



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0096145  
(43) 공개일자 2019년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/32 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)  
H01L 51/56 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/32 (2013.01)  
C07F 7/10 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0015746  
(22) 출원일자 2018년02월08일  
심사청구일자 2018년02월08일

(71) 출원인  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)  
서울시립대학교 산학협력단  
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내)  
(72) 발명자  
이진균  
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)  
손종찬  
경기도 오산시 오산로160번길 14, 112동 501호 (원동, 대림이편한세상1단지아파트)  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **첨가제를 포함하는 고불소화 포토레지스트용 불소계 현상 용매 및 이를 이용한 유기 발광 다이오드 디스플레이 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 실라잔(silazane) 유도체 또는 하이드로실란(hydrosilane) 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 불소계 현상 용제용 첨가제, 이를 포함하는 불소계 현상 용매, 이를 이용한 유기 발광 다이오드 디스플레이 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 첨가제를 포함하는 현상 용매를 이용하여 현상 공정을 수행하는 경우, 순수한 불소 용제만 사용한 현상 공정 대비 하부 박막에 대한 손상이 최소화되고, 유기 발광 다이오드의 안정적인 구동을 이끌어낼 수 있을 뿐만 아니라 성능도 향상되며, 반복적인 포토 리소그래피 공정을 통해 다색 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01L 51/56** (2013.01)

(72) 발명자

**정병준**

서울특별시 성동구 고산자로 164, 109동 801호 (행당동, 행당한신아파트)

**채승근**

충청남도 아산시 탕정면 매곡천길 207

**배준한**

서울특별시 노원구 노원로 532, 909동 1402호 (상계동, 상계주공9단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10051650

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 고분소계 재료 기반 포토리소그래피 패터닝 공정을 통한 10  $\mu\text{m}$ 급 OLED픽셀 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

실라잔(silazane) 유도체 또는 하이드로실란(hydrosilane) 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 불소계 현상 용제용 첨가제.

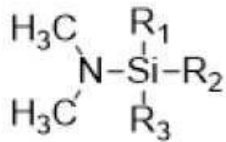
#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 첨가제는 불소계 현상 용매 100 부피%에 대하여 0.001 내지 1%의 부피로 포함되는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 실라잔 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제:

[화학식 1]

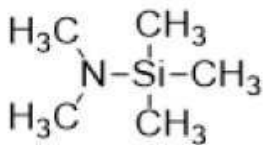


상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>는 각각 동일하거나 상이하며, (C1~C6)알킬, 아릴 및 (C1~C2)알킬로 치환된 아민으로 구성된 군에서 선택됨.

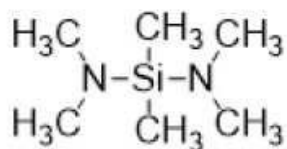
#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 실라잔 유도체는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제:

[화학식 1-1]



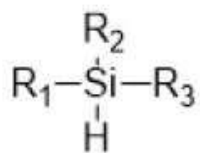
[화학식 1-2]



#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 하이드로실란 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제:

[화학식 2]

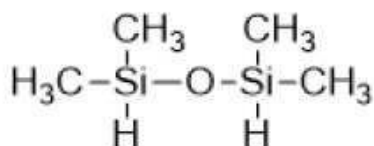


상기 화학식 2에서,  $R_1$  내지  $R_3$ 는 각각 동일하거나 상이하며, (C1~C3)알킬, (C1~C3)알킬로 치환된 실릴 및 (C1~C3)알킬로 치환된 실릴알콕시로 이루어진 군에서 선택됨.

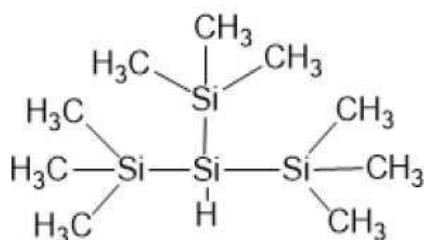
#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 하이드로실란 유도체는 하기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제:

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 불소계 현상 용제는 불소 원자의 수가 수소 원자의 수보다 많은 액상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 불소계 현상 용제는 하이드로플루오로에터(hydrofluoroether)계 화합물 또는 퍼플루오로카본(Perfluorocarbons)계 화합물인 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용제용 첨가제.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 불소계 현상 용제용 첨가제 및 불소계 현상 용제를 포함하는 불소계 현상 용매.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 불소계 현상 용제는 불소 원자의 수가 수소 원자의 수보다 많은 액상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용매.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 불소계 현상 용제는 하이드로플루오로에터(hydrofluoroether)계 화합물 또는 퍼플루오

로카본(Perfluorocarbons)계 화합물인 것을 특징으로 하는 불소계 현상 용매.

## 청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 불소계 현상 용매를 현상 단계에서 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 디스플레이.

## 청구항 13

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 불소계 현상 용매를 사용한 현상 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 디스플레이의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 실라잔(silazane) 유도체 또는 하이드로실란(hydrosilane) 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 불소계 현상 용제용 첨가제, 이와 불소계 현상 용제를 포함하는 불소계 현상 용매 및 이를 이용한 유기 발광 다이오드 디스플레이 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드 디스플레이는 핸드폰, TV에 적용되고 있다. 양 전극 사이에 다층의 유기물 층으로 구성되어 있는 유기 발광 다이오드가 컬러디스플레이에 적용되기 위해 하나의 픽셀은 여러 색의 서브 픽셀들을 요구한다. 현재 휴대폰에 사용되고 있는 화소 형성 방식으로 빨강, 녹색, 청색의 삼원색에 해당하는 발광층을, 해당하는 서브 픽셀 위치에 증착시키기 위한 미세 메탈 마스크 방식이 사용되고 있다. 해상도가 높아질수록 서브 픽셀의 크기와 서로 간의 간격이 좁아지는 문제가 있어, 이를 해결하기 위해서 메탈마스크의 두께를 줄이고 있으나, 해상도가 높아질수록 구현 가능한 메탈마스크의 최소두께 한계에 다다르고 있고 해당 메탈마스크 제작비용 및 유지관리 비용 또한 증가하고 있다.

[0003] 무기물 반도체 제조에 사용되는 패터닝 기술인 포토리소그래피 공정을 유기반도체 패터닝에 적용하기 위한 기술로서, 대한민국공개특허 제10-2014-0019341호 “박막 장치에서 재료를 패터닝하는 공정”에서는 불소계 포토레지스트와 비불소계 포토레지스트를 다층으로 이용, 각각의 노광 파장 및 세기를 달리하여 패터닝하는 것에 대한 개념특허를 제시하고 있다.

[0004] 고불소계 포토레지스트가 미세 메탈마스크 기술을 대체하기 위해서는 포토 리소그래피 패터닝 공정을 적용한 유기 발광 다이오드의 성능이 기존 메탈마스크를 사용한 유기 발광 다이오드 대비 감소하는 성능의 폭을 최소화해야 한다. 또한, 동시에 발광 스펙트럼도 유지해야 한다. 기존 특허에서는 실제 포토 리소그래피 패터닝 공정을 적용하여 제조되는 유기 발광 다이오드의 성능 감소에 대한 언급이 없다. 고불소화 포토레지스트를 유기 발광 다이오드 디스플레이에 적용 시 성능저하의 원인으로는 현상 용매에 의한 하부 유기 전자재료 박막의 침해를 고려할 수 있으나, 완성된 저분자 증착 유기 발광 다이오드를 불소 용제에 담그는 테스트를 통해 성능저하가 일어나지 않는다는 연구가 Adv. Optical Mater. 2014, 2, 1043, "Photo-patterning of Highly Efficient State-of-the-Art Phosphorescent OLEDs Using Orthogonal Hydrofluoroethers"에 보고된 바 있다. 이를 통해 추정하면, 노광 후 현상공정에서 레지스트가 제거된 부분에 현상액에 녹아있는 레지스트 잔류물이 재침착 되거나 하부 박막과 물리적으로 강하게 결합되어 있는 극소량의 고불소화 포토레지스트 잔류물에 의해 성능저하가 일어날 것으로 예상된다. 혹은 OLED 공통층인 정공 수송층 위에서 고불소화 포토레지스트를 적용한 포토 패터닝 공정을 수행할 경우, 고불소화 포토레지스트를 구성하는 전기 음성도가 큰 불소 원자와 하부 접촉해 있는 일부분의 정공 수송층 분자의 변성(특히 산화)에 의해 성능저하가 일어날 수 있을 것으로 생각된다.

[0005] 따라서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술의 개발이 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 한국공개출원 제10-2014-0019341호(2014.02.14 공개).

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 순수한 불소 용제만 사용한 현상 공정 대비 성능이 향상된 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제조할 수 있는 불소계 현상 용제용 첨가제를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 순수한 불소 용제만 사용한 현상 공정 대비 성능이 향상된 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제조할 수 있는 불소계 현상 용매를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 순수한 불소 용제만 사용한 현상 공정 대비 성능이 향상된 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 순수한 불소 용제만 사용한 현상 공정 대비 성능이 향상된 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실라잔(silazane) 유도체 또는 하이드로실란(hydrosilane) 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 불소계 현상 용제용 첨가제를 제공한다.
- [0012] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 불소계 현상 용제용 첨가제 및 불소계 현상 용제를 포함하는 불소계 현상 용매를 제공한다.
- [0013] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 불소계 현상 용매를 현상 단계에서 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제공한다.
- [0014] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 불소계 현상 용매를 사용한 현상 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 디스플레이의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0015] 본 발명은 실라잔(silazane) 유도체 또는 하이드로실란(hydrosilane) 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 불소계 현상 용제용 첨가제, 이를 이용한 불소계 현상 용매, 유기 발광 다이오드 디스플레이 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 현상 용매는 고불소화 포토레지스트를 이용하여 유기 발광 다이오드 디스플레이 화소를 패터닝할 때 사용되는 현상액으로서, 포토리소그래피 공정에 의한 유기 발광 다이오드의 성능저하를 최소화시킬 수 있고, 현상액에 의해 제거된 고불소화 포토레지스트 성분들이 음영으로 드러난 유기 발광 다이오드 기판 위에 재침착 되지 않도록 하며, 전기 음성도가 매우 강한 불소에 의해 산화된 극미량의 하부박막 부분이 환원반응을 통해 성능을 회복하도록 할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 현상액을 이용하여 유기 발광 다이오드를 제조하는 단계를 도식적으로 나타낸 공정 흐름도이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예의 휘도와 전류효율 그래프를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0018] 포토 리소그래피 공정은 노광 후 원하는 포토레지스트 패턴을 얻기 위해 원하지 않는 부분을 용해시켜 제거하는 현상 공정을 거친다. 고불소화 포토레지스트는 통상적인 유기재료 및 유기 용매와 매우 제한적인 상용성(相溶性)을 보이기 때문에, 유기 발광 다이오드 디스플레이의 미세 화소 형성에 현재 사용되고 있는 미세 메탈마스크(FMM) 증착 방법의 대안이 될 수 있고, 해상도 면에서 현재 미세메탈마스크 방법이 가지고 있는 한계를 극복하는 방법일 수 있으나, 고불소화 포토레지스트 박막을 불소 용제를 사용해 현상하는 과정에서 하부박막

에 대한 손상이 나타난다는 문제점이 있다.

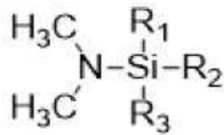
[0019] 이에, 본 발명의 발명자들은 고불소화 포토레지스트의 현상액의 주성분인 불소 용제가 유기 발광 다이오드 유기 층에 대한 침해성이 적다는 사실을 바탕으로, 성능이 향상된 유기 발광 다이오드의 제조방법을 연구하던 중, 순수한 불소 용제에 극소량의 첨가제를 추가하는 경우, 순수한 불소용제만 사용한 현상 공정 대비 하부박막에 대한 손상이 최소화되고, 유기 발광 다이오드의 안정적인 구동을 이끌어낼 수 있을 뿐만 아니라 성능도 향상되며, 반복적인 포토 리소그래피 공정을 통해 다색 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제조할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0020] 따라서, 본 발명은 실라잔(silazane) 유도체 또는 하이드로실란(hydrosilane) 유도체 중 어느 하나 이상을 포함하는 불소계 현상 용제용 첨가제를 제공한다.

[0021] 상기 첨가제는 불소계 현상 용매 100 부피%에 대하여 0.001% 내지 1%의 부피로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 0.005% 내지 0.1%의 부피로 포함될 수 있는 바, 상기 수치 범위보다 적게 포함되는 경우, 첨가제로서의 기능을 나타낼 수 없고, 상기 수치 범위보다 많이 포함되는 경우, 레지스트 박막이 박리되거나 원하는 패턴이 형성되지 못할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0022] 상세하게는, 상기 실라잔 유도체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0023] [화학식 1]

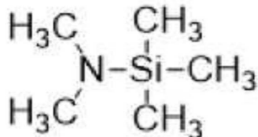


[0024]

[0025] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>는 각각 동일하거나 상이하며, (C1~C6)알킬, 아릴 및 (C1~C2)알킬로 치환된 아민으로 구성된 군에서 선택된다.

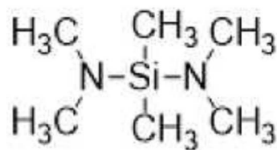
[0026] 보다 상세하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 실라잔 유도체는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시될 수 있다:

[0027] [화학식 1-1]



[0028]

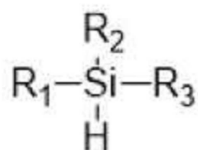
[0029] [화학식 1-2]



[0030]

[0031] 또한, 상기 하이드로실란 유도체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0032] [화학식 2]



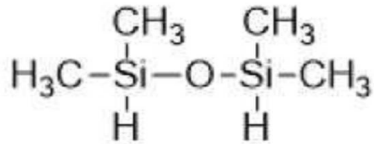
[0033]

[0034] 상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>는 각각 동일하거나 상이하며, (C1~C3)알킬, (C1~C3)알킬로 치환된 실릴 및

(C1~C3)알킬로 치환된 실릴알콕시로 이루어진 군에서 선택된다.

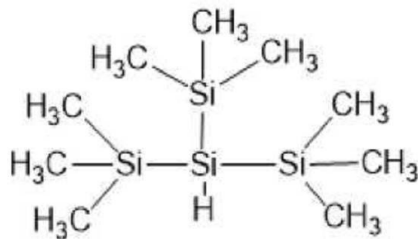
[0035] 보다 상세하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 하이드로실란 유도체는 하기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시될 수 있다:

[0036] [화학식 2-1]



[0037]

[0038] [화학식 2-2]



[0039]

[0040] 본 발명에 따르면, 상기 실라잔 유도체 또는 하이드로실란 유도체를 단독으로 사용하여 유기 발광 다이오드의 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 조합하여 사용하여 유기 발광 다이오드의 성능을 극대화할 수 있다.

[0041] 가장 바람직하게는, 화학식 1-1로 표시되는 화합물과 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 함께 사용하여, 즉, 현상 단계에서 화학식 1-1로 표시되는 화합물이 포함된 첨가제를 사용한 현상 용매에 담근 뒤, 화학식 2-2로 표시되는 화합물이 포함된 첨가제를 사용한 현상 용매에 담그는 과정을 거침으로써 유기 발광 다이오드의 성능을 극대화할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 불소계 현상 용제는 불소 원자의 수가 수소 원자의 수보다 많은 액상의 화합물을 포함하고 있을 수 있다.

[0043] 이때, 상기 불소계 현상 용제는 하이드로플루오로에터(hydrofluoroether)계 화합물 또는 퍼플루오로카본(Perfluorocarbons)계 화합물일 수 있으며, 상세하게는 상기 하이드로플루오로에터계 화합물은 1-메톡시헵타플루오로프로판(1-methoxyheptafluoropropane ; HFE-7000), 메톡시노나플루오로부탄(Methoxynonafluorobutane ; HFE-7100), 에톡시-노나플루오로부탄(ethoxy-nonafluorobutane ; HFE-7200), 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)-펜탄(1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)-pentane ; HFE-7300), 2-트리플루오로메틸-3-에톡시도데코플루오로헥산(2-trifluoromethyl-3-ethoxydodecafluorohexane ; HFE-7500) 또는 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄(1,1,1,2,3,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)-pentane ; HFE-7600)일 수 있고, 상기 퍼플루오로카본계 화합물은 n-퍼플루오로헥산(n-perfluorohexane; C6F14), 퍼플루오로데칼린(perfluorodecalin ; C10F18), 퍼플루오로폴리에터(perfluoropolyethers; PFPEs), 퍼플루오로카본(perfluorocarbons ; PFCs) 또는 하이드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbons ; HFCs)일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0045] 더욱이, 본 발명은 상기 불소계 현상 용제용 첨가제 및 불소계 현상 용제를 포함하는 불소계 현상 용매를 제공한다.

[0046] 상기 불소계 현상 용제는 불소 원자의 수가 수소 원자의 수보다 많은 액상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0047] 즉, 상기 불소계 현상 용제는 하이드로플루오로에터(hydrofluoroether)계 화합물 또는 퍼플루오로카본(Perfluorocarbons)계 화합물일 수 있는 바, 보다 구체적으로는, 상기 하이드로플루오로에터계 화합물은 1-메톡시헵타플루오로프로판(1-methoxyheptafluoropropane ; HFE-7000), 메톡시노나플루오로부탄(Methoxynonafluorobutane ; HFE-7100), 에톡시-노나플루오로부탄(ethoxy-nonafluorobutane ; HFE-7200),

1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)-펜탄(1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)-pentane ; HFE-7300), 2-트리플루오로메틸-3-에톡시도데코플루오로헥산(2-trifluoromethyl-3-ethoxydodecofluorohexane ; HFE-7500) 또는 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄(1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)-pentane ; HFE-7600)일 수 있고, 상기 퍼플루오로카본계 화합물은 n-퍼플루오로헥산(n-perfluorohexane; C6F14), 퍼플루오로데칼린(perfluorodecalin ; C10F18), 퍼플루오로폴리에테르(perfluoropolyethers ; PFPEs), 퍼플루오로카본(perfluorocarbons ; PFCs) 또는 하이드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbons ; HCFCs)일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0049] 더불어, 본 발명은 상기 불소계 현상 용매를 현상 단계에서 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 디스플레이를 제공한다.

[0050] 또한, 본 발명은 상기 불소계 현상 용매를 사용한 현상 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 디스플레이의 제조방법을 제공한다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에서, 유기 발광 다이오드는 여러 OLED층이 포함되어 있거나 혹은 포함되어 있지 않은 전극 기관 위에, 화소 형성을 위해 고불소화 포토레지스트를 코팅하여 노광한 후, 현상 과정을 진행하여 제조할 수 있으며, 상기 현상 과정 시에 본 발명에 따른 상기 첨가제가 투입된 현상액을 적용할 수 있다.

[0052] 또한, 다색 화소를 패턴하기 위해, 본 발명에 따른 포토 리소그래피 공정을 여러 번 반복할 수 있으며, 이 경우 노광 후 현상하는 과정이 같은 횟수 반복되는데, 본 발명에 따른 상기 첨가제가 투입된 현상 용매를 적어도 한 번 이상 사용할 수 있다.

[0053] 도 1을 참조하여, 각 과정을 보다 상세히 서술하면, 상기 유기 발광 다이오드 디스플레이 제조방법은 다음과 같은 과정을 포함한다: 1) 투명 혹은 반사 전극 위에 OLED 층을 포함하거나 포함하지 않은 기관에 고불소화 포토레지스트 층을 코팅하는 단계; 2) 네거티브 혹은 포지티브 고불소계 포토레지스트 패턴 형성에 맞추어 포토 마스크를 통해 노광하는 단계; 3) 본 발명에 따른 첨가제를 포함한 고불소계 현상액을 이용하여 고불소화 포토레지스트의 패턴을 형성하는 단계; 및 4) 발광층을 포함한 OLED 층을 증착 혹은 잉크젯 공정을 통해 형성하는 단계.

[0054] 상기 단계 2) 이후, 용제 제거를 위한 열처리 공정을 추가적으로 수행할 수 있고, 또한 상기 과정을 생략할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 단계 3)에서, 패턴 형성 시에, 기관을 상기 현상액에 담그거나, 현상액을 기관에 스프레이 방식으로 뿌리는 방식을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0057] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 당업계에 있어 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이며 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐이므로 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

# [0059] <실험예 1> 실시예 1 및 2, 비교예 A의 제조

[0060] 먼저, 패턴된 에노드 인듐주석산화물(ITO) 기관 위에 정공 주입층인 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌헥사카르보나이트릴(1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile ; HATCN)층 10 nm를 형성하였다. 정공 수송층으로는 N,N'-다이(1-나프틸)-N,N'-다이페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine ; NPB)층 30 nm 와 N4, N4'-비스(다이벤조[b,d]티오펜-4-일)-N4,N4'-다이페닐바이페닐-4,4'-다이아민(N4,N4'-bis(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine ; DBTPB)층 10 nm를 진공증착방식으로 형성하였다.

[0061] 정공 주입층 및 정공 수송층을 포함한 기관 위에 Journal of Materials Chemistry C 2017, 5, 926 에 보고된 칼릭사렌 기반 고불소화 포토레지스트 및 광산발산제를 불소 용매 HFE-7300 에 10 wt% 로 녹인 용액을 2000 rpm, 60초 동안 스핀 코팅하였다. 용매를 건조하기 위해 60℃에서, 60초 간 열처리 후, 포토 마스크를 통해 노광 후 60℃에서, 60초 간 열처리를 진행하였다. 이후, 고불소계 포토레지스트를 하기와 같은 구성의 현상액을

이용하여 현상하였다.

[0063] - 비교예 A: 기판을 HFE-7300 에 3분간 담갔다.

[0064] - 실시예 1: 기판을 HFE-7300 및 화합물 1-1 (부피비 0.005%)의 혼합용액에 3분간 담갔다.

[0065] - 실시예 2: 기판을 HFE-7300 및 화합물 1-1 (부피비 0.005%)의 혼합용액에 2분, HFE-7300 및 화합물 2-2 (부피비 0.1%)의 혼합용액에 1분간 담갔다.

[0067] 이후, 현상액에서 꺼내어 질소 건으로 말린 후, 진공 증착 챔버에서 발광 층으로서 호스트인 4,4'-비스(N-카르바졸릴)-1,1'-바이페닐(4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl ; CBP)에 도판트인 트리스[2-페닐피리디나토-C2,N]이리듐(III)(Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) ; Ir(ppy)3)가 20 wt%로 도핑된 층을 20nm 형성하였다.

[0068] 전자 수송층으로서 2,2',2''-(1,3,5-벤지네트리일)-트리스(1-페닐-1-H-벤지이미다졸)(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole; TPBI)층 40 nm, 전자 주입층으로서 LiF층을 0.7 nm 증착하고, Al층을 증착시켰다. 전술한 방법으로 소자 실시예 1~2와 비교예 A는 동시에 증착 및 제작되었다.

[0069] 이후, 소자를 흡습제를 포함한 유리 덮개, UV 경화제를 이용하여 봉지하였다. OLED 소자의 전류-전압-휘도 특성을 동시에 측정하였고, 해당소자의 전류효율(CE), 전력효율(PE), 양자효율(EQE)을 컴퓨터로 계산하였다. 이때, 각각의 단위는 cd/A, lm/W, %이다.

[0070] 그 결과로 얻어진 소자 데이터는 표 1에 기재하였다. 도 2는 휘도, 전류효율을 나타낸 그래프이다.

표 1

|              | 현상액                                                  | Max CE,<br>CE at 1000 nit | Max PE,<br>CE at 1000 nit | Max EQE,<br>EQE at 1000 nit |
|--------------|------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| [0071] 비교예 A | HFE-7300 (3분)                                        | 35.2, 34.3                | 30.4, 23.9                | 10.3, 10.3                  |
| 실시예 1        | HFE-7300 + 화합물 1-1 (3분)                              | 41.1, 35.1                | 34.7, 24.2                | 11.9, 10.2                  |
| 실시예 2        | HFE-7300 + 화합물 1-1 (2분) /<br>HFE-7300 + 화합물 2-2 (1분) | 43.5, 35.9                | 36.4, 26.8                | 12.6, 10.4                  |

[0072] (Max는 최대효율이며, at 1000 nit 는 휘도 1000 nit 에서의 데이터임.)

[0073] 상기 표 1과 도 1에 나타난 바와 같이, 불소 용제에 본 발명의 첨가제를 추가한 현상액의 성능(실시예 1 및 2)이 우수함을 알 수 있었다.

#### [0075] <실험예 2> 실시예 3, 4 및 비교예 B의 제조

[0076] 상기 실험예 1 에서 개시된 바와 같이, 소자 실시예 1~2 및 비교예 A와 다른 날 제작된 배치로서, 같은 방식으로 하기와 같은 구성으로 OLED 소자를 제작하였다. 이때, 실시예 3 는 실시예 2와 동일하며 재검증을 위해 시도되었다.

[0078] - 비교예 B : 기판을 HFE-7300 에 3분간 담갔다.

[0079] - 실시예 3 : 기판은 HFE-7300 및 화합물 1-1 (부피비 0.005%)의 혼합용액에 2분, HFE-7300 및 화합물 2-2 (부피비 0.1%)의 혼합용액에 1분간 담갔다.

[0080] - 실시예 4 : 기판은 HFE-7300 및 화합물 1-2 (부피비 0.01%) 의 혼합용액에 2분, HFE-7300 및 화합물 2-1 (부피비 0.1%)의 혼합용액에 1분간 담갔다.

[0082] 이후, 상기 실험예 1과 같이, 해당소자의 전류효율(CE), 전력효율(PE), 양자효율(EQE)을 컴퓨터로 계산하였다.

그 결과가 하기 표 2에 개시된 바와 같다.

표 2

|       | 현상액                                                  | Max CE,<br>CE at 1000 nit | Max PE,<br>CE at 1000 nit | Max EQE,<br>EQE at 1000 nit |
|-------|------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 비교예 B | HFE-7300 (3분)                                        | 29.7, 29.1                | 24.7, 20.4                | 8.7, 8.5                    |
| 실시예 3 | HFE-7300 + 화합물 1-1 (2분) /<br>HFE-7300 + 화합물 2-2 (1분) | 36.1, 33.4                | 30.4, 22.9                | 10.5, 9.7                   |
| 실시예 4 | HFE-7300 + 화합물 1-2 (2분) /<br>HFE-7300 + 화합물 2-1 (1분) | 31.3, 30.0                | 26.6, 20.8                | 9.2, 8.8                    |

(Max는 최대효율이며, at 1000 nit 는 휘도 1000 nit 에서의 데이터임)

상기 표 2를 참조하면, 불소 용제에 본 발명의 첨가제를 추가한 현상액(실시예 3 및 4)의 성능이 우수함을 알 수 있었다.

### <실험예 3> 실시예 5 내지 7 및 비교예 C 내지 E의 제조

다른 OLED 층 위에서 본 발명에 따른 현상액의 효과를 검증하기 위해 아래와 같이 각기 소자 구조에서 평가되었다. 먼저, 패터닝된 애노드 인듐주석산화물(ITO) 기판 위에, 정공 주입층인 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌헥사카르보나이트릴(1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile ; HATCN)층 10 nm를 형성하였다. 정공 수송층으로는 N,N'-다이(1-나프틸)-N,N'-다이페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine ; NPB)층 30 nm 와 각기 다른 정공 수송층 재료로서, N4, N4'-비스(다이벤조[b,d]티오펜-4-일)-N4,N4'-다이페닐바이페닐-4,4'-다이아민(N4,N4'-bis(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine ; DBTPB)층 10 nm (비교예 C 와 실시예 5), 또는, N4, N4, N4', N4'-테트라(바이페닐-4-일)바이페닐-4,4'-다이아민(N4,N4,N4',N4'-tetra(biphenyl-4-yl)biphenyl-4,4'-diamine; TPD15)층 10 nm(비교예 D와 실시예 6), 또는, 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민(tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine ; TCTA)층 10 nm (비교예 E 와 실시예 7)를 진공 증착 방식으로 형성하였고, 이때 같은 재료는 동일하게 미리 각각 증착되었다. 즉, 비교예 C 와 실시예 5가, 비교예 D와 실시예 6이, 비교예 E 와 실시예 7이 같이 증착되었으며, 아래와 같은 공정을 동시에 수행하였다.

정공 주입층 및 정공 수송층을 포함한 기판 위에 Journal of Materials Chemistry C 2017, 5, 926 에 보고된 칼릭사렌기반 고불소화 포토레지스트 및 광산발산제를 불소 용매 HFE-7300에 10 wt% 로 녹인 용액을 2000 rpm, 60초 동안 스핀코팅하였다. 용매를 건조하기 위해 60℃에서, 60초 간 열처리한 후, 포토 마스크를 통해 노광한 후 60℃에서, 60초간 열처리를 진행하였다. 이후, 고불소계 포토레지스트를 아래와 같은 구성의 현상액으로 현상하였다:

- 비교예 C ~ E: 기판을 HFE-7300 에 3분간 담갔다.

- 실시예 5 ~ 7: 기판을 HFE-7300 및 화합물 1-2 (부피비 0.01%)의 혼합용액에 2분, HFE-7300 및 화합물 2-2 (부피비 0.1%)의 혼합용액에 1분간 담갔다.

현상 후, 기판을 꺼내 질소 건으로 말린 뒤, 진공 증착 챔버에서 발광층으로서 호스트 CBP에 도판트 Ir(ppy)<sub>3</sub> 20 wt%로 도핑된 층을 20 nm 형성하였다. 전자 수송층으로서 TPBI를 40 nm, 전자 주입층으로서 LiF층 0.7 nm를 증착하고, Al층을 증착시켰다.

이후, 상기 실험예 1과 같이, 해당소자의 전류효율(CE), 전력효율(PE), 양자효율(EQE)을 컴퓨터로 계산하였다. 그 결과가 하기 표 3에 개시된 바와 같다.

표 3

|                | 현상액                                                  | Max CE,<br>CE at 1000 nit | Max PE,<br>CE at 1000 nit | Max EQE,<br>EQE at 1000 nit |
|----------------|------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 비교예 C<br>DBTPB | HFE-7300 (3분)                                        | 32.7, 30.6                | 28.0, 20.6                | 9.6, 9.0                    |
| 실시예 5<br>DBTPB | HFE-7300 + 화합물 1-2 (2분) /<br>HFE-7300 + 화합물 2-2 (1분) | 37.9, 31.2                | 31.1, 20.5                | 11.1, 9.1                   |
| 비교예 D<br>TPD15 | HFE-7300 (3분)                                        | 26.5, 25.5                | 23.7, 18.6                | 7.8, 7.5                    |
| 실시예 6<br>TPD15 | HFE-7300 + 화합물 1-2 (2분) /<br>HFE-7300 + 화합물 2-2 (1분) | 33.4, 30.3                | 29.9, 21.7                | 9.8, 8.9                    |
| 비교예 E<br>TCTA  | HFE-7300 (3분)                                        | 28.6, 26.5                | 24.9, 16.3                | 8.4, 7.8                    |
| 실시예 7<br>TCTA  | HFE-7300 + 화합물 1-2 (2분) /<br>HFE-7300 + 화합물 2-2 (1분) | 34.0, 27.1                | 27.4, 16.7                | 10.0, 7.9                   |

(Max 는 최대효율이며, at 1000 nit 는 휘도 1000 nit 에서의 데이터임)

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 불소 용제에 본 발명에 따른 첨가제를 추가한 현상액(실시예 5 내지 7)의 성능이 우수함을 알 수 있었다.

#### <실험예 4> 실시예 8, 9 및 비교예 F의 제조

본 발명에 따른 현상액에 단독 화합물을 사용할 경우의 현상액의 효과를 검증하기 위해 아래와 같이 각기 소자 구조에서 평가되었다.

상기 실험예 1에서 개시된 바와 같은 방식으로 하기와 같은 구성의 현상액을 이용하여 OLED 소자를 제작하였다.

- 비교예 F : 기판을 HFE-7300 에 3분간 담갔다.

- 실시예 8 : 기판을 HFE-7300 및 화합물 2-1 (부피비 0.01%)의 혼합용액에 3분간 담갔다.

- 실시예 9 : 기판을 HFE-7300 및 화합물 2-2 (부피비 0.01%)의 혼합용액에 3분간 담갔다.

현상 후, 기판을 꺼내 질소 건으로 말린 뒤, 진공 증착 챔버에서 발광층으로서 호스트 CBP에 도판트 Ir(ppy)<sub>3</sub> 20 wt%로 도핑된 층을 20 nm 형성하였다. 전자 수송층으로서 TPBI를 40 nm, 전자 주입층으로서 LiF층 0.7 nm를 증착하고, Al층을 증착시켰다.

이후, 상기 실험예 1과 같이, 해당소자의 전류효율(CE), 전력효율(PE), 양자효율(EQE)을 컴퓨터로 계산하였다. 그 결과가 하기 표 4에 개시된 바와 같다.

표 4

|       | 현상액                     | Max CE,<br>CE at 1000 nit | Max PE,<br>CE at 1000 nit | Max EQE,<br>EQE at 1000 nit |
|-------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 비교예 F | HFE-7300 (3분)           | 35.1, 33.7                | 30.6, 23.5                | 10.3, 9.8                   |
| 실시예 8 | HFE-7300 + 화합물 2-1 (3분) | 35.2, 33.4                | 30.3, 23.0                | 10.2, 9.7                   |
| 실시예 9 | HFE-7300 + 화합물 2-2 (3분) | 38.4, 35.5                | 32.0, 24.1                | 11.2, 10.3                  |

(Max 는 최대효율이며, at 1000 nit 는 휘도 1000 nit 에서의 데이터임)

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 불소 용제에 본 발명에 따른 첨가제를 추가한 현상액(실시예 8 및 9)의 성능이 우수함을 알 수 있었다.

[0114] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

