



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0075047
(43) 공개일자 2018년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 43/205 (2006.01) C07C 43/225 (2006.01)
C07C 43/23 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 43/205 (2013.01)
C07C 43/225 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0178930

(22) 출원일자 2016년12월26일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이진균

인천광역시 남구 매소홀로 340, 105동 2304호 (학익동, 학익동풍림아이원아파트)

김수강

경기도 파주시 와석순환로 61, 704동 1902호 (야당동, 한빛마을7단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인네이트

전체 청구항 수 : 총 13 항

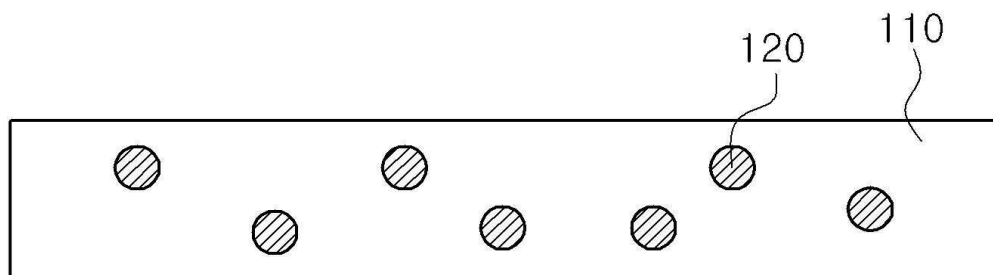
(54) 발명의 명칭 고굴절 화합물과 이를 포함하는 절연막, 광 추출 필름, 유기발광 소자 및 유기발광 장치

(57) 요약

본 발명은 고굴절 화합물 용제에 용해될 수 있으며, 고 굴절률을 가지는 유기 화합물 및 유기 무기 복합 입자에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은 고굴절 화합물 용제에 용해가 가능하기 때문에, 유기발광다이오드를 구성하는 유기물층에 인접하게 절연막 패턴을 형성하더라도 유기물에 대한 화학적 침투를 방지할 수 있다. 특히 고 굴절률을 가지기 때문에, 유기발광다이오드에 인접하게 위치하는 고굴절률 절연막으로 패턴링하여, 광 추출 기관용 소재로 활용될 수 있다. 즉, 본 발명의 유기 화합물을 사용하여 유기물에 대한 화학적 침투를 야기하지 않으면서 절연막 패턴을 형성할 수 있으며, 고 굴절률 특성이 요구되는 절연막에 활용될 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 화합물을 적용하여 유기발광다이오드의 광 추출을 위한 필름으로 활용할 수 있으며, 본 발명의 절연막이 적용된 유기발광 소자 및 유기 발광 장치의 광 추출 효율을 개선하여, 발광 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

C07C 43/23 (2013.01)

C07C 69/96 (2013.01)

C07D 303/04 (2013.01)

H01L 51/0052 (2013.01)

H01L 51/0065 (2013.01)

H01L 51/5262 (2013.01)

C07C 2603/06 (2017.05)

(72) 발명자

구원희

경기도 고양시 일산서구 후곡로 10, 909동 405호
(일산동, 후곡마을9단지아파트)

손종찬

경기도 오산시 오산로160번길 14, 112동 501호 (원
동, 원동e-편한세상1단지)

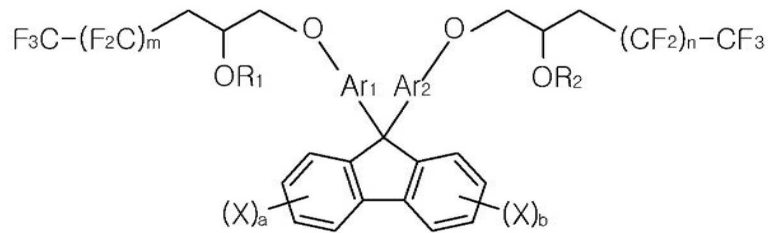
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물.

화학식 1



(화학식 1에서, Ar₁과 Ar₂는 각각 독립적으로 C5-C30 아릴렌기 또는 C4-C30 헤테로 아릴렌기임; R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 보호기, 또는 직접 연결되거나 또는 C1-C10 알킬렌기를 통하여 연결되는 비닐기 또는 에폭시기임; X는 할로젠 원자임; a와 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수임; m과 n은 각각 독립적으로 3 내지 15의 정수임)

청구항 2

제 1항에 있어서,

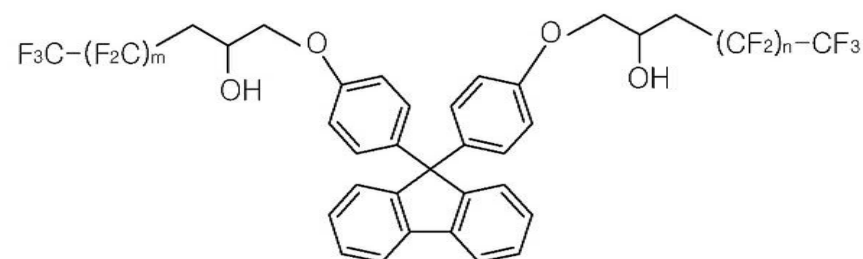
상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 할로젠으로 치환된 페닐렌기, 바이페닐렌기 또는 나프틸렌기인 유기 화합물.

청구항 3

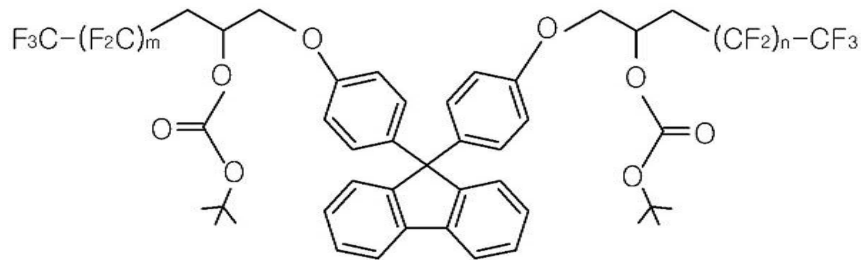
제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 어느 하나의 화합물인 유기 화합물.

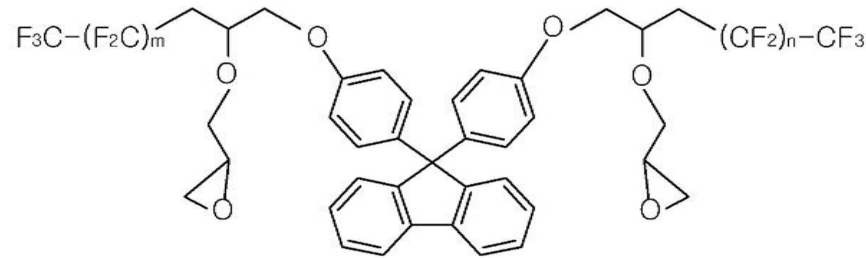
화학식 2



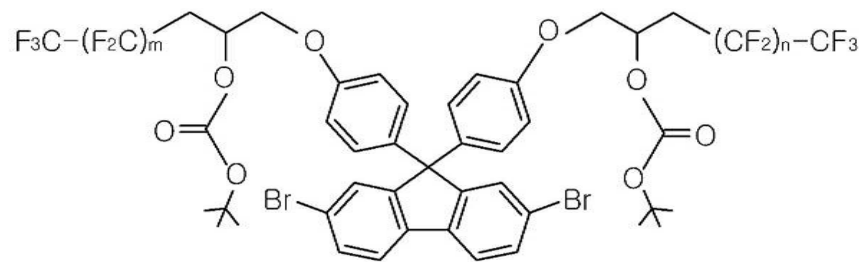
화학식 3



화학식 4



화학식 5

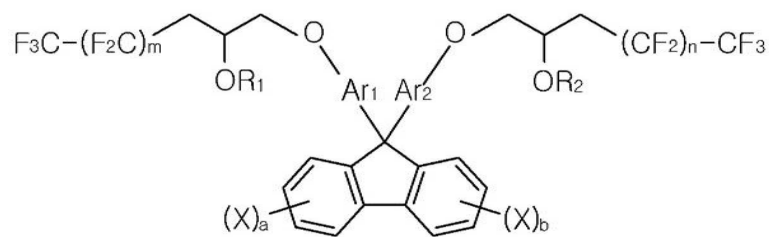


(화학식 2 내지 5에서, m과 n은 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함)

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물이 경화된 바인더를 포함하는 절연막.

화학식 1



(화학식 1에서, Ar₁과 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 C5~C30 아릴렌기 또는 치환되지 않거나 치환된 C4~C30 헤테로 아릴렌기임; R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 보호기, 또는 직접 연결되거나 또는 C1~C10 알킬렌기를 통하여 연결되는 비닐기 또는 에폭시기임; X는 할로젠 원자임; a와 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수임; m과 n은 각각 독립적으로 3 내지 15의 정수임)

청구항 5

제 4항에 있어서,

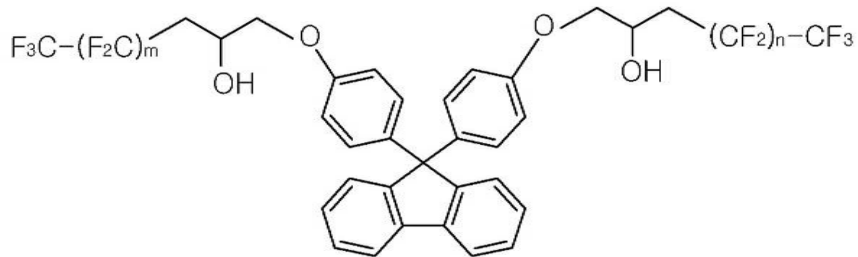
상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 페닐렌기, 바이페닐렌기 또는 나프틸렌기인 절연막.

청구항 6

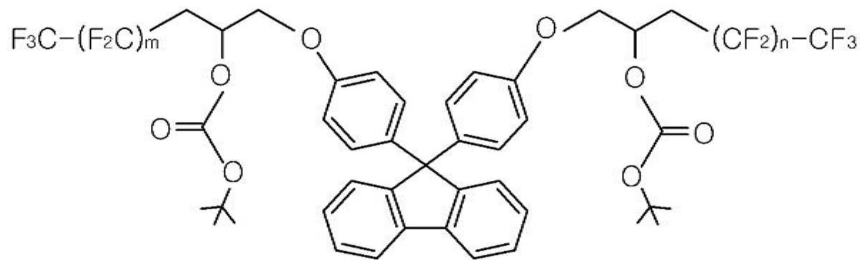
제 4항에 있어서,

상기 유기 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 어느 하나의 화합물인 절연막.

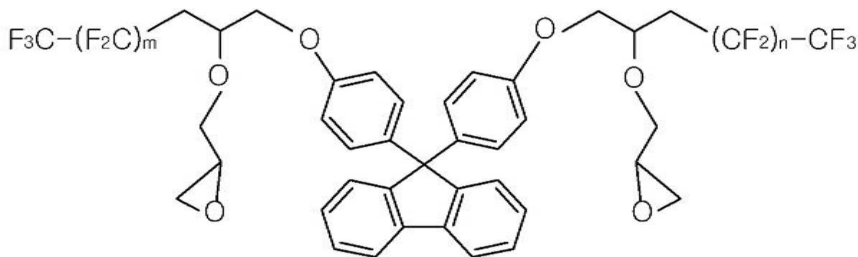
화학식 2



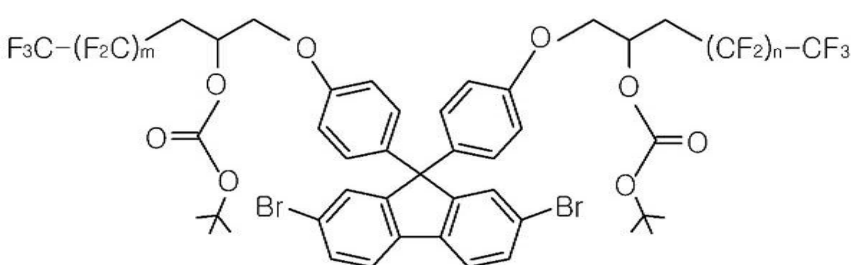
화학식 3



화학식 4



화학식 5



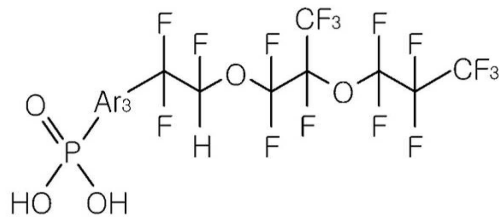
(화학식 2 내지 5에서, m과 n은 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함)

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 절연막은, 무기 입자 표면에 상기 화학식 6으로 표시되는 고불화 유기 모이어티가 개질되어 있는 유무기 복합 입자를 더욱 포함하는 절연막.

화학식 6



(화학식 6에서 Ar₃은 또는 치환되지 않거나 치환된 C5~C30 아릴렌기 또는 치환되지 않거나 치환된 C4~C30 헤테로 아릴렌기임)

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유무기 복합 입자는 10 내지 50 중량%의 비율로 함유되어 있는 절연막.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 무기 입자는 티타니아(TiO₂), 지르코니아(ZrO₂), 산화주석(SnO₂), 산화하프늄(HfO₂), 오산화니오븀(Nb₂O₅), 산화텅스텐(WO₃), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화비스무스(Bi₂O₃), 산화란타넘(La₂O₃), 산화가돌리늄(Gd₂O₃), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화아연(ZnO), 산화바륨(BaO), 산화납(PbO), 사산화삼납(Pb₃O₄), 이산화납(PbO₂), 삼산화이안티몬(Sb₂O₃), 산화세륨(CeO₂), 오산화탄탈륨(Ta₂O₅), 티타늄산바륨(BaTiO₃) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 절연막.

청구항 10

베이스 기판; 및

상기 베이스 기판의 일면에 위치하며, 제 4항 내지 제 9항 중 어느 하나의 항에 기재되어 있는 절연막을 포함하는 광 추출 필름.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 절연막은 상기 베이스 기판 쪽을 향하여 돌출되는 패턴 형태를 가지는 광 추출 필름.

청구항 12

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극과, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 유기발광층을 포함하는 유기발광다이오드; 및

상기 유기발광다이오드 상에 위치하며, 제 10항에 기재된 광 추출 필름을 포함하는 유기발광 소자.

청구항 13

제 12항에 기재된 유기발광 소자를 포함하는 유기발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고굴절 화합물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고굴절 용제에 용해될 수 있는 고굴절 화합물과, 이 화합물을 포함하는 절연막, 광 추출 필름, 유기발광 소자 및 유기발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 평판표시장치로서 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)를 이용한 표시장치는 모바일 기기를 중심으로 급속하게 보급되고 있으며, 최근에는 TV와 같은 대형 표시장치에도 OLED를 채택하고 있다. OLED 표시장치는 자체발광소자를 구비하고 있어, 액정표시장치(liquid crystal display device; LCD)에 사용되는 백라이트 유닛(backlight unit)이 필요하지 않기 때문에 경량, 박형의 표시장치를 구현할 수 있다. 뿐만 아니라, OLED 표시장치는 액정표시장치에 비하여 시야각 및 명암대비비가 우수하며, 소비전력 측면에서도 유리하고, 직류 저전압 구동이 가능하며, 응답 속도가 빠르고, 내부 구성요소가 고체이기 때문에 외부 충격에 강하고, 사용 온도 범위도 넓은 이점이 있다.

[0004] 일반적으로 OLED는 발광 소재나 전하 이동 소재 등으로 이루어진 유기물층이 상부 전극과 하부 전극 사이에 위치한다. OLED는 굴절률이 상이한 소재가 적층된 구조를 가지고 있어서, 이들 소재의 계면에서의 반사가 일어나기 때문에, 외부로의 광 추출 효율이 낮다.

[0005] 구체적으로 살펴보면, OLED를 구성하는 유기발광층의 굴절률은 대략 1.7이고, 투명 전극으로 사용되는 ITO의 굴절률은 2.0이며, 유리 기판의 굴절률은 1.5이다. 이 경우에, 투명 전극이나 유기물층에 갇혀서(trapped) 추출할 수 없는 도파광의 비율은 약 45%이고, 기판 내에 갇혀서 추출할 수 없는 기판 도파광의 비율은 약 35%이다. 따라서 OLED에서 발광한 빛 중에서 20% 정도의 광만 외부로 추출된다.

[0006] OLED의 외부 광 추출 효율을 높이기 위하여 기판 내에 갇힌 고립광을 외부로 추출하는 외부 광 추출 기술과, OLED를 구성하는 유기물층/투명 전극에 갇힌 고립광을 외부로 추출하는 내부 광 추출 기술이 도입되고 있다. 통상적으로 외부 광 추출 기술에서는 마이크로-렌즈 어레이 등을 사용하지만, 외부 광 추출 기술을 적용하더라도 광 추출 효율의 향상은 1.6배 정도에 불과하다고 알려져 있다.

[0007] 내부 광 추출 효율을 향상시키기 위하여, OLED를 구성하는 투명 전극과 기판 사이에, 투명 전극의 굴절률과 기판의 굴절률 사이의 굴절률을 가지는 고굴절률을 가지는 필름을 도입한다. 이때, 투명 전극과 기판 사이에 개재되는 필름 소재로서 아크릴계 고분자나 폴리이미드계 고분자와 같은 유기물이 사용된다. 이러한 유기물을 박막 형태로 구현하기 위해서 통상 글리콜계 용제에 유기물 전구체를 용해시킨 감광성 포토레지스트 조성물이 사용된다. 유기물 박막을 형성하기 위한 감광성 포토레지스트 조성물에 글리콜계 용제와 같은 유기 용제를 사용하는 경우, 이들 유기 용제가 OLED를 구성하는 유기물층으로 침투하여, 유기물층을 구성하는 유기 소재와 화학적으로 반응한다. 이로 인하여 OLED를 구성하는 유기 소재가 열화되거나 변질되면서, OLED 소자의 수명이 단축될 수 있

으며, 발광 효율 감소나 구동 전압 상승의 문제를 초래한다. 더욱이 종래의 유기계 고분자를 이용하는 경우, 고굴절률을 확보하기 어렵다.

[0008] 무기 입자는 유기물에 비하여 고굴절률을 가지고 있으나, 무기 입자를 이용하여 박막을 형성할 경우에 박막의 두께를 조절하기 어렵고, 성형성 등에서 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 고분소계 용제에 대한 용해도가 우수하여, 유기물 소재를 열화시키지 않으며, 고굴절률을 가지는 유기 화합물 또는 유무기 복합 입자를 제공하고자 하는 것이다.

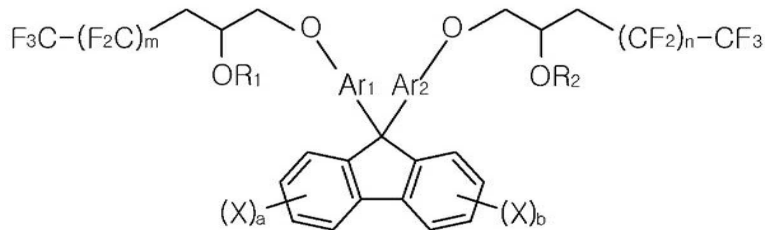
[0011] 본 발명의 다른 목적은 전술한 유기 화합물 및/또는 유무기 화합물이 적용된 절연막, 광 추출 필름, 유기발광 소자 및 유기발광 장치를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 전술한 목적을 가지는 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 고분소계 용제에 대한 용해도가 우수하며, 고굴절률을 가지는 유기 화합물을 제공한다.

[0014] 일례로, 상기 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0015] 화학식 1



[0016]

[0017] (화학식 1에서, Ar₁과 Ar₂는 각각 독립적으로 C5~C30 아릴렌기 또는 C4~C30 헤테로 아릴렌기임; R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 보호기, 또는 직접 연결되거나 또는 C1~C10 알킬렌기를 통하여 연결되는 비닐기 또는 에폭시기임; X는 할로젠 원자임; a와 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수임; m과 n은 각각 독립적으로 3 내지 15의 정수임)

[0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 유기 화합물의 경화물을 포함하는 절연막을 제공한다.

[0019] 선택적인 실시형태에서, 상기 절연막은 무기 입자 표면에 고분화 유기 모이어티가 개질되어 있는 유무기 복합 입자를 더욱 포함하여, 보다 향상된 고굴절률을 확보할 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 베이스 기판과, 상기 절연막으로 이루어지는 광 추출 필름을 제공한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 유기발광다이오드와, 상기 광 추출 필름을 포함하는 유기발광 소자를 제공한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 유기발광 소자를 포함하는 유기발광 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따라 합성된 유기 화합물 및 유무기 화합물은 불소 함량이 높아서 고분소계 용제에 용해되어 패턴 절연막을 형성할 수 있다. 고분소계 용제는 유기발광다이오드를 구성하는 유기물과 화학적 반응이 일어나지 않는

다.

- [0025] 따라서 본 발명에 따라 합성된 유기 화합물 및/또는 유무기 복합 입자를 고분소계 용체에 용해시킨 감광성 포토레지스트 조성물을 유기발광층을 구성하는 투명 전극 상에 코팅 후 패터닝 된 필름을 형성할 때, 감광성 포토레지스트 조성물에 함유된 고분소계 용체가 유기물층으로 침투하더라도 유기발광층을 구성하는 유기 소재에 대한 화학적 훼손이 발생하지 않는다.
- [0026] 즉, 본 발명에 따른 유기 화합물 등을 이용하여, OLED 소자 인근에서 박막을 형성하더라도, OLED 소자를 구성하는 유기 소재가 열화되거나 변질되지 않는다. 이에 따라, OLED의 수명이 저하되지 않아 장수명을 구현할 수 있고, 유기 소재의 열화로 인하여 OLED의 발광 효율이 저하되거나 구동 전압이 상승하는 것을 방지할 수 있다.
- [0027] 특히, 본 발명에 따른 유기 화합물 및 유무기 화합물은 굴절률이 높기 때문에, 본 발명에 따른 유기 화합물 및 유무기 화합물은 발광 소자에서 고굴절 특성이 요구되는 절연막으로 응용될 수 있다.
- [0028] 일례로, 본 발명에 따른 유기 화합물 및/또는 유무기 복합 입자를 이용한 포토리소그라피 공정을 통하여 패터닝 된 절연막은 유기발광 장치의 광 추출 필름 소재로 사용될 수 있으며, 이에 따라 유기발광다이오드에서 방출되는 빛의 광 추출 효율과 발광 휘도를 크게 향상시킬 수 있다.
- [0029] 따라서, 본 발명에 따른 유기 화합물과 유무기 화합물을 이용하여, 다양한 유기발광 장치에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기 화합물과 유무기 복합 입자가 적용된 절연막을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2 내지 도 5는 각각 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 절연막이 적용된 광 추출 필름을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 광 추출 필름이 적용된 발광 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다. 광은 베이스 기판을 통해 외부로 방출된다.
- 도 7은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드가 적용될 수 있는 발광 장치의 일례로서, 유기발광다이오드 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 8a와 도 8b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물에 대한 NMR 분석 결과와, FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, 푸리에변환-적외선 분광법) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9a와 도 9b는 각각 본 발명의 다른 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물에 대한 NMR 분석 결과와, FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10a 내지 도 10c는 각각 본 발명의 다른 예시적인 실시예에 따라 합성된 중간체와 최종적으로 합성된 유기 화합물에 대한 NMR 분석 결과와, 최종적으로 합성된 유기 화합물에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11a와 도 11b는 각각 본 발명의 또 다른 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물에 대한 NMR 분석 결과와 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 12a와 도 12b는 각각 고분소계 용체에 대한 용해도를 향상시키기 위하여 무기 입자 표면에 개질된 유기 모이티에 대한 NMR 분석 결과와 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 13a와 도 13b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물을 포함하는 감광성 포토레지스트 조성물로부터 얻어진 절연막 패턴을 나타내는 사진과, 패터닝된 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률을 측정 한 그래프이다.
- 도 14a와 도 14b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물을 포함하는 감광성 포토레지스트 조성물로부터 얻어진 절연막 패턴을 나타내는 사진과, 패터닝된 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률을 측정 한 그래프이다.
- 도 15a와 도 15b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물을 포함하는 감광성 포토레지스트 조성물로부터 얻어진 절연막 패턴을 나타내는 사진과, 패터닝된 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률을 측정 한

그래프이다.

도 16a와 도 16b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 유기 화합물과 유기 복합 입자를 포함하는 감광성 포토레지스트 조성물에 대하여 유기 복합 입자의 함량 변화를 달리하여 얻어진 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률을 측정한 그래프와, 절연막 패턴을 나타내는 사진이다.

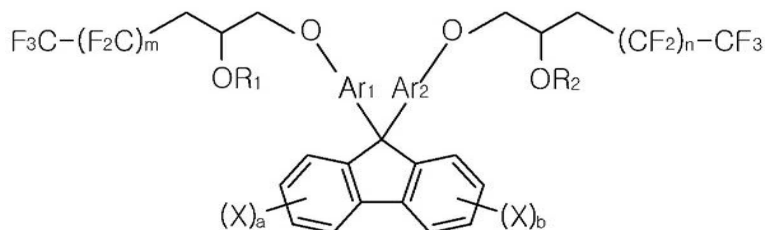
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0033] [고굴절률을 가지며 고불소계 용제에 용해되는 유기 화합물]

[0034] 본 발명에 따른 유기 화합물은 고불소계 용제에 대한 용해도가 우수하며, 고굴절률을 갖는다. 일례로 본 발명에 따른 유기 화합물은 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0035] 화학식 1



[0036]

[0037] (화학식 1에서, Ar₁과 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 C5~C30 아릴렌기 또는 치환되지 않거나 치환된 C4~C30 헤테로 아릴렌기임; R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 보호기, 또는 직접 또는 C1~C10 알킬렌기를 통하여 연결되는 비닐기 또는 에폭시기임; X는 할로젠 원자임; a와 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수임; m과 n은 각각 독립적으로 3 내지 15의 정수임)

[0038] 본 명세서에서 '치환되지 않은' 또는 '치환되지 않거나'란, 수소 원자가 치환된 것을 의미하며, 이 경우 수소 원자는 경수소, 중수소 및 삼중수소가 포함된다.

[0039] 본 명세서에서 '치환된'에서 치환기는 예를 들어, 치환되지 않거나 할로젠으로 치환된 C1~C20 알킬기, 치환되지 않거나 할로젠으로 치환된 C1~C20 알콕시기, 할로젠, 시아노기, 하이드록시기, 카르복시기, 카르보닐기, 아민기, C1~C8 알킬치환 아민기, C5~C30 아릴치환 아민기, C4~C30 헤테로아릴치환 아민기, 니트로기, 하이드라질기(hydrazyl group), 술폰산기, C1~C20 알킬 실릴기, C1~C20 알콕시 실릴기, C3~C30 사이클로알킬 실릴기, C5~C30 아릴 실릴기, C4~C30 헤테로아릴 실릴기, C5~C30 아릴기, C4~C30 헤테로 아릴기 등을 들 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서에서 '헤테로 방향족 고리', '헤테로 사이클로알킬렌기', '헤테로 아릴렌기', '헤테로 아릴알킬렌기', '헤테로 아릴옥실렌기', '헤테로 사이클로알킬기', '헤테로 아릴기', '헤테로 아릴알킬기', '헤테로 아릴옥실기', '헤테로 아릴 아민기' 등에서 사용된 용어 '헤테로'는 이들 방향족(aromatic) 또는 지환족(alicyclic) 고리를 구성하는 탄소 원자 중 1개 이상, 예를 들어 1 내지 5개의 탄소 원자가 N, O, S 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0041] 하나의 예시적인 실시형태에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 페닐렌기(phenylene), 바이페닐렌기(biphenylene), 터페닐렌기(terphenylene), 테트라페닐렌기(tetraphenylene), 인데닐렌기(indenylene), 나프틸렌기(naphthylene), 아줄레닐렌기(azulenylene), 인다세닐렌기(indacenylene), 아세나프틸렌기(acenaphthylene), 플루오레닐렌기(fluorenylene), 스파이로-플루오레닐렌기, 페날레닐렌기(phenalenylene), 페난트레닐렌기(phenanthrenylene), 안트라세닐렌기(anthracenylene), 플루오란트레닐렌기(fluoranthrenylene), 트리페닐레닐렌기(triphenylenylene), 파이레닐렌기(pyrenylene), 크라이세닐렌기(chrysenylene), 나프타세닐렌기(naphthacenylene), 피세닐렌기(picenylene), 페릴레닐렌기(peryleneylene), 펜타페닐렌기(pentaphenylene), 헥사세닐렌기(hexacenylene)와 같은 아릴렌기일 수 있다.

[0042] 다른 선택적인 실시형태에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 피롤릴렌기(pyrrolylene), 이미다졸릴렌기(imidazolylene), 피라졸릴렌기(pyrazolylene), 피리디닐렌기(pyridinylene), 피라지닐렌기

(pyrazinylene), 피리미디닐렌기(pyrimidinylene), 피리다지닐렌기(pyridazinylene), 트리아지닐렌기(triazinylene), 이소인돌일렌기(isoindolylene), 인돌일렌기(indolylene), 인다졸일렌기(indazolylene), 푸리닐렌기(purinylene), 퀴놀리닐렌기(quinolinylen), 이소퀴놀리닐렌기(isoquinolinylen), 벤조퀴놀리닐렌기(benzoquinolinylen), 프탈라지닐렌기(phthalazinylene), 나프티리디닐렌기(naphthyridinylene), 퀴녹살리닐렌기(quinoxalinylen), 퀴나졸리닐렌기(quinazolinylene), 벤조퀴놀리닐렌기, 벤조이소퀴놀리닐렌기, 벤조퀴나졸리닐렌기, 벤조퀴녹살리닐렌기, 시놀리닐렌기(cinnolinylen), 페난트리디닐렌기(phenanthridinylene), 아크리디닐렌기(acridinylene), 페난트롤리닐렌기(phenanthrolinylen), 페나지닐렌기(phenazinylene), 벤즈옥사졸일렌기(benzoxazolylene), 벤즈이미다졸일렌기(benzimidazolylene), 퓨라닐렌기(furanylen), 벤조퓨라닐렌기(benzofuranylen), 파이라닐렌기(pyranylene), 티오펜일렌기(thiophenylene), 벤조티오펜일렌기(benzothiophenylene), 티오파이라닐렌기(thiopyranylene), 티아졸일렌기(thiazolylene), 이소티아졸일렌기(isothiazolylene), 벤조티아졸일렌기(benzothiazolylene), 이소옥사졸일렌기(isoxazolylene), 옥사졸일렌기(oxazolylene), 트리아졸일렌기, 테트라졸일렌기, 옥사디아졸일렌기(oxadiazolylene), 트리아지닐렌기(triazinylene), 디벤조퓨라닐렌기(dibenzofuranylen), 디벤조티오펜일렌기(dibenzothiophenylene), 카바졸일렌기, 벤조카바졸일렌기, 디벤조카바졸일렌기, 인돌로카바졸일렌기, 인데노카바졸일렌기, 이미다조피리미디닐렌기(imidazopyrimidinylene) 및 이미다조피리디닐렌기(imidazopyridinylene)로 구성되는 군에서 선택될 수 있는 헤테로 아릴렌기일 수 있다.

[0043] 보다 구체적으로, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 페닐렌기, 바이페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다. 일례로, Ar₁ 및 Ar₂가 페닐렌기인 경우, 출발 물질로서 사용되는 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌의 굴절률이 1.7이므로, 고굴절률을 가지는 바인더를 제조하기 위한 유기 화합물 소재로서 적당할 수 있다.

[0044] 화학식 1에서, R₁과 R₂에 정의된 보호기(protection group)는 특별히 한정되지는 않으며, 하이드록시기(-OH)를 보호할 수 있는 임의의 보호기를 사용할 수 있다. 일례로, 보호기는 터트-부톡시카르보닐기(tert-butoxycarbonyl, t-BOC), 아세틸기(acetyl), 벤조일기(benzoyl), 벤질기(benzyl), 베타-메톡시에톡시메틸에테르기(β -Methoxyethoxymethyl ether, MEM), 디메톡시트리틸, [비스-(4-메톡시페닐)페닐메틸기](Dimethoxytrityl, [bis-(4-methoxyphenyl)phenylmethyl], DMT), 메톡시메틸 에테르기(Methoxymethyl ether, MOM), 메톡시트리틸 [(4-메톡시페닐)디페닐메틸기](Methoxytrityl [(4-methoxyphenyl)diphenylmethyl], MMT), p-메톡시벤질 에테르기(p-Methoxybenzyl ether, PMB), 메틸티오메틸에테르기(Methylthiomethyl ether), 피발로일기(Pivaloyl), 테트라하이드로피라닐기(Tetrahydropyranyl, THP), 테트라하이드로퓨란기(Tetrahydrofuran, THF), 트리틸(트리페닐기)(Trityl (triphenylmethyl)), 예를 들어 트리메틸실릴기(trimethyl silyl, TMS), 터트-부틸디메틸실릴기(tert-butyl dimethyl silyl, TBDMS), 트리-이소-프로필실록시메틸기(tri-isopropylsilyloxymethyl, TOM), 트라이소프로필실릴기(triisopropyl silyl, TIPS) 에테르기 및 같은 실릴 에테르기(Silyl ether), 메틸에테르기(methyl ether) 및 에톡시에틸 에테르기(ethoxyethyl ether) 등을 들 수 있다. 일례로, 보호기는 산(H⁺)의 작용에 의하여 탈보호되어(deprotected) 탈리될 수 있다.

[0045] X는 바람직하게는 굴절 특성이 우수한 할로겐 원자이며, 일례로, 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0046] 한편, 화학식 1에서 m과 n은 3 내지 15, 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 5 내지 10, 가장 바람직하게는 5 내지 7 사이의 정수이다. 불소로 치환된 알킬렌기가 3회 내지 15회 반복되면서, 고분소계 용제에 대한 용해 특성을 향상시킬 수 있다. 만약 m과 n이 3 미만인 경우에는 불소로 치환된 알킬렌기의 개수가 적어서 고분소계 용제에 대하여 충분한 용해도를 가지기 어렵다. 따라서 유기발광다이오드의 유기발광층을 구성하는 유기 소재에 대하여 화학적으로 상용성이 없는(incompatible) 직교(orthogonal) 용제인 고분소계 용제를 이용한 직교 포토리소그래피(orthogonal lithography) 공정을 수행하기 어렵다. 또한, m과 n이 15를 초과하는 경우, 고분소계 소재를 얻기 위한 제조 공정이나 원료 비용이 상승하여 상업적 생산과 관련해서 경제적이지 않을 수 있다.

[0047] 화학식 1로 표시되는 유기 화합물은 아릴기 등으로 치환된 플루오렌 물질에 다수의 불소 원자가 치환되어 있는 과불화 치환기(perfluoro functional group, (CF₂)_m(CF₃))를 가지고 있다. 따라서 유기발광다이오드를 구성하는 유기발광층의 유기 소재에 대한 화학적 상용성이 없는 직교 용제인 고분소계 용제에 대한 용해 특성이 우수하다. 또한, 중래의 고분화 치환 유기 화합물에 비하여 굴절률이 높다.

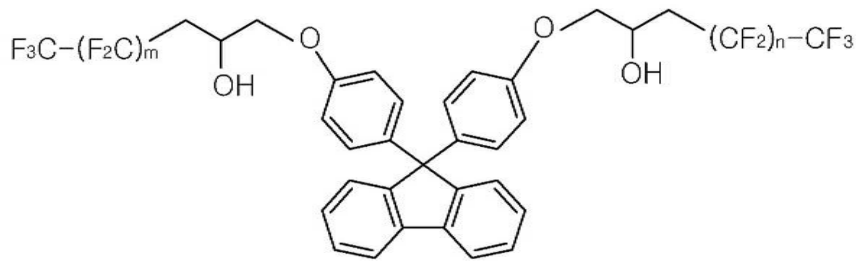
[0048] 유기발광다이오드를 구성하는 유기발광층의 유기 소재는 직교 포토리소그래피 공정에 사용되는 고분소계 용제에

대하여 내성(tolerance)을 갖는다. 고불소계 용제에 용해되는 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 직교 포토리소그래피 공정을 수행하여 얻어지는 절연막을 유기발광다이오드에 인접하게 형성하더라도, 유기발광층의 유기 소재가 열화되거나 변질되지 않는다. 유기발광층을 구성하는 유기 소재의 열화로 인하여 유기발광다이오드의 소자 수명이 단축되고, 구동 특성의 저하(구동 전압의 상승이나 발광 효율의 저하)를 방지할 수 있다.

[0049] 또한, 화학식 1로 표시되는 유기 화합물은 중래 고불화 유기 화합물의 굴절률(1.3 미만)에 비하여 높은 굴절률을 갖는다. 따라서, 화학식 1로 표시되는 유기 화합물은 고굴절 특성이 요구되는 절연막 소재로 활용될 수 있다.

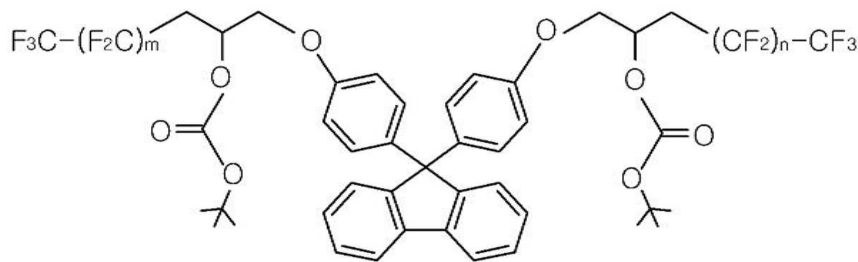
[0050] 하나의 예시적인 실시형태에서, 화학식 1로 표시되는 유기 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 어느 하나의 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] 화학식 2



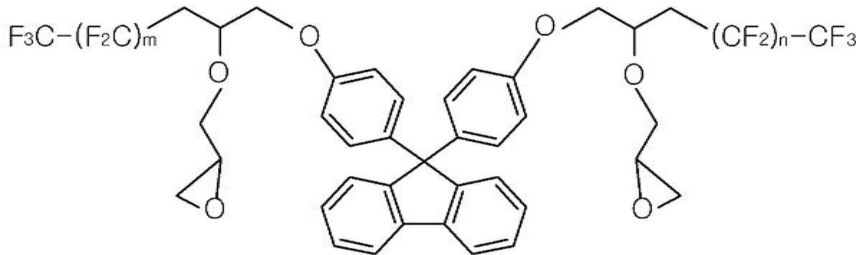
[0052]

[0053] 화학식 3



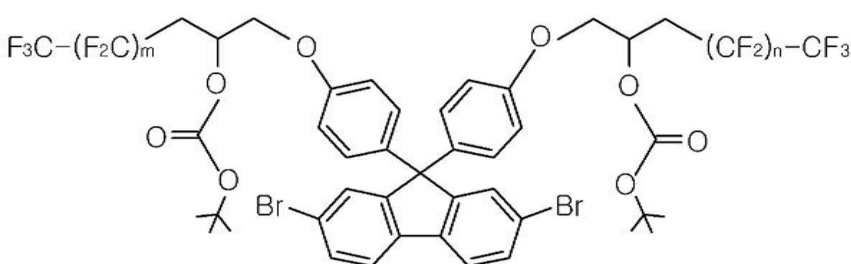
[0054]

[0055] 화학식 4



[0056]

[0057] 화학식 5

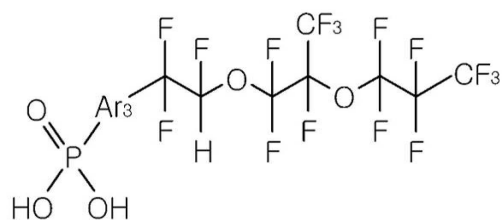


[0058]

[0059] (화학식 2 내지 5에서, m과 n은 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함)

- [0060] 예를 들어, 화학식 3 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물 역시 고분소계 용제에 대한 용해 특성이 우수하며, 종래의 고분소계 화합물에 비하여 굴절률이 높다. 따라서 유기발광다이오드에 인접하게 위치하는 절연막과 같이 고굴절률이 요구되는 박막 소재로 적용될 수 있다.
- [0061] [절연막 및 광 추출 필름]
- [0062] 본 발명에 따른 전술한 고분화 유기 화합물은 직교 용제인 고분소계 용제에 대한 용해 특성이 우수하며, 종래의 고분소계 화합물과 비교하여 고굴절 특성을 갖는다. 이러한 특성을 이용하여, 화학식 1 내지 화학식 5의 유기 화합물을 경화시킨 바인더를 포함하는 절연막과, 절연막을 포함한 광 추출 필름으로 활용될 수 있는데, 이에 대해서 설명한다.
- [0063] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기 화합물과 유무기 복합 입자가 적용된 절연막을 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 절연막(100)은 화학식 1 내지 화학식 5로 표시된 유기 화합물이 경화되어 이루어지는 바인더(110)를 포함하고, 선택적으로 유무기 복합 입자(120)를 포함한다.
- [0064] 예시적인 실시형태에서, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물은 열 및/또는 UV 조사와 같은 광 조사에 의하여 경화되면서 바인더(110)를 형성할 수 있다. 이때, 화학식 1 또는 화학식 5의 구조에 따라 고분소계 용제에 대한 용해도가 저하되면서 단분자 형태로 경화될 수도 있고, 단분자 사이의 가교결합에 의한 네트워크를 형성하는 고분자 형태로 경화될 수도 있다.
- [0065] 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물이 경화되어 얻어지는 바인더(110)만으로도 종래의 고분소계 화합물에 비하여 높은 굴절률을 가지는 절연막(100)을 제조할 수 있다. 선택적인 실시형태에서, 절연막(100)이 보다 높은 굴절률을 가질 수 있도록, 바인더(110) 이외에도 유무기 복합 입자(120)가 절연막(100)에 포함될 수 있다.
- [0066] 이때, 유무기 복합 입자(120)는 감광성 포토레지스트 조성물 중에 사용되는 직교 용제인 고분소계 용제에 대한 용해 특성이 우수한 것을 사용할 수 있다. 단순히 굴절률이 높은 무기 입자를 사용할 경우, 고분소계 용제에 용해되지 않고 분산된다. 이러한 무기 입자를 고분소계 용제에 분산시킬 수 있지만, 코팅 과정에서 균일한 박막 형태가 아니라 응집된 무기 입자가 퍼져 있는 상태가 된다. 뿐만 아니라, 상 분리된 박막이 형성되어, 무기 입자가 산란층으로 사용될 수 있는데, 굴절률이 상이한 상(phase)을 갖는 박막에서 바인더와 무기 입자의 굴절률이 합해지지 않으므로 절연막의 굴절률이 상승하지 않는다.
- [0067] 본 발명에 따라 절연막(100)을 구성할 수 있는 유무기 복합 입자(120)는 고분소계 용제에 대한 용해 특성을 향상시킬 수 있도록, 무기 입자 표면에 유기 모이어티, 일례로 고분화 유기 모이어티로 개질되어(modified) 있다. 일례로, 무기 입자로는 굴절률(refractive index, n)이 높은 금속 산화물이나, CdSe, 은(Ag) 및 금(Au)을 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 절연막이 유기발광다이오드의 광 추출 효율을 향상시키기 위해 사용될 수 있다는 점에 비추어 볼 때 무기 입자는 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0068] 일례로, 유무기 복합 입자(120)를 구성하는 무기 입자는, 티타니아(TiO_2 , 아나타제(anatase) 결정상의 굴절률은 2.49, 루틸(rutile) 결정상의 굴절률은 2.91), 지르코니아(ZrO_2 , 굴절률 2.13), 산화주석(SnO_2 , 굴절률 2.01), 산화하프늄(HfO_2 , 굴절률 2.11), 오산화니오븀(Nb_2O_5 , 굴절률 2.34), 산화텅스텐(WO_3 , 굴절률 2.3) 산화비스무스(Bi_2O_3 , 굴절률 2.5), 산화알루미늄(Al_2O_3 , 굴절률 1.76-1.77), 산화란타넘(La_2O_3 , 굴절률 1.72), 산화가돌리늄(Gd_2O_3 , 굴절률 1.8), 산화이트륨(Y_2O_3 , 굴절률 1.93), 산화아연(ZnO , 굴절률 2.00), 산화바륨(BaO , 굴절률 1.88), 산화납(PbO), 사산화삼납(Pb_3O_4), 이산화납(PbO_2) (산화납/사산화삼납/이산화납의 굴절률은 2.3 내지 2.7), 삼산화이안티몬(Sb_2O_3 , 굴절률 2.09), 산화세륨(CeO_2 , 굴절률 2.2 내지 2.35), 오산화탄탈륨(Ta_2O_5 , 굴절률 2.28), 티타늄산바륨(BaTiO_3 , 빛의 편광 방향이 광축에 수직인 방향의 굴절률 n_o 는 2.412, 평판 방향이 광축에 수평인 방향의 굴절률 $n_e=2.360$) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 금속 산화물을 사용할 수 있다. 바람직하게는 투명한 무기 금속 산화물 입자를 사용할 수 있다. 예를 들어 무기 입자는 평균 입자 직경이 5 내지 100 nm일 수 있다.
- [0069] 한편, 전술한 무기 입자 표면에 개질되는 유기 모이어티는 고분소계 용제에 대한 용해 특성을 향상시킬 수 있도록 고분화 분자 구조를 가질 수 있다. 일례로, 고분화 유기 모이어티는 과불화에테르 포스포산(perfluoroether phosphoric acid; PEPA) 모이어티를 가질 수 있는데, 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[0070] 화학식 6



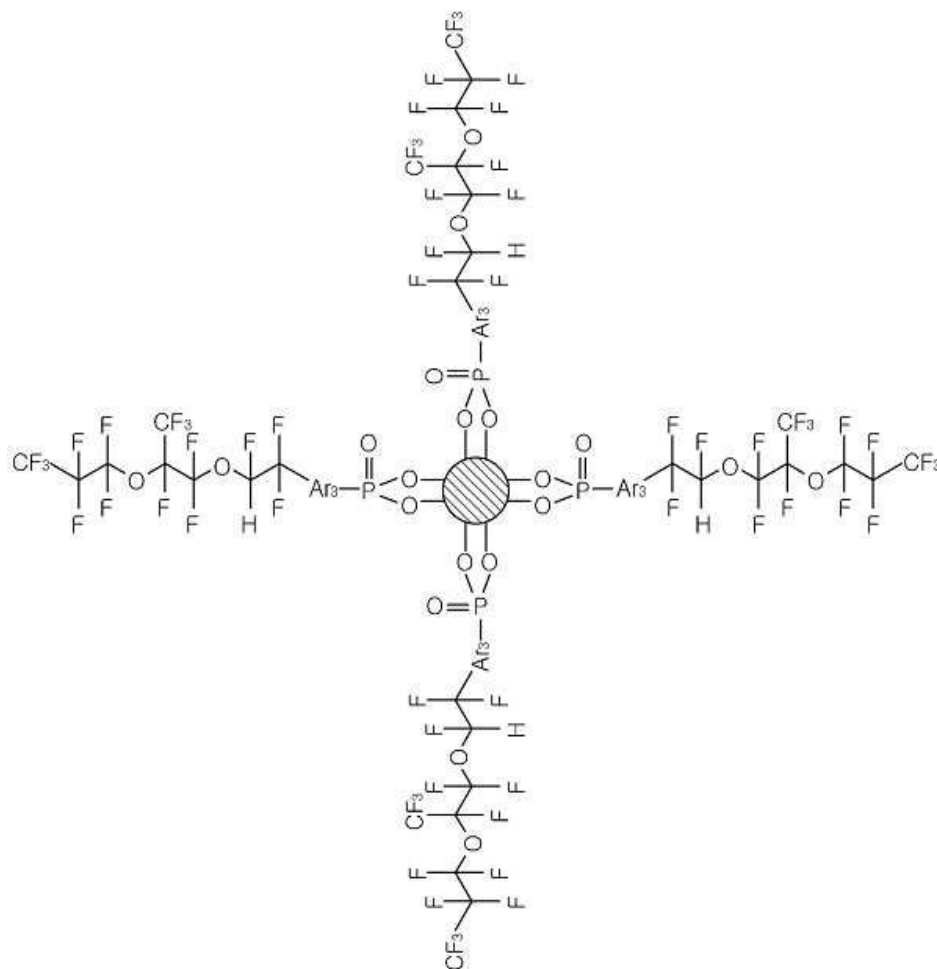
[0071]

[0072] (화학식 6에서 Ar₃은 치환되지 않거나 치환된 C5~C30 아릴렌기 또는 치환되지 않거나 치환된 C4~C30 헤테로 아릴렌기임)

[0073] 예를 들어 화학식 6에서 Ar₃은 화학식 1에서 정의한 Ar₁ 또는 Ar₂와 같은 아릴렌기 또는 헤테로 아릴렌기일 수 있다. 일례로, Ar₃은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 페닐렌기, 바이페닐렌기, 나프틸렌기일 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 결코 아니다.

[0074] 일례로, 화학식 6으로 표시되는 고불화 유기 모이어티는 무기 입자 표면에 다수 결합하여 리간드(ligand)를 형성하여, 유무기 복합 입자(120)를 형성한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 유무기 복합 입자(120)는 하기 화학식 7로 표시될 수 있다. 화학식 7에서 무기 입자 표면에 개질된 리간드가 4개인 것으로 도시하였으나, 실제로 고불화 유기 모이어티로 이루어지는 리간드의 개수는 이보다 많거나 적을 수도 있다는 점에 유의하여야 한다.

[0075] 화학식 7



[0076]

[0077] (화학식 7에서 Ar₃은 화학식 6에서 정의된 것과 동일함)

[0078] 화학식 7로 표시될 수 있는 유무기 복합 입자(120)는 화학식 1 내지 5로 표시되는 고불화 유기 화합물과 함께

고불소계 용제에 완벽하게 분산되어, 상 분리가 없으며 광 투과도가 우수한 절연막(100)을 형성할 수 있다. 또한, 유무기 복합 입자(120)의 높은 굴절률이, 화학식 1 내지 5로 표시되는 유기 화합물이 경화되어 얻어지는 바인더(110)의 굴절률과 합산되어 전체적인 절연막(100)의 굴절률이 상승할 수 있다.

- [0079] 이때, 유무기 복합 입자(120)는 절연막(100) 중에 10 내지 50 중량%의 비율로 포함될 수 있다. 유무기 복합 입자(120)의 함량이 10 중량% 미만인 경우에, 절연막(100)의 굴절률 향상을 도모하기 어렵고, 유무기 복합 입자(120)의 함량이 50 중량%를 초과하면 절연막(100)의 굴절률은 향상되지만, 패턴 특성이 저하될 수 있다.
- [0080] 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물이 경화되어 얻어지는 바인더(110)와, 선택적으로 유무기 복합 입자(120)를 함유하는 절연막(100)은 감광성 포토레지스트 조성물을 이용하여 적절한 패턴 형태를 가지면서 형성될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 고불화 형태의 유기 화합물과, 선택적으로 유무기 복합 입자(120)를 함유하고, 직교 용제인 고불소계 용제 및 광산발생제(photo acid generator, PAG)를 함유하는 감광성 포토레지스트 조성물을 적절한 기재, 예를 들어 투명 전극, 웨이퍼 또는 기판 등에 코팅하고, 직교 용제를 이용한 포토리소그래피 공정을 진행하여 제조할 수 있다.
- [0081] 직교 용제로 사용되는 고불소계 용제는 하이드로플루오로에테르계(hydrofluoroether based) 용제, 하이드로플루오로카본계(hydrofluorocarbon based) 용제, 과불화카본계(perfluorocarbon based) 용제 및/또는 과불화에테르계(perfluoro ether based) 용제와 같은 유기 불소계 용제를 사용할 수 있다.
- [0082] 일례로, 하이드로플루오로에테르계 용제는 메틸 노나플루오로부틸 에테르, 메틸 노나플루오로이소부틸 에테르, 메틸 노나플루오로부틸 에테르와 메틸 노나플루오로이소부틸 에테르의 이성질체 혼합물, 에틸 노나플루오로부틸 에테르, 에틸 노나플루오로이소부틸 에테르, 에틸 노나플루오로부틸 에테르와 에틸 노나플루오로이소부틸 에테르의 이성질체 혼합물, 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로메틸-펜탄, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 메틸 노나플루오로부틸 에테르와 메틸 노나플루오로이소부틸 에테르(HFE-7100, 3M™ Novec™), 에틸 노나플루오로부틸 에테르, 에틸 노나플루오로이소부틸 에테르(HFE-7200, 3M™ Novec™), 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산(HFE-7500, 3M™ Novec™), 및 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄(HFE-7600, 3M™ Novec™), 2,3,3,4,4-펜타플루오로테트라하이드로-5-메톡시-2,5-비스[1,2,2,2-테트라플루오로-1(트리플루오로메틸)에틸]퓨란(2,3,3,4,4-pentafluorotetrahydro-5-methoxy-2,5-bis[1,2,2,2-tetrafluoro-1(trifluoromethyl)ethyl]furan, HFE-7700, 3M™ Novec™)을 포함하는 하이드로플루오로에테르의 이성질체 혼합물을 들 수 있다.
- [0084] 그 외에도 고불소계 용제는 클로로플루오로카본류(CFCs, $C_xCl_yF_z$), 하이드로클로로플루오로카본류(HCFCs, $C_xCl_yF_zH_w$), 하이드로플루오로카본류(HFCs, $C_xF_yH_z$), 퍼플루오로카본류(FCs, C_xF_y), 히드로플루오로에테르류(HFEs, $C_xH_yOC_zF_w$), 퍼플루오로에테르류($C_xF_yOC_zF_w$), 퍼플루오로아민류($(C_xF_y)_3N$), 트리플루오로메틸(CF_3)-치환 방향족 용매($(CF_3)_xPh$), 일례로, [벤조트리플루오라이드, 비스(트리플루오로메틸)벤젠] 등을 포함한다.
- [0085] 이때, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물과, 선택적으로 사용되는 유무기 복합 입자와 같은 감광성 소재는 고불소계 용제 중에 대략 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량의 비율로 첨가될 수 있다.
- [0086] 광산발생제는 포토리소그래피 공정 중에 UV와 같은 광이 조사되면 분해되어 산을 발생하고, 이에 따라 본 발명의 유기 화합물 중의 보호기를 탈리시키면서, 고불소계 용제에 대한 용해도를 저하시켜 유기 화합물의 경화를 유도할 수 있다.
- [0087] 감광성 포토레지스트 조성물 중에 사용되는 광산발생제는, 빛에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이면 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어, 광산발생제는 디아조늄염계, 포스포늄염계, 술포늄염계, 요오드늄염계, 술포니아아조메탄계, N-술포닐옥시이미드계, 벤조인술포네이트계, 니트로벤질술포네이트계, 술포계, 글리옥심계, 트리아진계 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 광산발생제를 사용할 수 있다.
- [0088] 예시적인 실시형태에서 사용될 수 있는 디아조늄염계 광산발생제로는 벤젠디아조늄헥사플루오로안티모네이트, 벤젠디아조늄헥사플루오로포스페이트, 벤젠디아조늄헥사플루오로보로레이트 등과 같은 방향족 디아조늄염 화합물 중 1종 이상을 사용할 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0089] 포스포늄염계 광산발생제로의 비제한적인 예는 트리페닐포스포늄염과 같은 트리아릴포스포늄염을 1종 이상 선택할

수 있다.

- [0090] 예시적인 실시형태에 따라, 술포늄염계 광산발생제는 술포늄 양이온과 술포네이트(술포산 음이온)의 염 화합물이다. 술포늄 양이온 화합물로는 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등과 같은 트리아릴술포늄염, 4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 4-메틸페닐디페닐술포늄, 트리스(4-메틸페닐술포늄), 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오펜옥시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸-2-나프틸술포늄, 4-히드록시페닐디메틸술포늄, 4-메톡시페닐디메틸술포늄, 트리메틸술포늄, 디페닐메틸술포늄, 메틸-2-옥소프로필페닐술포늄, 2-옥소시클로헥실시클로헥실메틸술포늄, 트리나프틸술포늄, 및 트리벤질술포늄 등이다. 술포네이트로는 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트 및 메탄술포네이트에서 1종 이상 선택된다. 술포늄염계 광산발생제는 이들 화합물에서 1종 이상 선택될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0091] 요오드늄염계 광산발생제의 비제한적인 예는 디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 디(4-노닐페닐)요오드늄헥사플루오로포스페이트 등에서 1종 이상 선택되는 방향족 요오드늄염 화합물이다.
- [0092] 술포닐디아조메탄계 광산발생제로는 비스(에틸술포닐)디아조메탄, 비스(1-메틸프로필술포닐)디아조메탄, 비스(2-메틸프로필술포닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(피플루로로이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(4-메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2-나프틸술포닐)디아조메탄, 4-메틸페닐술포닐벤조일디아조메탄, tert-부틸카르보닐-4-메틸페닐술포닐디아조메탄, 2-나프틸술포닐벤조일디아조메탄, 4-메틸페닐술포닐-2-나프토일디아조메탄, 메틸술포닐벤조일디아조메탄 및 tert-부톡시카르보닐-4-메틸페닐술포닐디아조메탄 등의 비스술포닐디아조메탄과 술포닐카르보닐디아조메탄에서 적어도 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0093] N-술포닐옥시이미드계 광산발생제로는 숙신산이미드, 나프탈렌디카르복실산이미드, 프탈산이미드, 시클로헥실디카르복실산이미드, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산이미드, 또는 7-옥사비시클로[2,2,1]-5-헵텐-2,3-디카르복실산 이미드 등의 이미드 골격과 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트, 또는 메탄술포네이트 등의 화합물에서 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0094] 벤조인설포네이트계 광산발생제로는 벤조인토실레이트, 벤조인메실레이트, 및 벤조인부탄설포네이트 등에서 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0095] 니트로벤질술포네이트계 광산발생제로는 2,4-디니트로벤질술포네이트, 2-니트로벤질술포네이트, 및 2,6-디니트로벤질술포네이트 등에서 1종 이상 선택될 수 있다. 상기 술포네이트로는 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트 및 또는 메탄술포네이트 등에서 1종 이상 선택된다. 또한, 벤질족의 니트로기를 트리플루오로메틸기로 치환한 화합물도 사용할 수 있다.
- [0096] 술포계 광산발생제로는 비스(페닐술포닐)메탄, 비스(4-메틸페닐술포닐)메탄, 비스(2-나프틸술포닐)메탄, 2,2-비스(페닐술포닐)프로판, 2,2-비스(4-메틸페닐술포닐)프로판, 2,2-비스(2-나프틸술포닐)프로판, 2-메틸-2-(p-톨루엔술포닐)프로피오네, 2-(시클로헥실카르보닐)-2-(p-톨루엔술포닐)프로판 및 4-디메틸-2-(p-톨루엔술포닐)펜탄-3-온 등에서 1종 이상 선택된다.

- [0097] 글리옥심계 광산발생제로는 비스-*o*-(*p*-톨루엔술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*p*-톨루엔술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*p*-톨루엔술포닐)- α -디시클로헥실글리옥심, 비스-*o*-(*p*-톨루엔술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-*o*-(*p*-톨루엔술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-*o*-(*n*-부탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*n*-부탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*n*-부탄술포닐)- α -디시클로헥실글리옥심, 비스-*o*-(*n*-부탄술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-*o*-(*n*-부탄술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-*o*-(메탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(트리플루오로메탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(1,1,1-트리플루오로에탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*tert*-부탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(퍼플루오로옥탄술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(시클로헥실술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(벤젠술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*p*-플루오로벤젠술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(*p*-*tert*-부틸벤젠술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-*o*-(자일렌술포닐)- α -디메틸글리옥심, 및 비스-*o*-(캄보술포닐)- α -디메틸글리옥심 등에서 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0098] 트리아진계 광산발생제로는 N,N'-1,4-페닐렌디말레이미드-트리아진(PDM 트리아진), 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(MP 트리아진), 2-[2-(2-플루오로에틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(TFE 트리아진)], 및 디메톡시-트리아진 등에서 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0099] 화학식 1 내지 5로 표시되는 유기 화합물의 경화 반응을 촉진하는데 사용되는 광산발생제는 고불소계 용제에 용해되고, 자외선 등의 조사에 의한 광을 흡수하여 경화 반응을 개시할 수 있는 종류를 사용하는 것이 바람직하다. 일례로, 본 발명의 예시적인 실시예에서, 광산발생제로서 CGI-1907 (1-Pentanone, 1-(9H-fluoren-2-yl)-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-, *O*-[(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl)sulfonyl]oxime, CIBA/BASF)를 사용하였지만, 그 외에도 다른 산무수물계 광산발생제가 또한 사용될 수 있다.
- [0100] 감광성 포토레지스트 조성물 중에 광산발생제의 함량은 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물과, 선택적으로 사용될 수 있는 유무기 복합 입자(120)와 같은 감광성 화합물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 15 중량부, 바람직하게는, 0.1 내지 10 중량부이다. 상기 광산발생제의 함량이, 감광성 화합물 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 미만이면, 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 약해지고, 15 중량부를 초과하면, 광산발생제가 원자외선을 많이 흡수하고 산이 다량 발생되어 패턴의 단면이 불량해질 우려가 있다.
- [0101] 감광성 포토레지스트 조성물을 적절한 기재, 예를 들어 기판이나 투명 전극 상에 코팅한 뒤에 포토리소그라피 공정을 수행하여 소정의 패턴 형상을 가지는 절연막(100)을 형성할 수 있다. 코팅 방법은 특별히 제한되지 않으며, 스핀 코팅(spin coating), 드롭 코팅(drop coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 롤 코팅(roll coating), 플로 코팅(flow coating)은 물론이고, 캐스팅 공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 용액 공정을 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 일례로, 절연막(100)은 0.1 내지 10 μm 의 두께로 형성될 수 있다.
- [0102] 포토리소그라피 공정은 코팅된 감광성 포토레지스트 조성물에 대한 소프트 열처리(soft bake) 공정으로서 도포-후 열처리(post application bake; PAB) 공정, 적절한 패턴의 포토 마스크를 이용한 노광 공정, 노광-후 열처리(post exposure bake; PEB) 공정 및 현상 공정을 포함할 수 있다. 도포-후 열처리 공정은 예를 들어 60 내지 80°C에서 30초 내지 5분 동안 수행될 수 있다. 노광 공정에서 가시광선, 자외선, 전자선, 엑스선 등의 광원이 이용될 수 있다. 예를 들어, 노광 공정에서 사용되는 광원으로서 대략 200 내지 400 nm, 바람직하게는 300 내지 400 nm 파장 대역의 자외선(UV)을 사용할 수 있으며, 대략 300 내지 2000 mJ/cm²의 광량을 사용할 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다. 적절한 패턴을 형성하기 위하여 노광 마스크(포토 마스크)가 배치될 수 있는데, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 포토레지스트는 네거티브 타입일 수 있다. 노광 공정에 사용되는 광원의 비제한적 예로는 수은 증기 아크, 탄소 아크 미 크세논(Xe) 아크를 들 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 노광 고정에서 UV를 조사하여 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물의 구조가 변형되면서 경화가 일어날 수 있다. 예를 들어, 화학식 3 또는 화학식 5에 표시된 보호기를 가지는 유기 화합물의 경우, 광산발생제가 광을 흡수하면서 분해되어 내놓는 산에 의하여 보호기가 탈보호되고, 고불소계 용제에 대한 용해도가 저하된다. 이에 따라 빛을 조사한 부분과 조사하지 않은 부분의 용해도 차이가 생기는데, 빛을 조사한 부분의 탈보호된 고불소계 유기 물질이 용제에 녹지 않아 경화되면서 원하는 패턴을 형성할 수 있다.
- [0104] 한편, 화학식 4로 표시되는 에폭시기를 가지는 유기 화합물의 경우, UV가 조사된 영역에서 단분자 내에 존재하는 에폭시기가 가교제(cross-linker)의 역할을 수행하는데, 에폭시기가 개환 중합 반응하여 에폭시기 사이의 가교가 진행된다. 이에 따라, 네트워크 구조의 고분자가 생성되며, 고불소계 용제에 대한 용해도가 저하되면서 원하는 패턴을 형성할 수 있다.

- [0105] 필요한 경우, 노광 공정 후에 광산발생제에서 발생한 산에 의한 보호기의 탈리 반응을 증폭시키는 화학적 증폭(chemical amplification)을 위하여 노광-후 열처리(PEB) 공정이 수행될 수 있다. 노광-후 열처리 공정은 60 내지 80에서 30초 내지 5분 동안 수행될 수 있다.
- [0106] 현상 공정에서 사용되는 현상액으로는 과불화된 알칼리성 현상액, 예를 들어 과불화된 1차 아민, 2차 아민 또는 3차 아민이나, 과불화 지방족 알칸 수용액을 사용할 수 있다. 예를 들어, 현상 공정은 20초 내지 5분 동안 수행될 수 있다.
- [0107] 사용 가능한 현상액은 특별히 한정되지는 않지만 1,1,1,2,3,4,5,6,6,6-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로-메틸펜탄(1,1,1,2,3,4,5,6,6,6-decafluoro-3-methoxy-4-trifluoro methylpentane, HFE-7300, 3M™ Novec™), 퍼플루오로 N-알킬 모폴린(perfluoro N-alkyl morpholines, FC-770, 3M™ Fluorinert™), 퍼플루오로데칸(perfluorodecane, FC-3283, 3M™ Fluorinert™) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 과불화 현상액을 사용할 수 있다.
- [0108] 필요하다면, 현상 공정 후에 또 다른 고불소계 용제, 예를 들어 과불화 용제로 세정하여 불필요한 부분을 제거하여 패턴을 형성하고, 오븐이나 핫-플레이트 등의 가열 장치에서 추가적인 후-열처리(post bake) 공정을 수행할 수 있다. 예를 들어, 추가적인 후-열처리는 130 내지 150℃의 온도에서 30 내지 90 분간 진행되거나, 200 내지 250℃의 온도에서 10 내지 30분 정도 진행될 수 있다.
- [0109] 전술한 바와 같이, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물이 경화되어 얻어지는 바인더(110) 및 필요에 따라 바인더에 유기기 복합 입자(120)가 포함된 절연막(100)은 고불소계 용제에 대한 용해 특성이 우수하며, 굴절률이 높다. 고불소계 용제는 유기물에 대한 화학적 상용성이 없기 때문에, 절연막 패턴을 형성할 때 고불소계 용제를 사용하더라도 유기 소재와 반응하지 않는다. 따라서 높은 굴절률이 요구되는 박막 소재로 본 발명에 따른 절연막(100)을 적용할 수 있다.
- [0110] 도 2 내지 도 5는 각각 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 절연막이 적용된 광 추출 필름을 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 광 추출 필름(200)은 절연막(100)과, 절연막(100)의 일면에 위치하는 베이스 기관(210)을 포함한다. 절연막(100)은 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물이 경화되어 이루어지는 바인더(110)를 포함하고, 선택적으로 유기기 복합 입자(120)를 포함한다.
- [0111] 베이스 기관(210)은 유리나 플라스틱 등의 투명 소재로 이루어질 수 있다. 베이스 기관(210)을 형성할 수 있는 투명 플라스틱은 폴리에테르술폰(PES), 폴리아크릴레이트(PAR), 폴리메타크릴레이트(PMMA), 폴리에테리미드(PEI), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리아릴레이트, 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(TAC), 셀룰로오스 아세테이트프로피오네이트(CAP) 등을 사용할 수 있다.
- [0112] 뒤에서 자세히 살펴보는 바와 같이, 절연막(100)의 굴절률(n3, 도 6 참조)은 베이스 기관(210)의 굴절률(n4, 도 6 참조)에 비하여 높다. 베이스 기관(210)의 반대쪽에 위치하는 유기발광다이오드(660, 도 4 참조)와 베이스 기관(210) 사이에, 베이스 기관(210)에 비하여 고굴절률(n3)을 가지는 절연막(100)을 위치시킴으로써, 유기발광다이오드(660)에서 방출되는 빛의 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0113] 굴절률이 큰 매질에서 굴절률이 작은 매질로 빛이 입사하는 경우, 스넬의 법칙에 의하여 입사각에 비하여 굴절각이 더 커진다. 이때, 특정 각도(전반사 임계각) 이상에서 광이 입사하면, 굴절각이 90°보다 커지게 되어 내부 전반사가 일어난다.
- [0114] 빛의 반사는 프레넬 방정식(Frenel Equation)에 의해 결정되는데, 빛이 매질에 수직으로 입사한다고 가정할 경우, 그 반사율(R)은 하기 식 1로 표현될 수 있다.
- $$R = \left(\frac{N1 - N2}{N1 + N2} \right)^2 \quad (1)$$
- [0115]
- [0116] (N1과 N2는 각각 광이 입사되는 매질과 광이 출사되는 매질의 굴절률을 의미한다).
- [0117] 식 1에 따르면, 광이 입사되는 매질의 굴절률과 광이 출사되는 매질의 굴절률 차이가 클수록 반사율이 커지게 되므로 광 추출 효율이 저하된다. 유기발광다이오드(600, 도 6 참조)의 유기발광층(663)의 굴절률(n1)은 대략 1.7 내지 1.8 이고, ITO로 대표되는 제 2 전극(665)의 굴절률(n2)은 1.9 내지 2.0이다. 또한, 베이스 기관

(210, 610)의 굴절률(n_4)은 대략 1.5 미만이다. 제 2 전극(665)과 베이스 기판(210, 610) 사이의 굴절률 차이가 상당히 크기 때문에 반사율이 커지게 되고, 결국 베이스 기판(210, 610) 외부로의 광 추출 효율이 저하된다.

[0118] 하지만, 본 발명에 따라 바인더(110) 및 유무기 복합 입자(120)를 포함하는 절연막(100)의 굴절률(n_3)은 대략 1.7 내지 1.8이다. 1.7 내지 1.8 정도의 굴절률(n_3)을 가지는 절연막(100)을 유기발광다이오드(660)의 제 2 전극(665, 굴절률 $n_2=1.9$ 내지 2.0)과 베이스 기판(210, 610, 굴절률 $n_4=1.5$ 이하) 사이에 배치하면, 빛이 입사되는 매질인 제 2 전극(665)의 굴절률(n_2)과 빛이 방출되는 매질인 절연막(100)의 굴절률(n_3) 차이가 감소하게 되므로, 반사율이 저하되고, 이에 따라 발광 소자(600)의 광 추출 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

[0119] 다시 도 2로 돌아가면, 베이스 기판(210)의 굴절률(n_4 , 도 6 참조)에 비하여 고굴절률을 가지는 절연막(100)을 광이 입사되는 쪽에 배치하는 형태의 광 추출 필름(200)을 사용함으로써, 광원에서 방출되는 광이 내부로 전반사되는 비율을 감소시킬 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 광 추출 필름(200)을 사용하여 반사율이 저하되고, 베이스 기판(210) 외부로의 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.

[0120] 또한, 절연막(100)은 직교 용제인 고분소재 용제를 사용하는 직교 포토리소그래피(orthogonal photolithography) 공정을 통하여 적절한 형태로 패터닝 될 수 있다. 유기발광다이오드(600, 도 6 참조)를 구성하는 유기발광층(663, 도 6 참조)을 구성하는 유기 소재는 직교 용제인 고분소재 용제에 내성을 가지기 때문에, 절연막(100)을 형성하기 위한 공정에서 열화되거나 변질되지 않는 이점이 있다.

[0121] 한편, 도 2에서는 절연막(100)과 베이스 기판(210)의 계면이 편평한 형태를 예시하였다. 하지만, 베이스 기판(210)과 접하는 절연막(100)의 계면의 단면을 베이스 기판(210)을 향해 굴곡된 형태로 패터닝하는 경우에 더욱 우수한 광 추출 효율을 얻을 수 있다.

[0122] 일례로, 도 3에 도시한 광 추출 필름(300)은 베이스 기판(310)과, 바인더(110) 및 유무기 복합 입자(120)를 함유하는 절연막(100)을 포함한다. 베이스 기판(310)의 계면에서 절연막(100)은 베이스 기판(310)을 향하여 다수의 반구 형상으로 돌출된 마이크로-렌즈 형태의 패턴(102)을 가지고 있다. 마이크로-렌즈 구조의 반구형 돌출 패턴(102)이 베이스 기판(310)의 계면에 형성되면, 절연막(100)에서 베이스 기판(310)으로의 광 입사각이 감소하게 되면서 전반사 임계각이 증가하게 된다(즉, 전반사가 잘 일어나지 않는다). 이에 따라, 절연막(100)과 베이스 기판(310)의 계면에서 발생하는 전반사로 인하여 에지 영역으로 방출되는 빛이 줄어든다. 이에 따라, 단위 면적당 광량이 증가하게 되어 외부 광 추출 효율이 더욱 향상될 수 있다.

[0123] 도 3에 도시한 마이크로-렌즈 형태의 반구 패턴(102) 이외에도 광 추출 효율을 향상시킬 수 있는 다양한 돌출 패턴이 가능하다. 일례로, 도 4는 베이스 기판(410)의 계면에서 사다리꼴 형태의 돌출 패턴(104)을 가지는 절연막(100)을 포함하는 광 추출 필름(400)을 보여준다. 또한, 도 5는 베이스 기판(510)의 계면에서 프리즘 형태의 돌출 패턴(106)을 가지는 절연막(100)을 포함하는 광 추출 필름(500)을 보여준다. 그 외에도 원뿔대 패턴이나 물결무늬 패턴 등 다양한 패턴이 가능할 수 있다.

[0124] 한편, 도 3 내지 도 5에서 패턴(102, 104, 106)이 형성된 절연막(100)과 베이스 기판(310, 410, 510) 사이에 평탄화층(미도시)을 더욱 형성할 수 있다. 평탄화층(미도시)은 실리콘산화물(SiO_2) 또는 실리콘질화물(SiN_x)과 같은 무기 절연물질로 이루어지거나, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴(photo-acryl)과 같은 유기 절연물질로 이루어질 수 있다.

[0125] 본 발명에 따른 절연막(100)의 굴절률이 베이스 기판(210, 310, 410, 510)의 굴절률보다 높다. 광원과 베이스 기판(210, 310, 410, 510) 사이에 위치하며, 고굴절률을 가지는 절연막(100)으로 이루어지는 광 추출 필름(200, 300, 400, 500)을 사용하여, 광원에서 출사된 광의 반사율을 감소시킴으로써, 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 절연막(100)은 고분소재 용제를 사용하여 형성될 수 있어, 유기 소재에 인접하게 절연막(100)을 형성하더라도 유기 소재를 열화시키지 않는다.

[0126] [유기발광 소자 및 유기발광 장치]

[0127] 이어서, 본 발명에 따른 절연막(100)이 적용된 유기발광 소자 및 유기발광 장치에 대해서 설명한다. 도 6은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 광 추출 필름이 적용된 유기발광 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 6에 도시한 바와 같이, 유기발광 소자(600)는 베이스 기판(610)과, 베이스 기판(610)과 이격하여 위치하는 유기발광다이오드(660)와, 베이스 기판(610)과 유기발광다이오드(660) 사이에 개재된 절연막(100)을 포함한다.

[0128] 베이스 기판(610)은 유리 또는 플라스틱 소재로 이루어질 수 있으며, 대략 1.5 이하의 굴절률(n_4)을 갖는다. 절연막(100)은 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물의 경화물인 바인더(110)를 포함하며, 선택적으로

유무기 복합 입자(120)를 포함할 수 있다. 절연막(100)은 대략 1.7 내지 1.8의 굴절률(n_3)을 갖는다.

- [0129] 한편, 유기발광다이오드(660)는 서로 마주하는 제 1 전극(661) 및 제 2 전극(665)과, 이들 전극(661, 665) 사이에 위치하는 유기발광층(663)을 갖는다. 일례로, 제 1 전극(661)은 양극(애노드)이고, 인듐-주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전극일 수 있다. 이 경우, 제 1 전극(661)의 하부에 반사판이 위치할 수 있다. 또는 제 1 전극(661)은 알루미늄 등의 반사형 금속 소재로 이루어지는 전극일 수 있다. 제 2 전극(661)은 음극(캐소드)이고, 반사형 금속 표면에 ITO 등과 같은 투명 도전성 소재가 코팅된 투명 전극일 수 있다. 예를 들어, 제 2 전극(665)이 ITO를 포함하는 경우, 제 2 전극(665)의 굴절률(n_2)은 대략 1.9 내지 2.0이다.
- [0130] 유기발광층(663)은 발광물질층(emitting material layer, EML)의 단층 구조를 가질 수도 있으며, 필요한 경우에 발광물질층 이외에도 정공주입층(hole injection layer, HIL), 정공수송층(hole transfer layer, HTL), 전자수송층(hole transfer layer, ETL), 전자주입층(electron injection layer, HIL) 및/또는 엑시톤 차단층을 포함하는 다층 구조를 가질 수 있다. 또한, 유기발광층(663)은 단일 발광 유닛으로 이루어진 모노(mono) 구조를 가질 수도 있고, 2개 이상의 발광 유닛이 전하생성층(charge generation layer, CGL)을 통하여 연결된 탠덤(tandem) 구조를 가질 수도 있다. 유기발광층(663)의 굴절률(n_1)은 대략 1.7 내지 1.8이다.
- [0131] 유기발광층(663)에서 출사된 빛이 제 2 전극(665) 및 베이스 기판(610)을 경유하여 외부로 방출되는 경우를 설명한다. 본 발명에 따른 절연막(100)이 제 2 전극(665)과 베이스 기판(610) 사이에 개재되지 않은 경우, 제 2 전극(665)의 굴절률($n_2=1.9$ 내지 2.0)과, 베이스 기판(610)의 굴절률(n_4 는 1.5 이하) 차이가 매우 크다. 전술한 바와 같이, 매질 계면에서의 빛의 반사율은 빛이 입사되는 매질의 굴절률과 빛이 출사되는 매질의 굴절률 차이에 비례한다. 이 경우에 유기발광층(663)에서 출사된 빛 중에서 제 2 전극(665)과 베이스 기판(610)의 계면에서 전반사되는 비율이 높아지고, 베이스 기판(610) 외부로의 광 추출 효율이 저하되므로, 발광 휘도가 감소한다.
- [0132] 반면, 절연막(100)이 제 2 전극(665)과 베이스 기판(610)에 개재된 경우, 제 2 전극(665)의 굴절률($n_2=1.9$ 내지 2.0)과, 절연막(100)의 굴절률($n_3=1.7$ 내지 1.8) 차이가 적다. 따라서, 유기발광층(663)에서 출사된 빛 중에서 제 2 전극(665)과 절연막(100)의 계면에서 전반사되는 비율이 적어지고, 베이스 기판(610) 외부로의 광 추출 효율과 발광 휘도가 향상될 수 있다.
- [0133] 특히, 절연막(100)은 유기발광층(663)을 구성하는 유기 소재에 대한 화학적 상용성이 없는 고분소재 용제를 이용하여 패터닝 될 수 있다. 절연막(100)을 패터닝 할 때, 유기발광층(663)을 구성하는 유기 소재는 고분소재 용제에 대하여 내성을 갖는다. 따라서, 유기발광층(663)을 포함하는 유기발광다이오드(660)에 인접하여 절연막(100)을 형성하는 경우에도, 유기발광층(663)을 구성하는 유기 소재가 열화되거나 변질되지 않는다. 유기 소재의 변질로 인하여 유기발광다이오드(660)의 수명이 단축되고, 구동 전압이 상승하거나 발광 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0134] 본 발명에 따른 유기발광 소자(600)는 유기발광다이오드(660)를 채택한 조명 장치나 표시장치 등 다양한 발광 장치에 적용될 수 있다. 도 7은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드가 적용될 수 있는 발광 장치의 일례로서, 유기발광다이오드 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0135] 도 7에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기발광다이오드 표시장치(700)는 어레이 기판을 구성하는 제 1 기판(701)과, 제 1 기판(701)과 마주하는 제 2 기판(702)이 합착하여 표시패널을 형성한다. 제 1 기판(701)과, 제 2 기판(702)은 유리 기판, 얇은 플렉서블(flexible) 기판 또는 고분자 플라스틱 기판일 수 있다. 예를 들어, 플렉서블 기판은 PES, PAR, PMMA, PEI, PI, PEN, PET, PPS, 폴리아릴레이트, PC, TAC, CAP 중 어느 하나로 형성될 수 있다. 구동 박막트랜지스터(Tr)와 유기발광층(763)이 형성되는 발광다이오드(760)가 위치하는 제 1 기판(701)은 어레이 기판을 이루는데, 제 1 기판(701)은 인캡 기판이라고 불리는 제 2 기판(702)에 의하여 인캡슐레이션(encapsulation)된다.
- [0136] 제 1 기판(701)과 그 상부에 위치하는 도전성 배선 및/또는 도전성 전극 사이에 차광막(710)이 위치한다. 어레이 패널을 구성하는 다수의 배선 및 전극은 반사율이 높은 도전성 소재로 제조된다. 외부 광원(외광)이 이들 도전성 소재에서 반사되어 시인성이 저하되는 것을 방지하기 위하여, 어레이 패널을 구성하는 제 1 기판(701) 상부에 차광막(710)이 형성된다. 차광막(710)을 채택함으로써, 외부 광원(외광)이 유기발광다이오드 표시장치(700)의 어레이 패널에 형성하는 도전성 전극 및/또는 도전성 배선으로 입사되는 것을 방지한다. 아울러, 외광에 의하여 구동 박막트랜지스터(Tr)를 구성하는 반도체층(720)이 열화되는 것을 방지할 수 있다.
- [0137] 차광막(710)은 블랙 착색제, 블랙 착색제가 분산된 바인더, 감광제, 용매 및 선택적으로 블랙 착색제에 흡착된 분산제 등으로 이루어진 감광성 조성물에 포토리소그라피 공정을 수행하여, 블랙 매트릭스 패턴 형태로 제 1 기

판(701) 상부에 형성될 수 있다. 차광막(710)은 예를 들어 350 내지 2000 nm의 두께로 제 1 기판(701) 상에 코팅, 형성될 수 있다.

[0138] 차광막(710)의 상부에 버퍼층(712)이 위치한다. 버퍼층(712)은 실리콘 산화물(SiO_2) 또는 실리콘질화물(SiN_x)과 같은 무기 절연물질로 구성될 수 있으며, 대략 500 내지 2000 Å의 두께로 적층될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0139] 버퍼층(712)의 상부에 어레이 패널을 구성하는 다수의 전극, 배선, 유기막 및/또는 무기막이 배치된다. 구체적으로, 어레이 패널은 차광막(710) 및 버퍼층(712)의 상부에 위치하며 발광다이오드(760)의 동작을 조절하기 위한 구동 소자인 구동 박막트랜지스터(Tr), 스위칭 박막트랜지스터(미도시), 게이트 배선(미도시), 데이터 배선(미도시), 전원배선(미도시)을 포함한다.

[0140] 버퍼층(712)의 상부에 반도체층(720)이 형성된다. 예를 들어 반도체층(720)은 저온 다결정 실리콘(Low Temperature Poly Silicon; LTPS) 또는 비정질 실리콘(a-Si)과 같은 재질은 물론이고 IGZO(indium gallium zinc oxide) 계열의 산화물 반도체 등의 재질을 사용할 수 있다. 이때, 산화물 반도체로는, 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 인듐(In), 티타늄(Ti), 갈륨(Ga) 및 알루미늄(Al)으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 물질 및 아연(Zn)을 포함하는 산화물 반도체에 실리콘(Si)이 첨가된 물질로 이루어질 수 있다. 예를 들어 반도체층(720)은 인듐-아연-복합 산화물(InZnO)에 실리콘 이온이 첨가된 실리콘-인듐아연산화물(Si-InZnO , SIZO)으로 이루어질 수도 있다. 이와 달리, 반도체층(720)은 다결정 실리콘으로 이루어질 수 있으며, 이 경우 반도체층(720)의 양 가장자리에 불순물이 도핑되어 있을 수 있다.

[0141] 반도체층(720)은 후술하는 소스 전극(742) 및 드레인 전극(744) 사이에 전자가 이동하는 채널을 형성하기 위한 액티브 영역(722a)과, 액티브 영역(722a)의 양 측면으로 소스 전극(742)과 드레인 전극(744)과 각각 접촉하는 소스 영역(722b)과 드레인 영역(722c)으로 구성된다.

[0142] 반도체층(720) 상부에 실리콘산화물(SiO_2) 또는 실리콘질화물(SiN_x)로 이루어질 수 있는 게이트 절연막(730)이 형성된다. 게이트 절연막(730) 상부에는 반도체층(720)의 액티브 영역(722a)에 대응하여 게이트 전극(732)과, 제 1 방향으로 연장하는 게이트 배선(미도시)과, 제 1 캐패시터 전극(미도시)이 형성될 수 있다. 게이트 배선(미도시)은 제 1 방향을 따라 연장되고, 제 1 캐패시터 전극(미도시)은 게이트 전극(732)에 연결될 수 있다. 도면에서는 게이트 절연막(730)이 제 1 기판(701) 전면에 형성되어 있으나, 게이트 절연막(730)은 게이트 전극(732)과 동일한 모양으로 패터닝 될 수 있다.

[0143] 게이트 전극(732)은 일반적으로 저-저항 금속 물질, 예를 들어 알루미늄(Al), 알루미늄 합금(Al alloy, 예를 들어 AlNd), 텅스텐(W), 구리(Cu), 구리 합금, 몰리브덴(Mo), 은(Ag), 은 합금(Ag alloy), 금(Au), 금 합금, 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 티타늄 합금(Ti alloy), 몰리브덴(MoW), 몰리타타늄(MoTi) 및 구리/몰리타타늄(Cu/MoTi)으로 구성되는 군에서 선택될 수 있는 도전성 금속으로 이루어진다.

[0144] 게이트 전극(732)과 게이트 배선(미도시)의 상부 전면에 층간 절연막(740)이 제 1 기판(701) 전면에 형성된다. 층간 절연막(740)은 반도체층(720)과의 접촉 특성 향상 등을 위하여 실리콘산화물(SiO_2) 또는 실리콘질화물(SiN_x)과 같은 무기 절연물질로 이루어지거나, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴(photo-acryl)과 같은 유기 절연물질로 이루어질 수 있다. 이때, 게이트 절연막(730)과 층간 절연막(740)은 반도체층(720)의 액티브 영역(722a)의 양 측면에 위치한 소스 및 드레인 영역(722b, 722c)을 각각 노출시키는 제 1, 2 반도체층 콘택홀(734)을 구비한다. 이와 달리, 게이트 절연막(730)이 게이트 전극(732)과 동일한 모양으로 패터닝 될 경우, 제 1, 제 2 반도체층 콘택홀(734)은 층간 절연막(740) 내에만 형성된다.

[0145] 다음으로, 비-발광 영역(NA)의 제 1, 2 반도체층 콘택홀(734)을 포함하는 층간 절연막(740)의 상부로, 서로 이격하며 제 1, 제 2 반도체층 콘택홀(734)을 통해 노출되는 소스 및 드레인 영역(722b, 722c)과 각각 접촉하는 소스 전극(742) 및 드레인 전극(744)이 형성되어 있다. 소스 및 드레인 전극(742, 744)은 금속과 같은 도전성 물질로 제조된다.

[0146] 도시하지는 않았으나, 발광 영역(AA)의 층간 절연막(740) 상부에 적색(R), 녹색(G), 청색(B) 및 백색(미도시) 광을 흡수하는 컬러 필터가 위치할 수 있다.

[0147] 소스 및 드레인 전극(742, 744) 상부로 평탄화막(746)이 제 1 기판(701) 전면에 형성되어 있다. 평탄화막(746)은 드레인 전극(744)을 노출시키는 드레인 콘택홀(747)을 갖는다. 평탄화막(746)은 예를 들어 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴(photo-acryl)과 같은 유기 절연물질로 이루어져 평탄한 상면을 갖는다.

- [0148] 이때, 소스 및 드레인 전극(742, 744)과, 이들 전극(742, 744)과 접촉하는 소스 및 드레인 영역(722b, 722c)을 포함하는 반도체층(720)과, 반도체층(720) 상부에 형성된 게이트 절연막(730) 및 게이트 전극(732)은 구동 박막 박막트랜지스터(Tr)를 이루게 된다. 도면에서 구동 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층(720) 상부에 게이트 전극(732), 소스 전극(742) 및 드레인 전극(744)이 위치하는 코플라나(coplanar) 구조로 예시하였다. 이와 달리, 구동 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층의 하부에 게이트 전극이 위치하고 반도체층의 상부에 소스 전극과 드레인 전극이 위치하는 역 스테거드 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 반도체층은 비정질 실리콘이나 산화물 반도체로 이루어질 수 있다.
- [0149] 한편, 각각의 화소영역(PA) 외측의 층간 절연막(740) 상부에는 게이트 배선(미도시)과 교차하여 제 2 방향을 따라 연장되어 각각의 화소영역(PA)을 정의하는 데이터 배선(미도시)과 전원 배선(미도시) 및 제 2 캐패시터 전극(미도시)이 형성된다. 고전위 전압을 공급하는 전원 배선(미도시)은 데이터 배선(미도시)과 이격되어 위치한다. 제 2 캐패시터 전극(미도시)은 드레인 전극(744)과 연결되고 제 1 캐패시터 전극(미도시)과 중첩함으로써, 제 1 및 제 2 캐패시터 전극 사이의 층간 절연막(740)을 유전체층으로 하여 스토리지 캐패시터를 이룬다. 또한 도면에 도시하지는 않았지만 스위칭 박막트랜지스터(미도시)는 구동 박막트랜지스터(Tr)와 동일한 구조로, 구동 박막트랜지스터(Tr)와 연결된다.
- [0150] 평탄화막(746) 상부의 실질적으로 화상을 표시하는 발광 영역(AA)에 발광다이오드(760)가 위치한다. 발광다이오드(760)는 구동 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(744)과 연결되는 제 1 전극(761)을 갖는다. 일례로, 제 1 전극(761)은 양극(anode)일 수 있으며, 유기발광층(763)에 정공을 공급한다. 제 1 전극(761)은 일함수(Work function)가 높은 도전성 물질, 예를 들어 투명 도전성 산화물(transparent conductive oxide; TCO)로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0151] 예를 들어, 제 1 전극(761)은 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide; ITO), 인듐-아연-산화물(indium-zinc-oxide; IZO), 아연-산화물(zinc-oxide) 또는 주석-산화물(tin-oxide)로 이루어질 수 있다. 한편, 전면 발광 방식이라고도 불리는 상부 발광 방식(top emission type) 발광다이오드인 경우, 선택적으로 제 1 전극(761)의 저면에 형성되어, 상면 방향으로 빛을 반사하도록 구성되는 반사층 또는 반사전극(미도시)을 더욱 포함할 수 있다. 예를 들어, 반사층 또는 반사전극 알루미늄-팔라듐-구리(aluminum-paladium-copper: APC) 합금으로 이루어질 수 있다.
- [0152] 제 1 전극(761)은 각각의 화소영역(PA) 별로 형성되는데, 각 화소영역(PA) 별로 형성된 제 1 전극(761) 사이에 절연막으로 이루어진 뱅크층(768)이 위치한다. 즉, 제 1 전극(761)은 뱅크층(768)을 각각의 화소영역(PA) 별 경계부로 하여 화소영역(PA) 별로 분리된 구조로 형성되어 있다.
- [0153] 제 1 전극(761) 상부에 유기발광층(763)이 형성되어 있다. 유기발광층(763)은 각각의 화소영역(PA) 별로 적색(R), 녹색(G), 청색(B)의 색을 표현하거나, 백색(W)을 표현한다. 유기발광층(763)은 발광물질로 이루어진 단일층으로 구성될 수도 있으며, 발광 효율을 높이기 위해 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광물질층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 및/또는 엑시톤 차단층의 다층으로 구성될 수도 있다. 유기발광층(763)은 모노 구조 또는 탠덤 구조를 가질 수도 있다.
- [0154] 그리고, 유기발광층(763)의 상부로는 전면에 제 2 전극(765)이 형성되어 있다. 일례로 제 2 전극(765)은 음극(cathode)일 수 있으며, 유기발광층(763)에 전자를 공급한다. 제 2 전극(765)은 일함수가 비교적 작은 도전성 물질로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 하부 발광 방식의 발광다이오드인 경우, 제 2 전극(765)은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 은(Ag), 또는 이들의 합금과 같은 반사 특성이 좋은 소재로 이루어질 수 있다. 선택적으로, 상부 발광 방식의 발광다이오드인 경우, 제 2 전극(765)은 이중층 구조로, 일함수가 낮은 금속 물질을 얇게 증착한 반투명 금속막 상에 투명한 도전성 물질을 두껍게 증착한 이중 구조일 수 있다.
- [0155] 한편, 제 2 전극(765) 상부의 발광 영역(AA)으로 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물이 경화되어 이루어지는 바인더(110)와, 선택적으로 유무기 복합 입자(120)를 함유하는 절연막(100)이 위치한다.
- [0156] 이러한 발광다이오드(760)는 선택된 신호에 따라 제 1 전극(761)과 제 2 전극(765)으로 소정의 전압이 인가되면, 제 1 전극(761)으로부터 주입된 정공과 제 2 전극(765)으로부터 주입된 전자가 각각 유기발광층(763)으로 수송되어 엑시톤(exciton)을 이루고, 이러한 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 천이 될 때 빛이 발생되어 가시광선의 형태로 방출된다. 이때, 유기발광층(763)에서 발광된 빛은 제 1 전극(761)을 향해 방출되는 하부 발광 방식으로 구동되거나, 제 2 전극(765)을 향해 방출되는 상부 발광 방식으로 구동될 수 있다.
- [0157] 그리고, 이러한 구동 박막트랜지스터(Tr)와 발광다이오드(760) 상부에는 인캡슐레이션을 위한 인캡 기판인 제 2

기관(702)이 구비되어 있다. 여기서, 제 1 기관(701)과 제 2 기관(702)은 그 가장자리를 따라 실런트 또는 프릿으로 이루어진 접착제(미도시)가 구비되어 있으며, 이러한 접착제에 의해 제 1 기관(701)과 제 2 기관(702)은 합착되어 패널상태를 유지하게 된다. 이때, 서로 이격하는 제 1 기관(701)과 제 2 기관(702) 사이에는 진공의 상태를 갖거나 또는 불활성 기체로 채워짐으로써 불활성 가스 분위기를 가질 수 있다. 아울러, 도시하지는 않았으나 제 2 기관(702)의 상부에 편광판이 위치할 수 있으며, 편광판(미도시) 상부에는 광학 투명 접착제(Optically Clear Adhesive, OCA)를 통하여 커버 윈도우가 배치될 수 있다.

[0158] 도 7의 표시장치(700)에서 제 1 기관(701)과 마주하며 이격하는 형태로 인캡슐레이션을 위한 제 2 기관(702)이 구비된 것을 설명 및 도시하였으나, 변형예로서 제 2 기관(702)은 점착층(미도시)을 포함하는 필름 형태로 제 1 기관(701)의 최상층에 구비된 제 2 전극(765)과 접촉하도록 구성될 수도 있다. 또한, 본 발명의 실시형태에 따른 또 다른 변형예로서 제 2 전극(765) 상부로 유기절연막 또는 무기절연막이 더욱 구비되어 캡핑막(미도시)이 형성될 수 있으며, 유기절연막 또는 무기절연막은 그 자체로 인캡슐레이션 막(미도시)으로 이용될 수도 있으며, 이 경우 제 2 기관(702)은 생략할 수도 있다.

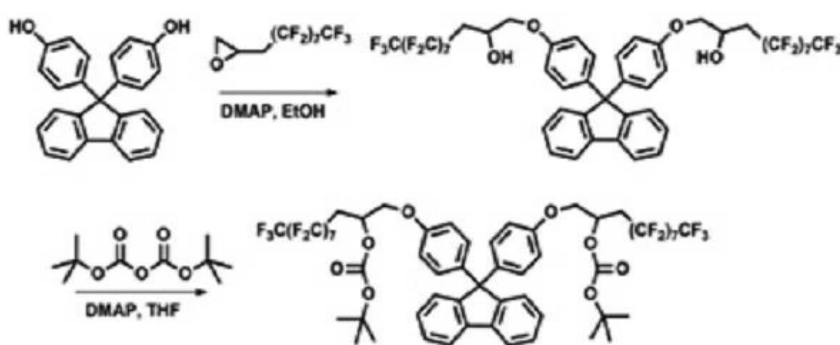
[0159] 또한, 도 7에서는 상부 발광 방식을 예시하여, 제 2 기관(702)이 베이스 기관으로 사용되고, 제 2 전극(765) 상부의 발광 영역(AA)과 제 2 기관(702) 사이에 절연막(100)이 개재된 형태를 도시하였다. 하지만, 하부 발광 방식인 경우에, 제 1 기관(701)이 베이스 기관으로 사용되고, 제 1 전극(761) 하부의 발광 영역(AA)과 제 1 기관(701) 사이에 절연막이 위치할 수도 있다.

[0160] 전술한 바와 같이, 절연막(100)의 굴절률은 베이스 기관인 제 2 기관(702)의 굴절률보다 높으며, 제 2 전극(765)과 절연막(100)의 굴절률 차이는 매우 적다. 유기발광층(763)에서 출사된 빛 중에서 제 2 전극(765)과 절연막(100)의 계면에서 전반사되는 비율이 적어지므로, 제 2 기관(710) 외부로의 광 추출 효율과 발광 휘도가 향상될 수 있다.

[0161] 또한, 절연막(100)은 유기발광층(763)을 구성하는 유기 소재에 대한 화학적 상용성이 없는 고불소계 용제를 이용하여 패터닝 될 수 있다. 절연막(100)을 패터닝 할 때, 고불소계 용제에 대하여 유기발광층(763)을 구성하는 유기 소재는 내성을 갖는다. 따라서, 유기발광층(763)을 포함하는 유기발광다이오드(760)에 인접하여 절연막(100)을 형성하더라도, 유기발광층(763)을 구성하는 유기 소재가 열화되거나 변질되지 않는다. 유기 소재의 변질로 인하여 유기발광다이오드(760)의 수명이 단축되고, 구동 전압이 상승하거나 발광 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0162] 이하, 예시적인 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다.

[0163] **합성예 1: 고불소계 용제에 용해되는 고 굴절률 유기 화합물 합성**



[0164]

[0165] 화학식 2에서 m과 n이 각각 7인 유기 화합물(이하, R_F-CARDO라 함)과, 화학식 3에서 m과 n이 각각 7인 유기 화합물(이하, t-BOC protected R_F-CARDO라 함)을 다음과 같은 방법을 통하여 합성하였다.

[0166] 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene(2.36 g)과 3-(Perfluorooctyl)propylene oxide (8.0 g), 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.020 g)을 에탄올 (20 ml)에 녹인 후 반응기의 온도를 100℃로 승온시켰다. 12 시간 동안 reflux과정을 거친 후 반응이 종결되면 상온으로 온도를 낮추었다. Ethyl acetate (EA, 150 ml)를 넣어 희석시킨 후 유기용매 층을 H₂O와 brine으로 세척하였다. 무수 MgSO₄로 건조 후 감압 하에 반응용액을 농축시키고 난 후, column chromatography (Silica gel, EA:Hex=1:3)을 진행하여 고불소계 사슬이 달린 R_F-CARDO를

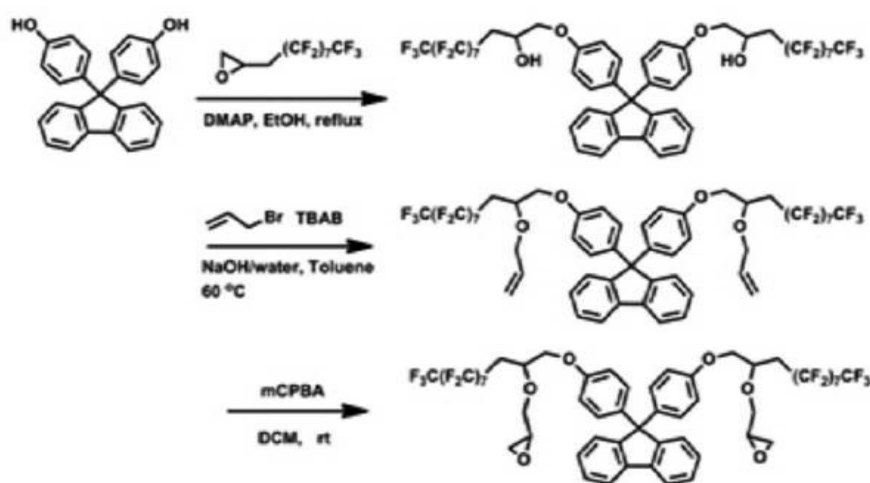
얻었다. 합성된 R_F-CARDO에 대한 NMR 분석 결과를 도 8a에, FT-IR 분석 결과를 도 8b에 나타낸다. R_F-CARDO에 대한 원소 분석(elemental analysis)은 다음과 같다.

[0167] (Found C, 40.2; H, 1.8, C₄₇H₂₈F₃₄O₄ requires C, 43.3, H, 2.2)

[0168] 수득된 R_F-CARDO (0.30 g)을 다시 DMAP (0.03 g)과 함께 tetrahydrofuran (THF, 3 ml)에 완전히 녹였다. di-tert-butyl di-carbonate (t-Boc)₂O, 0.17 g)을 THF에 녹여 투입한 후 상온에서 12 시간 반응을 진행하였다. 반응 종결 후 EA (80 ml)로 희석하고 H₂O (80 ml), brine (80 ml)로 유기용매 층을 세척하였다. 무수 MgSO₄로 건조 후 감압 하에 반응 용액을 농축시키고 난 후 MeOH에 침전시켜 t-Boc protected R_F-CARDO를 얻을 수 있었다. t-Boc protected R_F-CARDO에 대한 NMR 분석 결과를 도 9a에, FT-IR 분석 결과를 도 9b에 나타낸다. t-Boc protected R_F-CARDO에 대한 원소 분석(elemental analysis)은 다음과 같다.

[0169] (Found C, 45.6; H, 2.9, C₅₇H₄₄F₃₄O₈ requires C, 45.6; H, 3.0)

[0170] **합성예 2: 고불소계 용제에 용해되는 고 굴절률 유기 화합물 합성**



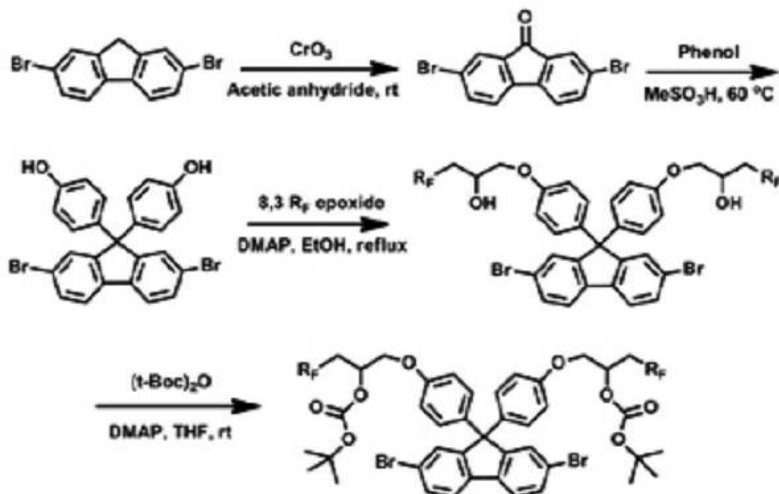
[0171]

[0172] 화학식 4에서 m과 n이 각각 7인 유기 화합물(이하, epoxy R_F-CARDO라 함)을 다음과 같은 방법을 통하여 합성하였다. 합성 방법 중 1 단계 과불소화 사슬을 붙이는 과정은 실시예 1과 동일한 절차를 반복하였다. 얻어진 R_F-CARDO (0.5 g)에 allyl bromide (0.11 g)와 tetrabutylammonium bromide (0.01 g)을 toluene (7 ml)에 용해시켰다. 50% NaOH 수용액 (5 ml)을 위 용액에 넣어준 뒤 60℃ 로 가열하였다. 4 시간에 걸친 반응이 종결되면 EA (80 ml)로 희석하고 H₂O (80 ml), brine (80 ml)로 유기용매 층을 세척하였다. 무수 MgSO₄를 이용하여 건조한 후 감압 하에 반응 용액의 농축을 진행하고 column chromatography (silica gel, EA:Hex=1:6)을 진행하여 vinyl 작용기가 존재하는 R_F-CARDO를 합성하였다. 합성된 중간체인 비닐기가 존재하는 R_F-CARDO에 대한 NMR 분석 결과를 도 10a에 나타낸다.

[0173] 다음 단계에서는 vinyl R_F-CARDO (1.6 g)와 3-chloroperoxybenzoic acid (mCPBA, 0.57 g)을 dichloromethane (DCM) (15 ml)에 녹인 후 상온에서 4시간 반응을 진행하였다. 그 후 mCPBA를 1 당량 추가적으로 더 넣어준 후 2 시간 반응 진행하였다. 반응 종결 후 DCM (150 ml)를 넣어 희석시킨 후 유기용매 층을 H₂O (150 ml)와 brine (150 ml)으로 세척하였다. 무수 MgSO₄를 이용하여 건조 후 감압 하에 반응용액을 농축시키고 column chromatography (silica gel, EA:Hex=1:6)을 진행하여 epoxy R_F-CARDO를 얻을 수 있다. epoxy R_F-CARDO에 대한 NMR 분석 결과를 도 10b에, FT-IR 분석 결과를 도 10c에 나타낸다. epoxy protected R_F-CARDO에 대한 원소 분석(elemental analysis)은 다음과 같다.

[0174] (Found C, 49.0; H, 2.5, C₅₃H₃₆F₃₄O₆ requires C, 45.0; H, 2.6)

[0175] **합성예 3: 고분소계 용제에 용해되는 고 굴절률 유기 화합물 합성**



[0176]

[0177] 화학식 5에서 m과 n이 각각 7인 유기 화합물(이하, t-BOC protected R_F-CARDO-Br이라 함)을 다음과 같은 방법을 통하여 합성하였다. 출발 물질로서 방향족 고리에 브롬 원자가 도입된 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene을 사용하기 위하여, acetic acid(300 ml) 내에서 CrO₃을 이용하여 fluorene의 9-위치에 carbonyl-기를 도입하고, methanesulfonic acid 조건 하에서 phenol을 붙여 CARDO, 형태를 완성하였다. 나머지 과정은 합성예 1의 절차를 반복하였다. t-BOC protected R_F-CARDO-Br에 대한 NMR 분석 결과를 도 11a에, FT-IR 분석 결과를 도 11b에 나타낸다. t-BOC protected R_F-CARDO-Br에 대한 원소 분석(elemental analysis)은 다음과 같다.

[0178] (Found C, 41.3; H, 2.4, C₅₇H₄₂B₄F₃₄O₈ requires C, 41.2; H, 2.6)

[0179] **합성예 4: 유무기 복합 입자 합성**

[0180] 티타니아 입자에 화학식 6에서 Ar₃이 페닐렌기인 perfluoroether phosphonic acid(PEPA)가 표면 개질된 유무기 복합 입자를 합성하였다. 먼저, trioctyl phosphine oxide(TOPO)로 표면 개질된 티타니아 입자(TiO₂-TOPO, 평균 입자 직경 10 nm)가 고분소계 용제에 대한 용해성을 띌 수 있도록 TiO₂-TOPO (0.1 g)을 HFE-7500 (3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluoromethyl-hexane, C₃F₇CF(OC₂H₅)CF(CF₃)₂, 3M™ Novec™, 1 ml)에 투입 후, perfluoroether phosphonic acid(0.3 g)을 주입하였다. 표면 개질 유기물로 사용된 PEPA에 대한 NMR 분석 결과를 도 12a에, FT-IR 분석 결과를 도 12b에 각각 나타낸다. 이를 130℃로 가열 후 2 시간 동안 반응을 진행하면 TiO₂-TOPO가 리간드 치환이 되면서 고분소계 용제에 투명하게 녹는 상태로 전환되었다. 상온으로 온도를 낮춘 후 isopropyl alcohol (IPA)로 침전을 형성하였다. 수 차례 재침전 과정을 통해 남아있는 perfluoroether phosphonic acid를 제거하여 TiO₂-PEPA (0.08 g)를 얻었다.

[0181] **실시예 1: 패턴 절연막 제조**

[0182] 합성예 1에서 합성한 t-BOC protected R_F-CARDO 화합물을 사용한 포토리소그래피 공정을 진행하여 패턴링 절연막을 제조하였다. t-BOC protected R_F-CARDO 화합물 0.1 g과, 광산발생제 CGI-1907 (1-Pentanone, 1-(9H-fluorene-2-yl)-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-, O-[(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl)sulfonyl]oxime, CIBA/BASF) 0.05 g을 고분소계 용제인 HFE-7700 (2,3,3,4,4-pentafluorotetrahydro-5-methoxy-2,5-bis[1,2,2,2-tetrafluoro-1(trifluoromethyl)ethyl]furan, 3M™ Novec™) 1 ml에 첨가하여 감광성 포토레지스트 조성물을 제조하였다. 감광성 포토레지스트 조성물을 Si 웨이퍼 상에 drop casting 방식으로 주입하고, spin-coating (2000 rpm, 60초)을 이용하여 도포하였다.

[0183] 소프트 열처리(soft bake) 과정으로서 70℃에서 60초 동안 도포-후 열처리(post application bake; PAB)를 수행하여 t-BOC protected R_F-CARDO와 CGI-1907 광산발생제의 감광 재료 박막을 형성하였다. 이어서, 패턴을 형성하기 위하여 포토 마스크를 박막 위에 얹고, 365 nm 파장의 UV(광량 4000 mJ/cm²)를 조사한 노광 공정을 수행하

여, UV 흡광에 의하여 광산발생제인 CGI-1907에서 산(H^+)이 발생하도록 유도하였다. 발생한 산에 의하여 t-BOC protected R_F -CARDO에서 t-BOC기가 탈리되는 반응을 증폭(화학적 증폭)시키기 위하여 70℃에서 60초 동안 노광-후 열처리(post exposure bake; PEB)를 수행하였다.

[0184] PEB 과정에 의하여 t-BOC protected RF-CARDO에서 빛을 받는 부분은 탈보호되면서 하이드록시기를 가지는 R_F -CARDO로 변환되고, 빛을 받지 않는 부분은 보호기가 존재하게 되는데, 보호기인 t-BOC기에 비하여 하이드록시기가 극성이 크고 분자간 수소결합이 가능하게 되어 불소계 용제에 대한 용해도가 감소하면서 원하는 패턴을 형성할 수 있다. 화학적 증폭 공정 이후에 현상액인 FC-770 (perfluoro N-alkyl morpholines, 3M™ Fluorinert™)에 침지하여 30초 동안 현상 공정을 진행하여, 최종적으로 t-BOC기가 탈보호되어(deprotected) RF-CARDO로 패턴닝된 절연막을 제조하였다. 본 실시예에 따라 제조된 절연막 패턴이 도 13a에 도시되었으며, 10 μm 의 해상도에서 선명한 패턴이 얻어진 것을 확인하였다. 또한, 패턴이 형성된 절연막의 굴절률을 prism coupler를 이용하여 측정하였으며, 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률 측정 결과를 도 13b에 나타낸다. 532 nm 파장에서 굴절률은 1.52를 나타냈다.

[0185] 실시예 2: 패턴 절연막 제조

[0186] 패턴 절연막을 형성하기 위한 감광성 소재로서 t-BOC protected R_F -CARDO를 대신하여 합성에 2에서 합성된 epoxy R_F -CARDO를 사용하고, 노광 공정에서 365 nm 파장의 UV(광량 570 mJ/cm²)을 조사하고, 현상 공정에서 현상액으로서 FC-770과 HFE-7300 (1,1,1,2,3,4,5,6,6,6-decafluoro-3-methoxy-4-trifluoro methylpentane, 3M™ Novec™)을 4:1의 부피비로 사용하여 60초 동안 진행한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, 단분자인 epoxy RF-CARDO의 에폭시기가 개환 중합되어 경화되면서, 에폭시기 사이가 가교(cross-linking)된 고분자 구조를 가지는 바인더를 형성하는 패턴 절연막을 제조하였다. 본 실시예에 따라 제조된 절연막 패턴이 도 14a에 도시되었으며, 10 μm 의 해상도에서 선명한 패턴이 얻어진 것을 확인하였다. 또한, 패턴이 형성된 절연막을 실시예 1의 절차에 준하여 굴절률을 측정하였다. 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률 측정 결과를 도 14b에 나타낸다. 532 nm 파장에서 굴절률은 1.48을 나타냈다.

[0187] 실시예 3: 패턴 절연막 제조

[0188] 패턴 절연막을 형성하기 위한 감광성 소재로서 t-BOC protected R_F -CARDO를 대신하여 합성에 3에서 합성된 t-BOC protected R_F -CARDO-Br을 사용하고, 노광 공정에서 365 nm 파장의 UV(광량 570 mJ/cm²)을 조사하고, 현상 공정에서 현상액으로서 FC-770과 FC-3283 (perfluorodecane, 3M™ Fluorinert™)을 1:1의 부피비로 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, t-BOC기가 탈리되어(deprotected) RF-CARDO-Br로 패턴닝된 절연막을 제조하였다. 본 실시예에 따라 제조된 절연막 패턴이 도 15a에 도시되었으며, 10 μm 의 해상도에서 선명한 패턴이 얻어진 것을 확인하였다. 또한, 패턴이 형성된 절연막을 실시예 1의 절차에 준하여 굴절률을 측정하였다. 절연막의 파장 대역에 따른 굴절률 측정 결과를 도 15b에 나타낸다. 532 nm 파장에서 굴절률은 1.50을 나타냈다.

[0189] 실시예 4: 유무기 복합 입자를 첨가한 패턴 절연막 제조

[0190] 합성에 2에서 합성한 epoxy R_F -CARDO 유기화합물에, 고굴절률 유무기 복합 입자로서 합성에 4에서 합성한 TiO₂-PEPA를 배합한 감광성 포토레지스트 조성물을 이용하여 패턴 절연막을 제조하였다. 감광성 소재인 epoxy R_F -CARDO와 고굴절률 유무기 복합 입자인 TiO₂-PEPA의 총량이 고불소계 용제인 HFE-7700 대비 20%(w/v)가 되도록 조정하였으며, 광산발생제는 감광성 소재 대비 5%를 사용하였다. 감광성 소재인 epoxy R_F -CARDO와 TiO₂-PEPA의 함량 비율을 10:3, 10:10, 10:20으로 변화시켰으며, epoxy R_F -CARDO와 TiO₂-PEPA만으로 이루어진 감광성 소재를 또한 사용하였다.

[0191] 소프트 열처리(soft bake) 과정인 PAB는 70℃에서 5분 수행하였고, 노광 공정에서 365 nm 파장의 UV(광량 1.2 J/cm²)를 조사하였으며, PEB 공정은 80℃에서 60초 동안 수행하고, 현상액으로서 HFE-7300과 HFE-770이 2:1 부피비로 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하였다.

[0192] 본 실시예에 따라 제조된 패턴 절연막에 대하여 파장 대역에 따른 굴절률 측정 결과를 도 16a에 나타낸다. spectroscopic ellipsometer를 이용하여 epoxy R_F -CARDO 박막의 굴절률은 최고 1.70이었으며, TiO₂-PEPA 박막의 굴절률은 최고 1.93이었다. epoxy R_F -CARDO와 TiO₂-PEPA를 10:3 중량비로 혼합하여 제조된 복합 절연막의 굴

절결물은 최고 1.68 이었으며, 10:10 중량비로 혼합하여 제조된 복합 절연막의 굴절률은 최고 1.72로 상승함을 확인하였다. 한편, epoxy R_F-CARD0와 TiO₂-PEPA를 10:20 중량비로 혼합하여 제조된 복합 절연막의 굴절률은 최고 1.76을 나타내었지만, 패턴 특성이 저하되었다. 반면, epoxy R_F-CARD0와 TiO₂-PEPA를 10:10의 중량비로 혼합하여 제조된 복합 절연막은 10 μ m 크기의 해상도에서 선명한 패턴을 얻을 수 있었다(도 16b 참조). 따라서, 고불소계 용제에 용해될 수 있는 유기 화합물과 유무기 복합 입자를 배합하여 제조되는 절연막의 굴절률이 상승하였으며, 양호한 패턴을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

[0193] 즉, 실시예 1 내지 4의 결과를 종합해 볼 때, 고불소계 용제에 용해될 수 있는 본 발명의 유기 화합물을 단독으로 사용하거나, 유무기 복합 입자를 이용하여 고굴절률을 가지는 절연막을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이들 절연막을 이용할 때, 유기물에 대한 화학적 침투가 없는 고불소계 용제를 사용하므로, 유기발광소자의 상단이나 하단에서 포토리소그라피 공정을 진행하더라도 유기발광소자를 구성하는 유기 소재가 변형, 열화되는 등의 문제가 발생하지 않는다. 고굴절률이 확보된 절연막을 유기발광소자와 기판 사이에 형성하여, 유기발광소자의 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.

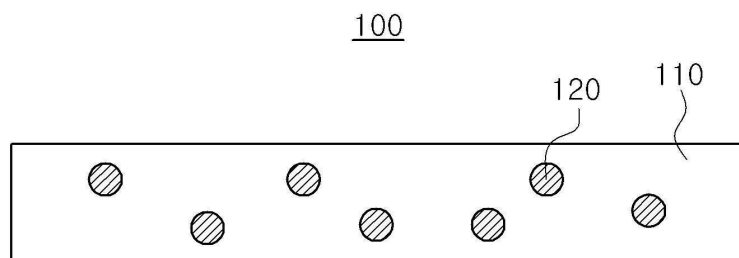
[0194] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 실시형태 및 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 진술한 실시형태 및 실시예를 토대로 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있을 것이다. 하지만, 이러한 변형과 변경은 모두 본 발명의 권리범위에 속한다는 사실은 첨부하는 청구의 범위에서 분명하다.

부호의 설명

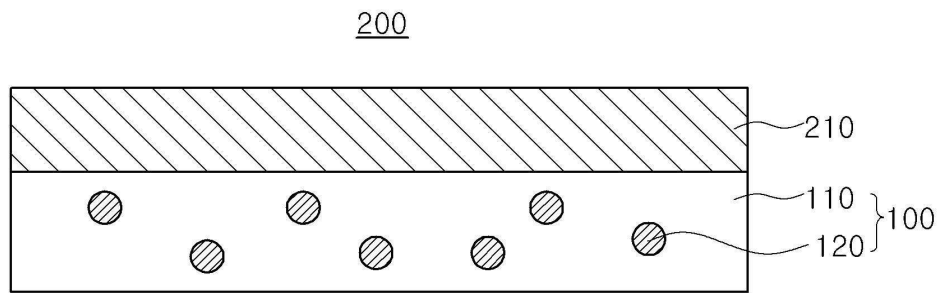
[0196]	100: 절연막	102, 104, 106: 돌출 패턴
	110: 바인더	120: 유무기 복합 입자
	200, 300, 400, 500: 광 추출 필름	
	210, 310, 410, 510, 610: 베이스 기판	
	600: 유기발광 소자	
	660, 760: 유기발광다이오드	661, 761: 제 1 전극
	663, 763: 유기발광층	665, 765: 제 2 전극
	700: 유기발광다이오드 표시장치	Tr: 구동 박막트랜지스터

도면

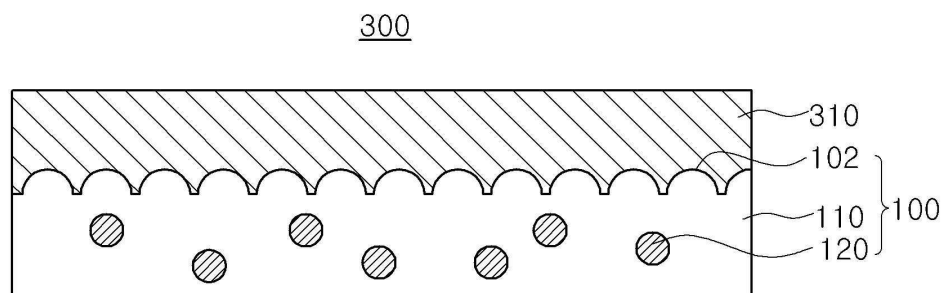
도면1



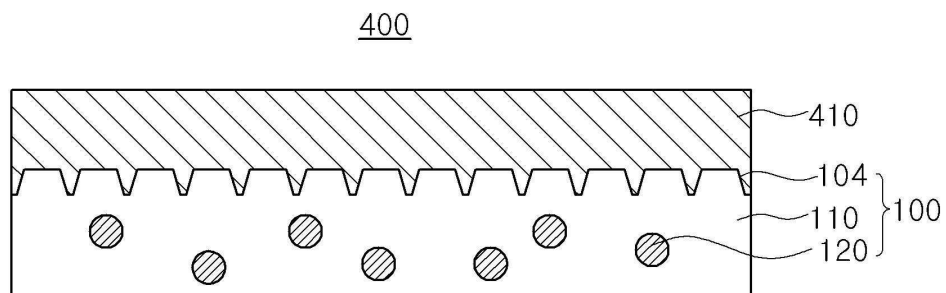
도면2



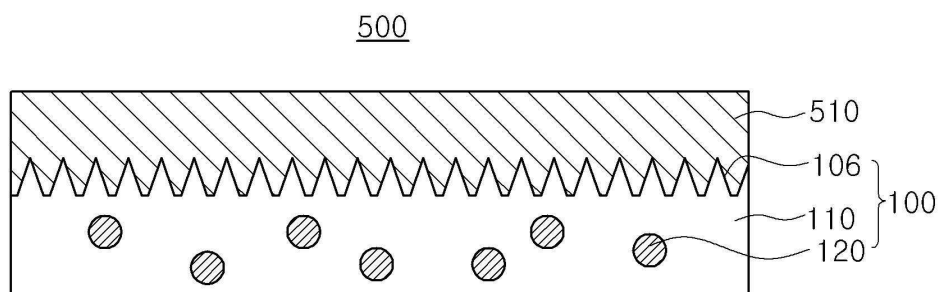
도면3



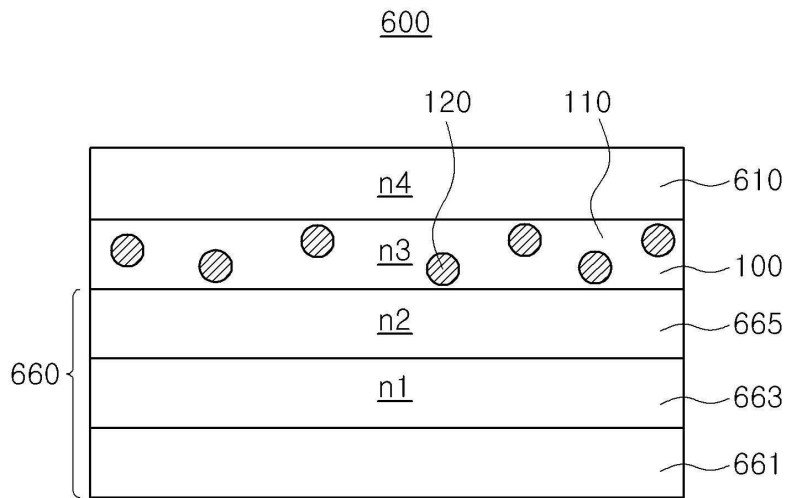
도면4



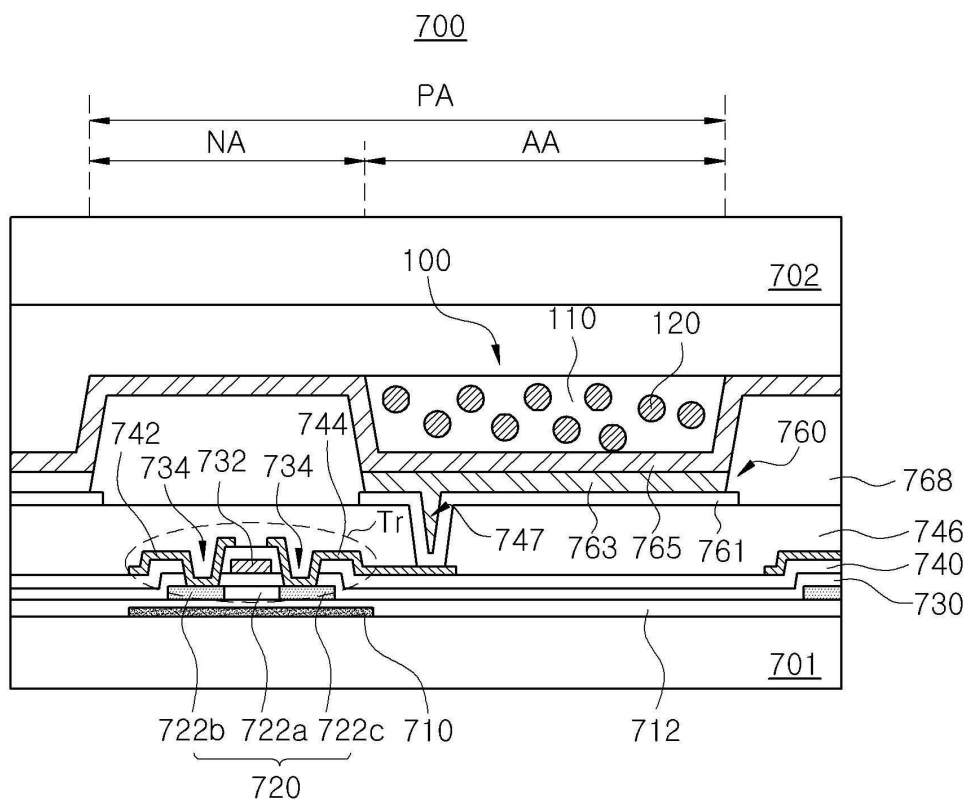
도면5



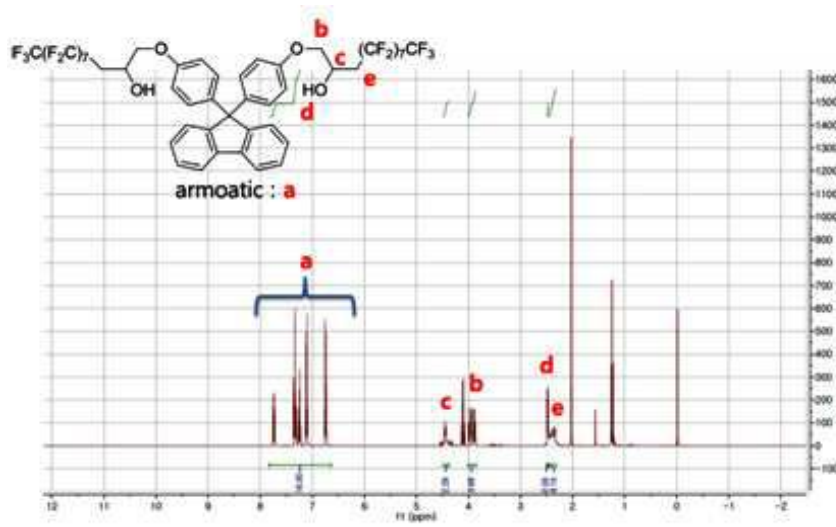
도면6



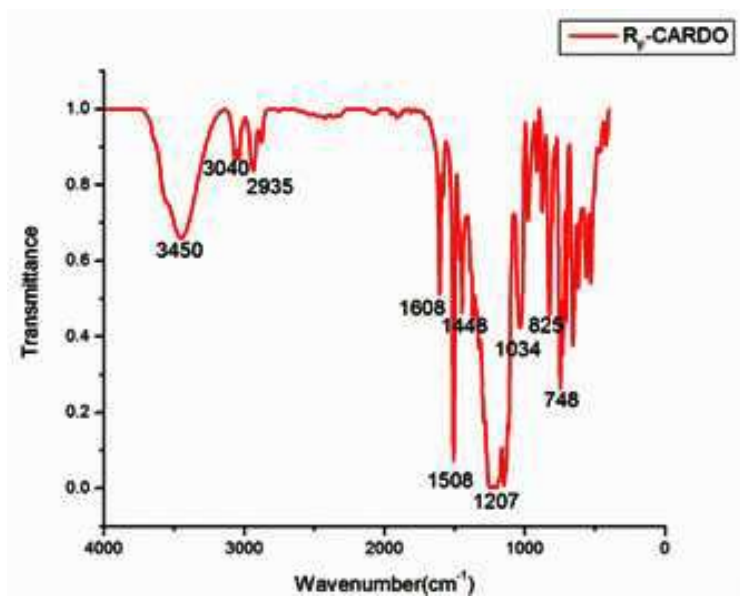
도면7



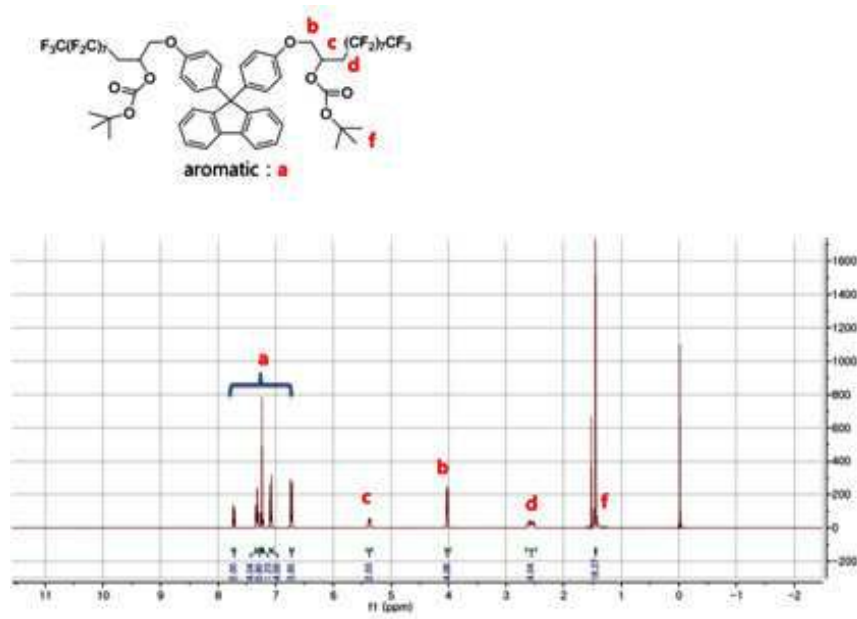
도면8a



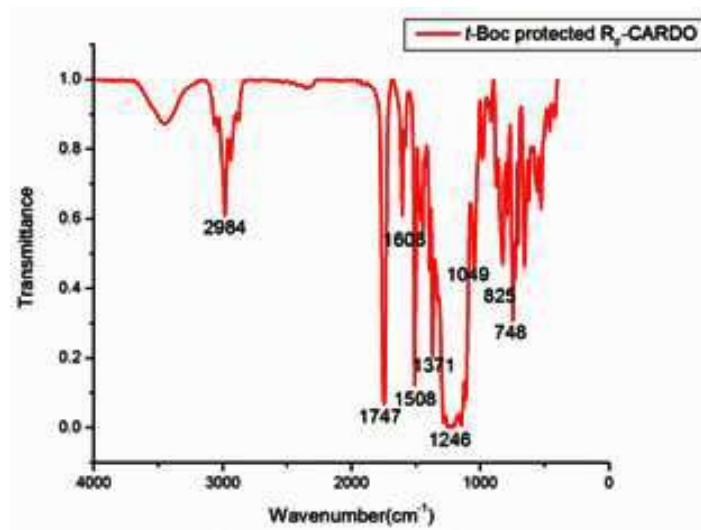
도면8b



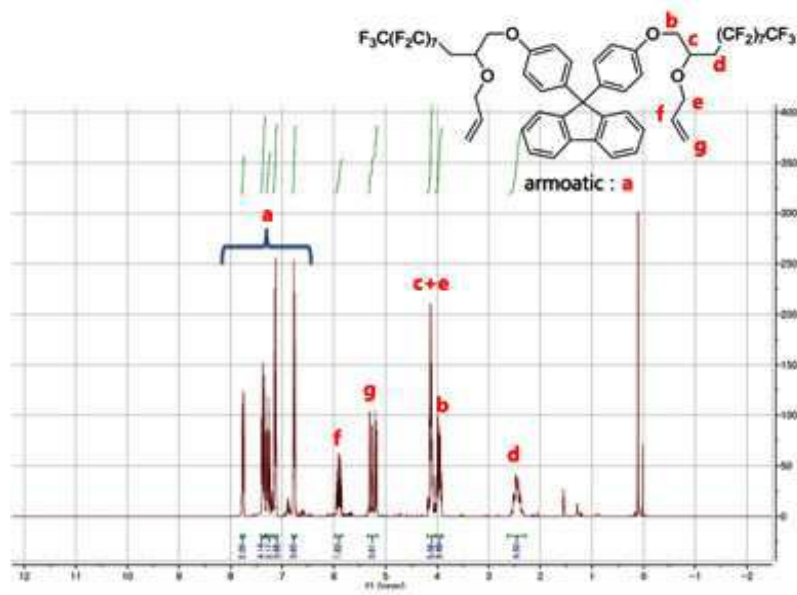
도면9a



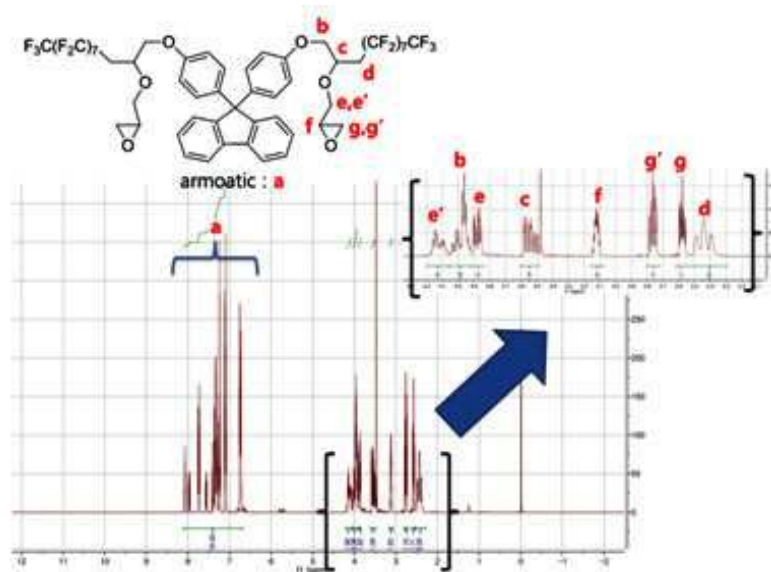
도면9b



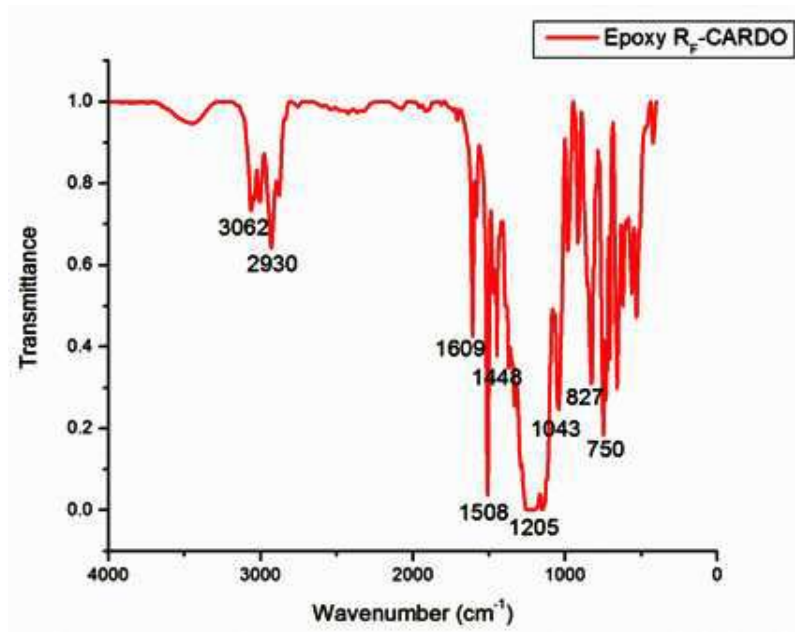
도면10a



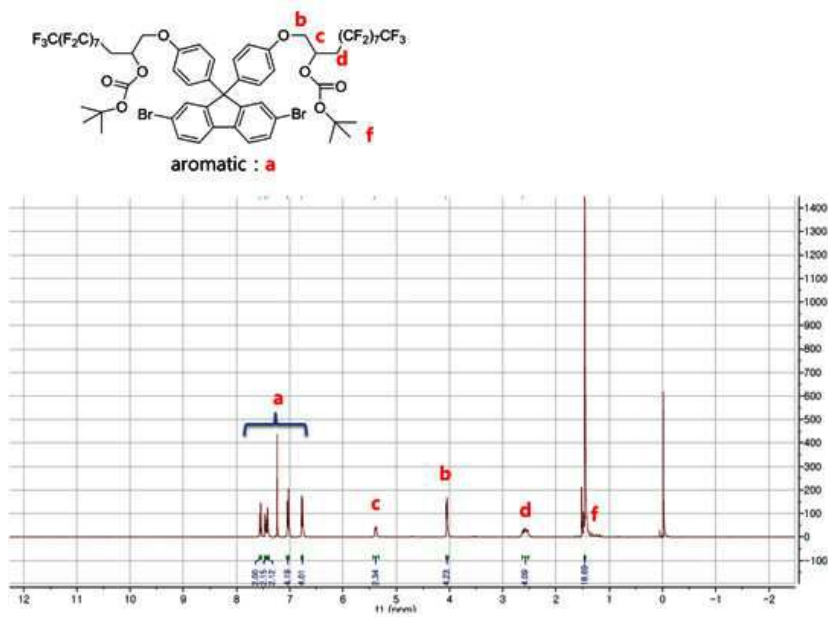
도면10b



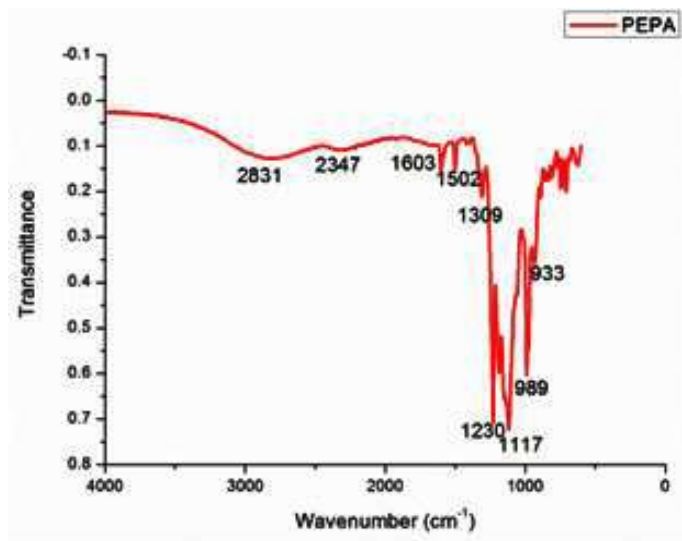
도면10c



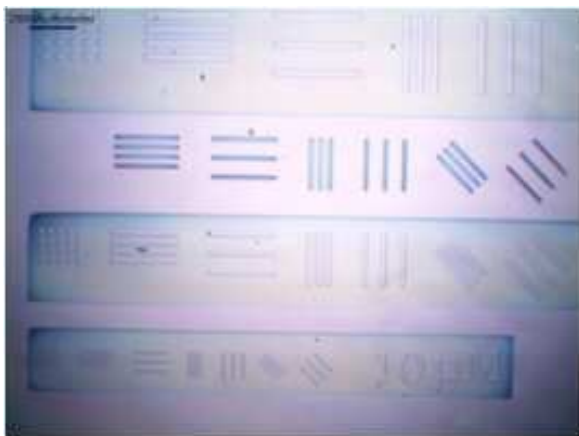
도면11a



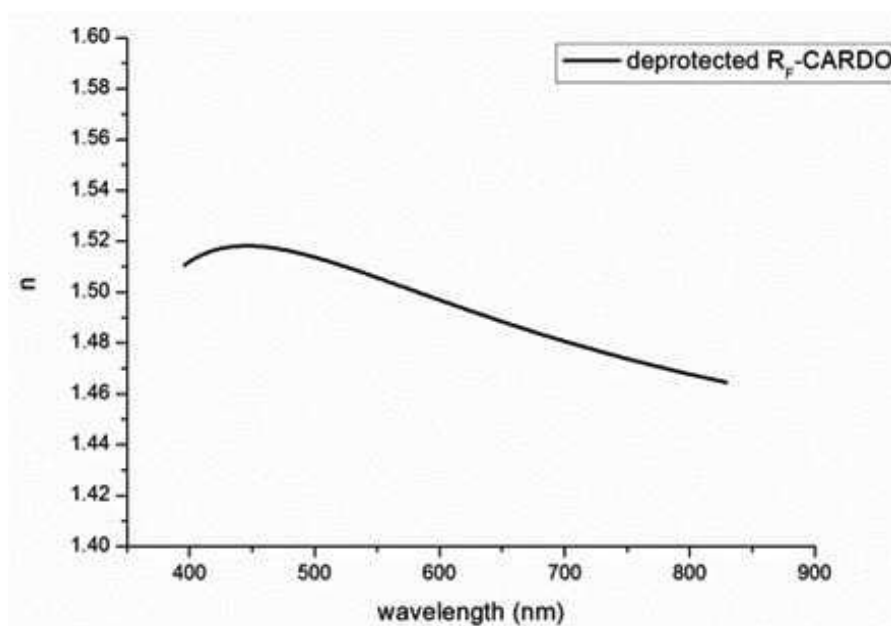
도면12b



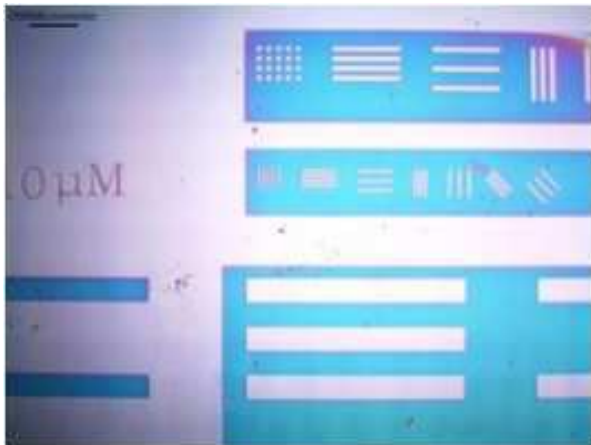
도면13a



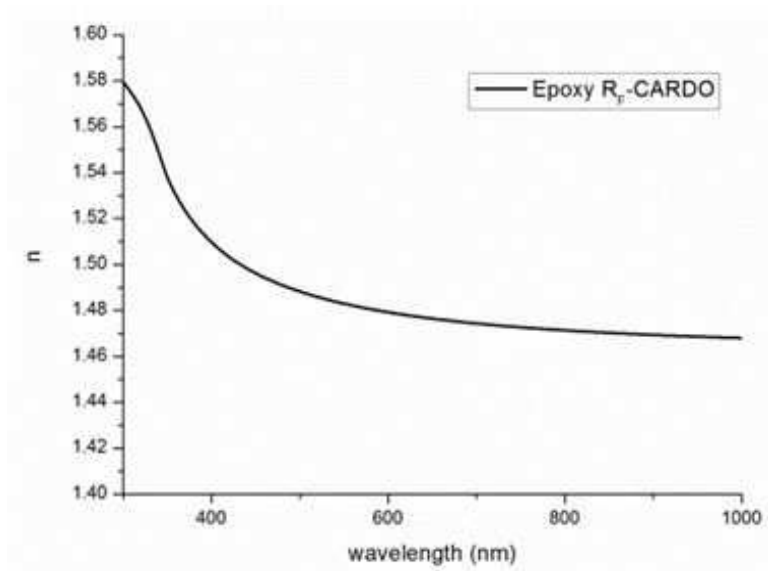
도면13b



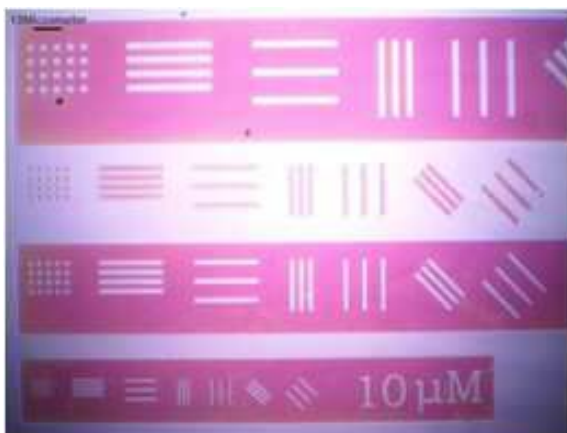
도면14a



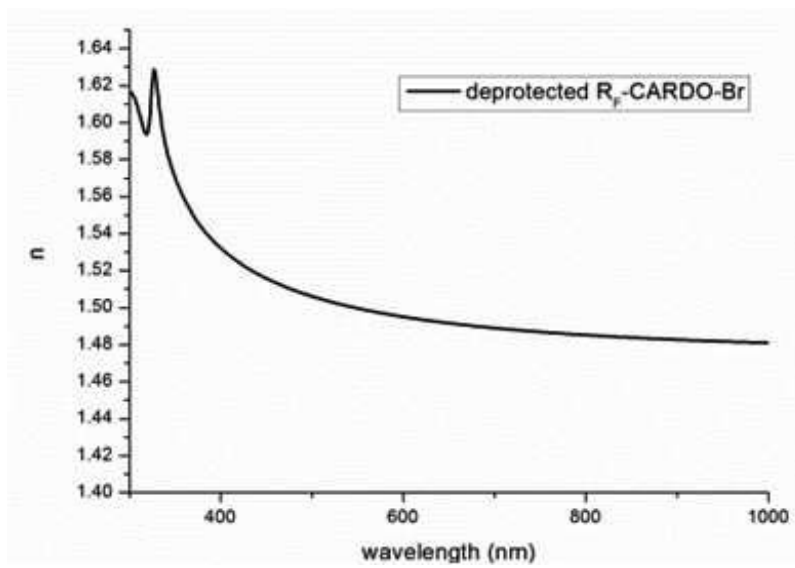
도면14b



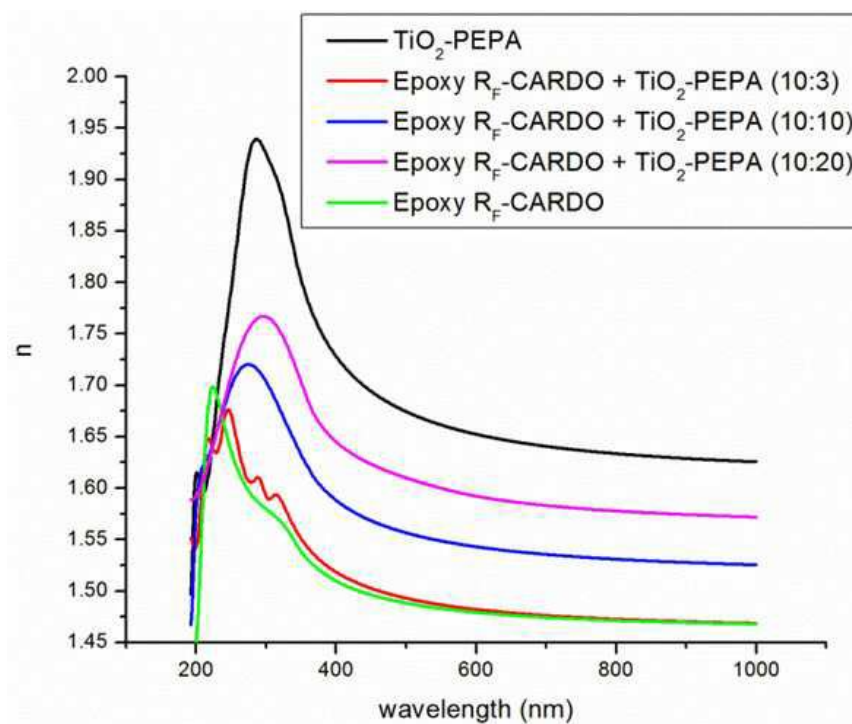
도면15a



도면15b



도면16a



도면16b

