



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월01일  
(11) 등록번호 10-2789059  
(24) 등록일자 2025년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) C08L 1/28 (2006.01)  
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/004 (2013.01)  
C08L 1/284 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-0181058  
(22) 출원일자 2023년12월13일  
심사청구일자 2023년12월13일  
(56) 선행기술조사문헌  
W02023085414 A1  
KR1020220060853 A  
Polymer Bulletin 1997, 39, 597-604  
Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 1380

(73) 특허권자  
충남대학교산학협력단  
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)  
(72) 발명자  
최재학  
대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 104동 1702호  
엄준호  
대전광역시 유성구 대학로 45, 스카이뷰로드 907호  
이수빈  
대전광역시 서구 대덕대로161번길 12, 403호  
(74) 대리인  
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 13 항

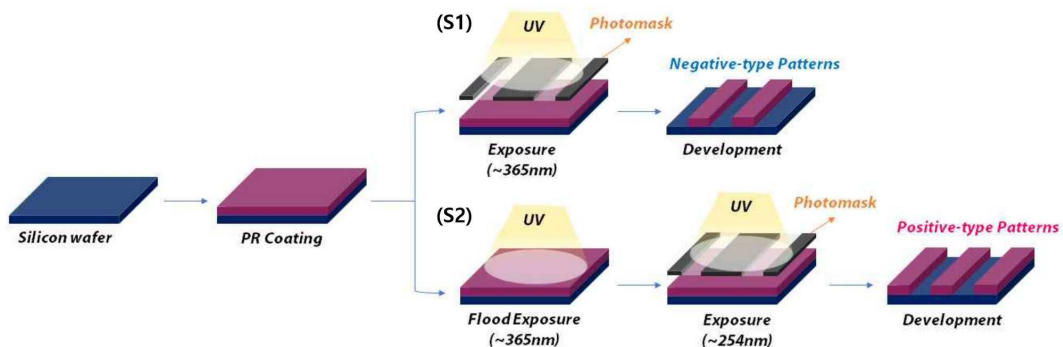
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스 기반 감광가역성 고분자를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 감광가역성 포토레지스트 조성물은 자체감광가역성 특성을 가지는 수용성 포토레지스트 조성물이며, 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제없이 OLED 소자 제조 시 하부층을 손상시키지 않고 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있어, 미세패턴의 형성이 가능하여 포토리소그래피를 활용한 고성능, 고해상도 OLED를 제조할 수 있다. 유해한 유기물질 대신 물을 포함하며 패턴의 수정이 용이함은 물론, 원료 회수가 가능하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있다는 점에서 종래 감광성 포토레지스트 조성물에서는 구현할 수 없는 친환경성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/038 (2013.01)

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186121
과제번호	20012622
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	소재부품산업미래성장동력
연구과제명	리소그래피(Lithography) 공정에 의한 OLED 화소 형성 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31
공지에외적용	: 있음

---

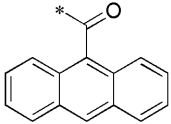
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 감광가역성(photo-reversible) 치환기를 함유하는 셀룰로오스 에테르계 고분자를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물.

[화학식 1]



**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 수용성인 감광가역성 포토레지스트 조성물.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

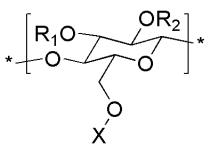
상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하이드록시알킬기를 포함하는 반복단위를 함유하는 감광가역성 포토레지스트 조성물.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 함유하는 고분자인 감광가역성 포토레지스트 조성물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 모두 수소가 아니며,

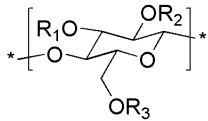
X는 상기 화학식 1로 표시되는 감광가역성 치환기이다.

**청구항 5**

제 4항에 있어서,

상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 고분자인 감광가역성 포토레지스트 조성물.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 모두 수소가 아니다.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 셀룰로오스 에테르계 고분자의 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 대 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비는 2 내지 15 : 1을 만족하는 감광가역성 포토레지스트 조성물.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

중류수에 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자를 1 내지 20 중량%로 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중에서 선택되는 어느 한 항의 감광가역성 포토레지스트 조성물을 경화하여 제조한 경화물.

**청구항 9**

셀룰로오스 에테르의 하이드록시알킬기를 일부 감광가역성 화합물의 감광가역성 치환기로 치환하는 에스테르화 단계;를 포함하고,

상기 감광가역성 화합물은 카르복실기 및 안트라세닐기를 함유하는 감광가역성 포토레지스트 조성물의 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 9항에 있어서,

상기 에스테르화 단계를 통해 제조된 고분자를 물과 혼합하는 단계;를 더 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물의 제조방법.

**청구항 12**

(s1) 제1항 내지 제7항 중에서 선택되는 어느 한 항의 감광가역성 포토레지스트 조성물을 도포하는 단계; 및

(s2) 상기 조성물에 노광한 뒤, 현상하여 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 미세패턴의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 (s2) 단계는, 상기 조성물에 포토마스크를 이용하여 노광하여 노광부를 경화시키는 단계; 및 비노광부를 물을 이용하여 현상하는 단계;를 포함하는 미세패턴의 제조방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 (s2) 단계는, 상기 조성물 전체를 1차노광하여 경화시키는 단계; 포토마스크를 이용하여 2차 노광하여 광분해부를 형성하는 단계; 및 광분해부를 물을 이용하여 현상하는 단계를 포함하는 미세패턴의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 기반 감광가역성 고분자를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 코로나19 팬데믹 이후, 언택트 시대가 도래하면서 온라인 회의와 교육등의 비대면 활동이 더욱 증가함에 따라, 고화질 디스플레이의 중요성이 부각되고 있다. 특히 유기전계발광표시장치(OLED)에 대한 연구개발이 집중되고 있다. OLED는 기존의 액정표시장치(LCD)와 달리 별도의 백라이트 기관 없이 자체 발광을 가능하여 가볍고 얇게 다양한 형태의 디스플레이로 제조 가능하며 색 재현율과 명암비에서 LCD에 비해 우수한 성능을 보여주고 있다. 특히, 고해상도 디스플레이 분야에서 OLED의 적용이 확대되고 있다.

[0004] 하지만 OLED의 대형 디스플레이 적용에는 여전히 어려움이 있다. 특히, OLED의 기관 위에 위치하는 두 전극 사이에 발광층(EML)을 패터닝 하기 위한 방법 중, 파인메탈 마스크(FMM)를 이용한 열진공증착 기법의 경우, 대형 디스플레이에 적용하기에는 기술적 한계가 있다. 구체적으로 실감형 초고해상도 디스플레이를 형성하기 위해서는 최소 2,000ppi(pixels per inch) 이상의 화소 형성이 요구되는데, FMM은 공정상 상부에 위치하는 특성으로 물리적인 마스크 처짐현상(mask sagging)이 일어나게 되고, 마스크 두께로 인해 마스크 새도우 현상이 일어나는 치명적인 문제점이 발생한다. 또한 FMM은 일반적인 마스크(CMM)에 비해 높은 내열성 및 미세 개구패턴의 정밀도가 요구되므로 기술적 진입장벽이 높다.

[0005] 한편, 전 세계적으로 환경문제가 대두되는 가운데 디스플레이 제조 산업에서도 디스플레이 양산 시에 발생하는 폐기물이나 사용하는 포토레지스트 자체의 화학 물질로 인한 대기 오염 방지를 위한 친환경적인 공정 개발에 활발한 모습을 보이고 있다.

[0006] 일반적으로 반도체 양산 공정 중 미세 회로패턴 형성에 기관 위에 포토레지스트를 도포하고 패턴 마스크와 빛을 이용하여 선택적으로 노광, 현상 처리하여 패턴을 형성해주는 포토리소그래피(Photo-lithography) 공정이 널리 이용되고 있다. 상기 포토리소그래피 공정에 포토레지스트와 이를 현상시키는 포토레지스트 박리액이 사용되는데, 범용적 포토레지스트는 폴리히드록시스티렌, 폴리아크릴레이트 등의 고분자 기재 수지, 감광제, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트 등의 유기용매 등을 포함하며, 포토레지스트의 박리액은 에틸렌 옥사이드나 프로필렌 옥사이드 같은 유해한 유기물질을 포함한다. 이러한 유기물질이 산화되면서 벤젠이나 포름알데히드같은 유독성 화합물을 발생하여 환경과 인체에 악영향을 끼치는 문제점이 존재한다.

[0007] 또한, 기존의 감광성 포토레지스트는 노광에 따라 화학적 구조가 바뀌며 그 회수에 어려움이 있으며, 유기용제형 포토레지스트의 경우 유기용제에 의해 OLED가 변질될 수 있어 OLED의 포토리소그래피 공정에 적용이 한계가 있다. 이에 따라 고해상도 디스플레이 제조 및 친환경적인 공정 실현을 위해 회수가 가능한 수용성 포토레지스트의 개발이 필요한 실정이다.

[0008] 따라서, 대형 초고해상도 OLED 디스플레이 제조를 위해, 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제없이 OLED 소자 제조 시 하부층을 손상시키지 않고 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있으며, 동시에 유해한 유기물질을 포함하지 않고 회수가 가능한 감광성 포토레지스트 조성물에 대한 연구개발이 절실히 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 종래의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 자체감광가역성 특성을 가지는 수용성 포토레지스트 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 또다른 목적은 네가티브형과 포지티브형 모두 적용이 가능하며, 형성된 패턴을 용이하게 수정

할 수 있는 감광가역성 포토레지스트 조성물 및 이로부터 형성된 경화물을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 또다른 목적은 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제 없이 OLED 소자 제조 시 하부층을 손상시키지 않고 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있는 감광가역성 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

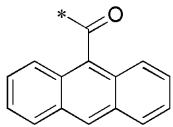
[0013] 또한, 본 발명의 또다른 목적은 유해한 유기물질을 포함하지 않으며, 원료 회수가 가능하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있는 친환경적 포토레지스트 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 본 발명자들은 상술한 목적을 달성하기 위하여 끊임없이 연구한 결과, 수용성 고분자의 관능기를 감광가역성 치환기로 특정 몰비만큼 치환하여 제조된 특정 반복단위를 포함하는 고분자의 경우, 상기 고분자가 감광가역성 및 수용성을 모두 가짐으로써, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물은 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제 없이도 OLED 소자 제조 시 하부층을 손상시키지 않는 고해상도 디스플레이 화소형성용 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있을 뿐만 아니라, 유해한 유기물질을 포함하지 않으며, 원료 회수가 가능하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0016] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 감광가역성(photo-reversible) 치환기를 함유하는 셀룰로오스 에테르계 고분자를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0017] [화학식 1]

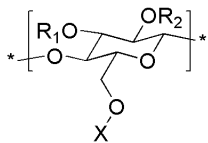


[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 수용성일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하이드록시알킬기를 포함하는 반복단위를 함유할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 함유하는 고분자일 수 있다.

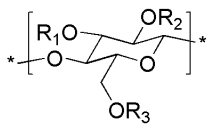
[0022] [화학식 2]



[0023] 상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필일 수 있고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>은 모두 수소가 아니며, X는 상기 화학식 1로 표시되는 감광가역성 치환기이다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 고분자일 수 있다.

[0026] [화학식 3]



[0027] 상기 화학식 3에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필일 수 있고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 모두 수소가 아니다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자의 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 대 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비는 2 내지 15 : 1을 만족할 수 있다.

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 증류수에 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자를 1 내지 20 중량%로 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명은 상술한 감광가역성 포토레지스트 조성물을 경화하여 제조한 경화물을 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명은 셀룰로오스 에테르의 하이드록시알킬기를 감광가역성 화합물의 감광가역성 치환기로 치환하는 에스테르화 단계;를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감광가역성 화합물은 카르복실기 및 안트라세닐기를 함유할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 에스테르화 단계를 통해 제조된 고분자를 물과 혼합하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명은 (s1) 상술한 감광가역성 포토레지스트 조성물을 도포하는 단계; 및 (s2) 상기 조성물에 노광한 뒤, 현상하여 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 미세패턴의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (s2) 단계는, 상기 조성물에 포토마스크를 이용하여 노광하여 노광부를 경화시키는 단계; 및 비노광부를 물을 이용하여 현상하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (s2) 단계는, 상기 조성물 전체를 1차노광하여 경화시키는 단계; 포토마스크를 이용하여 2차 노광하여 광분해부를 형성하는 단계; 및 광분해부를 물을 이용하여 현상하는 단계를 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0039] 본 발명의 감광가역성 포토레지스트 조성물은 자체감광가역성 특성을 가지는 수용성 포토레지스트 조성물이며, 네가티브형과 포지티브형 모두 적용이 가능하며, 형성된 패턴을 용이하게 수정할 수 있다. 또한, 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제없이 OLED 소자 제조 시 하부층을 손상시키지 않고 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있어, 미세패턴의 형성이 가능하여 포토리소그래피를 활용한 고성능, 고해상도 OELD를 제조할 수 있다.
- [0040] 나아가, 본 발명의 감광가역성 포토레지스트 조성물은 유해한 유기물질 대신 물을 포함하며 패턴의 수정이 용이함은 물론, 원료 회수가 가능하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있다는 점에서 종래 감광성 포토레지스트 조성물에서는 구현할 수 없는 친환경성을 가질 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0042] 도 1은 일 실시예에 따른 감광가역성 포토레지스트 조성물의 포토리소그래피 공정 모식도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 감광가역성 포토레지스트 조성물로부터 형성된 네거티브형 패턴(negative-type patterns)의 광학현미경 이미지이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 감광가역성 포토레지스트 조성물로부터 형성된 네거티브형 패턴(positive-type patterns)의 광학현미경 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0043] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0044] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일 반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효 과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0045] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0046] 또한 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [0047] 또한 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기제가 없는 한

다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0048] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치 범위 외의 값 역시 정의된 수치 범위에 포함된다.

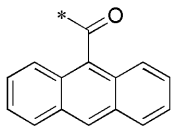
[0049] 또한, 본 명세서에서 "~ 계 고분자"는 "~ 고분자의 유도체"를 모두 포함하는 광의의 개념이다.

[0050] 또한, 본 명세서에서 "광감가역성"은 광원에 의해 광가고 또는 광분해가 가역적으로 일어나는 성질을 의미한다.

[0051] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 감광가역성 포토레지스트 조성물 및 이의 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0052] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 감광가역성(photo-reversible) 치환기를 함유하는 셀룰로오스 에테르계 고분자를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 감광가역성 고분자이며, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하이드록시알킬기를 포함하는 반복단위를 함유할 수 있다. 이 경우, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 상기 반복단위의 하이드록시알킬기 일부가 상술한 감광가역성 치환기로 치환되어 상기 화학식 1로 표시되는 감광가역성 치환기를 함유하는 반복단위를 포함하는 감광가역성 고분자를 제조할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 수용성일 수 있고, 구체적으로 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 물에 5중량%로 투입하였을 때 침전물이나 미용해 고분자 없이 용해될 수 있다, 이를 통해 상기 포토레지스트 조성물은 유해한 유기물질을 물로 대체할 수 있고, 현상액을 물 사용할 수 있으며, 현상 공정 이후 원료 회수가 용이하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있다는 점에서 종래 감광성 포토레지스트 조성물에서는 구현할 수 없는 우수한 친환경성을 나타낼 수 있다. 만일 비수용성 고분자를 사용할 경우, 균일하지 않은 패턴을 형성하거나 미세한 패턴 형성에 어려움이 있어 바람직하지 않다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 증류수(물)에 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자를 총계는 0.1 내지 30중량%, 1 내지 20 중량%, 또는 2 내지 10 중량%로 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

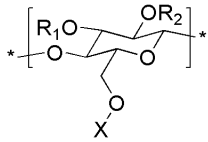
[0058] 본 발명의 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자의 일 예로, 하이드록시 프로필 메틸 셀룰로오스(hydroxy propyl methyl cellulose), 하이드록시 에틸 메틸 셀룰로오스(hydroxy ethyl methyl cellulose), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose), 하이드록시 메틸 셀룰로오스(hydroxy methyl cellulose), 하이드록시 에틸 셀룰로오스(hydroxy ethyl cellulose) 및 하이드록시 프로필 셀룰로오스(hydroxy propyl cellulose) 등에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게 하이드록시 메틸 셀룰로오스 또는 하이드록시 에틸 셀룰로오스 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0059] 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 바이오 매스로부터 통상적으로 사용되거나 공지된 방법에 따라 제조된 것일 수 있다. 상기 바이오 매스는 목재 또는 비목재를 포함할 수 있고, 예를 들면, 상기 목재는 소나무, 전나무, 낙엽송 등을 포함하는 침엽수(소프트우드) 및 유칼립투스, 포플라, 자작나무 등을 포함하는 활엽수(하드우드) 등이 있으며, 비목재는 면, 벼짚, 밀짚, 갈대, 바가스, 대나무, 케나프, 파피루스, 아마, 에스파토, 주트, 사바이, 그라스, 대마, 옥수수대, 바나나잎, 황마, 아바카, 코이어, 파인애플, 모시, 사이잘, 헤네켄, 삼 및 왕겨 등이 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자를 구성하는 적어도 하나의 글루코스 반복단위 내에 상기 감광가역성 치환기가 1개 이상, 1 내지 2개, 또는 3개 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 패턴형성 성능을 나타낼 수 있다.

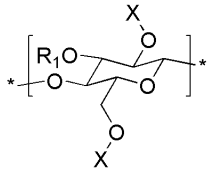
[0061] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 2, 2-1, 또는 2-2로 표시되는 반복단위를 함유할 수 있다.

[0062] [화학식 2]



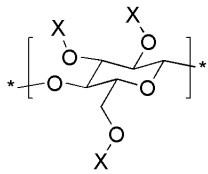
[0063]

[0064] [화학식 2-1]



[0065]

[0066] [화학식 2-2]

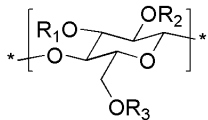


[0067]

[0068] 상기 화학식 2, 2-1 및 2-2에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필일 수 있고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 모두 수소가 아니며, X는 상기 화학식 1로 표시되는 감광가역성 치환기이다. 구체적으로 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 하이드록시메틸 또는 하이드록시에틸일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 함유할 수 있다.

[0070] [화학식 3]

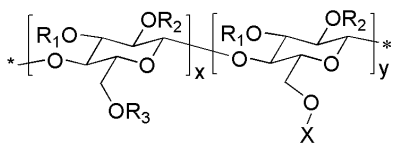


[0071]

[0072] 상기 화학식 3에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필일 수 있고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 모두 수소가 아니다. 구체적으로 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 하이드록시메틸 또는 하이드록시에틸일 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 함유할 수 있다. 구체적으로 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0074] [화학식 4]



[0075]

[0076] 상기 화학식 4에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필일 수 있고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 모두 수소가 아니며, x 및 y는 실수이고, X는 상기 화학식 1로 표시되는 감광가역성 치환기이다. 상기 x 및 y는 각 반복단위의 몰분율이며, 구체적으로 x는 상기 화학식 4의 고분자 내에 포함된 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰분율이고, y는 상기 화학식 4의 고분자 내에 포함된 상기 화학식 2로

표시되는 반복단위의 몰분율이며,  $x+y=1$ 이고, 구체적으로  $R_1$  내지  $R_3$ 은 서로 독립적으로 하이드록시메틸 또는 하이드록시에틸일 수 있다.

- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자의 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 대 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(몰분율비), 즉 상기 화학식 4의  $x:y$ 는 0.5 내지 50: 1, 1 내지 50: 1, 1 내지 20: 1, 2 내지 15: 1, 2 내지 9: 1을 만족할 수 있고, 또는 0.5 내지 5: 1, 1 내지 3: 1, 또는 3 내지 20: 1, 5 내지 15: 1, 또는 8 내지 10: 1, 또는 10 내지 15: 1를 만족할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 셀룰로오스 에테르계 고분자의 경우, 수용성을 나타낼 수 있고 미세패턴 형성 성능이 뛰어난 포토레지스트 조성물을 제조할 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 고분자의 경우, 물에 대한 용해도가 나쁘며, 미세패턴 형성에 어려움이 있을 수 있어 선호되지 않는다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자에 있어서 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰분율(상기 화학식 4의  $y$ )이 패턴 형성 확보를 위하여 0.05 이상, 0.1 이상, 0.2 이상, 0.3 이상, 0.4 이상일 수 있고, 수용성 확보를 위하여 0.8 미만, 0.7 미만, 0.6 미만, 0.5 미만 또는 0.4 미만인 것이 바람직할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 에테르계 고분자에 있어서 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰분율(상기 화학식 4의  $x$ )이 패턴 형성 확보를 위하여 0.95 이하, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하일 수 있고, 수용성 확보를 위하여 0.05 초과, 0.1 초과, 0.2 초과, 0.3 초과 또는 0.4 초과인 것이 바람직할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자는 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 g/mol, 30,000 내지 150,000 g/mol 또는 50,000 내지 100,000 g/mol일 수 있다.
- [0081] 본 발명은 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 함유하는 고분자, 구체적으로 셀룰로오스 에테르의 하이드록시알킬기 일부를 감광가역성 화합물의 감광가역성 치환기로 치환하는 에스테르화 단계;를 포함하는 감광가역성 포토레지스트 조성물의 제조방법을 제공할 수 있다. 여기서, 상기 감광가역성 화합물은 상술한 바와 동일하므로 생략한다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 에스테르화 단계를 통해 제조된 고분자를 물과 혼합하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 감광가역성 포토레지스트 조성물에서 고분자의 함량은 용이하게 조절될 수 있으며, 총계는 0.1 내지 30중량%, 1 내지 20 중량%, 또는 2 내지 10 중량%일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0083] 본 발명은 상술한 감광가역성 포토레지스트 조성물을 경화하여 제조한 경화물을 제공할 수 있다. 상기 감광가역성 포토레지스트 조성물은 네가티브형 포토레지스트 뿐만이 아니라, 포지티브형 포토레지스트의 용도에서 사용할 수 있으며, 감광가역성을 가짐에 따라 패턴 수정이 용이하다는 장점이 있다. 또한, 상기 감광가역성 포토레지스트 조성물은 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제 없이도 OLED 소자 제조 시 하부층을 손상시키지 않는 고해상도 디스플레이 화소형성용 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있을 뿐만 아니라, 유해한 유기물질을 포함하지 않으며, 원료 회수가 가능하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [0084] 본 발명은 (s1) 상술한 감광가역성 포토레지스트 조성물을 도포하는 단계; 및 (s2) 상기 조성물에 노광한 뒤, 현상하여 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 미세패턴의 제조방법을 제공한다. 일 실시예에 따른 미세패턴의 제조방법은 물을 이용하여 현상하기 때문에 종래 유기용매에 의해 소재가 손상되어 OLED의 포토리소그래피 공정의 어려움을 효과적으로 해결할 수 있으며, 상기 감광가역성 포토레지스트 조성물을 이용함으로써 하부층을 손상시키지 않고 포토리소그래피 공정에 적용할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (s1) 단계는 통상적으로 이용하는 도포 방법을 사용할 수 있고, 비제한적인 예로, 롤 코팅 방법, 스핀 코팅 방법 및 스핀 레스 코팅 방법 등을 사용할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 도포 두께는 제조하고자 하는 패턴의 형상에 따라 용이하게 조절될 수 있지만, 1nm 내지 1000 $\mu$ m, 10nm 내지 100 $\mu$ m일 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 도포 이후에는 조성물의 용매인 물을 제거하는 건조단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 포토레지스트막이 형성될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (s2) 단계는, 상기 조성물, 즉 포토레지스트막에 포토마스크를 이용하여 노광하여 노광부를 경화시키는 단계; 및 비노광부를 물을 이용하여 현상하는 단계;를 포함할 수 있다. 이를 통해 노광부가 경화되어 경화부가 패턴화 되는 네가티브형 패턴을 형성할 수 있다. 상기 노광은 포토레지스트 공정에 사용하는 UV광원, 구체적으로 365nm 파장의 UV광원을 사용할 수 있다.

[0087] 본 발명의 다른 실시예에 따라, 상기 (s2) 단계는, 상기 조성물, 즉 포토레지스트막 전체를 1차 노광하여 경화시키는 단계; 포토마스크를 이용하여 2차 노광하여 광분해부를 형성하는 단계; 및 광분해부를 물을 이용하여 현상하는 단계를 포함할 수 있다. 이를 통해 1차 노광에 의해 경화되었던 부분이 2차 노광에 의해 가역적으로 비가교부가 되어 2차 비노광부가 패턴화 되는 포지티브형 패턴을 형성할 수 있다. 상기 1차 노광은 포토레지스트 공정에서 사용하는 UV광원, 구체적으로 365nm 파장의 UV광원을 사용할 수 있고, 2차 노광은 220 내지 260 nm 파장의 UV광원을 사용할 수 있지만, 가역적 가교반응을 유도할 수 있는 광원이라면 크게 제한하지 않고 사용할 수 있다.

[0088] 또한, 상기 포토마스크의 형상은 통상의 것을 사용하거나 제조하여 사용하여도 무방하며, 상기 포토레지스트막을 현상하는 현상액은 물(증류수)을 이용할 수 있고, 이를 통해 OLED 하부층에 손상이 가지 않으면서 원료를 회수할 수 있는 친환경 미세패턴을 형성하는 방법을 제공할 수 있다.

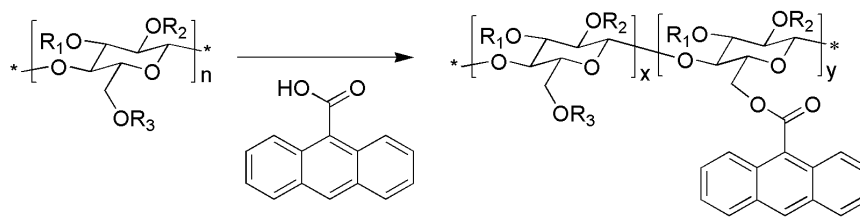
[0089] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0090] [물성평가방법]

[0091] 1) 물에 대한 용해도 : 상온(25℃) 100ml의 증류수에 제조예의 고분자를 5 중량% 투입 및 교반하고, 모든 고분자가 용해되면 우수, 고분자의 일부라도 녹지않고 남아있다면 나쁨으로 하여, 물에 대한 용해도를 평가하였다.

[0093] [제조예] 감광가역성 고분자 제조

[0094] [제조예 1]



[0095]

[0096] (상기 반응식에서, n은 반복단위의 수(중합도(DP))이며, x 및 y는 각 반복단위의 몰분율이고 실수이다.)

[0097] Sigma-Aldrich사(434965)의 2-하이드록시 에틸 셀룰로오스(Mw:90,000g/mol) 2.0g, 9-안트라센 카복실산 0.09g(0.4mmol), 카르보닐디이미다졸 1g 및 리튬클로라이드 3g을 디메틸아세트아미드 100ml에 용해 후 60℃질소 분위기 하에서 16시간 동안 반응시켜 치환반응을 완료하였다. 상기 반응물을 디클로로메탄에 가하여 얻은 침전물을 감압여과를 통해 유기물과 분리한 후 진공감압 오븐을 사용하여 25℃의 온도에서 24시간 건조시켜, 최종적으로 노란색 고체 형태의 9-안트라센 에틸 셀룰로오스(9-Anthracene Ethyl Cellulose)를 제조하였다.

[0098] 제조예 1의 고분자를  $^1\text{H-NMR}$  분석하여 각 반복단위의 몰비를 계산하였으며, 그 결과  $x:y=12:1$ 로 나타났다.

[0099] [제조예 2]

[0100] 상기 제조예 1에서 9-안트라센 카복실산을 0.11g(0.5mmol) 투입하였다는 점을 제외하고 제조예 1와 동일하게 수행하였다. 제조예 2의 고분자를  $^1\text{H-NMR}$  분석하여 각 반복단위의 몰비를 계산하였으며, 그 결과  $x:y=9:1$ 로 나타났다.

[0101] [제조예 3]

[0102] 상기 제조예 1에서 9-안트라센 카복실산을 0.4g(2mmol) 투입하였다는 점을 제외하고 제조예 1와 동일하게 수행하였다 제조예 2의 고분자를  $^1\text{H-NMR}$  분석하여 각 반복단위의 몰비를 계산하였으며, 그 결과  $x:y=2:1$ 로 나타났다.

[0103] [제조예 4]

[0104] 상기 제조예 1에서 9-안트라센 카복실산을 0.6g(2.5mmol) 투입하였다는 점을 제외하고 제조예 1와 동일하게 수행하였다. 제조예 2의 고분자를  $^1\text{H-NMR}$  분석하여 각 반복단위의 몰비를 계산하였으며, 그 결과  $x:y=1:1$ 로 나타났다.

- [0105] [제조예 5]
- [0106] 상기 제조예 3에서 2-하이드록시 에틸 셀룰로오스 대신 동등유사 물성의 비치환된 셀룰로오스((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>)(Sigma-Aldrich)를 사용하였다는 점을 제외하고 제조예 3과 동일하게 수행하였다.
- [0108] [실시예 및 비교예] 감광가역성 포토레지스트 조성물 제조
- [0109] 하기 표 1에 따른 고분자를 각각 3차 증류수에 5중량%씩 투입하고 교반한 후 0.45 및 0.2 $\mu$ m 시린지 필터로 여과하여 자체 감광가역성 수용성 포토레지스트 용액을 제조하였다. 또한, 비교예 1은 고분자로 상기 제조예 1의 2-하이드록시 에틸 셀룰로오스를, 비교예 2는 상기 제조예 5의 고분자를 사용하였다.
- [0111] [평가예 1] 네가티브형 패턴 형성
- [0112] 실시예에서 제조된 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 회전 도포한 후 핫플레이트 위에서 90℃에서 60초간 가열하여 증류수를 제거해 두께 약 200nm의 포토레지스트 막을 형성하였다. UV-LED (파장: 365 nm) 포토리소그래피 장비를 이용하여 패턴이 형성된 포토마스크를 통한 노광 과정을 진행한 후 증류수를 이용하여 60초간 현상하여 네가티브형 패턴을 얻었다. 상기 포토마스크는 100 $\mu$ m 및 10 $\mu$ m 간격의 줄무늬 패턴이 형성된 것을 사용하였다. 상기 실시예 3의 조성물로 형성된 패턴을 도 2에 도시하였다.
- [0113] [평가예 2] 포지티브형 패턴 형성
- [0114] 실시예에서 제조된 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 회전 도포한 후 핫플레이트 위에서 90℃에서 60초간 가열하여 증류수를 제거하여 두께 약 180nm의 포토레지스트 막을 형성하였다. UV-LED (파장: 365 nm) 포토리소그래피 장비를 이용하여 포토레지스트 막 전체를 노광하였다. 이후 원자외선(Deep UV, 파장: 220-260 nm) 노광 장비를 이용하여 패턴이 형성된 포토마스크를 통한 노광 과정을 진행한 후 증류수를 이용하여 60초간 현상하여 포지티브형 패턴을 얻었다. 상기 포토마스크는 100 $\mu$ m 및 10 $\mu$ m 간격의 줄무늬 패턴이 형성된 것을 사용하였다. 상기 실시예 3의 조성물로 형성된 패턴을 도 3에 도시하였다.
- [0115] 상기 네가티브형 및 포지티브형 패턴은 광학현미경을 이용하여 선폭 측정을 통해 확인하였으며, 아래의 기준에 따라 패턴 형성 성능을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0116] × : 패턴이 형성되지 않음.
- [0117] △ : 100 $\mu$ m 및 10 $\mu$ m 패턴이 형성되지만 해상도가 떨어짐.
- [0118] ○ : 100 $\mu$ m 및 10 $\mu$ m 패턴 형성이 잘 되며 해상도가 우수함.

**표 1**

[0120]	고분자	x	y	물에 대한 용해도	네가티브형 패턴 형성	포지티브형 패턴 형성
비교예 1	2-하이드록시 에틸 셀룰로오스	-	-	우수	×	×
비교예 2	제조예 3	0.75	0.25	우수	△	△
실시예 1	제조예 1	0.93	0.07	우수	○	○
실시예 2	제조예 2	0.9	0.1	우수	○	○
실시예 3	제조예 3	0.67	0.33	우수	○	○
실시예 4	제조예 4	0.5	0.5	우수	○	○

- [0121] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 감광가역성 고분자를 포함하는 포토레지스트 조성물의 경우, 수용성을 나타내며 감광가역 특성을 가짐에 따라 네가티브형 뿐만이 아니라 포지티브형 패턴 형성이 가능하다는 것을 확인하였다.
- [0122] 특히, 안트라센 구조를 함유하는 반복단위의 몰 비에 따라 수용성이나 패턴형성 성능이 달라지는데, 상기 고분자의 x:y가 2 내지 9 : 1을 만족하는 경우, 가장 우수한 성능을 나타내었다. 또한, 비교예 2과 같이 모든 셀룰로오스 반복단위의 치환기가 하이드록시로 되어있는 셀룰로오스의 경우, 패턴형성시 미흡한 결과를 나타내었다.
- [0123] 이를 통해, 일 실시예에 따른 감광가역성 포토레지스트 조성물은 별도의 광개시제 및 감광성 첨가제없이 미세패턴형성이 가능하고 형성된 패턴을 용이하게 수정할 수 있을 뿐만이 아니라, 유기용매를 이용하지 않고 물을 이

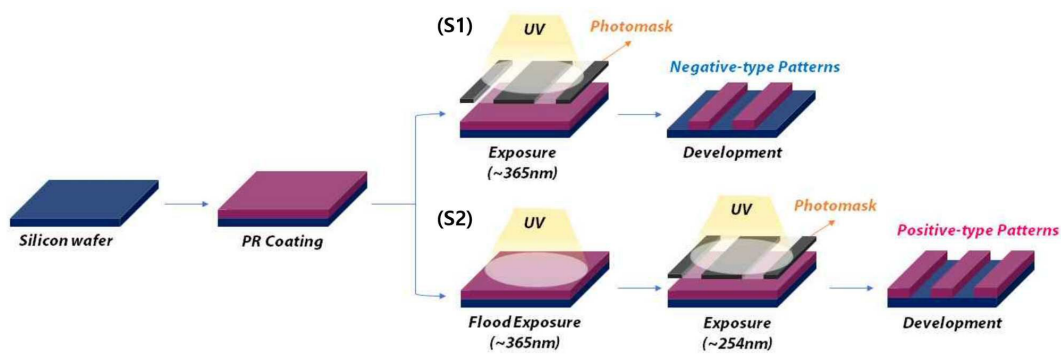
용하며, 나아가 현상 공정 이후 원료회수가 가능하여 폐유기물을 현저히 감소시킬 수 있다는 점에서 종래 기술에 비하여 매우 친환경적이라는 것을 알 수 있다.

[0124] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

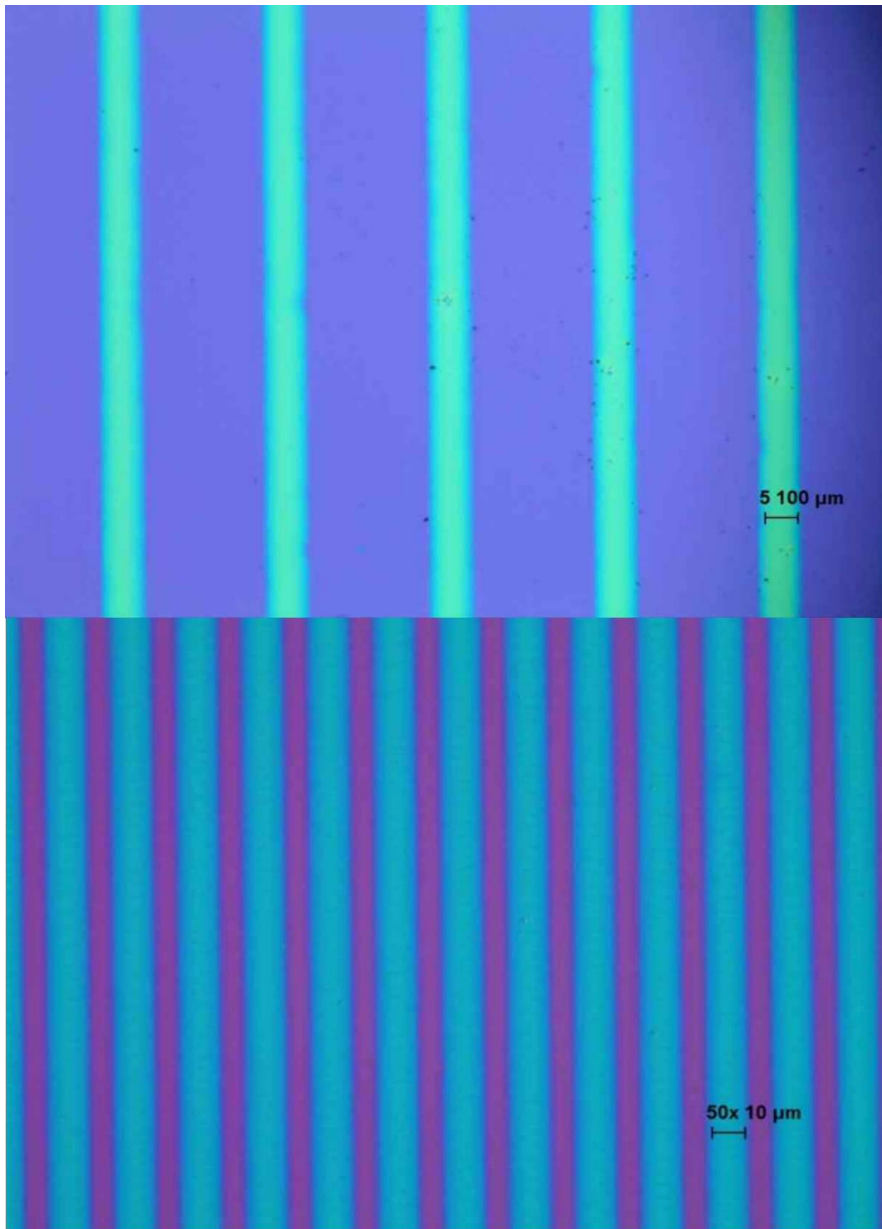
[0125] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

