(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월25일
(11) 등록번호 10-2207286
(24) 등록일자 2021년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/36 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) *C08F 8/36* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/36 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0087720
(22) 출원일자 2019년07월19일
심사청구일자 2019년07월19일
(56) 선행기술조사문헌
JP2016079268 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
서울시립대학교 산학협력단
서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
손종찬
경기도 오산시 오산로160번길 14, 112동 501호 (원동, 원동e-편한세상1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

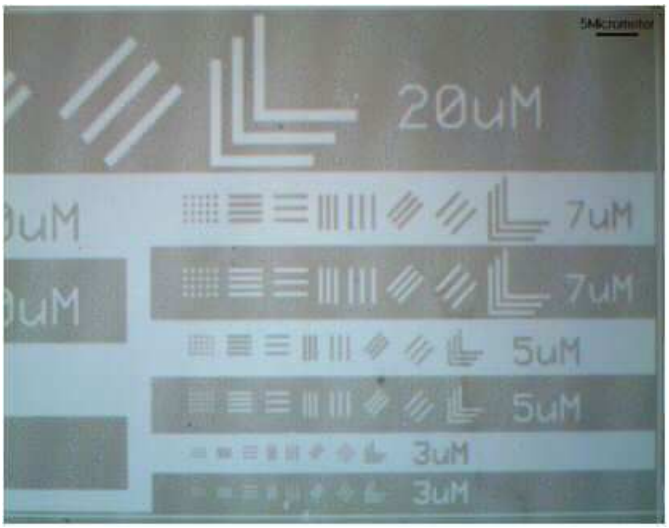
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **스피로피란 구조를 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트 및 이를 이용한 유기전자소자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 스피로피란 구조를 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트 및 이를 이용한 유기전자소자의 제조방법에 관한 것으로, 고불소계 용제에 용해 가능한 스피로피란(spiropyran) 기반 신규 화합물을 제공하여 잔류막 생성 없이 네거티브형, 포지티브형 패턴을 제작할 수 있으며, 포토리소그라피 공정 중 도포(coating) 및 현상(develop) 과정을 유기용매나 수용액의 도움 없이 고불소계 용제만을 이용하여 유기전자재료 박막에 대한 화학적 침해의 가능성을 줄일 수 있고, 후속 열처리(post-exposure bake) 또한 요구되지 않아 패턴 형성 시 물리적, 화학적 침해를 최소화할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
C08F 220/22 (2013.01)
C08F 8/36 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/2012 (2013.01)
H01L 51/0011 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)

(72) 발명자
박근우
인천광역시 미추홀구 인하로47번길 27, 301호 (용현동)
정병준
서울특별시 성동구 고산자로 164, 109동 801호 (행당동, 행당한신아파트)
최유민
경상북도 포항시 북구 법원로97번길 6-8
신한영
서울특별시 동대문구 망우로18바길 6-3, 404호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093195
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전자정보디바이스산업원천기술개발사업(반도체공정장비)
연구과제명	고불소계 재료 기반 포토리소그라피 패터닝 공정을 통한 10um급 OLED픽셀 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2020.05.31

명 세 서

청구범위

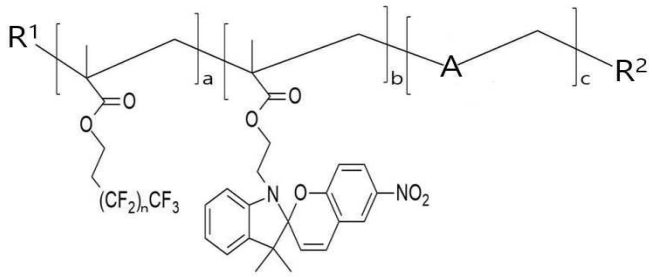
청구항 1

삭제

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

R^1 및 R^2는 서로 동일하거나 상이하고, 수소, (C10~C15)알킬 트리티오카보네이트((C10~C15)alkyl trithiocarbonate), (C2~C5)알킬 다이티오카보네이트 ((C2~C5)alkyl dithiocarbonate), (C2~C5)알킬 다이티오카바메이트((C2~C5)alkyl dithiocarbamate), 시아노 (C2~C4)알킬 에스터(cyano-(C2~C4)alkyl ester), (C2~C5)알킬 다이티오에스터((C2~C5)alkyl dithioester), α-브로모이소부티릴(α-bromoisobutyryl) 및 (C2~C5)다이알킬 니트록실((C2~C5)dialkyl nitroxyl)로 이루어진 군에서 선택되며,

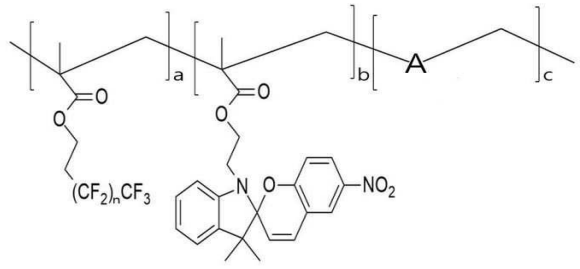
n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

청구항 3

제 2항에 있어서,

화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서,

A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보

르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

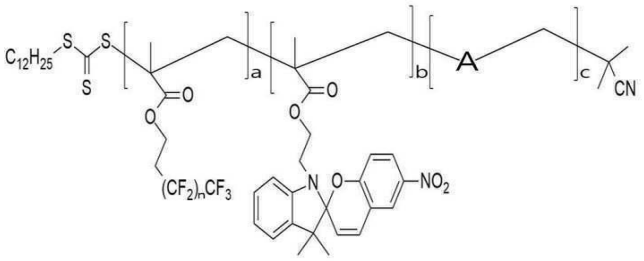
n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

청구항 4

제 2항에 있어서,

화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-2로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 2-2]



상기 화학식 2-2에서,

A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

청구항 5

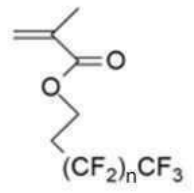
삭제

청구항 6

제 2항에 있어서,

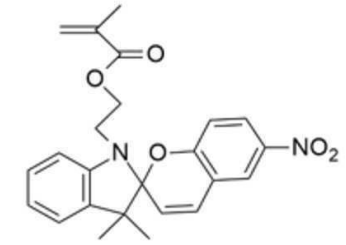
화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 단량체, 하기 화학식 b로 표시되는 단량체 및 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 단량체가 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1) 몰비로 랜덤 공중합된 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 a]



상기 화학식 a에서, n은 3 내지 9의 정수임.

[화학식 b]



청구항 7

제 4항에 있어서,

화학식 2-2로 표시되는 화합물은 분자량분포(Mw/Mn)가 1.1 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

청구항 제 2항에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트.

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 제 2항에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포지티브형 포토레지스트.

청구항 11

청구항 제 8항 또는 제 10항 중 어느 한 항에 따른 포토레지스트를 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 1공정;

상기 기판을 열처리하여 포토레지스트 막을 형성하는 제 2공정;

상기 포토레지스트 막에 마스크를 올리고, 노광하는 제 3공정; 및

상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;

을 포함하는, 네거티브형 또는 포지티브형 패턴 형성 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

제 2 공정의 열처리는 60 내지 90℃에서 30초 내지 2분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 네거티브형 또는 포지티브형 패턴 형성 방법.

청구항 13

투명 전극 상에 정공주입층 및 정공수송층을 진공 증착하는 제 1공정;

상기 정공주입층 및 정공수송층이 증착된 투명 전극 상에 청구항 제 8항 또는 제 10항 중 어느 한 항에 따른 포토레지스트를 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 2공정;

상기 포토레지스트 용액이 도포된 전극을 노광한 후, 현상액으로 현상하여 네거티브형 또는 포지티브형 패턴을 투명 전극 상에 형성하는 제 3공정; 및

상기 형성된 패턴 상에 발광층을 증착한 후, 전자수송층, 전자주입층, 및 금속 전극을 추가적으로 진공 증착하는 제 4공정;

을 포함하는, 유기전자소자 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

유기전자소자 제조방법은 제 2공정 내지 제 4공정을 2 내지 4회 반복 수행하는 것을 특징으로 하는, 유기전자소자 제조방법.

청구항 15

제 13항에 따른 제조방법으로 제조된 것인, 유기전자소자.

청구항 16

제 15항에 있어서,

유기전자 소자는 유기발광다이오드, 유기박막트랜지스터, 유기발광트랜지스터, 및 유기태양전지로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 유기전자소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고불소계 용제에 용해성을 가지는 스피로피란 구조를 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트 및 이를 이용한 유기전자소자의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 증강현실 및 가상현실 시현용 디스플레이는 head-mount display 장치 (HMD)에 장착되어 안구와 매우 가까운 거리에서 정보를 표시해야 하므로, 최소 2,000 ppi (pixels per inch) 이상의 초고해상도 화소 형성을 요구한다. 하지만 현재 OLED 제조를 위한 대안으로서 기존 LCD 및 반도체 산업에서 널리 사용 중인 고해상도 포토리소그라피 패터닝 공정을 OLED 화소 형성에 적용하는 방안이 제시되었다. 개념상으로는, OLED를 구성하는 전극 또는 발광층 박막 상부에 감광재료인 포토레지스트를 코팅하고, 포토마스크를 통해 자외선을 조사한 후, 적절한 용제를 이용하여 현상하고, 리프트-오프(Lift-Off) 또는 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etch) 기법을 통해 포토레지스트의 패턴 이미지를 하부 박막으로 전사한 후 최종적으로 포토레지스트 박막을 적절한 용제를 이용하여 제거하는 것이다. 하지만 이와 같은 포토리소그라피 패터닝 공정을 OLED 화소 형성에 그대로 적용하는 데에도 역시 높은 기술적 장벽이 존재한다. OLED 구조를 이루고 있는 전하이동층 및 발광층은 유기 전자재료로 구성되어 있고, 포토레지스트를 코팅하기 위한 유기 용제, 수계 및 유기계 현상액 그리고 포토레지스트 제거 용제 (스트리퍼, stripper)에 의해 박막이 물리적, 화학적 손상을 입게 된다. 이와 같은 문제는 기존의 포토리소그라피용 공정 용제와는 다른, 강한 소수성 (hydrophobicity) 및 소유성 (lipophobicity)을 지녀 불소화 되어 있지 않은 유기전자재료 박막에 대해 침해성을 가지지 않는 고불소계 용제를 이용할 경우 해결할 수 있다.

[0003] 따라서 통상적인 유기용제가 아닌, 고불소계 용제를 이용하여 원활히 포토리소그라피 패터닝 공정을 진행할 수 있는 고불소화된 포토레지스트의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 현재까지 보고된 고불소화 네거티브형 포토레지스트는 광산발생제 (photoacid generator; 이하 'PAG')에서 발생한 강산 분자에 의해 분해되어 극성 작용기를 드러내고 따라서 고불소계 현상용제에 대한 용해도가 감소하는 재료이거나, 광이합체화 반응 등 분자간 가교반응에 의해 고불소계 현상용제에 대한 용해도가 감소하는 재료이다. 이러한 네거티브형 포토레지스트는 태생적인 문제점을 하나 가지게 되는데, 이는 최초 코팅된 포토레지스트 박막보다 노광 그리고 현상 후 잔류하는 포토레지스트 박막의 용해도가 크게 감소한다는 것이다. 따라서 포토리소그라피 공정 후 용해도가 감소된 네거티브형 포토레지스트 박막을 제거하는데 어려움이 생기게 되고, 이를 극복하기 위해 고불소계 용제 중 상대적으로 강한 용해성을 지니는 용제를 스트리퍼로 사용하거나, 고불소계 용제에 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) 또는 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane)와 같은 공용제 (cosolvent) 또는 첨가제를 혼합하여 적용할 필요성이 발생한다. 하지만 이러한 강한 용해성의 고불소계 용제, 공용제 또는 첨가제가 투입된 스트리퍼는 유기전자재료로 구성된 발광층에도 침해성을 지닐 수 있기에 소자의 발광효율 및 수명을 저하 시키는 문제점을 유발할 수 있다.

[0005] 따라서 포토리소그라피 공정 중 도포(coating), 현상(develop), 그리고 제거 (Stripping) 과정을 유기용제나 첨가제의 도움 없이, 약한 용해성을 지니는 고불소계 용제만으로 진행할 수 있는 네가티브형 또는 포지티브형 고불소화 포토레지스트 재료의 개발이 필요성이 대두 되고 있다.

[0006] 또한, 포토레지스트의 형태 측면에서, 현재까지 보고된 대부분의 재료는 고분자 공중합체를 기반으로 제조되며, 고분자 공중합체 재료는 리소그라피 용도에 바람직한 비결정성, 기계적 물성, 가공성 및 우수한 열적 안정성 등을 비롯한 다수의 유익한 특징을 가지고 있어 실제 포토리소그라피 산업에서도 널리 쓰이고 있다. 하지만 리소그라피 패터닝 용도에 맞는 재료로서 자유 라디칼 기법으로 중합한 고분자는 조성의 균일성을 확보하기 힘들고, 각 고분자 사슬의 길이가 Polydispersity index (PDI)로 정의되는 것처럼 매우 긴 사슬부터 짧은 사슬까지 광범위하게 혼재하기 때문에 현상액 및 세척액 (stripper)에 대해 균일한 용해도를 확보하기 어렵다는 단점이 있다.

[0007] 게다가, 자외선 조사 조건하에서 포토레지스트의 감도 및 패턴 형성 능력을 향상시키기 위한 수단으로 화학 증폭 (Chemical amplification, CA)의 개념을 사용하고 있는데, 이 경우 생성되는 강산 분자의 촉매 활성을 증진시키기 위해 후속 열처리 공정을 (post-exposure bake, PEB) 진행하게 된다. 이는 추가적인 비용 및 공정 시간을 요구할 뿐만 아니라, 하부 유기전자재료 박막에 대한 열적 손상, 화학적 손상의 문제를 일으킬 수 있다. 더불어 강산 분자 및 광산발생제와 포토레지스트의 분해 산물이 하부 전자재료 박막 내부로 확산되어 전기적인 특성을 저하 시키는 등의 문제를 발생시킬 수도 있다. 이와 같은 기술적 문제의 해결을 위해 패턴의 형성을 위해 강산의 발생이 필요 없는 고불소화 비화학증폭형 포토레지스트 (non-chemically amplified resist, n-CAR)의 개발 또한 필요하다.

[0008] 따라서, 포토리소그라피 공정 중 도포(coating), 현상(develop), 그리고 제거(Stripping) 과정을 유기용제나 첨가제의 도움 없이, 약한 용해성을 지니는 고불소계 용제만을 이용하여 진행할 수 있으며, 균일한 용해도 확보, 우수한 감도 및 패턴 형성이 가능한 고불소화 비화학증폭형 포지티브형, 네가티브형 포토레지스트의 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 10-1155453(2006.12.14. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 고불소계 용제에 용해 가능한 신규 화합물을 제공하는 데에 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고불소계 용제에 용해 가능한 신규 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트를 제공하는 데에 있다.

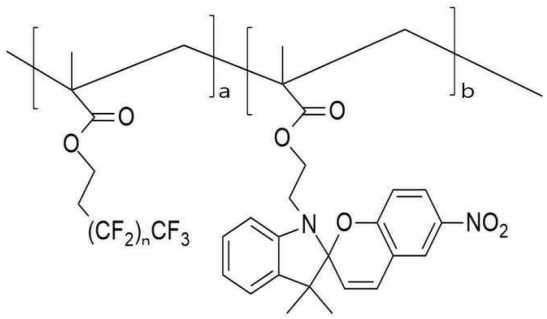
[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고불소화 고분자 포토레지스트를 이용한 네거티브형 또는 포지티브형 패턴 형성 방법을 제공하는 데에 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고불소화 고분자 포토레지스트를 이용한 유기전자소자 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 유기전자소자를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



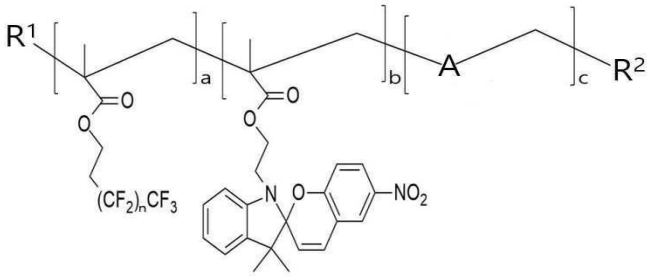
[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서,

[0018] n은 3 내지 9의 정수이며, a 및 b는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b는 1: (0.1 ~ 1)임.

[0019] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 화학식 2에서,

[0023] A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0024] R^1 및 R^2는 서로 동일하거나 상이하고, 수소, (C10~C15)알킬 트리티오카보네이트((C10~C15)alkyl trithiocarbonate), (C2~C5)알킬 다이티오카보네이트 ((C2~C5)alkyl dithiocarbonate), (C2~C5)알킬 다이티오카바메이트((C2~C5)alkyl dithiocarbamate), 시아노 (C2~C4)알킬 에스터(cyano-(C2~C4)alkyl ester), (C2~C5)알킬 다이티오에스터((C2~C5)alkyl dithioester), α-브로모이소부티릴(α-bromoisobutyryl) 및 (C2~C5)다이알킬 니트록실((C2~C5)dialkyl nitroxyl)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0025] n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트를 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 네거티브형 포토레지스트를 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포지티브형 포토레지스트를 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 포토레지스트를 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 1공정; 상기 기판을 열처리하여 포토레지스트 막을 형성하는 제 2공정; 상기 포토레지스트 막에 마스크를 올리고, 노광하는 제 3공정; 및 상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정; 을 포함하는, 네거티브형 또는 포지티브형 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 투명 전극 상에 정공주입층 및 정공수송층을 진공 증착하는 제 1공정; 상기 정공주입층 및 정공수송층이 증착된 투명 전극 상에 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 포토레지스트를 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 2공정; 상기 포토레지스트 용액이 도포된 전극을 노광한 후, 현상액으로 현상하여 네거티브형 또는 포지티브형 패턴을 투명 전극 상에 형성하는 제 3공정; 및 상기 형성된 패턴 상에 발광층을 증착한 후, 전자수송층, 전자주입층, 및 금속 전극을 추가적으로 진공 증착하는 제 4공정; 을 포함하는 유기전자소자 제조방법을 제공한다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 유기전자소자 제조방법으로 제조되는 유기전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 스피로피란(spiropyran) 기반 고불소화 고분자 포토레지스트는 고불소계 용제로 포토 패터닝 공정을 진행하여 우수한 네거티브형 또는 포지티브형 패턴을 형성할 수 있으며, 포토패터닝을 위해 광산발생제(PAG)와 같은 첨가제나 유기용매의 도움 없이 고불소계 용제만을 이용하여 진행할 수 있고, 후속 열처리(post-exposure bake)가 요구되지 않아 유기전자소자 제조에서 패턴 형성 시 물리적, 화학적 침해를 최소화할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명에 따른 고불소계 용제로 공정진행이 가능한 스피로피란(spiropyran) 기반 고불소화 고분자 포토레지스트는 I-line (365 nm) 광원에 대한 우수한 감도로 인해 유기전자재료 박막의 포토패터닝 시 작은 노광량을 적용할 수 있어 유기전자재료의 성능 저하를 최소화 하는데 도움이 된다.

[0034] 또한, 본 발명에 따른 스피로피란(spiropyran) 기반 고불소화 고분자 포토레지스트는 새로운 유기전자재료 박막의 포토패터닝 시 기 형성된 유기재료 박막의 패턴 영역에 대한 추가적인 자외선 노광을 필요로 하지 않아 자외선 노출에 따른 유기 전자재료의 성능 저하를 최소화할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 스피로피란(spiropyran) 기반 고불소화 포지티브형 포토레지스트는 자외선 조사에 의해 노광부의 용해도가 증가되면서 패턴이 형성되므로, 코팅 시 이용하는 고불소계 용제보다 용해성이 작은 용제를 이용하며 현상과정을 진행할 수 있어 공정 용제에 의한 화학적 침해를 최소화할 수 있다.

[0036] 또한, 리프트-오프 (Lift-Off) 공정 및 건식각 (Dry Etch) 공정에서 이용하는 박막 제거 (strip)용제 역시 코팅 용제와 용해성이 같거나 오히려 작은 고불소계 용제를 사용할 수 있어 유기전자재료 박막에 대한 화학적 침해의 가능성을 줄일 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 분자량 분포가 좁은 스피로피란(spiropyran) 기반 고불소화 고분자 포토레지스트는 고불소계 용제에 대한 용해도가 우수하여 단시간에 잔막의 형성 없이 깨끗이 용해될 수 있어 OLED 발광 화소의 성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 비화학증폭형 고불소화 포지티브형 포토레지스트와 네거티브형 포토레지스트를 이용한 리프트-오프 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1-1에 따라 합성된 1-(2-hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium bromide의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1-2에 따라 합성된 9,9,9a-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1-3에 따라 합성된 2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethanol의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1-4에 따라 합성된 2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethyl methacrylate의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 6은 비화학증폭형 고불소화 네거티브형 포토레지스트 물질인 P(FOMA-*ran*-SPMA)를 이용해 구현한 네거티브형 미세 패턴을 Si 웨이퍼 상부에 나타낸 도면이다.

도 7은 비화학증폭형 고불소화 포지티브형 포토레지스트 물질인 P(FOMA-*ran*-SPMA-ran-IBMA)를 이용해 구현한 포

지티브형 미세 패턴을 Si 웨이퍼 상부에 나타낸 도면이다.

도 8은 비화학증폭형 고불소화 포지티브형 포토레지스트 물질인 P(FOMA-*ran*-SPMA-ran-IBMA)를 이용해 구현한 포지티브형 미세 패턴을 OLED 소자의 Hole Transfer Layer (HTL) 상부에 나타낸 도면이다.

도 9a는 실시예 7과 실시예 8에 따라 OLED 소자를 증착하여 제조하고 실시예 6에 따라 포지티브형 패턴을 제작한 후 Current-Voltage-Luminance (IVL)을 측정한 것으로 Voltage-Current Density 를 그래프로 나타낸 도면이다.

도 9b는 도 9a와 같이 측정해서 Voltage-Luminance 를 그래프로 나타낸 도면이다.

도 9c는 도 9a와 같이 측정해서 Voltage-Power Efficiency 를 그래프로 나타낸 도면이다.

도 9d는 도 9a와 같이 측정해서 Current Density-Current Efficiency 를 그래프로 나타낸 도면이다.

도 10a는 실시예 7에 따라 OLED 소자를 증착하여 제조하고 상부에 실시예 3에 따라 합성된 포토레지스트를 실시예 6에 따라 포지티브형 패턴으로 제작해서 소자를 구동하기 전의 이미지를 나타낸 도면이다.

도 10b는 실시예 7에 따라 OLED 소자를 증착하여 제조하고 상부에 실시예 3에 따라 합성된 포토레지스트를 실시예 6에 따라 포지티브형 패턴으로 제작해서 소자를 구동한 후의 이미지를 나타낸 도면이다.

도 11은 실시예 8에 따라 OLED 소자를 증착하여 제작하고 상부에 실시예 4에 따라 합성된 포토레지스트를 실시예 6에 따라 포지티브형 패턴으로 제작해서 소자를 구동한 후의 이미지를 나타낸 도면이다.

도 12는 실시예 2에 따라 합성된 네거티브형 포토레지스트와 실시예 3에 따라 합성된 포지티브형 포토레지스트의 유리전이온도 (T_g)를 보여주는 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 그래프를 나타낸 도면이다.

도 13은 실시예 3의 방법으로 Isobornyl methacrylate (IBMA)를 mole 비 기준 0.1, 0.2, 0.25, 0.3으로 공중합하여 고분자 포토레지스트를 제조하고, 실시예 5, 6에 제시된 방법으로 미세패턴을 제작하고 이를 Surface profiler로 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 14는 실시예 3에 따라 합성된 포토레지스트와 실시예 4에 따라 합성된 포토레지스트의 분자량과 분자량 분포(Polydispersity Index, PDI)를 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 측정한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 15는 실시예 3에 따라 합성된 포토레지스트와 실시예 4에 따라 합성된 포토레지스트의 용해속도를 Quartz Crystal Microbalance (QCM)를 이용하여 측정한 그래프를 나타낸 도면이다.

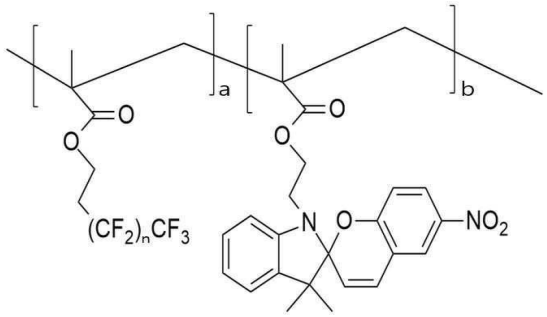
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0041] 본 발명자들은 고불소계 용제에 용해 가능한 스피로피란(spiropyran) 기반 신규 화합물을 합성하였으며, 이러한 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트는 잔류막 생성 없이 네거티브형 또는 포지티브형 패턴을 형성할 수 있으며, 포토리소그라피 공정 중 도포(coating) 및 현상(develop) 과정을 유기용매나 수용액의 도움 없이 고불소계 용제만을 이용하여 유기전자재료 박막에 대한 화학적 침해의 가능성을 줄일 수 있고, 후속 열처리(post-exposure bake) 또한 요구되지 않아 패턴 형성 시 물리적, 화학적 침해를 최소화할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0043] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0044] [화학식 1]



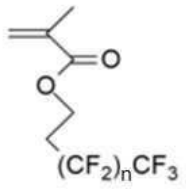
[0045]

[0046] 상기 화학식 1에서,

[0047] n은 3 내지 9의 정수이며, a 및 b는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b는 1: (0.1 ~ 1)임.

[0048] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 단량체와 하기 화학식 b로 표시되는 단량체가 1: (0.1 ~ 1) 몰비로 랜덤 공중합된 것을 특징으로 하며, 바람직하게 1: 0.125의 몰비로 랜덤 공중합하여 제조될 수 있다.

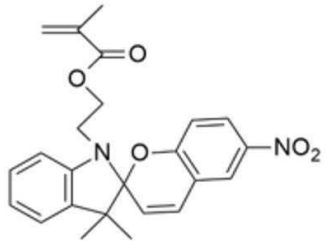
[0049] [화학식 a]



[0050]

[0051] 상기 화학식 a에서, n은 3 내지 9의 정수임.

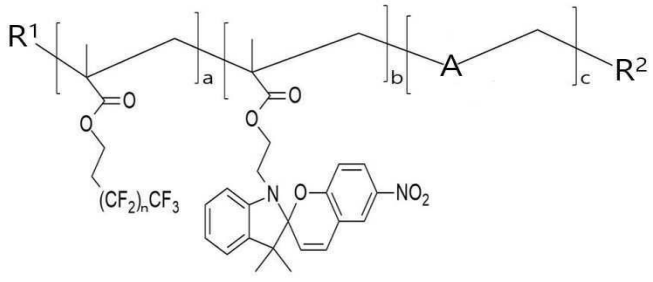
[0052] [화학식 b]



[0053]

[0055] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 상기 화학식 2에서,

[0059] A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보

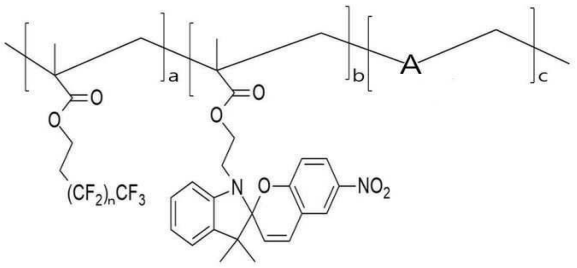
르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0060] R^1 및 R^2는 서로 동일하거나 상이하고, 수소, (C10~C15)알킬 트리티오카보네이트((C10~C15)alkyl trithiocarbonate), (C2~C5)알킬 다이티오카보네이트 ((C2~C5)alkyl dithiocarbonate), (C2~C5)알킬 다이티오카바메이트((C2~C5)alkyl dithiocarbamate), 시아노 (C2~C4)알킬 에스터(cyano-(C2~C4)alkyl ester), (C2~C5)알킬 다이티오에스터((C2~C5)alkyl dithioester), α-브로모이소부티릴(α-bromoisobutyryl) 및 (C2~C5)다이알킬 니트록실((C2~C5)dialkyl nitroxyl)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0061] n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

[0062] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 하기 화학식 2-2로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] [화학식 2-1]



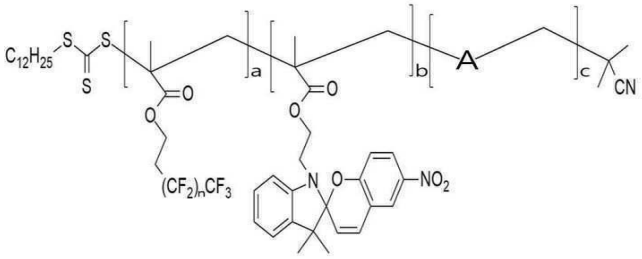
[0064]

[0065] 상기 화학식 2-1에서,

[0066] A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0067] n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

[0068] [화학식 2-2]



[0069]

[0070] 상기 화학식 2-2에서,

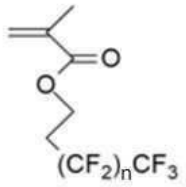
[0071] A는 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0072] n은 3 내지 9의 정수이고, a, b 및 c는 각 단량체의 평균 몰(mole) 비를 나타낸 것으로서, a: b: c는 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~ 1)임.

[0073] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 단량체, 하기 화학식 b로 표시되는 단량체 및 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 단량체가 1: (0.1 ~ 1): (0.3 ~

1) 몰비로 랜덤 공중합된 것을 특징으로 하며, 바람직하게 1: 0.1: 0.4의 몰비로 랜덤 삼중공중합(tripolymer)하여 제조될 수 있다.

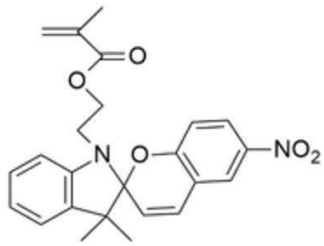
[0074] [화학식 a]



[0075]

[0076] 상기 화학식 a에서, n은 3 내지 9의 정수임.

[0077] [화학식 b]



[0078]

[0079] 또한, 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물은 분자량분포(Mw/Mn)가 1.1 내지 1.5로, 분자량 분포를 좁게 조절된 것을 특징으로 한다.

[0081] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포토레지스트를 제공한다.

[0082] 상기 고불소화 포토레지스트의 경우 일반적인 수계/유기계 용제에서 작동하는 포토레지스트와 같이 주로 자외선의 조사에 의한 광반응에 의해 노광된 부위의 용해도가 증가하여 현상 시 제거되는 포지티브형 포토레지스트와 노광 부위의 용해도가 오히려 감소하여 용해되지 않고 잔류하는 네거티브형의 포토레지스트로 나뉘어진다(도 1).

[0083]

[0084] 본 발명은 상기 화학식 1에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 네거티브형 포토레지스트를 제공할 수 있다.

[0086] 또한, 본 발명은 상기 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 고불소화 고분자 포지티브형 포토레지스트를 제공할 수 있다.

[0088] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 포토레지스트를 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 1공정; 상기 기판을 열처리하여 포토레지스트 막을 형성하는 제 2공정; 상기 포토레지스트 막에 마스크를 올리고, 노광하는 제 3공정; 및 상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 네거티브형 또는 포지티브형 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0089] 이때, 상기 제 2 공정의 열처리는 60 내지 90℃에서 30초 내지 2분 동안 수행되는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 포토레지스트는 고불소계 용제에 용해되어 수백나노미터 이상의 균일한 박막을 형성할 수 있다.

[0090] 상기 화학식 1에 따른 화합물을 포함하는 포토레지스트 박막에 자외선 (대표적으로 365 nm)을 조사하게 되면, 생성되는 merocyanine 구조로 인해 분자간 또는 분자내 "dipole-dipole" 응집 현상이 발생하여 고불소계 용제에 대한 용해도가 감소하게 된다. 따라서 비화학증폭형 고불소화 "네거티브형" 감광재료의 제조가 가능하다. 또한, 화학식 1에 따른 화합물에 고분자의 유리전이 온도 (T_g)를 높이는데 도움을 주는 이소보르닐 메타크릴레이트 (isobornyl methacrylate; IBMA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 노르보르닐 메타크릴레이트(norbornyl methacrylate), 테르트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 및 아다만틸 메타크릴레이트(adamantyl methacrylate)로 이루어진 군 중 어느 하나 이상을 적정량 첨가하여 화학식 2에 따른 삼원공중합체(terpolymer)를 구성하게 되면, merocyanine 구조 간 dipole-dipole 현상이 억제되고 오히려 현상용제인 하

이드로플루오로에테르(hydrofluoroether) 계열의 고불소계 용제에 대한 용해성이 증가되는 비화학증폭형 고불소화 "포지티브형" 감광재료의 제조도 가능하게 된다.

[0092] 또한, 본 발명은 투명 전극 상에 정공주입층 및 정공수송층을 진공 증착하는 제 1공정; 상기 정공주입층 및 정공수송층이 증착된 투명 전극 상에 상기 화학식 1 또는 화학식 2에 따른 화합물을 포함하는 포토레지스트를 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 2공정; 상기 포토레지스트 용액이 도포된 전극을 노광한 후, 현상액으로 현상하여 네거티브형 또는 포지티브형 패턴을 투명 전극 상에 형성하는 제 3공정; 및 상기 형성된 패턴 상에 발광층을 증착한 후, 전자수송층, 전자주입층, 및 금속 전극을 추가적으로 진공 증착하는 제 4공정; 을 포함하는 유기전자소자 제조방법을 제공한다.

[0093] 이때, 상기 유기전자소자 제조방법은 제 2공정 내지 제 4공정을 2 내지 4회 반복 수행하는 것을 특징으로 하며, 상기 투명 전극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 및 금속 전극은 통상 OLED 소자 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 이용 가능하다.

[0094] 구체적으로, 상기 투명 전극은 투명 금속 산화물 전극, 전도성 고분자 박막, 탄소나노튜브 박막, 금속나노와이어 박막, 또는 그래핀 박막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 상기 투명 금속 산화물 전극은 인듐주석산화물, 불소가 도핑된 산화주석, 및 산화아연으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 상기 전도성 고분자는 폴리-3,4-에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌설포네이트(PEDOT/PSS), 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 및 폴리페닐렌비닐렌으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 상기 금속나노와이어는 금나노와이어, 은나노와이어, 구리나노와이어, 니켈나노와이어, 철나노와이어, 코발트나노와이어, 아연나노와이어, 크롬나노와이어 및 망간나노와이어로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 또한, 상기 정공주입층은 구체적으로 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌헥사카보니트릴(1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile), 4,4′,4″-트리스[페닐(m-톨릴)아미노]트리페닐아민(4,4′,4″-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine), 및 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 상기 정공수송층은 N, N'-다이(1-나프틸)-N, N'-다이페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(N,N′-di(1-naphthyl)-N,N′-diphenyl-(1,1′-biphenyl)-4,4′-diamine), 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민(Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine), 및 N,N′-비스(3-메틸페닐)-N,N′-디페닐벤지딘(N,N′-Bis(3-methylphenyl)-N,N′-diphenylbenzidine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0097] 또한, 본 발명은 상기 유기전자소자 제조방법으로 제조되는 유기전자소자를 제공한다.

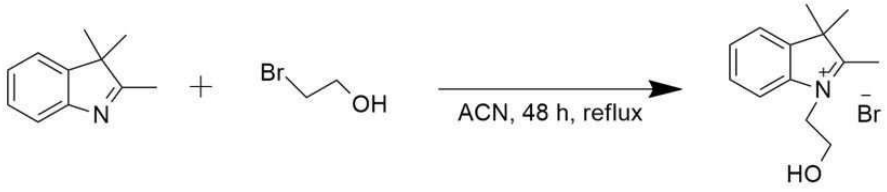
[0098] 이때, 유기전자 소자는 유기발광다이오드, 유기박막트랜지스터, 유기발광트랜지스터, 및 유기태양전지로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0100] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0102] **<실시예 1> 스피로피란(Spiropyran) 기반의 단량체 제조**

[0103] 1-1. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium bromide 의 합성

[0104] [반응식 1]



[0105]

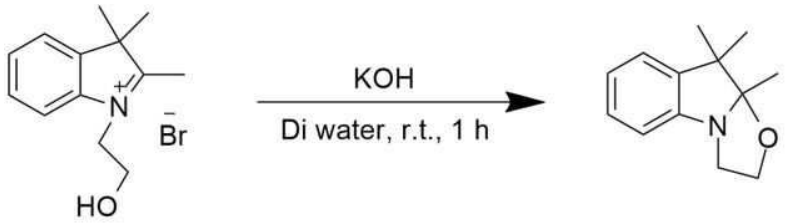
[0106] 상기 반응식 1에 기재된 바와 같이, 플라스크에 2,3,3-트리메틸인돌이넨(2,3,3-trimethylindolinene) (3.00 g, 18.8 mmol)과 2-브로모에탄올(2-bromoethanol) (2.83 g, 22.6 mmol)을 투입하고 아세토나이트릴(acetonitrile; ACN) (80 cm^3)을 용매로 적용하여 환류 (reflux) 조건 하 100 ℃의 온도에서 48시간 동안 교반하였다. 반응용액을 상온 (25 ℃)으로 냉각한 후 로터리 이베퍼레이터 (Rotary evaporator)를 이용하여 감압조건하에서 용제인

아세토나이트릴을 제거하고, 잔류 물질을 클로로폼(chloroform) (20 cm^3)에 용해시켰다. 그 후에 헥산(Hexane) (80 cm^3)에 적가하여 침전시켜 적색 고체인 1-(2-하이드록시에틸)-2,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-이움 브로마이드[1-(2-hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium bromide] (4.34 g, 15.3 mmol)를 81%의 수율로 확보할 수 있었다.

[0107] ^{1}H-NMR 데이터는 도 2에 나타내었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.83 - 7.48 (m, 4H), 4.86 (s, 2H), 4.18 (s, 2H), 3.12 (s, 3H), 2.89 (s, 1H), 1.63 (s, 6H).

[0108] 1-2. 9,9,9a-Trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole 의 합성

[0109] [반응식 2]

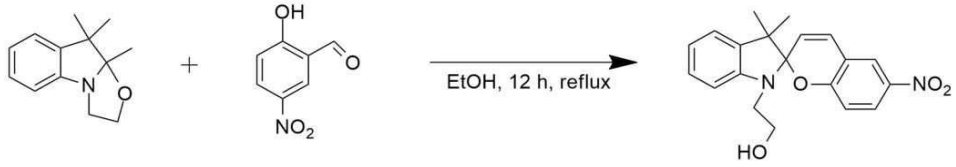
[0110] 

[0111] 상온 (25 ℃)에서 플라스크에 상기 <실시예 1-1>에서 수득된 1-(2-하이드록시에틸)-2,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-이움 브로마이드[1-(2-hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-ium bromide] (4.34 g, 15.3 mmol)와 수산화칼륨(potassium hydroxide) (1.95 g, 34.7 mmol)를 투입하고, 증류수 (100 cm^3)를 용매로 사용하여 1시간동안 교반하였다. 반응 종료 후, 디에틸에테르(diethyl ether) (100 cm^3)를 투입하고, 물로 3번 유기용제 층을 세척한 후 염화나트륨 포화수용액 (100 cm^3)으로 다시 세척하였다. 이후 무수 $MgSO_4$를 이용하여 유기용제 층에 포함된 수분을 제거하고, 이를 로터리 이베퍼레이터 (Rotary evaporator)를 이용하여 감압조건 하에서 농축하였다. 이를 진공하에서 건조시켜 주황색의 점성 액체인 9,9,9a-트리메틸-2,3,9,9a-테트라하이드로옥사졸로[3,2-a]인돌[9,9,9a-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole] (3.07 g, 15.1 mmol)을 99%의 수율로 확보할 수 있었다.

[0112] ^{1}H-NMR 데이터는 도 3에 나타내었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22 - 6.74 (m, 4H), 3.96 - 3.48 (m, 4H), 1.42 - 1.16 (m, 9H).

[0113] 1-3. 2-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethanol (SP-EtOH)의 합성

[0114] [반응식 3]

[0115] 

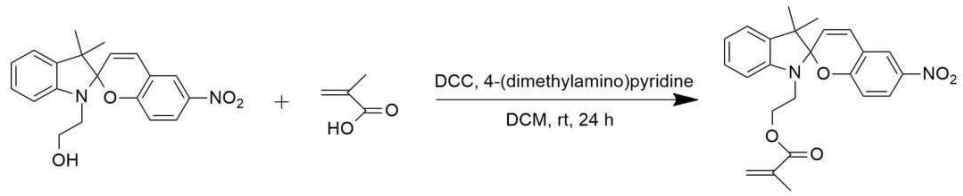
[0116] 둥근 플라스크에 상기 <실시예 1-2>에서 수득된 9,9,9a-트리메틸-2,3,9,9a-테트라하이드로옥사졸로[3,2-a]인돌[9,9,9a-Trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo [3,2-a]indole] (3.00 g, 14.8 mmol), 2-하이드록시-5-니트로벤즈알데하이드 (2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde) (3.70 g, 22.1 mmol) 및 에탄올(ethanol) (80 cm^3)을 투입한 후, 환류 (reflux) 조건 하 100 ℃의 온도에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 상온 (25 ℃)까지 냉각한 후, 반응액을 여과하여 보라색 고체를 회수하였다. 고체 생성물을 에탄올을 이용하여 3번의 재결정을 진행한 결과 보라색 고체인 2-(3',3'-디메틸-6-니트로스피로[크로멘-2,2'-인돌린]-1'-일)에탄올[2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethanol] (SP-EtOH) 2.50 g (7.08 mmol)을 약 32%의 수율로 확보하였다.

[0117] ^{1}H-NMR 데이터는 도 4에 나타내었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 (d, J = 12.3 Hz, 2H), 7.16 (d, J =

7.5 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 6.73 (t, *J* = 12.0 Hz, 1H), 6.65 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.87 (d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 3.78 (s, 1H), 3.70 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.55 - 3.26 (m, 2H), 1.25 (d, *J* = 16.0 Hz, 3H), 1.18 (s, 3H).

[0118] 1-4. 2-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethyl methacrylate (SPMA)의 합성

[0119] [반응식 4]



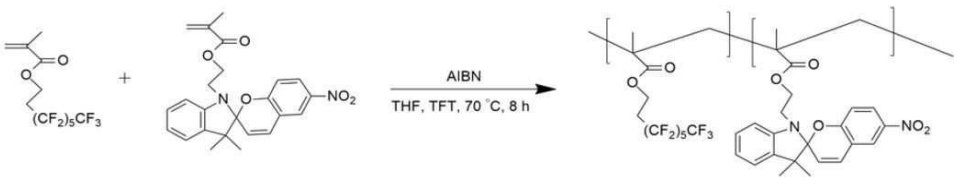
[0120]

[0121] 상온 (25 ℃)에서 둥근 플라스크에 상기 <실시예 1-3>에서 수득된 SP-EtOH (2.50 g, 7.08 mmol), *N,N'*-디사이클로헥실카르보디이미드(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide) (이하 DCC, 3.65 g, 17.7 mmol), 촉매 역할을 하는 4-(디메틸아미노)피리딘 (4-(dimethylamino)pyridine) (이하 DMAP, 0.216 g, 1.77 mmol), 디클로로메탄 (dichloromethane; DCM) (50 cm^3)을 투입한 후 10분간 교반하였다. 여기에 메타크릴산(methacrylic acid) (1.52 g, 17.7 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 물 (50 cm^3)을 이용하여 3번 세척한 후 다시 염화나트륨 포화수용액 (50 cm^3)으로 한번 더 세척하였다. 이후, 무수 $MgSO_4$를 넣고 교반시킨 뒤 여과하여 수분을 제거하였고, 여과액을 감압조건 하에서 농축하였다. 생성물에 대해 디클로로메탄(dichloromethane)을 이동상으로 컬럼 크로마토그래피 (Column chromatography)로 정제과정을 진행한 후, 디클로로메탄(dichloromethane) : 헥산(hexane) = 1: 10 (부피비)의 비율로 혼합한 용제를 이용하여 재결정하였다. 건조 후 연두색 고체인 2-(3',3'-디메틸-6-니트로스피로[크로멘-2,2'-인돌린]-1'-일)에틸 메타크릴레이트 [2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethyl methacrylate] (SPMA) (0.923 g, 2.19 mmol)를 약 31%의 수율로 확보할 수 있었다.

[0122] ^{1}H-NMR 데이터는 도 5에 나타내었다. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 10.1 Hz, 2H), 6.71 (dd, *J* = 19.4, 8.1 Hz, 2H), 6.05 (s, 1H), 5.85 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.54 (s, 1H), 4.28 (s, 2H), 3.59 - 3.36 (m, 2H), 1.87 (d, *J* = 24.1 Hz, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.14 (s, 3H).

[0124] **<실시예 2> P(FOMA-*ran*-SPMA)의 합성 (FOMA 단량체와 SPMA 단량체의 mole 비 = 1 : 0.125)**

[0125] [반응식 5]



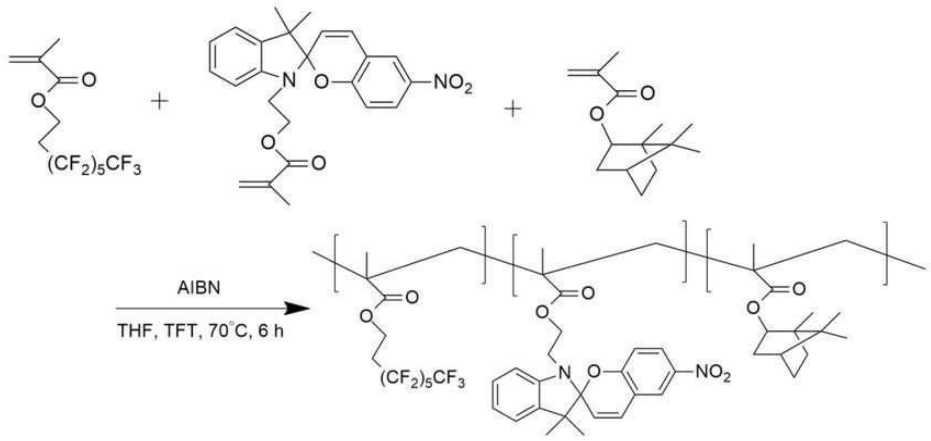
[0126]

[0127] 중합 금지제의 제거를 위해 산화알루미늄 컬럼을 통과시킨 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트 (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl methacrylate) (이하 FOMA, 1.00 g, 2.31 mmol), 상기 <실시예 1-4>에서 수득된 2-(3',3'-디메틸-6-니트로스피로[크로멘-2,2'-인돌린]-1'-일)에틸 메타크릴레이트 [2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethyl methacrylate] (이하 SPMA, 0.122 g, 0.289 mmol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) (이하 THF, 1 cm^3), 트리플루오로톨루엔(trifluorotoluene) (이하 TFT, 2.0 cm^3), 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile) (이하 AIBN, 0.0224 g)을 25 cm^3 쉬링크 튜브(Schlenk tube)에 담아 질소가스로 버블링하였다. 쉬링크 튜브를 잘 밀봉한 후, freeze-thaw degassing cycle을 3회 진행하여 내부를 질소 분위기로 치환하였다. 이후, 질소 조건 하, 70 ℃에서 8시간 동안 교반하면서 중합을 진행하였다. 반응 종료 후, 중합 반응액을 메탄올(methanol)에 적가하여 침전을 형성시키고, 고체를 여과하여 회수하였다. 감압 조건하에서 건조한 결과 주황색 고체인 P(FOMA-*ran*-SPMA) 화합물(이하 '화학식 1') (0.972 g)을

약 86%의 수율로 확보할 수 있었다.

[0129] **<실시예 3> P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)의 합성 (FOMA 단량체, SPMA 단량체, IBMA 단량체 간 mole 비 = 1 : 0.1 : 0.4)**

[0130] [반응식 6]

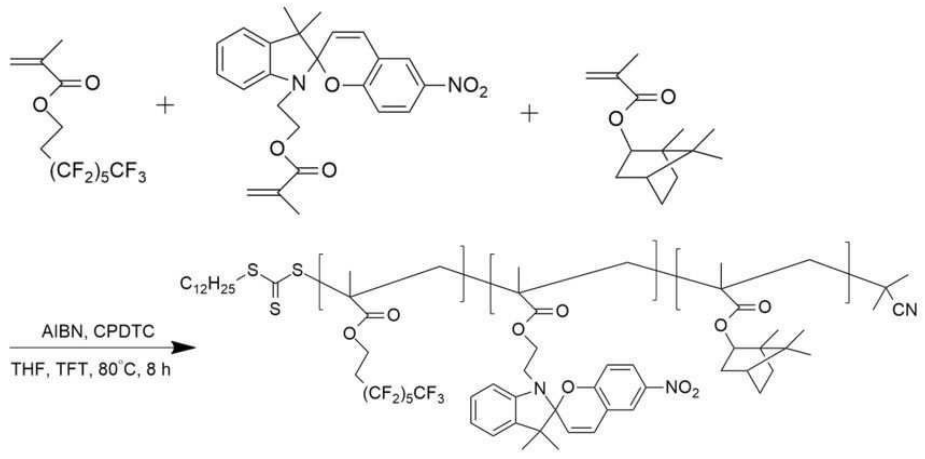


[0131]

[0132] 중합 억제제의 제거를 위해 산화알루미늄 컬럼을 통과시킨 FOMA (1.00 g, 2.31 mmol), SPMA (0.097 g, 0.231 mmol), 이소보르닐 메타크릴레이트(isobornyl methacrylate) (이하 IBMA, 0.206 g, 0.926 mmol), THF (1 cm^3), TFT (2.0 cm^3), AIBN (0.0261 g)을 25 cm^3 쉬링크 튜브에 담아 질소가스로 버블링하였다. 쉬링크 튜브를 밀봉한 후 freeze-thaw degassing cycle을 3회 진행하여 내부를 질소가스 분위기로 치환하였다. 반응액을 70 ℃에서 6시간 동안 교반하면서 중합을 진행하였다. 반응 종료 후, 중합 반응액을 메탄올(methanol)에 적가하여 침전을 형성시켰다. 고체를 여과한 후 감압하에서 건조한 결과 자유 라디칼(free radical) 중합을 통해 주황색 고체인 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(이하 '화학식 2-1') (1.09 g)을 약 84%의 수율로 확보할 수 있었다.

[0134] **<실시예 4> P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)의 RAFT 중합 (FOMA 단량체, SPMA 단량체, IBMA 단량체의 mole 비 = 1 : 0.1 : 0.4)**

[0135] [반응식 7]



[0136]

[0137] 단량체에 들어있는 중합 억제제의 제거를 위해 산화알루미늄 컬럼을 통과시킨 FOMA (1.00 g, 2.31 mmol), SPMA (0.0971 g, 0.231 mmol), IBMA (0.206 g, 0.926 mmol), THF (1 cm^3), TFT (2.0 cm^3), 2-시아노-2-프로필도데실 트리티오카르보네이트(2-cyano-2-propyldodecyl trithiocarbonate) (이하 CPDTC, 0.0200 g, 0.0582 mmol), AIBN (0.00470 g, 0.0290 mmol)을 25 cm^3 쉬링크 튜브에 투입한 후, 질소가스로 버블링하였다. 쉬링크 튜브를 밀봉한 후 freeze-thaw degassing cycle을 3회 진행하여 내부를 질소 분위기로 치환하였다. 이후, 질소 조건하, 80 ℃에서 8시간 동안 교반하면서 중합을 진행하였다. 반응 종료 후, 중합 반응액을 메탄올(methanol)에 적가하여 침전을 형성시키고 고체를 여과하였다. 감압하에서 건조한 결과 RAFT(가역 부가-단편 연쇄이동제;

Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합기법으로 공중합된 흰색 고체인 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(이하 '화학식 2-2') (0.882 g)을 약 68%의 수율로 확보할 수 있었다.

[0139] **<실시예 5> 고불소화 네가티브형 고분자 포토레지스트를 이용한 미세패턴 제조**

[0140] 상기 <실시예 2>에 따라 합성된 P(FOMA-*ran*-SPMA)를 고불소계 용제인 PF-7600에 10%(w/v) 비율로 용해시킨 뒤, Si 웨이퍼 상부에 용액을 스핀코팅하였다. 스핀코팅 조건은 250 rpm/s 의 가속도로 2초간 회전수를 증가시킨 후 500 rpm에서 8초간 유지시키고, 다시 250 rpm/s 의 가속도로 2초간 회전수를 증가시킨 후 1000 rpm에서 48초 동안 유지시켰다. 상기의 조건으로 코팅이 완료된 웨이퍼를 80 ℃에서 1분간 열처리(post-apply bake) 공정을 진행하였다. 고불소화 네거티브형 고분자 포토레지스트가 도포된 Si 웨이퍼 상부에 포토마스크를 통해 I-line (365 nm) 자외선 (조사량 800 mJ/cm^2)을 조사한 후, 현상액 FC-770과 HFE-7300의 부피 비 3 : 1 혼합용액을 이용하여 120 초간 현상공정을 진행하였다. 이후, 다시 FC-770으로 10 초간 세척하여 고불소화 네거티브형 포토레지스트 패턴을 제조하였다(도 6).

[0142] **<실시예 6> 고불소화 포지티브형 고분자 포토레지스트를 이용한 미세패턴 제조**

[0143] 상기 <실시예 3>에 따라 합성된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)를 고불소계 용제인 PF-7600에 20% (w/v)의 비율로 용해시킨 뒤 이 용액을 Si 웨이퍼 상부에 스핀코팅하였다. 스핀코팅은 상기 <실시예 5>와 같은 조건으로 수행한 후 80 ℃에서 1분간 열처리(post-apply bake) 공정을 진행하였다. 고불소화 포지티브형 포토레지스트가 도포된 Si 웨이퍼 상부에 포토마스크를 통해 I-line (365 nm) 자외선 (조사량 240 mJ/cm^2)을 조사한 후, HFE-7300을 이용하여 현상공정을 진행하고 FC-3283으로 세척하여 고불소화 포지티브형 포토레지스트 패턴을 제조하였다(도 7).

[0144] 또한, 하기와 같이 OLED 소자의 제작에 적용되는 정공 이동층 (hole transport layer, 이하 HTL) 상부에도 포지티브형 포토레지스트 패턴을 제조하였다(도 8).

[0146] **<실시예 7> P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)을 이용한 OLED 소자 제조**

[0147] OLED 소자는 HATCN(1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌헥사카보니트릴; 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile) 10 nm / NPB(N, N'-다이(1-나프틸)-N, N'-다이페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민; N,N′ -di(1-naphthyl)-N,N′ -diphenyl-(1,1′ -biphenyl)-4,4′ -diamine) 40 nm / TCTA(트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민; Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine) 10 nm 를 증착하고 그 상부에 상기 <실시예 3>에 따라 합성된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)를 상기 <실시예 6>과 같은 조건으로 도포하고 노광, 현상하여 포지티브형 포토레지스트 패턴을 제조하였다. 다시 그 상부에 TCTA : $Ir(ppy)_3$(트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III); Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)) 15 nm, 8% / TPBi(2,2',2"- (1,3,5- 벤진트리일)-트리스(1-페닐-1-H-벤조이미다졸); 2,2',2"-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)) : $Ir(ppy)_3$ 15 nm, 8% / TPBi 40 nm / LiF / Al 순으로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다. 이 소자를 이용하여 발광 전 (도 10a)과 발광 후 (도 10b)의 이미지를 확보하였고, 발광소자의 Current-Voltage-Luminance (IVL) (도9a ~ 9d)도 측정하였다.

[0149] **<실시예 8> P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)의 RAFT 중합을 이용한 OLED 소자 제조**

[0150] OLED 소자는 HATCN 10 nm / NPB 40 nm / TCTA 10 nm 를 증착하고 그 상부에 상기 <실시예 4>에 따라 합성된 RAFT 중합된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)를 상기 <실시예 6>과 같은 조건으로 적용하여 포지티브형 포토레지스트 패턴을 제조하였다. 그 상부에 다시 TCTA: $Ir(ppy)_3$ 15 nm, 8% / TPBi : $Ir(ppy)_3$ 15 nm, 8% / TPBi 40 nm / LiF / Al 순으로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다. 이 소자를 이용하여 발광 이미지 (도 11)를 확보하였으며, 발광소자의 Current-Voltage-Luminance (IVL) (도 9a ~ 9d)도 측정하였다.

[0152] **<실험예 1> 스피로피란(Spiropyran) 기반 고불소화 고분자 포토레지스트 화합물의 포토리소그라피 패턴 제조**

[0153] 스피로피란(Spiropyran) 분자 구조는 자외선 노광 시 분자 내 C-O 결합이 끊어지면서 메로시아닌(merocyanine) 구조로 전환된다. 이에 따라 자외선이 조사된 spiropyran과 비노광 영역은 고불소계 용제에 대해 용해도의 차이를 보이게 된다.

[0154] 우선 spiropyran 구조를 고분자 내로 도입하기 위해 상기 <실시예 1>과 같이 스피로피란(Spiropyran) 기반 단량체인 2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)ethyl methacrylate (SPMA)를 합성하였고, 이를 고불소계 용제에 대한 용해도를 부여하는 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl methacrylate (FOMA)와 자유라

디칼 기법으로 1 : 0.125 의 몰(mole) 비로 중합하여 P(FOMA-*ran*-SPMA)를 확보하였다.

[0155] 상기 P(FOMA-*ran*-SPMA)의 포토패터닝 가능성을 확인하고자 상기 <실시예 5>와 같은 조건으로 패터닝 공정을 진행한 결과, 도 6과 같이 잔막 형성 없이 네거티브형 패턴이 우수하게 제작됨을 확인하였다.

[0156] 따라서 FOMA, SPMA를 mole 비 기준 1 : 0.125 의 비율로 중합하였을 때, 고불소계 용제인 FC-770에 현상이 되는 비화학증폭형 고불소화 네거티브 포토레지스트를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0157] 또한, 고분자의 유리전이온도 (T_g)를 높이기 위해 단량체인 FOMA와 SPMA의 혼합물에 isobornyl methacrylate(IBMA)을 추가하여 자유라디칼 기법으로 삼원공중합체인 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)를 확보하였다. FOMA, SPMA, IBMA 세 종류의 단량체를 다양한 mole 비로 중합을 진행해 가며, HFE-7300에 현상이 되면서도 유리전이온도 (T_g)가 상승된 단량체간 조성비를 찾고자 시도하였다.

[0158] 그 결과, FOMA : SPMA : IBMA 1 : 0.1 : 0.4 의 몰 비로 고분자를 제조하였을 때, T_g는 85℃로 상기 P(FOMA-*ran*-SPMA)의 T_g(59℃) 보다 높은 값을 얻었으며(도 12), 이는 패터닝 공정 후에도 도 7 및 도 8과 같이 우수한 포지티브형 패턴이 형성됨을 확인하였다.

[0159] 이와 같은 포지티브형 패턴 형성 현상은 유리전이온도를 높이기 위해 포함시킨 IBMA 단위의 입체 장애 효과로 인해 merocyanine 단위 간 "dipole-dipole" 응집현상이 억제되어 포토레지스트 박막의 용해도가 향상된 것으로, 이를 확인하기 위해, <실시예 3>의 방법으로 IBMA의 몰 비율을 0.1, 0.2, 0.25, 0.3로 변화시켜 가며 각각 랜덤 공중합하여 고불소화 고분자 포토레지스트를 제조하였다.

[0160] 그 결과, IBMA의 조성비율이 0.2보다 적을 때는 네거티브형, 0.3 이상일 때는 포지티브형 패턴이 형성됨을 확인하였다(도 13).

[0162] **<실험예 2> OLED 소자의 성능 및 발광 특성 분석**

[0163] 비화학증폭형 고불소화 고분자 포토레지스트의 합성과 더불어 이를 OLED 소자의 패턴 형성에 적용하여 성능을 평가하였다.

[0164] 상기 <실시예 3>에 따라 합성된 포토레지스트와 <실시예 4>에 따라 합성된 포토레지스트로 각각 <실시예 7>, <실시예 8>에 따라 OLED 소자를 제작한 후, 소자를 구동시켰을 때, 도 10 a, b 및 도 11과 같이 RAFT 중합기법으로 공중합된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 4) 포토레지스트는 자유 라디칼 중합을 통해 형성된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 3) 포토레지스트에 비해 발광 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0165] 또한, 도 9와 같이 RAFT 중합기법으로 공중합된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA) 포토레지스트는 노광 후 현상과정에서 정공 이동층 상부에 잔막을 남기지 않아 전류, 발광 특성(도 9a, b) 및 전력, 전류 효율(도 9c, d)이 우수한 OLED 소자를 만들 수 있었으나, 자유 라디칼 중합을 통해 형성된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA) 포토레지스트는 정공 이동층 상부에서 현상 후 잔막을 형성하여 전류, 발광 특성 및 전력, 전류 효율이 좋지 않은 OLED 소자가 형성되었음을 확인하였다.

[0166] 이는, 도 14 및 하기 표 1에서와 같이 자유 라디칼 중합을 통해 형성된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 3) 포토레지스트(수평균 분자량(Mn) = 20,000, 분자량 분포(PDI; Mw/Mn) = 2.06)가 RAFT 중합기법으로 공중합된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 4) 포토레지스트(수평균 분자량(Mn) = 15,000, 분자량 분포(PDI; Mw/Mn) = 1.36)에 비해 사슬의 길이가 짧은 분자와 긴 분자가 함께 섞여있어, 이로 인해 고불소화 고분자 사슬들이 서로 다른 용해도 특성을 지니게 되기 때문이다.

[0167] [표 1]

Polymer	Molar Feed Ratio of Monomer[a]	Molar Composition of Polymer[a,b]	M_n[c]	M_w[c]	PDI[c]
RAFT	1 : 0.1 : 0.4	1 : 0.12 : 0.39	15,000	20,000	1.36
Free radical	1 : 0.1 : 0.4	1 : 0.13 : 0.38	20,000	41,000	2.06

[a] FOMA : SPMA : IBMA

[b] Composition of Polymers calculated by ^{1}HNMR

[c] Measured by Gel Permeation Chromatography

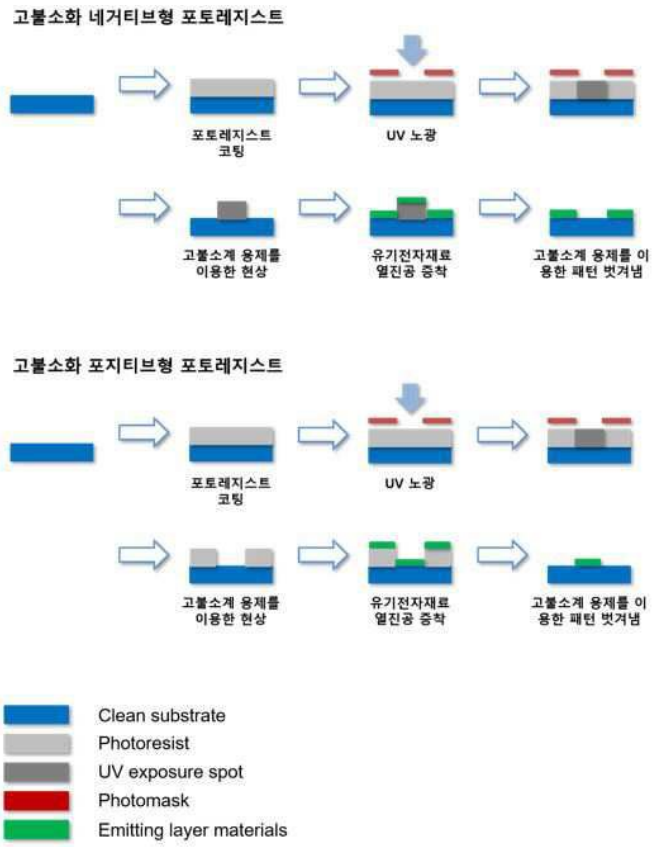
[0168]

[0170] 또한, 도 15와 같이 <실시예 3>과 <실시예 4> 포토레지스트의 용해도 특성에서도 RAFT 중합기법으로 공중합된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 4) 포토레지스트는 단시간에 잔막 형성 없이 깨끗이 용해되었으나, 자유 라디칼 중합을 통해 형성된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 3) 포토레지스트는 용해속도가 느리고 일정 시간 범위 내에서 잔막을 형성한다는 점에서 발광의 성능 저하를 가져올 수 있음을 알 수 있었다.

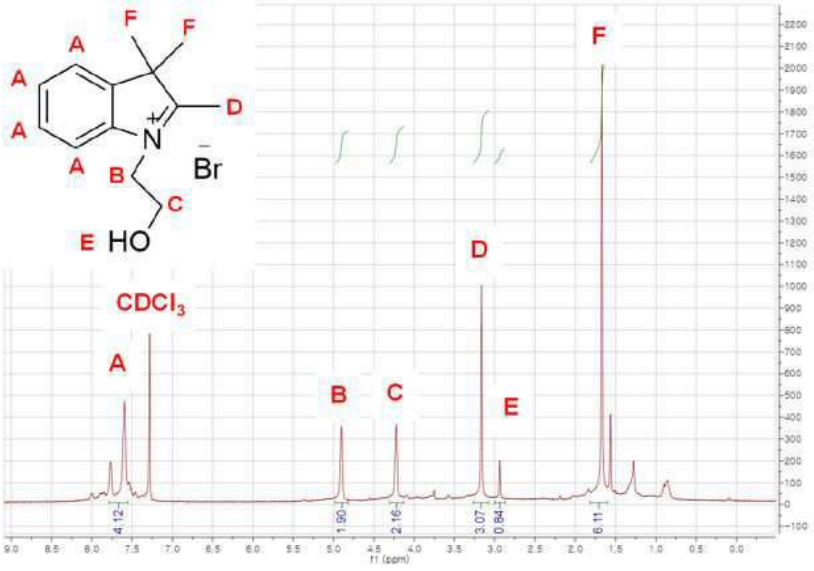
[0171] 따라서 좁은 분자량 분포를 갖는 RAFT 중합기법으로 공중합된 P(FOMA-*ran*-SPMA-*ran*-IBMA)(실시예 4) 포토레지스트는 고불소계 용제에 대한 용해도가 우수하여 단시간에 잔막의 형성 없이 깨끗이 용해가 가능하므로 OLED 소자의 발광 화소 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

도면

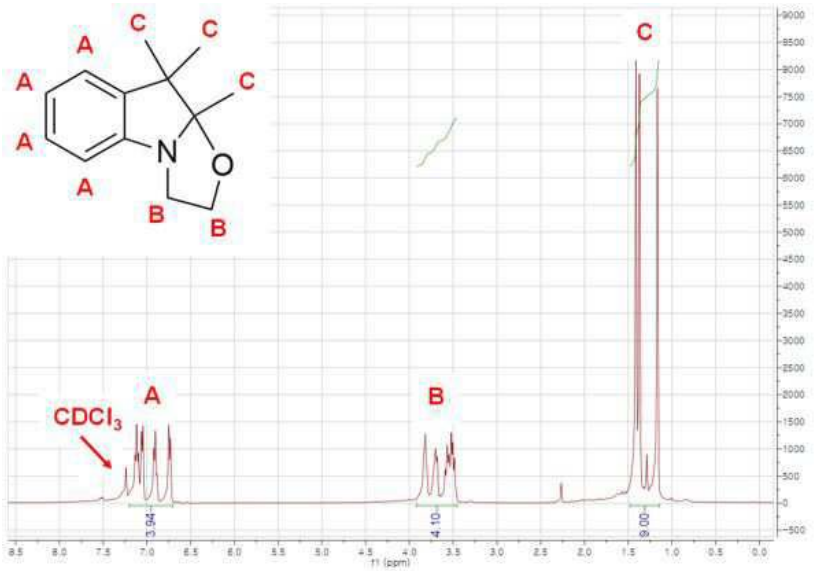
도면1



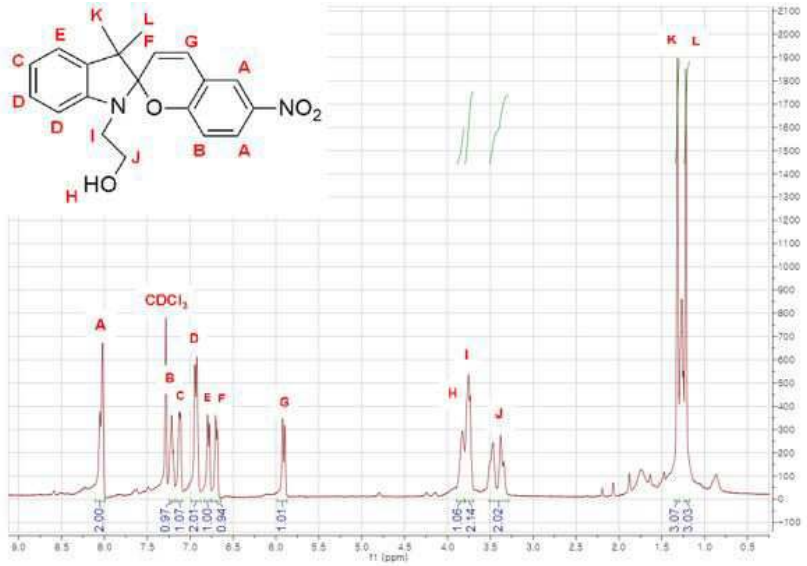
도면2


F
F
A
A
A
A
D
N
Br
B
C
E HO
CDCl3
A
B
C
D
E
F
4.12
1.90
2.16
3.07
0.84
6.11
f1 (ppm)

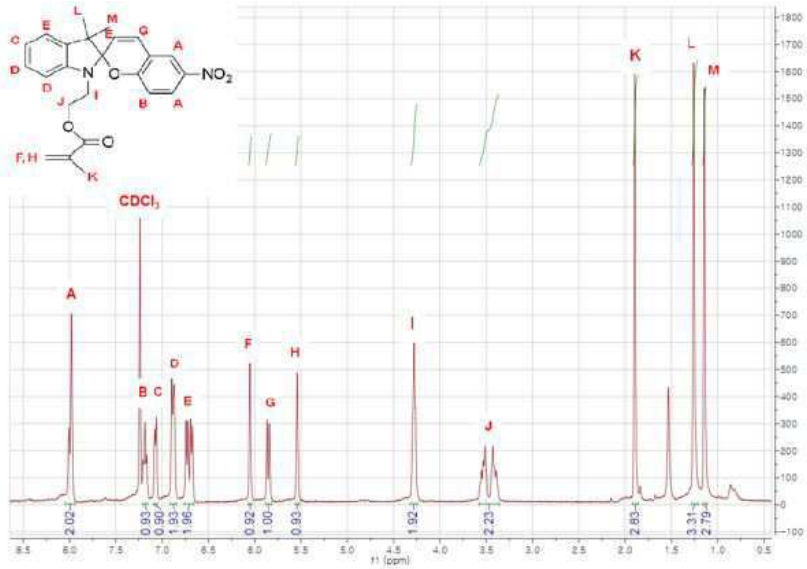
도면3


C
C
A
A
C
A
N
O
A
B
B
CDCl3
A
B
C
3.94
4.10
9.00
f1 (ppm)

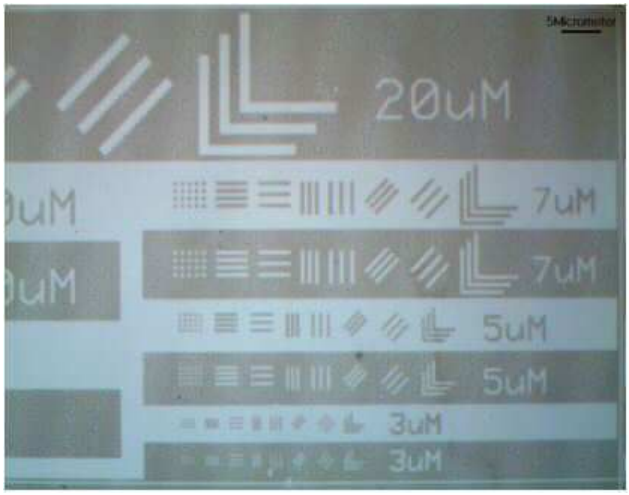
도면4


K
L
E
F
G
C
A
D
N
O
NO2
D
I
J
B
A
H
HO
CDCl3
A
D
B
C
E F
G
H
I
J
K L
f1 (ppm)

도면5


L
M
E
Q
C
A
D
N
O
NO2
D
J
I
B
A
O
F,H
O
K
CDCl3
A
B C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
f1 (ppm)

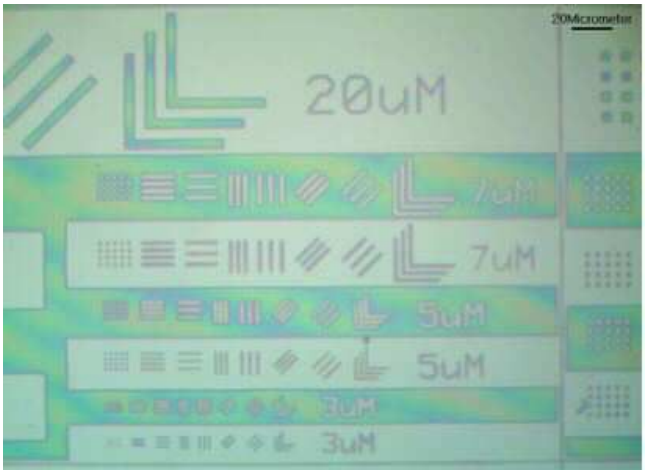
도면6


20uM
7uM
7uM
5uM
5uM
3uM
3uM

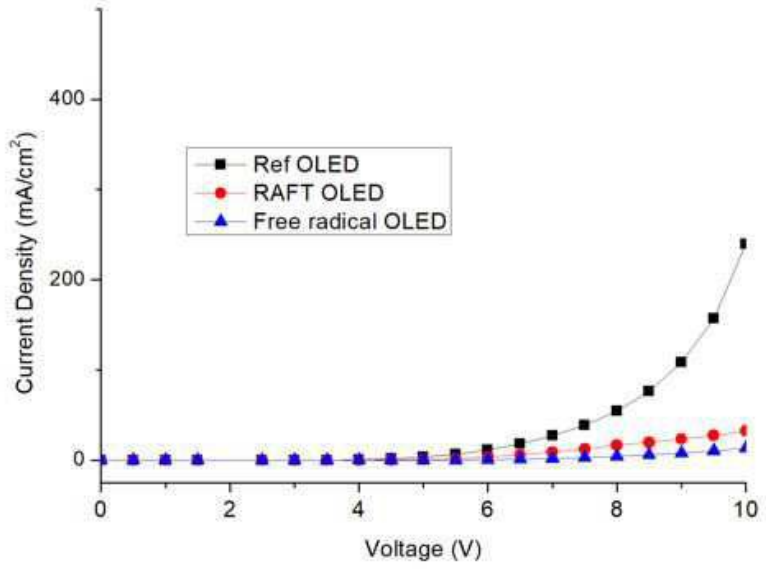
도면7


20uM
7uM
7uM
5uM
5uM
3uM
3uM

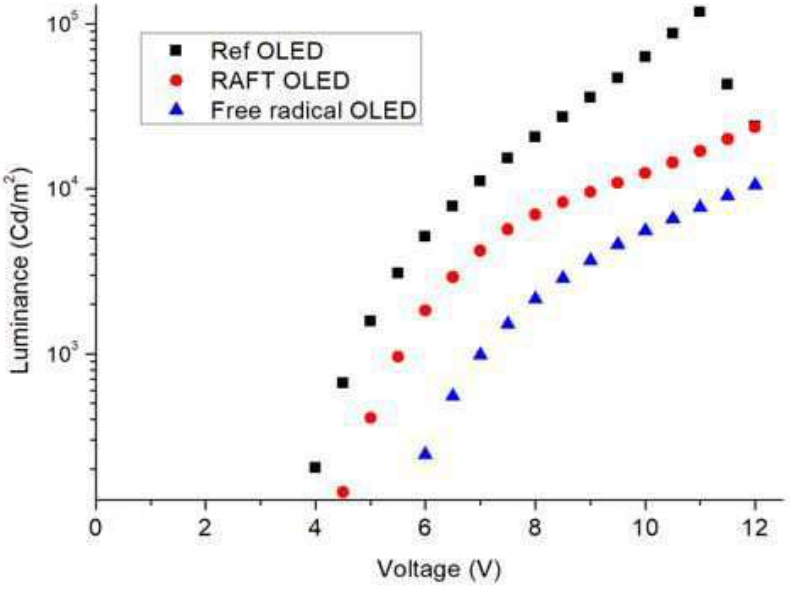
도면8


20uM
7uM
7uM
5uM
5uM
3uM
3uM

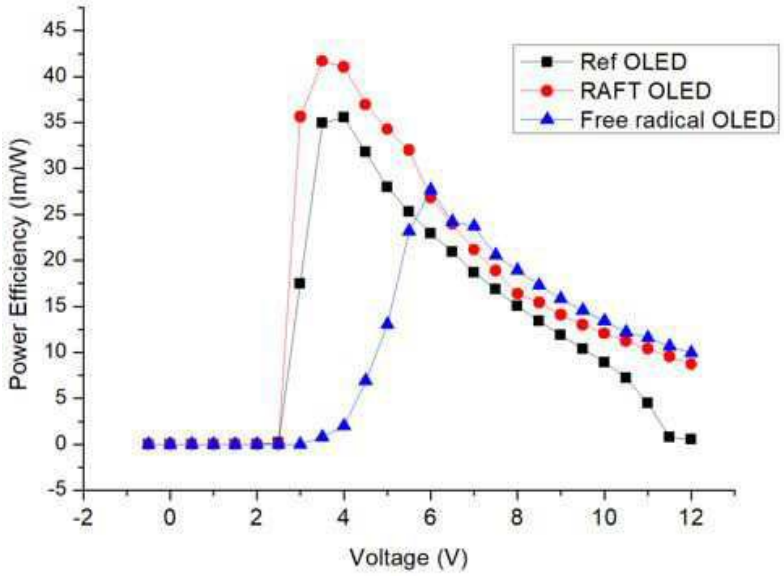
도면9a


Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Ref OLED
RAFT OLED
Free radical OLED
0
200
400
0
2
4
6
8
10

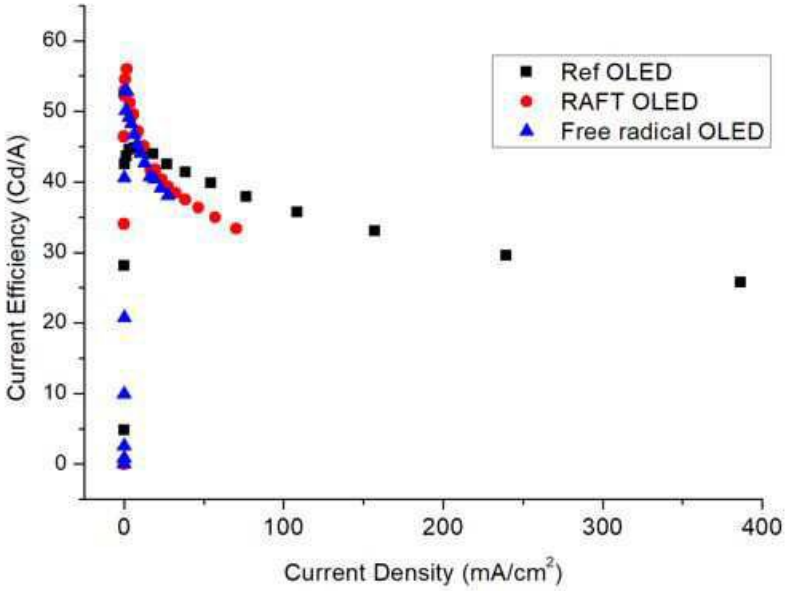
도면9b


Luminance (Cd/m^2)
Voltage (V)
Ref OLED
RAFT OLED
Free radical OLED
10^3
10^4
10^5
0
2
4
6
8
10
12

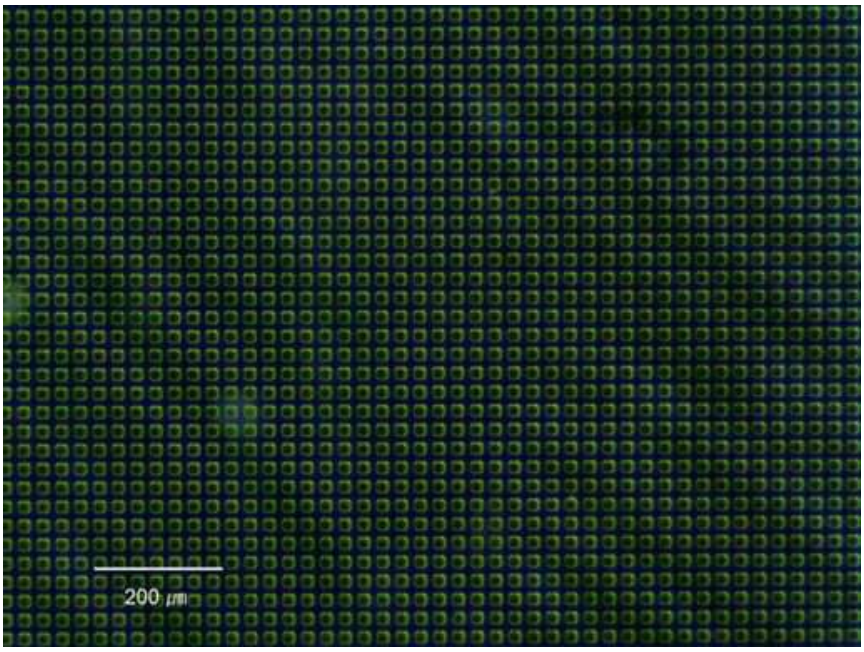
도면9c


Power Efficiency (lm/W)
Voltage (V)
Ref OLED
RAFT OLED
Free radical OLED

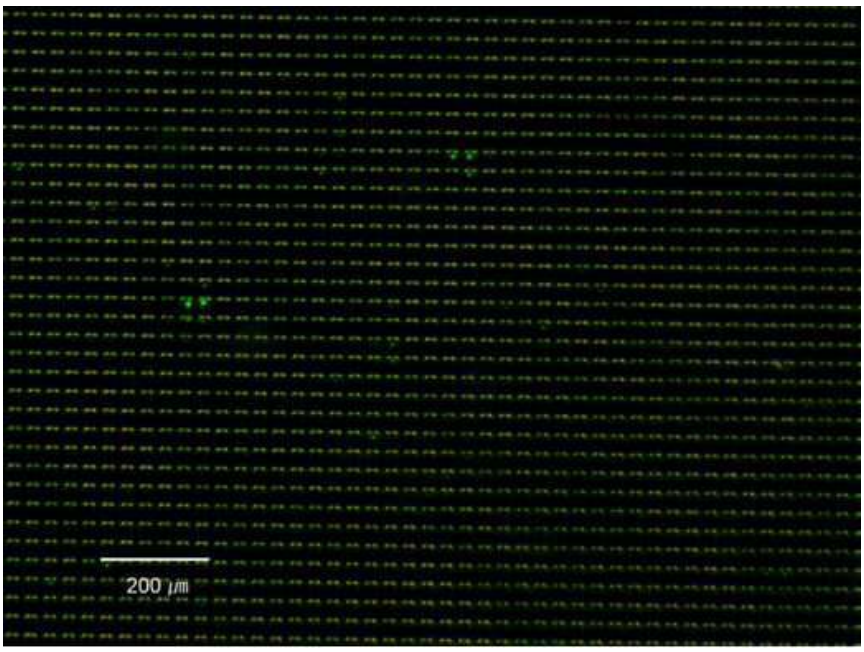
도면9d


Current Efficiency (Cd/A)
Current Density (mA/cm^2)
Ref OLED
RAFT OLED
Free radical OLED

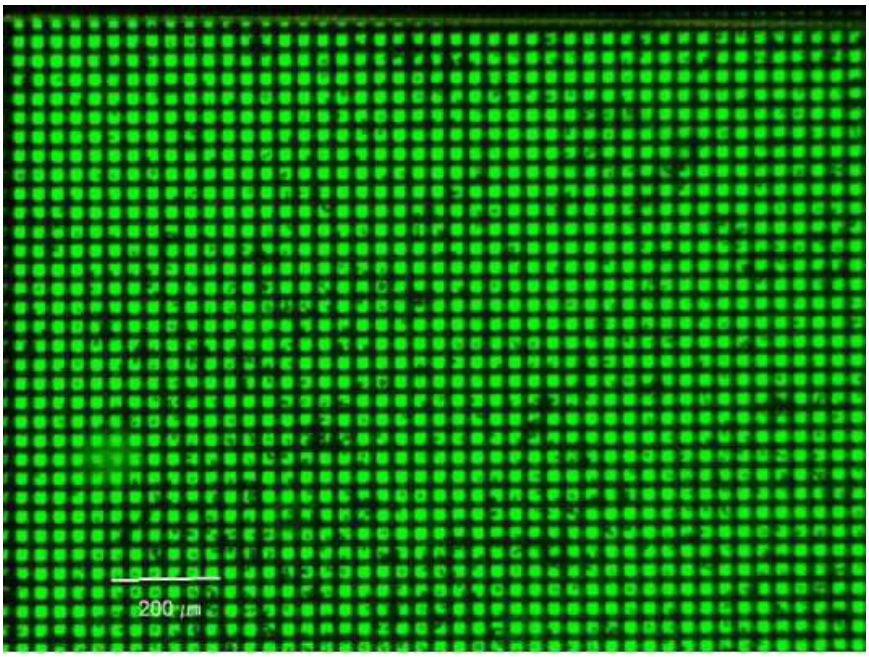
도면10a



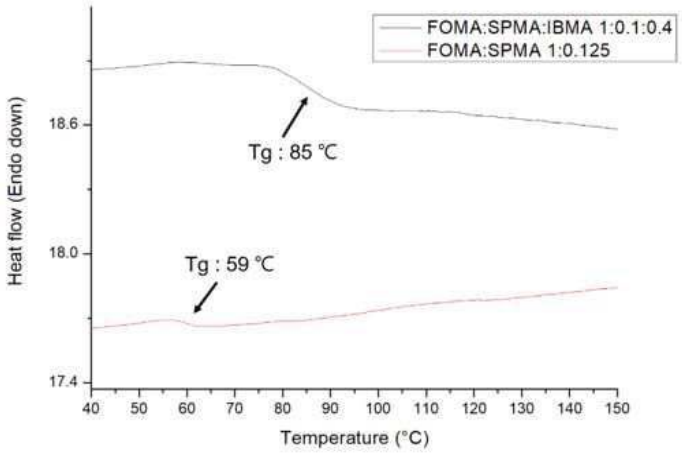
도면10b



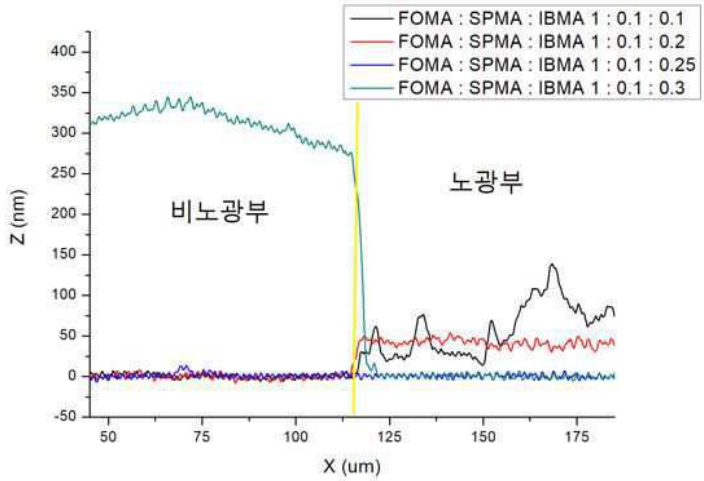
도면11



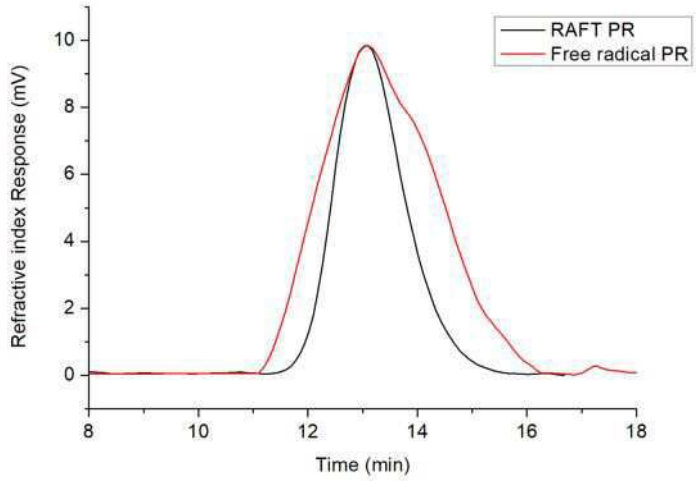
도면12



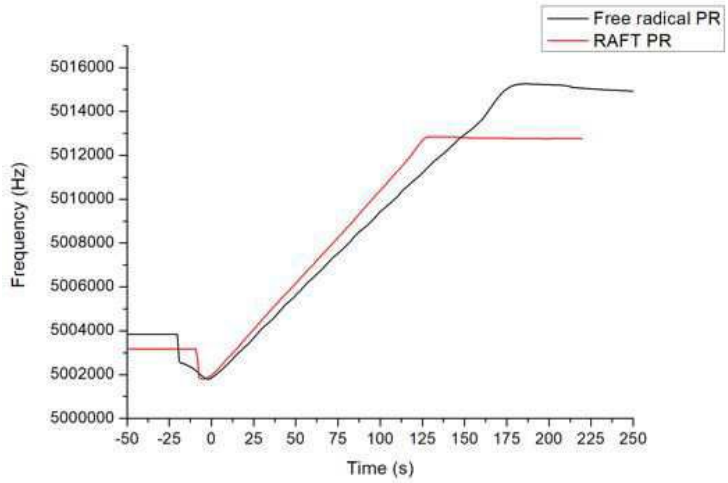
도면13



도면14


RAFT PR
Free radical PR
Refractive index Response (mV)
Time (min)

도면15


Free radical PR
RAFT PR
Frequency (Hz)
Time (s)