

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006.01) **H01L** 21/027 (2006.01) **G03F** 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2002-0016718

(22) 출원일자

2002년03월27일

심사청구일자 (65) 공개번호 2007년03월05일

(00) 0/11년포

10-2002-0077143 2002년10월11일

(43) 공개일자(30) 우선권주장

JP-P-2001-00096012 2001년03월29일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP12284468 A

EP0932081 A

JP2003223004 A

JP2003336589 A

전체 청구항 수 : 총 29 항

(45) 공고일자 2009년01월07일

(11) 등록번호 10-0877708

(24) 등록일자 2008년12월31일

(73) 특허권자

다이니폰 인사츠 가부시키가이샤

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고

(72) 발명자

고바야시히로노리

일본국도쿄도신쥬쿠쿠이치가야가가쵸1쵸메1반1고 다이니폰인사츠가부시키가이샤내

(74) 대리인

김재만, 유미특허법인

심사관 : 오현식

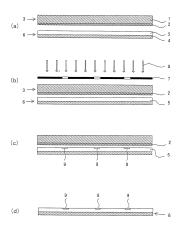
(54) 패턴 형성체의 제조 방법 및 그것에 사용하는 포토마스크

(57) 요 약

본 발명은 패턴 형성체의 제조에 있어서, 고정밀도로 패턴을 형성하는 것이 가능하고, 노광 후의 후처리가 불필요하고, 또한 제조된 패턴 형성체 내에 광촉매가 함유되어 있지 않기 때문에, 패턴 형성체 자체의 열화의 걱정도 없는 패턴 형성체의 제조 방법을 제공하는 것을 주목적으로 하는 것이다.

본 발명은 광촉매 작용에 의해 표면의 특성이 변화되는 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판을 조제(調製)하는 패턴 형성체용 기판 조제 공정과, 광촉매를 함유하는 광촉매 함유층이 기재 상에 형성되어 이루어지는 광촉매 함유층측 기판의 광촉매 함유층과 상기 특성 변화층을 200㎞ 이하가 되도록 간극을 두고 배치한 후, 소정의 방향으로부터 에너지를 조사함으로써, 상기 특성 변화층 표면에 특성이 변화된 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법을 제공함으로써 상기 과제를 해결한다.

대 표 도 - 도1



등록특허 10-0877708

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00355410 2001년11월20일 일본(JP)

JP-P-2002-00020947 2002년01월30일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

광촉매 작용에 의해 표면의 특성이 변화되는 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판을 조제(調製)하는 패턴 형성체용 기판 조제 공정과,

광촉매를 함유하는 광촉매 함유층이 기재 상에 형성되어 이루어지는 광촉매 함유층측 기판의 광촉매 함유층과 상기 특성 변화층을 200㎞ 이하가 되도록 간극(間隙)을 두고 배치한 후, 소정의 방향으로부터 에너지를 조사(照射)함으로써, 상기 특성 변화 표면에 특성이 변화된 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정

을 가지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광촉매 함유층과 상기 특성 변화층을 0.2μ m $\sim 10 \mu$ m의 범위 내가 되도록 간격을 두고 배치하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광촉매 함유층측 기판이 기재(基材)와, 상기 기재 상에 패턴형으로 형성된 광촉매 함유층을 가지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서.

상기 광촉매 함유층측 기판이 기재와, 상기 기재 상에 형성된 광촉매 함유층과, 패턴형으로 형성된 차광부(遮光部)를 가지고.

상기 패턴 형성 공정에서의 에너지의 조사가 광촉매 함유층측 기판으로부터 실행되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 광촉매 함유층측 기판에서, 상기 차광부가 상기 기재 상에 패턴형으로 형성되고, 또한 그 위에 상기 광촉매 함유층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서.

상기 광촉매 함유층측 기판에서, 상기 기재 상에 광촉매 함유층이 형성되고, 상기 광촉매 함유층 상에 상기 차 광부가 패턴형으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 광촉매 함유층측 기판에서, 상기 광촉매 함유층 상에 두께가 0.2μ m $\sim 10\mu$ m의 범위 내인 스페이서가 패턴형으로 형성되어 있고, 상기 스페이서와 상기 특성 변화층을 접촉시켜 노광시키는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 스페이서가 차광성의 재료로 형성된 차광부인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 9

투명한 기재 상에 차광부가 패턴형으로 형성된 포토마스크 상에 프라이머층을 통해 광촉매 함유층이 형성된 광촉매 함유층측 기판과, 적어도 상기 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 특성이 변화되는 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판을, 상기 광촉매 함유층 및 상기 패턴 형성체용 기판이 접촉하도록 배치하고, 또는 상기 광촉매 함유층의 광촉매 작용이 상기 특성 변화층에 미치는 거리를 떨어지게 하여 상기 광촉매 함유층측 기판을 배치한 후, 에너지를 조사함으로써, 조사된 부분의 특성 변화층의 특성을 변화시키고, 이어서, 광촉매 함유층측 기판을 분리함으로써 특성이 변화된 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서.

상기 광촉매 함유층의 광촉매 작용이 상기 특성 변화층에 미치는 거리가, 0.2μ m $\sim 10 \mu$ m의 범위 내인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 광촉매 함유층이 광촉매로 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광촉매 함유층이 광촉매를 진공 제막법에 의해 기재 상에 제막하여 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 광촉매 한유층이 광촉매와 바인더를 가지는 층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 광촉매가 산화 티탄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 주석(SnO_2), 티탄산 스트론튬($SrTiO_3$), 산화 텅스텐(WO_3), 산화 비스무트(Bi_2O_3), 및 산화철(Fe_2O_3)로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 광촉매가 산화 티탄(TiO₂)인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 16

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 패턴 형성체용 기판이 적어도 기판과 이 기판 상에 설치된 상기 특성 변화층으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 특성 변화층이 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해, 에너지 조사되었을 때에 액체와의 접촉각이 저하되도록 습성(濕性)이 변화되는 습성 변화층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 습성 변화층 상에서의 표면 장력(張力) 40mN/m의 액체와의 접촉각이 노광되어 있지 않은 부분에서 10°이 상이며, 노광된 부분에서 9°이하인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 습성 변화층이 오르가노폴리실록산을 함유하는 층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서.

상기 오르가노폴리실록산이 플루오로알킬기(基)를 함유하는 폴리실록산인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 오르가노폴리실록산이 $Y_nSiX_{(4-n)}$ (여기에서, Y는 알킬기, 플루오로알킬기, 비닐기, 아미노기, 페닐기 또는 에폭시기를 나타내고, X는 알콕실기 또는 할로겐을 나타낸다. n은 $0\sim3$ 까지의 정수(整數)임)으로 표시되는 규소화합물의 1종 또는 2종 이상의 가수 분해 축합물 또는 공(共)가수 분해 축합물인 오르가노폴리실록산인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 22

제1항 또는 제9항에 있어서.

상기 패턴 형성체용 기판이 자기 지지성(自己支持性)을 가지는 필름이며, 그 적어도 한 쪽 표면이 광촉매 함유 층 중의 광촉매 작용에 의해, 에너지 조사되었을 때에 액체와의 접촉각이 저하되도록 습성이 변화되는 필름형의 습성 변화층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 23

제16항에 있어서,

상기 특성 변화층이 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 분해 제거되는 분해 제거층인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 분해 제거층과 이 분해 제거층이 분해 제거되었을 때에 노출되는 기판과의 액체와의 접촉각이 상이한 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 분해 제거층이 자기 조직화 단분자막(單分子膜), 랑그뮤어 블로드제트(Langmuir-Blodgett)막, 또는 교대 흡착막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 26

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 에너지 조사가 광촉매 함유층을 가열하면서 이루어지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

제1항 또는 제9항에 기재된 패턴 형성체의 제조 방법에 의해 제조된 패턴 형성체에, 기능성부(機能性部)가 배치되는 것을 특징으로 하는 기능성 소자.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 기능성부가 금속인 것을 특징으로 하는 기능성 소자.

청구항 32

제30항에 기재된 기능성 소자의 기능성부가 화소부인 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- 본 발명은 광촉매를 사용하여 특성을 변화시킴에 있어서, 형성된 패턴 형성체 내에는 광촉매가 존재하지 않기 때문에, 경시적으로 열화(劣化)될 가능성이 적은 패턴 형성체의 제조 방법, 및 이 제조 방법에도 사용할 수 있는 포토마스크에 관한 것이다.
- <>>> 종래부터, 고정세(高精細)한 패턴을 형성하는 방법으로서, 기재 상에 도포한 포토레지스트층에 패턴 노광을 실시하고, 노광 후, 포토레지스트를 현상하고, 또한 에칭을 하거나, 포토레지스트에 기능성을 가지는 물질을 사용하여, 포토레지스트의 노광에 의해 목적으로 하는 패턴을 직접 형성하는 등의 포토리소그래피에 의한 패턴 형성체의 제조 방법이 알려져 있다.
- <10> 포토리소그래피에 의한 고정세 패턴의 형성은 액정 표시 장치 등에 사용되는 컬러 필터의 착색 패턴의 형성, 마이크로렌즈의 형성, 정세한 전기 회로 기판의 제조, 패턴의 노광에 사용하는 크롬 마스크의 제조 등에 사용되고 있지만, 이들 방법에 따라서는, 포토레지스트를 사용하는 동시에, 노광 후에 액체 현상액에 의해 현상하거나, 에칭할 필요가 있으므로, 폐액(廢液)을 처리할 필요가 생기는 등의 문제점이 있고, 또 포토레지스트로서 기능성의 물질을 사용한 경우에는, 현상 시에 사용되는 알칼리액 등에 의해 열화되는 등의 문제점도 있었다.
- <11> 컬러 필터 등의 고정세한 패턴을 인쇄 등에 의해 형성하는 것도 실행되고 있지만, 인쇄로 형성되는 패턴에는, 위치 정밀도 등의 문제가 있어, 고정밀도의 패턴 형성은 곤란했다.
- <12> 한편, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, 광촉매 작용에 의해 습성(濕性)이 변화되는 물질을 사용하여 패턴을 형성하는 패턴 형성체의 제조 방법 등이 본 발명자들에서 검토되어 왔다. 그러나, 지금까지의 광촉매 작용에 의한 패턴 형성체의 제조 방법은 제조되는 패턴 형성체 자체에 광촉매가 포함되는 구성이 되기 때문에, 패턴 형 성체의 종류에 따라서는, 이 광촉매에 의해 열화가 일어날 가능성이 있다고 하는 문제점을 가지는 경우도 있었

다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 패턴 형성체의 제조에 있어서, 고정밀도로 패턴을 형성하는 것이 가능하여, 노광 후의 후처리가 불필요하고, 또한 제조된 패턴 형성체 내에 광촉매가 함유되어 있지 않기 때문에, 패턴 형성체 자체의 열화의 걱정도 없는 패턴 형성체의 제조 방법을 제공하는 것을 주목적으로 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 제1항에서, 광촉매 작용에 의해 표면의 특성이 변화되는 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판을 조제(調製)하는 패턴 형성체용 기판 조제 공정과, 광촉매를 함유하는 광촉매 함유 층이 기재 상에 형성되어 이루어지는 광촉매 함유층측 기판의 광촉매 함유층과 상기 특성 변화층을 200μm 이하 가 되도록 간극을 두고 배치한 후, 소정의 방향으로부터 에너지를 조사함으로써, 상기 특성 변화층 표면에 특성 이 변화된 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법을 제공한다.
- 본 발명에 의하면, 특히 에너지 조사 후의 후처리도 필요없어, 여러 가지 특성을 가지는 패턴을 고정세(高精細)하게 형성할 수 있다. 또, 에너지 조사 후, 패턴 형성체로부터 광촉매 함유층측 기판을 분리하므로, 패턴 형성체 자체에는 광촉매 함유층이 포함되지 않고, 따라서 패턴 형성체의 광촉매 작용에 의한 경시적(經時的)인 열화에 대한 걱정이 없다. 또한, 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 간격이 전술한 범위 내이므로, 효율 양호하게 또한 정밀도가 양호한 특성이 변화된 패턴을 가지는 패턴 형성체를 얻을 수 있다.
- <16> 상기 제1항에 기재된 발명에서는, 제2항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층과 상기 특성 변화층을 0.2㎞ ~1.0㎞의 범위 내가 되도록 간격을 두고 배치한 것이 바람직하다. 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 간격이 0.2㎞~10㎞의 범위 내이므로, 단시간의 에너지 조사에 의해 특성이 변화된 패턴을 가지는 패턴 형성체를 얻을 수 있다.
- <17> 상기 제1항 또는 제2항에 기재된 발명에서는, 제3항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층측 기판이 기재와, 상기 기재 상에 패턴형으로 형성된 광촉매 함유층으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같이, 광촉매 함유층 를 패턴형으로 형성함으로써, 포토마스크를 사용하지 않고 특성 변화층 상에 특성이 상이한 패턴을 형성하는 것 이 가능하게 되기 때문이다. 또, 광촉매 함유층에 대응하는 면만 특성이 변화되는 것이므로, 조사하는 에너지 는 특히 평행한 에너지에 한정되지 않고, 또, 에너지의 조사 방향도 특히 한정되지 않기 때문에, 에너지원의 종 류 및 배치의 자유도가 대폭 증가한다고 하는 이점을 갖기 때문이다.
- <18> 상기 제1항 또는 제2항에 기재된 발명에서는, 제4항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층측 기판이 기재와, 상기 기재 상에 형성된 광촉매 함유층과, 패턴형으로 형성된 차광부로 이루어지고, 상기 패턴 형성 공정에서의 에너지의 조사가 광촉매 함유층측 기판으로부터 실행되는 것이 바람직하다.
- <19> 이와 같이 광촉매 함유층측 기판에 차광부를 가짐으로써, 에너지 조사에 있어서 포토마스크 등을 사용할 필요가 없기 때문에, 포토마스크와 위치 맞춤 등이 불필요하게 되어, 공정을 간략화하는 것이 가능하게 되기 때문이다.
- <20> 상기 제4항에 기재된 발명에서는, 제5항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층측 기판에서, 상기 차광부가 상기 기재 상에 패턴형으로 형성되고, 또한 그 위에 상기 광촉매 함유층이 형성되어 있는 것이라도 되고, 또 제 6항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층측 기판에서, 상기 기재 상에 광촉매 함유층이 형성되고, 상기 광 촉매 함유층 상에 상기 차광부가 패턴형으로 형성되어 있는 것이라도 된다.
- <21> 차광부는 특성 변화층에 가까운 위치에 배치되는 것이 얻어지는 특성패턴의 정밀도 상 바람직한 것이라고 할 수 있다. 따라서, 전술한 위치에 차광부를 배치하는 것이 바람직한 것이다. 또, 광촉매 함유층 상에 차광부를 형 성한 경우는, 상기 패턴 형성 공정에서의 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 배치에 있어서의 스페이서로서 사용 할 수 있다고 하는 이점을 가지는 것이다.
- <22> 상기 제2항에 기재된 발명에서는, 제7항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층측 기판에서, 상기 광촉매 함유층 상에 두께가 0.2μm~10μm의 범위 내인 스페이서가 패턴형으로 형성되어 있고, 상기 스페이서와 상기 특성 변화층을 접촉시켜 노광시키는 것이 바람직하다.
- <23> 이와 같이, 광촉매 함유층 상에 패턴형으로 스페이서를 설치하고, 이것을 특성 변화층과 접촉시키도록 하여 노 광함으로써, 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 거리를 0-2μm~10μm의 범위 내에 용이하게 유지하는 것이 가능하

게 된다. 또, 이 스페이서가 형성된 부분은 광촉매 함유층이 스페이서에 의해 덮히기 때문에, 이 부분은 에너지 조사되어도 특성 변화층 상의 특성에 변화가 생기지 않는다. 따라서, 스페이서가 형성된 패턴과 동일 패턴으로 특성 변화층 상에 특성이 상이한 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다.

- <24> 상기 제7항에 기재된 발명에서는, 제8항에 기재한 것과 같이, 상기 스페이서가 차광성의 재료로 형성된 차광부인 것이 바람직하다. 스페이서가 차광부이므로, 차광부를 특성 변화층에 밀착시킨 상태로 에너지 조사를 실시함으로써, 보다 고정세한 패턴을 형성하는 것이 가능하게 되기 때문이다.
- <25> 본 발명은 또, 제9항에 기재한 것과 같이, 투명한 기재 상에 차광부가 패턴형으로 형성된 포토마스크 상에 프라이머층을 통해 광촉매 함유층이 형성된 광촉매 함유층측 기판과, 적어도 상기 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 특성이 변화되는 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판을 상기 광촉매 함유층 및 상기 패턴 형성체용 기판이 접촉하도록 배치하고, 또는 상기 광촉매 함유층의 광촉매 작용이 상기 특성 변화층에 미치는 거리를 떨어지게 하여 상기 광촉매 함유층측 기판을 배치한 후, 에너지를 조사함으로써, 조사된 부분의 특성 변화층의 특성을 변화시키고, 이어서, 광촉매 함유층측 기판을 분리함으로써 특성이 변화된 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성체의 제조 방법을 제공한다.
- 본 발명에 의하면, 특히 에너지 조사 후의 후처리도 필요 없어, 고감도로 고정세한 패턴을 제조할 수 있다. 또, 에너지 조사 후, 패턴으로부터 광촉매 함유층측 기판을 분리하므로, 특성 변화층측 기판 자체에는 광촉매 함유층이 포함되지 않고, 따라서 광촉매 작용에 의한 경시적인 열화에 대한 걱정이 없다. 또한, 프라이머층의 효과에 의해, 상기 차광부를 패터닝할 때에 발생하여 차광부 또는 차광부 사이의 개구부에 존재하는 찌꺼기 등이, 광촉매 작용에 영향을 주지 않는다. 따라서, 광촉매의 감도를 향상시키는 것이 가능하여, 단시간의 에너지 조사에 의해 특성이 변화된 패턴을 얻을 수 있다.
- <27> 상기 제9항에 기재된 발명에서는, 제10항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층의 광촉매 작용이 상기 특성 변화층에 미치는 거리가, 0.2㎞~10㎞의 범위 내인 것이 바람직하다. 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 간격이 0.2㎞~10㎞의 범위 내이므로, 단시간의 에너지 조사에 의해 특성이 변화된 패턴을 가지는 패턴 형성체를 얻을 수 있기 때문이다.
- <28> 상기 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 발명에서는, 제11항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층이 광촉매로 이루어지는 층인 것이 바람직하다. 광촉매 함유층이 광촉매만으로 이루어지는 층이면, 특성 변화층의 특성을 변화시키는 효율을 향상시키는 것이 가능하여, 효율적으로 패턴 형성체를 제조할 수 있기때문이다.
- <29> 상기 제11항에 기재된 발명에서는, 제12항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층이 광촉매를 진공 제막법에 의해 기재 상에 제막하여 이루어지는 층인 것이 바람직하다. 이와 같이 진공 제막법에 의해 광촉매 함유층을 형성함으로써, 표면의 요철이 적고 균일한 막 두께의 균질(均質)한 광촉매 함유층으로 하는 것이 가능하여, 특 성 변화층 표면에의 특성 패턴의 형성을 균일하게 또한 고효율로 실행할 수 있기 때문이다.
- <30> 상기 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 발명에서는, 제13항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층이 광촉매와 바인더를 가지는 층이라도 된다. 이와 같이 바인더를 사용함으로써, 비교적 용이하게 광촉매 함유층을 형성하는 것이 가능하게 되어, 결과적으로 저비용으로 패턴 형성체의 제조를 실행할 수 있기 때문이다.
- <31> 상기 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 발명에서는, 제14항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매가 산화 티탄(TiO₂), 산화 아연(ZnO), 산화 주석(SnO₂), 티탄산 스트론튬(SrTiO₃), 산화 텅스텐(WO₃), 산화 비스무트 (Bi₂O₃), 및 산화철(Fe₂O₃)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 물질인 것이 바람직하고, 그 중에서도 제15항에 기재한 것과 같이, 상기 광촉매가 산화 티탄(TiO₂)인 것이 바람직하다. 이것은, 이산화 티탄의 밴드갭 에너지가 높기 때문에 광촉매로서 유효하고, 또한 화학적으로도 안정되고 독성도 없으며, 입수도 용이하기 때문이다.
- <32> 상기 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 발명에서는, 제16항에 기재한 것과 같이, 상기 패턴 형성체용 기판이 적어도 기판과 이 기판 상에 설치된 상기 특성 변화층으로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이것은, 통 상 특성 변화층은 여러 가지 특성을 가지기 때문에, 강도면, 비용면 및 기능면에서 기판 상에 박막으로서 형성 되는 것이 바람직하기 때문이다.
- <33> 제16항에 기재된 발명에서는, 제17항에 기재한 것과 같이, 상기 특성 변화층이 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 따라, 에너지 조사되었을 때에 액체와의 접촉각이 저하되도록 습성이 변화되는 습성 변화층인 것이 바람직하다. 이 특성 변화층의 특성은 여러 가지가 있지만, 그 중에서도 중요한 것으로서 습성의 변화를 들 수 있다.

이와 같이 특성 변화층을 습성 변화층으로 함으로써, 광촉매 작용에 의해 습성이 변화된 패턴을 가지는 패턴 형성체로 하는 것이 가능하게 되며, 이 습성이 변화된 부위에 잉크 등의 기능성부용 조성물을 부착시킴으로써, 후술하는 것과 같이 여러 가지 기능성 소자, 예를 들면 컬러 필터나 마이크로렌즈 등을 형성할 수 있기 때문이다.

- <34> 상기 제17항에 기재된 발명에서는, 제18항에 기재한 것과 같이, 상기 습성 변화층 상에서의 표면 장력 40mN/m의 액체와의 접촉각이 노광되어 있지 않은 부분에서 10°이상이며, 노광된 부분에서 9°이하인 것이 바람직하다. 에너지가 조사되어 있지 않은 부분은 발액성(撥液性)이 요구되는 부분이며, 조사된 부분은 친액성(親液性)이 요구되는 부분이기 때문에, 이 정도의 습성일 필요가 있기 때문이다.
- <35> 상기 제17항 또는 제18항에 기재된 발명에서는, 제19항에 기재한 것과 같이, 상기 습성 변화층이 오르가노폴리 실록산을 함유하는 층인 것이 바람직하고, 그 중에서도 제20항에 기재한 것과 같이, 상기 오르가노폴리실록산이 플루오로알킬기를 함유하는 폴리실록산인 것이 바람직하다. 이와 같은 습성 변화층은, 광촉매 함유층이 접촉한 상태에서의 에너지 조사에 의해, 대폭적인 습성의 변화를 얻을 수 있기 때문이다.
- <36> 상기 제19항 또는 제20항 기재의 발명에서는, 제21항에 기재한 것과 같이, 상기 오르가노폴리실록산이 Y_nSiX_(4-n)(여기에서, Y는 알킬기, 플루오로알킬기, 비닐기, 아미노기, 페닐기 또는 에폭시기를 나타내고, X는 알콕실기 또는 할로겐을 나타냄. n은 0~3까지의 정수(整數)임)으로 표시되는 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 가수 분해 축합물(縮合物) 또는 공(共)가수 분해 축합물인 오르가노폴리실록산인 것이 바람직하다. 이와 같은 오르 가노폴리실록산을 재료로 하여 습성 변화층을 형성함으로써 습성의 차이가 큰 습성 패턴이 형성된 패턴 형성체로 할 수 있기 때문이다.
- <37> 상기 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항 기재의 발명에서는 제22항에 기재한 것과 같이, 상기 패턴 형성체용 기판이 자기 지지성을 가지는 필름이며, 그 적어도 한 쪽 표면이 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해, 에너지 조사되었을 때에 액체와의 접촉각이 저하되도록 습성이 변화되는 필름형의 습성 변화층이라도 된다. 이와 같은 패턴 형성체는, 예를 들면 소정의 재질로 이루어지는 시판 필름의 한 쪽 표면에 광촉매 함유층과 접촉시킨 상태에서 에너지 조사하는 것만으로, 습성이 상이한 패턴을 얻는 것이 가능해, 염가의 패턴 형성체로 할 수 있기 때문이다.
- <38> 상기 제16항에 기재된 발명에서는, 제23항에 기재한 것과 같이, 상기 특성 변화층이 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 분해 제거되는 분해 제거층이라도 된다. 이와 같이, 특성 변화층을 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 분해 제거되는 분해 제거층으로 함으로써, 에너지 조사된 부분은 광촉매 작용에 의해 분해되어 제거되게 된다. 이와 같이 에너지가 조사된 부분은, 특히 후처리의 필요성도 없이 완전히 분해 제거하는 것이 가능하기 때문에, 예를 들면 분해 제거층을 포토레지스트로 하고, 여기에 광촉매 함유층측 기판을 접촉시켜 노광함으로써, 종래 실행되어 온 현상 공정을 실행할 필요 없이 포토레지스트에 패턴을 형성할 수 있는 등의 여러 가지 용도가 있기 때문이다.
- <39> 상기 제23항 기재의 발명에서는, 제24항에 기재한 것과 같이, 상기 분해 제거층과 이 분해 제거층이 분해 제거 되었을 때에 노출되는 기판과의 액체와의 접촉각이 상이한 것이 바람직하다.
- <40> 이와 같이, 분해 제거층과 이 분해 제거층이 분해 제거되었을 때에 노출되는 기판과의 액체와의 접촉각이 상이 함으로써, 에너지 조사된 부분은 광촉매 작용에 의해 분해 제거층이 분해 제거되어 기재가 표면에 노출되게 된다. 한편, 에너지 조사되어 있지 않은 부분은 분해 제거층이 잔존하게 된다. 여기에서, 분해 제거층과 노출된 기재에서 액체와의 접촉각이 상이한 것인 경우, 예를 들면 분해 제거층을 발액성의 재료로 형성하고, 기재를 친액성의 재료로 형성한 경우 등에서는, 미리 기능성부를 형성하는 부분에 에너지를 조사하여 광촉매를 작용시킴으로써 그 부분의 분해 제거층을 제거할 수 있으며, 에너지를 조사한 부분은 오목부이고 또한 친액성 영역이 되며, 에너지를 조사하지 않는 부분은 볼록부이고 또한 발액성 영역이 된다. 이에 따라, 이 기능성부를 설치하는 오목부이고 또한 친액성 영역의 부분에 기능성부용 조성물을 정확 또한 용이하게 부착시킬 수 있다. 따라서 전술한 특성 변화층이 습성 변화층인 경우보다 더욱 정확하게 기능성부를 형성할 수 있고, 또한 현상 공정 또는 세정 공정 등의 에너지 조사 후의 후처리를 실행할 필요가 없다. 이 때문에, 용이하게 공정을 간략화하는 것이가능하여, 염가 또한 정확한 기능성부를 가지는 기능성 소자를 얻을 수 있다.
- <41> 상기 제23항 또는 제24항 기재의 발명에서는, 제25항에 기재한 것과 같이, 상기 분해 제거층이 자기 조직화 단 분자막, 랑그뮤어 블로드제트(Langmuir-Blodgett)막, 또는 교대 흡착막 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 이들 재료가 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 분해 제거되어, 여러 가지 기능을 발휘하는 것이기 때문이다.

- <42> 상기 제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 기재된 발명에서는, 제26항에 기재한 것과 같이, 상기 에너지 조사가 광촉매 함유층을 가열하면서 이루어지는 것이 바람직하다. 광촉매를 가열함으로써, 광촉매의 감도가 향상되어, 특성 변화층 상에서의 특성 변화를 효율적으로 실행할 수 있기 때문이다.
- <43> 본 발명에서는, 제27항에 기재한 것과 같이, 투명한 기재와, 상기 투명한 기재 상에 패턴형으로 형성된 차광부와, 상기 투명한 기재 및 차광부 상에 형성된 프라이머층과, 상기 프라이머층 상에 형성된 광촉매 함유층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크를 제공한다. 이와 같은 포토마스크를 사용하면, 단지 이 포토마스크를 통해 에너지를 조사하는 것만으로, 여러 가지 특성이 변화된 패턴을 얻을 수 있어, 효율적으로 패턴 형성체를 얻을 수 있기 때문이다.
- <44> 또, 본 발명에서는, 제28항에 기재한 것과 같이, 투명한 기재와, 상기 투명한 기재 상에 형성된 광촉매 함유층과, 0.2㎞~10㎞의 두께로 상기 광촉매 함유층 상에 패턴형으로 형성된 차광부 패턴으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크, 및 제29항에 기재한 것과 같이 투명한 기재와, 0.2㎞~10㎞의 두께로 상기 투명한 기재상에 패턴형으로 형성된 차광부 패턴과, 상기 투명한 기재 및 상기 차광부 패턴형 상에 형성된 광촉매 함유층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크를 제공한다. 이 경우도 마찬가지로, 이 포토마스크를 통해 전술한 것과 같은 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판에 에너지를 조사함으로써, 여러 가지 특성이 변화된 패턴을 얻을 수 있어, 효율적으로 패턴 형성체를 얻을 수 있기 때문이다.
- <45> 본 발명에서는 또한, 제30항에 기재한 것과 같이, 상기 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 기재된 패턴 형성체의 기재조 방법에 의해 제조된 패턴 형성체에, 기능성부가 배치된 것을 특징으로 하는 기능성 소자를 제공한다. 이와 같이, 본 발명의 패턴 형성체를 사용함으로써, 용이하게 기능성 소자를 얻을 수 있다.
- <46> 상기 제30항에 기재된 기능성 소자는 상기 기능성부가 금속인 것을 들 수 있다. 이 경우는, 예를 들면 고정세한 전기 회로 기판 등에 응용하는 것이 가능하게 된다.
- <47> 본 발명은 또, 제32항에 기재한 것과 같이, 상기 제30항에 기재된 기능성 소자에서의 기능성부가 화소부인 것을 특징으로 하는 컬러 필터를 제공한다. 이와 같은 컬러 필터는, 고정세한 화소부가 고정밀도로 형성된 것이며, 매우 고품질인 것이다.
- <48> 먼저, 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법에 대하여 설명하고, 이어서, 이 패턴 형성체의 제조 방법에도 사용할수 있는 포토마스크에 대하여 설명한다.
- <49> A. 패턴 형성체의 제조 방법
- <50> 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법은 광촉매 작용에 의해 표면의 특성이 변화되는 특성 변화층을 가지는 패턴 형성체용 기판을 조제하는 패턴 형성체용 기판 조제 공정과,
- <51> 광촉매를 함유하는 광촉매 함유층이 기재 상에 형성되어 이루어지는 광촉매 함유층측 기판의 광촉매 함유층과 상기 특성 변화층을 200½m 이하가 되도록 간극을 두고 배치한 후, 소정의 방향으로부터 에너지를 조사함으로써, 상기 특성 변화층 표면에 특성이 변화된 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정
- <52> 을 가지는 것을 특징으로 하는 것이다.
- <53> 이와 같이, 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법에서는, 광촉매 함유층 및 특성 변화층을 소정의 간극을 갖도록 배치한 후, 소정의 방향에서 에너지 조사함으로써, 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해, 광촉매 함유층에 면하고 또한 노광한 부분의 특성 변화층의 특성이 변화되어, 이 특성 변화층 상의 특성이 변화된 부분의 패턴이 형성된다. 따라서, 패턴 형성에서 노광 후의 현상 ·세정 등의 후처리가 불필요하게 되므로, 종래보다 적은 공 정이며, 또한 염가에 특성이 상이한 패턴을 형성할 수 있다. 그리고, 이 특성 변화층의 재료를 선택함으로써, 여러 가지 용도에 사용할 수 있는 패턴 형성체로 할 수 있다.
- <54> 또한, 본 발명에서는, 특성 변화층 상의 특성을 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 변화시킨 후, 광촉매 함유층측 기판을 분리하여 패턴 형성체측 기판을 패턴 형성체로 한 것이므로, 얻어지는 패턴 형성체에는 반드시 광촉매가 함유되어 있을 필요가 없다. 따라서, 얻어지는 패턴 형성체가 광촉매 작용에 의해 경시적으로 열화된다고 하는 문제점을 방지할 수 있다.
- <55> 이와 같은 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법에 대하여, 도면을 사용하여 구체적으로 설명한다. 도 1은, 본 발명의 패턴 형성체 제조 방법의 일례를 나타내는 것이다.
- <56> 이 예에서는, 먼저, 기재(1) 상에 광촉매 함유층(2)이 형성되어 이루어지는 광촉매 함유층측 기판(3)과, 기판

- (4) 상에 특성 변화층(5)이 형성되어 이루어지는 패턴 형성체용 기판(6)을 조정한다[도 1 (a)참조, 패턴 형성체용 기판 조제 공정].
- <57> 다음에, 도 1 (b)에 도시한 것과 같이, 상기 광촉매 함유층측 기판(3)과 패턴 형성체용 기판(6)을 각각의 광촉매 함유층(2) 및 특성 변화층(5)이 소정의 간격을 갖도록 배치한 후, 필요하게 되는 패턴이 그려진 포토마스크 (7)를 사용하고, 이것을 통해 자외광(8)을 광촉매 함유층측 기판(3)측에서 조사한다. 이에 따라, 도 1 (c)에 도시한 것과 같이, 특성 변화층(5) 표면에 특성이 변화된 영역(9)으로 이루어지는 패턴이 형성된다(패턴 형성 공정).
- <58> 또, 상기 자외선의 조사는, 상기 예에서는 포토마스크(7)을 통한 것이지만, 후술하는 것과 같이 광촉매 함유층이 패턴형으로 형성된 것이나, 광촉매 함유층측 기판 내에 차광부가 형성된 것을 사용해도 되고, 이 경우는, 포토마스크(7) 등을 사용하지 않고, 전체면에 노광하게 된다.
- <59> 그리고, 상기 패턴 형성체용 기판(6) 상에서 광촉매 함유층측 기판을 떼어내는 공정이 실행되어(도 1 (d)), 표면에 특성이 변화된 패턴(9)을 가지는 패턴 형성체(6)를 얻을 수 있다.
- <60> 이와 같은 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법에 대하여, 각 요소마다 상세하게 설명한다.
- <61> 1.광촉매 함유층측 기판의 조정
- <62> 본 발명에서는 먼저 후술하는 패턴 형성 공정에서 사용하는 광촉매 함유층측 기판을 조제한다. 이 광촉매 함유 층측 기판은 기재와, 이 기재 상에 형성된 광촉매를 함유하는 광촉매 함유층을 가지는 것이다.
- <63> 이와 같은 광촉매 함유층측 기판은 적어도 광촉매 함유층과 기재를 가지는 것이며, 통상은 기재 상에 소정의 방법으로 형성된 박막형의 광촉매 함유층이 형성되어 이루어지는 것이다. 또, 이 광촉매 함유층측 기판에는 패턴 형으로 형성된 차광부가 형성된 것도 사용할 수 있다.
- <64> (광촉매 함유층)
- 본 발명에 사용되는 광촉매 함유층은 광촉매 함유층 중의 광촉매가, 대상으로 하는 특성 변화층의 특성을 변화시키는 구성이면, 특히 한정되지 않고, 광촉매와 바인더로 구성되어 있는 것이라도 되고, 광촉매 단체로 제막된 것이라도 된다. 또, 그 표면의 습성은 특히 친액성이라도 발액성이라도 된다.
- <66> 본 발명에서 사용되는 광촉매 함유층은, 예를 들면 상기 도 1 (a) 등에 도시한 것과 같이, 기재(1) 상에 전체면에 형성된 것이라도 되지만, 예를 들면 도 2에 도시한 것과 같이, 기재(1) 상에 광촉매 함유층(2)이 패턴 상에 형성된 것이라도 된다.
- <67> 이와 같이 광촉매 함유층을 패턴형으로 형성함으로써, 후술하는 패턴 형성 공정에서 설명하도록, 광촉매 함유층을 특성 변화층과 소정의 간격을 두고 배치시켜 에너지를 조사할 때에, 포토마스크 등을 사용하는 패턴 조사를할 필요가 없이, 전체면에 조사함으로써, 특성 변화층 상에 특성이 변화된 패턴을 형성할 수 있다.
- <68> 이 광촉매 처리층의 패터닝 방법은 특히 한정되지는 않지만, 예를 들면 포토리소그래피법 등에 의해 실행하는 것이 가능하다.
- <69> 또, 실제로 광촉매 함유층에 면하는 특성 변화층 상의 부분만의 특성이 변화되는 것이므로, 에너지의 조사 방향은 상기 광촉매 함유층과 특성 변화층이 면하는 부분에 에너지가 조사되는 것이면, 어떠한 방향으로부터 조사되어도 되고, 또한, 조사되는 에너지도 특히 평행광 등의 평행한 것에 한정되지 않는다고 하는 이점을 가지게 된다.
- <70> 이와 같이 광촉매 함유층에서의, 후술하는 2산화 티탄으로 대표되는 광촉매의 작용 기구는 반드시 명확한 것은 아니지만, 광의 조사에 의해 생성한 캐리어가 근방의 화합물과의 직접 반응, 또는 산소, 물의 존재 하에 생긴 활성 산소종에 의해 유기물의 화학 구조에 변화를 미치는 것으로 생각되고 있다. 본 발명에서는 이 캐리어가 광촉매 함유층 근방에 배치되는 특성 변화층 중의 화합물에 작용을 미치는 것으로 생각된다.
- <71> 본 발명에서 사용하는 광촉매로서는 광반도체로서 알려지는, 예를 들면 2산화 티탄(TiO₂), 산화 아연(ZnO), 산화 주석(SnO₂), 티탄산 스트론튬(SrTiO₃), 산화 텅스텐(WO₃), 산화 비스무트(Bi₂O₃), 및 산화철(Fe₂O₃)을 들 수 있고, 이들로부터 선택해서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <72> 본 발명에서는, 특히 2산화 티탄이 밴드갭 에너지가 높고, 화학적으로 안정되어 독성도 없고, 입수도 용이하기 때문에 적합하게 사용된다. 이산화 티탄에는, 아나타제형과 루틸형이 있고, 본 발명에서는 모두 사용할 수 있

지만, 아나타제형의 2산화 티탄이 바람직하다. 아나타제형 2산화 티탄은 여기 파장이 380nm 이하에 있다.

- <73> 이와 같은 아나타제형 2산화 티탄으로서는, 예를 들면, 염산 해교형(解膠型)의 아나타제형 티타니아졸(이시하라 산교(石原産業)(주)제 STS-02(평균 입경 7nm), 이시하라 산교(주)제 ST-K01), 질산 해교형의 아나타제형 티타니 아졸(닛산 가가쿠(日産化學)(주)제 TA-15(평균 입경 12nm)) 등을 들 수 있다.
- <74> 광촉매의 입경은 작을수록 광촉매 반응이 효과적으로 일어나므로 바람직해, 평균 입경이 50nm 이하가 바람직하고, 20nm 이하의 광촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- <75> 본 발명에서의 광촉매 함유층은 전술한 것과 같이 광촉매 단독으로 형성된 것이라도 되고, 또 바인더와 혼합하여 형성된 것이라도 된다.
- <76> 광촉매만으로 이루어지는 광촉매 함유층의 경우는, 특성 변화층 상의 특성 변화에 대한 효율이 향상되고, 처리 시간의 단축화 등의 비용면에서 유리하다. 한편, 광촉매와 바인더로 이루어지는 광촉매 함유층의 경우는 광촉 매 함유층의 형성이 용이하다고 하는 이점을 가진다.
- <77> 광촉매만으로 이루어지는 광촉매 함유층의 형성 방법으로서는, 예를 들면, 스퍼터링법, CVD법, 진공 증착법 등의 진공 제막법을 사용하는 방법을 들 수 있다. 진공 제막법에 의해 광촉매 함유층을 형성함으로써, 균일한 막으로 또한 광촉매만을 함유하는 광촉매 함유층으로 하는 것이 가능하며, 이에 따라 특성 변화층 상의 특성을 균일하게 변화시키는 것이 가능하고, 또한 광촉매만으로 이루어지기 때문에, 바인더를 사용하는 경우와 비교하여 효율적으로 특성 변화층 상의 특성을 변화시키는 것이 가능하게 된다.
- <78> 또, 광촉매만으로 이루어지는 광촉매 함유층의 형성 방법으로서는, 예를 들면 광촉매가 2산화 티탄인 경우는, 기재 상에 무정형(無定形) 티타니아를 형성하고, 이어서 소성(燒成)에 의해 결정성 티타니아에 상변화시키는 방법 등을 들 수 있다. 여기서 사용되는 무정형 티타니아로서는, 예를 들면 4염화 티탄, 황산 티탄 등 티탄의 무기염 가수 분해, 탈수 축합(縮合), 테트라에톡시티탄, 테트라이소프로폭시티탄, 테트라-n-프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄, 테트라메톡시티탄 등의 유기 티탄 화합물을 산(酸) 존재 하에 가수 분해, 탈수 축합에 의해 얻을수 있다. 이어서, 400℃~500℃에서의 소성에 의해 아나타제형 티타니아로 변성(變性)되고, 600℃~700℃의 소성에 의해 루틸형 티타니아로 변성할 수 있다.
- <79> 또, 바인더를 사용하는 경우는, 바인더의 주골격이 상기 광촉매의 광여기에 의해 분해되지 않는 높은 결합 에너지를 가지는 것이 바람직하고, 예를 들면 오르가노폴리실록산 등을 들 수 있다.
- <80> 이와 같이 오르가노폴리실록산을 바인더로서 사용한 경우는, 상기 광촉매 함유층은 광촉매와 바인더인 오르가노 폴리실록산을 필요에 따라 다른 첨가제와 함께 용제 중에 분산하여 도포액을 조제하고, 이 도포액을 기재 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 사용하는 용제로서는 에탄올, 이소프로파놀 등 알콜계의 유기 용제(溶劑)가 바 람직하다. 도포는 스핀 코트, 스프레이 코트, 딥 코트, 롤 코트, 비드 코트 등 공지된 도포방법에 의해 실행할 수 있다. 바인더로서 자외선 경화형의 성분을 함유하고 있는 경우, 자외선을 조사하여 경화 처리를 실행함으로 써 광촉매 함유층을 형성할 수 있다.
- <81> 또, 바인더로서 무정형 실리카 전구체(前驅體)를 사용할 수 있다. 이 무정형 실리카 전구체는, 일반식 SiX₄로 표시되고, X는 할로겐, 메톡시기, 에톡시기, 또는 아세틸기 등인 규소 화합물, 이들의 가수 분해물인 실라놀, 또는 평균 분자량 3000 이하의 폴리실록산이 바람직하다.
- <82> 구체적으로는, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라마-프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라메톡시실란 등을 들 수 있다. 또, 이 경우에는, 무정형 실리카의 전구체와 광촉매의 입자를 비수성 용매 중에 균일하게 분산시키고, 기재 상에 공기 중의 수분에 의해 가수 분해시켜 실라놀을 형성시킨 후, 상온으로 탈수 축중합(縮重合)함으로써 광촉매 함유층를 형성할 수 있다. 실라놀의 탈수 축중합을 100℃ 이상으로 실행하면, 실라놀의 중합도가 증가하여, 막표면의 강도를 향상시킬 수 있다. 또, 이들 결착제는, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <83> 바인더를 사용한 경우의 광촉매 함유층 중의 광촉매의 함유량은, 5~60중량%, 바람직하게는 20~40중량%의 범위에서 설정할 수 있다. 또, 광촉매 함유층의 두께는, 0.05~10ょ의 범위 내가 바람직하다.
- <84> 또, 광촉매 함유층에는 상기 광촉매, 바인더 외에 계면 활성제를 함유시킬 수 있다. 구체적으로는, 닛코(日光) 케미칼즈(주)제 NIKKOL BL, BC, BO, BB의 각 시리즈 등의 탄화 수소계, 듀퐁사제 ZONYL FSN, FSO, 아사히 가라 스(旭硝子)(주)제 사프론 S-141, 145, 다이닛폰(大日本) 잉키 가가쿠 고교(주)제 메가파크 F-141, 144, 네오스

- (주)제 부타젠트 F-200, F251, 다이킨 고교(주)제 유니다인 DS-401, 402, 스리엠(주)제 플로라드 FC-170, 176 등의 불소계 또는 실리콘계의 비(非)이온 계면 활성제를 들 수 있고, 또, 양이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제, 양성(兩性) 계면 활성제를 사용할 수도 있다.
- <85> 또한, 광촉매 함유층에는 상기 계면 활성제 외에도, 폴리비닐 알콜, 불포화 폴리에스테르, 아크릴 수지, 폴리에 틸렌, 디아릴부탈에이트, 에틸렌프로필렌디엔모노머, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리우레탄, 멜라민수지, 폴리카 보네이트, 폴리염화 비닐, 폴리아미드, 폴리이미드, 스티렌부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 폴리프로필렌, 폴 리부틸렌, 폴리스티렌, 폴리아세트산 비닐, 폴리에스테르, 폴리부타디엔, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴니트릴, 에피크롤히드린, 폴리살파이드,폴리이소프렌 등의 올리고머, 폴리머 등을 함유시킬 수 있다.
- <86> (기재)
- <87> 본 발명에서는, 도 1에 도시한 것과 같이, 광촉매 함유층측 기판3은 적어도 기재(1)와 이 기재(1)상에 형성된 광촉매 함유층(2)을 가지는 것이다.
- <88> 이때, 사용되는 기재를 구성하는 재료는 후술하는 패턴 형성 공정에서의 에너지의 조사 방향이나, 얻어지는 패턴 형성체가 투명성을 필요로 하는가 등에 따라 적당히 선택된다.
- <89> 즉, 예를 들면 패턴 형성체가 불투명한 것을 기판으로서 사용하는 경우에서는, 에너지 조사 방향은 필연적으로 광촉매 함유층측 기판측으로부터 되고, 도 1 (b)에 도시한 것과 같이, 포토마스크(7)를 광촉매 함유층측 기판 (3)측에 배치하여, 에너지 조사를 할 필요가 있다. 또, 후술하는 것과 같이 광촉매 함유층측 기판에 차광부를 미리 소정의 패턴으로 형성해 두고, 이 차광부를 사용하여 패턴을 형성하는 경우에도, 광촉매 함유층측 기판측으로부터 에너지를 조사할 필요가 있다. 이와 같은 경우, 기재는 투명성을 가지는 것이 필요하게 된다.
- <90> 한편, 패턴 형성체가 투명한 경우이면, 패턴 형성체용 기판측에 포토마스크를 배치하여 에너지를 조사하는 것도 가능하다. 또, 이 패턴 형성체용 기판 내에 패턴 형성체측 차광부를 형성하는 경우는, 패턴 형성체용 기판측으로부터 에너지를 조사할 필요가 있다. 이와 같은 경우에서는, 기재의 투명성이 특히 필요하게 되지 않는다.
- <91> 또한 본 발명에 사용되는 기재는 가요성(可撓性)을 가지는 것, 예를 들면 수지제 필름 등이라도 되고, 가요성을 갖지 않은 것, 예를 들면 유리 기판 등이라도 된다. 이것은 후술하는 패턴 형성 공정에서의 에너지 조사 방법에 의해 적당히 선택되는 것이다.
- <92> 이와 같이, 본 발명에서의 광촉매 함유층측 기판에 사용되는 기재는 특히 그 재료가 한정되지는 않지만, 본 발명에서는 이 광촉매 함유층측 기판은 반복 사용되는 것이기 때문에, 소정의 강도를 가지고, 또한 그 표면이 광촉매 함유층과의 밀착성이 양호한 재료가 적합하게 사용된다.
- <93> 구체적으로는, 유리, 세라믹, 금속, 플라스틱 등을 들 수 있다.
- <94> 또, 기재 표면과 광촉매 함유층과의 밀착성을 향상시키기 위해, 기재 상에 프라이머층을 형성하도록 해도 된다. 이와 같은 프라이머층으로서는, 예를 들면, 실란계, 티탄계의 커플링제 등을 들 수 있다.
- <95> (차광부)
- 본 발명에 사용되는 광촉매 함유층측 기판에는, 패턴형으로 형성된 차광부가 형성된 것을 사용해도 된다. 이와 같이 차광부를 가지는 광촉매 함유층측 기판을 사용함으로써, 에너지 조사에서, 포토마스크를 사용하거나, 레이 저광에 의한 묘화(描畵) 조사를 실행할 필요가 없다. 따라서, 광촉매 함유층측 기판과 포토마스크와의 위치 맞 춤이 불필요하기 때문에, 간편한 공정으로 하는 것이 가능하며, 또 묘화 조사에 필요한 고가의 장치도 불필요하 기 때문에, 비용적으로 유리하게 된다고 하는 이점을 가진다.
- <97> 이와 같은 차광부를 가지는 광촉매 함유층측 기판은 차광부의 형성 위치에 의해, 하기 2 개의 실시형태로 할 수 있다.
- <98> 하나가, 예를 들면 도 3에 도시한 것과 같이, 기재(1) 상에 차광부(13)를 형성하고, 이 차광부(13) 상에 광촉매 함유층(2)을 형성하여, 광촉매 함유층측 기판(3)으로 하는 실시형태이다. 또 하나는, 예를 들면 도 4에 도시한 것과 같이, 기재(1) 상에 광촉매 함유층(2)을 형성하고, 그 위에 차광부(13)를 형성하여 광촉매 함유층측 기판(3)으로 하는 실시 형태이다.
- <99> 어느 실시 형태에서도 포토마스크를 사용하는 경우와 비교하면, 차광부가 상기 광촉매 함유층과 특성 변화층이 간극을 가지고 위치하는 부분의 근방에 배치되게 되므로, 기재내 등 에서의 에너지의 산란 영향을 적게 할 수

있기 때문에, 에너지의 패턴 조사를 매우 정확하게 실행하는 것이 가능하게 된다.

- <100> 또한, 상기 광촉매 함유층 상에 차광부를 형성하는 실시 형태에서는, 광촉매 함유층과 특성 변화층을 소정의 간극을 두고 배치할 때에, 이 차광부의 막 두께를 이 간극의 폭과 일치시켜 둠으로써, 상기 차광부를 상기 간극을 일정한 것으로 하기 위한 스페이서로서도 사용할 수 있다고 하는 이점을 가진다.
- <101> 즉, 소정의 간극을 두고 상기 광촉매 함유층과 특성 변화층을 접촉시킨 상태로 배치할 때에, 상기 차광부와 특성 변화층을 밀착시킨 상태로 배치함으로써, 상기 소정의 간극을 정확하게 하는 것이 가능하게 되고, 그리고 이상태에서 광촉매 함유층측 기판으로부터 에너지를 조사함으로써, 특성 변화층 상에 패턴을 정밀도 양호하게 형성하는 것이 가능하게 되는 것이다.
- <102> 이와 같은 차광부의 형성 방법은 특히 한정되지 않고, 차광부 형성면의 특성이나, 필요로 하는 에너지에 대한 차폐성 등 에 따라 적당히 선택되어 사용된다.
- <103> 예를 들면, 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의해 두께 1000~2000Å 정도의 크롬 등의 금 속박막을 형성하고, 이 박막을 패터닝함으로써 형성되어도 된다. 이 패터닝의 방법으로서는, 스퍼터 등 통상의 패터닝 방법을 사용할수 있다.
- <104> 또, 수지 바인더중에 카본 미립자, 금속 산화물, 무기 안료, 유기 안료 등의 차광성 입자를 함유시킨 층을 패턴 형으로 형성하는 방법이라도 된다. 사용되는 수지 바인더로서는, 폴리이미도 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알콜, 젤라틴, 카제인, 셀룰로스 등의 수지를 1종 또는 2종 이상 혼합한 것이나, 감광성 수지, 또는 0/W 에멀젼형의 수지 조성물, 예를 들면, 반응성 실리콘을 에멀젼화한 것 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 수지제 차광부의 두께로서는 0, 5~10/m의 범위 내에서 설정할 수 있다. 이와 같은 수지제 차광부의 패터닝 방법은 포토리소법, 인쇄법 등 일반적으로 사용되는 방법을 사용할 수 있다.
- <105> 또, 상기 설명에서는 차광부의 형성 위치로서 기재와 광촉매 함유층 사이, 및 광촉매 함유층 표면의 2 개의 경우에 대하여 설명했지만, 그 밖에, 기재의 광촉매 함유층이 형성되어 있지 않은 측 표면에 차광부를 형성하는 형태도 채택하는 것이 가능하다. 이 형태에서는, 예를 들면 포토마스크를 이 표면에 착탈 가능한 정도로 밀착시키는 경우 등이 고려되며, 패턴 형성체를 소로트로 변경하는 경우에 적합하게 사용할 수 있다.
- <106> (프라이머층)
- <107> 본 발명에서, 전술한 것과 같이 기재 상에 차광부를 패턴형으로 형성하고, 그 위에 광촉매 함유층을 형성하여 광촉매 함유층측 기판으로 하는 경우에서는, 상기 차광부와 광촉매 함유층 사이에 프라이머층을 형성하는 것이 바람직하다.
- <108> 이 프라이머층의 작용 ㆍ기능은 반드시 명확한 것이 아니지만, 차광부와 광촉매 함유층 사이에 프라이머층을 형성함으로써, 프라이머층은 광촉매 작용에 의한 특성 변화층의 특성 변화를 저해하는 요인이 되는 차광부 및 차광 부문에 존재하는 개구부로부터의 불순물, 특히, 차광부를 패터닝할 때에 발생하는 찌꺼기나, 금속, 금속 이온 등의 불순물 확산을 방지하는 기능을 나타내는 것으로 생각된다. 따라서, 프라이머층을 형성함으로써, 고감도로 특성 변화의 처리가 진행되고, 그 결과, 고해상도의 패턴을 얻는 것이 가능하게 되는 것이다.
- <109> 그리고, 본 발명에서 프라이머층은 차광 부문뿐만 아니라 차광 부문에 형성된 개구부에 존재하는 불순물이 광촉 매 작용에 영향을 미치는 것을 방지하는 것이므로, 프라이머층은 개구부를 포함한 차광부 전체면에 걸쳐 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- <110> 도 5는 이와 같은 프라이머층을 형성한 광촉매 함유층측 기판의 일례를 나타내는 것이다. 차광부(13)가 형성된 기재(1)의 차광부(13)가 형성되어 있는 측 표면에 프라이머층(10)이 형성되어 있고, 이 프라이머층(10)의 표면에 광촉매 함유층(2)이 형성되어 있다.
- <111> 상기 기재 상에 차광부가 패턴형으로 형성된 구성은 일반적인 포토마스크의 구성이다. 따라서, 이 프라이머층 은 광촉매 함유층이 프라이머층을 통해 포토마스크 상에 형성된 것이라고 할 수 있다.
- <112> 본 발명에서의 프라이머층은 광촉매 함유층과 포토마스크가 물리적으로 접촉하지 않도록 배치된 구조이면 특히 한정되지 않는다. 즉, 포토마스크의 차광부와 광촉매 함유층이 접촉하지 않도록 프라이머층이 형성되어 있으면 되는 것이다.
- <113> 이 프라이머층을 구성하는 재료로서는 특히 한정되지는 않지만, 광촉매 작용에 의해 분해되기 어려운 무기 재료가 바람직하다. 구체적으로는 무정형 실리카를 들 수 있다. 이와 같은 무정형 실리카를 사용하는 경우에는,

이 무정형 실리카의 전구체는 일반식 SiX_4 으로 나타내며, X는 할로겐, 메톡시기, 에톡시기, 또는 아세틸기 등인 규소 화합물이며, 그들의 가수 분해물인 실라놀, 또는 평균 분자량 3000 이하의 폴리실록산이 바람직다. 또, 프라이머층의 막 두께는, 0.001 μ m에서 1μ m의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 0.001 μ m에서 0.1 μ m의 범위 내인 것이 바람직하다.

- <114> 2.패턴 형성체용 기판 조정 공정
- <115> 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법에서는, 도 11에 도시한 것과 같이, 먼저 전술한 광촉매 함유층측 기판(3)과 대향하는 위치에 배치하는 패턴 형성체용 기판(6)을 준비한다.
- <116> 이 패턴 형성체용 기판은 적어도 특성 변화층을 가지는 것이면 특히 한정되지는 않지만, 강도 등의 관계로부터 기판 상에 이 특성 변화층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또, 필요하면 다른 보호층 등도 형성되어도 되지만, 적어도 한 쪽 면 전체면 또는 부분적으로 특성 변화층이 노출되어 있을 필요가 있다.
- <117> 본 발명에서 패턴 형성체용 기판이란 아직 특성 변화층에 특성 변화 부위에 의한 패턴이 형성되어 있지 않은 상태의 기판을 나타내고, 이 패턴 형성체용 기판에 대하여 노광하여, 특성 변화층 상에 특성 변화 부위의 패턴이 형성된 것을 패턴 형성체로 한다.
- <118> (1) 특성 변화층
- <119> 본 발명에서의 특성 변화층이란 광촉매 작용에 의해 특성이 변화되는 층이면 어떠한 층이라도 되고, 예를 들면 특성 변화층 중에 스피로피란 등의 포트크로믹 재료 또는 광촉매 작용에 의해 분해되는 유기 색소 등을 특성 변 화층에 혼합하고, 특성 변화층을 광촉매 작용에 의해 착색하는 층으로 해도 된다.
- <120> 또, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 등의 폴리머 재료 등을 사용함으로써, 노광한 부분이 광촉매 작용에 의해, 극성기(極性基)가 도입되거나, 표면의 상태가 거친 상태로 되거나 하여 여러 가지 물질과의 접착성이 향상되도록 한 층을 특성 변화층으로 해도 된다. 이와 같이 특성 변화층을 접착성이 변화되는 접착성 변화층으로 함으로써, 패턴 노광에 의해 접착성이 양호한 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다. 이와 같은 접착성이 양호한 부위의 패턴을 가지는 패턴 형성체는, 예를 들면, 이와 같은 패턴 형성체에 금속 성분을 증착하여, 금속의 박막을 형성하고, 이어서 접착성의 차이를 이용하여 금속 박막을, 예를 들면 점착제(粘着劑)나 약제 등에 의해 박리함으로써, 금속의 박막 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다. 이 방법에 의하면, 레지스트의 패턴을 형성하지 않고 금속박막의 패턴을 형성하는 것이 가능하게 되어, 인쇄법에 의한 것 보다 고정세한 패턴을 가지는 프린트 기판이나 전자 회로 소자 등을 형성할 수 있다.
- <121> 또, 본 발명에서는 이와 같은 특성 변화층이 건식법(乾式法), 즉 진공 증착법 등에 의해 형성된 것이라도 되고, 또 습식법(濕式法), 즉 스핀 코트법이나 딥 코트법 등의 방법에 의해 형성된 것이라도 된다.
- <122> 이와 같이, 특성 변화층은 광촉매 작용에 의해 변화되는 여러 가지 특성을 가지는 층이면 특히 한정되지 않지만, 본 발명에서는 그 중에서도 특성 변화층이 광촉매 작용에 의해 습성이 변화되어 습성에 의한 패턴이 형 성되는 습성 변화층인 경우, 및 특성 변화층이 광촉매 작용에 의해 분해 제거되어 요철에 의한 패턴이 형성되는 분해 제거층인 경우의 2개의 경우가, 특히 얻어지는 기능성 소자 등의 관계로부터 보다 본 발명의 유효성을 인 출하는 것이므로 바람직하다.
- <123> (습성 변화층)
- <124> 본 발명에서의 습성 가변층은, 상기 광촉매 작용에 의해 표면의 습성이 변화되는 층이면 특히 한정되지는 않지 만, 일반적으로는 에너지의 조사에 따르는 광촉매 작용에 의해, 그 습성 변화층 표면에서의 액체와의 접촉각이 저하되도록 습성이 변화되는 층인 것이 바람직하다.
- <125> 이와 같이, 노광(본 발명에서는, 광이 조사된 것뿐만 아니라, 에너지가 조사된 것도 의미하는 것으로 함)에 의해 액체와의 접촉각이 저하되도록 습성이 변화되는 습성 변화층으로 함으로써, 상기 차광부를 통한 에너지의 조사를 실행함에 따라 용이하게 습성을 패턴형으로 변화시켜, 액체와의 접촉각이 작은 친액성 영역의 패턴을 형성하는 것이 가능하게 되고, 이 친액성 영역에 기능성부용 조성물을 부착시킴으로써, 용이하게 기능성 소자를 형성할 수 있다. 따라서, 효율적으로 기능성 소자를 제조할 수 있어, 비용적으로 유리하게 되기 때문이다.
- <126> 여기에서, 친액성 영역이란 액체와의 접촉각이 작은 영역이며, 기능성부용 조성물, 예를 들면 기능성 소자가 컬러 필터이면, 화소부(착색층) 착색용 잉크, 또 기능성 소자가 마이크로렌즈이면, 마이크로렌즈 형성용 조성 등에 대한 습성이 양호한 영역을 말하는 것으로 한다. 또, 발액성 영역이란 액체와의 접촉각이 큰 영역이며, 전

술한 기능성부용 조성물에 대한 습성이 나쁜 영역을 말하는 것으로 한다.

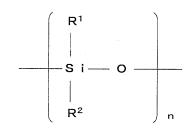
- <127> 상기 습성 변화층은 노광하고 있지 않은 부분, 즉 발수성 영역에서는 표면 장력 40mN/m의 액체와의 접촉각이 10°이상, 바람직하게는 표면 장력 30mN/m의 액체와의 접촉각이 10°이상, 특히 표면 장력 20mN/m의 액체와의 촉각이 10°이상의 습성을 나타내는 것이 바람직하다. 이것은, 노광하고 있지 않은 부분은 본 발명에서는 발액성이 요구되는 부분이기 때문에, 액체와의 접촉이 작은 경우는, 발액성이 충분하지 않아, 상기 기능성부 형성용조성물이 잔존할 가능성이 생기므로 바람직하지 못하기 때문이다.
- <128> 또, 상기 습성 변화층은 노광하면 액체와의 접촉각이 저하되어, 표면 장력 40mN/m의 액체와의 접촉각이 9°이하, 바람직하게는 표면 장력 50mN/m의 액체와의 접촉각이 10°이하, 특히 표면 장력 60mN/m의 액체와의 접촉각이 10°이하가 되는 층인 것이 바람직하다. 노광한 부분, 즉 친액성 영역에서의 액체와의 접촉각이 높으면, 이 부분에서의 기능성부 형성용 조성물의 확대가 떨어질 가능성이 있어, 기능성부의 결함 등의 문제가 생길 가능성이 있기 때문이다.
- <129> 그리고, 여기서 말하는 액체와의 접촉각은 여러 가지 표면 장력을 가지는 액체와의 접촉각을 접촉각 측정기(교와 가이멘 가가쿠(주)제 CA-Z형)를 사용하여 측정(마이크로시린지로부터 액적(液滴)을 적하(滴下)하여 30초후)하고, 그 결과로부터, 또는 그 결과를 그래프로 하여 얻은 것이다. 또, 이 측정에 있어서, 여러 가지의 표면 장력을 가지는 액체로서는, 준세이 가가쿠 가부시키가이샤제(純正化學株式會社製)의 습성 지수 표준액을 사용했다.
- <130> 또, 본 발명에서 전술한 것과 같은 습성 변화층을 사용한 경우, 이 습성 변화층 중에 불소가 함유되고, 또 이 습성 변화층 표면의 불소 함유량이, 습성 변화층에 대하여 에너지를 조사했을 때에, 상기 광촉매의 작용에 의해 에너지 조사 전과 비교하여 저하되도록 상기 습성 변화층이 형성되어 있어도 된다.
- <131> 이와 같은 특징을 가지는 습성 변화층이면, 에너지를 패턴 조사함으로써, 용 이하게 불소의 함유량이 적은 부분으로 이루어지는 패턴을 형성할 수 있다. 여기에서, 불소는 매우 낮은 표면 에너지를 가지는 것이며, 이 때문에 불소를 많이 함유하는 물질의 표면은 임계 표면 장력이 보다 작아진다. 따라서, 불소의 함유량이 많은 부분의 표면의 임계 표면 장력과 비교하여 불소의 함유량이 적은 부분의 임계 표면 장력은 커진다. 이것은 즉, 불소 함유량이 적은 부분은 불소 함유량이 많은 부분과 비교하여 친액성 영역으로 되어있는 것을 의미한다. 따라서, 주위의 표면과 비교하여 불소 함유량이 적은 부분으로 이루어지는 패턴을 형성하는 것은 발액성 역내에 친액성 영역의 패턴을 형성하게 된다.
- <132> 따라서, 이와 같은 습성 변화층을 사용한 경우는 에너지를 패턴 조사함으로써, 발액성 영역 내에 친액성 영역의 패턴을 용이하게 형성할 수 있으므로, 이 친액성 영역에만 기능성부를 형성하는 것이 용이하게 가능해 져, 저비용으로 품질이 양호한 기능성 소자로 할 수 있다.
- <133> 전술한 것과 같은, 불소를 함유하는 습성 변화층 중에 함유되는 불소의 함유량으로서는, 에너지가 조사되어 형성된 불소 함유량이 낮은 친액성 영역에서의 불소 함유량이 에너지 조사되어 있지 않은 부분의 불소 함유량을 100으로 한 경우에 10 이하, 바람직하게는 5 이하, 특히 바람직하게는 1 이하인 것이 바람직하다.
- <134> 이와 같은 범위 내로 함으로써, 에너지 조사 부분과 미조사 부분과의 습성에 큰 차이를 발생시킬 수 있다. 따라서, 이와 같은 습성 변화층에 기능성부를 형성함으로써, 불소 함유량이 저하된 친액성 영역에만 정확하게 기능성부를 형성하는 것이 가능하게 되어, 정밀도 양호하게 기능성 소자를 얻을 수 있기 때문이다. 그리고, 이저하율은 중량을 기준으로 한 것이다.
- <135> 이와 같은 습성 변화충 중의 불소 함유량의 측정은, 일반적으로 실행되고 있는 여러 가지 방법을 사용하는 것이 가능하고, 예를 들면 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)라고도 불려진다. , 형광 X선 분석법, 질량 분석법 등의 정량적으로 표면의 불소량을 측정할수 있는 방법이면 특히 한정되지 않는다.
- <136> 이와 같은 습성 변화층에 사용되는 재료로서는, 전술한 습성 변화층의 특성, 즉 노광에 의해 접촉하는 광촉매 함유층 중의 광촉매에 의해 습성이 변화되는 재료이며, 또한 광촉매 작용에 의해 열화, 분해하기 어려운 주(主) 체인을 가지는것이면, 특히 한정되지는 않지만, 예를 들면, (1) 졸겔 반응 등에 의해 클로로 또는 알콕시실란 등을 가수 분해, 중축합하여 큰 강도를 발휘하는 오르가노폴리실록산, (2) 발수성이나 발유성이 우수한 반응성 실리콘을 가교(架橋)한 오르가노폴리실록산 등의 오르가노폴리실록산을 들 수 있다.
- <137> 상기 (1)의 경우, 일반식:

```
<138> Y_nSiX_{(4-n)}
```

- <139> (여기에서, Y는 알킬기, 플루오로알킬기, 비닐기, 아미노기, 페닐기 또는 에폭시기를 나타내고, X는 알콕실기, 아세틸기 또는 할로겐을 나타낸다. n은 0~3까지의 정수임)
- <140> 로 나타내는 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 가수 분해 축합물 또는 공(共)가수분해 축합물인 오르가노폴리 실록산인 것이 바람직하다. 또, 여기서 Y로 나타나는 기의 탄소수는 1~20의 범위 내인 것이 바람직하고, 또, X로 나타나는 알콕시기는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기인 것이 바람직하다.
- <141> 또, 특히 플루오로알킬기를 함유하는 오르가노폴리실록산이 바람직하게 사용될 수 있고, 구체적으로는, 하기의 플루오로알킬실란의 1종 또는 2종 이상의 가수 분해 축합물, 공가수 분해 축합물을 들 수 있고, 일반적으로 불소계실란커플링제로서 알려진 것을 사용할 수 있다.
- <142> CF₃(CF₂)₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃;
- <143> CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃;
- <144> CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃;
- <145> $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3;$
- <146> $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2Si(OCH_3)_3;$
- <147> $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2Si(OCH_3)_3;$
- <148> (CF₃)₂CF(CF₂)₈CH₂CH₂Si(OCH₃) ₃;
- <149> $CF_3(C_6H_4)C2H_4Si(OCH_3)_3$:
- <150> $CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3;$
- <151> $CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3;$
- <152> $CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3;$
- <153> $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2;$
- <154> CF₃(CF₂)₃CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃) ₂;
- <155> $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2;$
- <156> $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2;$
- <157> CH₃(CF₂)₉CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃) ₂;
- <158> (CF₃)₂CF(CF₂)₄CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃)₂;
- <159> (CH₃)₂CH(CH₂)₆CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃)₂;
- <160> $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2;$
- <161> CF₃(C₆H₄)C₂H₄SiCH₃(OCH₃) ₂;
- <162> CF₃(CF₂)₃(C₆H₄)C₂H₄SiCH ₃(OCH₃)₂;
- <163> $CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2;$
- <164> CF₃(CF₂)₇(C₆H₄)C₂H₄SiCH₃(OCH₃)₂;

- <165> CF₃(CF₂)₃CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃) ₃;
- <166> CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂Si(OCH₂CH3)₃;
- <167> CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃) ₃;
- <168> CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₃; 및
- <169> $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)C_2H_4CH_2Si(OCH_3)_{30}$
- <170> 상기와 같은 플루오로알킬기를 함유하는 폴리실록산을 바인더로서 사용함으로써, 습성 변화층 미노광부의 발액성이 크게 향상되어, 예를 들면 기능성 소자가 컬러 필터인 경우에서의 화소부 착색용 잉크라고 하는 기능성부용 조성물의 부착을 방해하는 기능을 발현한다.
- <171> 또, 상기 (2)의 반응성 실리콘으로서는, 하기 일반식으로 표시되는 골격을 갖는 화합물을 들 수 있다.

화학식 1



- <172>
- <173> 단, n은 2 이상의 정수이며, R¹, R²는 각각 탄소수 1~10의 치환 또는 비치환의 알킬, 알케닐, 아릴, 또는 시아 노알킬기이며, 몰비(mol比)로 전체의 40% 이하가 비닐, 페닐, 할로겐화 페닐이다. 또, R¹, R²가 메틸기의 것이 표면 에너지가 가장 작아지므로 바람직하고, 몰비로 메틸기가 60% 이상인 것이 바람직하다. 또, 체인 말단 또 는 측(側)체인에는, 분자 체인 중에 적어도 1 개 이상의 수산기 등의 반응성기를 가진다.
- <174> 또, 상기 오르가노폴리실록산과 함께 디메틸폴리실록산와 같은 가교 반응을 하지 않는 안정된 으르가노실리콘 화합물을 혼합해도 된다.
- <175> 본 발명에서는, 이와 같이 오르가노폴리실록산 등의 여러 가지 재료를 습성 변화층에 사용할 수 있는 것이지만, 전술한 것과 같이, 습성 변화층에 불소를 함유시키는 것이 습성의 패턴 형성에 효과적이다. 따라서, 광촉매 작용에 의해 열화 · 분해하기 어려운 재료에 불소를 함유시키는, 구체적으로는 오르가노폴리실록산 재료에 불소를 함유시켜 습성 변화층으로 하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.
- <176> 이와 같이, 오르가노폴리실록산 재료에 불소를 함유시키는 방법으로서는 통상 높은 결합 에너지를 가지는 주제 (主劑)에 대하여, 불소 화합물을 비교적 약한 결합 에너지로 결합시키는 방법, 비교적 약한 결합 에너지로 결합된 보호 화합물을 습성 변화층에 혼입시키는 방법 등을 들 수 있다. 이와 같은 방법으로 불소를 도입함으로써, 에너지가 조사된 경우에, 먼저 결합 에너지가 비교적 작은 불소 결합 부위가 분해되고, 이에 따라 불소를 습성 변화층 중에서 제거할 수 있기 때문이다.
- <177> 상기 제1 방법, 즉, 높은 결합 에너지를 가지는 바인더에 대하여, 불소 화합물을 비교적 약한 결합 에너지로 결합시키는 방법으로서는, 상기 오르가노폴리실록산에 플루오로알킬기를 치환기로서 도입하는 방법 등을 들 수 있다.
- <178> 예를 들면, 오르가노폴리실록산을 얻는 방법으로서, 상기 (1)로 하여 기재한 것과 같이, 졸겔 반응 등에 의해 클로로 또는 알콕시실란 등을 가수 분해, 중축합하여 큰 강도를 발휘하는 오르가노폴리실록산을 얻을 수 있다. 여기에서, 이 방법에서는, 전술한 것과 같이 상기 일반식:
- <179> $Y_nSiX_{(4-n)}$
- <180> (여기에서, Y는 알킬기, 플루오로알킬기, 비닐기, 아미노기, 페닐기 또는 에폭시기를 나타내고, X는 알콕실기,

아세틸기 또는 할로겐을 나타낸다. n은 0~3까지의 정수임).

- <181> 로 나타내는 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상을, 가수 분해 축합물 또는 공가수 분해 축합함으로써 오르가노폴 리실록산을 얻는 것이지만, 이 일반식에서, 치환기 Y로서 플루오로알킬기를 가지는 규소 화합물을 사용하여 합 성함으로써, 플루오로알킬기를 치환기로서 가지는 오르가노폴리실록산을 얻을 수 있다. 이와 같은 플루오로알 킬기를 치환기로서 가지는 오르가노폴리실록산을 바인더로서 사용한 경우는, 에너지가 조사되었을 때, 접촉하는 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해, 플루오로알킬기의 탄소 결합 부분이 분해되기 때문에 습성 변화층 표 면에 에너지를 조사한 부분의 불소 함유량을 저감시킬 수 있다.
- <182> 이때 사용되는 플루오로알킬기를 가지는 규소 화합물로서는, 플루오로알킬기를 가지는 것이면 특히 한정되지는 않지만, 적어도 1 개의 플루오로알킬기를 가지고, 이 플루오로알킬기의 탄소수가 4에서 30, 바람직하게는 6에서 20, 특히 바람직하게는 6에서 16인 규소 화합물이 적합하게 사용된다. 이와 같은 규소 화합물의 구체예는 전술 한 대로이지만, 그 중에서도 탄소수가 6에서 8인 플루오로알킬기를 가지는 상기 규소 화합물, 즉 플루오로알킬 실란이 바람직하다.
- <183> 본 발명에서는, 이와 같은 플루오로알킬기를 가지는 규소 화합물을 전술한 플루오로알킬기를 갖지 않은 규소 화합물과 혼합하여 사용하여, 이들 공가수 분해 축합물을 상기 오르가노폴리실록산으로서 사용해도 되고, 이와 같은 플루오로알킬기를 가지는 규소 화합물을 1종 또는 2종 이상 사용하여, 이들 가수 분해 축합물을 상기 오르가노폴리실록산으로서 사용해도 된다.
- <184> 이렇게하여 얻어지는 플루오로알킬기를 가지는 오르가노폴리실록산에서는, 이 오르가노폴리실록산을 구성하는 규소 화합물 가운데 상기 플루오로알킬기를 가지는 규소 화합물이 0.01mol% 이상, 바람직하게는0.1mol% 이상 함 유되어 있는 것이 바람직하다.
- <185> 플루오로알킬기가 이 정도 함유됨으로써, 습성 변화충 상의 발액성을 높게 할 수 있어, 에너지를 조사하여 친액 성 영역으로 한 부분과의 습성의 차이를 크게할 수 있기 때문이다.
- <186> 또, 상기 (2)에 나타내는 방법에서는, 발액성이 우수한 반응성 실리콘을 가교함으로써 오르가노폴리실록산을 얻는 것이지만, 이 경우도 마찬가지로, 전술한 일반식 중의 R¹, R² 중 어느 하나 또는 양쪽을 플루오로알킬기 등의 불소를 함유하는 치환기로 함으로써, 습성 변화층 중에 불소를 포함시키는 것이 가능하고, 또 에너지가 조사된 경우에, 실록산 결합보다 결합 에너지가 작은 플루오로알킬기의 부분이 분해되기 때문에, 에너지 조사에 의해 습성 변화층 표면에서의 불소의 함유량을 저하시킬 수 있다.
- <187> 한편, 후자의 예, 즉, 바인더의 결합 에너지보다 약한 에너지로 결합한 불소 화합물을 도입시키는 방법으로서는, 예를 들면, 저분자량의 불소 화합물을 도입시키는 경우는, 예를 들면 불소계의 계면 활성제를 혼 입하는 방법 등을 들 수 있고, 또 고분자량의 불소 화합물을 도입시키는 방법으로서는, 바인더 수지와의 상용성 (相溶性)이 높은 불소 수지를 혼합하는 등의 방법을 들 수 있다.
- 본 발명에서의 습성 변화층에는,또 계면 활성제를 함유시킬 수 있다. 구체적으로는, 닛코 케미칼즈(주)제 NIKKOL BL, BC, BO, BB의 각 시리즈 등의 탄화 수소계, 듀퐁사제 ZONYL FSN, FSO, 아사히 가라스(주)제 사플론 S-141, 145, 디이닛폰 잉키 가가쿠 고교(주)제 메가파크 F-141, 144, 네오스(주)제 부타젠토 F-200, F251, 다키킨 고교(주)제 유니다인 DS-401, 402, 스리엠(주)제 플로라드 FC-170, 1 76 등의 불소계 또는 실리콘계의 비이온 계면 활성제를 들 수 있고, 또, 양이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제, 양성 계면 활성제를 사용할수도 있다.
- <189> 또, 습성 변화층에는 상기 계면 활성제 외에도, 폴리비닐 알콜, 불포화 폴리에스테르, 아크릴 수지, 폴리에틸렌, 디아릴프탈레이트, 아크릴 수지, 폴리에틸렌, 디아릴부탈에이트, 에틸렌프로필렌디엔모노머, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리우레탄, 멜라민수지, 폴리카보네이트, 폴리염화 비닐, 폴리아미드, 폴리이미드, 스티렌부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리스티렌, 폴리아세트산 비닐, 폴리에스테르, 폴리부타디엔, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴니트릴, 에피크롤히드린, 폴리살파이드,폴리이소프렌 등의 올리고 머, 폴리머 등을 함유시킬 수 있다.
- <190> 이와 같은 습성 변화층은 전술한 성분을 필요에 따라 다른 첨가제와 함께 용제 중에 분산하여 도포액을 조제하고, 이 도포액을 기판 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 사용하는 용제로서는, 에탄올, 이소프로판올 등 알콜계의 유기 용제가 바람직하다. 도포는 스핀 코트, 스프레이 코트, 딥 코트, 롤 코트, 비드 코트 등 공지된도포 방법에 의해 실행할 수 있다. 또, 자외선 경화형의 성분을 함유하고 있는 경우, 자외선을 조사하여 경화

처리를 실행함으로써 습성 변화층을 형성할 수 있다.

- <191> 본 발명에서, 이 습성 변화층의 두께는 광촉매에 의한 습성의 변화 속도 등의 관계로부터 0.001/m에서 1/m인 것 이 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.01~0.1/m의 범위 내이다.
- 본 발명에서 전술한 성분의 습성 변화층을 사용함으로써, 접촉하는 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해, 상기 성분의 일부인 유기기나 첨가제의 산화, 분해 등의 작용을 사용하여, 노광부의 습성을 변화시켜 친액성으로하고, 미노광부와의 습성에 큰 차이를 발생시킬 수 있다. 따라서 기능성부용 조성물, 예를 들면 화소부 착색용 잉크 등과의 수용성(친액성) 및 반발성(발액성)을 높임으로써, 품질이 양호하고 또한 비용적으로도 유리한 컬러 필터 등의 기능성 소자를 얻을 수 있다.
- <193> 그리고, 본 발명에 사용되는 습성 변화층은 전술한 것과 같이 광촉매 작용에 의해 습성이 변화되는 층이면 특히 한정되지는 않지만, 특히, 광촉매를 함유하지 않은 층인 것이 바람직하다. 이와 같이 습성 변화층 내에 광촉매 가 함유되지 않으면, 그 후 기능성 소자로서 사용한 경우에 경시적인 열화를 걱정할 필요가 없어, 장기간에 걸 쳐 문제 없이 사용하는 것이 가능하기 때문이다.
- <194> 전술한 습성 변화층은 통상 기판 상에 형성되는 것이지만, 본 발명에서는 이 습성 변화층이 자기 지지성을 가지는 재료로 형성되어 있고, 기판을 포함하지 않은 것이라도 된다.
- <195> 그리고, 본발명에서 말하는 자기 지지성을 가진다는 것은 다른 지지재 없이 유형인 상태로 존재할 수 있는 것을 말하는 것으로 한다.
- <196> 이와 같은 본 발명에 사용되는 습성 변화층의 재료로서, 구체적으로는, 광촉매 함유층을 그 표면에 접촉시켜 에 너지를 조사시킴으로써, 그 후 도포하는 기능성부용 조성물이 가지는 표면 장력과 동등한 표면 장력의 액체에 대한 접촉각이 적어도 1°이상, 바람직하게는 5°특히 10°이상 변화되는 재료를 들 수 있다.
- <197> 또, 이 습성 변화층은 조사되는 에너지를 투과할 수 있는 재료로 형성되어 있을 것이 필요하다.
- <198> 이와 같은 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리비닐플로라이드, 아세탈 수지, 나일론, ABS, PTFE, 메타크릴 수지, 페놀 수지, 폴리불화 비닐리덴, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐 알콜, 폴리염화 비닐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 실리콘 등을 들 수 있다.
- <199> (분해 제거층)
- <200> 다음에 분해 제거층에 대하여 설명한다. 이 분해 제거층은 노광되었을 때에 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해, 노광된 부분의 분해 제거층이 분해 제거되는 층이다.
- <201> 이와 같이 분해 제거층은 노광한 부분이 광촉매 작용에 의해 분해 제거되기 때문에, 현상 공정이나 세정 공정을 실행하지 않고 분해 제거층이 있는 부분과 없는 부분으로 이루어지는 패턴, 즉 요철을 가지는 패턴을 형성할 수 있다. 따라서 각종 인쇄판 원판 등의 요철 패턴을 필요로 하는 부재는 이 방법에 의해 용이하게 형성할 수 있다. 또, 스크린 상에 이 분해 제거층을 도포하여, 광촉매 함유층측 기판과 접촉시켜 패턴 노광함으로써, 노광된 부분의 분해 제거층은 분해 제거되기 때문에, 스크린 인쇄의 원판을 현상 ·세정 공정 없이 형성할 수 있다. 또한, 레지스트 특성을 가지는 소재로 이 분해 제거층을 형성한 경우는 광촉매 함유층측 기판과 접촉시켜 패턴 노광함으로써, 용이하게 레지스트의 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 현상 ·세정 공정이 없는 포토레지스트로서, 반도체 제조 공정 등에 사용하는 것도 가능하다.
- <202> 그리고, 이 분해 제거층은 노광에 의한 광촉매 작용에 의해 산화 분해되어, 기화 등 되기 때문에, 현상 ·세정 공정 등의 특별한 후처리 없이 제거되는 것이지만, 분해 제거층의 재질에 따라서는, 세정 공정 등 을 실행해도 된다.
- <203> 또, 이 분해 제거층을 사용한 경우는 요철을 형성할 뿐만 아니라, 분해 제거되어 노출되는 기재와 분해 제거층 과의 특성 상위에 의해 패턴을 형성하는 것도 가능하다. 이와 같은 특성으로서는, 접착성, 발색성 등 여러 가지 것을 들 수 있지만, 본 발명에서는 그 중에서도 습성을 들 수 있고, 이 습성의 상위에 의해 패턴을 형성하는 것이, 최종적으로 소자를 형성한 경우의 유효성의 점에서 바람직하다.
- <204> 즉, 본 발명에서는 분해 제거층과 이 분해 제거층이 분해 제거되어 노출되는 기판과의 액체의 접촉각이 상이하 도록 구성되어 있는 것이 바람직하고, 특히 기판의 액체와의 접촉각보다 분해 제거층 상의 액체와의 접촉각이 큰 것이 바람직하다.

- <205> 이와 같은 분해 제거층 표면에 요구되는 발액성으로서는, 그 후 도포하는 기능성부용 조성물이 가지는 표면 장력과 동등한 표면 장력의 액체에 대한 접촉각이 30°이상, 특히 40°이상, 그 중에서도 50°이상이 되는 것이바람직하다.
- <206> 이와 같은 분해 제거층에 사용할 수 있는 재료로서는, 구체적으로는 기능성 박막, 즉, 자기 조직화 단분자막, 랑그뮤어 블로드제트막, 및 교대 흡착막 등이 적합하게 사용되고, 그 밖에 불소계 수지 등을 사용할 수 있다.
- <207> 여기에서, 본 발명에 사용되는 자기 조직화 단분자막, 랑그뮤어 블로드제트막, 및 교대 흡착막에 대하여 구체적으로 설명한다.
- <208> a.자기 조직화 단분자막
- <209> 자기 조직화 단분자막(Self-Assembled Monolaver)의 공식 정의의 존재를 발명자들은 모르지만, 일반적으로 자기 조직화막으로서 인식되어 있는 것의 해설문으로서는, 예를 들면 Abraham Ulman에 의한 총설 "Formation and Structure of Self- ASSembled Monolayers", Chemical Review, 96, 1533-1554(1996)이 우수한다. 본 총설을 참고로 하면, 자기 조직화 단분자막이란 적당한 분자가 적당한 기판 표면에 흡착ㆍ결합(자기 조직화)한 결과 생 긴 단분자층의 것이라고 말할 수 있다. 자기 조직화 막형성능(膜形成能)이 있는 재료로서는, 예를 들면, 지방 산 등의 계면 활성제 분자, 알킬트리클로로실란류나 알킬알콕시드류 등의 유기 규소 분자, 알칸티올류 등의 유 기 유황 분자, 알킬포스페트류 등의 유기 인산 분자 등을 들 수 있다. 분자 구조가 일반적인 공통성은 비교적 긴 알킬 체인을 가지고, 한 쪽의 분자 말단에 기판 표면과 상호 작용하는 관능기가 존재하는 것이다. 알킬 체 인의 부분은 분자끼리 2 차원적으로 패킹할 때의 분자 간 힘의 근원이다. 단, 여기에 나타낸 예는 가장 단순한 구조이며, 분자의 또 한 쪽의 말단에 아미노기나 카르복실기 등의 관능기를 가지는 것, 알킬렌 체인의 부분이 옥시에틸렌 체인의 것, 플루오로카본 체인의 것, 이들이 복합된 타입의 체인의 것 등 여러 가지 분자로 이루어 지는 자기 조직화 단분자막이 보고되어 있다. 또, 복수의 분자종으로 이루어지는 복합 타입의 자기 조직화 단 분자막도 있다. 또, 최근에는, 덴드리머로 대표되는 입자상이며 복수의 관능기(관능기가 하나인 경우도 있음) 를 가지는 고분자나 직쇄상(直鎖狀)(분기 구조가 있는 경우도 있음)의 고분자가 1층 기판 표면에 형성된 것(후 자는 폴리머브러시로 총칭됨)도 자기 조직화 단분자막으로 생각되는 경우도 있는 것 같다. 본 발명은 이들도 자기 조직화 단분자막에 포함시킨다.
- <210> B. 랑그뮤어 블로드제트막
- 본 발명에 사용되는 랑그뮤어 블로드제트막(Langmuir-Blodgett Film)은 기판 상에 형성되어 버리면 형태 상 전 술한 자기 조직화 단분자막과의 큰 상위는 없다. 랑그뮤어 블로드제트막의 특징은 그 형성 방법과 그것에 기인하는 고도의 2 차원 분자 패킹성[고배향성(高配向性), 고질서성(高秩序性)]에 있다고 말할 수 있다. 즉, 일반적으로 랑그뮤어 블로드제트막 형성 분자는 기액(氣液) 계면 상에 먼저 전개되고, 그 전개막이 트로프에 의해 응축되어 고도로 패킹한 응축막으로 변화된다. 실제로는, 이것을 적당한 기판으로 옮겨 잡아 사용한다. 여기에 개략을 나타낸 방법에 의해 단분자막으로부터 임의의 분자층의 다층막까지 형성하는 것이 가능하다. 또, 저분자뿐만 아니라, 고분자, 콜로이드 입자 등도 막재료로 할 수 있다. 여러 가지 재료를 적용한 최근의 사례에 관해서는 미야시타 도쿠지(宮下 德治) 등의 총설 "소프트계 나노디바이스 창제(創製)의 나노테크놀로지에의 전망"고분자 50권 9월호 644-647(2001)에 상세하게 설명되어 있다.
- <212> c. 교대 흡착막
- ○213> 교대 흡착막(Layer-by-Layer Self-Assembled Film)은 일반적으로는, 최저 2 개의 포지티브 또는 네거티브의 전하를 가지는 관능기를 가지는 재료를 차례로 기판 상에 흡착 · 결합시켜 적충함으로써 형성되는 막이다. 다수의 관능기를 가지는 재료 쪽이 막의 강도나 내구성이 증대하는 등 이점이 많으므로, 최근에는 이온성 고분자(고분자 전해질)를 재료로서 사용하는 것이 많다. 또, 단백질이나 금속이나 산화물 등의 표면 전하를 가지는 입자, 이른바 "콜로이드 입자"도 막형성 물질로서 많이 사용된다. 또 최근에는, 수소 결합, 배위(配位) 결합, 소수성(疎水性) 상호 작용 등의 이온 결합 보다 약한 상호 작용을 적극적으로 사용한 막도 보고되어 있다. 비교적 최근의 교대 흡착막의 사례에 대해서는, 정전적(靜電的) 상호 작용을 구동력으로 한 재료계에 약간 치우쳐 있지만, Paula T. Hammond에 의한 총설 " Recent Explorations in Electrostaic Multilayer Thin Film Assembly" Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4, 430-442(2000)에 상세하다. 교대 흡착막은 가장 단순한 프로세스를 예로서 설명하면, 포지티브(네거티브) 전하를 가지는 재료의 흡착-세정-네거티브(포지티브) 전하를 가지는 재료의 흡착-세정-네거티브(포지티브) 전하를 가지는 재료의 흡착-세정-네거티브(포지티브) 전하를 가지는 재료의 흡착-세정-네거티브(포지티브) 전하를 가지는 재료의 흡착-세정의 사이클을 소정 회수 반복함으로써 형성되는 막이다. 랑그뮤어 블로드제트막과 같이 전개-응축-옮겨 잡기의 조작은 전혀 필요없다. 또, 이들 제조법의 상위에서 명확한 것과 같이,

교대 흡착막은 랑그뮤어 블로드제트막과 같은 2 차원적인 고배향성 · 고질서성은 일반적으로 갖지 않는다. 그러나, 교대 흡착막 및 그 제작법은, 결함이 없는 치밀한 막을 용이하게 형성할 수 있는 것, 미세한 요철면이나 튜브 내면이나 구면 등에도 균일하게 성막할 수 있는 것 등, 종래의 성막법에 없는 이점을 수많이 가지고 있다.

- <214> 또, 분해 제거층의 막 두께로서는, 후술하는 에너지 조사 공정에서 조사되는 에너지에 의해 분해 제거될 정도의 막 두께이면 특히 한정되지 않는다. 구체적인 막 두께로서는, 조사되는 에너지의 종류나 분해 제거층의 재료 등에 의해 크게 상이한 것이기는 하지만, 일반적으로는, 0.001µm~1µm의 범위 내, 특히 0.0 1µm~0.1µm의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- <215> (2)기판
- <216> 본 발명의 패턴 형성체의 제조 방법에서, 특성 변화층은 강도와의 관계나 최종적인 기능성 소자자와의 관계로부터, 도 1에 나타낸 것과 같이 기판(4) 상에 형성되는 것이 바람직하다. 이와 같은 기판으로서는, 패턴 형성체또는 패턴 형성체에 의해 형성된 기능성 소자의 용도에 따라 유리, 알루미늄, 및 그 합금 등의 금속, 플라스틱, 직물, 부직포 등을 들 수 있다.
- <217> 3.패턴 형성 공정
- <218> 본 발명에서는, 다음에, 광촉매 함유층 및 특성 변화층을 200㎞ 이하로서, 접촉하지 않도록 간극을 두고 배치한 후, 소정의 방향으로부터 에너지를 조사하는 패턴 형성 공정이 실행된다.
- <219> 이와 같이 광촉매 함유층과 특성 변화층 표면을 소정의 간격으로 떼어 배치함으로써, 산소와 물 및 광촉매 작용에 의해 생긴 활성 산소종이 탈착하기 쉽게 된다. 즉, 상기 범위보다 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 간격을 좁게 한 경우는, 상기 활성 산소종의 탈착이 되기 어렵게 되어, 결과적으로 특성의 변화 속도를 느리게 하여 버릴 가능성이 있기 때문에 바람직하지 못하고, 상기 범위보다 간격을 떼어 배치한 경우는, 생긴 활성 산소종이 특성 변화층에 닿기 어렵게 되어, 이 경우도 특성의 변화 속도를 느리게 하여 버릴 가능성이 있기 때문에 바람 직하지 못하다.
- <220> 본 발명에서 상기 간극은 패턴 정밀도가 매우 양호하여, 광촉매의 감도도 높고, 따라서 특성 변화의 효율이 양호하는 점을 고려하면 특히 0, 2/m~10/m의 범위 내, 바람직하게는 1/m~5/m의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 간극의 범위는 특히 간극을 높은 정밀도로 제어하는 것이 가능한 소면적의 패턴 형성체용 기판에 대하여 특히 유효하다.
- <221> 한편, 예를 들면 300mm ×300mm라고 하는 대면적의 패턴 형성체용 기판에 대하여 처리하는 경우는, 접촉하지 않고, 또한 전술한 것과 같은 미세한 간극을 광촉매 함유층측 기판과 패턴 형성체용 기판 사이에 설치하는 것은 매우 곤란하다. 따라서, 패턴 형성체용 기판이 비교적 대면적인 경우는, 상기 간극은, 10~100μm의 범위 내, 특히 50~75μm의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 간극을 이와 같은 범위 내로 함으로써, 패턴이 희미해지는 등 패턴 정밀도의 저하 문제나, 광촉매의 감도가 악화되어 특성 변화의 효율이 악화되는 등 문제가 생기지않고, 또한 특성 변화층 상의 특성 변화의 불균일이 발생하지 않는다고 하는 효과를 갖기 때문이다.
- 이와 같이 비교적 대면적의 패턴 형성체용 기판을 노광할 때는, 노광 장치 내의 광촉매 함유층측 기판과 패턴 형성체용 기판과의 위치 결정 장치에서의 간극 설정을, 10μm~200μm의 범위 내, 특히 25μm~75μm의 범위 내로 설정하는 것이 바람직하다. 설정값을 이와 같은 범위 내로 함으로써, 패턴 정밀도의 대폭적인 저하나 광촉매 감도의 대폭적인 악화를 초래하지 않고, 또한 광촉매 함유층측 기판과 패턴 형성체용 기판이 접촉되지 않고 배 치하는 것이 가능하게 되기 때문이다.
- <223> 본 발명에서는, 이와 같은 간극을 둔 배치상태는 적어도 노광 동안만 유지되면 된다.
- <224> 이와 같은 매우 좁은간 극을 균일하게 형성하여 광촉매 함유충과 특성 변화충을 배치하는 방법으로서는, 예를 들면 스페이서를 사용하는 방법을 들 수 있다. 그리고, 이와 같이 스페이서를 사용함으로써, 균일된 간극을 형성할 수 있는 동시에, 이 스페이서가 접촉하는 부분은, 광촉매 작용이 특성 변화충 표면에 미치지 못하기 때문에, 이 스페이서를 전술한 패턴과 동일의 패턴을 가지는 것으로 함으로써, 특성 변화충 상에 소정의 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다.
- <225> 본 발명에서는, 이와 같은 스페이서를 하나의 부재로서 형성해도 되지만, 공정의 간략화 등을 위해, 상기 광촉매 함유층측 기판의 란에서 설명한 것과 같이, 광촉매 함유층측 기판의 광촉매 함유층 표면에 형성하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 광촉매 함유층측 기판 조제 공정에서의 설명에서는, 차광부로서 설명했지만, 본 발명에서는, 이와 같은 스페이서는 특성 변화층 표면에 광촉매 작용이 미치지 않도록 표면을 보호하는 작용을 가지

면 되는 것이기 때문에, 특히 조사되는 에너지를 차단하는 기능을 갖지 않은 재료로 형성된 것이라도 된다.

- <226> 다음에, 전술한 것과 같은 접촉 상태를 유지한 상태에서 접촉하는 부분에의 에너지 조사가 실행된다. 또, 본 발명에서 말하는 에너지 조사(노광)란 광촉매 함유층에 의한 특성 변화층 표면의 특성을 변화시키는 것이 가능 한 어떠한 에너지선의 조사도 포함하는 개념이며, 가시광의 조사에 한정되지 않는다.
- <227> 통상 이와 같은 노광에 사용하는 광의 파장은 400nm 이하의 범위, 바람직하게는 380nm 이하의 범위로부터 설정된다. 이것은, 전술한 것과 같이 광촉매 함유층에 사용되는 바람직한 광촉매가 2산화 티탄이며, 이 2산화 티탄에 의해 광촉매 작용을 활성화시키는 에너지로서, 전술한 파장의 광이 바람직하기 때문이다.
- <228> 이와 같은 노광에 사용할 수 있는 광원으로서는, 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 크세논 램프, 엑시머 램프, 그 밖에 여러 가지 광원을 들 수 있다.
- <229> 전술한 것과 같은 광원을 사용하여, 포토마스크를 통한 패턴 조사에 의해 실행하는 방법 외에 엑시머, YAG 등의 레이저를 사용하여 패턴형으로 묘화 조사하는 방법을 사용하는 것도 가능하다.
- <230> 또, 노광에서의 에너지의 조사량은 특성 변화층 표면이 광촉매 함유층 중의 광촉매 작용에 의해 특성 변화층 표면의 특성 변화가 실행되는 데 필요한 조사량으로 한다.
- <231> 이 때, 광촉매 함유층을 가열하면서 노광함으로써, 감도를 상승시키는 것이 가능하게 되어, 효율적인 특성 변화을 실행할 수 있는 점에서 바람직하다. 구체적으로는 30℃~80℃의 범위 내에서 가열하는 것이 바람직하다.
- <232> 본 발명에서의 노광 방향은, 광촉매 함유층측 기판에 차광부가 형성되어 있는지 여부 등의 패턴의 형성 방법이 나, 광촉매 함유층측 기판 또는 패턴 형성체용 기판이 투명한지 여부에 따라 결정된다.
- <233> 즉, 광촉매 함유층측 기판에 차광부가 형성되어 있는 경우는, 광촉매 함유층측 기판측으로부터 노광이 실행될 필요가 있고, 또한 이 경우는 광촉매 함유층측 기판이 조사되는 에너지에 대하여 투명할 필요가 있다. 그리고, 이 경우, 광촉매 함유층 상에 차광부가 형성되고, 또한 이 광촉매 함유층측 차광부를 전술한 것과 같은 스페이서로서의 기능을 가지도록 사용한 경우에 있어서는, 노광 방향은 광촉매 함유층측 기판측으로부터라도 패턴 형성체용 기판측으로부터라도 된다.
- <234> 또, 광촉매 함유층이 패턴형으로 형성되어 있는 경우에서의 노광 방향은, 전술한 것과 같이, 광촉매 함유층과 특성 변화층이 접촉하는 부분에 에너지가 조사되는 것이면 어떠한 방향으로부터 조사되어도 된다.
- <235> 마찬가지로, 전술한 스페이서를 사용하는 경우도, 접촉하는 부분에 에너지가 조사되는 것이면 어떠한 방향으로 부터 조사되어도 된다.
- <236> 포토마스크를 사용하는 경우는, 포토마스크가 배치된 측으로부터 에너지가 조사된다. 이 경우는, 포토마스크가 배치된 측의 기판, 즉 광촉매 함유층측 기판 또는 패턴 형성체용 기판 중 어느 하나가 투명할 필요가 있다.
- <237> 전술한 것과 같은 에너지 조사가 종료되면, 광촉매 함유층측 기판이 특성 변화층과의 접촉 위치로부터 떨어지고, 이에 따라 도 1 (d)에 나타낸 것과 같이 특성이 변화된 특성 변화 영역(9)으로 이루어지는 패턴이 특성 변화층(5) 상에 형성된다.
- <238> 이와 같은 패턴 형성 공정에서의, 특성 변화층 표면의 특성 변화는 크게 나눠 2 개의 타입으로 나누는 것이 가능하며, 하나가 그 표면의 성질을 변화시키는 것이며, 또 하나가 제거하는 것이다.
- <239> 즉, 표면의 성질을 변화시키는 경우란 특성 변화층 표면의 화합물이 광촉매 작용에 의해 변성되어, 그 화학적성질, 물리적 성질을 변화시키는 것이다. 예를 들면, 표면의 저항치를 변화시키는 경우, 표면의 화학적인 활성을 변화시키는 경우, 표면의 점착성을 변화시키는 경우 등이 있다. 구체적으로는, 전술한 습성 변화층이 그 대표적인 예이다.
- <240> 한편, 다른 성질로서, 에너지 조사에 따르는 광촉매 작용에 의해, 특성 변화층이 제거되는 경우도 본 발명에서 말하는 특성 변화층의 특성의 변화에 포함되는 것이다. 예를 들면, 기판 상의 특성 변화층이 에너지가 조사된 부분만 제거되는 경우나, 특성 변화층 표면에서, 에너지가 조사된 부분만 오목부가 형성되는 경우, 또한 특성 변화층 표면에서 에너지가 조사됨으로써 부분적인 제거가 발생하여 요철이 생기는 경우 등이다. 이 경우의 대표적인 예가, 전술한 분해 제거층이다.
- <241> 4. 기능성 소자
- <242> 전술한 패턴 형성체용 기판에 특성이 변화된 패턴을 형성함으로써 패턴 형성체를 얻을 수 있다. 그리고 이 패

턴에 따라, 기능성부 형성용 조성물을 부착시킴으로써, 여러 가지 기능성 소자를 얻을 수 있다.

- <243> 이와 같은 기능성 소자는 전술한 패턴 형성체의 패턴을 따라 기능성부가 형성되어 이루어지는 점에 특징을 가지는 것이다.
- <244> 여기서 기능성이란 광학적(광선택 흡수, 반사성, 편광성, 광선택 투과성, 비선형 광학성, 형광 또는 인광 등의 루미네선스, 포트크로믹성 등), 자기적(경자성, 연자성, 비자성, 투자성 등), 전기 · 전자적(도전성, 절연성, 압전성, 초전성, 유전성 등), 화학적(흡착성, 탈착성, 촉매성, 흡수성, 이온 전도성, 산화 환원성, 전기 화학특성, 일렉트로크로믹성 등), 기계적(내마모성 등), 열적(전열성, 단열성, 적외선 방사성 등), 생체 기능적(생체 적합성, 항혈전성 등)인 각종 기능을 의미하는 것이다.
- <245> 이와 같은 기능성부의 패턴 형성체 패턴에 대응한 부위에의 배치는, 친액성 영역 및 발액성 영역의 습성 차이를 사용한 방법이나, 친액성 영역 및 발액성 영역의 밀착성 차이를 사용한 방법 등에 의해 실행된다.
- <246> 예를 들면, 습성 변화층 상에서의 습성 패턴의 밀착성 차이를 사용하는 경우 로서는, 습성 변화층 상에 전체면 에 걸쳐 기능성부용 조성물로서의 금속을 증착시키고, 그 후 점착제 등에 의해 떼어 냄으로써, 밀착성이 양호한 친액성 영역만 기능성부로서의 금속 패턴이 형성된다. 이에 따라 용이하게 프린트 기판 등을 형성할 수 있다.
- <247> 또, 습성 변화층 상에서의 습성 패턴의 습성 차이를 사용하는 경우로서는, 기능성부용 조성물을 패턴 형성체 상에 도포함으로써, 습성이 양호한 친액성 영역만 기능성부용 조성물이 부착되게 되어, 용이하게 패턴 형성체의 친액성 영역의 패턴 상에만 기능성부를 배치할 수 있다.
- <248> 본 발명에 사용되는 기능성부용 조성물로서는, 전술한 것과 같이 기능성 소자의 기능, 기능성 소자의 형성 방법 등에 따라 크게 상이한 것이며, 예를 들면 전술한 밀착성의 상위에 의해 금속의 패턴을 형성하는 경우는, 이 기능성부용 조성물은 금속이 되고, 또 습성의 차이에 의해 패턴을 형성하는 경우에는, 자외선 경화형 모노머 등으로 대표되는 용제로 희석되어 있지 않은 조성물이나, 용제로 희석한 액체상의 조성물 등을 사용할 수 있다.
- <249> 용제로 희석한 액체상 조성물의 경우는, 용제가 물, 에틸렌글리콜 등의 고표면 장력을 나타내는 것이 바람직하다. 또, 기능성부용 조성물로서는 점도가 낮을수록 단시간에 패턴을 형성할 수 있기 때문에 특히 바람직하다. 단, 용제로 희석한 액체상 조성물의 경우에는, 패턴 형성 시에 용제의 휘발에 의한 점도의 상승, 표면 장력의 변화가 일어나기 때문에, 용제가 저휘발성인 것이 바람직하다.
- <250> 본 발명에 사용되는 기능성부용 조성물로서는, 패턴 형성체에 부착 등 시켜 배치됨으로써 기능성부로 되는 것이라도 되고, 또 패턴 형성체 상에 배치된 후, 약제에 의해 처리되고, 또는 자외선, 열 등에 의해 처리된 후에 기능성부로 되는 것이라도 된다. 이 경우, 기능성부용 조성물의 결착제로서 자외선, 열, 전자선 등으로 효과를 내는 성분을 함유하고 있는 경우에는, 경화 처리를 실시함으로써 신속하게 기능성부를 형성할 수 있기 때문에바람직하다.
- <251> 이와 같은 기능성 소자의 형성 방법을 구체적으로 설명하면, 예를 들면 기능성부용 조성물을 딥 코트, 롤 코트, 블레이드 코트, 스핀 코트 등의 도포 수단, 잉크젯 등을 포함하는 노즐 토출 수단 등의 수단을 사용하여 도포함으로써, 패턴 형성체 표면의 친액성 영역 패턴 상에 기능성부를 형성한다.
- <252> 또한, 무전해 도금에 의한 금속막 형성 방법에 본 발명의 패턴 형성체를 사용함으로써, 기능성부로서 금속막의 패턴을 가지는 기능성 소자를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 습성의 차이를 이용함으로써, 패턴 형성체의 습성 변화층 표면에서의 친액성 영역에만 화학 도금의 전(前)처리액에 의해 처리를 실시하고, 이어서 처리한 패턴 형성체를 화학 도금액에 침지(浸漬)함으로써, 원하는 금속 패턴을 습성 변화층 상에 가지는 기능성 소자를 얻을 수 있다. 이 방법에 의하면, 레지스트 패턴을 형성하지 않고, 금속의 패턴을 형성할 수 있으므로, 기능성 소자로서, 프린트 기판이나 전자 회로 소자를 제조할 수 있다.
- <253> 또, 전체면에 기능성부용 조성물을 배치한 후, 발액성 영역과 친액성 영역과의 습성 차이를 이용하여 불필요한 부분을 제거함으로써, 패턴에 따라 기능성부를 형성하도록 해도 된다. 이것은 습성 변화충 상의 친액성 영역과 발액성 영역과의 밀착성 차이를 이용하여, 예를 들면, 점착 테이프를 밀착시킨 후에 떼어 버림으로써는 박리, 공기의 내뿜기, 용제에 의한 처리 등의 후처리에 의해 불요 부분을 제거하여 기능성부의 패턴을 얻을 수 있다.
- <254> 이 경우는, 본 발명의 패턴 형성체의 습성 변화층 표면 전체면에 기능성부용 조성물을 배치할 필요가 있지만, 이 방법으로서는, 예를 들면 PVD, CVD 등의 진공 제막 수단을 들 수 있다.
- <255> 이와 같이 하여 얻어지는 기능성 소자로서 구체적으로는, 컬러 필터, 마이크로렌즈, 프린트 기판, 전자 회로 소

자 등을 들 수 있다.

- <256> 5. 컬러 필터
- <257> 컬러 필터는 액정 표시 장치 등에 사용되는 것이며, 적, 녹, 청 등 복수의 화소부가 유리 기판 등 위에 고정세한 패턴으로 형성된 것이다. 본 발명의 패턴 형성체를 이 컬러 필터의 제조에 사용함으로써, 저비용으로 고정세한 컬러 필터로 할 수 있다.
- <258> 즉, 전술한 패턴 형성체의 친액성 영역에, 예를 들면 잉크젯 장치 등에 의해 잉크(기능성부용 조성물)을 부착 · 경화시킴으로써, 용이하게 화소부(기능성부)를 형성할 수 있고, 이에 따라 적은 공정수로 고정세한 컬러 필터를 얻을 수 있다.
- <259> 또, 본 발명에서는, 상기 패턴 형성체의 차광부를 그대로 컬러 필터에서의 블랙 매트릭스로서 사용하는 것이 가능하다. 따라서, 전술한 본 발명의 패턴 형성체 상에 기능성부로서의 화소부(착색층)을 형성하면, 별도 블랙 매트릭스를 형성하지 않고, 컬러 필터를 얻는 것이 가능하다.
- <260> B. 포토마스크
- <261> 다음에, 본 발명의 포토마스크에 대하여 설명한다. 본 발명의 포토마스크는, 적어도 이하의 3 개의 형태가 있다.
- <262> 제1 형태의 포토마스크는 투명한 기재와, 0.2μm~10μm의 두께로 상기 투명한 기재 상에 패턴형으로 형성된 차광부 패턴과, 상기 투명한 기재 및 상기 차광부 패턴 상에 형성된 광촉매 함유층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이며, 그 구체적인 예를 도 3에 나타낸다.
- <263> 이와 같이, 본 발명에서는 상기 패턴 형성체의 제조 방법에서, 차광부를 가지는 광촉매 함유층측 기판의 기능면 에 착안하여, 이것을 포토마스크로 한 것이다.
- <264> 또, 제2 형태의 포토마스크는 투명한 기재와, 상기 투명한 기재 상에 형성된 광촉매 함유층과, 0.2㎞~10㎞의 두께로 상기 광촉매 함유층 상에 패턴형으로 형성된 차광부 패턴으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이며, 그 구체적인 예를 도 4에 나타낸다.
- <265> 또한, 제3 형태의 포토마스크는 투명한 기재와, 상기 투명한 기재 상에 패턴형으로 형성된 차광부와, 상기 투명한 기재 및 차광부 상에 형성된 프라이머층과, 상기 프라이머층 상에 형성된 광촉매 함유층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는것이고, 그 구체적인 예를 도 5에 나타낸다.
- <266> 어느 포토마스크의 각 요소라도, 상기"패턴 형성체의 제조 방법"의 란에서 설명한 것과 동일하고, 또한 각 형태가 나타내는 작용 효과도, 상기"패턴 형성체의 제조 방법"의 란에서 설명한 것과 동일하므로, 여기서의 설명은 생략한다.
- <267> 또, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되지 않는다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용 효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- <268> [실시예]
- <269> 이하, 본 발명에 대하여, 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다.
- <270> [실시예 1]
- <271> 100μm의 라인 앤드 스페이스에서 두께 0.4μm의 크롬제 차광부 패턴이 형성된 석영 유리 기판 상에, 데이카(주) 제의 광촉매용 산화 티탄 코팅제 TKC301을 코팅하고, 350℃에서 3 시간 건조시켜, 광촉매 함유층 부착 포토마스 크(광촉매 함유층측 기판)를 완성시켰다,
- <272> 다음에, 메틸트리메톡시실란 5g에 0.1N 염산수 3g을 첨가하여, 1시간 실온으로 교반(攪拌)한 용액을 유리 기판 상에 코팅하고, 150℃에서 10 분간 건조시켜 습성 변화층을 형성했다.
- <273> 이것에, 앞의 포토마스크를 밀착시키고, 포토마스크측으로부터 초고압 수은 램프로 20mW/cm²(365nm)의 조도(照度)로 자외선 조사하여 습성 변화층 표면에 습성의 패턴을 형성했다. 이 때, 미노광부의 물 접촉각은 72°이며, 노광부의 물 접촉각이 10°이하로 되는 데 120 초 걸렸다. 또, 습성 변화층 표면 상의 미노광부는 95μm이고 노광부는 105μm였다.

- <274> [실시예 2]
- <275> 실시예 1의 크롬제 패턴 형성체의 두께가 0.1μm의 것을 사용하는 이외는 실시예1과 동일하게 패턴을 형성했다. 그 결과, 노광부의 물 접촉각이 10°이하로 되는 데 370 초 걸렸다.
- <276> [실시예 3]
- <277> 실시예 1의 패턴 형성체에서, 차광부 패턴을 카본 블랙이 분산된 수지 바인더제의 두께를 20µm의 것으로 한 이외는 실시예 1과 동일하게 패턴을 형성했다. 그 결과, 노광부의 물 접촉각이 10°이하로 되는 데 560 초 걸렸다.
- <278> [실시예 4]
- <279> 포토마스크와 습성 변화층의 노광을 밀착시키지 않고, 차광부 패턴 상의 광촉매 함유층과 습성 변화층과의 갭을 10μm로 설정한 이외는 실시예 1과 동일하게 패턴 을 형성했다. 그 결과, 노광부의 물 접촉각이 10°이하로 되는 데 120 초 걸렸다. 또, 습성 변화 표면 상의 미노광부는 80μm이고 노광부는 120μm였다.
- <280> [실시예 5]
- <281> 50μm의 라인 앤드 스페이스에서 두께 0.4μm의 크롬제 차광부의 패턴이 형성된 석영 유리제의 포토마스크 상에, 다음과 같은 조성의 성분을 혼합 후 25℃로 24 시간 교반하여 조정한 프라이머층용 코팅액을 도포 후, 120℃로 20 분간 가열하여 두께 0.1μm의 프라이머층을 형성했다.
- <282> <프라이머층용 코팅액의 조성>
- <283> · 0.1 규정 염산 수용액 50g
- <284> · 테트라메톡시실란 100g
- <285> 이어서, 이시하라 산교제의 광촉매 무기용 코팅제 ST-K01을 프라이머층 상에 도포 후, 150℃로 20 분간 가열하여 두께 0.15μm의 광촉매 함유층을 형성하고, 광촉매 부착 포토마스크(광촉매 함유층측 기판)을 형성했다.
- <286> 이어서, 유리 기판 상에 다음과 같은 조성의 성분을 혼합후 25℃로 24시간교반하여 조정한 불소계실리콘용도포 액을 도포 후, 1 20℃로 15(분)만큼 문가열하고, 두께0.05μm의 특성 변화층을 형성했다.
- <287> <불소계 실리콘 코팅액의 조성>
- <288> · 0.2 규정 염산 수용액 25g
- <289> · 플루오로알킬실란 15g
- <290> · 테트라메톡시실란 50g
- <291> 이것에, 앞의 포토마스크를 밀착시키고, 포토마스크측으로부터 초고압 수은 램프로, 20mW/c㎡(365nm)의 조도로 자외선 조사하여 특성 변화층 표면에 습성의 패턴을 형성했다. 이 때, 미노광부의 물과의 접촉각은 106°이며, 노광부의 물의 접촉각이 10°이하로 되는 데 120 초 걸렸다. 또, 이 때의 미노광 부위의 폭은 49μm, 노광부의 폭은 51μm였다.
- <292> [참고예]
- <293> 실시예 5에서, 프라이머층을 형성하지 않고, 광촉매 부착 포토마스크를 형성한 이외는, 상기 실시예 5와 동일하게 패턴을 형성했다. 그 결과, 노광부의 물과의 접촉각이 10°이하로 되는 데 240 초 걸렸다. 또한 이 때의 미노광 부위의 폭은 40µm, 노광부의 폭은 60µm였다.
- <294> [실시예 6]
- <295> 50μm의 라인 앤드 공간에서 두께 0.4μm의 크롬제 차광층 패턴이 형성된 석영 유리제의 포토마스크 상에, 다음과 같은 조성의 성분을 혼합 후 25℃로 24 시간 교반하여 조정한 프라이머층용 도포액을 도포 후, 120℃로 20 분간 가열하여 두께 0.1μm의 프라이머층을 형성했다.
- <296> <프라이머층용 도포액의 조성>
- <297> · 0.1 규정 염산수용액 50g

- <298> · 테트라메톡시실란 100g
- <299> 이어서, 이시하라 산교제의 광촉매 무기용 코팅제 ST-K03를 프라이머층 상에 도포 후, 150℃로 20 분간 가열하여 두께 0.15μm의 광촉매 함유층을 형성하고, 광촉매 부착 포토마스크(광촉매 함유층측 기판)를 완성시켰다.
- <300> 이어서, 370 ×470mm의 유리 기판 상에, 다음과 같은 조성의 성분을 혼합 후 25℃로 24 시간 교반하여 조정한 불소계 실리콘용 도포액을 도포 후, 120℃로 15 분간 가열하여 두께 0.05μm의 특성 변화층을 형성했다.
- <301> <불소계 실리콘 코팅액의 조성>
- <302> · 0.2 규정 염산 수용액 25g
- <303> · 플루오로알킬실란 15g
- <304> · 테트라메톡시실라 50g
- <305> 이것에, 대형 자동 노광기 MA-6000 시리즈[(주)다이닛폰 가켄(大日本科研製)]를 사용하여, 포토마스크와의 갭을 60/m로 설정하고, 포토마스크측으로부터 20mW/c㎡(365nm)의 조도로 자외선 조사하여 특성 변화층 표면에 습성의 패턴을 형성했다. 이 때, 면 내에서의 4 점의 갭은 실측(實測)으로 53~64/m의 범위였다. 또, 미노광부의 습성 표준 시약(40mN/m)의 접촉각은 75° 이며, 노광부의 습성 표준 시약(40mN/m)의 접촉각이 9° 이하로 되는 데 150초 걸렸다. 또, 이 때의 미노광 부위의 폭은 49/m, 노광부의 폭은 51/m였다.
- <306> [실시예 7]
- <307> 실시예 6의 갭을 150μm로 설정한 이외는 실시예 6과 동일하게 패턴을 형성했다. 이 때, 면 내에서의 4점의 갭은 실측으로 145μm~152μm의 범위였다. 그 결과, 노광부의 습성 표준 시약(40mN/m)의 접촉각이 9° 이하로 되는데 230 초 걸렸다. 또, 이 때의 미노광 부위의 폭은 47μm, 노광부의 폭은 53μm였다.
- <308> [비교예 1]
- <309> 실시예 6의 갭을 250½m로 설정한 이외는 실시예 6동과 일하게 패턴을 형성했다. 그 결과, 노광부의 습성 표준 시약(40mN/m)의 접촉각이 9° 이하로 되는 데 360 초 걸렸다. 또, 이 때의 미노광 부위의 폭은 15½m, 노광부의 폭은 85½m였다.
- <310> [비교예 2]
- <311> 실시예 6의 갭을 5μm로 설정한 이외는 실시예 6과 동일하게 패턴을 형성했다. 광촉매 함유층과 특성 변화층이 접촉하고 있는 부분이 생기고, 그 결과, 면 내에서 습성의 변화에 차이가 생겨 버려, 균일한 패턴이 얻어지지 않았다.
- <312> [실시예 8]
- <313> 50μm의 라인 앤드 스페이스에서 두께 0.4μm의 크롬제 차광층 패턴이 형성된 석영 유리제의 포토마스크 상에, 다음과 같은 조성의 성분을 혼합 후 25℃로 24 시간 교반하여 조정한 프라이머층용 도포액을 도포 후, 120℃로 20분간 가열하여 두께 0.1μm의 프라이머층을 형성했다.
- <314> <프라이머층용 도포액의 조성>
- <315> · 0.1 규정 염산 수용액 50g
- <316> · 테트라메톡시실란 100g
- <317> 이어서, 이시하라 산교제의 광촉매 무기용 코팅제 ST-K03을 프라이머층 상에 도포 후, 150℃로 20 분간 가열하여 두께 0.15μm의 광촉매 함유층을 형성하고, 광촉매 부착 포토마스크(광촉매 함유층측 기판)을 완성시켰다.
- <318> 이어서, 유리 기판 상에 금을 증착한 기판을, 옥타데칸티올을 핵산에 의해 용해한 자기 조직화 막조성물에 24 시간 침지하고, 유리 기판 상에 금을 통해 분해 제거층을 형성했다.
- <319> 이것에, 앞의 포토마스크를 밀착시키고, 포토마스크측으로부터 초고압 수은 램프로 20mW/cm²(365nm)의 조도로 자외선 조사하여 특성 변화충 표면에 습성 패턴을 형성했다. 이 때, 자기 조직화막을 분해 제거하는 데 150 초 걸렸다. 또, 이 때의 미노광 부위의 폭은 49µm, 노광부의 폭은 51µm 였다.

발명의 효과

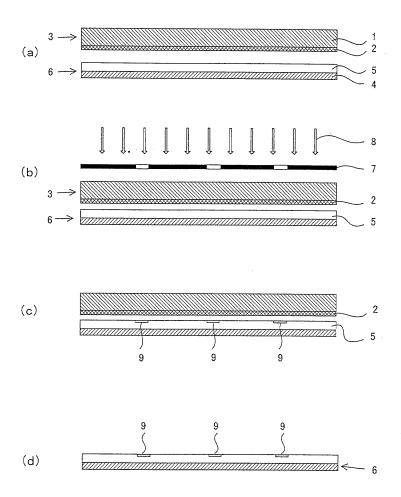
<320> 본 발명에 의하면, 특히 에너지 조사 후의 후처리도 필요없고, 여러 가지 특성을 가지는 패턴을 고정세하게 형성할 수 있다. 또, 에너지 조사 후, 패턴 형성체로부터 광촉매 함유층측 기판을 분리하므로, 패턴 형성체 자체에는 광촉매 함유층이 포함되지 않고, 따라서 패턴 형성체의 광촉매 작용에 의한 경시적인 열화에 대한 걱정이 없다. 또한, 광촉매 함유층과 특성 변화층과의 간격이 전술한 범위 내이므로, 효율 양호하게 또한 정밀도가 양호한 특성이 변화된 패턴을 가지는 패턴 형성체를 얻을 수 있다고 하는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

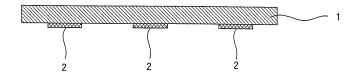
- <!> 도 1은 본 발명의 패턴 형성체 제조 방법의 일례를 나타내는 공정도이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 사용되는 광촉매 함유층측 기판의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- <3> 도 3은 본 발명에 사용되는 광촉매 함유층측 기판의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- <4> 도 4는 본 발명에 사용되는 광촉매 함유층측 기판의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- <5> 도 5는 본 발명에 사용되는 광촉매 함유층측 기판의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- <6> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <7> 1: 기재, 2: 광촉매 함유층, 3: 광촉매 함유층측 기판, 4: 기판, 5: 특성 변화층, 6: 패턴 형성체용 기판, 9: 특성 변화 영역, 10: 프라이머층, 13: 차광부.

도면

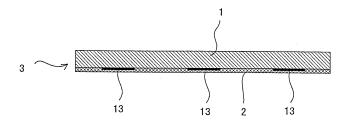
도면1



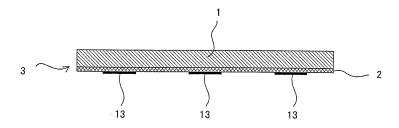
도면2



도면3



도면4



도면5

