



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0102878
(43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0387 (2013.01)
G03F 7/0048 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0023912
(22) 출원일자 2018년02월27일
심사청구일자 2018년02월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박이순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
서덕민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
윤형덕
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

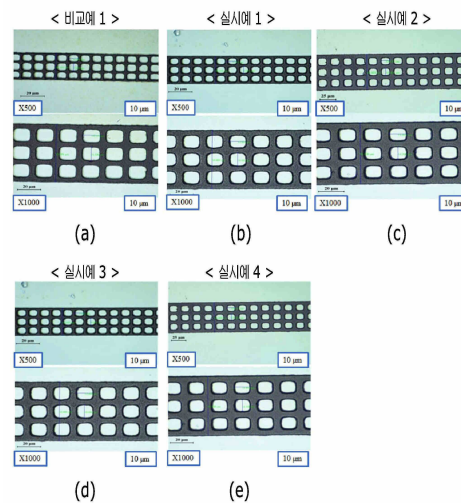
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 조성물, 이를 이용하는 포토리소그래피 공정, 및 이를 이용하여 제조된 화소 구획층

(57) 요약

본 발명은 포토레지스트 조성물, 상기 포토레지스트 조성물을 이용하는 포토리소그래피 공정, 및 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 화소 구획층에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

G03F 7/0382 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415151498

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 무편광판 AMOLDE 소자 구현을 위한 고내열 네가티브 감광형 블랙 패턴 소재 및 공정개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)덕산테크피아

연구기간 2017.01.01~2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

광중합 개시제;

광중감제;

다관능성 모노머;

흑색 염안료;

분산제;

바인더 고분자;

폴리이미드를 포함하는 고내열성 고분자 첨가제; 및

용매

를 포함하고,

상기 폴리이미드는 트리플루오로메틸기 ($-\text{CF}_3$) 함유-폴리이미드, 지방족 고리 (alicyclic ring) 함유-폴리이미드, 또는 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함하는,

포토레지스트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 유기 발광 다이오드의 화소 구획 층 형성용 네가티브형 포토레지스트 조성물인, 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 광중합 개시제 3 중량% 내지 8 중량%,

상기 광중감제 1 중량% 내지 3 중량%,

상기 다관능성 모노머 3 중량% 내지 12 중량%,

상기 흑색 염안료 30 중량% 내지 50 중량%,

상기 분산제 1 중량% 내지 5 중량%,

상기 바인더 고분자 25 중량% 내지 40 중량%, 및

상기 고내열성 고분자 첨가제 3 중량% 내지 15 중량%를 포함하고,

상기 용매를 잔부량으로 포함하는,

포토레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용매는,

PGMEA (propyleneglycol monomethylether acetate) 단독 용매, 또는 85 중량% 이상의 PGMEA 및 잔부량의 기타 용매가 혼합된 PGMEA 혼합 용매를 포함하고,

상기 PGMEA 혼합 용매에 포함되는 상기 기타 용매는,

NMP (N-methyl pyrrolidinone),

DMAc (N,N-dimethylacetamide),

DMSO (dimethyl sulfoxide), 및

DMF (dimethylformamide)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,

포토레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 고내열성 고분자 첨가제는 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는,

포토레지스트 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 폴리이미드는,

모노머로서 디안하이드라이드 (dianhydride), 디아민 (diamine), 및 모노안하이드라이드 (monoanhydride)를 용액 중합 또는 용융 중합하여 형성되는,

포토레지스트 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 디안하이드라이드는,

BTDA (benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride),

ODPA (4,4'-oxydiphthalic anhydride),

BPDA (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride),

6-FDA (4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride),

CPDA (1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride),

MBTA (meso-butane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride),

MCDA (5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene), 및

CODA (Dispiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,2'-cyclopentane-1-one-5, 2"-bicyclo[2.2.1]heptane]-5,5", 6,6"-

tetracarboxylic acid anhydride)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
포토레지스트 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
상기 디아민은,
4,4'-ODA (4,4'-oxydianiline),
AH6FP (2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane),
BAS (bis(3-aminophenyl) sulfone),
BAD (α , α' -bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzene),
TFDB (2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine), 및
BF6 (2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane)
로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
포토레지스트 조성물.

청구항 9

제 6 항에 있어서,
상기 모노안하이드라이드는,
PEPA (4-phenylethynyl phthalic anhydride),
PAn (phthalic anhydride),
BPAAn (cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride), 및
TMA (trimellitic anhydride)
로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
포토레지스트 조성물.

청구항 10

제 6 항에 있어서,
상기 폴리이미드를 중합하기 위하여 상기 디안하이드라이드, 상기 디아민, 상기 모노안하이드라이드는 1:2:1 내
지 1.4:2:0.2의 몰비로 사용되는,
포토레지스트 조성물.

청구항 11

제 6 항에 있어서,
상기 폴리이미드는, 상기 디안하이드라이드로서 6-FDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서

PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성되는,
포토레지스트 조성물.

청구항 12

제 6 항에 있어서,
상기 폴리아미드는, 상기 디안하이드라이드로서 MCDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성되는,
포토레지스트 조성물.

청구항 13

제 6 항에 있어서,
상기 폴리아미드는, 상기 디안하이드라이드로서 CODA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성되는,
포토레지스트 조성물.

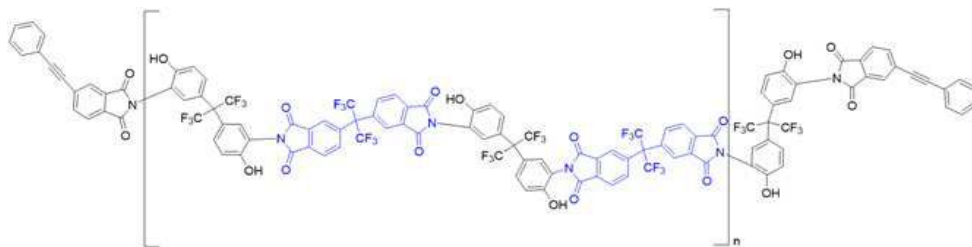
청구항 14

제 1 항에 있어서,
상기 폴리아미드는 중량평균분자량이 2,000 g/mol 내지 15,000 g/mol인,
포토레지스트 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
상기 폴리아미드는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는,
포토레지스트 조성물:

[화학식 1]



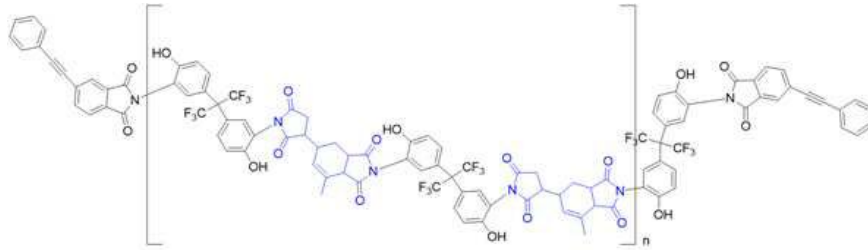
(상기 화학식 1에서, n은 2 내지 15의 정수임)

청구항 16

제 1 항에 있어서,
상기 폴리아미드는 하기 화학식 2로서 표시되는 것을 포함하는,

포토레지스트 조성물:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n은 2 내지 15의 정수임)

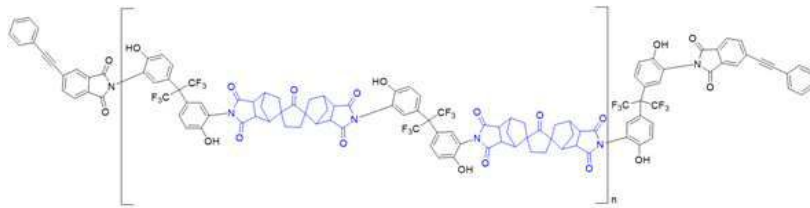
청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 폴리이미드는 하기 화학식 3으로서 표시되는 것을 포함하는,

포토레지스트 조성물:

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, n은 2 내지 15의 정수임)

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물을 이용하는,

포토리소그래피 (photolithography) 공정.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 포토리소그래피 공정은,

상기 포토레지스트 조성물을 도포하는 도포 공정;

상기 도포 공정 후 열처리하는 소프트 베이킹 (soft bake) 공정;

자외선을 이용하는 노광 공정;

상기 노광 공정 후 열처리하는 하드 베이킹 (hard bake) 공정;

알칼리성 용액을 이용하는 현상 공정;

세정 공정;

건조 공정; 및

후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것인,
포토리소그래피 공정.

청구항 20

제 19 항에 있어서,
상기 도포 공정은 스핀 코팅 방법을 이용하는 것을 포함하는,
포토리소그래피 공정.

청구항 21

제 19 항에 있어서,
상기 소프트 베이크 공정은 100℃에서 100 초 동안 수행되고,
상기 하드 베이크 공정은 100℃에서 120 초 동안 수행되며,
상기 후경화 공정은 250℃에서 30 분 동안 수행되는,
포토리소그래피 공정.

청구항 22

제 19 항에 있어서,
상기 현상 공정은 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 이용하는 것을 포함하는,
포토리소그래피 공정.

청구항 23

제 18 항에 있어서,
상기 포토리소그래피 공정은,
상기 포토레지스트 조성물을 1 차 도포하는 1 차 도포 공정;
상기 1 차 도포 공정 후 열처리하는 1 차 소프트 베이크 공정;
상기 포토레지스트 조성물을 2 차 도포하는 2 차 도포 공정;
상기 2 차 도포 공정 후 열처리하는 2 차 소프트 베이크 공정;
자외선을 이용하는 노광 공정;
상기 노광 공정 후 열처리하는 하드 베이크 공정;
알칼리성 용액을 이용하는 현상 공정;
세정 공정;
건조 공정; 및
후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것인,
포토리소그래피 공정.

청구항 24

제 21 항 내지 제 22 항의 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된,
단층 화소 구획 층.

청구항 25

제 23 항의 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된,
다층 화소 구획 층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토레지스트 조성물, 상기 포토레지스트 조성물을 이용하는 포토리소그래피 공정, 및 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 화소 구획 층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode; OLED, 이하 "OLED"로서 약칭함)는 표시 소자를 지지하는 기재 상에 박막 트랜지스터, 유기 발광 층, 및 금속 전극 층 등을 적층한 구조로 구성되어 있으며, 상기 유기 발광 층을 구획하는 화소 (pixel)의 패턴을 형성하기 위해 반투명 포지티브형 포토레지스트 (positive photoresist)가 사용되어 왔다. 이와 관련하여, 대한민국 등록특허 제1115787호 "광분해성 전사재료, 이로부터 형성되는 절연막 및 유기발광소자"등의 선행 연구가 있었다.

[0003] 그러나, 상기 포지티브형 포토레지스트는 감광성이 낮아 흑색 염안료를 사용할 수 없기 때문에 이를 이용하여 최종적으로 수득되는 OLED 용 화소 구획 층 (pixel define layer; PDL)의 패턴이 황색 또는 갈색의 반투명성 고분자 필름 형태로 형성되며, 이에 따라 상기 OLED 소자가 높은 외부 광 반사율을 나타내게 되고 시인성이 감소된다는 문제점이 있었다. 이를 방지하기 위하여, 즉, 외부 광의 반사를 감소시키기 위하여 상기 화소 구획 층 상에 흑색 매트릭스 (black matrix) 패턴을 형성하거나 필름형 원편광판, 즉, 편광 필름을 부착하는 방법이 채택되어 왔으나, 이는 OLED의 광 효율 저하시킨다는 문제점이 있었다 (도 1 참조).

[0004] 또한, 상기 포지티브형 포토레지스트에 흑색 염안료를 추가하여 화소 구획 층을 흑색으로 형성하고자 하는 경우에는, 상기 포지티브형 포토레지스트의 노광 특성이 자외선광 흡수력이 큰 흑색 염안료에 의해 열화되기 때문에, 궁극적으로 흑색 화소 구획 층의 패턴을 수득할 수 없게 된다는 문제점이 있었다.

[0005] 따라서, OLED의 유기 발광 층을 구획하는 적색, 녹색, 및 청색 서브픽셀 (subpixel) 미세 패턴을 형성하기 위해 종래 기술에서 사용되어 온 반투명성 포지티브형 포토레지스트를 대신하여, 흑색의 화소 구획 층이 형성되도록 하여 상기 화소 구획 층 상에 흑색 매트릭스 및 편광 필름을 사용하지 않고도 외부 광의 반사를 감소시켜 OLED의 발광 효율을 증가시킬 수 있도록, 흑색 염안료를 포함하는 네가티브형 포토레지스트를 개발할 필요가 있다 (도 2 참조). 상기 네가티브형 포토레지스트를 이용하면 OLED 용 화소 구획 층 패턴을 수득하는 과정에서 자외선 노광 공정의 자외선이 더 깊게 도달되도록 할 수도 있다.

[0006] 이와 관련하여, 액정 표시장치 (liquid crystal display; LCD)의 박막 트랜지스터 (TFT) 또는 컬러 필터 (color filter) 공정에 사용되는 네가티브형 흑색 포토레지스트는 개발된바 있으나, 이는 아크릴계 바인더 고분자를 사용하므로 내열 온도가 낮아 OLED 용 흑색 화소 구획 층 용도로 적용하기에는 적합하지 않다. OLED 용 흑색 화소 구획 층의 경우, 흑색 화소 구획 층을 형성한 후 OLED의 유기물 및 음극 전극 층을 형성하는 후속 공정에서 300℃ 이상으로 공정 온도가 높아지기 때문에, 고내열성의 네가티브형 포토레지스트가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점들을 해결하기 위한 고내열성 네가티브형 포토레지스트에 관한 것으로서, 흑색 염안료 분산액을 포함하면서도 자외선광의 도달 깊이가 깊고, 별도의 흑색 매트릭스 및/또는 편광 필름 없

이도 외부 입사 광의 반사율을 효과적으로 감소시킬 수 있어 궁극적으로 OLED의 수명 및 효율을 증가시킬 수 있는, 고내열성 네가티브형 포토레지스트에 관한 것이다 (도 1 및 도 2 참조).

[0008] 구체적으로, 본 발명의 목적은, 첫째, OLED 용 화소 구획 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 고내열성의 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이고, 둘째, 상기 포토레지스트 조성물을 이용하는 효율적인 포토리소그래피 공정을 제공하는 것이며, 셋째, 상기 포토레지스트 조성물 및 상기 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된 OLED 용 화소 구획 층을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 제 1 측면은, 광증합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 흑색 염안료; 분산제; 바인더 고분자; 폴리이미드를 포함하는 고내열성 고분자 첨가제; 및 용매를 포함하고, 상기 폴리이미드는 트리플루오로메틸기 ($-CF_3$) 함유-폴리이미드, 지방족 고리 (alicyclic ring) 함유-폴리이미드, 또는 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함하는, 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0011] 본 발명의 제 2 측면은, 본 발명의 제 1 측면의 포토레지스트 조성물을 이용하는, 포토리소그래피 (photolithography) 공정을 제공한다.

[0012] 본 발명의 제 3 측면은, 본 발명의 제 2 측면의 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은, 고내열성 고분자 첨가제로서 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함하는 포토레지스트 조성물, 상기 포토레지스트 조성물을 이용하는 포토리소그래피 공정, 및 상기 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된 화소 구획 층을 제공함으로써, 하기와 같은 효과들을 달성할 수 있다.

[0014] 첫째, 종래에 OLED 제조를 위해 사용되었던 외부 광 반사 효과가 큰 포지티브형 포토레지스트를 흑색 네가티브형 포토레지스트로 대체함으로써, 외부 광 반사 효과를 감소시켜 OLED 효율을 크게 증가시킬 수 있다는 이점이 있으나, 본 발명의 효과는 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하는 경우, OLED 용 흑색 화소 구획 층 박막 패턴을 약 5 x 5 마이크로미터 규모의 고정세 패턴으로 형성할 수 있고, 흑색 화소 구획층의 흑색도 (blackness)가 입사 가시광의 강도가 흑색 화소 구획 층을 통과하고 나서 1/1000 로 감소되는 광학 밀도 (optical density)가 약 3.0 이상이고, PDL 패턴을 형성하는 사진 식각 공정에서 사용되는 자외선 (UV)의 노광 광도가 80 mJ의 고감도일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0015] 둘째, 본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물은 고내열성 고분자 첨가제로서 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함함으로써 OLED 용 흑색 화소 구획 층의 내열성을 크게 향상시켜, 궁극적으로 OLED 제조 수율 및 수명을 향상시킬 수 있다는 이점이 있으나, 본 발명의 효과는 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 후술되는 본 발명의 실시예들에 따르면, 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 OLED 용 흑색 화소 구획 층의 경우 약 300℃의 고온까지도 화소의 형상 변화를 나타내지 않을 수 있으며, 본 발명의 효과는 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0016] 셋째, 본 발명의 포토레지스트 조성물에 고내열성 고분자 첨가제로서 포함되는 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (propyleneglycol monomethylether acetate; PGMEA, 이하 "PGMEA"로서 약칭함) 등의 용매에 대해 완전한 용해성을 가지는 것으로서, 이의 추가로 인하여 흑색 염안료 또는 바인더 고분자가 미세 덩어리로 상분리 되지 않기 때문에, 이를 이용한 포토리소그래피 공정에서 직진성 (straightness)이 우수한 흑색 픽셀 패턴을 수득할 수 있다는 이점이 있으나, 본 발명의 효과는 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0017] 넷째, 본 발명은 네가티브형 포토레지스트를 사용하여 OLED 용 흑색 화소 구획 층을 형성하는 포토리소그래피 공정을 최적화함으로써 기재 상의 유기 및 무기물 잔사 (residue)를 감소시킴으로써 OLED 수명을 증가시킬 수 있다는 이점이 있으나, 본 발명의 효과는 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따

른 포토레지스트 조성물에서 흑색 염안료만 제거한 포토레지스트 조성물을 먼저 기재 상에 도포하고, 그 위에 본 발명의 일 구현예에 따른 포토레지스트 조성물을 추가 도포하여 복층 막 구조를 형성하는 경우, 흑색 염안료가 포함되지 않은 박막 층이 흑색 염안료가 포함된 박막 층 아래에 위치하게 되어, 자외선 노광시 자외선 도달 깊이가 증가되어 흑색 화소 패턴을 정교한 형상으로 수득할 수 있다는 이점이 있고, 흑색 염안료를 포함한 미세 덩어리인 잔사가 비노광 부위에 잔류하지 않게 되어 흑색 스팟이 없는 OLED를 제조하는 수율이 증가된다는 이점이 있으며, 자외선 노광시 상층부에서의 광산란에 의해 비노광 부위로 나노 크기로 화소 크기가 증가되므로 OLED 구동시 누설 전류가 발생되지 않도록 하는데 기여하는 테이퍼 각이 형성된 OLED 화소 구조를 형성할 수 있다는 이점이 있으나, 본 발명의 효과는 이에 제한되지 않을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은, 종래 기술에 따라 포지티브형 포토레지스트를 이용하여 제조된 OLED 소자의 단면도를 나타낸 것으로서, 외부 광의 반사를 감소시키기 위하여 OLED 용 화소 구획 층 상에 흑색 매트릭스 및 편광 필름을 포함하는 종래의 OLED 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따라 네가티브형 포토레지스트를 이용하여 제조된 OLED 소자의 단면도를 나타낸 것으로서, 흑색 매트릭스 및 편광 필름을 필요로 하지 않는 본 발명의 OLED 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 고내열성 고분자 첨가제로서 포함될 수 있는 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드인 FTAP1의 분자량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 비교예 1, 및 실시예 1 내지 4를 각각 이용하여 제조된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴들의 광학 현미경 이미지들을 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 비교예 1, 및 실시예 3을 각각 이용하여 제조된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 박막으로부터 박리된 흑색 화소 구획 층 분말들을 열 중량 분석한 TGA 그래프들이다.

도 6a 및 도 6b는, 본 발명의 일 실시예에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하는 포토리소그래피 공정을 통해 수득된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴의 광학 현미경 이미지들로서, 도 6a는 상기 포토레지스트 조성물을 단층 도포하는 표준 공정을 통해 수득된 것이고 (실시예 5), 도 6b는 상기 포토레지스트 조성물을 다층 도포하는 복층 공정을 통해 수득된 것이다 (실시예 6).

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따른 포토리소그래피 공정에서 후경화 공정 전후에 수득한 시차 주사 열량계 분석 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계 없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020]

이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0021]

본 발명 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0022]

본 발명 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0023]

본 발명 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024]

본 발명 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용

된다.

- [0025] 본 발명 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0026] 본 발명 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0027] 본 발명 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0028] 본 발명 명세서 전체에서, "유기 발광 다이오드"는 "OLED"로서 약칭될 수 있으며, "화소 구획 층"은 "PDL"로서 약칭될 수 있고, "흑색 염안료"는 "흑색 염료 또는 안료"를 의미한다.
- [0029] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며, 본 발명은 후술된 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0030] 본 발명의 제 1 측면은, 광증합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 흑색 염안료; 분산제; 바인더 고분자; 폴리이미드를 포함하는 고내열성 고분자 첨가제; 및 용매를 포함하고, 상기 폴리이미드는 트리플루오로메틸기 (-CF₃) 함유-폴리이미드, 지방족 고리 (alicyclic ring) 함유-폴리이미드, 또는 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함하는, 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 유기 발광 다이오드 (OLED)의 화소 구획 층 형성용 네가티브형 포토레지스트 조성물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하기 위하여 사용되는 흑색 네가티브형 포토레지스트 조성물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 다관능성 모노머는, 1 개의 분자 내에 이중 결합을 2 개 이상 보유하는 모노머를 지칭하는 것으로서, 자외선 노광시 상기 광증합 개시제 및 상기 광증감제의 작용으로 생성되는 자유 라디칼 (free radical)에 의해 중합되어 상기 바인더 고분자로 구성되는 고분자 피막 내에 3 차원 망상 구조 (three dimensional network structure)를 형성함으로써, 자외선 비노광 부위와는 달리 알칼리 수용액 현상 시 현상되지 않고 OLED 기재 평면 상에 부착되어 있으면서 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하는 기능을 담당하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다관능성 모노머는 OLED 용 포토레지스트 조성물에서 통상 사용되는 다관능성 모노머를 사용할 수 있으며, 어느 한 종류의 다관능성 모노머에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 흑색 염안료는, OLED 용 화소 구획 층의 미세 패턴을 흑색으로 착색하여 외부 광을 흡수함으로써 반사 광의 세기를 현저하게 감소시키는 기능을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑색 염안료는 OLED 용 포토레지스트 조성물에서 통상 사용되는 흑색 염안료를 분산액 형태로서 사용할 수 있으며, 어느 한 종류의 흑색 염안료에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑색 염안료는, 락탐 블랙 (Lactam Black)과 같은 유기 염료, 또는 락탐 블랙/카본 블랙 (Lactam Black/Carbon Black) 염안료 혼합물을 약 50 nm 이하의 크기로 유기 용매에 균일하게 분산시킨 분산액 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 바인더 고분자는, 상기 흑색 염안료 분산액을 균일하게 분산된 형태로 결합하여 피막을 형성함으로써 자외선광 비노광 부위만 선택적으로 알칼리 수용액인 현상액에 현상되어 고정세 OLED 화소 구획 층 패턴이 형성되도록 하는 기능을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 고분자는 OLED 용 포토레지스트 조성물에서 통상 사용되는 바인더 고분자를 사용할 수 있으며, 어느 한 종류의 바인더 고분자에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 고분자는 산가 (acid value)가 약 50 mgKOH/g 내지 약 150 mgKOH/g 범위인 에폭시 변성 아크릴레이트계 화합물일 수 있고, 예를 들어, 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 고내열성 고분자 첨가제는 상기 포토레지스트 조성물의 내열성을 향상시키는 기능을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 고내열성 고분자 첨가제는 OLED 용 포토레지스트 조성물에 종종 포함되는 에폭시 변성 아크릴레이트 및 아크릴계 다관능성 모노머 등의 낮은 내열성을 보완하기 위한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고내열성 고분자 첨가제로는 유기 고분자 화합물 중에서 내열성이 가

장 높은 폴리이미드가 적합할 수 있으며, 특히, 내열성을 한층 더 향상시킴과 동시에 상기 용매에 대한 상용성을 보유하기 위하여 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드가 적합할 수 있다.

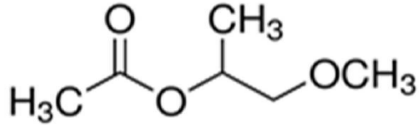
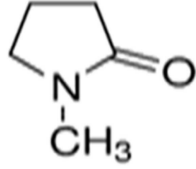
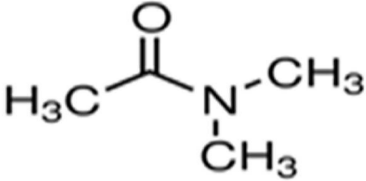
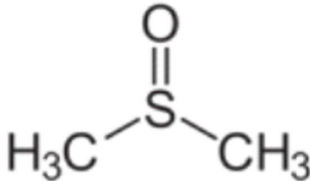
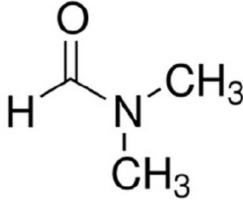
[0036] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 광중합 개시제 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 상기 광중합제 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 상기 다관능성 모노머 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 상기 흑색 염 안료 약 30 중량% 내지 약 50 중량%, 상기 분산제 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 상기 바인더 고분자 약 25 중량% 내지 약 40 중량%, 및 상기 고내열성 고분자 첨가제 약 3 중량% 내지 약 15 중량%를 포함하고, 상기 용매를 잔부량으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 광중합 개시제를 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 8 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 광중합제를 약 1 중량% 내지 약 2 중량%, 약 2 중량% 내지 약 3 중량%, 약 1 중량% 내지 약 3 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 다관능성 모노머를 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 약 3 중량% 내지 약 7 중량%, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 약 5 중량% 내지 약 7 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 12 중량%, 약 7 중량% 내지 약 10 중량%, 약 7 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 12 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 흑색 염안료 약 30 중량% 내지 약 35 중량%, 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 약 30 중량% 내지 약 45 중량%, 약 30 중량% 내지 약 50 중량%, 약 35 중량% 내지 약 40 중량%, 약 35 중량% 내지 약 45 중량%, 약 35 중량% 내지 약 50 중량%, 약 40 중량% 내지 약 45 중량%, 약 40 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 50 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 분산제 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 바인더 고분자 약 25 중량% 내지 약 30 중량%, 약 25 중량% 내지 약 35 중량%, 약 25 중량% 내지 약 40 중량%, 약 30 중량% 내지 약 35 중량%, 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 40 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 고내열성 고분자 첨가제 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 약 3 중량% 내지 약 7 중량%, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 약 3 중량% 내지 약 15 중량%, 약 5 중량% 내지 약 7 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 12 중량%, 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 약 7 중량% 내지 약 10 중량%, 약 7 중량% 내지 약 12 중량%, 약 7 중량% 내지 약 15 중량%, 약 10 중량% 내지 약 12 중량%, 약 10 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 12 중량% 내지 약 15 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 상기 포토레지스트 조성물에서 상기 광중합 개시제, 상기 광중합제, 상기 다관능성 모노머, 상기 흑색 염안료, 상기 분산제, 상기 바인더 고분자, 및 상기 고내열성 고분자 첨가제를 제외한 만큼의 중량%를 차지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는, PGMEA (propyleneglycol monomethylether acetate) 단독 용매, 또는 약 85 중량% 이상의 PGMEA 및 잔부량의 기타 용매가 혼합된 PGMEA 혼합 용매를 포함할 수 있고, 상기 PGMEA 혼합 용매에 포함되는 상기 기타 용매는 NMP (N-methyl pyrrolidinone), DMAc (N,N-dimethylacetamide), DMSO (dimethyl sulfoxide), 및 DMF (dimethylformamide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 약 85 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 90 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 95 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 98 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 또는 PGMEA 단독 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 기타 용매는 하기 [표 1]에 기재된 용매들 중 PGMEA 이외의 용매, 즉, NMP, DMAc, DMSO, 및 DMF로부터 선택되는 1 종의 용매, 또는 2 종 이상의 용매들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

표 1

[0039]

용매		화학구조식
PGMEA	propyleneglycol monomethylether acetate	
NMP	N-methyl pyrrolidinone	
DMAc	N,N-dimethylacetamide	
DMSO	dimethyl sulfoxide	
DMF	dimethylformamide	

[0041]

예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 용매는 환경 및 인체 유해성 등의 관점에서 각각도로 고려되어 선택되는 것일 수 있으며, OLED 이외의 용도로 사용되는 네가티브형 포토레지스트에서 사용되는 용매와 마찬가지로 PGMEA가 상기 용매로서 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 상기 용매 이외의 모든 성분들은 상기 용매와의 상용성이 우수한 것으로서, 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 조성물에 상기 흑색 염안료로서 포함될 수 있는 흑색 밀베이스 (black millbase)도, 유기 염안료에 표면 처리를 하거나 분산제를 첨가함으로써 상기 용매에 약 50 nm 이하의 크기로 균일하게 분산된 분산액의 형태로 만들어 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 고내열성 고분자 첨가제는 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 고내열성 고분자 첨가제는 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 기타 성분들과 마찬가지로 상기 용매에 완전한 용해성을 가지는 것이 적합하다. 예를 들어, 상기 고내열성 고분자 첨가제가 상기 용매에 완전한 용해성을 가지지 못할 경우, 상기 흑색 염안료 분산액의 분산 상태에 영향을 미침으로써 마이크론 사이즈 이상의 회합체 (aggregate) 또는 응집체 (coagulate)를 형성하게 되기 때문에, 궁극적으로 포토리소그래피 공정을 통해 형성된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴의 가장자리 선을 툴니 형상으로 만들거나 상부 표면 층의 조도 (roughness)를 크게 만듦으로써 소기의 목적인 고정세 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하기 어렵게 만들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는, 모노머로서 디안하이드라이드 (dianhydride), 디아민 (diamine), 및 모노안하이드라이드 (monoanhydride)를 용액 중합 또는 용융 중합하여 형성되는 것일 수 있으나,

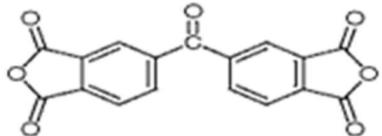
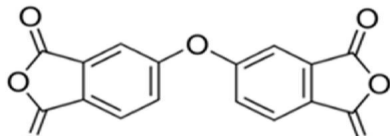
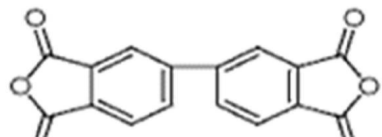
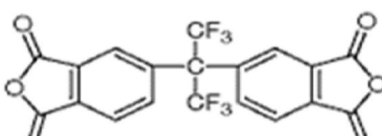
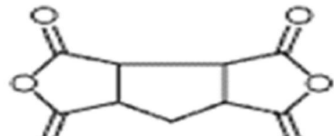
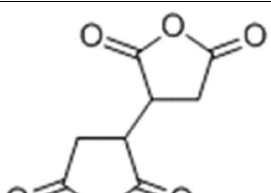
이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드는, 모노머로서 디안하이드라이드, 디아민, 및 모노안하이드라이드를 용액 중합 또는 용융 중합하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드 1 종, 상기 디아민 2 종, 및 상기 모노안하이드라이드 1 종을 상기 용액 중합 방식 또는 상기 용융 중합 방식으로 축합 중합함으로써 상기 폴리이미드를 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용액 중합 방식 또는 상기 용융 중합 방식으로 형성되는 상기 폴리이미드는 중합 방식에 관계 없이 동일한 형태일 수 있으나, 상기 용액 중합 방식의 경우 2 단계 반응이라는 점에서 상기 용융 중합 방식에 비해 합성 시간이 많이 요구되는 것일 수 있고, 이에 제한되지 않을 수 있다.

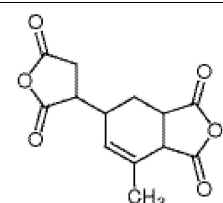
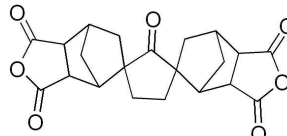
[0044]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 디안하이드라이드는, BTDA (benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride), ODPA (4,4'-oxydiphthalic anhydride), BPDA (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 6-FDA (4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride), CPDA (1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride), MBTA (meso-butane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), MCDA (5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene), 및 CODA (Dispiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,2'-cyclopentane-1-one-5, 2"-bicyclo[2.2.1]heptane]-5,5", 6,6"-tetracarboxylic acid anhydride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드는 트리플루오로메틸기를 함유하는 방향족 2 관능성 모노머일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드는 하기 [표 2]에 기재된 디안하이드라이드들로부터 선택되는 1 종의 디안하이드라이드, 또는 2 종 이상의 디안하이드라이드들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

표 2

[0045]

디안하이드라이드		화학구조식
BTDA	benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride	
ODPA	4,4'-oxydiphthalic anhydride	
BPDA	3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride	
6-FDA	4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride	
CPDA	1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride	
MBTA	meso-butane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride	

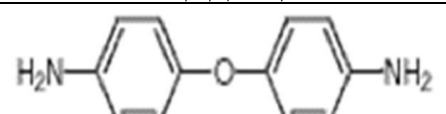
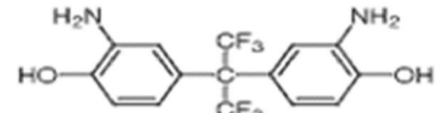
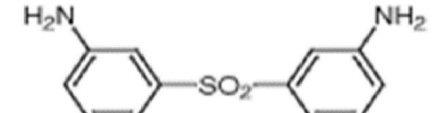
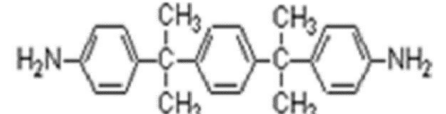
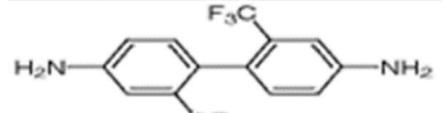
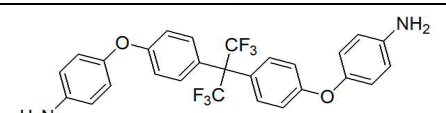
MCD	5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexen	
CODA	Dispiro[bicyclo[2.2.1]heptane-2,2' -cyclopentane-1-one-5, 2"-bicyclo[2.2.1]heptane]-5,5", 6,6"-tetracarboxylic acid anhydride	

[0047]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 디아민은, 4,4'-ODA (4,4'-oxydianiline), AH6FP (2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane), BAS (bis(3-aminophenyl) sulfone), BAD (α , α' -bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzene), TFDB (2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine), 및 BF6 (2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민은 하기 [표 3]에 기재된 디아민들로부터 선택되는 1 종의 디아민, 또는 2 종 이상의 디아민들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민은 트리플루오로메틸기와 페놀릭 히드록실기를 함유하는 방향족 2 관능성 모노머일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

표 3

[0048]

	디아민	화학구조식
4,4'-ODA	4,4'-oxydianiline	
AH6FP	2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane	
BAS	bis(3-aminophenyl) sulfone	
BAD	α , α' -bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzene	
TFDB	2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine	
BF6	2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane	

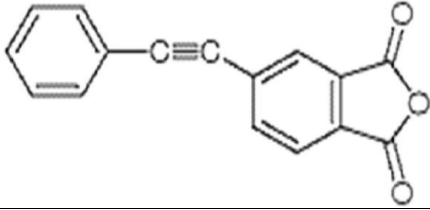
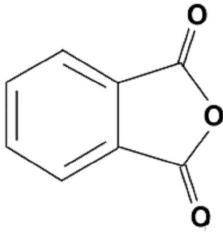
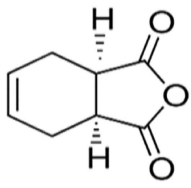
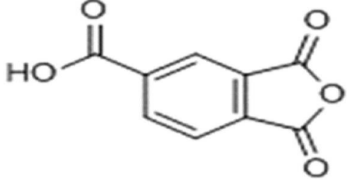
[0050]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 모노안하이드라이드는, PEPA (4-phenylethynyl phthalic anhydride), PAn (phthalic anhydride), BPAAn (cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride), 및 TMA (trimellitic anhydride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 모노

안하이드라이드는 하기 [표 4]에 기재된 모노안하이드라이드들로부터 선택되는 1 종의 모노안하이드라이드, 또는 2 종 이상의 모노안하이드라이드들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 모노안하이드라이드는 PEPA (4-phenylethynyl phthalic anhydride)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 모노안하이드라이드는, 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드 중합시 분자량을 적정 범위에서 조절하기 위하여 사용되는 단관능성 모노머로서, 융점이 높은 PEPA (4-phenylethynyl phthalic anhydride)가 적합할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

표 4

[0051]

모노안하이드라이드		화학구조식
PEPA	4-phenylethylphthalic anhydride	
PAn	phthalic anhydride	
BPAAn	cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride	
TMA	Trimellitic anhydride	

[0053]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드를 중합하기 위하여 상기 디안하이드라이드, 상기 디아민, 상기 모노안하이드라이드는 약 1:2:1 내지 약 1.4:2:0.2의 몰비로 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 중합하기 위하여 사용되는 모노머들의 몰비는, 디안하이드라이드:디아민:모노안하이드라이드의 몰비가 약 1.2:2:0.8 또는 약 1.4:2:0.2일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디안하이드라이드로서 6-FDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드로서 6-FDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성되는 상기 폴리이미드는, 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드로서, 후술되는 본 발명의 실시예에서 FTAP1으로서 약칭되는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디안하이드라이드로서 MCDA, 상기 디아민으로서

AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드로서 MCDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성되는 상기 폴리이미드는, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드로서, 후술되는 본 발명의 실시예에서 MCAP1으로서 약칭되는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

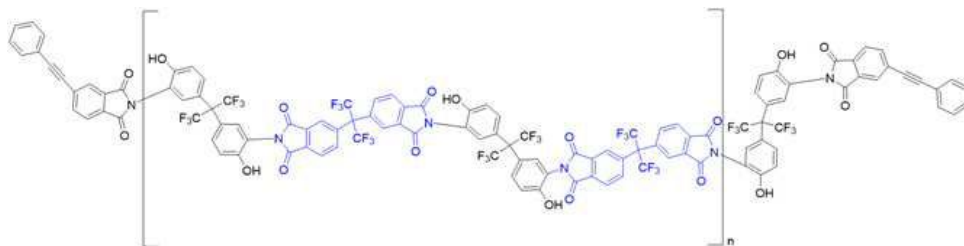
[0056] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는, 상기 디안하이드라이드로서 CODA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드로서 CODA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 중합함으로써 형성되는 상기 폴리이미드는, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드로서, 후술되는 본 발명의 실시예에서 CCAP1으로서 약칭되는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 폴리이미드는, 상기 디안하이드라이드로서 6-FDA 및/또는 MCDA, 상기 디아민으로서 AH6FP 및/또는 BF6, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA 및/또는 PAn을 선택하여 중합함으로써 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 디안하이드라이드로서 6-FDA 및/또는 MCDA, 상기 디아민으로서 AH6FP 및/또는 BF6, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA 및/또는 PAn을 선택하여 중합함으로써 형성되는 상기 폴리이미드는 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드일 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는 중량평균분자량이 약 2,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드는 중량평균분자량이 약 2,000 g/mol 내지 약 5,000 g/mol, 약 2,000 g/mol 내지 약 9,000 g/mol, 약 2,000 g/mol 내지 약 12,000 g/mol, 약 2,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol, 약 6,000 g/mol 내지 약 9,000 g/mol, 약 6,000 g/mol 내지 약 12,000 g/mol, 약 6,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol, 약 9,000 g/mol 내지 약 12,000 g/mol, 약 9,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol, 또는 약 12,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리이미드는 중량평균분자량이 약 2,000 g/mol 내지 약 10,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리이미드는 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 상기 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함하는 상기 폴리이미드가 상기 예시된 적정 범위 내의 분자량을 보유하도록 하기 위하여, 상기 폴리이미드 중합시 단관능성 모노머인 모노안하이드라이드 또는 모노아민을 전체 모노머 대비 약 10 mol% 이하의 함량으로 포함시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는 하기 [화학식 1]로서 표시되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 하기 [화학식 1]로서 표시되는 폴리이미드는 상기 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드로서, 후술되는 본 발명의 실시예에서 FTAP1으로서 약칭되는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 하기 [화학식 1]로서 표시되는 폴리이미드는 상기 디안하이드라이드로서 6-FDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 하기 [반응식 1]에 따라 중합되는 것일 수 있으며, 화학식 1 및 반응식 1에서 n은 2 내지 15가 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

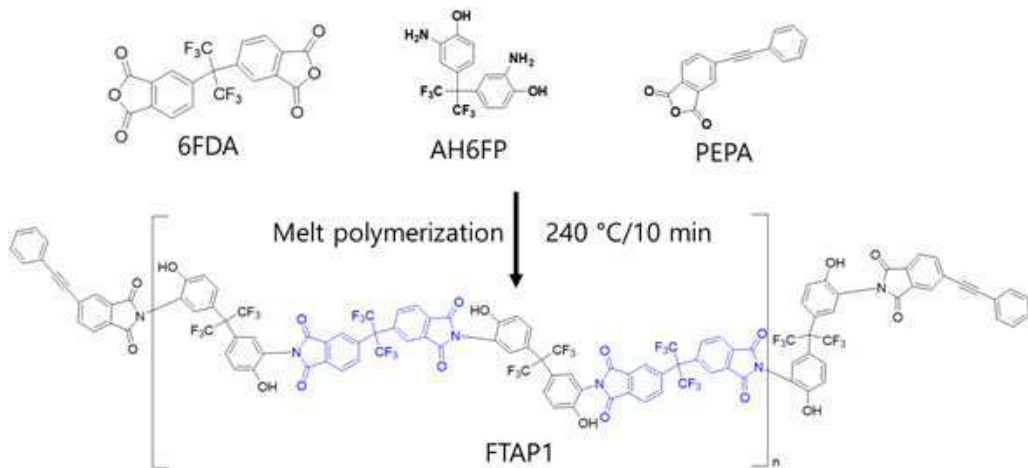
[0060] [화학식 1]



[0061]

[0062] (상기 화학식 1에서, n은 2 내지 15의 정수임)

[0063] [반응식 1]

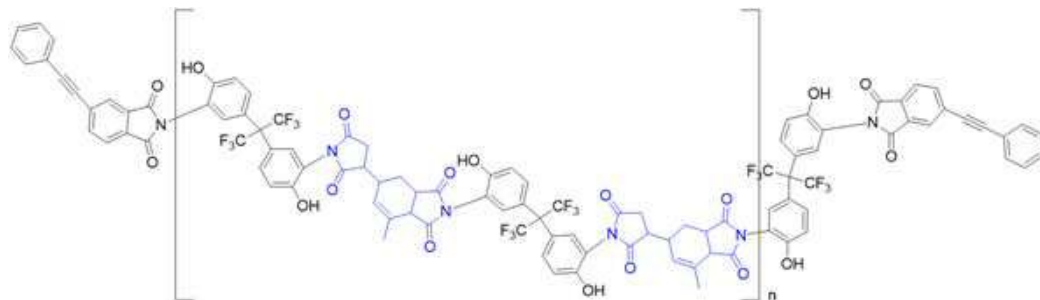


[0064]

[0065] (상기 반응식 1에서, n 은 2 내지 15의 정수임)

[0066] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는 하기 [화학식 2]로서 표시되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 하기 [화학식 2]로서 표시되는 폴리이미드는 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드로서, 후술되는 본 발명의 실시예에서 MCAP1으로서 약칭되는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 하기 [화학식 2]로서 표시되는 폴리이미드는 상기 디안하이드라이드로서 MCDA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 하기 [반응식 2]에 따라 중합되는 것일 수 있으며, 반복단위 n 은 2 내지 15가 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

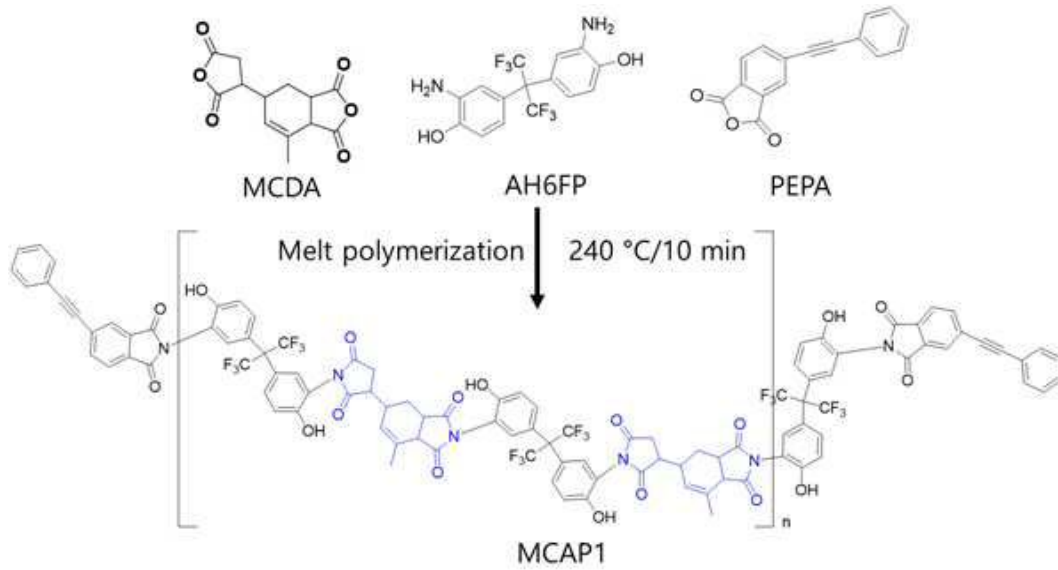
[0067] [화학식 2]



[0068]

[0069] (상기 화학식 2에서, n 은 2 내지 15의 정수임)

[0070] [반응식 2]

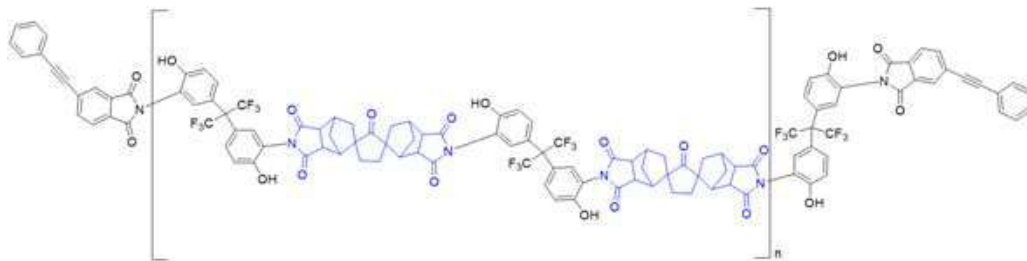


[0071]

[0072] (상기 반응식 2에서, n 은 2 내지 15의 정수임)

[0073] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리이미드는 하기 [화학식 3]로서 표시되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 하기 [화학식 3]으로서 표시되는 폴리이미드는 상기 지방족 고리 함유-폴리이미드로서, 후술되는 본 발명의 실시예에서 CCAP1으로서 약칭되는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 하기 [화학식 3]으로서 표시되는 폴리이미드는 상기 디안하이드라이드로서 CODA, 상기 디아민으로서 AH6FP, 상기 모노안하이드라이드로서 PEPA를 선택하여 하기 [반응식 3]에 따라 중합되는 것일 수 있으며, 반복단위 n 은 2 내지 15가 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

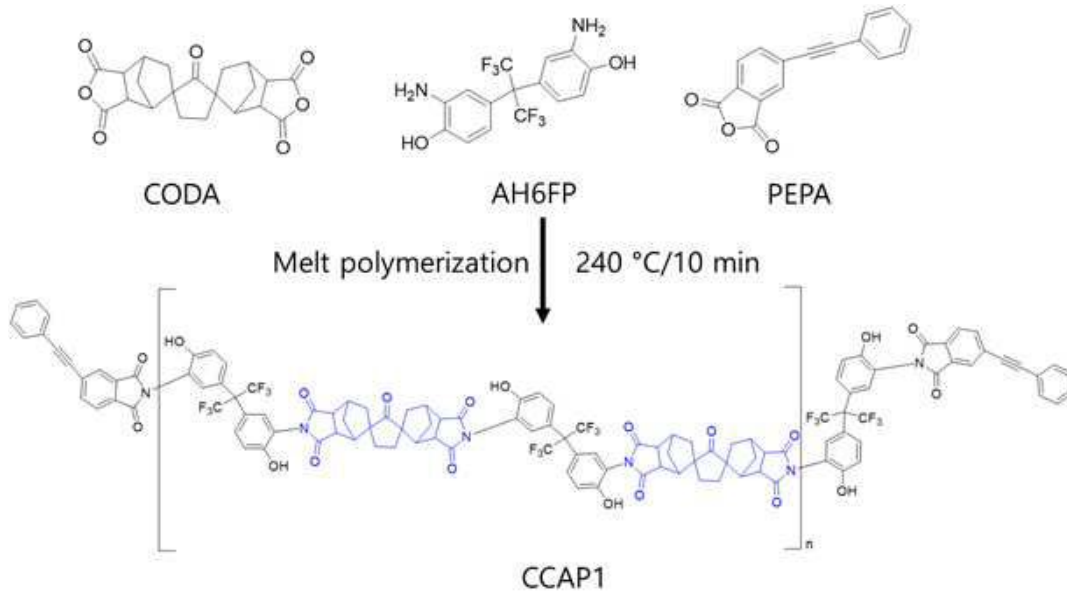
[0074] [화학식 3]



[0075]

[0076] (상기 화학식 3에서, n 은 2 내지 15의 정수임)

[0077] [반응식 3]



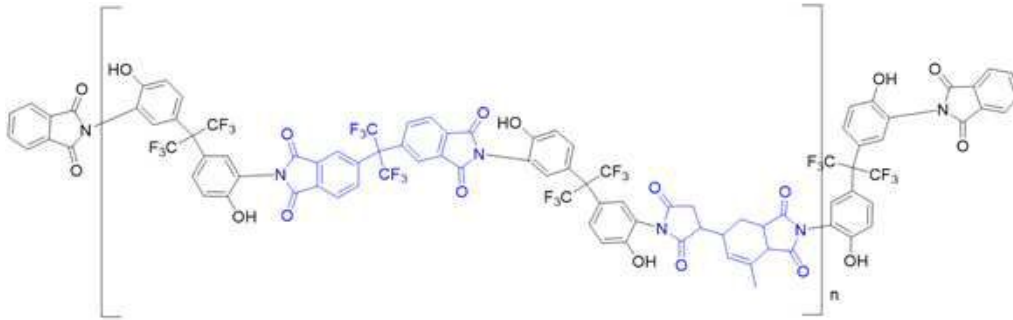
[0078]

[0079] (상기 반응식 3에서, n은 2 내지 15의 정수임)

[0080] 본 발명의 상기 [화학식 1] 내지 상기 [화학식 3]의 트리플루오르메틸기 함유 폴리이미드 또는 지방족 고리 함유-폴리이미드를 중합함에 있어서, 상기 [반응식 1] 내지 [반응식 3]에서 확인되는 바와 같이 상기 디아민으로서 AH6FP가 선택되었는데, AH6FP는 화학식에서 확인되는 바와 같이 트리플루오르메틸기와 페놀산기 (phenolic acid)를 동시에 포함하고 있다. 여기에서, 상기 디아민인 AH6FP에 포함되어 있는 트리플루오르메틸기는 본 발명의 OLED 용 화소 구획층 패턴을 수득할 수 있는 상기 흑색 네가티브형 포토레지스트의 공통 용매인 PGMEA에 완전히 용해될 수 있는 기능을 제공하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 디아민인 AH6FP에 포함되어 있는 페놀산기는, 상기 흑색 네가티브형 포토레지스트를 이용한 포토리소그래피 공정에서 흑색 염안료를 포함하는 포토레지스트 막이 포토마스크를 통하여 자외선에 노광된 후 알칼리 수용액으로 구성된 현상액, 예를 들어 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (tetraethylammonium hydroxide, TMAH 2.3 중량% 수용액, 이하 "TMAH"로서 약칭함) 수용액에 의해 현상될 때, 일반적으로 수용액에 현상성이 약한 폴리이미드를 통상 사용되는 2 분 이내의 현상 시간에 현상될 수 있도록 해주는 역할을 수행할 뿐만 아니라, 자외선에 비노광 부위가 잔사가 없이 깨끗하게 현상될 수 있게 해주는 역할을 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 [화학식 1] 내지 상기 [화학식 3]의 폴리이미드가 상기 트리플루오르메틸기와 페놀산기를 동시에 함유하는 폴리이미드일 수 있으며, 반복단위 n은 2 내지 15가 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0081] 예를 들어, 상기 폴리이미드는 하기 [반응식 4]과 같이 트리플루오르메틸기를 포함하는 디안하이드라이드 모노머 및 지방족 고리를 포함하는 디안하이드라이드 모노머, 즉, 두 종류의 디안하이드라이드 모노머를 AH6FP 디아민과 함께 용액 중합 반응을 통하여 공중합한 것일 수 있으며, 이때 용매로서는 예를 들어 디메틸아세트아미드 (dimethyl acetamide, DMAC, 이하 "DMAC"로서 약칭함)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 디안하이드라이드 및 상기 디아민은 하기 [반응식 4]에 예시된 것 이외에도 상기 [표 2] 및 [표 3]에 기재된 디안하이드라이드 및 디아민을 다양한 조합으로서 사용할 수 있고, 상기 용매는 또한 하기 [반응식 4]에 예시된 것 이외에도 상기 [표 1]에 기재된 용매를 사용할 수 있으며, 중합 방법 역시 용액 중합 뿐만 아니라 용융 중합 또한 사용될 수 있다. 하기 [화학식 4]은, 예를 들어 하기 [반응식 4]을 통해 합성된 폴리이미드일 수 있고, 본 발명에서 COAP1으로서 약칭되는 것일 수 있으며, 반복단위 n은 2 내지 15가 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

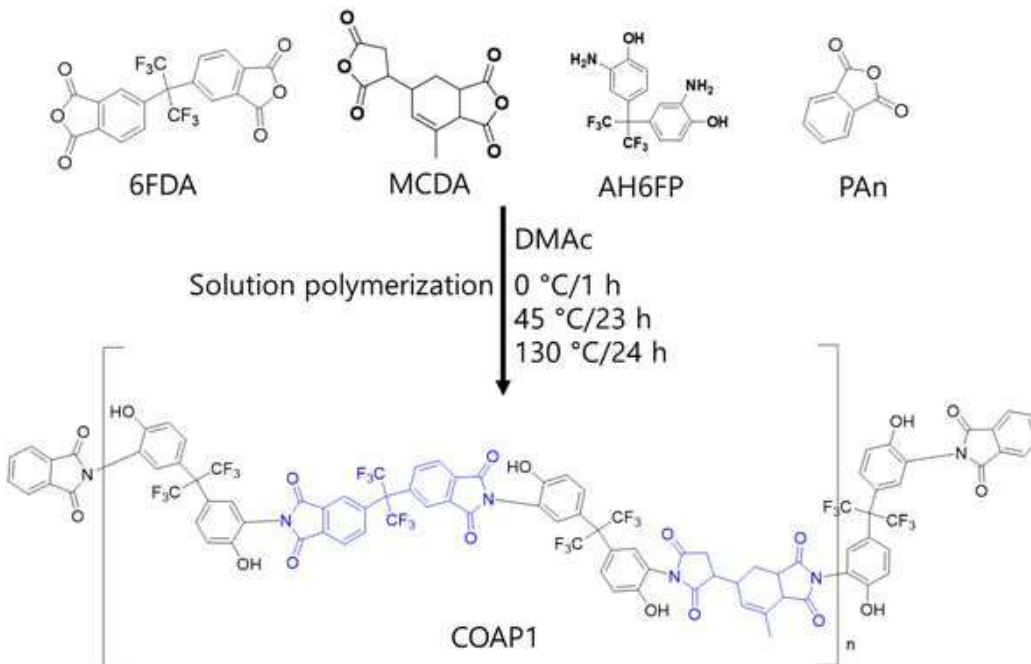
[0082] [화학식 4]



[0083]

[0084] (상기 화학식 4에서, n은 2 내지 15의 정수임)

[0085] [반응식 4]



[0086]

[0087] (상기 반응식 4에서, n은 2 내지 15의 정수임)

[0088] 본 발명의 제 2 측면은, 본 발명의 제 1 측면의 포토레지스트 조성물을 이용하는, 포토리소그래피 (photolithography) 공정을 제공한다.

[0089] 본 발명의 제 2 측면은 전술한 본 발명의 제 1 측면의 포토레지스트 조성물을 이용하는 포토리소그래피 공정에 관한 것이므로, 본 발명의 제 1 측면에 관한 설명과 중복되는 설명은 생략하였고, 구체적인 공정의 특징들을 여러 구현예들을 통해 이하 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본 발명의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본 발명의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 포토리소그래피 공정은, 상기 포토레지스트 조성물을 도포하는 도포 공정; 상기 도포 공정 후 열처리하는 소프트 베이크 (soft bake) 공정; 자외선을 이용하는 노광 공정; 상기 노광 공정 후 열처리하는 하드 베이크 (hard bake) 공정; 알칼리성 용액을 이용하는 현상 공정; 세정 공정; 건조 공정; 및 후경화 (post cure)공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0091] 예를 들어, 상기 포토리소그래피 공정은, 상기 세정 공정 후 상기 건조 공정 전에 질소 기체 분사 공정을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 도포 공정은 스핀 코팅 방법을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정은 1 회 수행되는 것일 수도 있고, 복수 회 반복 수행되는 것일 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정은, 본 발명의 제 1 측면에 따른 포

포토리소그래피 조성물을 이용하여 1 회 수행되고, 종래의 포토레지스트 조성물을 이용하여 1 회 추가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또는, 예를 들어, 상기 도포 공정은, 본 발명의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물에서 상기 흑색 염안료만을 제거한 포토레지스트 조성물을 이용하여 1 회 수행되고, 이후 본 발명의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하여 1 회 추가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정이 복수 회 반복 수행되는 경우, 상기 도포 공정들 사이에 상기 소프트 베이크 공정 또한 추가 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 소프트 베이크 공정은 약 100℃에서 약 100 초 동안 수행될 수 있고, 상기 하드 베이크 공정은 약 100℃에서 약 120 초 동안 수행될 수 있으며, 상기 후경화 공정은 약 250℃에서 약 30 분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0094] 예를 들어, 상기 포토리소그래피 공정은, 상기 포토레지스트 조성물을 약 0.1 μm 내지 약 1.5 μm 범위로 스핀 도포하는 상기 도포 공정; 상기 도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 약 80 mJ 내지 약 150 mJ의 자외선 노광을 수행하는 상기 노광 공정; 상기 노광 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 하드 베이크 공정; 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 알칼리성 용액으로서 이용하여 수행되는 상기 현상 공정; 순수를 이용하여 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 세정 공정; 질소 기체를 약 5 초 내지 약 15 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온 대기 중에서 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 건조 공정; 및 약 200℃ 내지 약 300℃의 온도 범위에서 약 20 분 내지 약 40 분의 시간 동안 수행되는 상기 후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0095] 예를 들어, 상기 후경화 공정을 수행함으로써, 상기 포토리소그래피 공정을 통해 수득되는 흑색 화소 구획 층의 내열성이 더 향상되고, OLED 소자의 제조 수율이 한층 더 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 후경화 공정을 수행함으로써, 상기 포토리소그래피 공정을 통해 수득되는 흑색 화소 구획 층의 패턴에 테이퍼 각 (taper angle)을 도입할 수 있게 되어 누설 전류를 방지함으로써 궁극적으로 OLED 소자의 수명을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 현상 공정은 적정 농도 범위의 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 현상 공정은 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH 수용액을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 현상 공정은 상기 TMAH 수용액 이외에도 통상 현상 공정에 사용되는 알칼리성 수용액을 제한 없이 이용하는 것일 수 있으며, 어느 한 종류의 현상액에 제한되지 않을 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 포토리소그래피 공정은 상기 포토레지스트 조성물에서 상기 흑색 염안료를 제거한 흑색 염안료 제거-포토리소그래피 조성물을 도포하는 선-도포 공정을 상기 도포 공정 이전에 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0098] 예를 들어, 상기 포토리소그래피 공정은, 상기 포토레지스트 조성물에서 상기 흑색 염안료를 제거한 흑색 염안료 제거-포토리소그래피 조성물을 약 0.1 μm 내지 약 1 μm 의 범위로 스핀 도포하는 상기 선-도포 공정; 상기 선-도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 상기 포토레지스트 조성물을 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 범위로 스핀 도포하는 상기 도포 공정; 상기 도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 약 80 mJ 내지 약 150 mJ의 자외선 노광을 수행하는 상기 노광 공정; 상기 노광 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 하드 베이크 공정; 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH 수용액을 알칼리성 용액으로서 이용하여 수행되는 상기 현상 공정; 순수를 이용하여 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 세정 공정; 질소 기체를 약 5 초 내지 약 15 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온 대기 중에서 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 건조 공정; 및 약 200℃ 내지 약 300℃의 온도 범위에서 약 20 분 내지 약 40 분의 시간 동안 수행되는 상기 후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0099] 예를 들어, 상기 선-도포 공정을 포함하는 방식으로 복층 막 구조를 형성하는 경우, 흑색 염안료가 포함되지 않은 박막 층이 흑색 염안료가 포함된 박막 층 아래에 위치하게 되어, 자외선 노광시 자외선 도달 깊이가 증가되어 흑색 화소 패턴을 정교한 형상으로 수득할 수 있다는 이점이 있고, 흑색 염안료를 포함한 미세 덩어리인 잔사가 비노광 부위에 잔류하지 않게 되어 흑색 스팟이 없는 OLED를 제조하는 수율이 증가된다는 이점이 있으며,

자외선 노광시 상층부에서의 광산란에 의해 비노광 부위로 나노 크기로 화소 크기가 증가되므로 OLED 구동시 누설 전류가 발생되지 않도록 하는데 기여하는 테이퍼 각이 형성된 OLED 화소 구조를 형성할 수 있다는 이점이 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0100] 본 발명의 제 3 측면은, 본 발명의 제 2 측면의 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층을 제공한다.

[0101] 본 발명의 제 3 측면은 전술한 본 발명의 제 1 측면의 포토레지스트 조성물을 이용하는 본 발명의 제 2 측면의 포토리소그래피 공정을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층에 관한 것이므로, 본 발명의 제 1 측면 및 본 발명의 제 2 측면에 관한 설명과 중복되는 설명은 생략하였고, 여러 구현예들을 통해 이하 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본 발명의 제 1 측면 및 본 발명의 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본 발명의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0102] 예를 들어, 상기 포토리소그래피 공정이 전술한 상기 선-도포 공정을 포함하지 않고 1 회의 상기 도포 공정만을 포함하는 경우, 단층 화소 구획 층이 수득될 수 있으며, 상기 단층 화소 구획 층은 약 0.1 μm 내지 약 1.0 μm 두께일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0103] 예를 들어, 상기 포토리소그래피 공정이 전술한 상기 선-도포 공정을 포함함으로써 복수 회의 도포 공정을 포함하게 되는 경우, 다층 화소 구획 층이 수득될 수 있으며, 상기 다층 화소 구획 층은 2 층의 복층 막 구조 및 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 두께일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0104] 이하 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들에 대한 평가예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 실시예의 예시들일뿐이며 본 발명은 하기 실시예들에 제한되지 않을 수 있다.

[0105]

[0106] 실시예

[0107] 1. 폴리이미드의 용융 중합 및 용액 중합

[0108] (1) 폴리이미드의 용융 중합

[0109] OLED 소자를 제조함에 있어서, 흑색 화소 구획 층 패턴 형성 이후 후속되는 유기물 및 음극 전극 층 형성 공정 등의 후속 공정들은 약 300℃ 이상의 온도에서 수행되며, 이에 따라 상기 흑색 화소 구획 층을 형성하기 위해 이용되는 네가티브형 포토레지스트 조성물에는 고내열성 고분자 첨가제가 포함될 필요가 있다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 상기 고내열성 고분자 첨가제로서 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드, 지방족 고리 함유-폴리이미드, 또는 트리플루오로메틸기 및 지방족 고리 함유-폴리이미드를 포함하는 것이며, 본 발명의 실시예에서는 상기 고내열성 고분자 첨가제로서 사용될 수 있는 상기 폴리이미드를 2 가지 축합 중합 방식, 즉, 용융 중합 방식 및 용액 중합 방식으로 중합하였다.

[0110] 먼저, 본 발명의 실시예에서 이용한 용융 중합 방식을 이하 상세히 설명하였으나, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 포함되는 폴리이미드의 용융 중합 합성 방법은 이에 제한되지 않으며, 모노머 조합을 달리하는 경우 용융 중합 온도 및 시간 등의 반응 조건들이 그에 맞추어 최적화될 수 있다.

[0111] 구체적으로, 본 발명의 고내열성 고분자 첨가제의 일례로서 상기 [화학식 1]에 나타난 트리플루오로메틸기 함유-폴리이미드의 용융 중합에는 하기 3 종의 모노머가 사용되었다: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (전술한 [표 2]의 6-FDA; 이하 "6-FDA"로서 약칭함); 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (전술한 [표 3]의 AH6FP; 이하 "AH6FP"로서 약칭함); 및 4-phenylenethynylphthalic anhydride (전술한 [표 4]의 PEPA; 이하 "PEPA"로서 약칭함). 상기 6-FDA 약 10 mmol, 상기 AH6FP 약 15 mmol, 및 상기 PEPA 약 10 mmol을 분말 상태에서 몰타르 (mortar)를 이용하여 잘 분쇄하면서 혼합하였다. 이후, 생성된 분말 혼합물을 상부 캡이 있는 스테인리스 스틸 용기에 넣은 다음, 이를 질소로 충전된 전기로에 넣고 약 240℃에서 약 10 분간 용융 중합하였다. 상기 용융 중합 반응이 종료된 후, 반응 생성물을 실온으로 냉각시켰고, 수득된 고체 상의 폴리이미드를 분쇄하여 분말 상으로 회수하였다. 이처럼 수득된 폴리이미드는, 본 실시예의 [표 5]에 후술한 바와 같이 "FTAP1"으로서 약칭하였다.

[0112] 또한, 본 발명의 고내열성 고분자 첨가제의 다른 예로서 상기 [화학식 2]에 나타난 지방족 고리 함유-폴리이미드의 용융 중합에는 디안하이드라이드 모노머로서 6-FDA 대신 전술한 [표 2]의 MCDA가 사용되었고, 상기 [화학식 3]에 나타난 지방족 고리 함유-폴리이미드의 용융 중합에는 디안하이드라이드 모노머로서 6-FDA 대신 전술한

[표 2]의 CODA가 사용되었으며, 나머지 중합 방식은 상기 [화학식 1]의 폴리이미드의 용융 중합 방식과 동일하였다. 이처럼 수득된 폴리이미드는, 본 실시예의 [표 5]에 후술한 바와 같이 "MCAP1" (상기 [화학식 2]의 폴리이미드) 및 "CCAP1" (상기 [화학식 3]의 폴리이미드)로서 약칭하였다.

[0113] (2) 폴리이미드의 용액 중합

[0114] 다음으로, 본 발명의 실시예에서 이용한 용액 중합 방식을 이하 상세히 설명하였으나, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 포함되는 폴리이미드의 용액 중합 합성 방법은 이에 제한되지 않으며, 모노머 조합을 달리하는 경우 화학적 이미드화 등의 반응 조건들이 그에 맞추어 최적화될 수 있다.

[0115] 구체적으로, 본 발명의 고내열성 고분자 첨가제의 일례로서 상기 [화학식 6]에 나타난 폴리이미드 공중합체의 용액 중합에는 하기 4 종의 모노머가 사용되었다: 6-FDA, MCDA, AH6FP, PAn. 먼저, 상기 디안하이드라이드 6-FDA 약 7.0 mmol, 상기 디안하이드라이드 MCDA 약 7.0 mmol, 및 모노안하이드라이드 PAn 약 2 mmol을 0℃의 아이스 베쓰 (ice bath)에서 7.62 mL의 DMAC 용매에 용해시켰다. 이후, 상기 디아민 AH6FP 약 15 mmol을 0℃의 아이스 베쓰에서 7.62 mL의 DMAC 용매에 용해시킨 다음, 두 반응물을 둥근 플라스크에 동시 혼합하고, 0℃ 아이스 베쓰에서 1 시간 그리고 45 °C 오일 베쓰에서 23 시간 동안 반응시켜 폴리이미드의 중간체인 폴리아믹산을 수득하였다. 이후, 상기 50 mL 둥근 플라스크에서 상기 합성된 폴리아믹산 반응물을 분리하지 않고 그대로 약 130℃ 오일 베쓰에서 약 6 시간 동안 반응시킴으로써 폴리아믹산의 열 이미드화 반응을 통해 폴리이미드 (이하 "COAP-1"로 약칭함) 용액을 수득하였다. 수득된 상기 폴리이미드 용액은 약 10 배 부피의 물을 담은 비커에서 교반함으로써 서서히 적가하여 침전시켰으며, 원심분리기를 이용하여 상기 폴리이미드를 분리 회수한 다음, 진공 오븐에서 약 12 시간 동안 건조시켜 폴리이미드 COAP-1 분말을 수득하였다.

[0116] 상기와 같은 방식으로 회수 및 정제된 폴리이미드 분말은, PGMEA 용매에 약 30 중량% 용액으로 제조하여 포토레지스트 조성물의 성분으로서 포함되도록 하였으며, 상기 포토레지스트 조성물은 OLED 용 화소 구획 층 패턴을 형성하기 위하여 사용되었다. 이처럼 PGMEA 용매에 용해된 고내열성 고분자 첨가제 역할의 폴리이미드의 용액은, 광중합 개시제, 광증감제, 다관능성 모노머, 흑색 염안료, 및 바인더 고분자가 분산제를 이용하여 PGMEA 용매에 나노 크기로 분산된 용액에 첨가 및 교반됨으로써, 본 발명의 목적에 부합되는 포토레지스트 조성물을 구성할 수 있었다. 또는, 이의 대안으로서, 상기 용액 중합 방식에서 상기 [반응식 1]과 같이 열 이미드화 반응을 통해 수득된 폴리이미드 용액을 분말 상태로 분리하지 않고 바로 포토레지스트 조성물의 구성 성분으로서 사용하는 방법을 채택할 수도 있었다.

[0117] 상기 2 가지 폴리이미드 합성 방식, 즉, 용융 중합 방식 및 용액 중합 방식을 비교하면, 결과물로서는 동일한 폴리이미드 중합체를 수득할 수 있었으나, 용액 중합 방식의 경우 2 단계 반응으로 이루어지므로 용융 중합 방식에 비해 합성 시간이 많이 요구된다는 단점이 있었다.

[0118] 2. 폴리이미드의 PGMEA 함유 용매에 대한 용해도 분석

[0119] 본 발명의 목적에 적합한 포토레지스트 조성물을 구성하기 위해서는, 우선 모노머 조합을 달리하여 다양한 구조의 폴리이미드들을 수득하고, 이들 중에서 어떤 모노머 조합으로 중합된 폴리이미드 시료가 흑색 네가티브형 포토레지스트의 공통 용매인 PGMEA 용매 또는 PGMEA를 부피비로 90 % 이상 포함함으로써 PGMEA를 주성분으로 하는 혼합 용매에 대해 상용성이 있는지 검토할 필요가 있다.

[0120] 이에, 본 실시예에서는 전술한 용융 중합 방식을 이용하여 다양한 폴리이미드 시료들을 수득하였으며, 이들에 대해 PGMEA 용매 용해도 분석, GPC 분자량 분석, 및 TGA 열 분석 등 물성 분석들을 수행하였다.

[0121] 먼저, 용융 중합 방식에 의해 중합된 다양한 폴리이미드 시료들의 중합 조건 및 PGMEA 용매에 대한 용해도를 하기 [표 5]에 정리하여 나타내었다. 참고로, 하기 [표 5]는 폴리이미드를 중합하기 위해 사용된 모노머의 종류를 기준으로 분류한 것이다:

표 5

폴리 이미드 샘 플명	모노머			열처리 온 도 (℃)	열처리 시 간 (min)	용해도
	디안하이드라이드	디아민	모노안하이드라이드			
BAOP1	BTDA	AH6FP	PEPA	280	10	I
	10	15	10			
OAOP1	ODPA	AH6FP	PEPA	260	10	I
	10	15	10			

CAOP1	CPDA	AH6FP	PEPA	260	10	I
	10	15	10			
FTAP1	6-FDA	AH6FP	PEPA	240	10	S
	10	15	10			
MCAP1	MCDA	AH6FP	PEPA	240	10	S
	10	15	10			
CCAP1	CODA	AH6FP	PEPA	260	10	S
	10	15	10			
DAMP1	6-FDA	4,4'-ODA	PEPA	240	10	I
	10	15	10			
DAMP2	6-FDA	BAD	PEPA	240	10	I
	10	15	10			
DAMP3	6-FDA	BAS	PEPA	260	10	I
	10	15	10			
DAMP4	6-FDA	BF6	PEPA	240	10	S
	10	15	10			
DAMP5	6-FDA	TFDB	PEPA	240	10	S
	10	15	10			
DAMP6	MCDA	TFDB	PEPA	240	10	S
	10	15	10			
DAMP7	CODA	TFDB	PEPA	240	10	S
	10	15	10			

[0124] 상기 [표 5]에 표기된 각 폴리이미드들의 용매에 대한 용해도는 하기와 같이 구체적으로 설명될 수 있다:

[0125] 다양한 모노머 조합을 사용하여 용융 중합 방식으로 합성된 폴리이미드들 중에는 OLED 흑색 화소 구획층 패턴을 위한 흑색 네가티브 포토레지스트의 공통 용매인 PGMEA에는 물론 NMP, DMAC 등 일반적인 폴리이미드에 대한 좋은 용매 (good solvent)로서 알려진 용매들에도 용해되지 않는 폴리이미드들이 있었는데, 이들은 상기 [표 5] 및 [표 6]에 I (insoluble)로서 표시되었다. 폴리이미드의 이러한 유기 용매에 대한 불용성은 폴리이미드를 합성하는데 사용된 모노머들의 조합에서 기인된 결과로서, 구체적으로, 폴리이미드 주쇄 (main chain) 내 또는 폴리이미드 측쇄 (side chain)들 간의 이미드 결합기의 존재로 인해 발생하는 쌍극자 모멘트 (dipole moment)의 상호 작용에 의해 전하 이동 복합체 (charge transfer complex; CTC)가 형성됨으로써 폴리이미드의 유효 분자량 (effective molecular weight)이 증가되는 것이 주 원인인 것으로 추정되었다. 용해도 I인 폴리이미드들은 용매에 대한 낮은 용해도 때문에 OLED 용 흑색 화소 구획층 형성용 흑색 네가티브형 포토레지스트의 성분으로서 사용될 수 없었다.

[0126] 한편 PGMEA 용매 또는 PGMEA가 부피비로 90 % 이상이 포함되고 폴리이미드에 대한 좋은 용매 (good solvent)로서 알려진 NMP, DMAc, DMF, DMSO 등의 용매들이 추가 포함된 PGMEA를 주성분으로 하는 혼합 용매들에 용해되는 폴리이미드들은 상기 [표 5]에 S (Soluble)로서 표시되었다. 이처럼 PGMEA 또는 PGMEA를 주성분으로 하는 혼합 용매에 용해되는 폴리이미드들은, 디안하이드라이드 모노머들의 화학 구조식에 $-CF_3$ 와 같이 벌키 (bulky)하고 전자 흡인성을 가진 작용기가 포함된 것이거나, MCDA 또는 CODA처럼 지방족 고리를 함유하는 디안하이드라이드 모노머를 포함하는 것이거나, 디아민 모노머에 $-CF_3$ 및 페놀산기를 가져 폴리이미드 측쇄들 간의 전하 이동 복합체 (CTC) 형성을 방해하기 때문에 상기 용매에 우수한 용해도로 용해될 수 있는 것으로 추정되었으며, 이 때문에 OLED 용 흑색 화소 구획층 형성용 흑색 네가티브형 포토레지스트의 성분으로서 사용될 수 있었다.

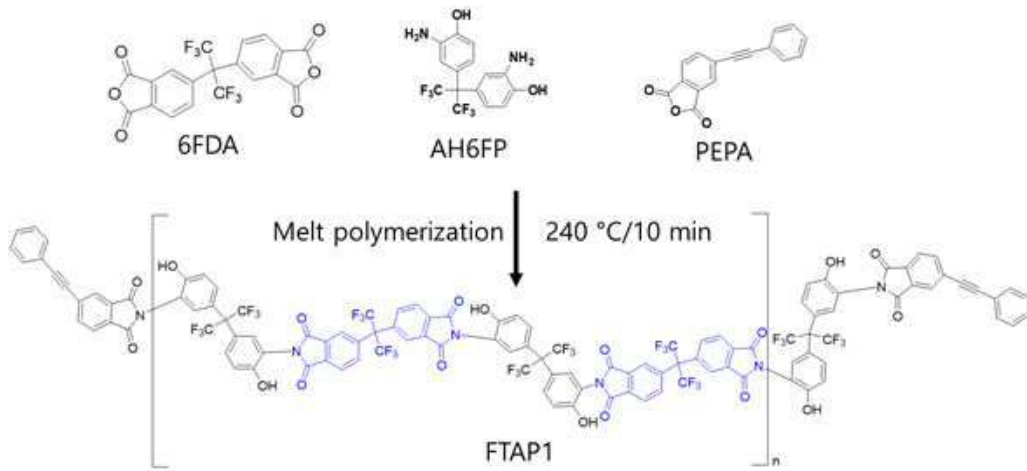
[0127] 또한, 본 실시예를 통해, 모노머 조합에 따라 PGMEA 등의 용매에 대해 우수한 용해도를 가지게 된 폴리이미드들 중에서도 특히 디안하이드라이드:디아민:모노안하이드라이드의 몰비가 약 10:15:10 내지 약 12:15:6이 되도록 모노머 몰비를 조절하여 중합한 폴리이미드들의 경우, 분자량이 적정 범위로 저하됨에 따라 PGMEA 등의 용매에 대한 용해도가 더욱 향상되어 본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물의 성분으로서 한층 더 적합해진다는 것을 확인할 수 있었다.

[0128] 또한, 본 실시예를 통해, 모노머 조합에 따라 PGMEA 등의 용매에 대해 우수한 용해도를 가지게 된 폴리이미드들 중에서도 특히 약 240℃ 내지 약 260℃의 용융 중합 온도 범위에서 중합된 폴리이미드들이 본 발명의 네가티브

형 포토레지스트 조성물의 성분으로서 한층 더 적합하다는 것을 확인할 수 있었으며, 상기 온도 범위를 초과하는 고온에서 용융 중합된 폴리이미드들의 경우 모노머들 간의 부반응 때문에 불필요한 가교 결합들이 추가적으로 형성되면서 최종 산물인 폴리이미드의 분자량이 과도하게 증가되어 본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물의 성분으로서의 적합성이 다소 저하됨을 확인할 수 있었다.

[0129] 이와 같은 반응 조건들을 중합하여, 적합한 모노머인 6-FDA, AH6FP, 및 PEPA를 채택하고, 상기 모노머들의 적정 몰비 범위 및 적정 중합 온도를 적용함으로써 용융 중합된 폴리이미드인 FTAP1의 중합 조건 및 화학 구조식을 하기 [반응식 1]에 재차 나타내었다 (전술된 [반응식 1]과 동일함):

[0130] [반응식 1]



[0131]

[0132] 상기 [반응식 1]에서 확인되는 바와 같이, FTAP1은 반복적으로 나타나는 벌키한 트리플루오로메틸 작용기 ($-CF_3$)를 포함하며 페놀산기의 $-OH$ 작용기도 포함되어 있어 PGMEA 용매와 수소 결합을 할 수 있으므로 PGMEA 용매에 대해 우수한 용해도를 나타내었으며, 이에 따라 본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물의 성분으로서도 적합함을 확인할 수 있었다. 또한, FTAP1은 GPC 분자량 분석 과정에서 사용되는 용매인 TFT (tetrahydrofuran)에도 용해되어 GPC 분자량 분석이 가능하였으며, FTAP1의 GPC 분자량 분석 결과 FTAP1의 중량평균분자량은 약 3,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol 범위인 것으로 확인되었다 (도 3 참조).

[0133] 3. 포토레지스트 조성물의 고내열성 고분자 첨가제 선택에 따른 효과 차이 분석 (비교예 1, 및 실시예 1 내지 4)

[0134] 본 실시예에서는 앞서 1 번 및 2 번 항목에서 전술된 고내열성 고분자 첨가제인 FTAP1, MCAP1, CCAP1을 사용하여 제조된 OLED 흑색 화소 구획 층 패턴 형성을 위한 흑색 네가티브 포토레지스트 조성물을 실시예로 하고, 본 발명의 폴리이미드를 함유하는 고내열성 고분자 첨가제를 사용하지 않고 종래의 성분들로 제조된 네가티브 포토레지스트 조성물을 비교예로 하여, 각각 포토리소그래피 공정을 수행한 후, 이들의 화소 구획 층 패턴 형성 능력 및 흑색 화소 구획 층 패턴 박막 재료의 내열성을 TGA로 확인하여 하기 [표 6]의 하단에 표시하였다:

표 6

[0135]

포토레지스트 조성물 성분		비교예1	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
광중합 개시제	Irgacure 754	1	1	1	1	1
	Irgacure TPO	6	6	6	6	6
광중합제	Darocure-ITX	2	2	2	2	2
고내열성 고분자 첨가제 (폴리이미드)	FTAP1 (30 중량% PGMEA용액)	-	10	-	-	-
	MCAP1 (30 중량% PGMEA용액)	-	-	10	-	10
	CCAP1(30 중량% PGMEA용액)	-	-	-	10	-

바인더 고분자	SR-6300T (30 중량% PGMEA용액)	35	35	35	35	35
다관능성 모노머	DPHA	8	8	8	8	8
잔사 개선 첨가제	CEA	-	-	-	-	2
용매	PGMEA	13	3	3	3	1
흑색 염안료	Lactam Black-1 (21 중량% PGMEA용액)	35	35	35	35	35
합계	중량 (g), %	100	100	100	100	100
화소 구획 층 패턴	양호 : 0중간 : Δ 불량 : X	0	0	0	0	0
내열성 (TGA)	1 중량 %소실온도 (°C)	282	310	313	323	311

[0137] 상기 [표 6]에도 기재된 바와 같이, 광중합 개시제로서는 스위스의 Ciba 사의 Irgacure TPO를 관통 경화 (through cure)광중합 개시제로서 사용하였고 Irgacure 754를 표면 경화 (surface cure)광중합 개시제로서 사용하였으며, 광중합제로서는 스위스의 Ciba 사의 Darocure-ITX를 사용하였다. 또한, 다관능성 모노머로서는 이중 결합 작용기가 6 개인 SK Entis 사의 DPHA (dipentaerythritol hexaacrylate)를 사용하였다. 또한, 흑색 염안료 분산액 (black millbase)으로서 한국의 SKC htm 사의 락탐 블랙 (Lactam Black; 21 중량%)을 사용하였다. 또한, 바인더 고분자로서는 한국의 SMS 사의 크레졸 노볼락 에폭시 아크릴레이트 (CNEA) 계 고분자인 SR-6300T를 사용하였다. 또한, 비교예 1에서는 내열성 고분자를 첨가제를 사용하지 않았으나 실시예 1 내지 4에서는 내열성 고분자 첨가제로서는 PGMEA 용매 및 PGMEA가 주성분인 혼합 용매에 대해 완전한 용해성을 가지는 폴리이미드로서 전술한 [표 5]에 나타난 폴리이미드 FTAP1, MCAP1, 또는 CCAP1를 사용하였다. 상기 [표 6]에 기재된 네가티브형 포토레지스트 조성물의 구성 성분들은 대표적인 화합물들이 예시로서 제시된 것이며, 본 발명의 목적에 부합하는 네가티브형 포토레지스트 조성물의 구성 성분으로서 상기 [표 6]에 기재된 화합물들뿐만 아니라 이와 동일한 작용을 수행할 수 있는 화합물들을 선택하여 사용할 수 있다.

[0138] 상기 [표 6]와 같이 조성된 비교예 1, 실시예 1 내지 4의 흑색 포토레지스트 조성물을 사용하여 포토리소그래피 실험으로부터 얻은 데이터들은 도 4, 도 5, 및 상기 [표 6]의 하단에 나타내었다. 구체적으로, 도 4는 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4를 각각 이용하여 제조된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴들의 광학 현미경 이미지들을 나타낸 것이고, 도 5는 비교예 1(도 5a) 및 대표적으로 실시예 3(도 5b)을 각각 이용하여 제조된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 박막으로부터 박리된 흑색 화소 구획 층 분말들을 열 중량 분석한 TGA 그래프들이다. 도 4의 화소 구획 층 패턴들을 수득하는 과정에서 사용된 포토리소그래피 공정은 후술된 [표 8]의 실시예 5의 세부 조건들에 따라 수행되었으며, 그 결과는 도 4 및 상기 [표 6]의 하단에서도 확인되는 바와 같이 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 포토레지스트 조성물을 이용한 경우 각각에서 양호한 화소 구획 층 패턴이 수득된다는 것이었다. 또한, 도 5 및 상기 [표 6]의 하단에서 확인되는 내열성 실험 결과들은, 상기 포토리소그래피 공정에서 후경화 공정까지 수행한 후, 실리콘 웨이퍼 상에 형성된 흑색 화소 구획 층 박막을 예리한 칼을 이용하여 박리하여 분말로 제조하고, 상기 분말들에 대해 TGA (thermogravimetric analysis; 열 중량 분석)를 수행함으로써 초기 1 중량%가 감소되는 온도를 나타내는 방식으로 수득된 것이었다. 도 5 및 상기 [표 6]의 하단에서 확인되는 내열성 실험 결과들에 따르면, 비교예 1의 포토레지스트 조성물을 이용한 경우 내열성이 약 300°C에 못 미쳐 OLED 용 화소 구획 층을 형성하기 위한 포토레지스트 조성물로서는 적합하지 못하였으나, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 포토레지스트 조성물을 이용한 경우 내열성이 약 300°C 이상이어서 OLED 용 흑색 화소 구획 층을 형성하기 위한 흑색 포토레지스트 조성물로서 적합하였다.

[0139] 구체적으로, 비교예 1은 종래의 바인더 고분자를 포함하고 고내열성 고분자 첨가제를 포함하지 않는 포토레지스트 조성물을 이용하여 OLED 용 흑색 화소 구획 층을 형성한 것으로서, 포토리소그래피 공정 수행 결과 약 10x10 μm 크기의 고해상도 화소 구획 층 패턴을 수득할 수 있었으나, TGA 결과 확인된 내열 온도가 약 282.07°C로서 OLED 패널 제조 공정에서 요구되는 내열 온도인 약 300°C 보다 낮아 OLED 패널 제조 공정에 대한 적용 가능성이 다소 제한적임을 확인할 수 있었다.

[0140] 반면, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4은 종래의 바인더 고분자를 포함하고 각각 [표 5]에 나타낸 본 발명에 따른 고내열성 고분자 첨가제인 FTAP1, MCAP1, 및 CCAP1도 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 OLED 용 흑색 화소 구획 층을 형성한 것으로서, 포토리소그래피 공정 수행 결과 도 4에서 확인되는 바와 같이 고해상도 화소 구획 층 패턴을 수득할 수 있었을 뿐만 아니라, 도 5의 TGA 실험 결과 확인된 내열 온도가 OLED 패널 제조 공정에서 요구되는 내열 온도인 약 300℃ 보다 높아 OLED 패널 제조 공정에 유용하게 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0141] 한편, 실시예 4는 상기 [표 6]에도 기재된 바와 같이 실시예 2의 흑색 네가티브 포토레지스트 조성물에 잔사 개선 첨가제로서 2-카복시에틸 2-프로페노익 산 (2-carboxyethyl 2-propenoic acid; CEA, 이하 "CEA"로서 약칭함)를 2 중량% 추가하고 용매인 PGMEA를 2 중량% 감소시킨 것이다. 실시예 4의 흑색 네가티브 포토레지스트를 사용하여 후술된 [표 8]의 표준 공정에 따라 포토리소그래피 공정을 실시한 후 실시예 2와 실시예 4에서 얻어진 OLED용 흑색 화소 구획 층 패턴을 광학 현미경을 통하여 비교하였을 때, 패턴 이외의 비노광 부위의 표면에 마이크론 크기의 미세 덩어리들 잔사가 완전히 제거되어 깨끗한 실리콘 웨이퍼 기재 (substrate) 표면이 관찰되었다. 이러한 현상은, 잔사 개선 첨가제로 사용된 CEA가 자외선 노광에 의해 다관능성 모노머인 DPHA와도 반응하므로 자외선 노광 부위에서는 노광에 의해 가교 결합을 형성하여 TMAH 알칼리 현상액에 현상되지 않고 패턴을 형성하지만 자외선 비노광 부위에서는 TMAH와 산-염기 반응에 의해 계면 활성제와 같은 작용을 하므로 자외선 비노광 부위의 잔사를 TMAH 알칼리 현상액과 산-염기 반응을 일으킨 바인더 고분자 (SR-6300T)와 함께 효과적으로 제거하기 때문이다. 본 발명의 CEA 잔사 개선 첨가제는 유사한 특성을 가진 대표적인 화합물들의 예시로서 제시된 것이며, 이에 제한되지 않을 수 있고, 본 발명의 목적에 부합하는 흑색 네가티브 포토레지스트 조성물의 구성 성분으로서 CEA 뿐만 아니라 동일한 작용을 수행할 수 있는 기타 첨가제 화합물들을 선택하여 사용할 수 있다.

[0142] 한편, 전술한 [표 5]의 고내열성 고분자 첨가제들 중에서 흑색 네가티브 포토레지스트의 공통 용매인 PGMEA에 용해되는 폴리이미드인 DAMP4 내지 DAMP7을 각각 사용하여 포토리소그래피 공정을 수행함으로써 수득한 흑색 포토레지스트 조성물들의 평가를 하기 [표 7]에 나타내었다:

표 7

[0143]

포토레지스트 조성물 성분		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
광증합 개시제	Irgacure 754	1	1	1	1	1
	Irgacure TPO	6	6	6	6	6
광증감제	Darocure-ITX	2	2	2	2	2
고내열성 고분자 첨가제 (폴리이미드)	DAMP4 (30 중량% PGMEA용액)	-	10	-	-	-
	DAMP5 (30 중량% PGMEA용액)	-	-	10	-	-
	DAMP6(30 중량% PGMEA용액)	-	-	-	10	-
	DAMP7(30 중량% PGMEA용액)	-	-	-	-	10
바인더 고분자	SR-6300T (30 중량% PGMEA용액)	35	35	35	35	35
다관능성 모노머	DPHA	8	8	8	8	8
잔사 개선 첨가제	CEA	-	-	-	-	2
용매	PGMEA	13	3	3	3	1
흑색 염안료	Lactam Black-1 (21 중량% PGMEA용액)	35	35	35	35	35
합계	중량 (g), %	100	100	100	100	100
화소 구획 층 패턴	양호 : 0중간 : Δ 불량 : X	0	X	X	X	X

[0145] 상기 [표 7]에서 확인되는 바와 같이, 비교예 2 내지 5의 흑색 포토레지스트 조성물들을 이용한 포토리소그래피 실험은 비교예 1과 달리 OLED 화소 구획층 패턴들이 파괴된 형태로 나타나 OLED 패널 제조 공정에 적용할 수 없음을 알 수 있었다. 상기 [표 7]의 실험 결과가 전술한 [표 6]과 다른 이유는, 전술한 [표 6]에서 고내열성 고분자 첨가제로서 사용된 FTAP1, MCAP1, CCAP1 폴리이미드들은 모두 전술한 [표 5]에서 확인되는 바와 같이 AH6FP 디아민을 사용하여 합성되었으므로 AH6FP 디아민에 포함된 페놀산기가 알칼리 TMAH 수용액 현상액과 반응하여 음의 하전을 가진 수용성 고분자로 변환될 수 있어 현상 과정에서 패턴을 형성할 수 있는 반면, 상기 [표 7]에서 고내열성 고분자 첨가제로서 사용된 DAMP4, DAMP5, DAMP6, 및 DAMP7 폴리이미드들은 BF6 또는 TFDB들을 디아민으로 하여 합성되었기 때문에 AH6FP 디아민에 있는 페놀산기가 없으므로 알칼리 TMAH 수용액에 현상될 때 단지 페놀산기를 포함하는 바인더 고분자인 SR-6300T만이 하전을 가진 수용성 고분자로 변환되어 현상 속도가 매우 늦어져 OLED 화소 구획층 패턴의 일부 조각들이 잔류되기 때문이다. 따라서, 본 발명의 고내열성 고분자 첨가제로서 사용될 수 있는 폴리이미드들은, 디안하이드라이드 모노머의 경우는 트리플루오로메틸기 및/또는 지방족 고리를 함유하여 폴리이미드 분자들간에 쌍극자 상호 작용에 의한 CTC (charge transfer complex)의 형성을 방지할 수 있어야 하고, 디아민 모노머의 경우는 AH6FP와 같이 페놀산기를 가져 TMAH 알칼리 수용액 현상액에 현상되는 특성이 우수하여야 함을 확인할 수 있었다.

[0146] **4. 포토리소그래피 공정 차이 분석 (실시에 5 및 실시예 6)**

[0147] 본 실시예에서는 앞서 4 번 항목에서 상세하게 검토된 실시예 2의 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토리소그래피 공정을 수행하되, 실시예 2의 포토레지스트 조성물만을 이용하여 1 회의 도포 공정만을 포함하는 포토리소그래피 공정을 수행하는지 (하기 [표 8]의 실시예 5; 표준 공정), 또는 실시예 2의 포토레지스트 조성물 및 실시예 2의 포토레지스트 조성물에서 흑색 염안료만 제거한 포토레지스트 조성물을 이용하여 복수 회의 도포 공정을 포함하는 포토리소그래피 공정을 수행하는지 (하기 [표 8]의 실시예 6; 복층 공정) 여부에 따른 효과 차이를 분석하였다.

표 8

포토리소그래피 공정	단위	실시에 5	실시에 6
		표준 공정	복층 공정
포토레지스트 1 차 도포	rpm	6000	6000
1 차 소프트 베이크 온도	℃	100	100
1 차 소프트 베이크 시간	sec	100	60
포토레지스트 2 차 도포	rpm	-	6000
2 차 소프트 베이크 온도	℃	-	100
2 차 소프트 베이크 시간	sec	-	100
자외선 노광	mJ	150	150
하드 베이크 온도	℃	100	100
하드 베이크 시간	sec	120	120
알칼리 수용액 현상 시간	sec	120	120
순수 세정 시간	sec	60	60
질소 기체 분사 건조 시간	sec	10	10
건조 시간	sec	30	30
후경화 온도	℃	250	250
후경화 시간	min	30	30

[0150] 구체적으로, 상기 [표 8]의 실시예 5의 경우, 전술된 실시예 2의 포토레지스트 조성물을 스핀 코터 (spin coater)를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하는 도포 공정; 약 100℃에서 약 100 초 동안 열처리하는 소프트 베이크 공정; 포토마스크 및 포토 얼라이너 (photoaligner)를 이용하여 약 150 mJ의 자외선에 노출시키는 노광 공정; 약 100℃에서 약 120 초 동안 열처리하는 하드 베이크 공정; 알칼리성 수용액인 2.3 중량%의 TMAH 현상액에서 약 2 분 동안 현상하는 현상 공정; 순수에 약 60 초 동안 세정하는 세정 공정; 질소를 약 10 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온의 대기에서 약 30 초 동안 건조하는 건조 공정; 및 약 250℃에서 약 30 분 동안 열처리하는 후경화 공정이 순차적으로 진행되는 표준 공정의 포토리소그래피 공정으로서, 그 결과 수득된 화

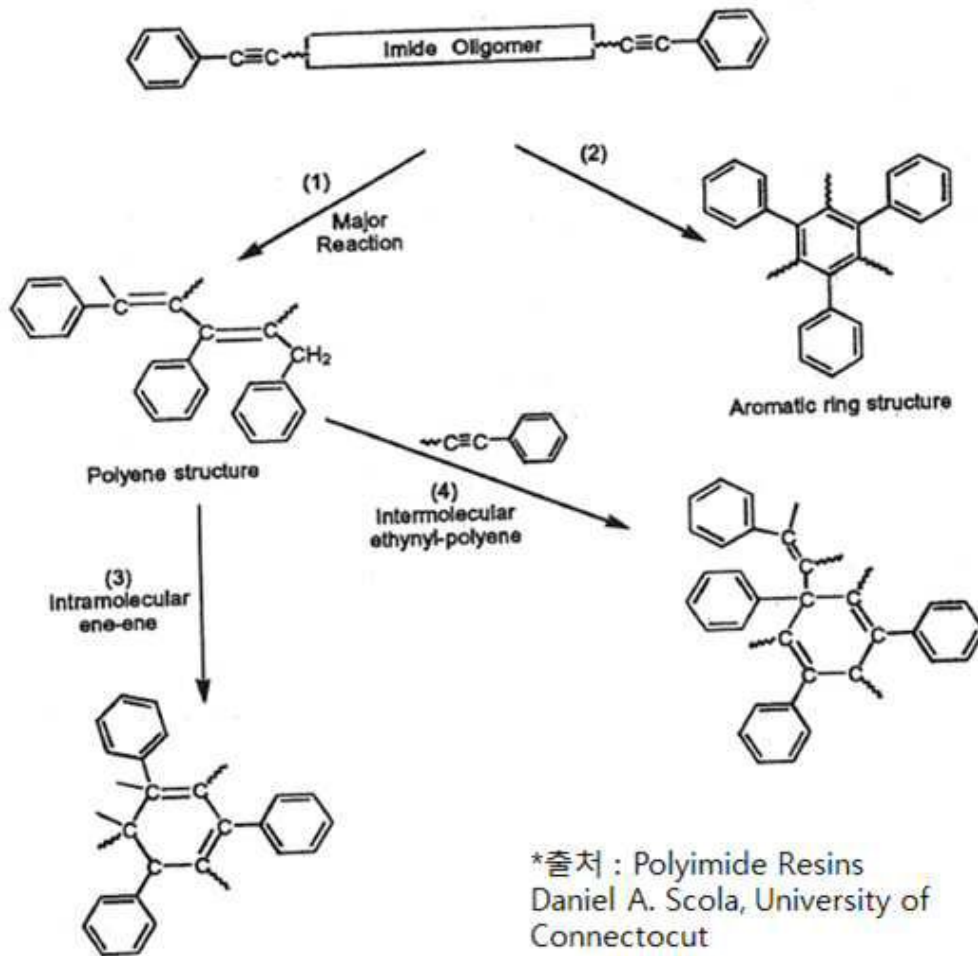
소 구획 층은 약 $1.2\mu\text{m}$ 두께의 단층 구조였다.

[0151] 한편, 상기 [표 8]의 실시예 6의 경우, 전술된 실시예 5의 공정과 거의 유사하였으나, 도포 공정 및 소프트 베이크 공정이 복수회 수행된다는 점에 차이가 있었다. 실시예 6의 경우, 상기 1 차 도포 공정은 전술된 실시예 2의 포토레지스트 조성물에서 흑색 염안료만을 제거한 흑색 염안료 제거-포토레지스트 조성물을 이용하여 수행되었으며, 상기 흑색 염안료 제거-포토레지스트 조성물을 스핀 코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하는 방식으로 수행되었다. 또한, 실시예 6의 경우, 상기 1 차 소프트 베이크 공정은 약 100°C 에서 약 60 초 동안 열처리하는 방식으로 수행되었다. 또한, 실시예 6의 경우, 상기 2 차 도포 공정은 전술된 실시예 5의 1 차 도포 공정처럼 실시예 2의 포토레지스트 조성물을 이용하여 동일하게 수행되었으며, 상기 2 차 소프트 베이크 공정은 전술된 실시예 5의 1 차 소프트 베이크 공정처럼 수행되었다. 또한, 실시예 6의 자외선 노광 공정 이후의 공정들은 실시예 5와 동일하였다. 이와 같은 실시예 6의 복층 공정 결과 수득된 화소 구획층은 하부에 흑색 염안료를 포함하지 않는 층이 약 $0.1\mu\text{m}$ 두께로 형성되고 상부에 흑색 염안료를 포함하는 층이 약 $1.3\mu\text{m}$ 두께로 형성된 복층 구조였다.

[0152] 이와 관련하여, 도 6a 및 도 6b는, 본 발명의 실시예에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하는 포토리소그래피 공정을 통해 수득된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴의 광학 현미경 이미지들로서, 도 6a는 상기 포토레지스트 조성물을 단층 도포하는 표준 공정을 통해 수득된 것이고 (실시예 5), 도 6b는 상기 포토레지스트 조성물을 다층 도포하는 복층 공정을 통해 수득된 것이다 (실시예 6). 본 항목에서 설명된 실시예 5의 표준 공정 및 실시예 6의 복층 공정은 모두 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하여 수행된 것이라는 점에서 본 발명의 범주에 속하는 것이나, 복층 공정의 경우 현상 공정 후 기재 표면에 흑색 염안료의 미세 잔사물을 남기지 않는 순수하고 깨끗한 패턴을 수득할 수 있게 되며 테이퍼 각 (taper angle)이 형성된 화소 구획 층 패턴이 형성된다는 특징점이 있다. 실제로, 실시예 6의 복층 공정을 이용하여 제조된 화소 구획 층에 유기물 및 금속 음극을 증착하여 제조된 OLED 소자는 오랜 시간 작동하여도 미세 잔사물에 의한 흑색 스팟이 발생되지 않는다는 점에서 수명이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0153] 한편, 도 7은, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 공정에서 후경화 공정 전후에 수득한 TGA 그래프들이다. 본 발명의 폴리이미드를 고내열성 고분자 첨가물로서 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 OLED 용 흑색 화소 구획층 패턴을 수득한 후 후경화 공정을 예를 들어 약 300°C 에서 약 30 분 동안 거치면 하기 [반응식 5]과 같은 폴리엔 (polyene) 반응에 의해 상기 폴리이미드 말단의 3 중 결합들이 반응하여 3 차원 망상구조 (3D network)로 가교가 되고 상기 폴리이미드의 분자량이 증가되므로 상기 OLED 용 흑색 화소 구획층 패턴의 내열성을 약 300°C 이상으로 증가시킬 수 있다:

[0154] [반응식 5]

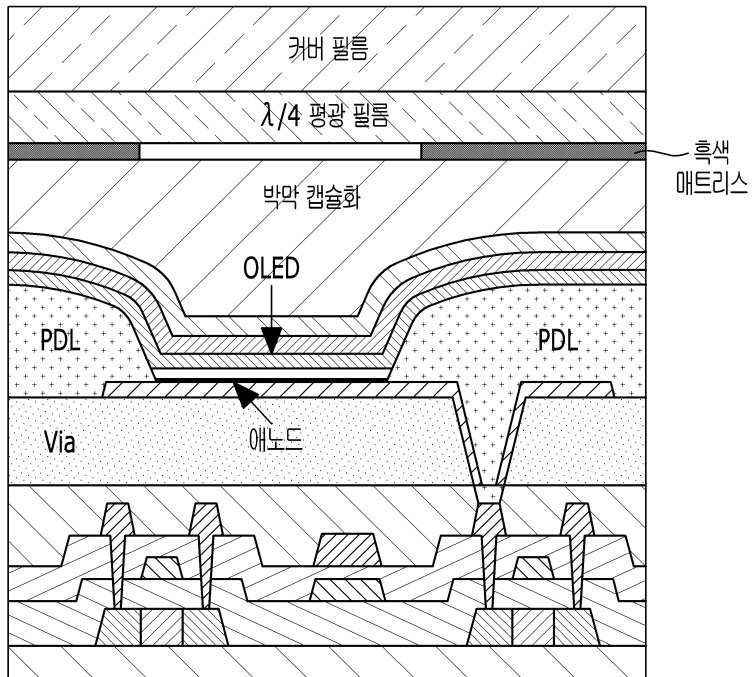


[0155]

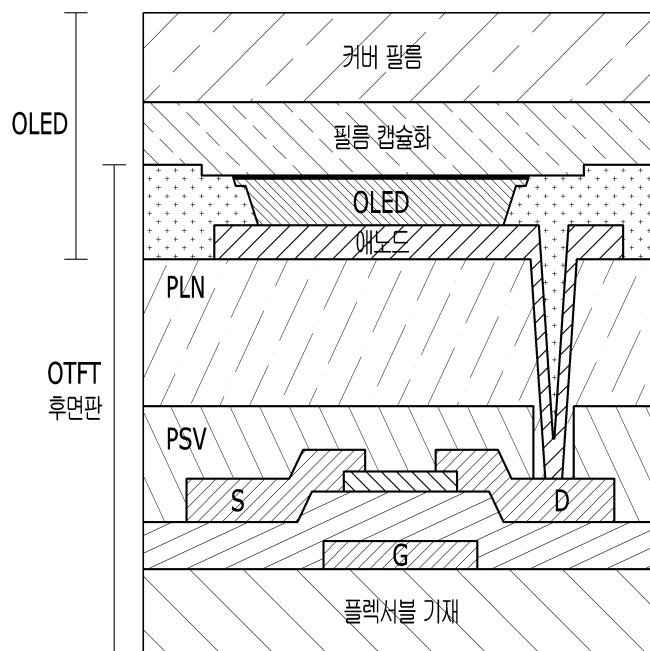
[0157] 상기 [반응식 5]의 폴리엔 반응은 도 7을 통해서도 확인할 수 있었다. 구체적으로, 도 7의 (a)는 후경화 공정 전에 취득한 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter; 이하 "DSC"로서 약칭함) 분석 그래프로서, 도 7의 (a)에서 약 250℃ 내지 약 380℃ 사이에서 확인되는 강한 발열 피크는 폴리이미드 말단의 3 중 결합들이 반응하여 2 중 결합으로 연결되는 반응에 의한 발열을 나타낸 것이었다. 한편, 도 7의 (b)는 후경화 공정 후에 취득한 TGA 그래프로서, 3 중 결합을 말단에 가지는 상기 폴리이미드 분말을 질소 분위기에서 약 300℃ 전기로 서에서 약 30 분간 후경화 열처리 한 후 다시 TGA 열분석함으로써 1 중량% 중량 감소 온도 (1 중량% weight loss temperature)가 366 °C로 나타나 내열성이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

도면

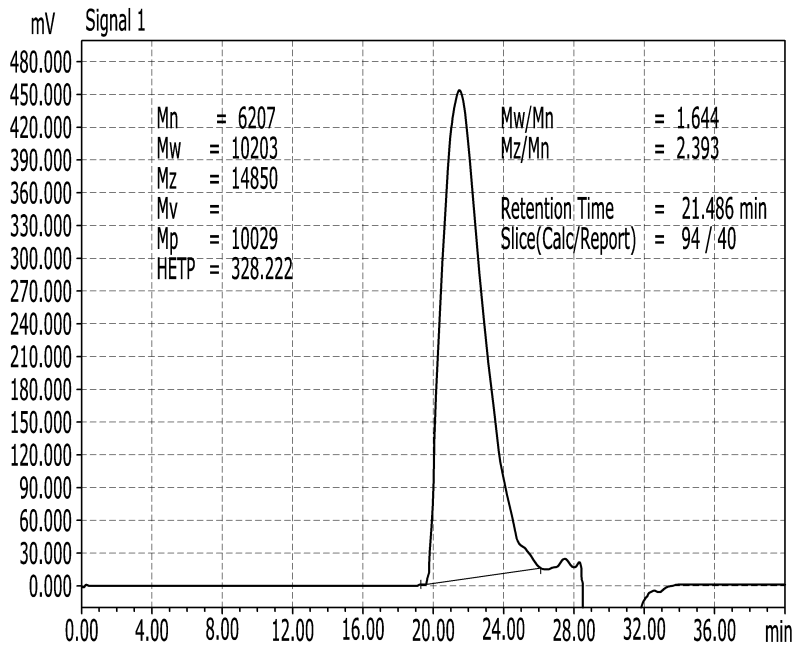
도면1



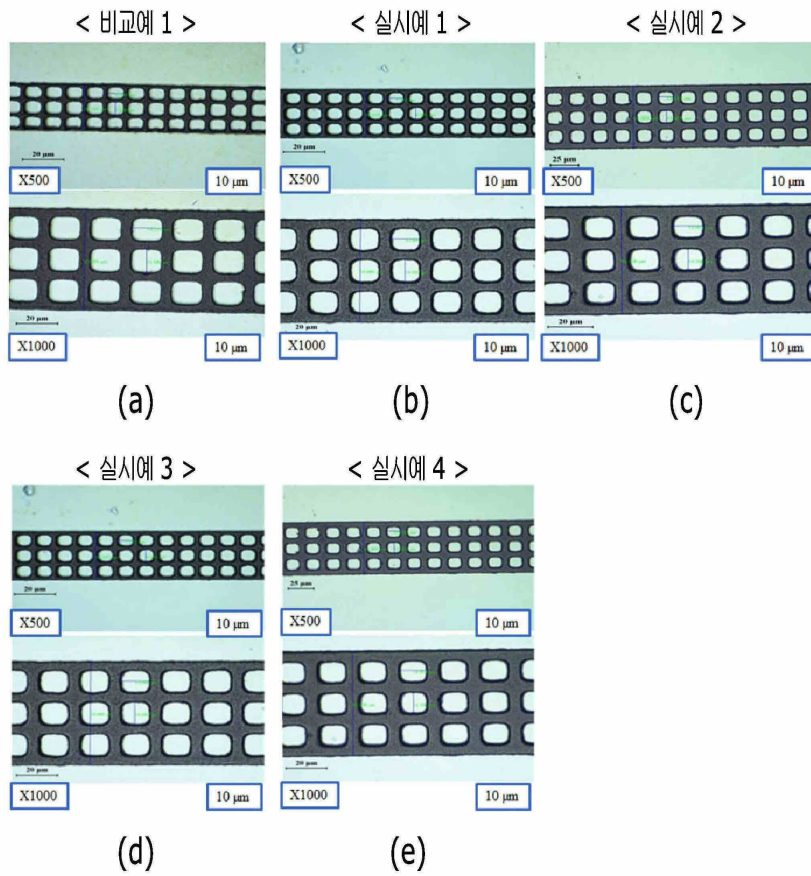
도면2



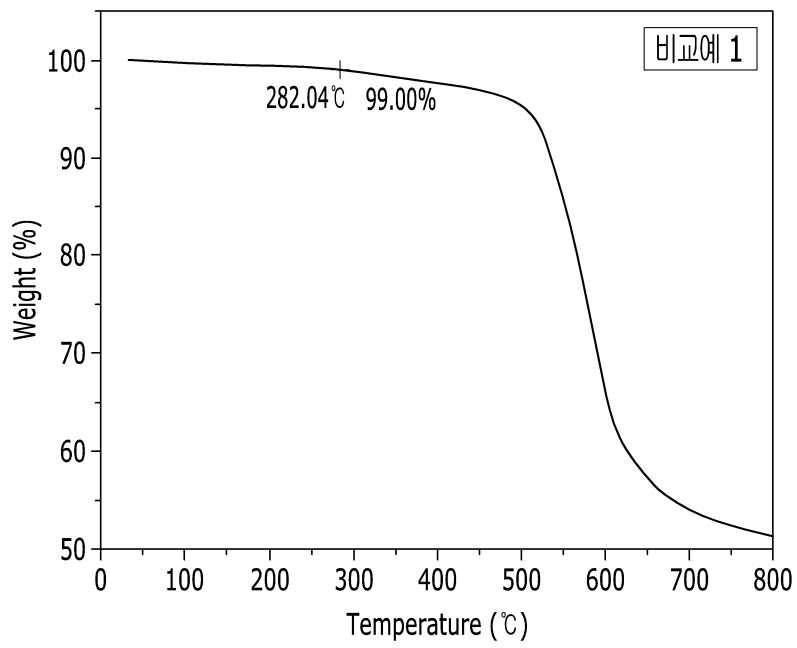
도면3



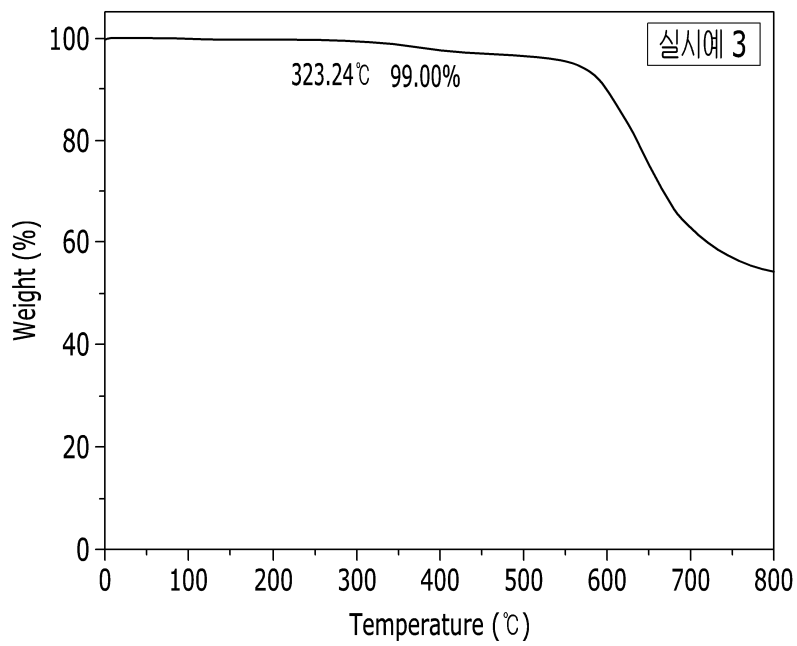
도면4



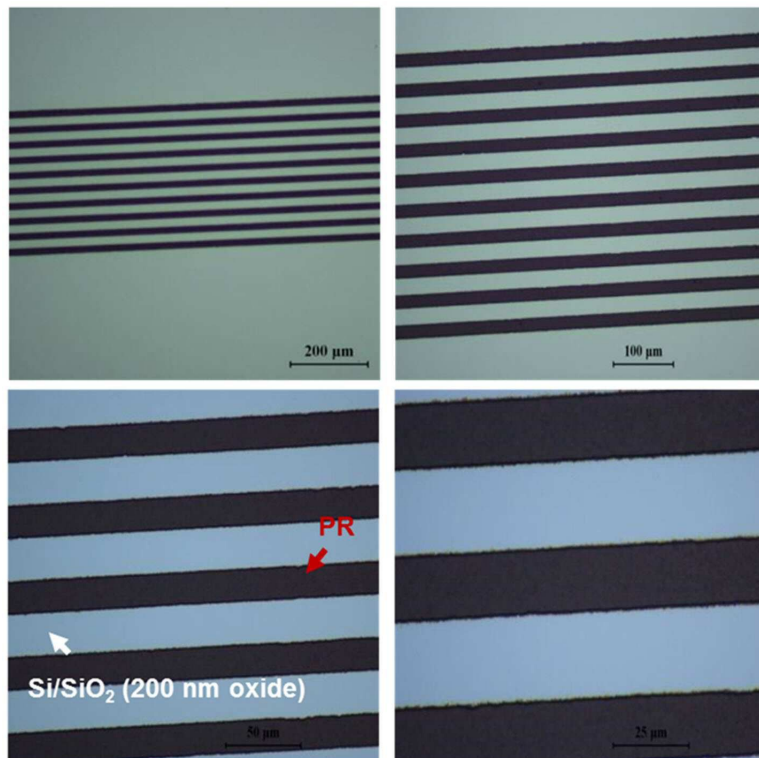
도면5a



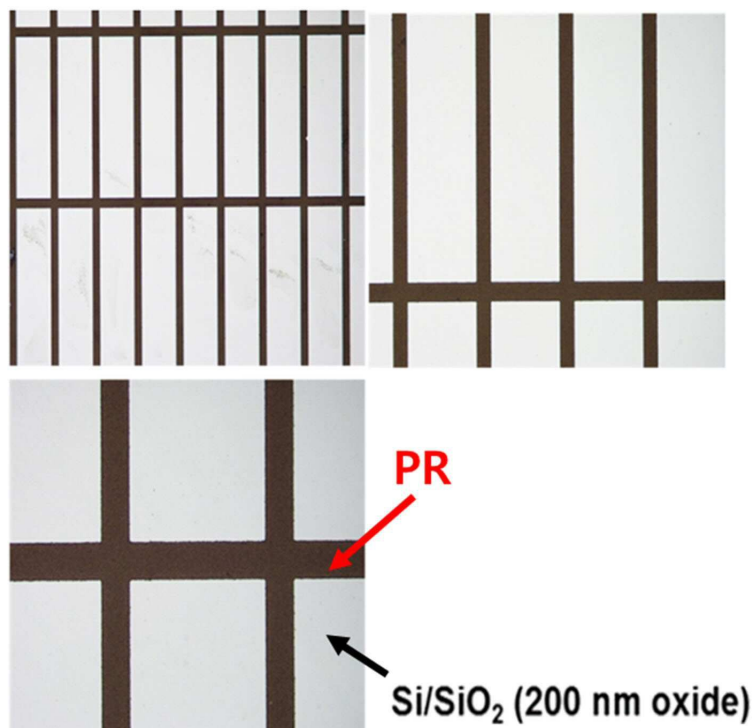
도면5b



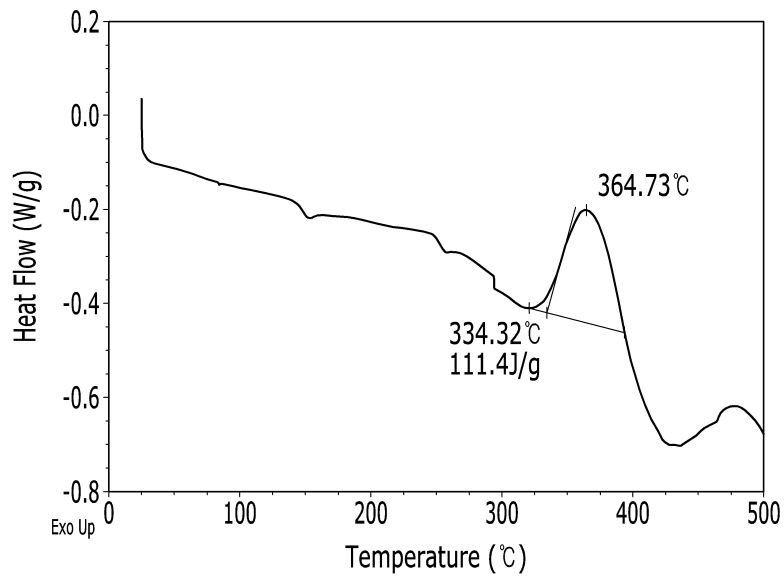
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

