



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월18일
(11) 등록번호 10-2112423
(24) 등록일자 2020년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/11 (2015.01)
(52) CPC특허분류
G02B 1/11 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0162217
(22) 출원일자 2018년12월14일
심사청구일자 2018년12월14일
(65) 공개번호 10-2019-0072472
(43) 공개일자 2019년06월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-240561 2017년12월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP05204157 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
하타케야마 준
일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우 자이료 기쥬즈 켄큐쥬 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 이병수

(54) 발명의 명칭 반사 방지막, 반사 방지막의 제조 방법, 및 안경형 디스플레이

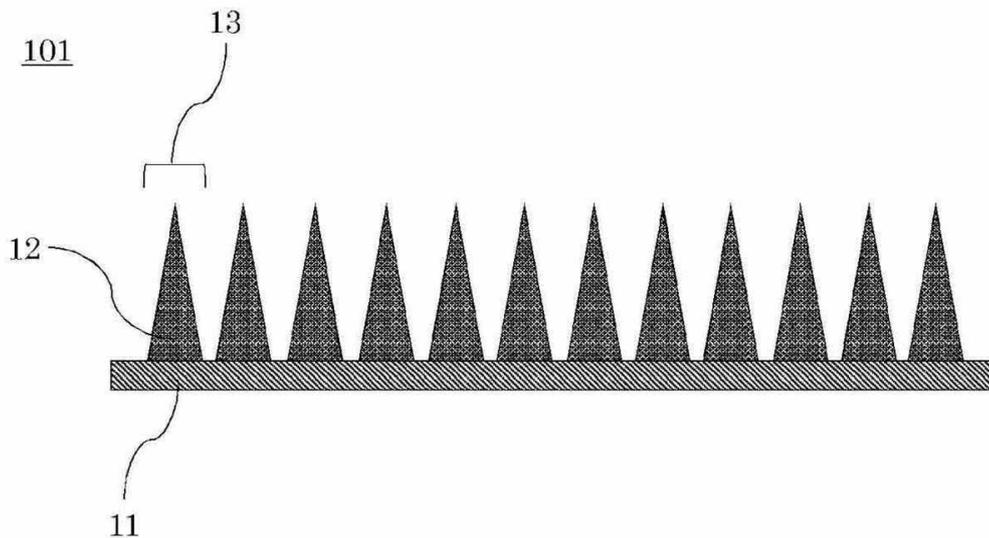
(57) 요약

본 발명은, 광에 대하여 저반사가 되는 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 반사 방지막, 그 제조 방법, 및 안경형 디스플레이를 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적은, 반사 방지막으로서,

지지 기재 상에, 포토레지스트 재료로 이루어지고, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴이 형성되어 있는 것인 반사 방지막에 의해 달성된다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

JP2002107933 A*

JP2007071917 A*

JP2008257166 A*

JP3632271 B2*

JP2007103899 A

JP2011070020 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

반사 방지막으로서,

지지 기재 상에, 포토레지스트 재료로 이루어지고, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 패턴의 피치는 400 nm 이하인 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료는 방향족기를 갖는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료는 방향족기를 갖는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료는 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 및 시클로펜타디에닐 착체로부터 선택되는 하나 이상의 구조를 갖고 있는 반복 단위를 85% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료는 요오드 치환 또는 브롬 치환의 스티렌, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴레이트 및 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴아미드 중 어느 것을 갖고 있는 반복 단위를 50% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료의 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이 1.6 이상인 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패턴은, 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이 1.45 이하인 저굴절률 재료로 덮여 있는 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반사 방지막은, 파장 400~800 nm의 가시광에 있어서의 투과율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 반사 방지막.

청구항 10

안경형 디스플레이로서, 상기 안경형 디스플레이의 안구 측의 기관 상에 액정, 유기 EL, 및 마이크로 LED로부터 선택되는 자기 발광형 디스플레이가 설치되고, 상기 자기 발광형 디스플레이의 안구 측에 초점을 모으기 위한 볼록 렌즈가 설치되며, 상기 볼록 렌즈의 표면에 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 반사 방지막이 형성

되어 있는 것을 특징으로 하는 안경형 디스플레이.

청구항 11

반사 방지막의 제조 방법으로서,

지지 기재 상에 포토레지스트 재료를 코팅하고, 노광과 현상에 의해, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 지지 기재로서, 기판 상에 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하고, 상기 유기막 상에 상기 포토레지스트 재료를 이용하여 상기 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 패턴의 피치를 400 nm 이하로 하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 패턴의 피치를 400 nm 이하로 하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료로서, 방향족기를 갖는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 16

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료로서, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 및 시클로펜타디에닐 착체로부터 선택되는 하나 이상의 구조를 갖고 있는 반복 단위를 85% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 17

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료로서, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 스티렌, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴레이트, 및 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴아미드 중 어느 것을 갖고 있는 반복 단위를 50% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 18

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 재료의 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이 1.6 이상인 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

청구항 19

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패턴을 형성한 후, 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이 1.45 이하인 저굴절률 재료로 덮는 것을 특징으로 하는 반사 방지막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 얇은 각도로 입사되는 가시광을 반사시키지 않고 취입하기 위한 및 가시광을 반사시키지 않고 얇은 각도로 방출시키기 위한 반사 방지막, 상기 반사 방지막의 제조 방법, 및 반사 방지막을 이용한 안경형 디스플레이에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 가상현실(VR)용 기구의 개발이 진행되고 있다. 구글 타입의 VR을 착용하여, 영화를 감상할 수 있고, 멀리 떨어진 사람끼리 마치 옆에 있는 것처럼 대화할 수도 있다(특허문헌 1). 과거 SF 영화에서 볼 수 있었던 시공을 뛰어 넘는 듯한 영상을 가까이 체험할 수 있게 되었다.
- [0003] 고도의 가상 현실감을 얻기 위해, 고글의 경량화나 박막화를 위한 검토가 행해지고 있다. 또한, 고글 그 자체를 보다 경량의 안경 타입으로 할 필요가 있으며, 안경도 쓰지 않고 VR을 체험할 수 있는 구조도 필요하게 되었다. 공간에 상을 형성하는 기술로서 홀로그래피가 알려져 있다. 이것을 이용하면 고글이나 안경 없이 VR을 체험할 수 있다. 간섭성이 높은 코히어런트한 레이저 간섭의 홀로그래피에 의해 공간상(空間像)을 형성하지만, 최근 레이저의 경량 소형화, 저가격화, 고품질화, 고강도화에 따라 홀로그래피가 친숙해지게 되었다. 광을 전파시키는 층으로부터 수직 방향으로 광을 꺼내고, 홀로그래피를 사용하여 이것을 투영하는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 2). 이것은, 안경의 수평 방향으로 광을 전파시키고, 이것을 회절에 의해 수직인 눈 방향으로 화상을 투영하는 구조이다.
- [0004] 홀로그래피는, 회절하기 위한 패턴의 정밀도와 해상도의 변화에 의해 화상의 해상도나 콘트라스트가 변화된다. 현시점에서는, 화상의 해상도와 콘트라스트는 액정이나 유기 EL 디스플레이 쪽이 훨씬 양호하다.
- [0005] 헤드 마운트 디스플레이를, 경량인 안경 타입의 디스플레이로 할 수 있다면 대폭적인 경량화가 가능해진다. 이 경우, 대폭 얇고 경사 입사인 광을 투영하기 위한 기술, 아주 가까운 물체에 초점을 맞추기 위한 박형의 렌즈 구성, 얇은 각도의 광을 반사시키지 않고 투영하기 위한 고성능의 반사 방지막 재료가 필요하게 된다.
- [0006] 디스플레이의 눈 측에 반사 방지막을 형성하는 것은 오래전부터 제안되어 왔다(특허문헌 3). 이것에 의해, 디스플레이로부터 투영된 화상을, 강도의 손실 없이 고콘트라스트의 상태에서 볼 수 있다. 반사 방지막으로서, 다층의 반사 방지막이 유효하다는 것도 기재되어 있다(특허문헌 4). 다양한 파장의 가시광과, 다양한 각도의 광에 대하여 반사 방지를 행하기 위해서는, 다층의 반사 방지막이 유리하다.
- [0007] 나방의 눈(모스아이) 구조를 갖는 반사 방지막이 제안되어 있다(비특허문헌 1). 나방이 어둠 속에서도 광을 고효율로 감지할 수 있는 원인은, 그 눈 표면의 미세한 돌기가 반복된 구조에 기인한다. 이것을 인공적으로 형성한 반사 방지막이 제안되어 있다(특허문헌 5). 파장보다 미세하고, 선단이 가늘며 기판면이 두꺼운 고굴절률의 밀집된 필러를 형성하여, 선단에서는 굴절률이 낮아지고, 기판면에서는 굴절률이 높아지는 상태가 된다. 마치 다층의 반사 방지막의 경우와 동일한 효과를 모스아이 구조에 의해 얻을 수 있다.
- [0008] 모스아이 구조에 의한 반사 방지막은, 판을 수지에 압착시켜 경우에 따라서는 가열하면서 수지를 변형시키는 임프린트 기술에 의해 형성된다. 임프린트법에서는, 판의 소모에 의해 패턴을 형성할 수 없게 되는 결점이 있다. 또한, 모스아이 구조 자체는 필러 사이에 먼지가 부착되거나, 필러가 꺾이거나 하면 반사 방지 기능이 저하되는 결점도 갖는다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평성 제6-236432호 공보
- (특허문헌 0002) 미국 특허 제20130021392A1
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평성 제5-215908호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평성 제5-264802호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2004-77632호 공보

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Optica Acta: International Journal of Optics, Vol29, p993-1009(1982)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그래서 본 발명은 상기 사정을 감안하여, 광에 대하여 저반사가 되는 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 반사 방지막, 그 제조 방법, 및 안경형 디스플레이를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에서는,
- [0013] 반사 방지막으로서,
- [0014] 지지 기재 상에, 포토레지스트 재료로 이루어지고, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴이 형성되어 있는 것인 반사 방지막을 제공한다.
- [0015] 본 발명과 같은 반사 방지막이라면, 광에 대하여 저반사가 되는 반사 방지 효과를 얻을 수 있게 된다.
- [0016] 또한, 상기 패턴의 피치가, 400 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0017] 패턴 피치가 이러한 것이라면, 패턴 상에서의 난반사를 방지할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 포토레지스트 재료가, 방향족기를 갖는 고분자 화합물을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0019] 포토레지스트 재료가 이러한 것이라면, 보다 제조가 용이한 반사 방지막이 된다.
- [0020] 또한, 상기 포토레지스트 재료가, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 및 시클로펜타디에닐 착체로부터 선택되는 하나 이상의 구조를 갖고 있는 반복 단위를 85% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 포토레지스트 재료가, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 스티렌, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴레이트, 및 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴아미드 중 어느 것을 갖고 있는 반복 단위를 50% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 포토레지스트 재료의 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이, 1.6 이상인 것이 바람직하다.
- [0023] 포토레지스트 재료가 이러한 것이라면, 모스아이 패턴을 만들기 쉽고, 한층 더 높은 반사 방지 효과를 얻을 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 패턴이, 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이 1.45 이하인 저굴절률 재료로 덮여 있는 것이 바람직하다.
- [0025] 이러한 반사 방지막이라면, 패턴의 붕괴에 의해 반사 방지 효과가 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 반사 방지막이, 파장 400~800 nm의 가시광에 있어서의 투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다.
- [0027] 이러한 투과율의 반사 방지막이라면, 보다 고휘도이고 보다 고콘트라스트인 광을 볼 수 있는 경량이고 박형인 안경형의 헤드 마운트 디스플레이에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에서는, 안경형 디스플레이로서, 상기 안경형 디스플레이의 안구 측의 기판 상에 액정, 유기 EL, 및 마이크로 LED로부터 선택되는 자기 발광형 디스플레이가 설치되고, 상기 자기 발광형 디스플레이의 안구 측에 초점을 모이기 위한 볼록 렌즈가 설치되며, 상기 볼록 렌즈의 표면에 상기 반사 방지막이 형성되어 있는 것인 안경형 디스플레이를 제공한다.
- [0029] 본 발명과 같은 안경형 디스플레이라면, 고휘도이고 고콘트라스트인 광을 볼 수 있는 경량이고 박형인 안경형의 헤드 마운트 디스플레이로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에서는, 반사 방지막의 제조 방법으로서,
- [0031] 지지 기재 상에 포토레지스트 재료를 코팅하고, 노광과 현상에 의해, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴을 형성하는 반사 방지막의 제조 방법을 제공한다.
- [0032] 본 발명과 같은 반사 방지막의 제조 방법이라면, 광에 대하여 저반사가 되는 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 반사 방지막을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 지지 기재로서, 기판 상에 유기막 형성용 조성물을 이용하여 유기막을 형성하고, 상기 유기막 상에

상기 포토레지스트 재료를 이용하여 상기 패턴을 형성하는 것이 바람직하다.

- [0034] 이러한 제조 방법이라면, 본 발명의 반사 방지막을 보다 용이하게 제조할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 패턴의 피치를, 400 nm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0036] 패턴 피치가 이러한 것이라면, 패턴 상에서의 난반사를 방지할 수 있는 반사 방지막을 제조할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 포토레지스트 재료로서, 방향족기를 갖는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 포토레지스트 재료로서 이러한 것을 이용하면, 본 발명의 반사 방지막을 보다 용이하게 제조할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 포토레지스트 재료로서, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 및 시클로펜타디에닐 착체로부터 선택되는 하나 이상의 구조를 갖고 있는 반복 단위를 85% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 상기 포토레지스트 재료로서, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 스티렌, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴레이트, 및 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴아미드 중 어느 것을 갖고 있는 반복 단위를 50% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 포토레지스트 재료의 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이, 1.6 이상인 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 포토레지스트 재료로서 이러한 것을 이용하면, 모스아이 패턴을 만들기 쉬운 데다가, 한층 더 높은 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 반사 방지막을 제조할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 패턴을 형성한 후, 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서의 굴절률이 1.45 이하인 저굴절률 재료로 덮는 것이 바람직하다.
- [0044] 이러한 공정을 포함하는 제조 방법이라면, 패턴의 붕괴 반사 방지 효과가 저하되는 것을 억제할 수 있는 반사 방지막을 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0045] 이상과 같이, 본 발명의 반사 방지막이라면, 고굴절률의 폴리머를 베이스로 하는 포토레지스트를 사용한 노광과 현상에 의해 형성된 테이퍼 형상의 패턴에 의해, 모스아이형의 반사 방지막을 형성할 수 있다. 이것에 의해, 얇은 입사광 및 방출광에 있어서도 가시광에 대하여 저반사인 반사 방지 효과를 얻을 수 있고, 고굴절률 렌즈와 조합함으로써, 눈 근처에 설치된 액정, 유기 EL, 마이크로 LED 등으로부터 발생된 광을 고콘트라스트이고 고휘도인 상태에서 볼 수 있다. 또한, 본 발명의 반사 방지막의 형성 방법이라면, 용이하게 본 발명의 반사 방지막을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 반사 방지막을 이용한 안경형 디스플레이라면, 종래의 헤드 마운트 디스플레이를 대폭 경량 또한 박형으로 한 안경 타입의 디스플레이를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

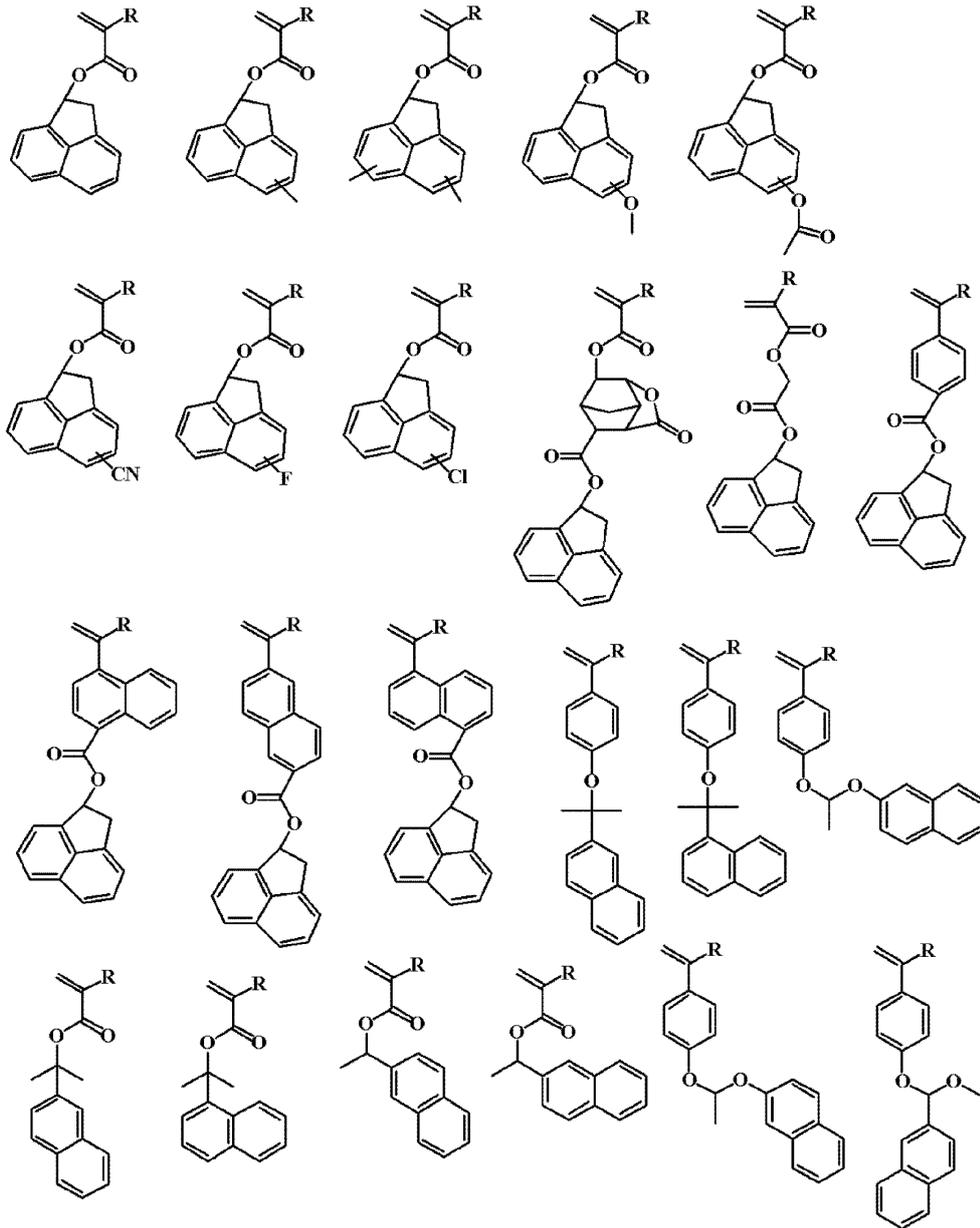
- [0046] 도 1은 고굴절률 레지스트 패턴 형성 후의 본 발명의 반사 방지막의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.
- 도 2는 고굴절률 레지스트 패턴을 형성하고, 그 위에 저굴절률막을 형성한 후의 본 발명의 반사 방지막의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.
- 도 3은 고굴절률 레지스트 패턴 형성 후의 본 발명의 반사 방지막의 패턴 레이아웃의 일례를 나타낸 개략 상면 관찰도이다.
- 도 4는 고굴절률 레지스트 패턴 형성 후의 본 발명의 반사 방지막의 다른 패턴 레이아웃의 일례를 나타낸 개략 상면 관찰도이다.
- 도 5는 본 발명의 안경형 디스플레이를 장착한 경우의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.
- 도 6은 실시예에 있어서의 본 발명의 반사 방지막의 광 투과성을 측정하는 방법을 나타낸 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

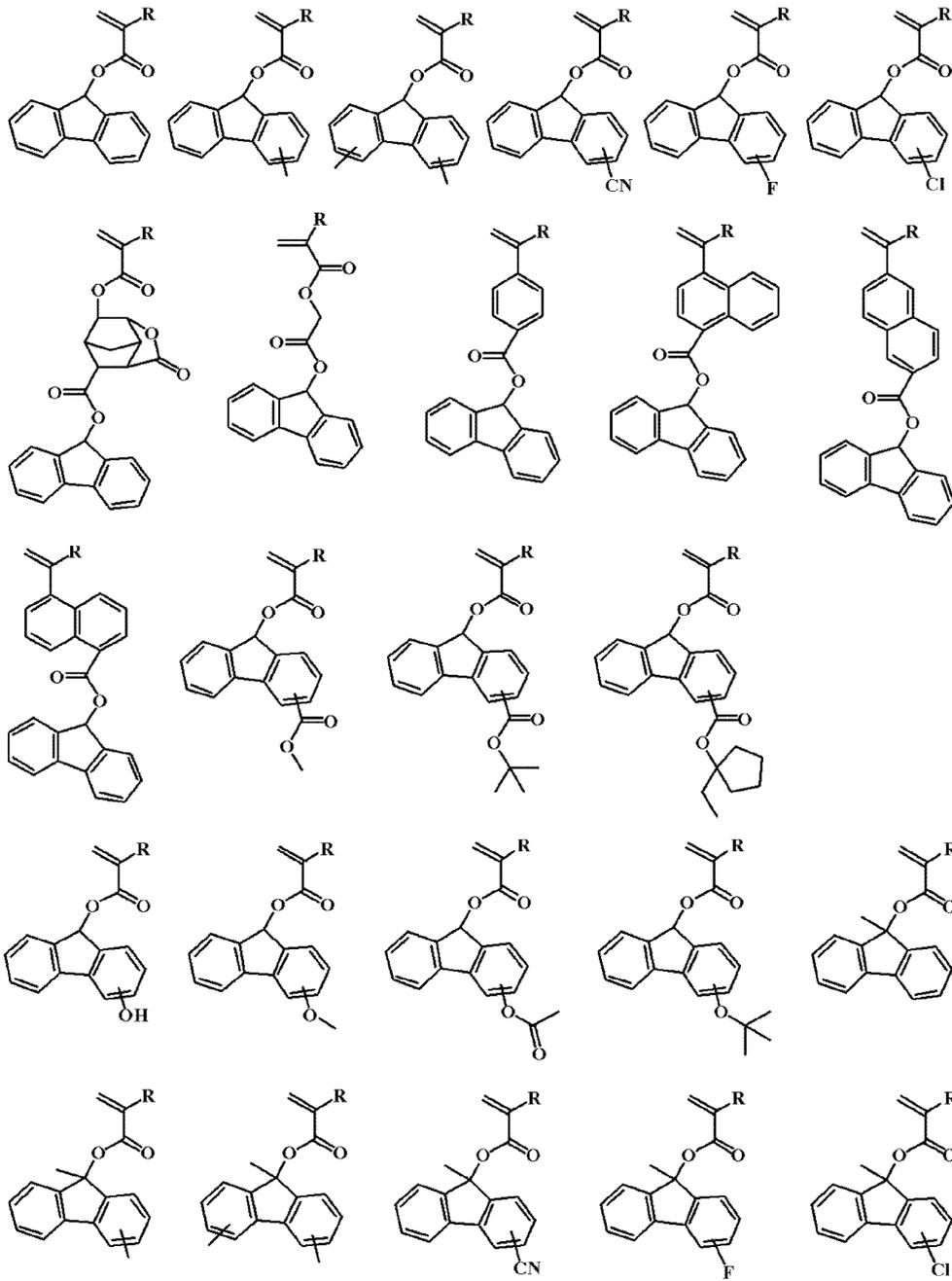
- [0047] 전술한 바와 같이, 우수한 반사 방지 효과를 얻기 위해, 공기 층(눈 층)에 저굴절률의 막, 반대의 광을 발생시키는 층에 고굴절률의 막, 그 사이에 서서히 굴절률이 변화되는 다층막을 설치하면, 우수한 반사 방지 효과를 발휘하는 것이 알려져 있다. 그러나, 굴절률은 물질이 가지고 있는 고유의 값이기 때문에, 굴절률을 서서히 변화시킨다고 하는 것은, 각각 상이한 굴절률의 재료의 막을 적층시켜야만 했기 때문에, 굴절률의 조정이 곤란하였다. 또한, 고굴절률의 재료와 저굴절률의 재료를 블렌드하고, 그 블렌드 비율을 바꾸면서 적층하는 막의 굴절률을 바꾸는 방법도 생각할 수 있지만, 고굴절률의 재료와 저굴절률의 재료는 극성이 크게 상이한 경우가 많기 때문에, 블렌드하여도 혼합되지 않고, 이것도 일반적이지 않다. 그래서, 반사 방지막으로서 전술한 모스아이 패턴을 형성한 막을 이용하는 것을 생각할 수 있다. 일반적으로는, 모스아이 패턴은, 수지막을 가열하면서 스탬퍼라고 불리는 몰드를 압착하여 임프린트법에 의해 형성된다.
- [0048] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 모스아이 패턴을 노광과 현상에 의해 형성할 수 있으면, 스루풋을 대폭 높일 수 있고, 또한, 모스아이 패턴을 형성하는 포토레지스트로서 고굴절률의 재료를 사용함으로써, 한층 더 높은 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.
- [0049] 즉, 본 발명은, 지지 기재 상에, 포토레지스트 재료로 이루어지고, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴이 형성되어 있는 것인 반사 방지막이다.
- [0050] 이하, 본 발명에 대해서 도면을 참조하여 상세히 설명하였으나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] <반사 방지막>
- [0052] 본 발명에서는, 지지 기재 상에, 포토레지스트 재료로 이루어지고, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴이 형성되어 있는 것인 반사 방지막을 제공한다.
- [0053] 본 발명의 반사 방지막의 일례를 나타낸 개략 단면도를 도 1에 도시한다. 도 1의 반사 방지막(101)은, 지지 기재(11) 상에, 포토레지스트 재료(12)로 이루어지고, 지지 기재(11)에 가까울수록 치수가 커지는 패턴(13)(모스아이 패턴)이 형성된 막이다.
- [0054] 모스아이 패턴을 위쪽에서 관찰한 레이아웃은, 도 3에 도시된 바와 같이 종횡의 배열이어도, 도 4에 도시된 배열이어도, 그 이외의 배열이어도 상관없지만, 패턴의 피치가 동일하고, 패턴의 사이즈가 동일할 것이 바람직하다. 패턴의 사이즈와 피치가 각각 동일해짐으로써, 막의 굴절률이 균일해지기 때문에, 바람직하다.
- [0055] 또한, 본 발명의 반사 방지막은 파장 400~800 nm의 가시광에 있어서의 투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다.
- [0056] [지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴(모스아이 패턴)]
- [0057] 모스아이 패턴(13)의 피치는 가시광의 파장보다도 작게 하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 모스아이 패턴(13) 상에서의 난반사를 방지할 수 있다. 가시광 중에서 가장 짧은 파장은 약 400 nm이므로, 패턴 피치는 400 nm 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300 nm 이하이다.
- [0058] 모스아이 패턴(13)의 높이는 50 nm 이상 1000 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 nm 이상 800 nm 이하이다.
- [0059] 일반적인 임프린트법에 의해 형성되는 수지 필름의 굴절률은 대략 1.5이지만, 본 발명과 같이 포토레지스트 재료라면, 이것보다 높은 굴절률의 모스아이 패턴으로 할 수 있다. 높은 굴절률이라면, 보다 높은 반사 방지 효과를 발휘할 수 있고, 보다 얇은 광을 방출 혹은 입사하는 것이 가능해진다. 따라서, 포토레지스트 재료의 굴절률은, 파장 590~610 nm의 가시광에 있어서 1.6 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.65 이상이며, 더욱 바람직하게는 1.7 이상이다.
- [0060] 모스아이 패턴(13)은 도 1에 도시된 바와 같이, 위쪽의 사이즈를 작게, 아래의 지지 기재와 접하는 면의 사이즈를 크게 할 필요가 있다. 도 1에 도시된 모스아이 패턴(13)의 단면은 삼각형 형상이지만, 상부가 평평한 사다리꼴 형상이나, 타원을 반으로 한 형상이어도 상관없다. 어쨌든, 이것에 의해 위쪽의 굴절률이 낮아지고, 아래쪽의 굴절률이 높아진다. 이러한 테이퍼 형상의 패턴을 형성하기 위해서는, 고흡수의 레지스트 재료를 사용하는 방법과, 저용해 콘트라스트의 레지스트 재료를 사용하는 방법이 있다. 예컨대 나프탈렌을 포함하는 구조를 갖는 레지스트 재료는, 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저나 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저에 적절한 흡수를 갖고 있으므로, 이들 엑시머 레이저를 사용한 리소그래피에 의해 모스아이 패턴을 형성할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0061] 포토레지스트 재료로는, 방향족기를 갖고 있는 것이 바람직하지만, 축합 방향족 고리를 갖는 고분자 화합물은

고굴절률이기 때문에 보다 바람직하고, 예컨대, 고굴절률인 축합 방향족 고리를 갖는 레지스트 재료로는, 축합 방향족 고리의 산불안정기를 갖는 레지스트 재료가, 일본 특허 공개 제2010-237662호 공개, 일본 특허 공개 제 2010-237661호 공개, 일본 특허 공개 제2011-150103호 공개, 일본 특허 공개 제2011-138107호 공개, 일본 특허 공개 제2011-141471호 공개에 예시되어 있다. 일본 특허 공개 제2002-119659호 공개에 기재된 아세나프탈렌, 일본 특허 공개 제2014-119659호 공개에 기재된 비닐페로센, 일본 특허 공개 제2002-107933호 공개에 기재된 히드록시비닐나프탈렌, 일본 특허 공개 제2007-114728호 공개에 기재된 히드록시나프탈렌메타크릴레이트 등을 포함하는 레지스트 재료도 고굴절률이기 때문에 바람직하다. 또한, 일본 특허 공개 평성 제5-204157호 공개에 기재된 브롬이나 요오드로 치환된 히드록시스티렌을 포함하는 레지스트 재료도 고굴절률이기 때문에 바람직하다.

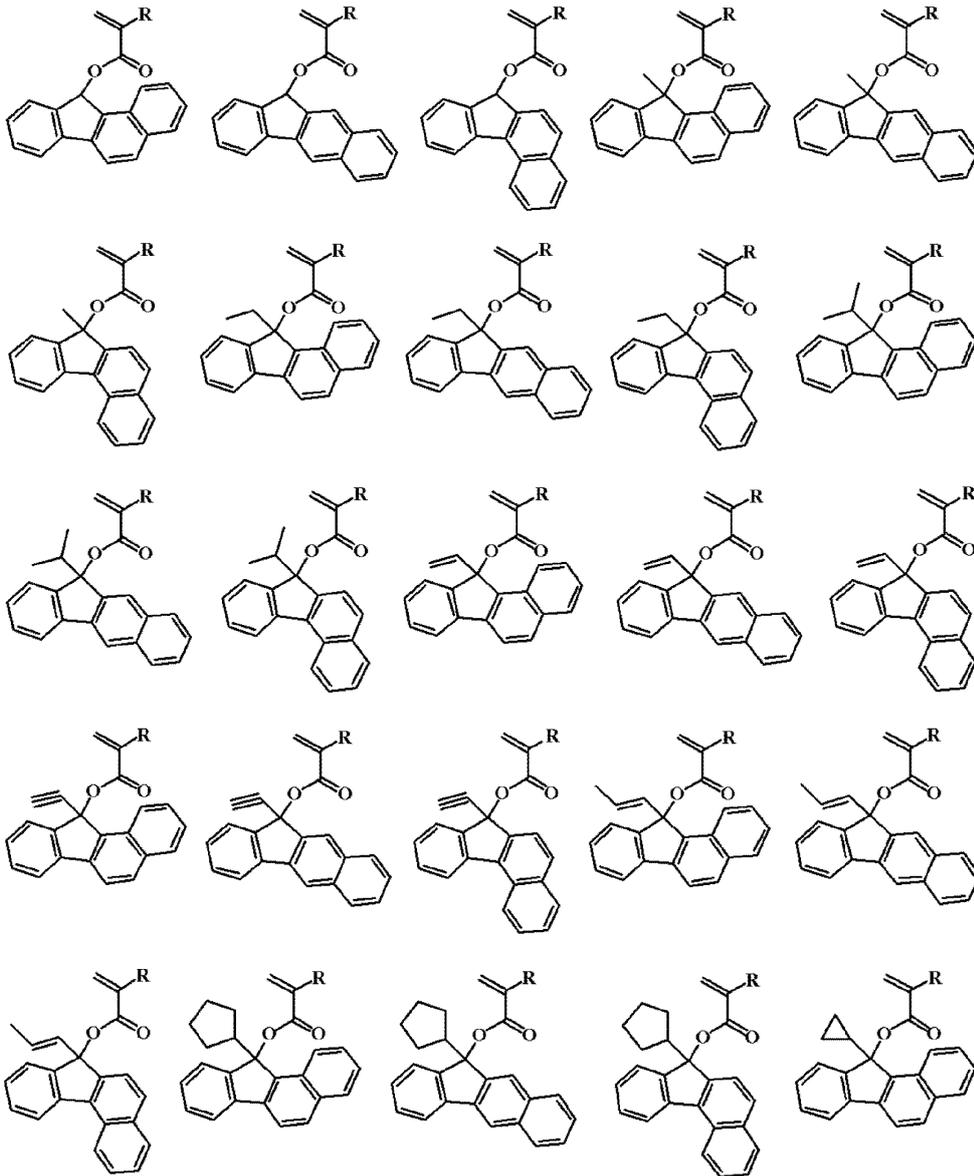
[0062] 축합 방향족 고리의 산불안정기를 함유하는 모노머로는 하기에 예시하는 것을 들 수 있다.



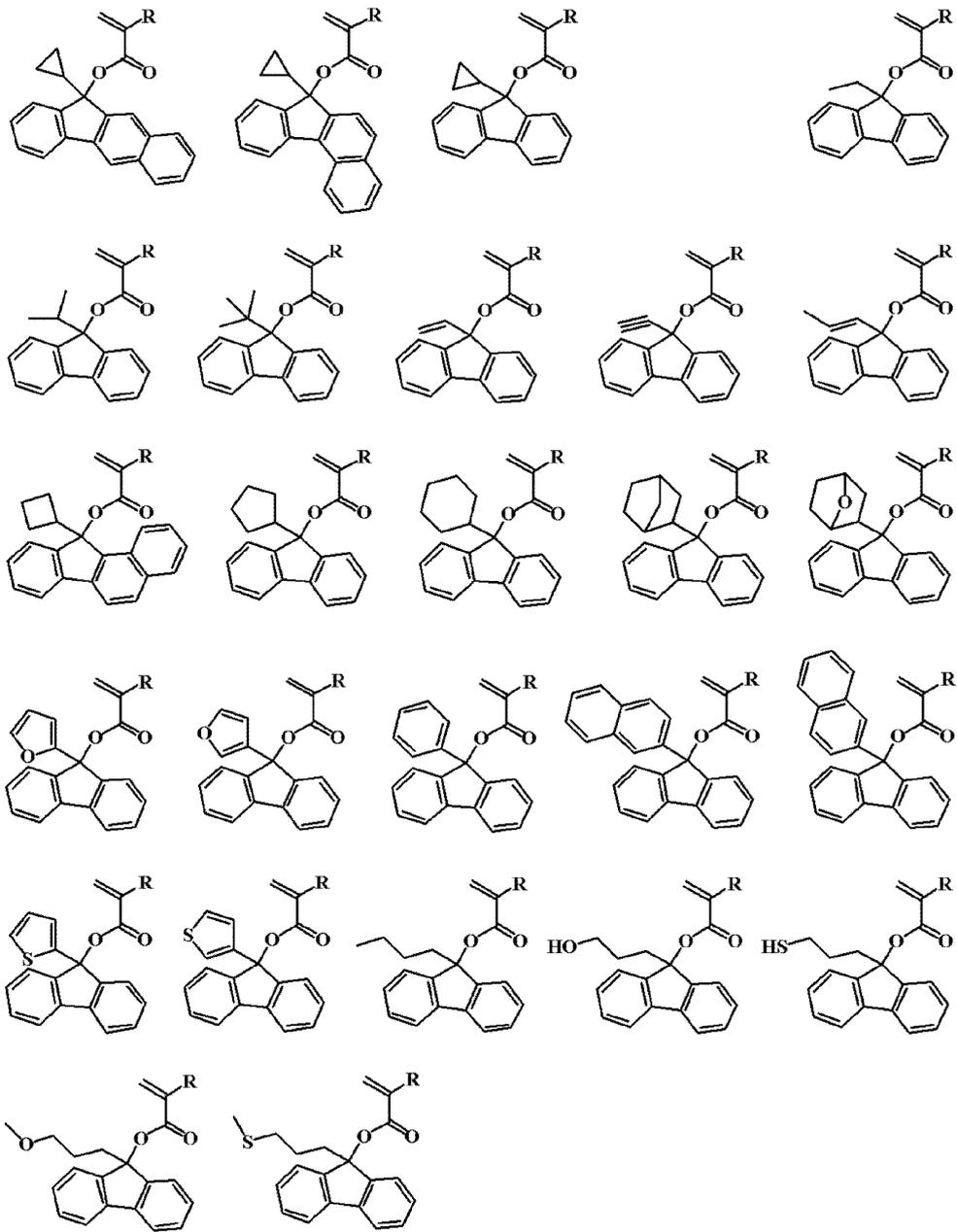
[0063]



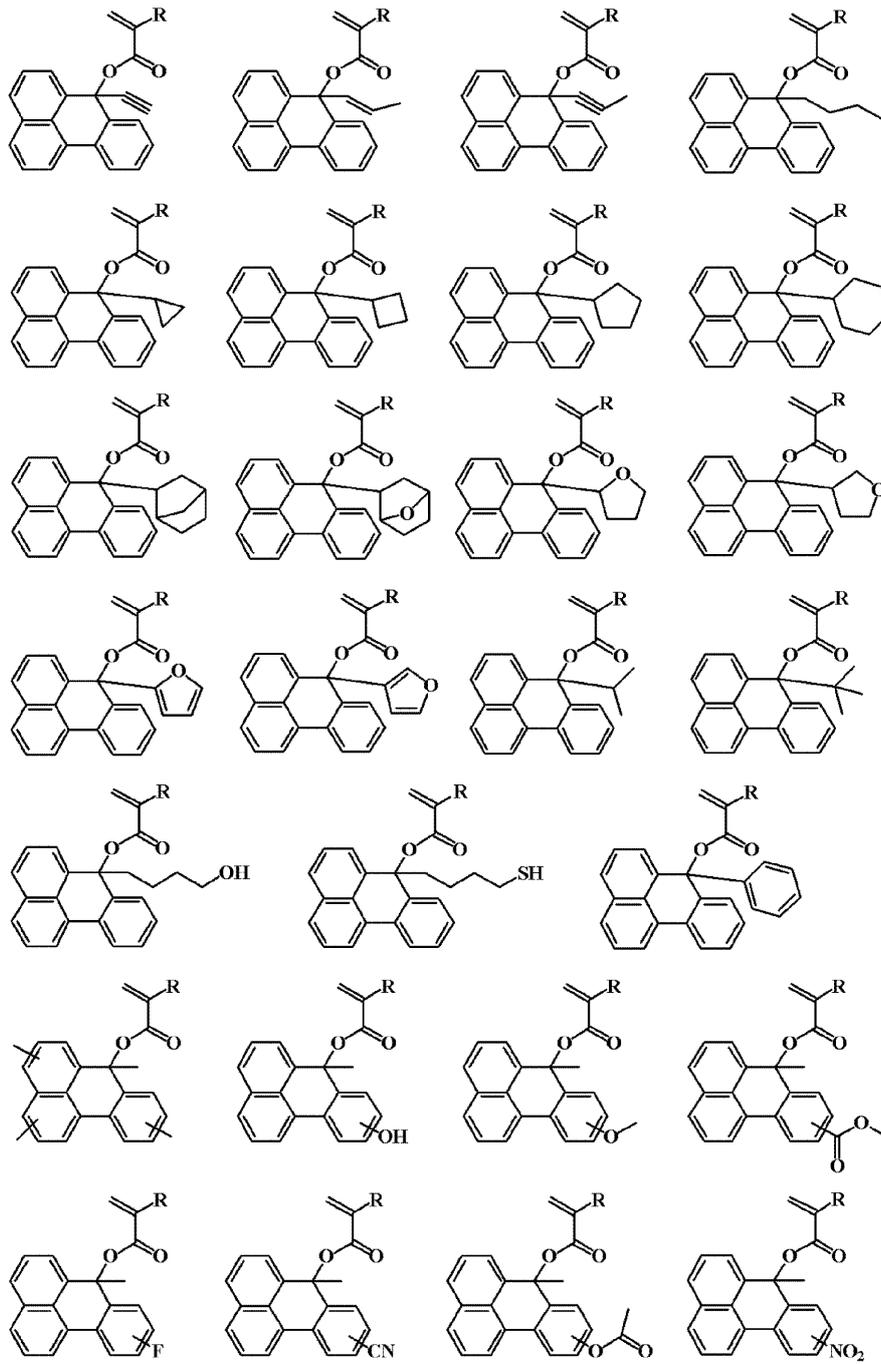
[0064]



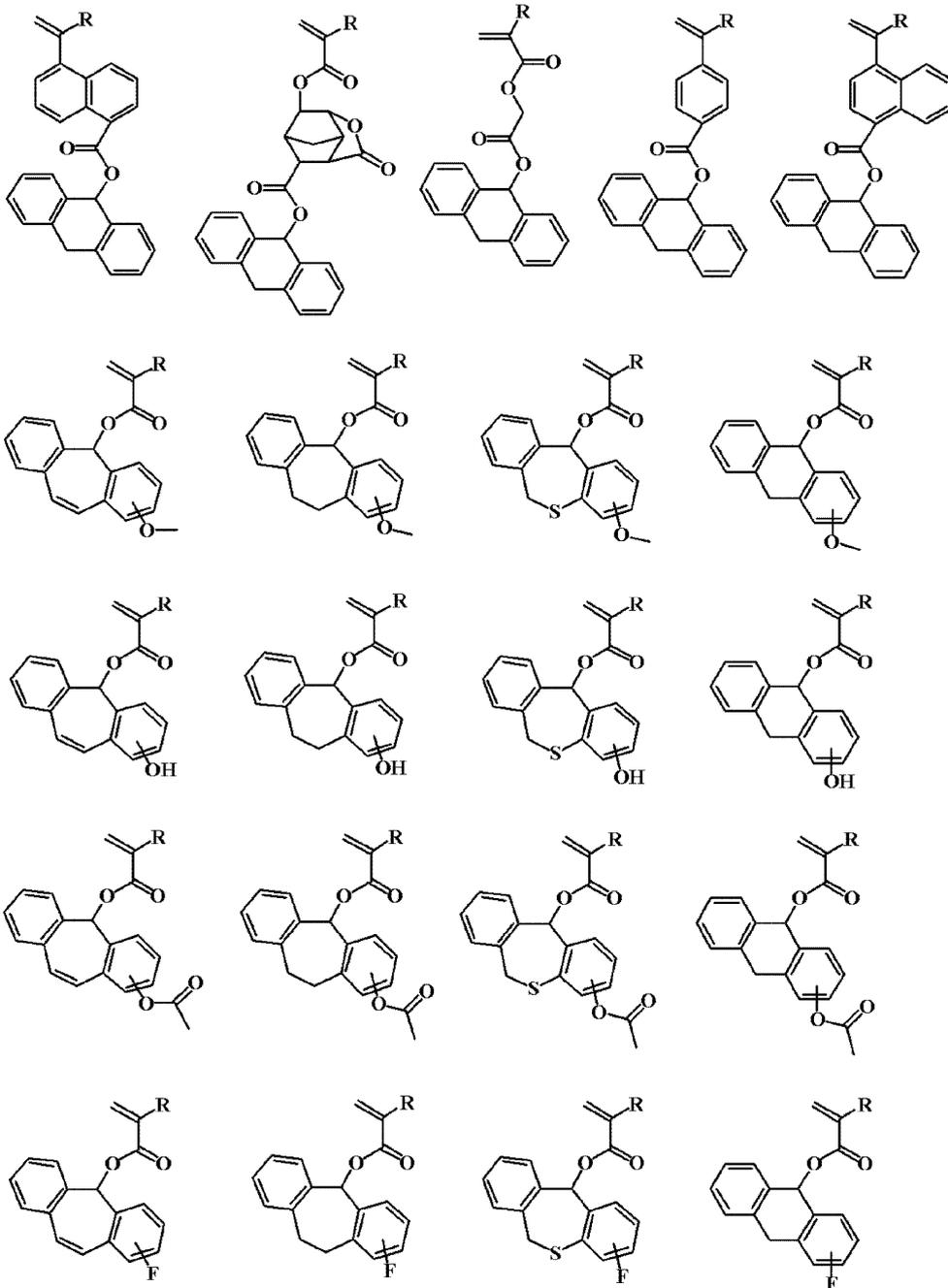
[0065]



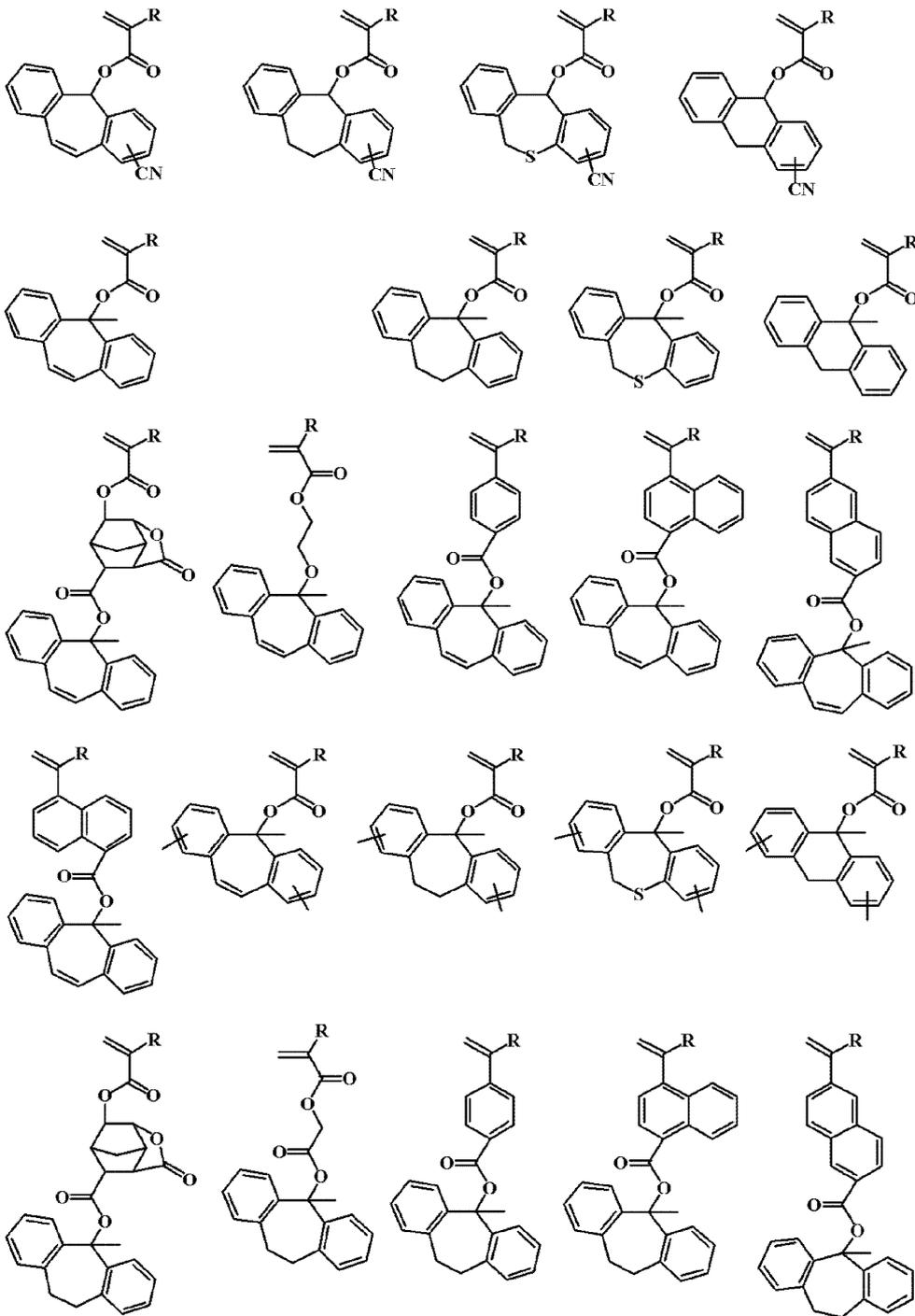
[0066]



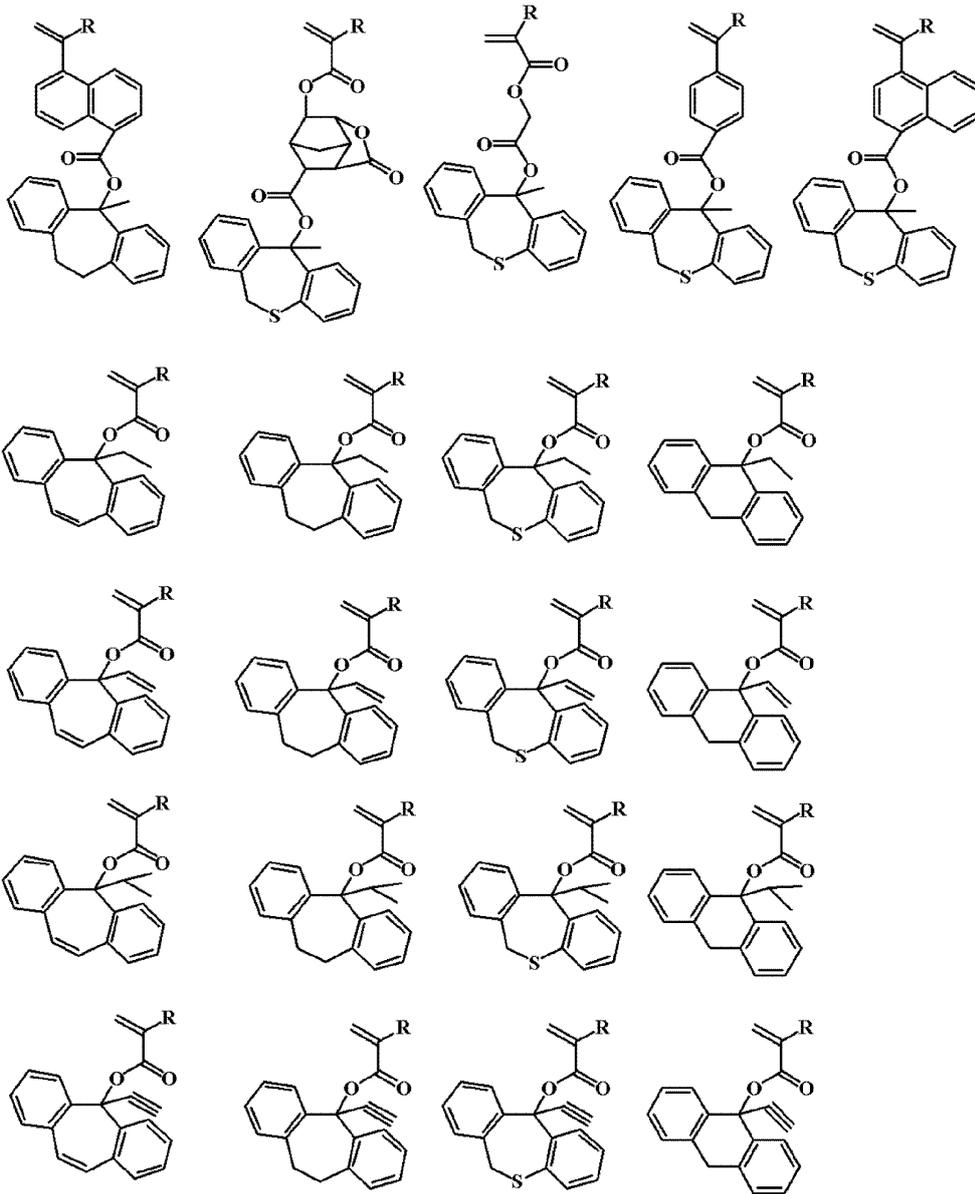
[0068]



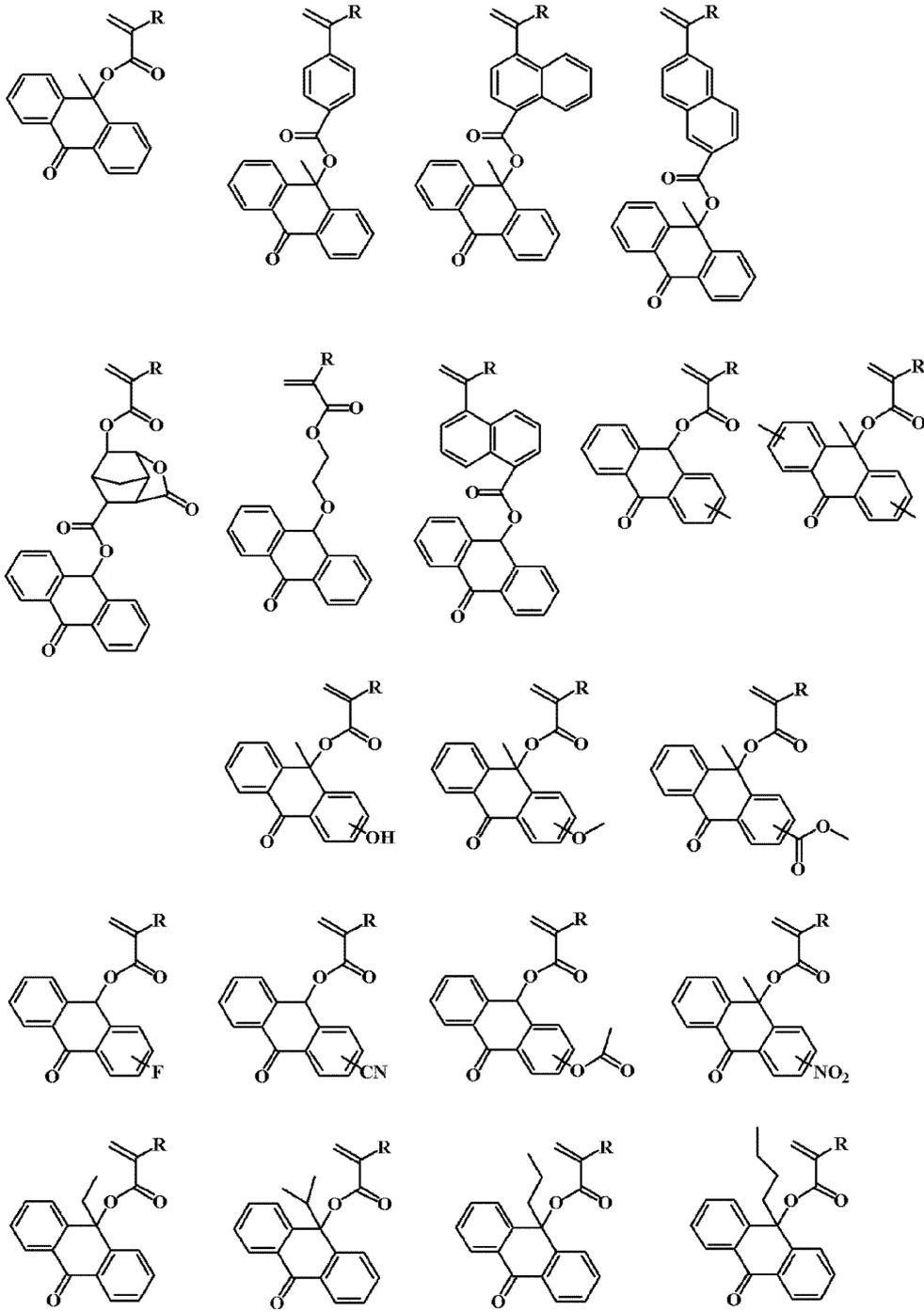
[0069]



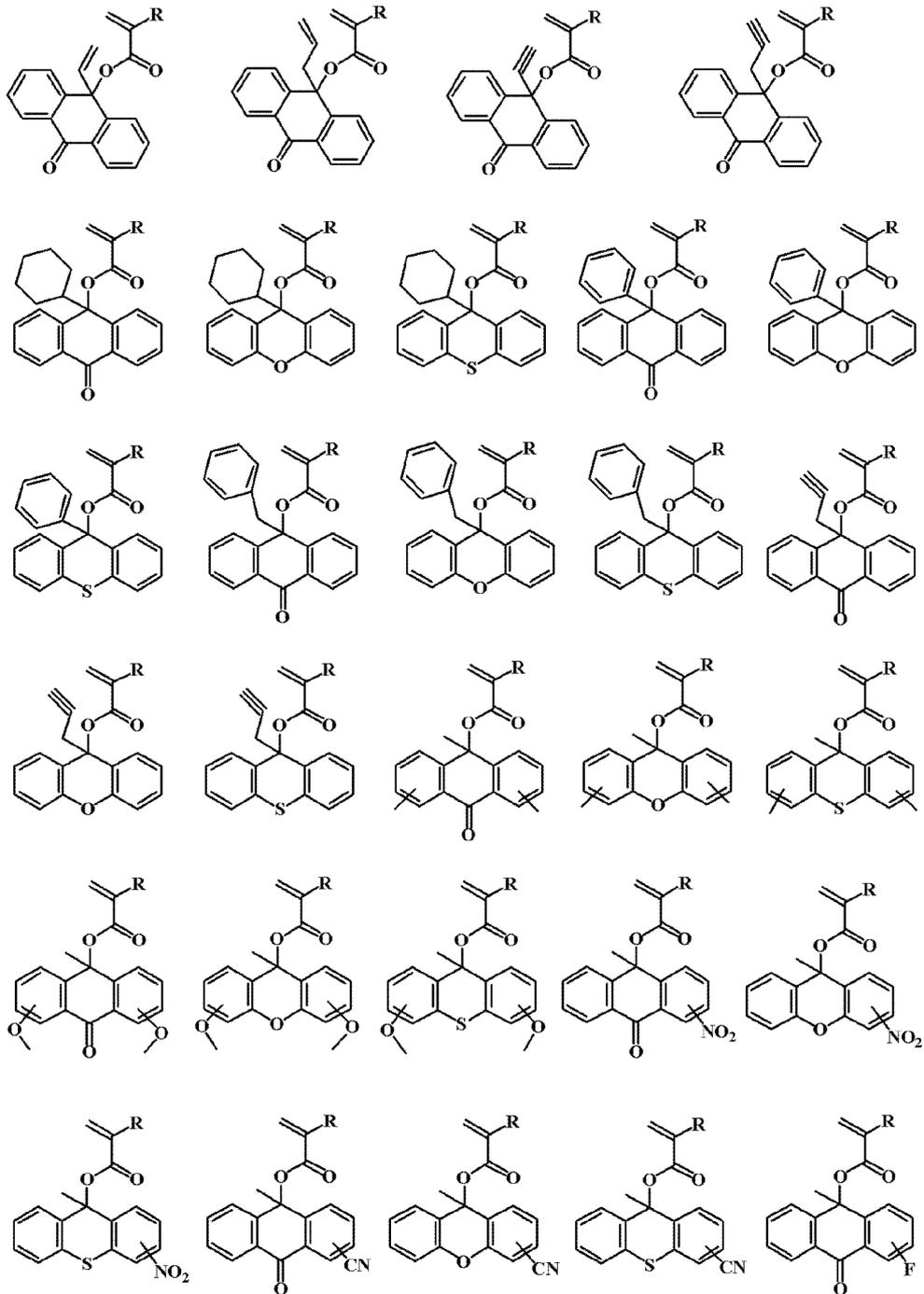
[0070]



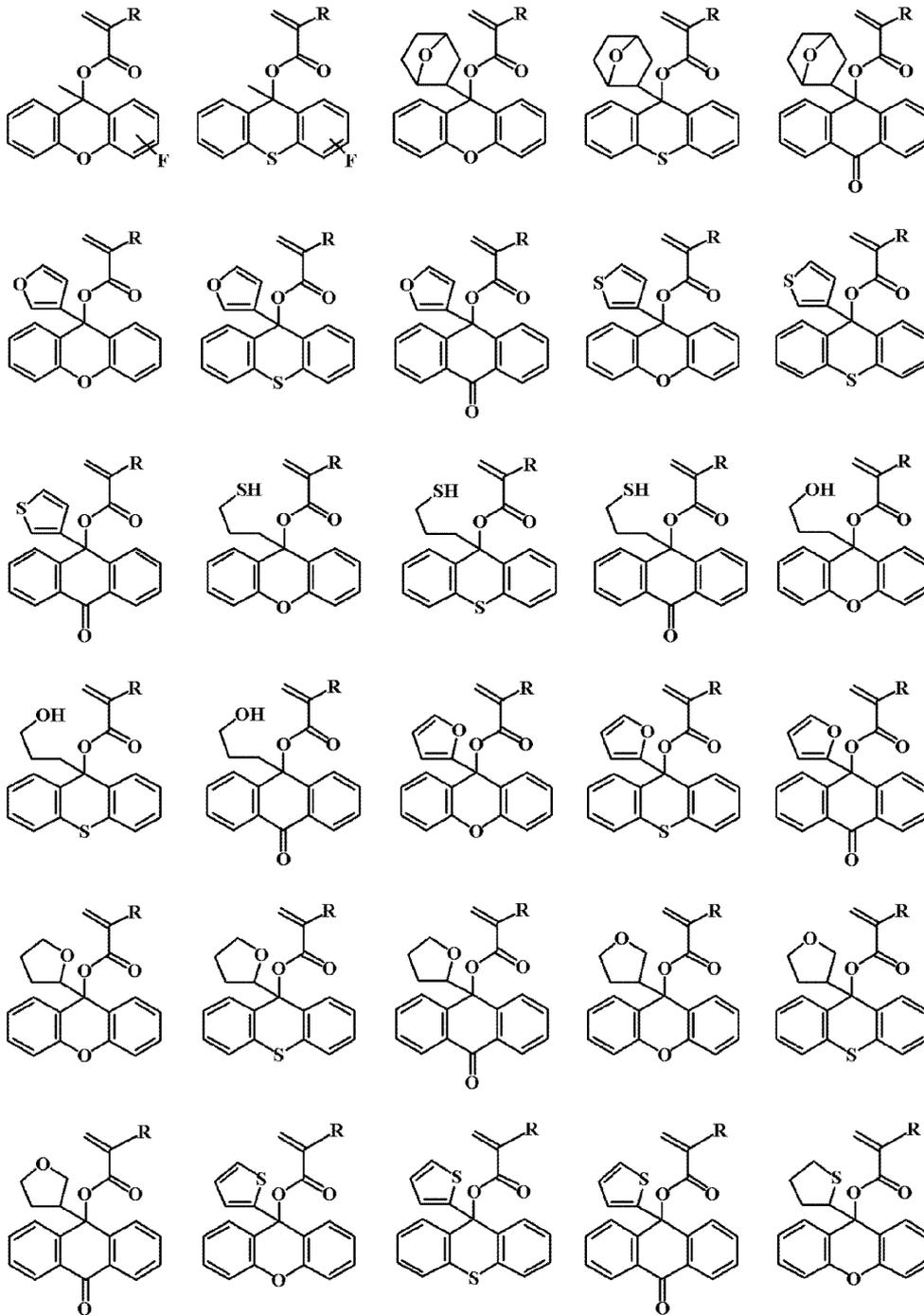
[0071]



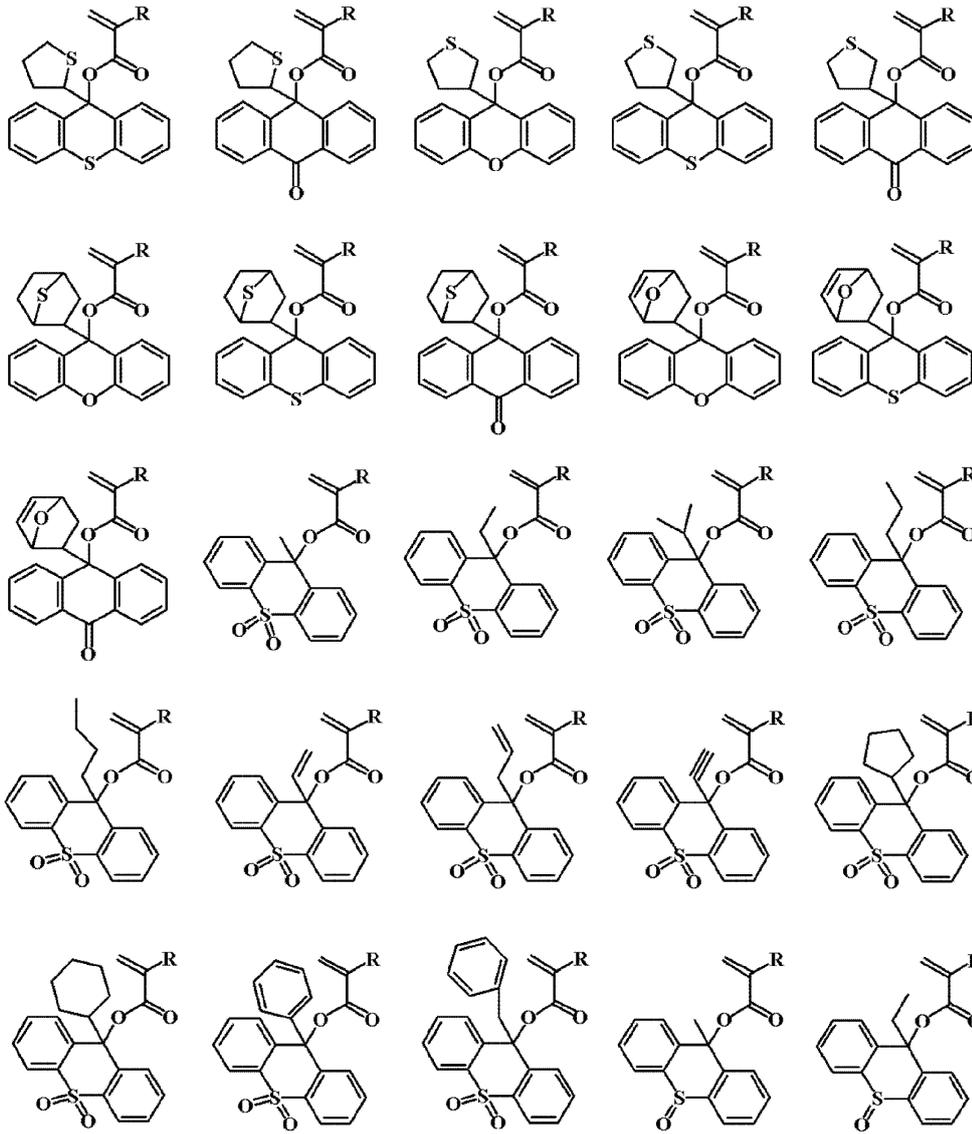
[0072]



[0073]

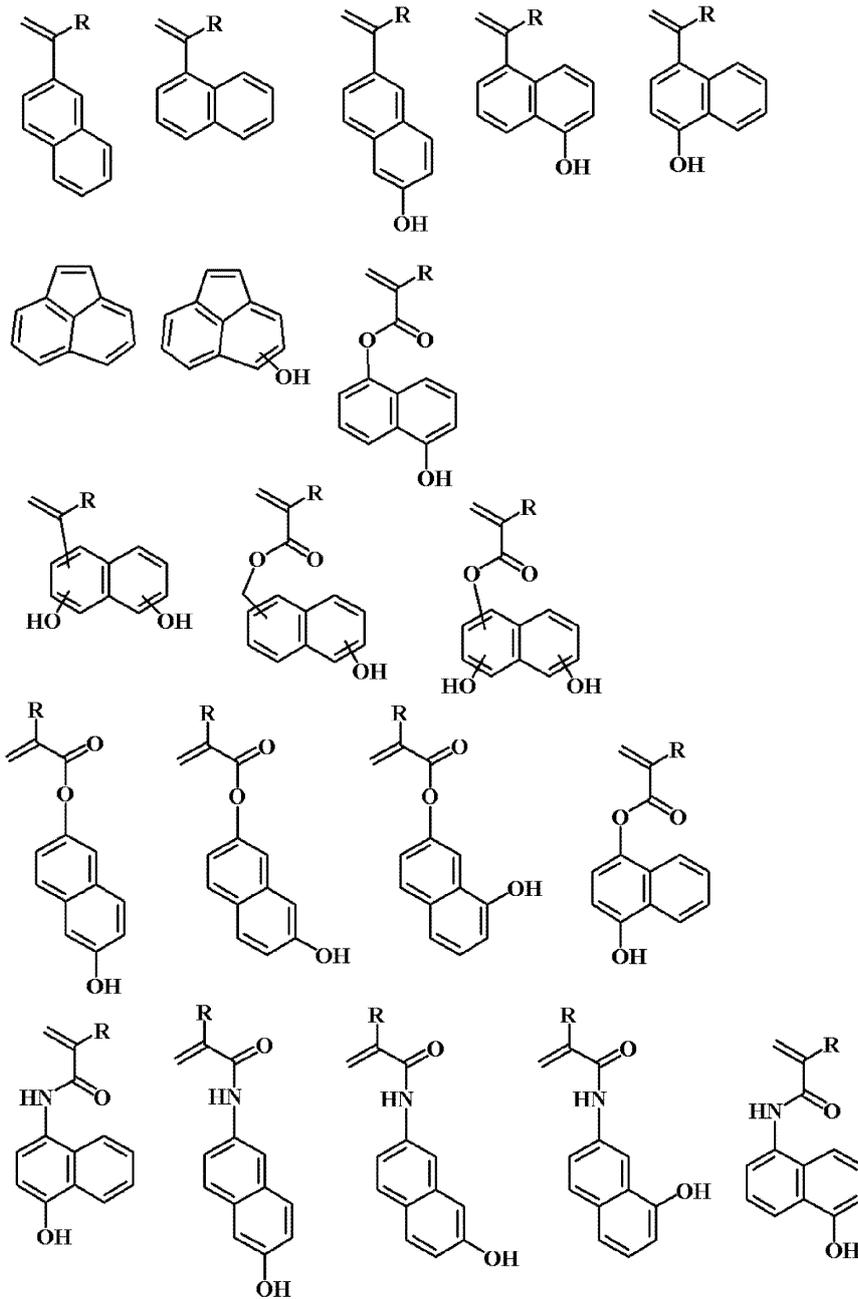


[0074]



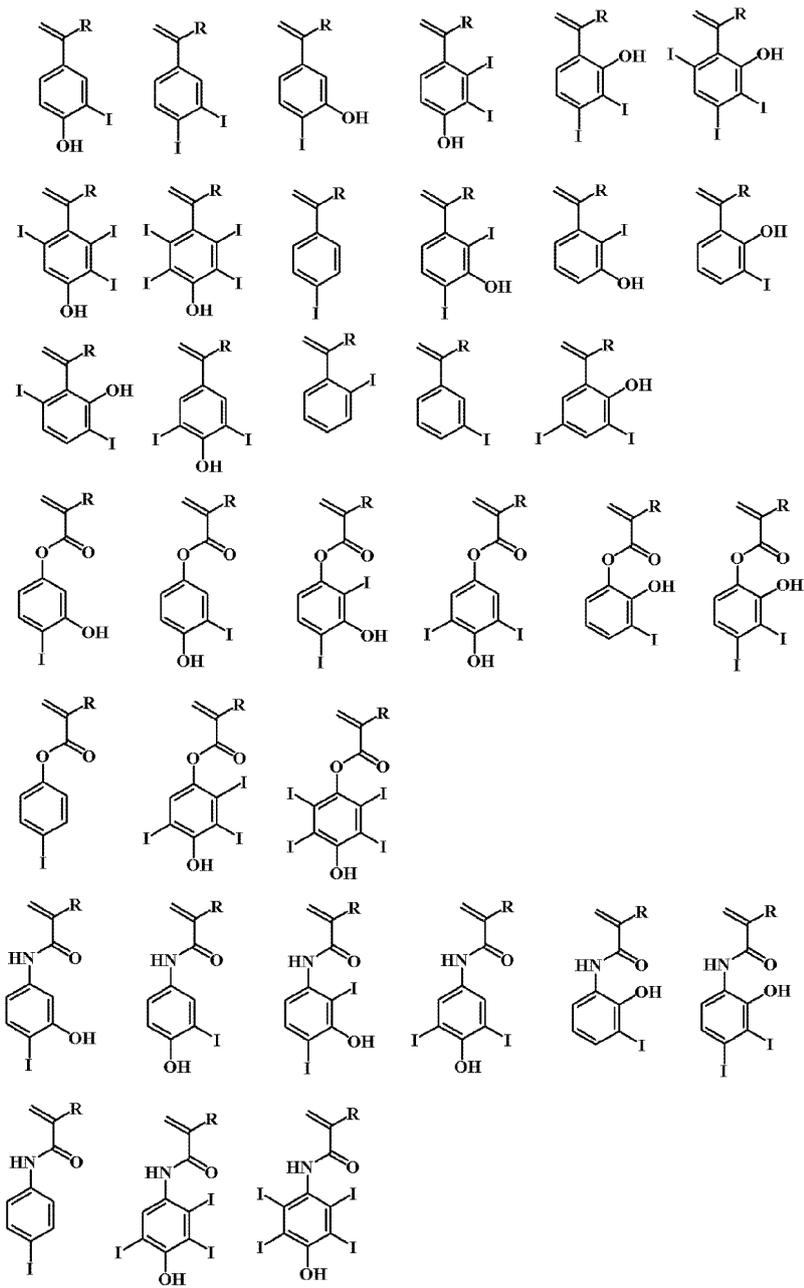
[0075]

[0076] 나프탈렌 구조를 갖는 반복 단위를 얻기 위한 모노머로는, 하기에 예시하는 것을 들 수 있다.

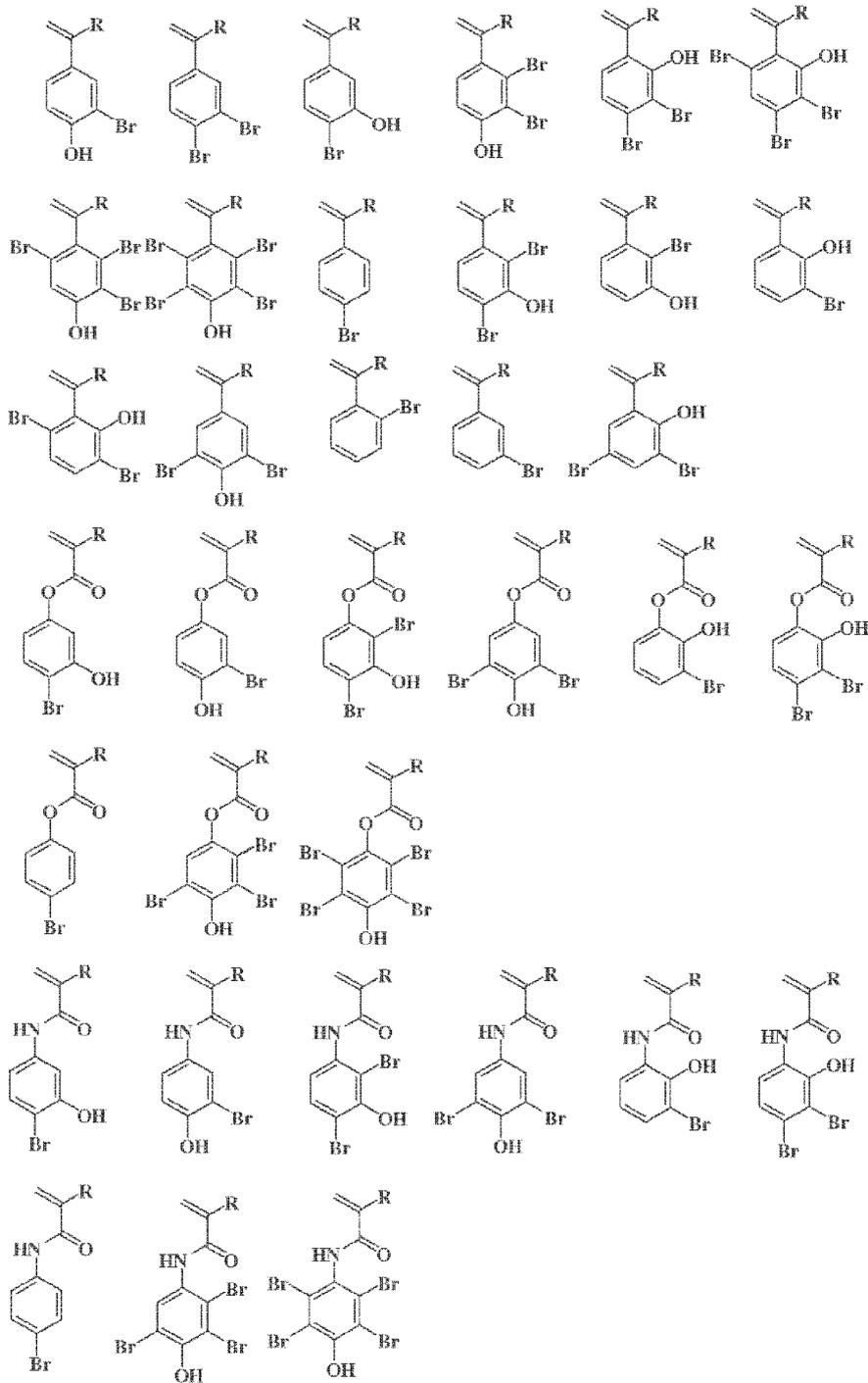


[0077]

[0078] 요오드 치환 또는 브롬 치환의 스티렌, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴레이트, 및 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴아미드 중 어느 것을 갖는 반복 단위를 얻기 위한 모노머로는, 하기에 예시하는 것을 들 수 있다.



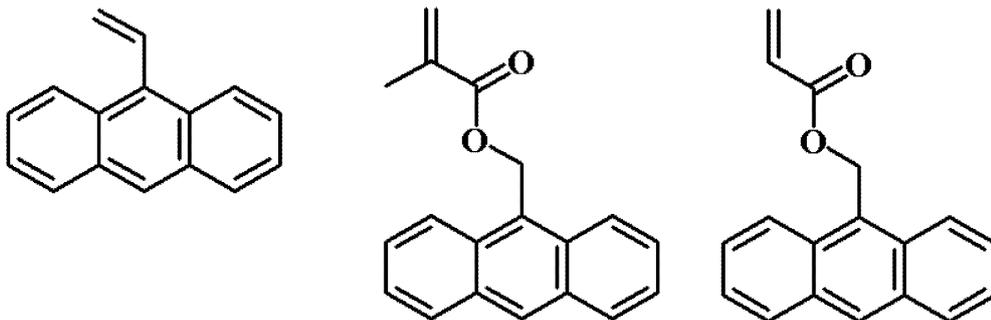
[0079]



[0080]

[0081]

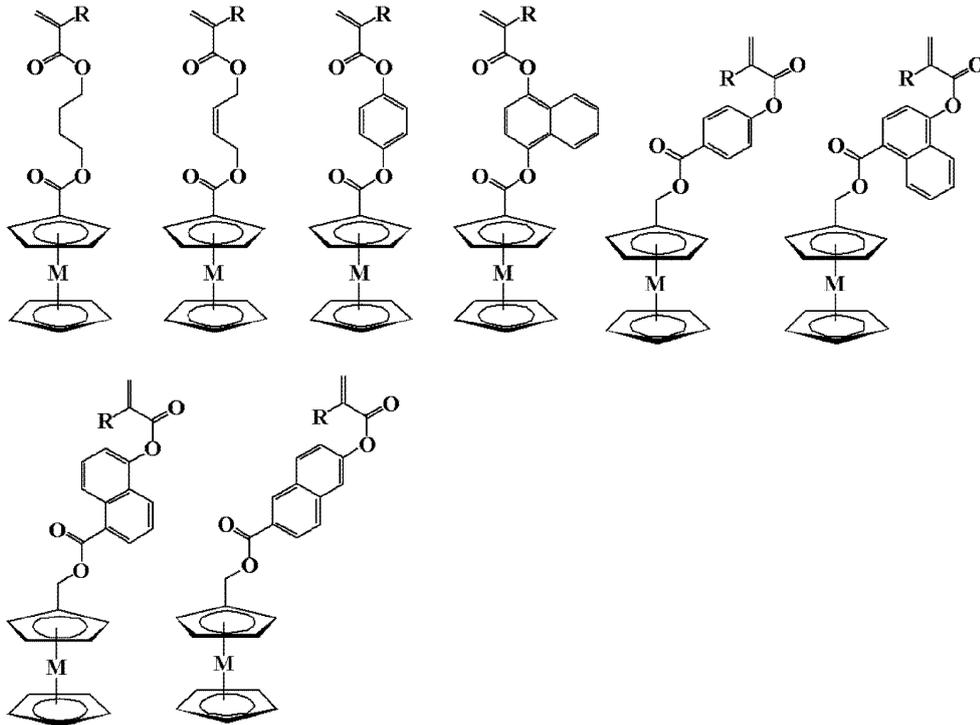
안트라센 구조를 갖는 반복 단위를 얻기 위한 모노머로는, 하기에 예시하는 것을 들 수 있다.



[0082]

[0083]

시클로펜타디에닐 착체를 갖는 반복 단위를 얻기 위한 모노머로는 하기에 예시하는 것을 들 수 있다. 또한, 하



[0085]
 [0086] (식 중, R은 수소 원자, 또는 메틸기, M은 Fe, Co, Ni, Cr, Ru이다.)

[0087] 전술한 고분자 화합물은, 특히 고굴절률의 포지티브형 레지스트 재료의 베이스 수지로서 적합하며, 이러한 고분자 화합물을 베이스 수지로 하여, 이것에 유기 용제, 산발생제, 염기성 화합물, 계면활성제 등을 목적에 따라 적절하게 조합하여 배합하여 포지티브형 레지스트 재료를 구성함으로써, 노광부에서는 상기 고분자 화합물이 촉매 반응에 의해 현상액에 대한 용해 속도가 가속되기 때문에, 극히 고감도의 포지티브형 레지스트 재료로 할 수 있어, 레지스트막의 용해 콘트라스트 및 해상성이 높고, 노광 여유도가 있으며, 프로세스 적응성이 우수하여, 노광 후에 가시광에 대하여 고굴절률의 모사이 패턴을 형성할 수 있다.

[0088] 또한, 전술한 고분자 화합물 중에서도, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 및 시클로펜타디에닐 착체로부터 선택되는 하나 이상의 구조를 갖고 있는 반복 단위를 85% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 포토레지스트 재료가 바람직하다.

[0089] 또한, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 스티렌, 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴레이트, 및 요오드 치환 또는 브롬 치환의 벤젠(메트)아크릴아미드 중 어느 것을 갖고 있는 반복 단위를 50% 이상 포함하는 고분자 화합물을 갖고 있는 포토레지스트 재료가 바람직하다.

[0090] 또한, 레지스트 재료에 염기성 화합물을 첨가함으로써, 예컨대 레지스트 막 중에서의 산의 확산 속도를 억제하고, 해상도를 한층 더 향상시킬 수 있으며, 계면활성제를 첨가함으로써 레지스트 재료의 도포성을 한층 더 향상시키거나 혹은 제어할 수 있다.

[0091] 레지스트 재료는, 후술하는 제조 방법의 패턴 형성 공정에 이용하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료를 기능시키기 위해 산발생제를 포함하여도 좋고, 예컨대, 활성 광선 또는 방사선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)을 함유하여도 좋다. 광산발생제의 성분으로는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 어느 것이라도 상관없다. 적합한 광산발생제로는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시미드, 옥심-O-술포네이트형 산발생제 등이 있다.

[0092] 산발생제의 구체예로는, 예컨대 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0122]~[0142]에 기재되어 있는 것을 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.

[0093] 레지스트 재료에 배합할 수 있는 유기 용제의 구체예로는, 예컨대 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0144]~[0145], 염기성 화합물(켄처)로는 단락 [0146]~[0164], 계면활성제로는 단락 [0165]~[0166], 용해저지제로는 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0155]~[0178]에 기재되어 있는 것을 들 수 있다. 일본 특허 공개 제2008-239918호 공보에 기재된 폴리머형의 켄처를 첨가할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 임의 성분

으로서 아세틸렌알코올류를 첨가할 수도 있고, 아세틸렌알코올류의 구체예로는 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0179]~[0182]에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

- [0094] 이들은, 코팅 후의 레지스트 표면에 배향함으로써 패턴 후의 레지스트의 형상 정밀도를 높인다. 폴리머형 쉼처는, 액침 노광용 보호막을 적용했을 때의 패턴의 막 감소나 패턴 톱의 라운딩을 방지하는 효과도 있다.
- [0095] 또한, 산발생제를 배합하는 경우, 그 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.1~50 질량부인 것이 바람직하다. 염기성 화합물(켄처)을 배합하는 경우, 그 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.01~20 질량부, 특히 0.02~15 질량부인 것이 바람직하다. 용해저지제를 배합하는 경우, 그 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.5~50 질량부, 특히 1.0~30 질량부인 것이 바람직하다. 계면활성제를 배합하는 경우, 그 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.0001~10 질량부, 특히 0.001~5 질량부인 것이 바람직하다.
- [0096] 유기 용제의 배합량은, 베이스 수지 100 질량부에 대하여 100~10,000 질량부, 특히 200~8,000 질량부인 것이 바람직하다.
- [0097] [지지 기재]
- [0098] 지지 기재는, 특별히 한정되지 않고, 모스아이 패턴을 지지할 수 있으면 좋으며, 하층막이라도 좋고, 기판이라도 좋다. 하층막은 유기막, 무기막 어느 쪽이나 상관없고, 하층막을 설치하지 않고 기판 상에 직접 모스아이 패턴을 형성하여도 좋지만, 하층막과 기판은 가시광에 고투명인 것이 바람직하다. 나아가서는 기판과 하층막도 고굴절률인 쪽이 바람직하다. 또한, 지지 기재로서 기판을 이용하는 경우, HMDS(Hexamethyldisilazan) 처리한 기판을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0099] [저굴절률 재료]
- [0100] 도 2는 모스아이 패턴(13)을 저굴절률 재료(14)로 덮은 본 발명의 반사 방지막의 일례를 나타낸 개략 단면도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 포토레지스트의 노광과 현상으로 형성한 모스아이 패턴(13)의 패턴 사이를, 저굴절률 재료(14)로 매립한 반사 방지막(111)으로 할 수도 있다. 모스아이 패턴(13)이 붕괴되어 버리면 반사 방지 효과가 저하되어 버리기 때문에, 접촉하여도 모스아이 패턴(13)이 붕괴되지 않도록 하기 위해서도 모스아이 패턴(13)의 매립은 효과적이다.
- [0101] 모스아이 패턴 매립용의 저굴절률 재료로는, 스핀 코트 가능한 재료가 바람직하고, 특히 불소계 폴리머를 들 수 있다. 또한, 저굴절률 재료의 굴절률로는, 1.45 이하인 것이 바람직하다. 테프론(등록상표)계 폴리머의 가시광 영역에서의 굴절률은 1.35이다. 플루오로알킬기가 펜던트된 메타크릴레이트에서도 1.42 부근이다. 예컨대, 일본 특허 공개 제2008-257188호 공보에는 플루오로알코올기를 갖는 저굴절률이며 가교 가능한 하층막이 기재되어 있다. 또한 저굴절률의 재료로는, 다공성 실리카막을 들 수 있다. 구멍의 사이즈를 크게 하거나 비율을 늘림으로써 굴절률이 낮아져, 굴절률 1.25 부근까지 낮출 수 있다.
- [0102] 모스아이 패턴의 매립용 저굴절률 재료는, 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 용제에 용해시켜 모스아이 패턴 상에 스핀 코팅하는 것이 바람직하다. 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 용제로는, 알코올계 용제, 에테르계 용제, 탄화수소계 용제, 불소계 용제를 들 수 있다.
- [0103] 본 발명의 모스아이 구조가 형성된 반사 방지막은, 액정, 유기 EL, 마이크로 LED 등의 디스플레이로부터 발생하는 화상을, 고휘도, 고콘트라스트로 경사 발광할 수 있다. 디스플레이 측으로부터 발생하는 광이 디스플레이 측으로 되돌아가는 반사를 방지할 뿐만 아니라, 디스플레이의 반대측으로부터 경사 입사되는 광의 반사를 막는 것도 가능하다.
- [0104] <안경형 디스플레이>
- [0105] 또한, 본 발명에서는, 안경형 디스플레이로서, 상기 안경형 디스플레이의 안구 측의 기판 상에 액정, 유기 EL, 및 마이크로 LED로부터 선택되는 자기 발광형 디스플레이가 설치되고, 상기 자기 발광형 디스플레이의 안구 측에 초점을 모으기 위한 볼록 렌즈가 설치되며, 상기 볼록 렌즈의 표면에 상기 본 발명의 반사 방지막이 형성되어 있는 안경형 디스플레이를 제공한다.
- [0106] 도 5는 본 발명의 안경형 디스플레이를 장착한 경우의 일례를 나타낸 개략 단면도이다. 안경 기판(1)의 안구 측에 자기 발광형 디스플레이(2)를 갖는다. 자기 발광형 디스플레이(2)는, 액정, 유기 EL, 또는 마이크로 LED 중 어느 하나이다. 자기 발광형 디스플레이(2)의 안구 측에, 볼록 렌즈(3)를 갖는다. 볼록 렌즈(3)는, 자기 발광형 디스플레이(2)로부터 발생된 광의 초점을 눈(5)으로 모으기 위한 것이다. 볼록 렌즈(3)의 안구 측에, 본 발명의

반사 방지막(101)을 갖는다. 반사 방지막(101)은, 전술한 바와 같다. 또한, 반사 방지막(101) 대신에, 반사 방지막(111)을 이용하여도 좋다.

[0107] 이러한 본 발명의 안경형 디스플레이라면, 종래의 헤드 마운트 디스플레이를 대폭 경량 또한 박형으로 한 안경 타입의 디스플레이를 실현할 수 있다.

[0108] <반사 방지막의 제조 방법>

[0109] 또한, 본 발명은, 반사 방지막의 제조 방법으로서,

[0110] 지지 기재 상에 포토레지스트 재료를 코팅하고, 노광과 현상에 의해, 상기 지지 기재에 가까울수록 치수가 커지는 패턴을 형성하는 반사 방지막의 제조 방법을 제공한다.

[0111] 이 때 이용하는 지지 기재와 포토레지스트 재료로는, 전술한 본 발명의 반사 방지막의 설명에서 기재한 것을 이용할 수 있다.

[0112] 본 발명의 반사 방지막의 제조 방법은, 상기 레지스트 재료를 지지 기재 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후, 고에너지선으로 노광하는 공정과, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0113] 이 경우, 상기 고에너지선으로 노광하는 공정에 있어서, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저, 파장 365 nm의 i선, 가속 전압 전자빔을 광원으로 이용될 수 있다.

[0114] 예컨대, 전술한 레지스트 재료를, 집적 회로 제조용 기판 혹은 상기 기판 상의 피가공층(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사 방지막, 박막 유리나 PEN, PET, 폴리이미드 등의 플렉시블 기판, 또는 유기 EL, 액정, 마이크로 LED가 형성된 소자 상 등) 상에, 스핀 코트, 롤 코트, 플로우 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 닥터 코트 등의 적당한 도포 방법에 의해, 도포막 두께가 0.1~2.0 μm가 되도록 도포한다. 이것을 핫플레이트 상에서 60~150℃, 10초~30분간, 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 프리베이킹한다.

[0115] 계속해서, 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 연 X선, 엑시머 레이저, 감마선, 싱크로트론 방사선, EUV 등의 고에너지선으로부터 선택되는 광원으로, 목적으로 하는 패턴을 소정의 마스크를 통해 또는 직접 노광을 행한다. 노광량은, 1~200 mJ/cm² 정도, 특히 10~100 mJ/cm², 또는 0.1~100 μC/cm² 정도, 특히 0.5~50 μC/cm²가 되도록 노광하는 것이 바람직하다. 다음에, 핫플레이트 상에서 바람직하게는 60~150℃, 10초~30분간, 보다 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 PEB한다.

[0116] 또한, 바람직하게는 0.1~5 질량%, 보다 바람직하게는 2~3 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 콜린히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드(TEAH), 테트라프로필암모늄히드록시드(TPAH), 테트라부틸암모늄히드록시드(TBAH), 벤질트리메틸암모늄히드록시드, 벤질트리에틸암모늄히드록시드 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 바람직하게는 3초~3분간, 보다 바람직하게는 5초~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상적인 방법에 의해 현상함으로써, 광을 조사한 부분은 현상액에 용해되고, 노광되지 않은 부분은 용해되지 않아, 기판 상에 목적으로 하는 포지티브형 패턴이 형성된다.

[0117] 모스아이 패턴을 형성하기 위한 노광에 이용하는 마스크 패턴으로는, 예컨대, 일본 특허 공개 제2010-186064호 공보에 기재되어 있는 것을 이용할 수 있다. 즉, Y 방향과 X 방향으로 배열된 라인 앤드 스페이스, 격자형의 패턴, 도트 패턴 등을 이용할 수 있다. 조명으로는, X 방향과 Y 방향의 다이폴 조명을 2회 행하는 방법, 크로스 폴 조명이나 윤대 조명으로 1회의 노광을 행하는 방법을 들 수 있다.

[0118] 이러한 본 발명의 반사 방지막의 제조 방법이라면, 얇은 입사광 및 방출광에 있어서도 가시광에 대하여 저반사인 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 반사 방지막을 용이하게 제조할 수 있다.

[0119] **실시예**

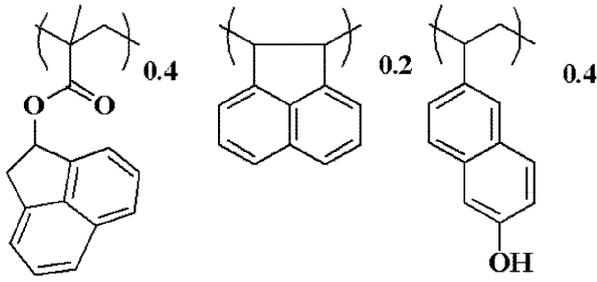
[0120] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 구체적으로 설명하였으나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0121] 모스아이 패턴을 형성하기 위한 고굴절률 재료로서, 하기 라디칼 중합에 의해 얻어진 고굴절률 레지스트 폴리머 1~8과, 지지 기재로서 하층막을 형성하기 위한 하층막 레지스트 폴리머 1을 준비하였다.

[0122] 고굴절률 레지스트 폴리머 1

[0123] 중량 평균 분자량(Mw)=6,800

[0124] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.91



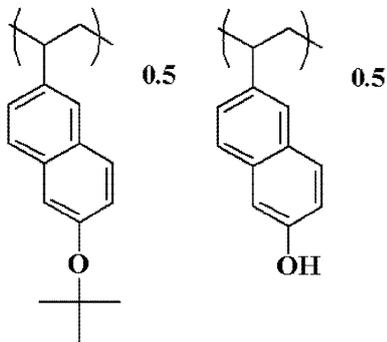
고굴절률 레지스트 폴리머 1

[0125]

[0126] 고굴절률 레지스트 폴리머 2

[0127] 중량 평균 분자량(Mw)=7,100

[0128] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.61



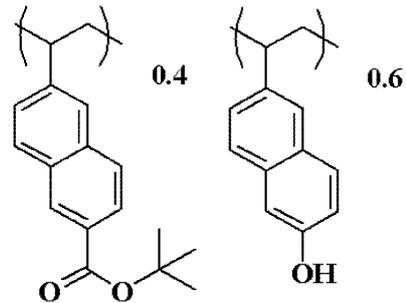
고굴절률 레지스트 폴리머 2

[0129]

[0130] 고굴절률 레지스트 폴리머 3

[0131] 중량 평균 분자량(Mw)=7,900

[0132] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.67



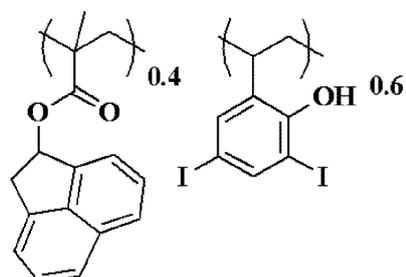
고굴절률 레지스트 폴리머 3

[0133]

[0134] 고굴절률 레지스트 폴리머 4

[0135] 중량 평균 분자량(Mw)=8,800

[0136] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.77



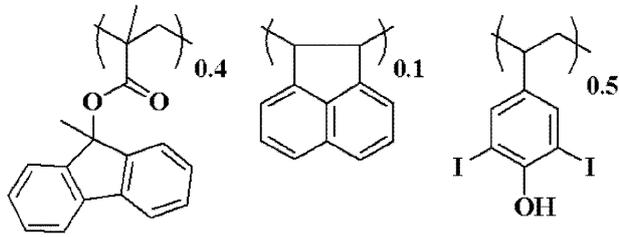
고굴절률 레지스트 폴리머 4

[0137]

[0138] 고굴절률 레지스트 폴리머 5

[0139] 중량 평균 분자량(Mw)=8,800

[0140] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.77



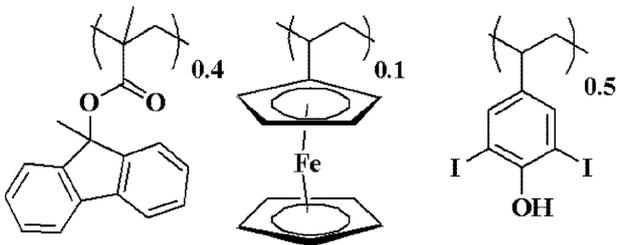
고굴절률 레지스트 폴리머 5

[0141]

[0142] 고굴절률 레지스트 폴리머 6

[0143] 중량 평균 분자량(Mw)=8,800

[0144] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.77



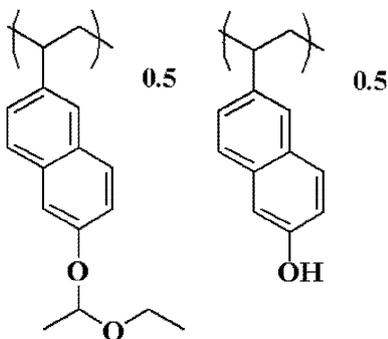
고굴절률 레지스트 폴리머 6

[0145]

[0146] 고굴절률 레지스트 폴리머 7

[0147] 중량 평균 분자량(Mw)=7,600

[0148] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.63



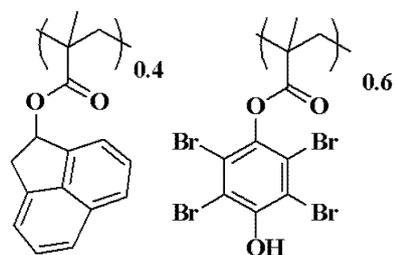
고굴절률 레지스트 폴리머 7

[0149]

[0150] 고굴절률 레지스트 폴리머 8

[0151] 중량 평균 분자량(Mw)=8,800

[0152] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.77



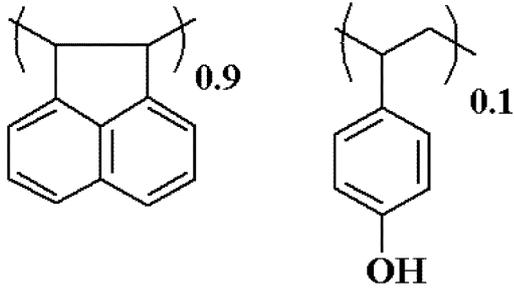
고굴절률 레지스트 폴리머 8

[0153]

[0154] 하층막 레지스트 폴리머 1

[0155] 중량 평균 분자량(Mw)=8,400

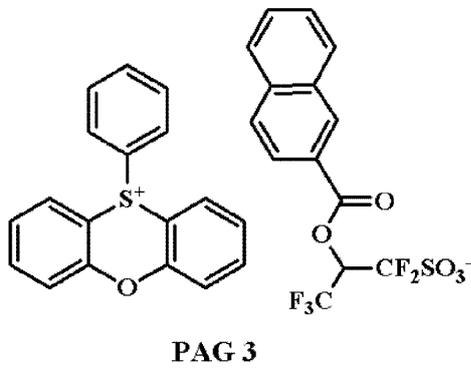
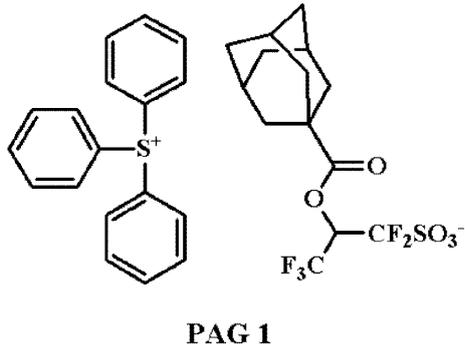
[0156] 분자량 분포(Mw/Mn)=1.98



하층막 폴리머 1

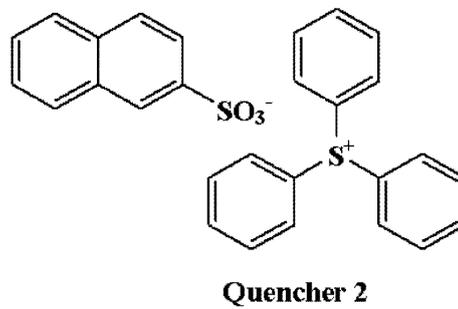
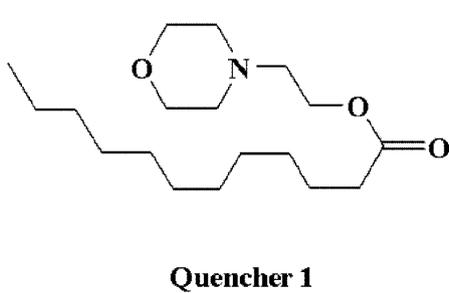
[0157]

[0158] 광산발생제: PAG1, PAG2, PAG3(하기 구조식 참조)



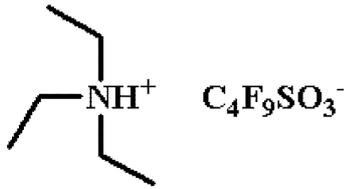
[0159]

[0160] 염기성 화합물: 퀸처(Quencher) 1, 2(하기 구조식 참조)



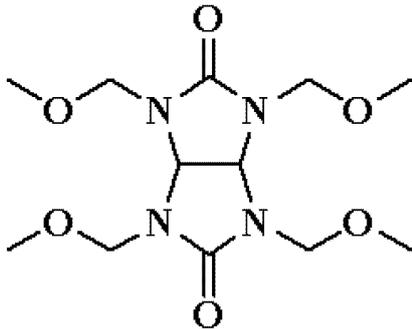
[0161]

[0162] 산발생제: AG1(하기 구조식 참조)



[0163] **AG1**

[0164] 가교제: CR1(하기 구조식 참조)



[0165] **CR1**

[0166] 유기 용제: PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트), CyH(시클로헥사논)

[0167] 고굴절률 레지스트 폴리머, 광산발생제, 염기성 화합물, 3M 제조의 계면활성제 FC-4430을 100 ppm 함유하는 용제를 표 1의 조성으로 블렌드하여, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 110°C에서 60초간 베이킹하여, 250 nm 막 두께의 포토레지스트막을 형성하였다. 이 막의 굴절률을 분광 엘립소메트리(spectroscopic ellipsometry)로 측정하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

표 1

레지스트	고굴절률 레지스트 폴리머 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기성 화합물 (질량부)	용제 (질량부)	파장 600 nm에 있어서의 굴절률	
					n값	k값
레지스트 1	고굴절률 폴리머 1 (15.0)	PAG1 (1.8)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.67	0.0
레지스트 2	고굴절률 폴리머 2 (15.0)	PAG1 (1.8)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.68	0.0
레지스트 3	고굴절률 폴리머 3 (15.0)	PAG1 (1.8)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.68	0.0
레지스트 4	고굴절률 폴리머 4 (15.0)	PAG1 (1.8)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.63	0.0
레지스트 5	고굴절률 폴리머 5 (15.0)	PAG1 (1.8)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.64	0.0
레지스트 6	고굴절률 폴리머 6 (15.0)	PAG1 (1.8)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(70) CyH(30)	1.70	0.0
레지스트 7	고굴절률 폴리머 7 (15.0)	PAG2 (1.5)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.64	0.0
레지스트 8	고굴절률 폴리머 1 (15.0)	PAG3 (2.0)	Quencher2 (0.8)	PGMEA(100)	1.68	0.0
레지스트 9	고굴절률 폴리머 8 (15.0)	PAG2 (1.5)	Quencher1 (0.5)	PGMEA(100)	1.62	0.0

[0168]

[0169]

하층막 폴리머, 가교제, 열산발생제, 3M 제조의 계면활성제 FC-4430을 100 ppm 함유하는 용제를 표 2의 조성으로 블렌드하여, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 200℃에서 60초간 베이킹하여 가교시켜, 200 nm 막 두께의 하층막을 형성하였다. 이 막의 굴절률을 분광 엘립소메트리로 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

표 2

하층막	폴리머 (질량부)	가교제 (질량부)	산발생제 (질량부)	용제 (질량부)	파장 600 nm에 있어서의 굴절률	
					n값	k값
UDL-1	하층막 폴리머 1 (15.0)	CR1 (2.0)	AG1 (0.5)	PGMEA(100) CyH(100)	1.69	0.0

[0170]

[0171]

미쯔이듀폰플루오로케미컬 제조 테프론(등록상표) AF 폴리머, 용제를 표 3의 조성으로 블렌드하여, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여 가교시켜, 250 nm 막 두께의 저굴절률 오버코트막을 형성하였다. 이 막의 굴절률을 분광 엘립소메트리로 측정하였다. 결과를 표 3에 기재한다.

표 3

층 보호막	폴리머 (질량부)	용제 (질량부)	파장 600 nm에 있어서의 굴절률	
			n값	k값
TCL-1	테프론 AF1600 (10.0)	퍼플루오로트리부틸아민 (200)	1.35	0.0

[0172]

[0173]

합성 석영 기판 상에 하층막 용액을 도포하여, 상기 스핀 코팅법과 베이킹 조건과 동일하게 200 nm 막 두께의 UDL-1막을 형성하였다. 그 위에 동일한 조건으로 포토레지스트 용액을 도포하고 110℃에서 60초간 베이킹하여 250 nm 막 두께의 포토레지스트막을 형성하였다. 이것을 니콘 제조 KrF 엑시머 레이저 스캐너 S-206D(NA 0.82,

다이폴 조명), 6% 하프톤 위상 시프트 마스크를 사용하여, 130 nm 라인 앤드 스페이스의 X 방향의 패턴과, 동일한 장소에 이 X 방향의 패턴에 교차하도록 130 nm 라인 앤드 스페이스의 Y 방향의 패턴을 노광하였다. 노광 후, 표 4에 기재된 온도에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액으로 60초간 현상하여, 상기 라인 앤드 스페이스 패턴의 직교 부분에 필터 패턴을 형성하였다.

[0174] 현상한 패턴의 단면 사진을 관찰하고, 측벽 각도 70~80°의 테이퍼 형상의 피치 260 nm의 필터 패턴이 형성되어 있는 것을 관찰하였다.

[0175] 비교예 2와 3에서는, 레지스트막의 패터닝 노광을 행하지 않았다.

[0176] 실시예 10에서는, 패턴을 형성한 후에, 전술한 바와 같은 조건으로 저굴절률 오버코트막을 형성하고, 도 2와 같이 패턴 사이를 TCL-1로 매립하였다. 또한, 비교예 3에서는, 포토레지스트막 상에 동일한 조건으로 TCL-1막을 형성하였다.

[0177] 도 6에 도시된 바와 같이, 반사 방지막(101)이 형성되어 있지 않은 합성 석영 기관의 이면에 폭 1 mm의 슬릿이 형성된 차광막(103)을 부착하여 이곳을 점광원으로 하고, 백색 1200 루멘의 형광등 타입의 LED 조명(104)을 부착하여 이것을 조사하고, 반사 방지막(101) 상에서 이것의 각도 60°에 있어서의 광조도를 측정하였다. 비교예 1~3에 대해서도 동일하게 측정하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	하층막	레지스트막	오버 코트막	노광량 (mJ/cm ²)	PEB 온도 (°C)	칸델라 (cd/m ²)
실시예 1	UDL-1	레지스트 1	-	41	120	14
실시예 2	UDL-1	레지스트 2	-	24	110	16
실시예 3	UDL-1	레지스트 3	-	28	110	15
실시예 4	UDL-1	레지스트 4	-	39	120	15
실시예 5	UDL-1	레지스트 5	-	22	100	14
실시예 6	UDL-1	레지스트 6	-	23	100	14
실시예 7	UDL-1	레지스트 7	-	21	90	16
실시예 8	UDL-1	레지스트 8	-	65	110	17
실시예 9	-	레지스트 1	-	32	110	12
실시예 10	UDL-1	레지스트 1	TCL-1	41	110	11
실시예 11	UDL-1	레지스트 9	-	43	120	16
비교예 1	-	-	-	-	-	4
비교예 2	UDL-1	레지스트 1	-	-	-	6
비교예 3	UDL-1	레지스트 1	TCL-1	-	-	7

[0178]

[0179] 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~11에서 제조한 본 발명의 반사 방지막은, 투과한 광의 조도가 높았다. 한편, 비교예 1~3에서는, 본 발명의 반사 방지막보다도, 투과한 광의 조도가 낮았다.

[0180] 이상으로부터, 본 발명의 반사 방지막이라면, 광에 대하여 저반사가 되는 반사 방지 효과를 얻을 수 있는 것이 분명해졌다.

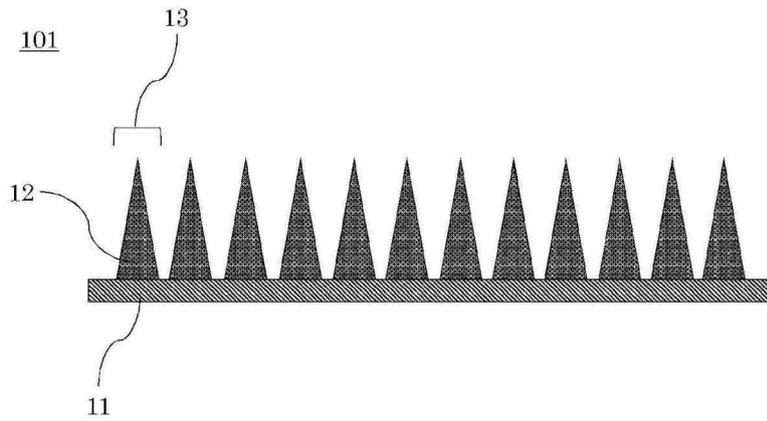
[0181] 또한, 본 발명은, 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시로서, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

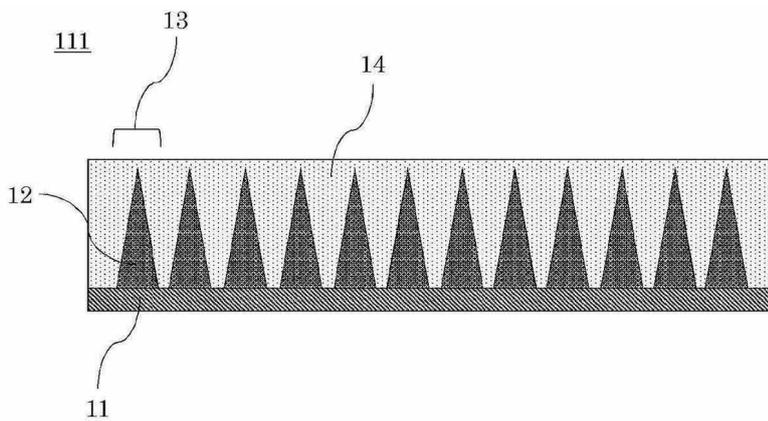
- [0182]
- | | |
|-------------------|------------------|
| 1 : 안경 기관 | 2 : 자기 발광형 디스플레이 |
| 3 : 볼록 렌즈 | 5 : 눈 |
| 101, 111 : 반사 방지막 | 11 : 지지 기체 |
| 12 : 고굴절률 재료 | 13 : 모스아이 패턴 |
| 14 : 저굴절률 재료 | 102 : 합성 석영 기관 |
| 103 : 차광막 | 104 : LED 조명 |

도면

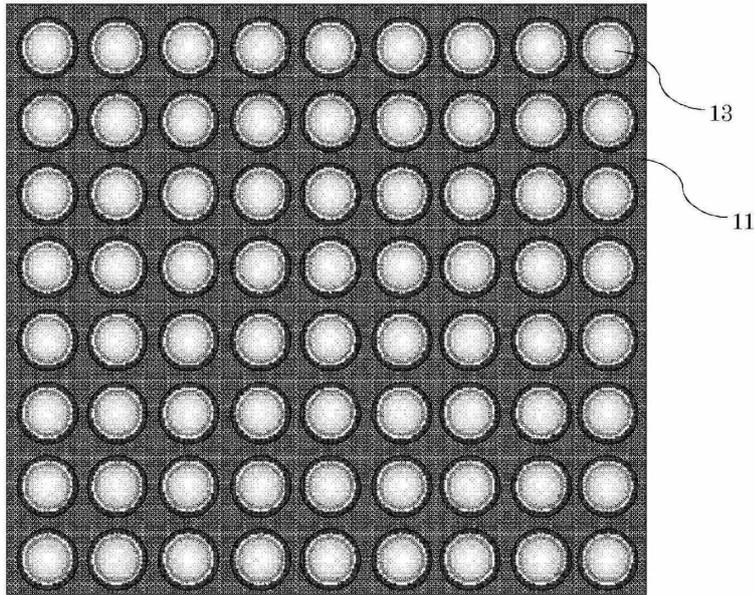
도면1



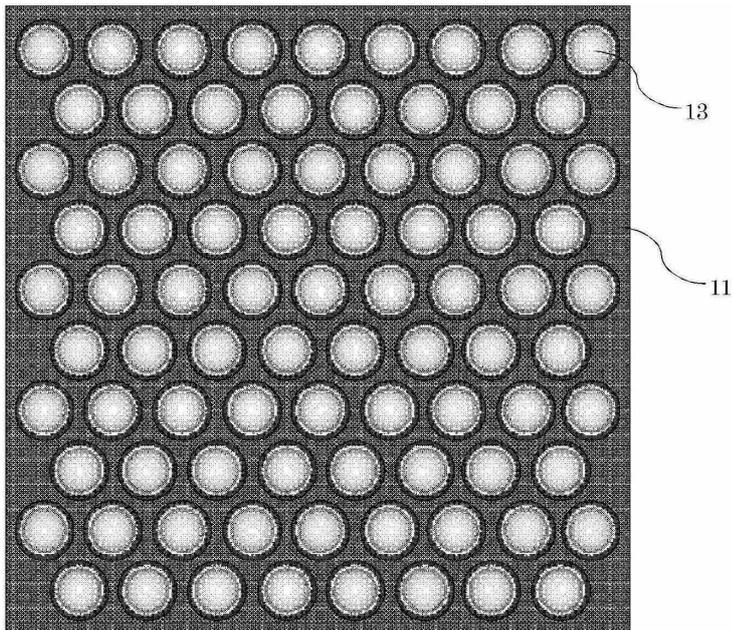
도면2



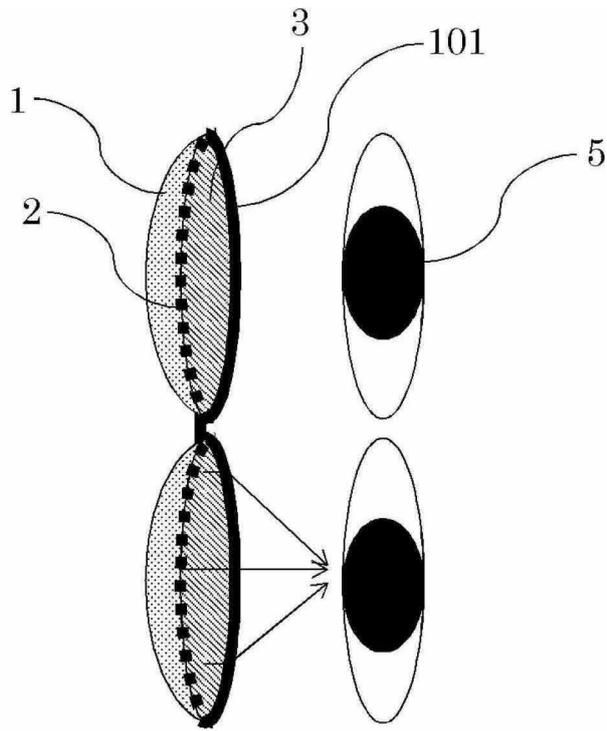
도면3



도면4



도면5



도면6

