



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0053041
(43) 공개일자 2020년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/322 (2014.01) C09D 11/03 (2014.01)
C09D 11/033 (2014.01) C09D 11/037 (2014.01)
C09D 11/36 (2014.01) C09D 11/38 (2014.01)
G02B 5/20 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01) G03F 7/105 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/322 (2013.01)
C09D 11/03 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0135809

(22) 출원일자 2018년11월07일

심사청구일자 2018년11월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)

김영태

인천광역시 미추홀구 학익소로61번길 93, 43동 1106호 (학익동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

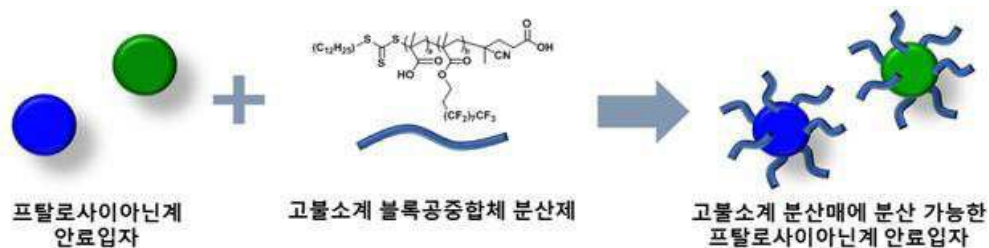
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고불소화 공중합체 및 고불소계 용제를 이용한 안료 분산체 및 이를 이용한 포토패터닝 방법

(57) 요약

본 발명은 고불소화 공중합체 및 고불소계 용제를 이용한 안료 분산체 및 이를 이용한 포토패터닝 방법에 관한 것으로, 본 발명의 안료 분산체는 유기 용제에 화학적으로 매우 취약한 전자 재료 및 관련 기능성 재료로 구성된 박막 상부에 녹색 및 청색의 마이크로 패턴 박막을 형성할 수 있으며, 다양한 전자 기기 및 광학 기기에 유용하게 활용될 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 11/033 (2013.01)
C09D 11/037 (2013.01)
C09D 11/36 (2013.01)
C09D 11/38 (2013.01)
G02B 5/20 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/032 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)

(72) 발명자

김미소

서울특별시 마포구 와우산로29가길 48, 301호 (서교동)

안진영

서울특별시 광진구 독섬로52다길 14, 101호 (자양동, 무궁화빌라)

유충근

경기도 김포시 고촌읍 은행영사정로23번길 23, 103동 1504호 (고촌행정타운한양수자인)

이용백

서울특별시 중구 만리재로 185, 101동 408호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067681

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 전자스킨 및 인쇄박막 형성을 위한 비중 1.5 이상, 점도 10 cP 이하, 염소 프리 불소계 분산매 및 입자의 분산 안정성 기술 개발 (2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 (주)제이엠씨

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

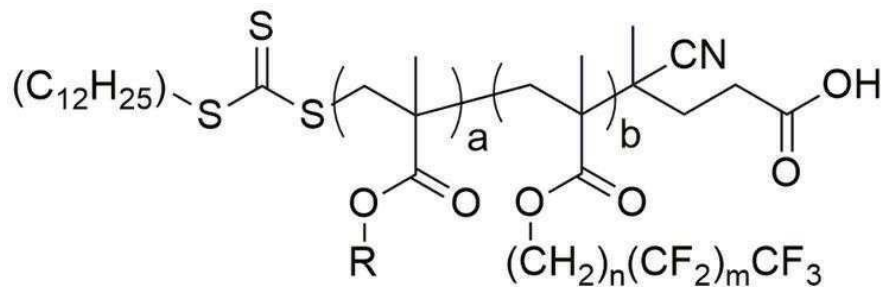
프탈로사이아닌계 안료;

고불소계 용제; 및

하기 화학식 1로 표시되는 분산제;를 포함하는 안료 분산체로서,

상기 프탈로사이아닌계 안료는 상기 고불소계 용제에 분산되는 것을 특징으로 하는 안료 분산체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 H 또는 $(CH_2)_x-COOH$ 이고, x는 0 내지 12의 정수이며,

a 및 b는 각각 10 내지 100의 정수이고,

n은 1 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 10의 정수임.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고불소계 용제는 하이드로플루오로에테르(hydrofluoroether)계 또는 퍼플루오로카본(perfluorocarbon)계 용제인 것을 특징으로 하는 안료 분산체.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 고불소계 용제는 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)펜테인[1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)pentane; PF-7600] 또는 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-(트리플루오로메틸)헥세인[3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)hexane; HFE-7500]인 것을 특징으로 하는 안료 분산체.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 분산제는 폴리(세미-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)-블록-폴리(메타크릴산)[poly(semi-perfluorodecyl methacrylate)-block-poly(methacrylic acid)](PFDMA-b-PMAA)인 것을 특징으로 하는 안료 분산체.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 분산제는 수평균 분자량(M_n)이 10,000 내지 16,000인 것을 특징으로 하는 안료 분산체.

청구항 6

제 1항에 따른 안료 분산체로 형성된 컬러필터.

청구항 7

제 6항에 따른 안료 분산체로 형성된 컬러필터를 포함하는 유기 발광 표시 장치.

청구항 8

제 7항에 있어서,

복수개의 화소들을 각각 포함하는 단위화소를 포함하는 것으로서,

상기 각 화소는,

제1전극과,

상기 제1전극 상에 배치된 유기발광층과,

상기 유기발광층 상에 배치되고 투명한 금속 물질로 형성된 제2전극과,

상기 제2전극을 덮는 봉지막과,

상기 봉지막 상에 배치된 반투과 전극을 포함하되,

상기 컬러필터는 상기 봉지막 상에서 상기 각 화소와 대응되는 영역에 배치되는 유기 발광 표시 장치.

청구항 9

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 안료 분산체; 하기 화학식 2로 표시되는 고불소화 공중합체 바인더; 및 광산 발생제;를 포함하는 잉크 조성물을 제조하는 제 1공정;

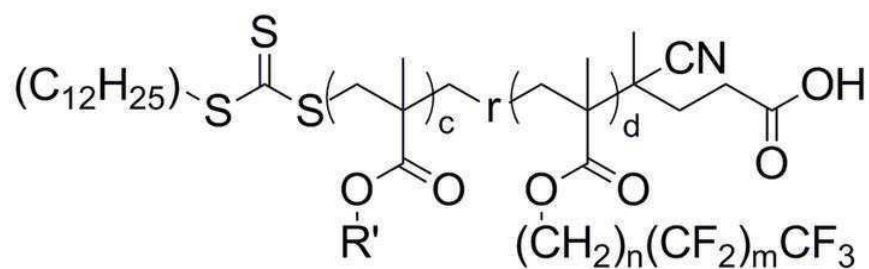
상기 잉크 조성물을 기판에 도포하는 제 2공정;

상기 기판을 가열 처리하여 박막을 형성하는 제 3공정;

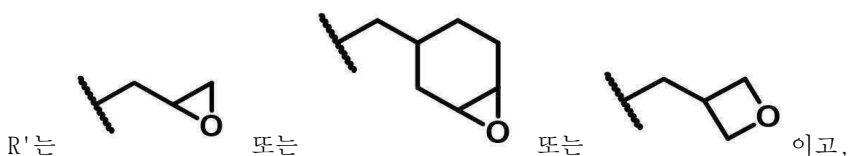
상기 박막에 자외선을 조사한 후, 가열 처리하는 제 4공정; 및

상기 박막을 현상액으로 현상하고, 기판 상에 패턴을 형성하는 제 5공정;을 포함하는 착색 패턴 형성 방법;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,



n은 1 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 10의 정수이며,

c 및 d는 각 단량체의 평균 몰 비를 나타낸 것으로서, c : d는 1 : 2 내지 1 : 0.67 이고, r은 랜덤 공중합체를 의미함.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 제 1공정의 고불소화 공중합체 바인더는 폴리(세미-퍼플루오로데실 메타크릴레이트-코-

글리시딜 메타크릴레이트[poly(semi-perfluorodecyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)][P(FDMA-*r*-GMA)]인 것을 특징으로 하는 착색 패턴 형성 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 제 1공정의 고불소화 공중합체 바인더는 수평균 분자량(Mn)이 12,000 내지 16,000인 것을 특징으로 하는 착색 패턴 형성 방법.

청구항 12

제 9항에 있어서, 상기 제 3공정의 가열 처리는 90 내지 130℃에서 30초 내지 2분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 착색 패턴 형성 방법.

청구항 13

제 9항에 있어서, 상기 제 4공정은 박막에 자외선을 80 내지 800 mW/cm²의 세기로 3 내지 7초 동안 조사한 후, 90 내지 130℃에서 30초 내지 2분 동안 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 착색 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고불소계 분산매(용제) 내에서 고불소화 블록 공중합체를 분산제로 적용하여, 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자를 분산시켜 프탈로사이아닌계 녹/청 잉크를 제조한 후, 이를 고불소화 공중합체 바인더와 혼합하여 포토패터닝을 통해 미세 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 기술의 급속한 발전 및 생활 수준의 향상은 전자 기기의 대면적화 및 유연화에 대한 요구로 이어지고 있다. 이러한 요구를 만족시키고자 용액 공정이 가능한 유기/무기/유기 전자 재료를 이용하여 인쇄공정을 통해 초박형, 초경량, 대평면 유연/인쇄 전자 기기(flexible printed electronic devices)로 제작하는 것이 차세대 전자 기술의 핵심으로 인식되고 있다.

[0003] 용액 상의 전자 재료를 다양한 인쇄 기법을 통해 다층 적층 박막의 형태로 제작하는 경우, 전자 재료 잉크를 구성하는 용제는 하부에 위치한 유기 반도체 박막 혹은 도선 재료를 녹여 내거나 손상을 입히지 않는 특성이 요구된다. 그러나, 각 층을 형성하는 재료가 모두 유기 용제에 대해 어느 정도 용해성을 나타내는 경우, 각각의 층이 서로 섞이지 않고 고유한 성질을 나타내는 다층 박막의 형태로 성형되는 것은 매우 어렵다. 예를 들어, 두 개의 유기물 층으로 적층 박막 구조를 형성하는 경우, 하부 유기 박막은 용액 공정으로 쉽게 생성할 수 있으나 그 유기 박막위에 또 다른 유기 박막을 형성하는 단계에서 상부 유기 박막을 도포하는 유기 용제가 하부 유기물 박막에 영향을 미쳐, 하부 박막을 용해시켜 없애거나 최소한 하부 박막의 전기적 기계적 특성 저하를 유발하게 된다.

[0004] 이와 같은 적층 유기 박막 제조의 기술적 어려움을 극복하고자, 일반적인 유기 재료와는 상호작용을 보이지 않는, 고불소화 용제(highly fluorinated or fluoruous solvents)와 이러한 고불소화 용제에 선택적 용해성을 보이는 고불소계 감광 재료를 이용한 유기 소자 제작 기술이 2008년에 보고된 바 있다(J.-K. Lee, et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 11564; J.-K. Lee, A. A. Zakhidov, H. H. Fong, et al., Adv. Mater., 2008, 20, 3481; J.-K. Lee, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 2009, 22, 565.).

[0005] 고불소화 물질은 매우 강한 소수성(疎水性, hydrophobicity) 및 소유성(疎油性, lipophobicity)을 바탕으로, 친유계 유기 물질과는 서로 섞이지 않고 분리되어 자신만의 독특한 제 3의 상(phase)을 이룰 수 있다. 이와 같은 특성을 활용하여 일반적인 유기 용제를 이용한 용액 공정을 통해 전자 재료 박막을 형성한 후, 그 위에 고불소계 전자 재료를 고불소계 용제를 이용한 용액 공정으로 인쇄하면, 하부 박막의 기계적 형태나 전기적 특성의 변화가 없는 다층 적층 소자 구조체를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

[0006] 이와 같은 점에 착안하여, 본 발명에서는 전자 재료 중 중요한 위치를 차지하는 컬러 필터 포토레지스트(photoresist)를 고불소계 용제 및 고불소화 고분자 분산 재료를 이용하여 제조하는 기술을 개발하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2010-0087061호 (2010.08.03 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

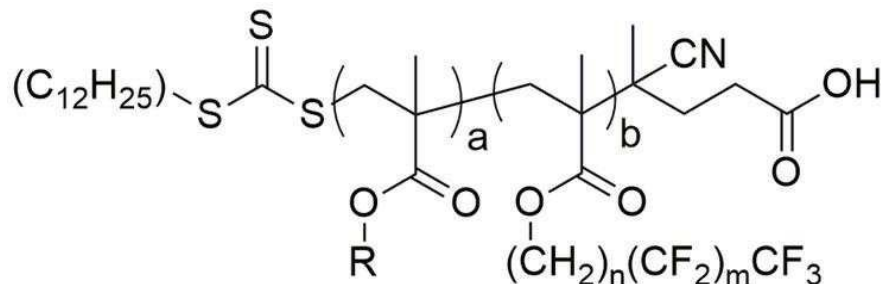
[0008] 본 발명의 목적은 고불소화 공중합체 및 고불소계 용제를 이용한 안료 분산체 및 이를 이용한 포토패터닝 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 안료 분산체로 형성된 컬러 필터 및 상기 컬러 필터를 포함하는 유기 발광 표시 장치를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 프탈로사이아닌계 안료; 고불소계 용제; 및 하기 화학식 1로 표시되는 분산체;를 포함하는 안료 분산체로서, 상기 프탈로사이아닌계 안료는 상기 고불소계 용제에 분산되는 것을 특징으로 하는 안료 분산체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] R은 H 또는 $(CH_2)_x-COOH$ 이고, x는 0 내지 12의 정수이며,

[0016] a 및 b는 각각 10 내지 100의 정수이고,

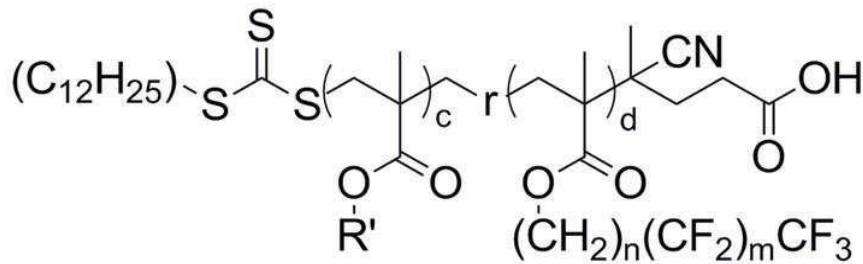
[0017] n은 1 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 10의 정수임.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 안료 분산체로 형성된 컬러 필터를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 안료 분산체로 형성된 컬러 필터를 포함하는 유기 발광 표시 장치를 제공한다.

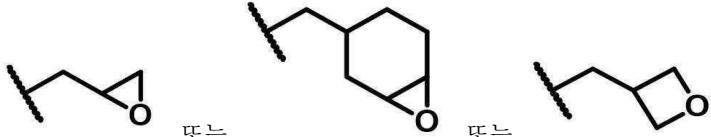
[0020] 또한, 본 발명은 상기 안료 분산체; 하기 화학식 2로 표시되는 고불소화 공중합체 바인더; 및 광산 발생제;를 포함하는 잉크 조성물을 제조하는 제 1공정; 상기 잉크 조성물을 기판에 도포하는 제 2공정; 상기 기판을 가열 처리하여 박막을 형성하는 제 3공정; 상기 박막에 자외선을 조사한 후, 가열 처리하는 제 4공정; 및 상기 박막을 현상액으로 현상하고, 기판 상에 패턴을 형성하는 제 5공정;을 포함하는 착색 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0024] 상기 화학식 2에서,

[0025] R'는  이고,

[0026] n은 1 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 10의 정수이며,

[0027] c 및 d는 각 단량체의 평균 몰 비를 나타낸 것으로서, c : d는 1 : 2 내지 1 : 0.67 이고, r은 랜덤 공중합체를 의미함.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 안료 분산체는 유기 용제에 화학적으로 매우 취약한 전자 재료 및 관련 기능성 재료로 구성된 박막 상부에 녹색 및 청색의 마이크로 패턴 박막을 형성할 수 있으며, 다양한 전자 기기 및 광학 기기에 유용하게 활용될 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 고불소화 블록 공중합체 분산체에 의해 고불소계 분산매 내에서 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자가 분산되는 과정을 나타낸 도면이다.

도 2는 합성된 고불소화 블록 공중합체인 PFDMA, PFDMA-*b*-PtBMA, PFDMA-*b*-PMAA의 수평균 분자량, 중량평균 분자량, 분자량 분포를 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 결과이다.

도 3은 합성된 고불소화 블록 공중합체인 PFDMA-*b*-PtBMA 및 PFDMA-*b*-PMAA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 핵자기공명분광법으로 분석한 결과이다.

도 4는 합성된 고불소화 공중합체 바인더인 P(FDMA-*r*-GMA)의 수평균 분자량, 중량평균 분자량, 분자량 분포를 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 결과이다.

도 5는 합성된 고불소화 공중합체 바인더인 P(FDMA-*r*-GMA)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 핵자기공명분광법으로 분석한 결과이다.

도 6은 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자 분산에 사용된 행성밀과 연마기(grinding jar)를 나타낸 도면이다.

도 7은 고불소계 분산매 내에서 고불소화 블록 공중합체 분산제로 분산시킨 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자의 사진을 나타낸 도면이다.

도 8은 고불소계 분산매 내에서 고불소화 블록 공중합체 분산제로 분산시킨 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자의 입경 분포를 입도 분석기로 측정한 결과이다.

도 9는 고불소계 분산매 내에서 고불소화 블록 공중합체 분산제로 분산시킨 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자를 투과전자현미경으로 관찰한 도면이다.

도 10은 고불소계 분산매 내에 분산된 프탈로사이아닌계 녹/청 잉크를 사용하여 박막 형성 후, 자외선 노광 및 현상 공정을 통해 확보된 포토패터닝 결과물의 예시를 나타낸 도면이다.

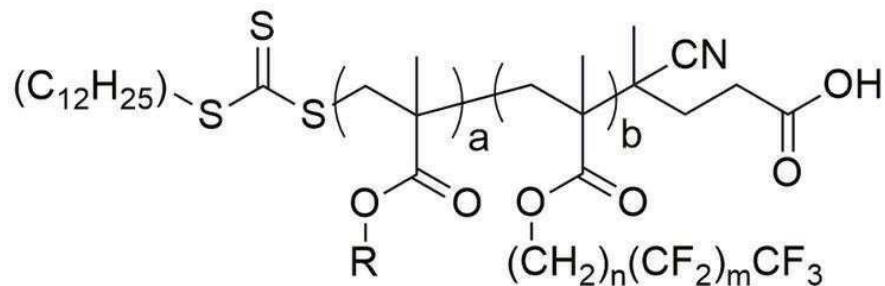
도 11은 본 발명의 안료 분산체로 형성된 컬러필터가 구비된 유기 발광 표시 장치의 일례를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 발명자들은 도 1과 같이, 고불소계 분산매(용제) 내에서 고불소화 블록 공중합체를 분산체로 적용하여, 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자를 분산시켜 프탈로사이아닌계 녹/청 잉크를 제조하였으며, 상기 프탈로사이아닌계 녹/청 잉크는 고불소화 공중합체 바인더 및 광산 발생제와 혼합한 후 포토패터닝을 통해 미세 패터를 형성하는 것을 확인하며 본 발명을 완성하였다.

이에, 본 발명은 프탈로사이아닌계 안료; 고불소계 용제; 및 하기 화학식 1로 표시되는 분산체;를 포함하는 안료 분산체로서, 상기 프탈로사이아닌계 안료는 상기 고불소계 용제에 분산되는 것을 특징으로 하는 안료 분산체를 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 H 또는 $(CH_2)_x-COOH$ 이고, x는 0 내지 12의 정수이며,

a 및 b는 각각 10 내지 100의 정수이고,

n은 1 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 10의 정수임.

상기 고불소계 용제는 하이드로플루오로에테르(hydrofluoroether)계 또는 퍼플루오로카본(perfluorocarbon)계 용제일 수 있으며, 바람직하게는, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)펜테인 [1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)pentane; PF-7600] 또는 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-(트리플루오로메틸)헥세인 [3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)hexane; HFE-7500]일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

상기 분산체는 고불소화 블록 공중합체이며, 바람직하게는, 폴리(세미-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)-블록-폴리(메타크릴산) [poly(semi-perfluorodecyl methacrylate)-block-poly(methacrylic acid)] (PFDMA-b-PMAA)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

상기 분산체는 수평균 분자량(Mn)이 10,000 내지 16,000일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

이하(以下)에서는 지금까지 상술한 본 발명의 안료 분산체로 형성된 컬러필터를 구비하는 유기 발광 표시 장치에 대해 간략히 설명하도록 한다. 다만, 여기서는 구현하고자 하는 색의 발광과 직접적으로 관련된 컬러필터와 화소들을 중심으로 설명하고, 공지기술에 해당하는 표시패널, 게이트 구동부, 소스 드라이브 집적회로, 연성필름, 회로보드 및 타이밍 제어부 등과 같은 유기 발광 표시 장치의 다른 구성에 대해서는 자세한 설명을 생략하도록 한다.

도 11을 참조하면, 본 발명의 유기 발광 표시 장치(10)는, 복수개의 화소들(P1,P2,P3)을 각각 포함하는 단위화

소를 포함한다. 즉, 상기 화소들(P1,P2,P3)은 하나의 단위화소로 정의될 수 있으며, 이 경우 상기 제1 내지 제3 화소들(P1,P2,P3)은 적색, 녹색 및 청색 화소들일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 상기 화소들(P1,P2,P3) 각각은 애노드(Anode) 전극에 해당하는 제1전극(111), 유기발광층(112), 및 캐소드(Cathode) 전극에 해당하는 제2전극(113)을 포함하는 유기발광소자(110)와 함께, 박막 트랜지스터(200)를 구비할 수 있다. 그리고 상기 제2전극(113) 상에는 봉지막(120)을 형성하여, 유기발광층(112)과 제2전극(113)에 산소 또는 수분이 침투하는 것을 방지한다.

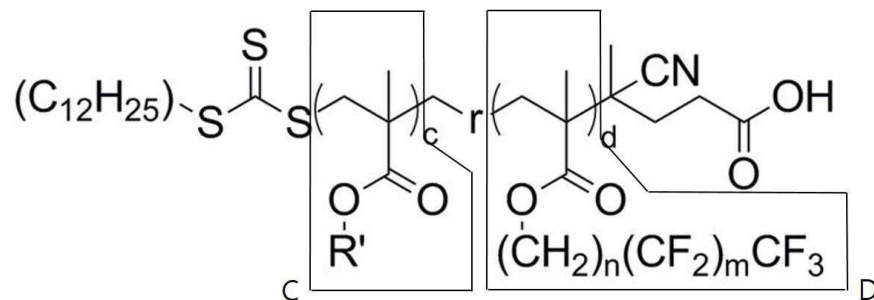
[0047] 상기 각 화소들(P1,P2,P3)은 박막 트랜지스터(200)를 이용하여 게이트 라인으로부터 게이트 신호가 입력되는 경우, 데이터 라인의 데이터 전압에 따라 유기발광소자(110)에 소정의 전류를 공급한다. 이로 인해, 화소들(P1,P2,P3) 각각의 유기발광소자(110)는 소정의 전류에 따라 소정의 밝기로 발광할 수 있다.

[0048] 또한, 화소들(P1,P2,P3)의 유기발광층(112)은, 도 11과 같이 화소들(P1,P2,P3)에 공통층으로 형성되어 백색 광을 발광할 수 있다. 이 경우 상기 봉지막(120) 상에는 각 화소(P1,P2,P3)와 대응되는 영역에 컬러필터들(131,132,133)을 배치하여 구현하고자 하는 색의 광을 발광할 수 있다. 예를 들면, 제1컬러필터(131)를 제1화소(P1)에 대응하도록 배치하고, 제2컬러필터(132)가 제2화소(P2)에 대응되게 배치되며, 제3컬러필터(133)가 제3화소(P3)에 대응하도록 배치할 수 있다. 이에 따라 제1화소(P1)는 제1컬러필터(131)에 의해 제1색의 광을 발광하고, 제2화소(P2)는 제2컬러필터(132)에 의해 제2색의 광을 발광하며, 제3화소(P3)는 제3컬러필터(133)에 의해 제3색의 광을 발광할 수 있다.

[0049] 한편, 전술(前述)한 본 발명의 안료 분산체는 유기 용제에 화학적으로 매우 취약한 재료로 구성된 박막 상부에 녹색 및 청색의 마이크로 패턴 박막을 형성할 수 있기 때문에, 상기 유기 발광 표시 장치(10)의 컬러필터들(131,132,133)을 형성하는 재료로서 최고의 적합성을 갖는다. 여기서 상기 컬러 필터들(131,132,133)은 리소그래피법, 잉크젯법, 인쇄법 등 중에서 선택된 어느 하나의 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

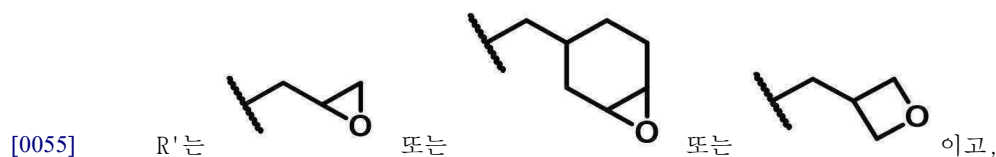
[0051] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 본 발명은 상기 안료 분산체; 하기 화학식 2로 표시되는 고불소화 공중합체 바인더; 및 광산 발생제;를 포함하는 잉크 조성물을 제조하는 제 1공정; 상기 잉크 조성물을 기판에 도포하는 제 2공정; 상기 기판을 가열 처리하여 박막을 형성하는 제 3공정; 상기 박막에 자외선을 조사한 후, 가열 처리하는 제 4공정; 및 상기 박막을 현상액으로 현상하고, 기판 상에 패턴을 형성하는 제 5공정;을 포함하는 착색 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0052] [화학식 2]



[0053]

[0054] 상기 화학식 2에서,



[0056] n은 1 내지 10의 정수이고, m은 3 내지 10의 정수이며,

[0057] c 및 d는 각 단량체의 평균 몰 비를 나타낸 것으로서, c : d는 1 : 2 내지 1 : 0.67 이고, r은 랜덤 공중합체를 의미함.

- [0058] C는 광산 발생제에서 발생한 산에 의해 가교반응이 가능한 단량체이고, D는 고불소화 단량체로 고불소계 용제에 용해가 가능한 단량체임.
- [0059] 상기 제 1공정의 고불소화 공중합체 바인더는 폴리(세미-퍼플루오로데실 메타크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트)[poly(semi-perfluorodecyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)][P(FDMA-*r*-GMA)]일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0060] 상기 제 1공정의 고불소화 공중합체 바인더는 수평균 분자량(Mn)이 12,000 내지 16,000일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0061] 상기 제 1공정의 광산 발생제는 Irgacure® CGI-1907일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 고불소계 용제에 용해가 가능하면서 자외선에 의해 산을 발생시키는 경우 광산 발생제로 사용이 가능하다.
- [0062] 상기 제 3공정의 가열 처리는 90 내지 130℃에서 30초 내지 2분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0063] 상기 제 4공정은 박막에 자외선을 80 내지 800 mW/cm²의 세기로 3 내지 7초 동안 조사한 후, 90 내지 130℃에서 30초 내지 2분 동안 가열 처리하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0065] 이하에서는 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 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0067] **실시예 1: 고불소화 단량체를 포함하는 고불소화 블록 공중합체 형태의 분산제 합성**
- [0068] 1-1) 분자량이 조절된 고불소화 고분자[PFDMA(Macro-CTA)]의 합성
- [0069] 50 cm³ Schlenk 튜브 내에 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecyl methacrylate; FDMA)(3.0 g), 4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐 펜타노익산[4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoic acid; CDSTSP](0.090 g), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobis(isobutyronitrile); AIBN)(0.018 g) 및 벤조트리플루오라이드(benzotrifluoride; BTF)(50 cm³)를 첨가하고 모든 물질을 완전히 용해시켰다. 이후 Freeze-pump-thaw cycle을 3회 수행하여 질소 대기 상태로 치환된 반응 용액을 75℃에서 4시간 동안 교반하였다. 중합된 고분자(PFDMA) 용액을 과량의 n-헥세인(n-hexane)에 침전시켜 연노란색의 침전물을 수득하였다. 추가적으로 미반응 단량체를 제거하기 위해 n-헥세인으로 2-3회 세척하였으며, 고분자를 진공에서 건조시켜 최종적으로 PFDMA(Macro-CTA)를 수득하였다(수득률 : 80%).
- [0070] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ_H = 4.51-3.93 (br, 48H, OCH₂), 2.60-2.21 (br, 48H, CH₂CF₂).
- [0072] 1-2) PFDMA(Macro-CTA)를 사용한 고불소화 블록 공중합체 분산제(PFDMA-*b*-PtBMA)의 합성
- [0073] PFDMA-*b*-PtBMA의 합성은 PFDMA(Macro-CTA)의 중합과 유사한 중합 방법을 적용하였다. 50 cm³ Schlenk 튜브에 PFDMA(Macro-CTA)(3.0 g), 터트-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate; tBMA)(0.38 g), AIBN(0.028 g), BTF(5 cm³)를 첨가하고 모든 물질을 완전히 용해시켰다. 이후 Freeze-pump-thaw cycle을 3회 수행하여 질소 대기 상태로 치환된 반응 용액을 75℃에서 12시간 동안 교반하였다. 중합된 고불소화 블록 공중합체(PFDMA-*b*-PtBMA) 용액을 과량의 n-헥세인에 침전시켜 연노란색의 침전물을 수득하였다. 추가적으로 미반응 단량체를 제거하기 위해 n-헥세인으로 2-3회 세척하였으며, 고불소화 블록 공중합체를 진공에서 건조시켜 최종적으로 PFDMA-*b*-PtBMA를 수득하였다(수득률 : 85%).
- [0074] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ_H = 4.51-3.93 (br, 48H, OCH₂), 2.60-2.21 (br, 48H, CH₂CF₂), 1.57-1.32

(br, 47H, C(CH₃)₃).

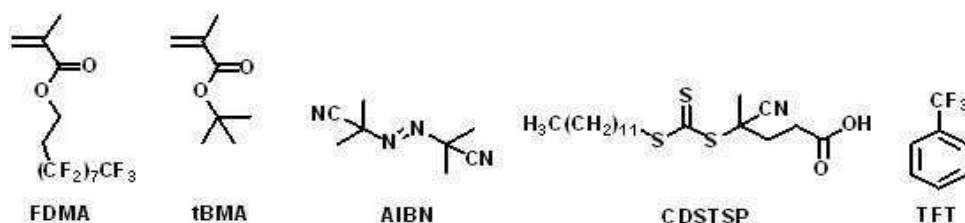
[0076] 1-3) PFDMA-*b*-PtBMA를 사용한 고불소화 블록 공중합체 분산제(PFDMA-*b*-PMAA)의 합성

[0077] 100 cm³ 둥근 바닥 플라스크에 고불소화 블록 공중합체(PFDMA-*b*-PtBMA)(4.0 g) 및 BTF (20 cm³)를 첨가하고, 환류 냉각기(reflux condenser)를 사용하여 150℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이후 과량의 *n*-헥세인에 침전시켜 연노란색의 침전물을 수득하였다. 추가적으로 *n*-헥세인으로 2~3회 세척하였으며, 고불소화 블록 공중합체를 진공에서 건조시켜 최종적으로 PFDMA-*b*-PMAA를 수득하였다(수득률 : 92%).

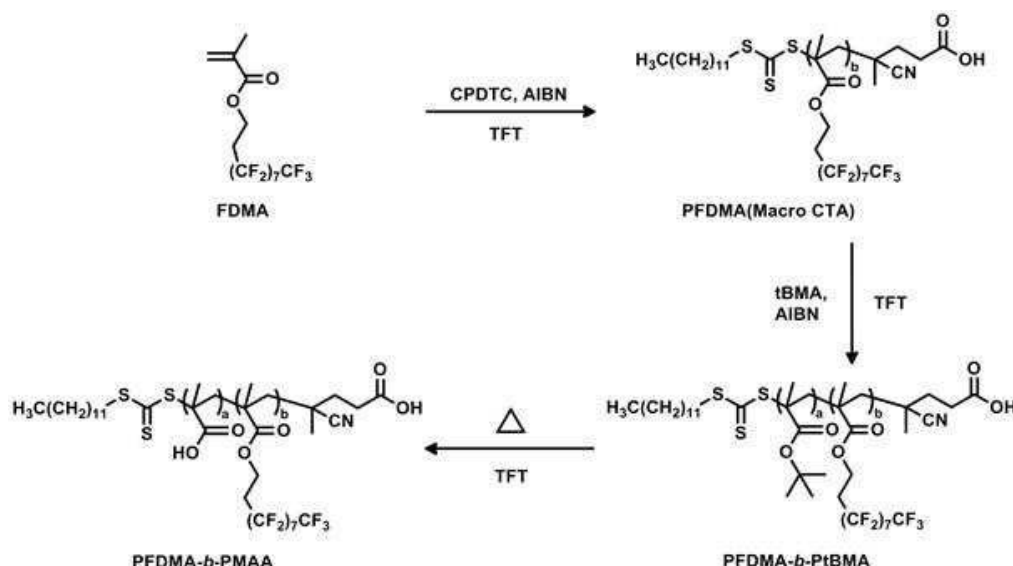
[0078] 하기 화학식 3은 PFDMA, PFDMA-*b*-PtBMA, PFDMA-*b*-PMAA 합성 전과정에 사용된 물질에 대한 구조식을 나타낸 것이며, 하기 반응식 1은 PFDMA(Macro CTA), PFDMA-*b*-PtBMA, PFDMA-*b*-PMAA 합성 과정을 나타낸 것이다.

[0079] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ_H = 4.51-3.93 (br, 48H, OCH₂), 2.60-2.21 (br, 48H, CH₂CF₂), 1.57-1.32 (br, 6H, C(CH₃)₃).

[0081] [화학식 3]



[0084] [반응식 1]



[0086] 상기 반응식 1에서 a 및 b 은 각 단량체의 평균 몰 비를 나타낸 것으로 a 및 b은 각각 10 내지 100의 정수임.

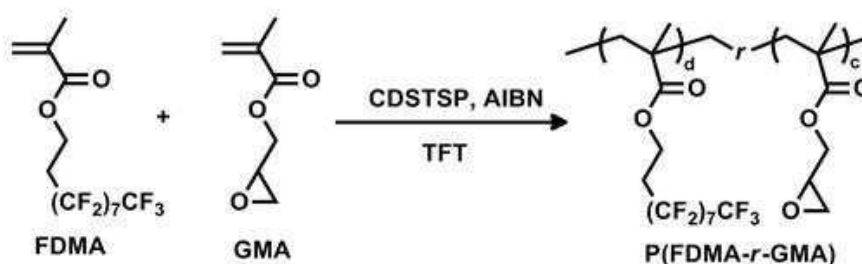
[0088] 실시예 2: 고불소화 블록 공중합체 바인더[P(FDMA-*r*-GMA)]의 합성

[0089] P(FDMA-*r*-GMA)의 합성은 PFDMA(Macro-CTA)의 중합과 유사한 중합 방법을 적용하였다. 50 cm³ Schlenk 튜브에 FDMA(3.0 g), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate; GMA)(0.75 g), CDSTSP(0.11 g), AIBN(0.022

g), BTF(5 cm^3)를 첨가하고 모든 물질을 완전히 용해시켰다. 이후 Freeze-pump-thaw cycle을 3회 수행하여 질소 대기 상태로 치환된 반응용액을 72°C 에서 4시간 동안 교반하였다. 중합된 고불소화 공중합체 바인더[P(FDMA-*r*-GMA)]는 과량의 *n*-헥세인에 침전시켜 연노란색의 침전물을 수득하였다. 추가적으로 미반응 단량체를 제거하기 위해 *n*-헥세인으로 2~3회 세척하였으며, 고불소화 블록 공중합체를 진공에서 건조시켜 최종적으로 P(FDMA-*r*-GMA)를 수득하였다(수득물 : 76%).

[0090] 하기 반응식 2는 P(FDMA-*r*-GMA) 합성 과정을 나타낸 것이다.

[0092] [반응식 2]



[0093]

[0094] 상기 반응식 2에서 c 및 d 은 각 단량체의 평균 몰 비를 나타낸 것으로 c : d는 1 : 2 내지 1 : 0.67 이고, r은 랜덤 공중합체를 의미함.

[0096] **실시예 3: 고불소화 블록 공중합체 분산제와 고불소화 공중합체 바인더를 포함하는 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자의 고불소계 분산매(용제)에서의 분산**

[0097] 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자의 고불소계 분산매에서의 분산을 위해 행성밀(PM100, Letsch)을 사용하였다. 50 cm^3 의 행성밀용 지르코늄 옥사이드(zirconium oxide) 연마기에 실시예 1에서 합성된 고불소화 블록 공중합체 분산제(PFDMA-*b*-PMAA)(0.10 g). 실시예 2에서 합성된 고불소화 공중합체 바인더[P(FDMA-*r*-GMA)](1.5 g), 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자(0.50 g)를 고불소계 분산매인 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)펜테인[1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)pentane; PF-7600](10 cm^3)과 함께 첨가하고, 지르코늄 옥사이드 연마 비드(45 cm^3)를 첨가하였다. 시료가 포함된 행성밀용 지르코늄 옥사이드 연마기 및 행성밀을 사용하여 500 rpm의 속도로 1시간 동안 회전시켜 분산을 수행하였다(도 7).

[0099] **실시예 4: 고불소계 분산매에 분산된 프탈로사이아닌계 녹/청 잉크의 박막형성과 포토패터닝**

[0100] 실시예 3에서 합성된 고불소계 분산매에 분산된 프탈로사이아닌계 녹/청 잉크(10 cm^3)에 박막 형성과 포토패터닝 형성을 위해 광산 발생제(photoacid generator; PAG)인 Irgacure CGI-1907을 0.075 g(P(FDMA-*r*-GMA) 대비 5%(w/w)) 첨가하여 용해시켰다. 형성된 잉크를 세척된 기판 위에 1500 rpm으로 1분간 스핀코팅하여 박막을 형성하였고, 코팅된 기판을 110°C 에서 1분간 가열하여 잔여 PF-7600을 제거하였다. 다음으로 포토마스크를 사용하여 자외선(365 nm, SMT UV Technology spot-type UV-LED curing system)을 2.4 J/cm^2 의 세기로 노광하고, 110°C 에서 1분간 가열한 후, 현상을 위해 PF-7600에 10초간 담가 초음파를 2 내지 15초 동안 처리하여 패턴을 확보하였다(도 10).

[0102] **실험예 1: PFDMA, PFDMA-*b*-PtBMA, PFDMA-*b*-PMAA의 겔 투과 크로마토그래피 분석**

[0103] 실시예 1로부터 합성된 PFDMA, PFDMA-*b*-PtBMA, PFDMA-*b*-PMAA에 대하여 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC) 분석을 수행하여 분자량 및 분자량 분포를 분석하였다. 겔 투과 크로마토그래피 장비(column compartment - YL9131, RI detector - YL9170, Isocratic pump - YL9112N)의 이동상으로는 AK-

225G를 사용하였으며, 중합된 고분자를 1~2%(w/v)의 농도로 이동상에 용해시켜 시료를 제조하였고, 이를 분석에 사용하였다.

[0104] 그 결과, 도 2를 참조하여 보면, PFDMA의 경우, 수평균 분자량이 약 12,700, 중량평균 분자량이 약 15,700, 분자량 분포가 1.23으로 측정되었고, PFDMA-*b*-PtBMA의 경우, 수평균 분자량이 약 13,800, 중량평균 분자량이 약 16,800, 분자량 분포가 1.21로 측정되었으며, PFDMA-*b*-PMAA의 경우, 수평균 분자량이 약 11,900, 중량평균 분자량이 약 14,900, 분자량 분포가 1.25로 측정되었다.

[0106] 실험예 2: PFDMA-*b*-PtBMA 및 PFDMA-*b*-PMAA의 핵자기공명분광법 분석

[0107] 실시예 1-2), 1-3)에 따라 합성된 PFDMA-*b*-PtBMA 및 PFDMA-*b*-PMAA에 대하여 두 단량체의 공중합 비율과 열에 의해 분해된 tBMA의 터트-부톡시(tert-butoxy) 작용기 비율을 확인하기 위해 핵자기공명분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR)을 수행하였다. 핵자기공명분광법 장비로는 Bruker Avance III 400 MHz를 사용하였으며, 측정을 위해 CDCl₃(Deuterated chloroform) 및 1,2-디브로모테트라플루오로에탄(1,2-dibromotetrafluoroethane)을 혼합하여 시료 용해에 사용하였다.

[0108] PFDMA-*b*-PtBMA 블록 공중합체에 대한 분석으로, FDMA 단량체와 tBMA 단량체의 ¹H-NMR 특정 화학적 이동 피크(chemical shift peak)의 면적을 비교하여 두 단량체가 약 4.62 : 1의 비율로 공중합된 것을 확인하였다.

[0109] PFDMA-*b*-PMAA 블록 공중합체에 대한 분석으로, tBMA의 터트-부톡시 작용기의 특정 화학적 이동 피크 면적이 감소된 양을 파악하여 열에 의해 분해된 tBMA 작용기의 비율을 확인하였다. FDMA의 화학적 이동 피크의 면적을 동일하게 하고, tBMA의 화학적 이동 피크의 면적을 비교하여 약 87%의 터트-부톡시 작용기가 분해되었음을 확인하였다(도 3).

[0111] 실험예 3: P(FDMA-*r*-GMA)의 겔 투과 크로마토그래피 분석

[0112] 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-*r*-GMA)에 대하여 겔 투과 크로마토그래피 분석을 수행하여 분자량 및 분자량 분포를 분석하였다. 실험예 1과 동일한 방법으로 시료를 제조하고, 동일한 분석 장비를 사용하여 분석을 수행하였다. 그 결과, 도 4를 참조하여 보면, P(FDMA-*r*-GMA)의 경우, 수평균 분자량이 약 14,000, 중량평균 분자량이 약 22,300, 분자량 분포가 1.59로 측정되었다.

[0114] 실험예 4: P(FDMA-*r*-GMA)의 핵자기공명분광법 분석

[0115] 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-*r*-GMA)에 대하여 두 단량체의 공중합 비율을 확인하기 위해 핵자기공명분광법을 수행하였다. FDMA 단량체와 GMA 단량체의 ¹H-NMR 특정 화학적 이동 피크의 면적을 비교하여 두 단량체가 약 1.46 : 1의 비율로 공중합된 것을 확인하였다(도 5).

[0117] 실험예 5: 고불소화 블록 공중합체 분산제를 사용한 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자의 분산 특성 분석

[0118] 고불소화 블록 공중합체 분산제(PFDMA-*b*-PMAA)에 의한 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자의 분산성 향상 여부를 확인하기 위해, 입도 분석(size distribution analysis)을 수행하였고, 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진을 이용하여 분석하였다. 입도 분석을 위해 전이 및 입도분석기(ELS-Z)를 사용하였으며, PFDMA-*b*-PMAA와 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자를 PF-7600 상에 희박 용액을 제조하여 측정에 사용하였다.

[0119] 그 결과, 도 8을 참조하여 보면, 프탈로사이아닌계 녹색 안료입자의 경우, 평균 262 nm의 입경 크기를 나타냈으며, 프탈로사이아닌계 청색 안료입자의 경우, 평균 329 nm의 입경 크기를 나타내었다.

[0120] 투과전자현미경 사진을 통한 분산성 확인에는 Phillips CM200을 사용하였으며, 도 9와 같이, 프탈로사이아닌계 녹/청 안료입자 모두 우수하게 분산된 경향을 확인할 수 있다.

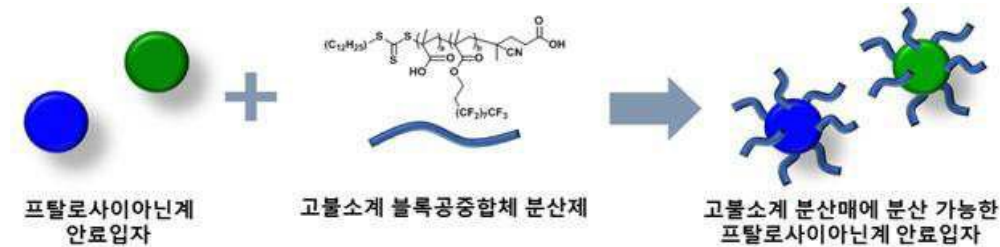
[0122] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체

적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

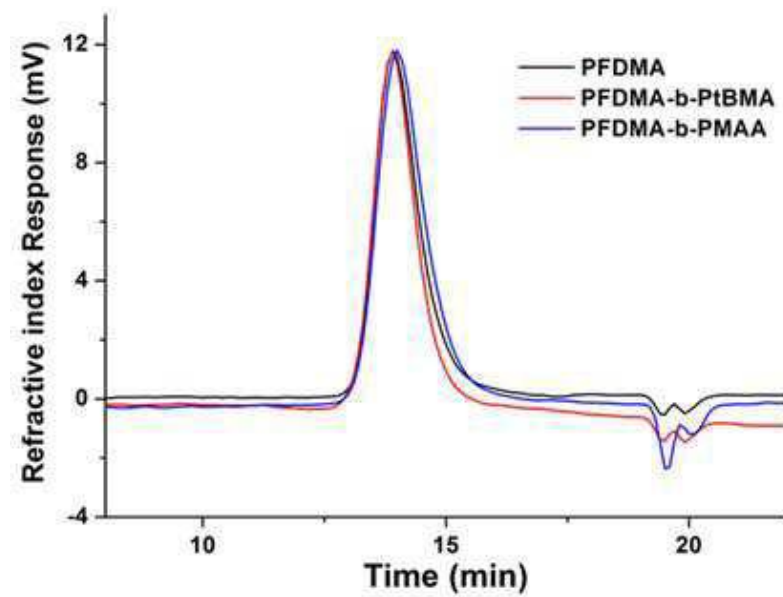
[0123] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

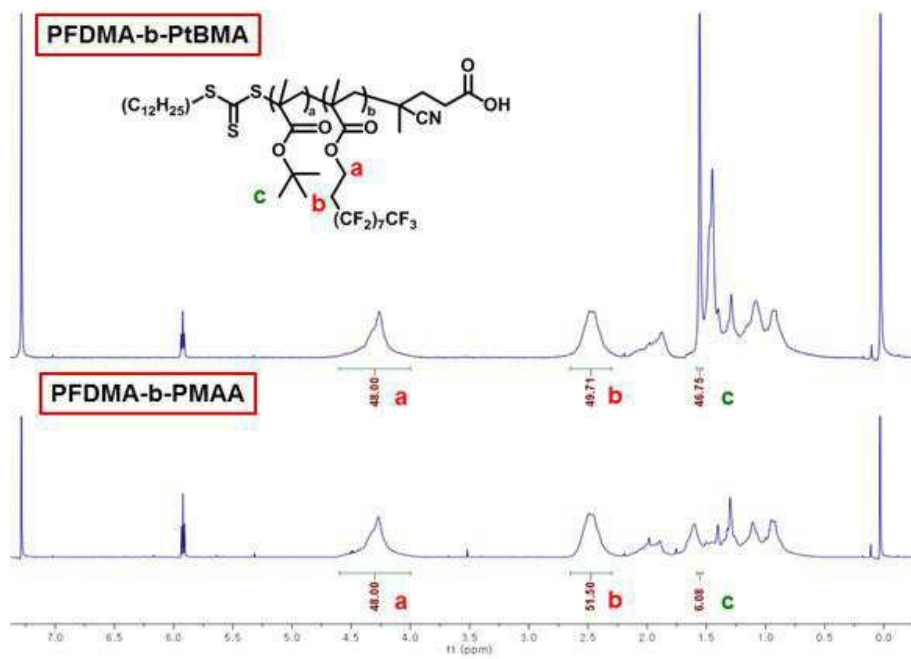


도면2

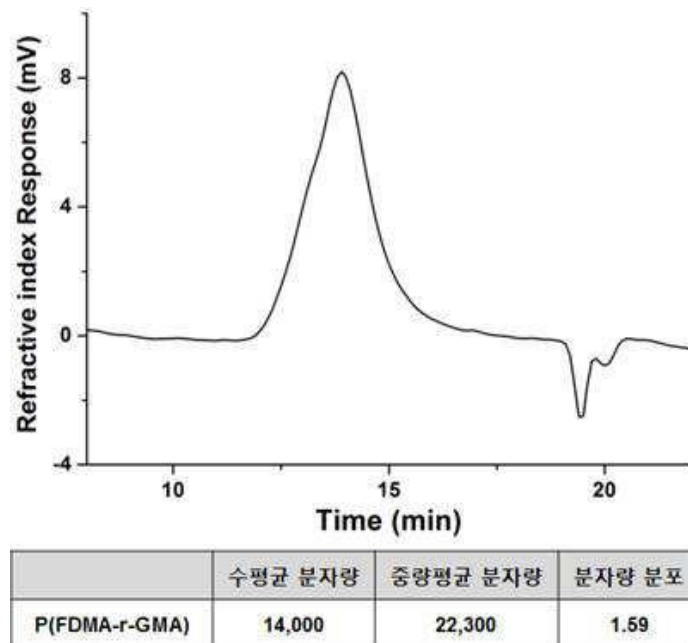


	수평균 분자량	중량평균 분자량	분자량 분포
PFDMA	12,700	15,700	1.23
PFDMA-b-PtBMA	13,800	16,800	1.21
PFDMA-b-PMAA	11,900	14,900	1.25

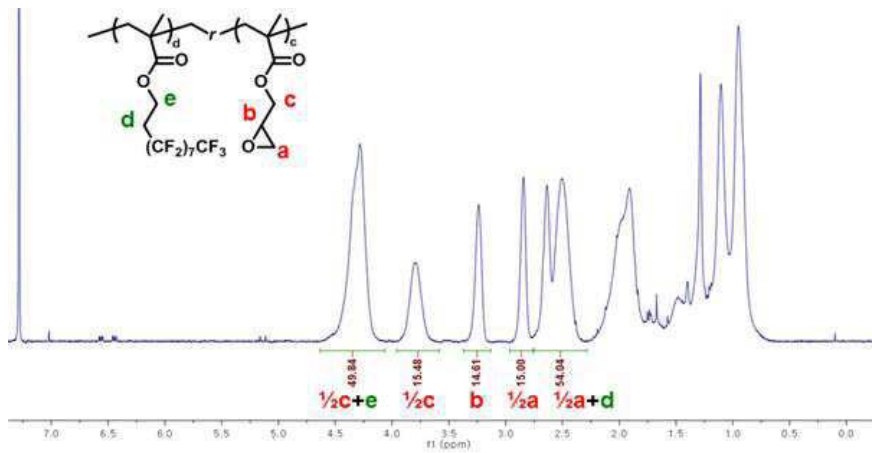
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

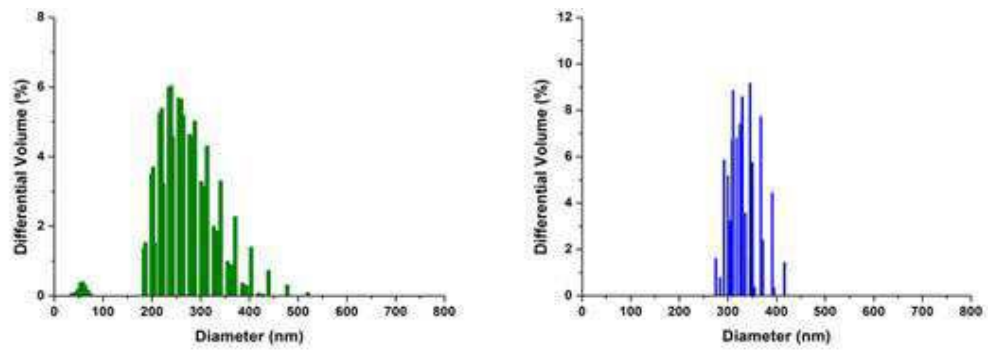


고분소계 블록공중합체 분산제 사용 X



고분소계 블록공중합체 분산제 사용

도면8

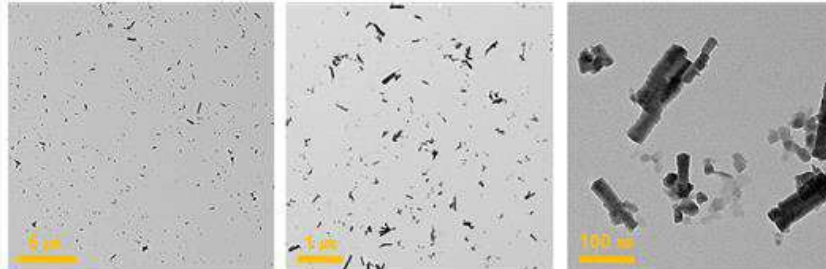


프탈로시아닌계 녹색 안료입자의 분산

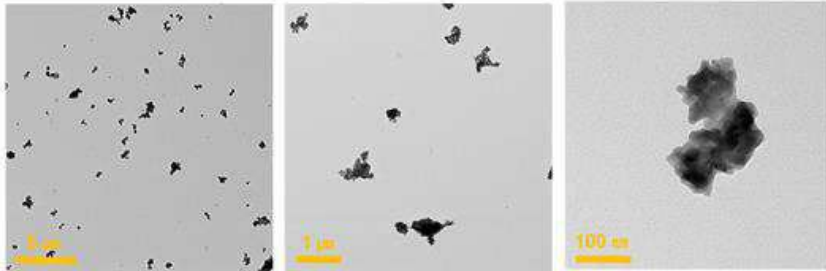
프탈로시아닌계 청색 안료입자의 분산

도면9

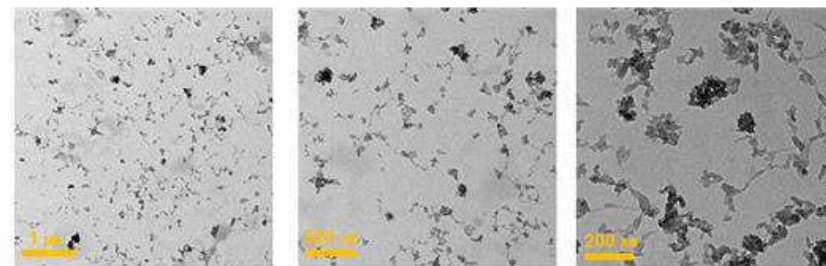
녹색 안료입자
(분산제 X,
에탄올에 분산)



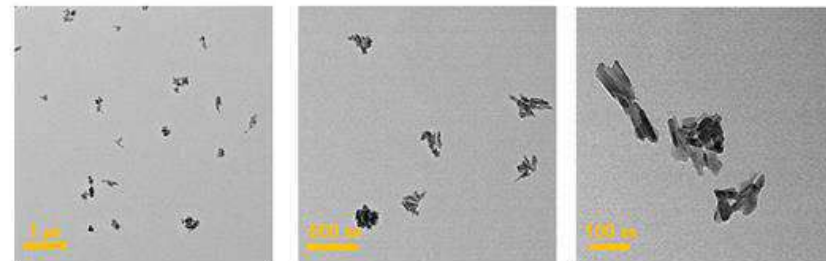
녹색 안료입자
(분산제 사용
PF-7600에 분산)



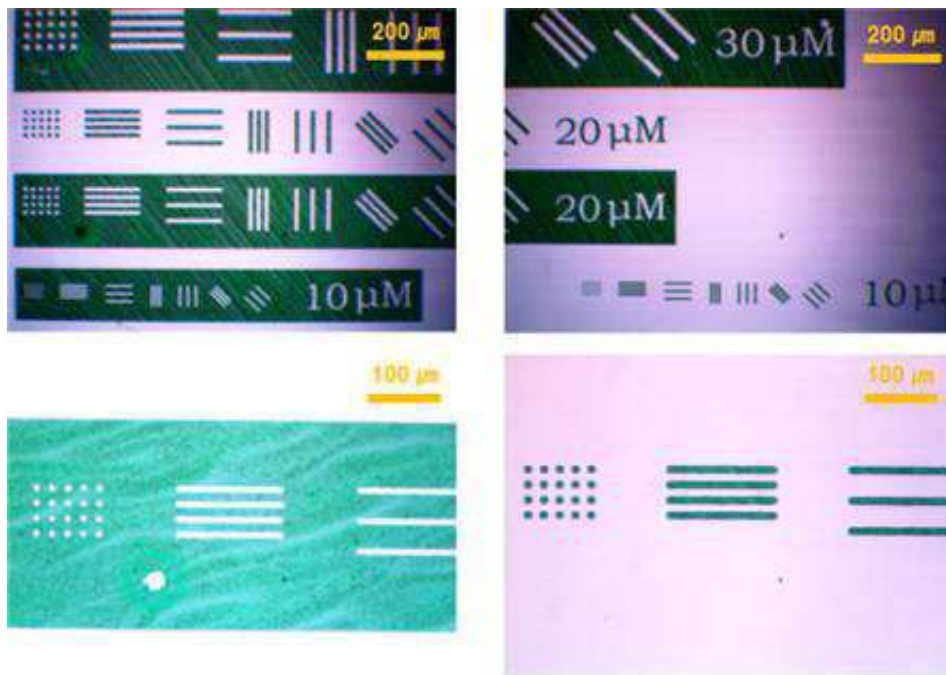
청색 안료입자
(분산제 X,
에탄올에 분산)



청색 안료입자
(분산제 사용
PF-7600에 분산)



도면10



도면11

