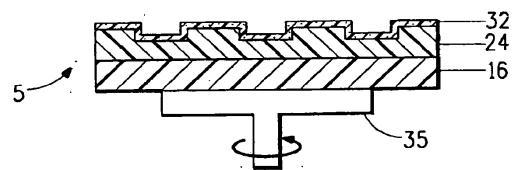
도면2



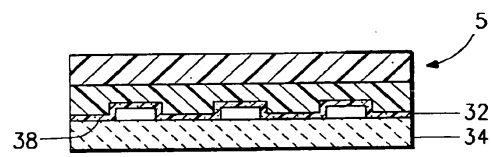
도면3



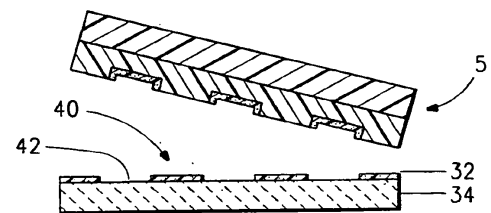
도면4



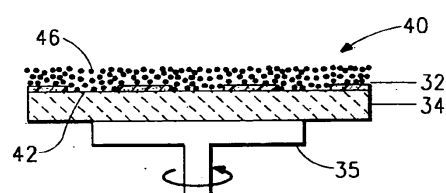
도면5



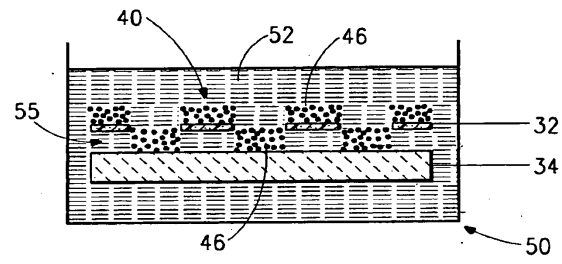
도면6



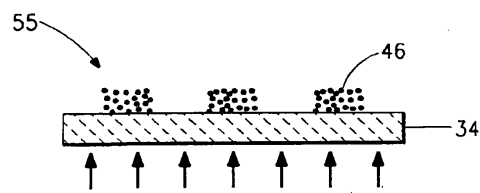
도면7



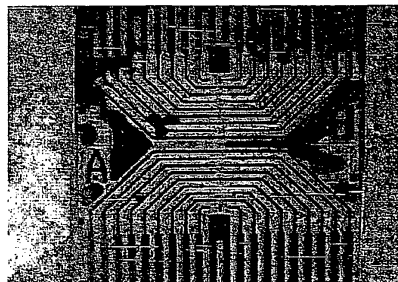
도면8



도면9



도면10A



도면10B

