

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2017년 11월 9일 (09.11.2017)



(10) 국제공개번호

WO 2017/191932 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 305/14 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C07C 303/24 (2006.01) G03F 1/76 (2012.01)
C07C 303/42 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004458

(22) 국제출원일: 2017년 4월 26일 (26.04.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2016-0054161 2016년 5월 2일 (02.05.2016) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUN-

DATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

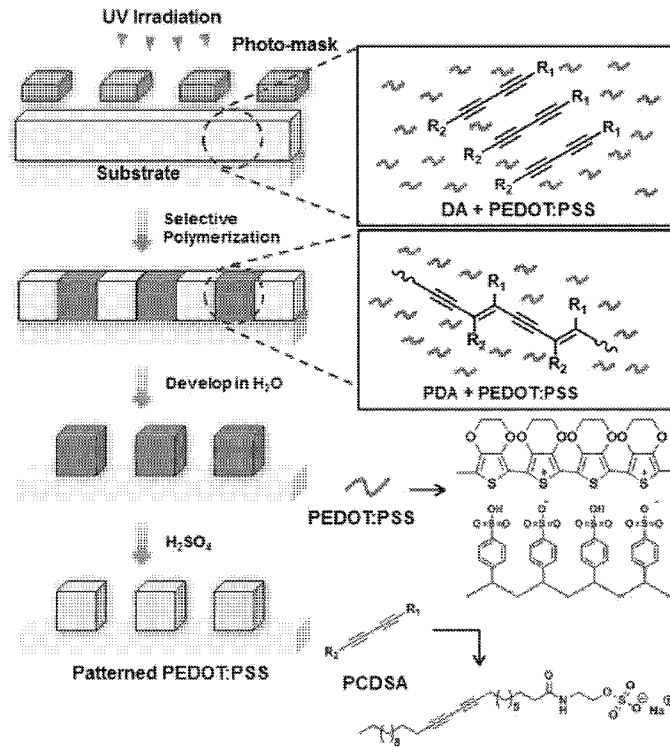
(72) 발명자: 김종만 (KIM, Jongman); 05393 서울시 강동구 풍성로 128, 201동 1905호, Seoul (KR). 이찬우 (LEE, Chanwoo); 06190 서울시 강남구 영동대로65길 31, Seoul (KR). 김태근 (KIM, Taegun); 34963 대전시 중구 계백로1716번길 87, 303동 1601호, Daejeon (KR). 어경찬 (UH, Kyungchan); 14548 경기도 부천시 길주로 262, A동 703호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: WATER-SOLUBLE DIACETYLENE, PHOTOLITHOGRAPHY COMPOSITION COMPRISING WATER-SOLUBLE DIACETYLENE MONOMER AND CONDUCTIVE POLYMER, AND FINE PATTERN PREPARATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 수용성 다이아세틸렌, 수용성 다이아세틸렌 단량체와 전도성 고분자를 포함하는 광미세가공용 조성물 및 이를 이용한 미세 패턴의 제조방법



(57) Abstract: Provided are a novel water-soluble diacetylene monomer, a photolithography composition comprising the water-soluble diacetylene monomer and a conductive polymer, and a fine pattern preparation method using same. The water-soluble diacetylene monomer does not show aggregation even when mixed with a water-soluble conductive polymer. Therefore, a uniform photolithography composition can be prepared by means of mixing a water-soluble conductive polymer and the diacetylene monomer, and a fine pattern can be prepared by means of same. More particularly, by preparing a thin film by means of the composition and then irradiating light,



WO 2017/191932 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

only the part receiving light is selectively cross-linked due to the photopolymerization reaction of the diacetylene monomer and thus an insoluble negative-type fine pattern can be obtained.

(57) 요약서: 신규의 수용성 다이아세틸렌 단량체, 상기 수용성 다이아세틸렌 단량체와 전도성 고분자를 포함하는 광미세가공용 조성물 및 이를 이용한 미세 패턴의 제조방법을 제공한다. 상기 수용성 다이아세틸렌 단량체는 수용성 전도성 고분자와 혼합하여도 응집현상이 일어나지 않을 수 있다. 이에 따라 수용성 전도성 고분자와 상기 다이아세틸렌 단량체를 혼합하여 균일한 광미세가공용 조성물의 제조가 가능하고 이를 이용하여 미세 패턴을 제조할 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 조성물을 이용하여 박막을 제조한 후 빛을 조사하면 다이아세틸렌 단량체의 광중합 반응으로 빛을 받은 부분만 선택적으로 가교되어 불용성의 음각형 미세 패턴을 얻을 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수용성 다이아세틸렌, 수용성 다이아세틸렌 단량체와 전도성 고분자를 포함하는 광미세가공용 조성물 및 이를 이용한 미세 패턴의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 패턴 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 전도성 패턴 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현대 산업에 있어서 경박단소(가볍고, 얇고, 짧고, 작은)하면서도 그 기능은 극대화할 수 있는 제품의 구현은 첨단 전자산업의 가장 중요한 과제라 할 수 있다. 따라서 미래의 다 기능 고속 정보기기를 위한 인쇄회로기판 및 전자 칩들은 지금보다 훨씬 작은 선폭을 요구한다.
- [3] 평판 디스플레이 및 플렉시블 디스플레이의 화소전극은 투명전극이어야 하며, 전기적으로 면 저항 $103 \Omega/\text{sq}$ 이하, 비저항 $10\text{-}3 \Omega\text{cm}$ 이하, 광학적으로 $380\text{~}780 \text{nm}$ 의 가시광선 영역에서의 투과율이 80% 이상의 전기 광학적 특성을 만족시켜야 한다. 투명전극은 전도도에 따라 면 저항 $\sim 100 \Omega/\text{sq}$ 영역에서 PDP(Plasma Display Panel) 광학필터 및 전자 차폐제에, $100\text{~}101 \Omega/\text{sq}$ 에서 OLED(Organic Light Emitting Diode) 및 태양전지 등에, $102 \Omega/\text{sq}$ 이하에서 LCD(Liquid Crystal Display) 등에, $\sim 500 \Omega/\text{sq}$ 인 경우에는 터치스크린, 휴대폰용 EL 키패드 등에 적용할 수 있다. 한편, 투과도를 고려하지 않아도 되는 전극은 TFT(Thin Film Transistor)용 단자전극 및 RFID(Radio Frequency Identification)용 안테나, 대전방지막 등의 응용분야에서 사용될 수 있다.
- [4] 특히 최근에는 종래의 CRT에 비해 얇은 LCD 및 평판 디스플레이의 수요가 TV 등의 대형기기와 휴대폰, 전자수첩 등의 소형기기를 중심으로 증가하고 있어, 이에 화소전극으로 사용되는 투명전극의 수요도 급속히 증가하고 있으며, 플렉시블 디스플레이용 투명전극재료로 ITO(Indium Tin Oxide) 뿐만 아니라 급속 박막, 전도성 파우더를 포함하고 있는 복합재 및 전도성 고분자 등의 유기재료가 새로운 전극재료로 연구 개발되고 있다.
- [5] 전도성 고분자는 부도체인 범용 플라스틱 매트릭스에 금속, 카본 등의 전도성 충전제를 혼입하여 도전화한 복합재료와, 고분자 매트릭스 그 자체가 원천적으로 전도성을 갖는 고유 전도성 고분자(Intrinsically Conductive Polymer, 이하 ICP) 등 두 종류로 크게 분류될 수 있다. 이 중 ICP는 폴리파라필렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린 등 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되어 왔다.
- [6] 특히, 차세대 디스플레이 장치로 여겨지는 유연성을 가진 디스플레이(flexible display)를 구현하는데 있어서, 디스플레이 장치 내부의 박막트랜지스터 혹은

배선 전극을 전도성 고분자로 구성하기 위하여 마이크로미터의 배선 선폭을 구현할 수 있는 전도성 고분자 패터닝 기술은 학술적으로나 산업적으로 많이 연구되고 있다. 이러한 전도성 고분자 패터닝 기술은 유기 용매에 불용성을 가지는 전도성 고분자의 고유 특성으로 인해, 전기화학적으로 지지체 위에 필름을 형성하고 이를 광 미세가공 (photolithography) 공정을 이용하여 형성하고자 하는 패턴을 구현하는 기술이 일반적으로 사용되어 왔다. 하지만, 상기 공정은 그 과정이 복잡하여 시간이 오래 걸리고, 다양한 패턴을 구현하기 위해서는 각각의 패턴에 각기 다른 포토마스크를 사용하여야 하며, 공정 중에 발생하는 폐기물이 많은 단점이 있었다.

[7] 전도성 고분자의 일종으로 PEDOT:PSS

(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)는 전도성 플라스틱 물질 중에서 전도도가 높고, 가시광 영역에서 투과도가 좋으며, 물에 녹아 있어 친환경적으로 용액 공정이 가능하고 게다가 안정성이 우수하여 가장 널리 사용되고 있는 물질 중의 하나이다. 그러나 투명전극으로 사용하기에는 전도도가 1 S/cm으로 매우 낮다. 따라서 투과도를 높이기 위해 얇은 박막으로 코팅하여야 하는데, 이럴 경우 표면 저항이 높아져서 실제 투명전극으로 응용하기에는 어려운 점이 있다. 최근에 전도성 고분자 패터닝 방법으로 수용액 상에 분산되어 있는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS를 잉크젯 프린터나 스크린 프린팅 방식을 이용하여 지지체 위에 단시간에 프린팅 하는 용액공정이 개발된 바 있다. 하지만 잉크젯 혹은 스크린 프린팅 방식으로는 패턴의 해상도를 높이는 데에는 한계가 있다.

[8] 또한 최근 발표된 비 특허 문헌 “Photolithographic Micropatterning of Conducting Polymers on Flexible Silk Matrices, Advanced Materials 2016, 28, 1406-1412”에 의하면 빛에 반응하여 분해될 수 있는 고가의 실크 단백질을 수용성 PEDOT:PSS 고분자와 혼합한 다음, 광 미세가공기술을 적용하여 전도성 마이크로 패터닝을 제조한 바 있으나 면 저항이 $2.3085 \pm 0.6602 \text{ K}\Omega/\text{sq}$ 로 전기전도도가 매우 낮은 문제점이 있다.

[9] 한편, 최근 발표된 비 특허문헌 “Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, Advanced Materials 2012, 24, 2436-2440”에 의하면, 1.0 M의 황산용액을 PEDOT:PSS 박막에 떨어뜨려 전기전도도 3,065 S/cm를 얻었다는 보고가 있다. 하지만 전도도 향상을 위한 최적의 제조방법을 제시하지 못하고 있을 뿐만 아니라 광미세가공 기술이 접목된 마이크로 패턴 제조 기술과는 관계가 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 일 실시예에 따르면 신규의 수용성 다이아세틸렌 단량체 화합물 및 이의 제조방법을 제공한다. 또한, 상기 수용성 다이아세틸렌 단량체와 전도성

고분자 PEDOT-PSS를 포함하는 광미세가공용 조성물을 제공한다. 또한, 상기 광미세가공용 조성물을 이용한 마이크로 패턴의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌을 제공한다.
- [12] [화학식 1]
- [13] $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2\text{)}_m\text{-A-(CH}_2\text{)}_x\text{-B}$
- [14] 상기 화학식에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며, A는 CONH, COO 또는 CONH-Ar (CONH-Ar인 경우 x = O, 여기서 Ar은 페닐기 또는 나프탈렌기)이고, B는 $\text{OSO}_3\text{B}'$ 또는 $\text{OPO}_3\text{B}'$ 이며 여기서 B'는 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs이다.
- [15]
- [16] 본 발명의 다른 실시예에 따르면 하기 화학식 1-1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌을 제조하는 방법을 제공한다. 먼저, 다이아세틸렌 산과, 아미노알킬 하이드로젠 설페이트, 아미노알킬 하이드로젠 포스페이트, 히드록시알킬 하이드로젠 설페이트, 또는 히드록시알킬 하이드로젠 포스페이트를 유기용매에 용해시키는 용액을 얻는다. 상기 용액 내에 알칸포스폰산 무수물을 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 1-1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌을 얻는다.
- [17] [화학식 1-1]
- [18] $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2\text{)}_m\text{-A-(CH}_2\text{)}_x\text{-B}$
- [19] 상기 화학식 1-1에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 2 내지 10이며, A는 CONH, 또는 COO이고, B는 OSO_3H 또는 OPO_3H 이다.
- [20]
- [21] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면 광미세가공용 조성물을 제공한다. 상기 광미세가공용 조성물은 수용성 전도성 고분자와 상기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌 단량체를 포함한다.
- [22] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면 미세 패턴 형성 방법을 제공한다. 먼저, 수용성 전도성 고분자와 상기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌 단량체를 포함하는 광미세가공용 조성물을 제공한다. 기판 상에 상기 광미세가공용 조성물을 코팅하여 전도성 고분자 함유 박막을 형성한다. 상기 전도성 고분자 함유 박막 상에 포토마스크를 배치하고, 상기 포토마스크 상에 자외선을 조사하여, 상기 다이아세틸렌 단량체가 가교되어 형성된 폴리다이아세틸렌을 상기 전도성 고분자와 함께 구비하는 제1 영역과 상기 포토마스크에 의해 자외선이 차단되어 상기 다이아세틸렌 단량체가 잔존하는 제2 영역을 형성하는 노광 단계를 수행한다. 상기 제2 영역을 선택적으로 제거하여 전도성 고분자 미세 패턴을 형성한다.

발명의 효과

- [23] 본 발명에 따르면, 수용성 전도성 고분자와 혼합하여도 응집현상이 일어나지 않는 신규의 수용성 다이아세틸렌 단량체를 제공할 수 있다. 이에 따라 수용성 전도성 고분자와 상기 다이아세틸렌 단량체를 혼합하여 균일한 광미세가공용 조성물의 제조가 가능하고 이를 이용하여 마이크로 패턴을 제조할 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 조성물을 이용하여 박막을 제조한 후 빛을 조사하면 다이아세틸렌 단량체의 광중합 반응으로 빛을 받은 부분만 선택적으로 가교되어 불용성의 음각형 마이크로 패턴을 얻을 수 있다.
- [24] 특히 본 발명에 따른 신규의 수용성 다이아세틸렌 단량체는 분자내 친수성 및 소수성 작용기를 동시에 가진 양친성 물질로서 수용성 전도성 고분자와 함께 복합체를 형성하여 자발 배향된 층 구조를 가질 수 있다. 즉 자발 배향된 층 구조로 인해 수용성 전도성 고분자 주사슬도 함께 펼쳐진(extended) 구조를 가져 공액고분자 주사슬을 통해 전자들이 쉽게 흐를 수 있게 된다.
- [25] 또한 본 발명은 황산 등의 도펀트로 도핑하는 단계를 포함시킴으로써 전기 전도도를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 폴리다이아세틸렌은 기본적으로 절연체인 바, 마이크로 패턴된 박막에서 제거될 수 있으면 전기 전도도가 더욱 증가될 수가 있는데, 폴리다이아세틸렌 작용기는 황산과 같은 강산 도펀트에 분해될 수 있다. 따라서 황산 등의 도펀트로 도핑하는 단계를 포함시킴으로써 박막으로부터 폴리다이아세틸렌의 제거가 가능하여 전기 전도도를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명에 따르면 실리콘 웨이퍼, 유리뿐만 아니라 유연한 PET 플라스틱 등에서도 박막 제조 및 마이크로패턴이 가능하여 태양전지, 슈퍼커패시터 등 다양한 분야의 유기 전자 소자에 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 미세 패턴 제조방법을 도시한 개략도이다.
- [27] 도 2a는 합성예 1을 통해 합성된 PCDSA-Na (Sodium 2-pentacosyl-10,12-diamidooethyl sulfate)의 ^1H NMR 그래프이다.
- [28] 도 2b는 합성예 2를 통해 합성된 TCDSA-Na (Sodium 2-tricosyl-10,12-diamidooethyl sulfate)의 ^1H NMR 그래프이다.
- [29] 도 2c는 합성예 3을 통해 합성된 HCDSA-Na (Sodium 2-heneicosyl-8,10-diamidooethyl sulfate)의 ^1H NMR 그래프이다.
- [30] 도 2d는 합성예 4를 통해 합성된 ECDSA-Na (Sodium 2-eicosyl-5,7-diamidooethyl sulfate)의 ^1H NMR 그래프이다.
- [31] 도 2e는 합성예 5를 통해 합성된 HDDSA-Na (Sodium 2-heptadecyl-4,6-diamidooethyl sulfate)의 ^1H NMR 그래프이다.
- [32] 도 2f는 합성예 6을 통해 합성된 PCDSA-K (Potassium 2-pentacosyl-10,12-diamidooethyl sulfate)의 ^1H NMR 그래프이다.
- [33] 도 2g는 합성예 8을 통해 합성된 PCDSFA

- (4-(pentacosyl-10,12-diamido)benzenesulfonic acid)의 ¹H NMR 그래프이다.
- [34] 도 3은 제조예 1의 진행 중 얻어진 (a) PCDSA-PEDOT:PSS 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 박막을 형성한 후, (b) 상기 박막을 노광한 후, (c) 유리기판 상에 현상된 전체 패턴, (d) 유리기판 상에 현상된 미세 패턴 ((c)의 확대도, scale bar: 200 μ m), (e) 실리콘 웨이퍼 상에 현상된 전체 패턴, 그리고 (f) 실리콘 웨이퍼 상에 현상된 미세 패턴 ((e)의 확대도, scale bar: 200 μ m)을 촬영한 사진들을 나타낸다.
- [35] 도 4는 제조예 3에서 얻어진 (a) 묽은 황산(1M)으로 처리한 전체 패턴, (b) 진한 황산(18M)으로 처리한 전체 패턴, (c) 묽은 황산(1M)으로 처리한 미세 패턴 ((a)의 확대도, scale bar: 200 μ m), 및 (d) 진한 황산(18M)으로 처리한 미세 패턴 ((c)의 확대도, scale bar: 200 μ m)를 촬영한 사진들을 나타낸다.
- [36] 도 5는 제조예 3의 진행 과정 중 얻어진 (a) 황산 용액을 가하기 전, (b) 1M의 묽은 황산을 가한 후, (c, d) 18M의 진한 황산을 가한 후 패턴의 두께를 알파스텝 장비를 사용하여 분석한 그래프들을 나타낸다.
- [37] 도 6은 제조예 1과 제조예 3의 진행과정 중 얻어진 시료들에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [38] 도 7은 제조예 1과 제조예 3의 진행과정 중 얻어진 시료들에 대한 UV-vis 투과 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [39] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [40]
- [41] 수용성 다이아세틸렌
- [42] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 다이아세틸렌은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [43] [화학식 1]
- [44] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$
- [45] 상기 화학식에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10일 수 있다. 일 예로서, n은 2 내지 13이고, m은 2 내지 8이고, x는 2 내지 5일 수 있다. A는 C(O)NH, C(O)O 또는 CONH-Ar일 수 있다. A가 CONH-Ar인 경우, x = O, 여기서 Ar은 페닐기 또는 나프탈렌기일 수 있다. B는 OSO₃B' 또는 OPO₃B'이며 여기서 B'는 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs일 수 있다.
- [46]

- [47] 상기 다이아세틸렌은 사슬 말단에 이온화도가 높은 술폰산기 인산기 등이 포함되어 소수성 작용기인 긴 알킬체인을 구비함에도 불구하고 친수성을 가질 수 있다. 상기 다이아세틸렌은 술폰산기(OSO₃H) 및 인산기(OPO₃H)의 수소이온(H⁺) 대신에 알칼리 금속이 포함되는 경우 즉, 술폰산 알칼리금속염 또는 인산 알칼리 금속염을 구비하는 경우 친수성이 더 향상될 수 있다. 한편, 사슬 중간에 위치한 A는 CONH (아마이드), COO (에스터) 또는 CONH-Ar (여기서 x = O)일 수 있다.
- [48] 이러한 수용성을 나타내는 다이아세틸렌은 수용성 전도성 고분자와 혼합하였을 때, 응집 현상을 줄여 광미세가공을 위한 박막 제조용으로 사용하는 데 유리할 수 있다. 구체적으로, 공지의 다이아세틸렌 산 또는 이의 염의 경우 말단에 카르복실기(COOH) 또는 카복실산 금속염을 구비하는데, 이러한 다이아세틸렌 산 또는 이의 염은 수용성 전도성 고분자와 혼합시 응집 현상이 일어나기 때문에 광미세가공용 조성물로는 적절하지 않을 수 있다. 한편, 상기 다이아세틸렌 내 탄소 사슬의 수(n, m, 및 x)가 위에서 정의된 범위를 만족할 때, 적절한 수용성을 나타낼 수 있다.
- [49] 상기 수용성 전도성 고분자는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))일 수 있다.
- [50]
- [51] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 수용성 다이아세틸렌일 수 있다.
- [52] [화학식 2]
- [53] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_3\text{Na}$
- [54]
- [55] 상기 수용성 다이아세틸렌은 다이아세틸렌 산과, 아미노알킬 하이드로젠 설페이트, 아미노알킬 하이드로젠 포스페이트, 히드록시알킬 하이드로젠 설페이트, 또는 히드록시알킬 하이드로젠 포스페이트를 유기용매에 용해시킨 후, 알칸포스폰산 무수물을 첨가하여 반응시켜 얻을 수 있다.
- [56] 이 때, 상기 수용성 다이아세틸렌은 하기 화학식 1-1로 나타낼 수 있다.
- [57] [화학식 1-1]
- [58] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$
- [59] 상기 화학식 1-1에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 2 내지 10이며, A는 CONH, 또는 COO이고, B는 OSO₃H 또는 OPO₃H 이다.
- [60]
- [61] 상기 화학식 1-1로 표시된 수용성 다이아세틸렌의 다른 예는 하기 화학식 1-1a로 표시될 수 있다.
- [62] [화학식 1-1a]
- [63] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$
- [64]

- [65] 상기 다이아세틸렌 산은 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), ECDA(5,7-eicosadiynoic acid), HCDA(8,10-heneicosadiynoic acid) 및 HDDA(4,6-heptadecadiynoic acid)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [66] 상기 아미노알킬 하이드로젠 설페이트는 2-아미노에틸 하이드로젠 설페이트일 수 있고, 상기 히드록시알킬 하이드로젠 설페이트는 2-히드록시에틸 하이드로젠 설페이트일 수 있고, 상기 아미노알킬 하이드로젠 포스페이트는 2-아미노에틸 다이하이드로젠 포스페이트(2-Aminoethyl dihydrogen phosphate)일 수 있고, 상기 히드록시알킬 하이드로젠 포스페이트는 2-히드록시에틸 하이드로젠 포스페이트일 수 있다.
- [67]
- [68] *상기 유기용매는 N,N-다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 클로로포름(chloroform) 및 다이클로로메탄(dichloromethane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 알칸포스폰산 무수물은 프로판포스폰산 무수물(1-Propanephosphonic anhydride)일 수 있다. 상기 알칸포스폰산 무수물을 첨가하여 반응시키는 단계는 1 ~ 35°C에서 12 ~ 24 시간 동안 교반하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [69] 추가적으로, 상기 화학식 1-1로 표시되는 다이아세틸렌을 알칼리 금속 화합물로 처리하여 하기 화학식 1-2로 표시되는 수용성 다이아세틸렌을 얻을 수 있다.
- [70] [화학식 1-2]
- [71] $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$
- [72] 상기 화학식 1-2에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 2 내지 10이며, B는 $\text{OSO}_3\text{B}'$ 또는 $\text{OPO}_3\text{B}'$ 이고, 여기서 B'는 Li, Na, K, Rb 또는 Cs이다.
- [73] 이 단계에서, 화학식 1-1로 표시된 다이아세틸렌의 말단의 술폰산기(OSO_3H) 및 인산기(OPO_3H)의 수소이온(H^+)은 Li, Na, K, Rb 또는 Cs와 같은 알칼리 금속으로 치환되어, 다이아세틸렌은 술폰산 알칼리금속염 또는 인산 알칼리금속염을 구비하게 되므로 친수성이 더 향상될 수 있다.
- [74] 상기 알칼리 금속 화합물은 소듐 바이카보네이트(sodium bicarbonate)일 수 있다. 다른 예에서, 상기 알칼리 금속 화합물은 NaOH, LiOH, KOH, RbOH, 또는 CsOH 일 수 있고, 이 경우 짝염기 형태의 다이아세틸렌 단량체를 제조할 수 있다.
- [75]
- [76] 광미세가공용 전도성 고분자 조성물
- [77] 본 발명의 일 실시예에 따른 광미세가공용 전도성 고분자 조성물은 수용성 전도성 고분자와 상기 화학식 1, 상기 화학식 2, 상기 화학식 1-1, 또는 상기 화학식 1-2 중 어느 하나로 표시되는 수용성 다이아세틸렌 단량체를 포함한다.

상기 수용성 전도성 고분자는 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트))일 수 있다.

[78] 상기 조성물은 용매로서 물을 포함할 수 있다. 상기 조성물에는, 수용성 전도성 고분자 100 중량부에 대해 수용성 디아세틸렌 단량체는 0.01 내지 50 중량부, 구체적으로 0.5 내지 5 중량부, 일 예로서 2 중량부로 포함될 수 있다. 한편, 물은 수용성 전도성 고분자 100 중량부에 대해 10000 내지 50000 중량부로 포함될 수 있다.

[79] 이러한 조성비를 갖는 전도성 고분자 조성물은 기판 상에 코팅되기에 적절한 점도를 가질 수 있다.

[80] 상기 광미세가공용 전도성 고분자 조성물은 전도성 고분자 수용액 내에 상기 수용성 디아세틸렌 단량체를 용해시켜 얻을 수 있고, 응집이 없는 용액 상태일 수 있다. 이를 위해, 전도성 고분자 수용액과 수용성 디아세틸렌 단량체를 혼합 후 추가적으로 초음파 처리하여 균질한 용액을 얻을 수 있다.

[81]

[82] 광미세가공용 전도성 고분자 조성물을 사용한 미세 패턴 제조방법

[83] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 미세 패턴 제조방법을 도시한 개략도이다.

[84] 도 1을 참조하면, 기판 상에 상기 광미세가공용 전도성 고분자 조성물 즉, 수용성 전도성 고분자와 상기 화학식 1, 상기 화학식 2, 상기 화학식 1-1, 또는 상기 화학식 1-2 중 어느 하나로 표시되는 수용성 디아세틸렌 단량체를 포함하는 조성물을 코팅하여 전도성 고분자 함유 박막을 형성할 수 있다.

[85] 상기 기판은 기재, 모재, 또는 지지체로 명명될 수 있고, 실리콘 웨이퍼, 유리 기판, 플라스틱 기판, 종이, 다른 박막이 코팅된 지지체 또는 금속 기판일 수 있다. 상기 전도성 고분자 함유 박막을 형성하는 단계는 스핀 코팅법, 닥터 블레이드 법 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 예로, 상기 전도성 고분자 함유 박막을 형성하는 코팅은 스핀 코팅일 수 있고, 최소한의 코팅 횟수로 적절한 두께의 박막을 얻을 수 있다.

[86] 이후, 상기 전도성 고분자 함유 박막 상에 포토마스크를 배치하고, 상기 포토마스크 상에 자외선을 조사하여 상기 기판 상에 전도성 고분자 미세 패턴을 형성할 수 있다. 상기 미세 패턴을 형성하는 단계는 상기 자외선 조사에 의해 상기 디아세틸렌 단량체가 가교되어 형성된 폴리디아세틸렌을 상기 전도성 고분자와 함께 구비하는 제1 영역과 상기 포토마스크에 의해 자외선이 차단되어 디아세틸렌 단량체가 잔존하는 제2 영역을 형성하는 노광 단계와 상기 제2 영역을 선택적으로 씻어 내는 현상 단계를 포함할 수 있다.

[87] 자외선 노광은 220 내지 330 nm의 자외선을 10 내지 20분 조사하는 방법으로 수행될 수 있다. 자외선에 의해 특정 영역 내에서 상기 디아세틸렌 단량체가 가교되어 형성된 폴리디아세틸렌은 물에 불용성을 나타내며, 또한 π -오비탈의 중첩에 의한 π -컨쥬게이션된 주쇄를 가짐에 따라 파란색을 나타낼 수 있다. 한편, 상기 포토마스크에 의해 자외선이 차단되어 디아세틸렌 단량체가 잔존하는

제2 영역은 그대로 수용성을 유지하므로, 수용성 용액 일 예로서 물에 의해 씻겨 나갈 수 있다. 그 결과, 음각형 미세 패턴이 형성될 수 있다. 또한, 상기 미세 패턴은 나노 사이즈 또는 마이크로 사이즈의 선폭을 가질 수 있다.

- [88] 상기 미세 패턴 상에 도펀트를 가하여 상기 미세 패턴 내의 전도성 고분자를 도핑할 수 있다. 상기 도펀트는 황산, 술폰산, 개미산, 염산, 과염소산, 질산, 아세트산, DMF(dimethylformamide), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 에틸렌글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 술폰산은 메탄술폰산, 트라이플로로메탄술폰산, 과염소산, 벤젠술폰산 및 파라톨루엔술폰산으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 도펀트를 도핑하는 것은 상기 전도성 고분자의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [89] 상기 도핑 단계는 도펀트를 포함하는 용액으로 상기 미세 패턴을 처리한 후 에탄올 등의 용매로 세척하고, 세척된 박막을 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 건조는 60 내지 160°C에서 수행할 수 있다. 상기 도펀트를 포함하는 용액으로 상기 미세 패턴을 처리하는 것은, 도펀트를 포함하는 용액을 상기 미세 패턴 상에 분사, 도포, 또는 첨가하거나 혹은 상기 미세 패턴이 형성된 기판을 상기 도펀트를 포함하는 용액 내에 침지하는 방법이 사용될 수 있다. 일 예로서, 침지하는 방법이 사용될 수 있다.
- [90] 상기 도펀트는 강산 수용액, 특히 진한 강산 수용액, 일 예로서 15M 이상의 몰농도를 갖는 염산, 질산, 또는 황산일 수 있다. 이러한 강산 수용액이 상기 미세 패턴 상에 가해지는 경우, 상기 미세 패턴 내의 폴리다이아세틸렌이 분해될 수 있다. 이에 더하여, 상기 전도성 고분자가 PEDOT:PSS인 경우 PSS 또한 식각될 수 있다. 그 결과, 강산 수용액으로 처리한 미세 패턴 내에는 전도성 고분자만 잔존하여 전도도가 크게 향상될 수 있다.
- [91] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌 단량체는 분자 내에 소수성의 알킬 사슬과, 술폰산기 또는 인산기인 친수성 말단 그리고, 아마이드(CONH) 결합 혹은 에스터(COO) 결합을 가진 양친성 (amphiphilic) 분자 구조를 가진다. 이러한 다이아세틸렌 단량체는 전도성 고분자와 혼합하여 자발 배향될 수 있는데 그 이유는 전도성 고분자와 수소결합 등의 상호작용이 가능하기 때문이다. 따라서 본 발명의 조성물을 도포 후 광중합 반응을 거치면 미세 패턴 내에서 자발 배향된 폴리다이아세틸렌에 의해서 전도성 고분자도 같이 자발 배향되어 미세 패턴의 전기 전도도가 향상될 수 있다. 또한, 앞서 설명한 바와 같이, 도펀트로 도핑에 의해 전도성 고분자의 전도도가 더 향상될 수 있고, 나아가 도펀트로 진한 강산을 사용한 경우 미세 패턴으로부터 폴리다이아세틸렌을 분해 및 제거할 수 있어 미세 패턴의 전도도가 더 향상될 수 있다. 상기 폴리다이아세틸렌을 제거하는 경우에도 상기 전도성 고분자의 배향은 그대로 유지될 수 있다.
- [92] 한편, 상기 미세 패턴은 디스플레이 소자 또는 전기화학 소자 특히

유기전자소자 등에서 전극으로 사용될 수 있다. 디스플레이 소자는 유기발광다이오드일 수 있고, 전기화학소자는 유기태양전지 또는 염료감응 태양전지일 수 있다. 그 외의 유기전자소자는 유기박막트랜지스터일 수 있다.

[93]

[94] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[95]

[96] <합성예 : 다이아세틸렌 단량체의 합성>

[97] 합성예 1 : PCDSA-Na (Sodium 2-pentacosanoic acid, 10,12-diynamidoethyl sulfate)의 합성

[98] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol)를 2-아미노에틸 하이드로젠 설페이트(2-aminoethyl hydrogen sulfate, 0.31 g, 2.22 mmol)와 함께 N,N-다이메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, 20 mL)에 용해시킨 다음 트리에틸아민(triethylamine, 0.67 g, 6.66 mmol), 에틸아세테이트 용매에 50% 녹아 있는 1-프로판포스포산 무수물 (1-propanephosphonic anhydride) 용액 (2.12 mL, 3.33 mmol)을 넣어 18시간 동안 실온에서 자석 젓개로 저어주며 반응시켰다. 반응 후 물과 다이클로로 메탄을 통해 추출한 다음, 소듐 바이카보네이트(sodium bicarbonate)를 처리하여 다이아세틸렌 단량체 PCDSA-Na를 합성하였다.

[99] IR: (cm⁻¹) v_{max} 723, 781, 955, 1024, 1079, 1221, 1460, 1557, 1641, 2918, 2952, 3295. ¹H NMR: (300 MHz, DMSO-d₆): δ 7.85 (t, 1H), 3.69 (t, J=5.7 Hz, 2H), 3.19 (q, J=5.7 Hz, 2H), 2.26 (t, J=6.9 Hz, 4H), 2.04 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.46-1.23 (m, 32H), 0.85 (t, J=5.7 Hz, 3H). ¹³C NMR: (75 MHz, DMSO-d₆): δ 172.14, 77.96, 65.35, 65.31, 64.38, 35.30, 31.30, 29.00, 28.94, 28.86, 28.70, 28.38, 28.23, 28.16, 27.74, 27.68, 25.20, 22.10, 18.27, 13.96.

[100] 도 2a는 합성예 1을 통해 합성된 PCDSA-Na (Sodium 2-pentacosanoic acid, 10,12-diynamidoethyl sulfate)의 ¹H NMR 그래프이다.

[101]

[102] 합성예 2 : TCDSA-Na (Sodium 2-tricosanoic acid, 10,12-diynamidoethyl sulfate)의 합성

[103] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol) 대신에 2.67 mmol의 TCDA (10,12-tricosadiynoic acid)를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 다이아세틸렌 단량체 TCDSA-Na를 합성하였다.

[104] 도 2b는 합성예 2를 통해 합성된 TCDSA-Na (Sodium 2-tricosanoic acid, 10,12-diynamidoethyl sulfate)의 ¹H NMR 그래프이다.

[105]

[106] 합성예 3 : HCDSA-Na (Sodium 2-heneicosanoic acid, 8,10-diynamidoethyl sulfate)의 합성

[107] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol) 대신에 2.67 mmol의 HCDA(8,10-heneicosadiynoic acid)를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 다이아세틸렌 단량체 HCDSA-Na를 합성하였다.

- [108] 도 2c는 합성예 3을 통해 합성된 HCDSA-Na (Sodium 2-heneicosa-8,10-diynamidoethyl sulfate)의 ¹H NMR 그래프이다.
- [109]
- [110] **합성예 4 : ECDSA-Na (Sodium 2-eicosa-5,7-diynamidoethyl sulfate)의 합성**
- [111] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol) 대신에 2.67 mmol의 ECDA(5,7-eicosadiynoic acid)를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 다이아세틸렌 단량체 ECDSA-Na를 합성하였다.
- [112] 도 2d는 합성예 4를 통해 합성된 ECDSA-Na (Sodium 2-eicosa-5,7-diynamidoethyl sulfate)의 ¹H NMR 그래프이다.
- [113]
- [114] **합성예 5 : HDDSA-Na (Sodium 2-heptadeca-4,6-diynamidoethyl sulfate)의 합성**
- [115] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol) 대신에 2.67 mmol의 HDDA(4,6-heptadecadiynoic acid)를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 다이아세틸렌 단량체 HDDSA-Na를 합성하였다.
- [116] 도 2e는 합성예 5를 통해 합성된 HDDSA-Na (Sodium 2-heptadeca-4,6-diynamidoethyl sulfate)의 ¹H NMR 그래프이다.
- [117]
- [118] **합성예 6 : PCDSA-K (Potassium 2-pentacosa-10,12-diynamidoethyl sulfate)의 합성**
- [119] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol)를 2-아미노에틸 하이드로젠 설페이트(2-Amino ethyl hydrogen sulfate, 0.31 g, 2.22 mmol)와 함께 N,N-다이메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, 20 mL)에 용해시킨 다음 트리에틸아민(triethylamine, 0.67 g, 6.66 mmol), 에틸아세테이트 용매에 50% 녹아 있는 1-프로판포스폰산 무수물 (1-propanephosphonic anhydride) 용액 (2.12 mL, 3.33 mmol)을 넣어 18시간 동안 실온에서 자석 젓개로 저어주며 반응시켰다. 반응 후 물과 다이클로로 메탄을 통해 추출한 다음, 포타슘하이드록사이드를 처리하여 다이아세틸렌 단량체 PCDSA-K를 합성하였다.
- [120] 도 2f는 합성예 6을 통해 합성된 PCDSA-K (Potassium 2-pentacosa-10,12-diynamidoethyl sulfate)의 ¹H NMR 그래프이다.
- [121]
- [122] **합성예 7 : PCDOSANa (Sodium 2-(pentacosa-10,12-diynoloxo)ethane-1-sulfinate)의 합성**
- [123] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol)를 디클로로메탄(Dichloromethane, 20ml)에 용해시킨 다음 DCC(N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide, 0.66mg)와 DMAP(4-Dimethylaminopyridine, 0.06mg)을 첨가하였다. 2-히드록시에탄설포닉 엑시드 소듐 솔트(2-hydroxy ethanesulfonic acid sodium salt 0.328 g, 2.22 mmol)와 함께 넣고 반응을 보낸 후 18시간 동안 실온에서 자석 젓개로 저어주며 반응시킨 후 다이아세틸렌 단량체 PCDOSANa를 합성하였다.

[124]

[125] 합성예 8: PCDSFA (4-(pentacos-10,12-diynamido)benzenesulfonic acid)의 합성

[126] PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid, 1.0 g, 2.67 mmol)를 옥살린 클로라이드(oxalyl chloride, 0.40 ml, 8.01 mmol)을 이용하여 PCDA-Cl로 제조하였다. sulfanilic salt와 함께

N,N-다이메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, 20 mL)에 용해시킨 다음 트리에틸아민(triethylamine, 3.345 ml, 24.03 mmol)을 넣어 18시간 동안 자석 젓개로 저어주며 반응시켰다. 반응 후 필터를 통해 파우더 형태의 생성물을 얻었다. 이를 에터(ether)와 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 및 물(Di-water)로 세척하여 다이아세틸렌 단량체 PCDSFA를 얻었다.

[127] 도 2g는 합성예 8을 통해 합성된 PCDSFA (4-(pentacos-10,12-diynamido)benzenesulfonic acid)의 ¹H NMR 그래프이다.

[128]

[129] <제조예 1: 광미세가공용 조성물 및 패턴의 제조>

[130] 합성예 1에서 얻어진 PCDSA-Na(sodium 2-pentacos-10,12-diynamidoethyl sulfate) 100 mg을 10 ml의 PEDOT:PSS 수용액(sigma-aldrich사)에 용해시킨 다음 10분 동안 초음파 처리하여 충분히 용해시키고, 0.45 mm의 필터를 사용하여 여과하여 불순물을 제거함으로써, PCDSA 단량체가 PEDOT:PSS 수용액에 용해되어 있는 PCDSA-PEDOT:PSS 용액을 얻었다. 제조된 용액을 유리기판 위에 스핀코팅하여 균일한 박막을 형성하였다. 상기 박막 위에 포토마스크를 배치하고, 10분 가량 254 nm 파장의 강한 자외선을 상기 포토마스크를 통해 조사하여 상기 필름 내에 노광 패턴을 형성하였다. 이후, 노광 패턴이 형성된 기판을 물에 조심스럽게 담가 주어 노광 패턴 외의 부분을 식각하여 패턴을 현상하였다.

[131]

[132] <제조예 2: 패턴의 제조>

[133] 유리기판 대신에 실리콘 웨이퍼를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 패턴을 제조하였다.

[134]

[135] 도 3은 제조예 1의 진행 중 얻어진 (a) PCDSA-PEDOT:PSS 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 박막을 형성한 후, (b) 상기 박막을 노광한 후, (c) 유리기판 상에 현상된 전체 패턴, (d) 유리기판 상에 현상된 미세 패턴 ((c)의 확대도, scale bar: 200 μm), (e) 실리콘 웨이퍼 상에 현상된 전체 패턴, (f) 실리콘 웨이퍼 상에 현상된 미세 패턴 ((e)의 확대도, scale bar: 200 μm), 그리고 (g) PET 기판 상에 현상된 전체 패턴을 촬영한 사진들을 나타낸다.

[136] 도 3을 참고하면, 기판으로 유리 기판뿐 아니라 실리콘웨이퍼를 사용한 경우 모두 미세 패턴이 잘 형성되는 것으로 확인할 수 있고, 특히 플렉서블 PET 기판에서도 미세 패턴이 잘 형성됨을 확인하였다.

[137] 또한, 무색의 유리 기판 상에 박막을 형성한 후의 사진(a)에서 박막은 무색이나, 노광된 후(b) 그리고 현상된 후(c, d)의 사진들에서 패턴이 푸른색을 나타내었다. 이러한 결과로부터, 노광되기 전 박막은 다이아세틸렌 단량체를 함유함에 따라 무색을 나타내고, 노광된 영역은 다이아세틸렌 단량체가 고분자화되어 폴리다이아세틸렌으로 변화됨에 따라 푸른색을 나타내는 것으로 추정할 수 있다.

[138]

[139] <제조예 3: 패턴 도핑>

[140] 제조예 1에 따라 제조된 패턴 상에 황산용액 (1M, 10M, 또는 18M)을 가한 후, 에탄올 용매로 세척하였다. 세척된 패턴을 60 °C의 온도에서 건조시켰다.

[141]

[142] 도 4는 제조예 3에서 얻어진 (a) 묽은 황산(1M)으로 처리한 전체 패턴, (b) 진한 황산(18M)으로 처리한 전체 패턴, (c) 묽은 황산(1M)으로 처리한 미세 패턴 ((a)의 확대도, scale bar: 200 μm), 및 (d) 진한 황산(18M)으로 처리한 미세 패턴 ((c)의 확대도, scale bar: 200 μm)를 촬영한 사진들을 나타낸다.

[143] 도 4를 참조하면, 유리기판 상에 형성된 패턴을 묽은 황산(1M)으로 처리한 경우(a, c) 패턴의 색이 처리 전 파란색(도 3 (c, d) 참조)에서 적색으로 변하지만, 진한 황산으로 처리한 경우(b, d) 패턴의 색이 처리 전 파란색에서 무색으로 변하는 것을 알 수 있다. 이로부터, 묽은 황산(1M)으로 처리한 경우, 묽은 황산용액 내에 함유된 물 또는 황산에 의해 패턴 내에 함유된 폴리다이아세틸렌 주쇄의 뒤틀림이 발생하여 주쇄 내 π -오비탈 어레이의 중첩에 일부 왜곡이 생성되어 적색으로 변하는 것으로 추정되고, 진한 황산으로 처리한 경우(b, d)에는 높은 농도의 황산에 의해 패턴 내에 함유된 폴리다이아세틸렌이 분해됨에 따라 무색으로 변하는 것으로 추정되었다.

[144]

[145] 분석예 1: 미세 패턴의 전기적/기계적 특성

[146] 제조예 3에 따라 얻어진 황산용액을 처리한 패턴의 전기 전도도는 500 - 2000 S/cm를 나타내었다. 특히 진한 황산(18M)으로 처리한 경우, 1500-2000 S/cm의 높은 전기전도도가 관찰되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, 절연체인 폴리다이아세틸렌과 더불어서 PEDOT:PSS의 PSS가 높은 농도의 황산에 의해 분해 및 제거됨과 더불어서, 황산이온에 의한 PEDOT의 도핑에 따른 전기 전도도의 향상으로 이해되었다.

[147]

[148] 도 5는 제조예 3의 진행 과정 중 얻어진 (a) 황산 용액을 가하기 전, (b) 1M의 묽은 황산을 가한 후, (c, d) 18M의 진한 황산을 가한 후 패턴의 두께를 알파스텝 장비를 사용하여 분석한 그래프들을 나타낸다.

[149] 도 5를 참조하면, 황산 농도에 비례하여 패턴 두께가 감소되는 것으로 확인되었다(b, c). 이와 같은 두께 감소는 폴리다이아세틸렌과 더불어서

PEDOT:PSS 에 함유된 절연체인 PSS 화합물이 제거되기 때문이며, 감소된 만큼 비례하여 전기전도도가 증가되는 것으로 판단된다.

[150]

[151] 도 6은 제조예 1과 제조예 3의 진행과정 중 얻어진 시료들에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이고, 도 7은 제조예 1과 제조예 3의 진행과정 중 얻어진 시료들에 대한 UV-vis 투과 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[152] 도 6 및 도 7을 참조하면, 노광 직 후 시료는 620 nm에서 흡광 피크를 나타내어 파란색을 나타내지만, 이 시료를 묽은 황산 (1M)으로 처리한 후에는 480 nm에서 흡광 피크를 나타내어 적색으로 색변화가 일어난다. 이런 현상은 노광에 의해 시료 내 다이아세틸렌이 π -오비탈의 중첩에 의한 π -컨쥬게이션된 주쇄를 갖는 폴리다이아세틸렌으로 변화한 것과(파란색), 묽은 황산 용액에 의해 폴리다이아세틸렌 주쇄의 뒤틀림이 발생하여 주쇄 내 π -오비탈 어레이의 중첩에 일부 왜곡이 생성된 것(적색) 때문으로 풀이되었다. 하지만 시료를 진한 황산(18M)으로 처리하는 경우에는, 500 nm 근처에서의 흡광 피크가 사라져, 폴리다이아세틸렌이 진한 황산에 의해 매우 빠르게 분해됨을 알 수 있다.

[153] 또한, 도 7에서 나타내는 바와 같이, 진한 황산으로 처리한 경우, 폴리다이아세틸렌 분자의 분해로 인해 가시광선 영역에서 박막의 투과도가 급격히 증가 (> 90%)되는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 본 실시예들에 따른 전도도가 매우 우수한 전도성 패턴 또는 박막은 투명전극 소재 사용될 수 있음을 의미하며, 나아가 현재 상용화된 투명전극인 ITO를 대체할 수 있음을 의미할 수 있다.

[154] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌:
 [화학식 1]

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$$
 상기 화학식에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며,
 A는 CONH, COO 또는 CONH-Ar (CONH-Ar인 경우 x = O, 여기서 Ar은 페닐기 또는 나프탈렌기)이고,
 B는 $\text{OSO}_3\text{B}'$ 또는 $\text{OPO}_3\text{B}'$ 이며 여기서 B'는 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 수용성 다이아세틸렌:
 [화학식 2]

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_3\text{Na}.$$
- [청구항 3] 다이아세틸렌 산과, 아미노알킬 하이드로젠 설페이트, 아미노알킬 하이드로젠 포스페이트, 히드록시알킬 하이드로젠 설페이트, 또는 히드록시알킬 하이드로젠 포스페이트를 유기용매에 용해시키는 용액을 얻는 단계; 및
 상기 용액 내에 알칸포스폰산 무수물을 첨가하여 반응시켜 하기 화학식 1-1로 표시되는 다이아세틸렌을 얻는 단계를 포함하는 수용성 다이아세틸렌 제조방법:
 [화학식 1-1]

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$$
 상기 화학식 1-1에서,
 n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 2 내지 10이며,
 A는 CONH, 또는 COO이고,
 B는 OSO_3H 또는 OPO_3H 이다.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
 상기 화학식 1-1로 표시되는 다이아세틸렌을 알칼리 금속 화합물로 처리하여 하기 화학식 1-2로 표시되는 수용성 다이아세틸렌을 얻는 단계를 더 포함하는 수용성 다이아세틸렌 제조방법:
 [화학식 1-2]

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$$
 상기 화학식 1-2에서,
 n, m, x, 및 A는 상기 화학식 1-1에서 정의된 바와 같고,
 B는 $\text{OSO}_3\text{B}'$ 또는 $\text{OPO}_3\text{B}'$ 이고, 여기서 B'는 Li, Na, K, Rb 또는 Cs이다.

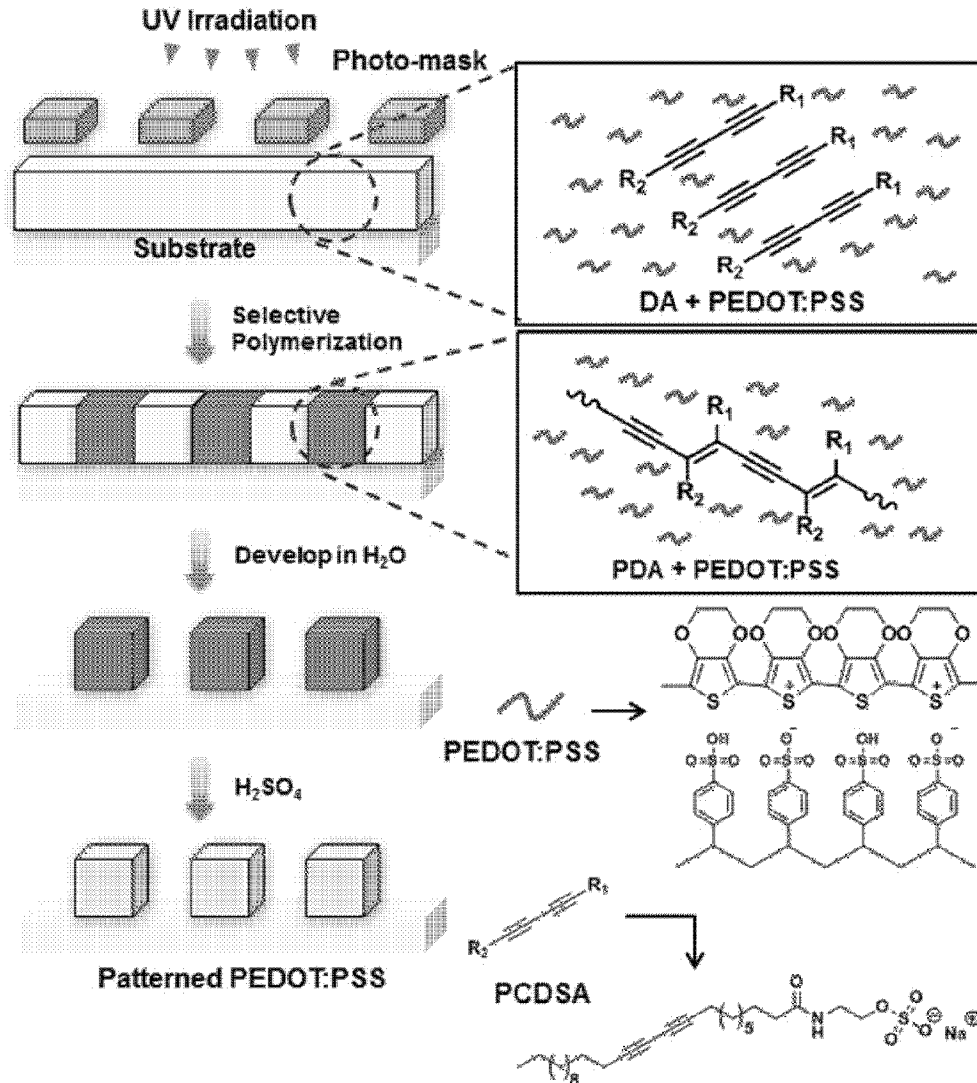
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,
상기 다이아세틸렌 산은 PCDA(10,12-pentacosadiynoic acid), TCDA (10,12-tricosadiynoic acid), ECDA(5,7-eicosadiynoic acid), HCDA(8,10-heneicosadiynoic acid) 및 HDDA(4,6-heptadecadiynoic acid)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 수용성 다이아세틸렌 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 3에 있어서,
상기 아미노알킬 하이드로젠 설페이트는 2-아미노에틸 하이드로젠 설페이트 이고,
상기 히드록시알킬 하이드로젠 설페이트는 2-히드록시에틸 하이드로젠 설페이트인 다이아세틸렌 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 3에 있어서,
상기 알칸포스폰산 무수물은 프로판포스폰산 무수물인 다이아세틸렌 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 4에 있어서,
상기 알칼리 금속 화합물은 소듐 바이카보네이트인 다이아세틸렌 제조방법.
- [청구항 9] 수용성 전도성 고분자와 하기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌 단량체를 포함하는 광미세가공용 조성물:
[화학식 1]
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$$

상기 화학식에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며,
A는 CONH, COO 또는 CONH-Ar (CONH-Ar인 경우 x = O, 여기서 Ar은 페닐기 또는 나프탈렌기)이고,
B는 OSO₃B' 또는 OPO₃B'이며 여기서 B'는 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs이다.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 수용성 전도성 고분자는 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(4-스티렌설포네이트))인 광미세가공용 조성물.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 단량체는, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 광미세가공용 조성물:
[화학식 2]
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_3\text{Na}.$$
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,
상기 조성물은 물을 더 포함하고,
상기 물은 수용성 전도성 고분자 100 중량부에 대해 10000 내지 50000 중량부로 포함되는 광미세가공용 조성물.

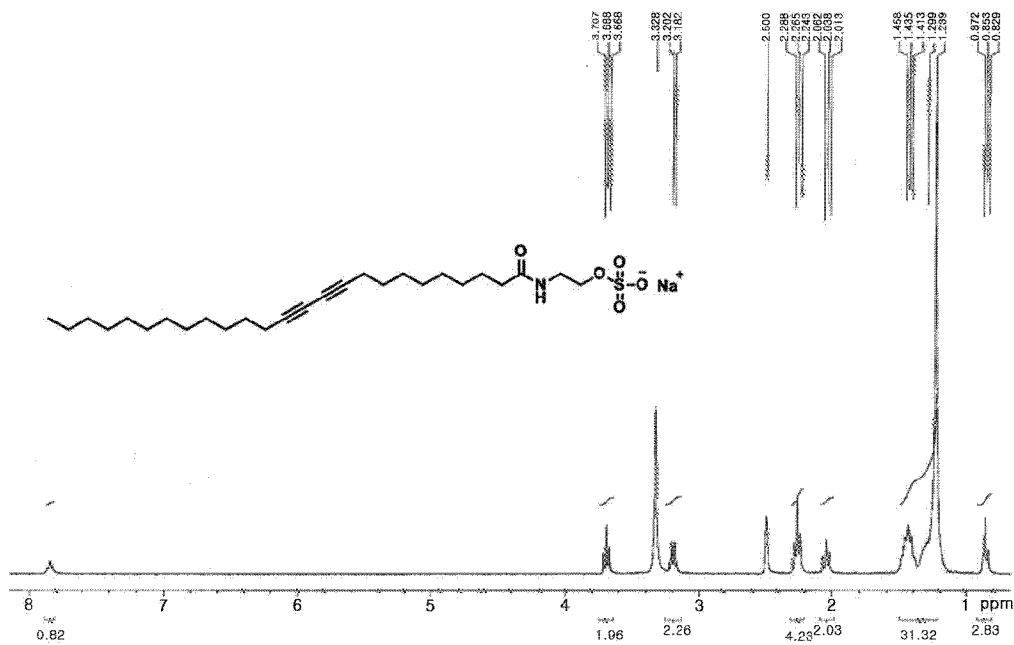
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,
상기 수용성 전도성 고분자 100 중량부에 대해 상기 수용성 다이아세틸렌 단량체는 0.01 내지 50 중량부로 포함되는 광미세가공용 조성물.
- [청구항 14] 수용성 전도성 고분자와 하기 화학식 1로 표시되는 수용성 다이아세틸렌 단량체를 포함하는 광미세가공용 조성물을 제공하는 단계:
기판 상에 상기 광미세가공용 조성물을 코팅하여 전도성 고분자 함유 박막을 형성하는 단계;
상기 전도성 고분자 함유 박막 상에 포토마스크를 배치하고, 상기 포토마스크 상에 자외선을 조사하여, 상기 다이아세틸렌 단량체가 가교되어 형성된 폴리다이아세틸렌을 상기 전도성 고분자와 함께 구비하는 제1 영역과 상기 포토마스크에 의해 자외선이 차단되어 상기 다이아세틸렌 단량체가 잔존하는 제2 영역을 형성하는 노광 단계; 및
상기 제2 영역을 선택적으로 제거하여 전도성 고분자 미세 패턴을 형성하는 미세 패턴 형성 방법:
[화학식 1]
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{A}-(\text{CH}_2)_x-\text{B}$$

상기 화학식에서, n은 2 내지 20이고, m은 2 내지 15이고, x는 0 내지 10이며,
A는 CONH, COO 또는 CONH-Ar (CONH-Ar인 경우 x = O, 여기서 Ar은 페닐기 또는 나프탈렌기)이고,
B는 OSO₃B' 또는 OPO₃B'이며 여기서 B'는 H, Li, Na, K, Rb 또는 Cs이다.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 기판은 실리콘 웨이퍼, 유리 기판, 플라스틱 기판, 종이 또는 금속 기판인 미세 패턴의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 14에 있어서,
상기 전도성 고분자 미세 패턴을 황산, 술폰산, 개미산, 염산, 과염소산, 질산, 아세트산, DMF (dimethylformamide), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 에틸렌글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상으로 도펀트로 도핑하는 단계를 더 포함하는 미세 패턴의 제조방법.
- [청구항 17] 청구항 16에 있어서,
상기 도핑과 동시에 상기 전도성 고분자 미세 패턴 내의 상기 폴리다이아세틸렌 선택적으로 분해하는 미세 패턴의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 14에 있어서,
상기 전도성 고분자 미세 패턴은 유기 전자 소자의 전극인 미세 패턴 제조방법.

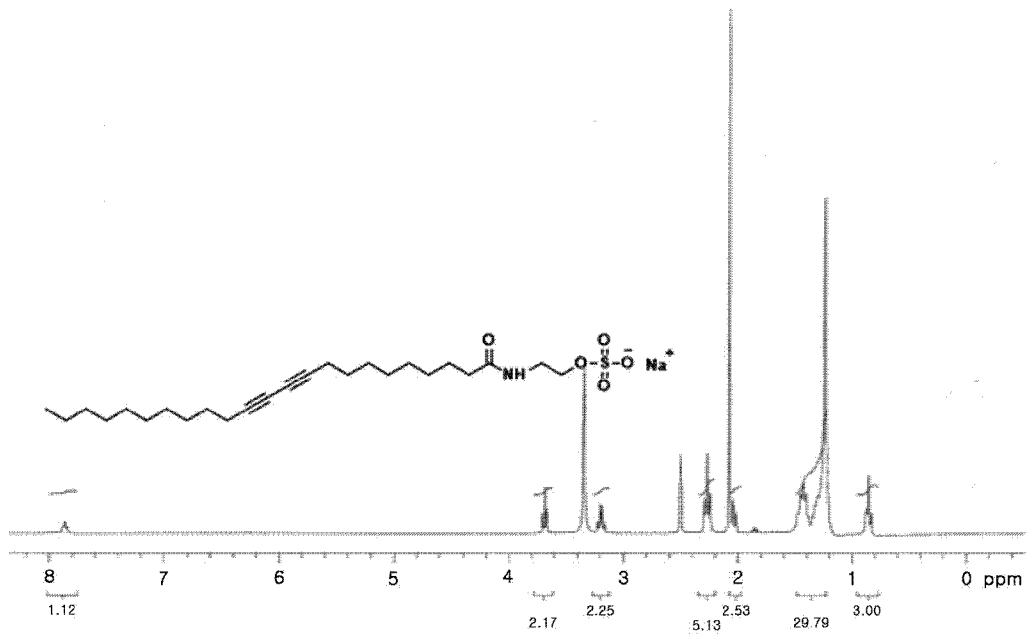
[도1]



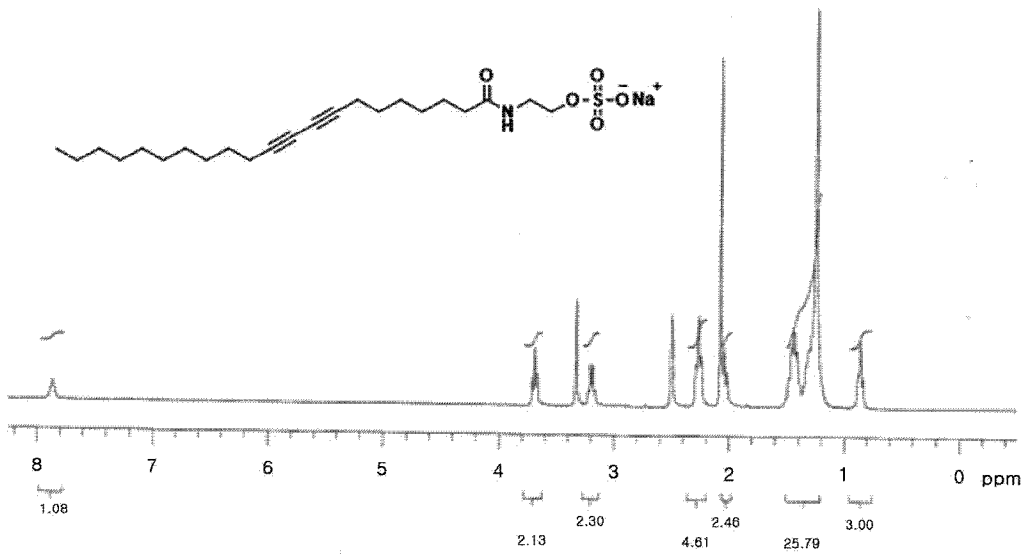
[도2a]



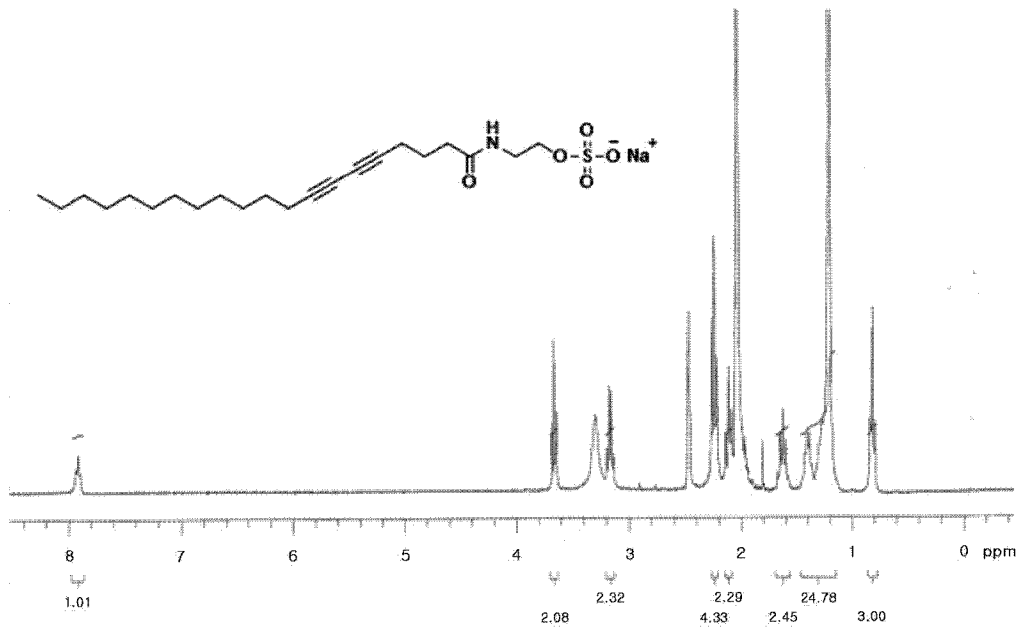
[도2b]



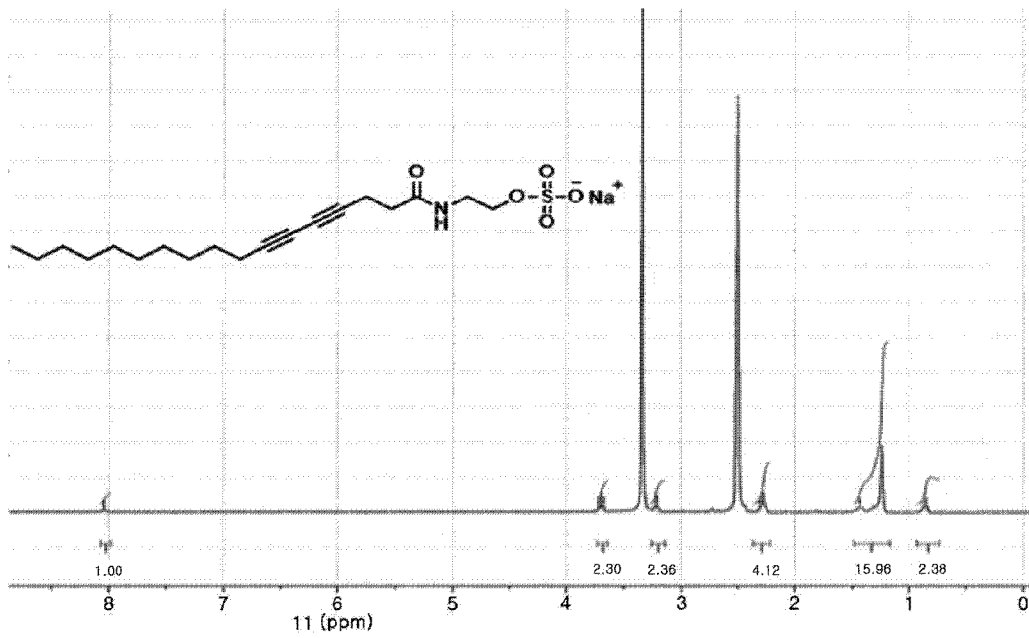
[도2c]



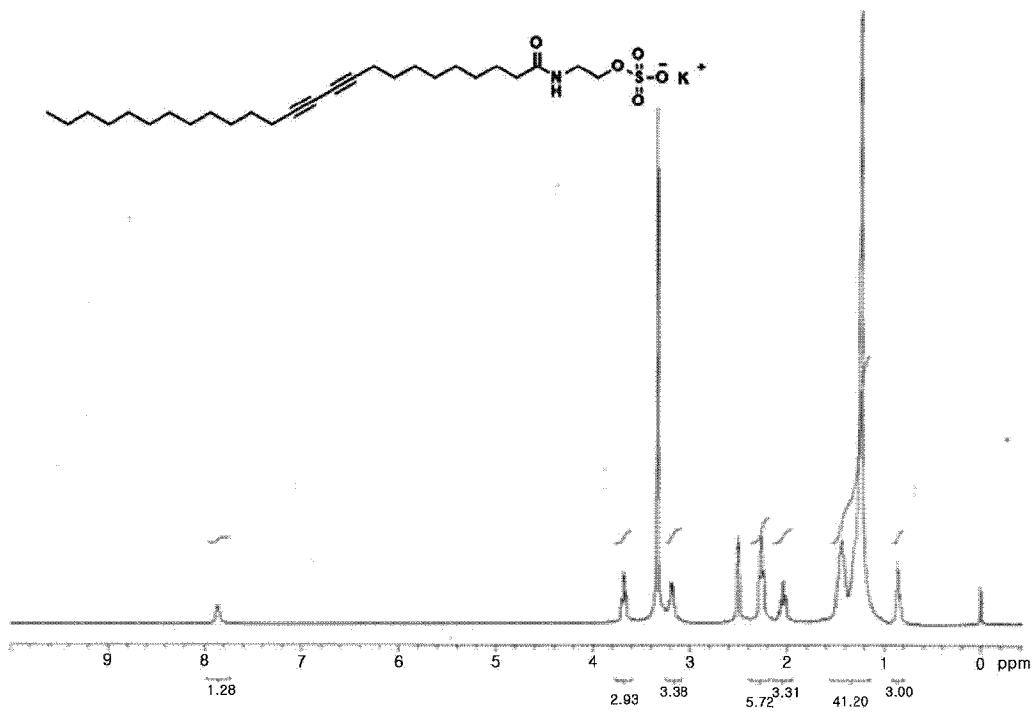
[도2d]



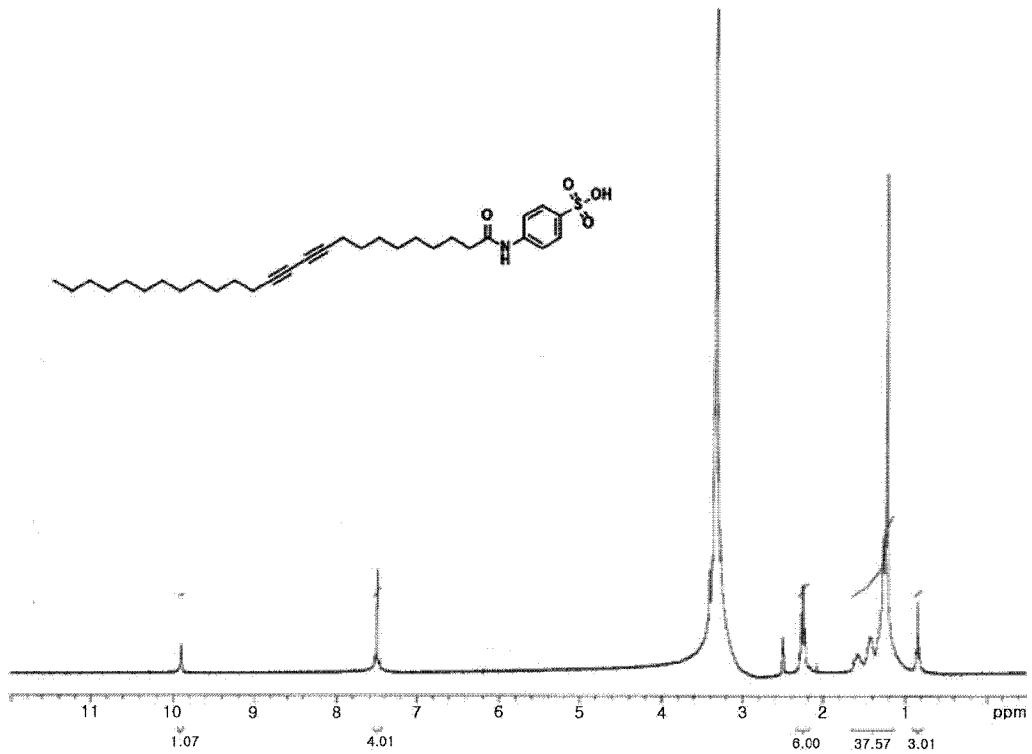
[도2e]



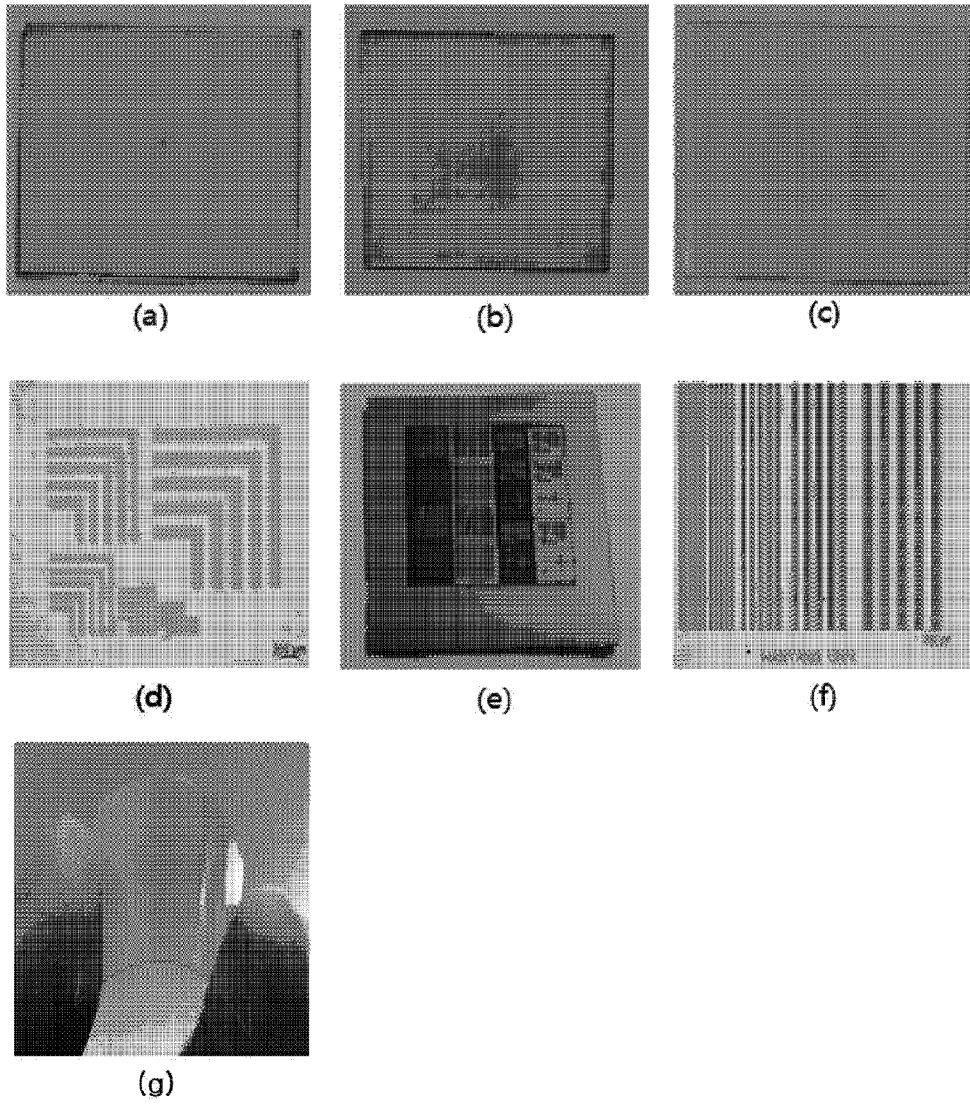
[도2f]



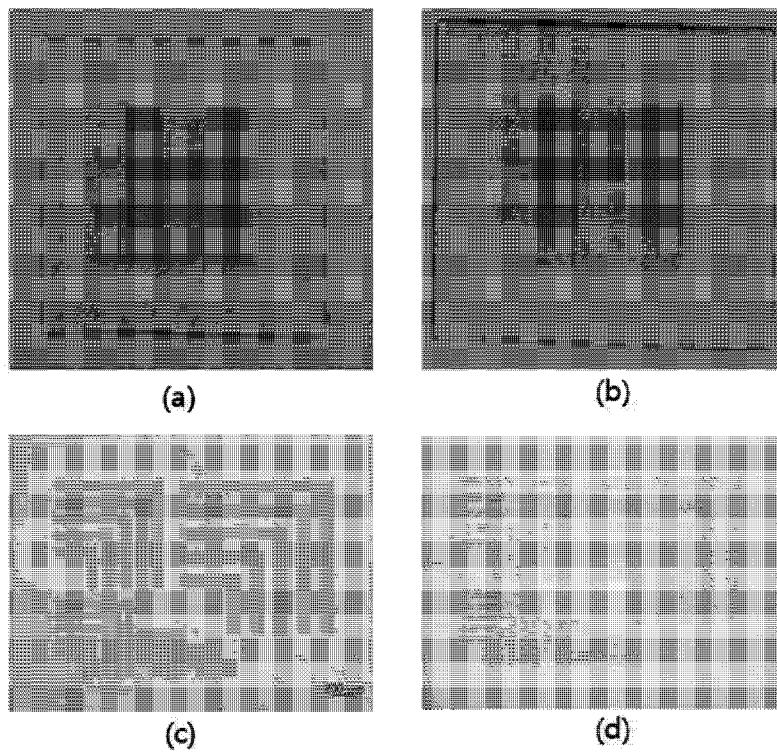
[도2g]



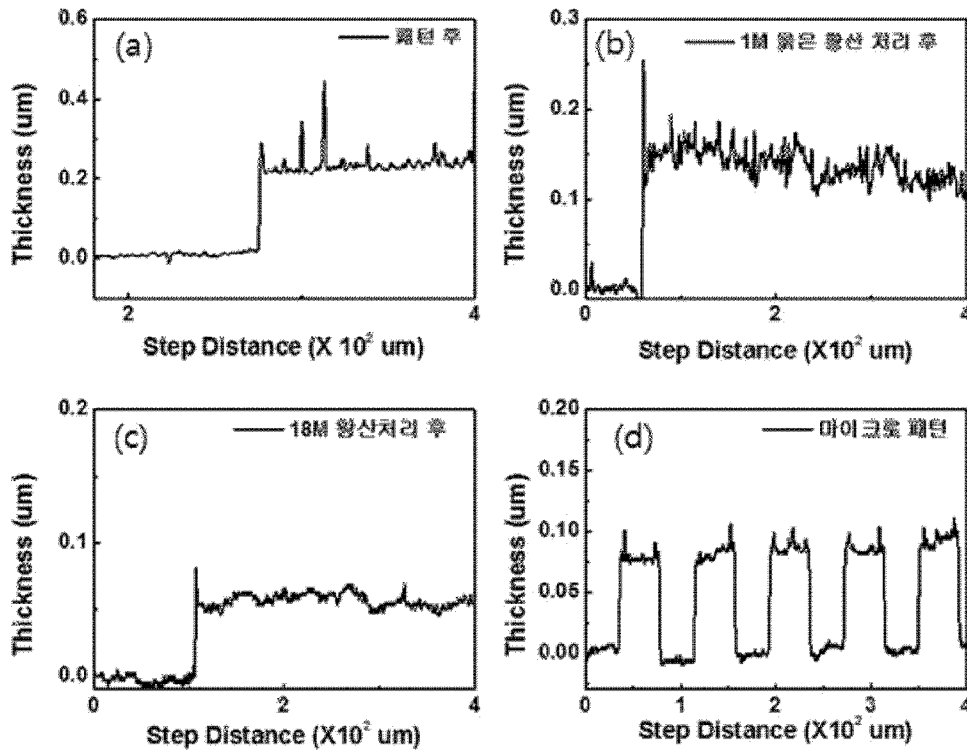
[도3]



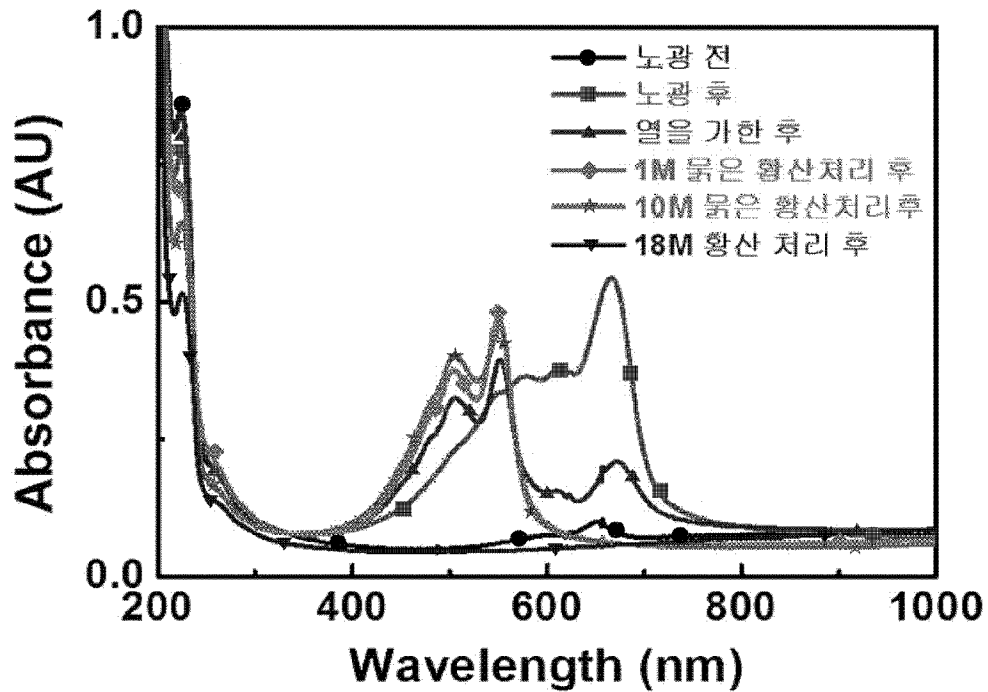
[도4]



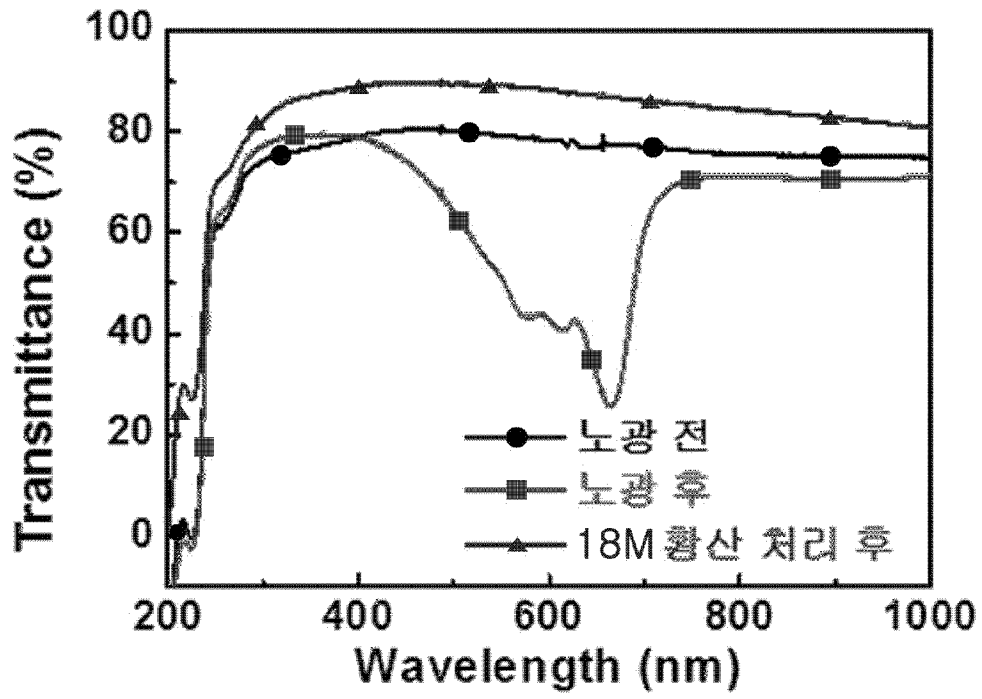
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/004458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 305/14(2006.01)i, C07C 303/24(2006.01)i, C07C 303/42(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, G03F 7/20(2006.01)i, G03F 1/76(2012.01)i, C08L 81/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 305/14; A61K 31/70; C08G 61/12; G02F 1/136; G02F 1/1341; C09D 201/00; G03C 1/68; A61K 9/127; C07C 303/24; C07C 303/42; G03F 7/004; G03F 7/20; G03F 1/76; C08L 81/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, Caplus), Google & Keywords: diacetylene, conductive polymer, PEDOT, PSS, light fine processing, doping, organic electronic device, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BRUEHL, R. E. et al., "Polymerized Liposome Assemblies: Bifunctional Macromolecular Select in Inhibitors Mimicking Physiological Select in Ligands", <i>Biochemistry</i> , 2001 [Electronic publishing: 26 April 2001], vol. 40, no. 20, pages 5964-5974 See abstract; and diagram 3.	1-8
Y		9-18
Y	JP 2014-152320 A (TAYCA CORP.) 25 August 2014 See claims 1-11; and paragraphs [0012], [0050], [0063], [0090]-[0093], [0106].	9-18
Y	US 4581315 A (GARITO, A. F.) 08 April 1986 See column 16, lines 38-42; column 22, example 22; and claims 1, 6, 7.	9-18
Y	LEE, Sang Woo et al., "Secondary Doping of Vapor Phase Polymerization Based on Conductive PEDOT Thin Film by Sulfuric Acid Treatment", <i>Polymer(Korea)</i> , 2015, vol. 39, no. 5, pages 721-726 See abstract.	16,17
X	WO 98-37902 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 03 September 1998 See figure 1.	1,2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 JULY 2017 (26.07.2017)

Date of mailing of the international search report

26 JULY 2017 (26.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/004458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	XIA, Y. et al., "Solution-processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices", <i>Advanced Materials</i> , 2012, vol. 24, no. 18, pages 2436-2440 See page 2436.	16,17
A	KR 10-2009-0008694 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 22 January 2009 See the entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/004458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2014-152320 A	25/08/2014	JP 6138509 B2	31/05/2017
US 4581315 A	08/04/1986	AU 541737 B2	17/01/1985
		AU 546234 B1	22/08/1985
		AU 5895880 A	08/01/1981
		AU 5903580 A	08/01/1981
		CA 1158598 A	13/12/1983
		CA 1203541 A	22/04/1986
		CA 1230129 A	08/12/1987
		EP 0021695 A2	07/01/1981
		EP 0021695 A3	18/03/1981
		EP 0021695 B1	02/10/2002
		EP 0022618 A2	21/01/1981
		EP 0022618 A3	18/03/1981
		EP 0022618 B1	04/12/1985
		EP 0077577 A2	27/04/1983
		EP 0077577 A3	29/06/1983
		EP 0077577 B1	04/12/1985
		EP 0081477 A2	15/06/1983
		EP 0081477 A3	10/08/1983
		EP 0081477 B1	20/10/1999
		EP 0137679 A1	17/04/1985
		IL 60116 A	30/04/1984
		IL 60205 A	31/03/1986
		JP 06-072905 A	15/03/1994
		JP 07-207261 A	08/08/1995
		JP 2648289 B2	27/08/1997
		JP 56-042229 A	20/04/1981
		JP 56-043220 A	21/04/1981
		JP 60-089437 A	20/05/1985
		US 4431263 A	14/02/1984
		US 4439514 A	27/03/1984
		US 4536450 A	20/08/1985
		US 4615962 A	07/10/1986
		WO 98-37902 A1	03/09/1998
AU 733692 B2	24/05/2001		
CA 2281684 A1	03/09/1998		
CA 2281684 C	29/08/2006		
EP 1019064 A1	19/07/2000		
EP 1019064 A4	08/11/2006		
US 2001-0036931 A1	01/11/2001		
US 6235309 B1	22/05/2001		
US 6663886 B2	16/12/2003		
KR 10-2009-0008694 A	22/01/2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 305/14(2006.01)i, C07C 303/24(2006.01)i, C07C 303/42(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, G03F 7/20(2006.01)i, G03F 1/76(2012.01)i, C08L 81/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 305/14; A61K 31/70; C08G 61/12; G02F 1/136; G02F 1/1341; C09D 201/00; G03C 1/68; A61K 9/127; C07C 303/24; C07C 303/42; G03F 7/004; G03F 7/20; G03F 1/76; C08L 81/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 다이아세틸렌, 전도성 고분자, PEDOT, PSS, 광미세가공, 도핑, 유기전자소자, 전극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	BRUEHL, R. E. 등, "Polymerized liposome assemblies: bifunctional macromolecular selectin inhibitors mimicking physiological selectin ligands", Biochemistry, 2001 [전자공개: 2001.04.26], 제40권, 제20호, 페이지 5964-5974 초록; 및 도식 3 참조.	1-8
Y		9-18
Y	JP 2014-152320 A (TAYCA CORP.) 2014.08.25 청구항 1-11; 및 단락 [0012], [0050], [0063], [0090]-[0093], [0106] 참조.	9-18
Y	US 4581315 A (GARITO, A. F.) 1986.04.08 컬럼 16, 라인 38-42; 컬럼 22, 실시예 22; 및 청구항 1, 6, 7 참조.	9-18
Y	이상우 등, "기상 중합으로 제조된 PEDOT 박막의 산 처리에 의한 2차 도핑", Polymer(Korea), 2015, 제39권, 제5호, 페이지 721-726 초록 참조.	16, 17
X	WO 98-37902 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 1998.09.03 도면 1 참조.	1, 2

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 26일 (26.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 26일 (26.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



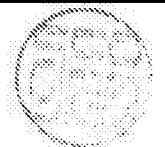
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	XIA, Y. 등, “Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices”, Advanced Materials, 2012, 제24권, 제18호, 페이지 2436-2440 페이지 2436 참조.	16,17
A	KR 10-2009-0008694 A (엘지디스플레이 주식회사) 2009.01.22 전체 문헌 참조.	1-18

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2014-152320 A	2014/08/25	JP 6138509 B2	2017/05/31
US 4581315 A	1986/04/08	AU 541737 B2	1985/01/17
		AU 546234 B1	1985/08/22
		AU 5895880 A	1981/01/08
		AU 5903580 A	1981/01/08
		CA 1158598 A	1983/12/13
		CA 1203541 A	1986/04/22
		CA 1230129 A	1987/12/08
		EP 0021695 A2	1981/01/07
		EP 0021695 A3	1981/03/18
		EP 0021695 B1	2002/10/02
		EP 0022618 A2	1981/01/21
		EP 0022618 A3	1981/03/18
		EP 0022618 B1	1985/12/04
		EP 0077577 A2	1983/04/27
		EP 0077577 A3	1983/06/29
		EP 0077577 B1	1985/12/04
		EP 0081477 A2	1983/06/15
		EP 0081477 A3	1983/08/10
		EP 0081477 B1	1999/10/20
		EP 0137679 A1	1985/04/17
		IL 60116 A	1984/04/30
		IL 60205 A	1986/03/31
		JP 06-072905 A	1994/03/15
		JP 07-207261 A	1995/08/08
		JP 2648289 B2	1997/08/27
		JP 56-042229 A	1981/04/20
		JP 56-043220 A	1981/04/21
		JP 60-089437 A	1985/05/20
		US 4431263 A	1984/02/14
		US 4439514 A	1984/03/27
		US 4536450 A	1985/08/20
		US 4615962 A	1986/10/07
WO 98-37902 A1	1998/09/03	AU 6343098 A	1998/09/18
		AU 733692 B2	2001/05/24
		CA 2281684 A1	1998/09/03
		CA 2281684 C	2006/08/29
		EP 1019064 A1	2000/07/19
		EP 1019064 A4	2006/11/08
		US 2001-0036931 A1	2001/11/01
		US 6235309 B1	2001/05/22
		US 6663886 B2	2003/12/16
KR 10-2009-0008694 A	2009/01/22	없음	