



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0071277  
 (43) 공개일자 2018년06월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 51/00* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
*H01L 51/56* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01L 51/0007* (2013.01)  
*H01L 51/5072* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7012081
- (22) 출원일자(국제) 2016년09월29일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년04월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/054405
- (87) 국제공개번호 WO 2017/065983  
 국제공개일자 2017년04월20일
- (30) 우선권주장  
 62/242,342 2015년10월16일 미국(US)

- (71) 출원인  
**다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨**  
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040  
**롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨**  
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
- (72) 발명자  
**리우, 춘**  
 미국 48667 미시간주 미들랜드 빌딩/오피스 30 1712  
**트레포나스, 3세, 피터**  
 미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**특허법인한성**

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전하 수송 막을 제조하는 방법**

**(57) 요약**

유기 전하 수송 막을 제조하는데 유용한 단일 상 액체 제형으로서; 상기 제형은: (a) 5,000 미만의  $M_w$ 를 갖는 제1 폴리머 수지; (b) 적어도 7,000의  $M_w$ 를 갖는 제2 폴리머 수지; (c) 50 내지 165°C의 비점을 갖는 제1 용매; 및 (d) 180 내지 300°C의 비점을 갖는 제2 용매를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/56* (2013.01)

(72) 발명자

**무코파드하이, 슈크리트**

미국 48674 미시간 미들랜드 빌딩 1776

**스펜서, 리암 피.**

미국 77541 텍사스 프리포트 엔. 브라조스포트 블  
러버드 2301

**데보레, 데이비드 디.**

미국 48674 미시간 미들랜드 워싱턴 스트리트 빌딩  
1776

**인만, 애슐리**

미국 48674 미시간 미들랜드 다우 센터 빌딩 1712

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

유기 전하 수송 막을 제조하는데 유용한 단일 액상 제형으로서,

- (a) 5,000 미만의  $M_w$ 를 갖는 제1 폴리머 수지;
- (b) 적어도 7,000의  $M_w$ 를 갖는 제2 폴리머 수지;
- (c) 50 내지 165℃의 비점을 갖는 제1 용매; 및
- (d) 180 내지 300℃의 비점을 갖는 제2 용매를 포함하는, 제형.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 폴리머 수지는 300 내지 3,000의  $M_w$ 를 가지는, 제형.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 폴리머 수지는 8,000 내지 100,000의  $M_w$ 를 가지는, 제형.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 용매는 80 내지 160℃의 비점을 가지는, 제형.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제2 용매는 200 내지 280℃의 비점을 가지는, 제형.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량에 대해 상기 제2 용매의 중량 %는 0.5% 내지 60%인, 제형.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 0.2 내지 20 wt%의 고형물 함량을 가지는, 제형.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 폴리머 수지는 500 내지 2,000의  $M_w$ 를 가지는, 제형.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제2 폴리머 수지는 8,000 내지 40,000의  $M_w$ 를 가지는, 제형.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 폴리머 수지 및 상기 제2 폴리머 수지는 적어도 99% 순도(pure)인, 제형.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매 내의 각각의 총 금속 및 총 할라이드 농도는 10 ppm 이하인, 제형.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매의 순도는 적어도 99.8%인, 제형.

#### 청구항 13

제1항의 1종 이상의 유기 전하 수송 막을 포함하는 전자 디바이스.

**청구항 14**

제1항의 1종 이상의 유기 전하 수송 막을 포함하는 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 전하 수송 막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

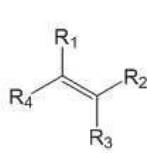
[0002] 평면 패널 유기 발광 다이오드 (OLED) 디스플레이에 사용하기 위한 유기 전하 수송 막을 제조하기 위한 효율적인 방법이 필요하다. 용액 공정은 OLED 용액을 기판에 침착시켜 박막을 형성하고 그 다음 가교결합하고 중합함으로써 대형 평면 패널 OLED 디스플레이를 제작하는 선도적인 기술 중 하나이다. 현재, 용액 공정가능한 폴리머 성 물질은 중간 분자량 ( $M_w$ )을 갖는 가교-결합성 유기 전하 수송 화합물이다. 예를 들면, US2008/0226941은 유기 용매 내에 적어도 10,000의  $M_w$ 를 갖는 수지의 중합을 개시한다. 그러나, 이 참고 문헌은 본 명세서에 기재된 제형을 개시하지 않는다.

**발명의 내용**

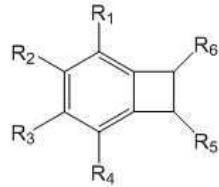
[0003] 본 발명은 유기 전하 수송 막을 제조하는데 유용한 단일 액상 제형을 제공하고; 상기 제형은: (a) 5,000 미만의  $M_w$ 를 갖는 제1 폴리머 수지; (b) 적어도 7,000의  $M_w$ 를 갖는 제2 폴리머 수지; (c) 50 내지 165°C의 비점을 갖는 제1 용매; 및 (d) 180 내지 300°C의 비점을 갖는 제2 용매를 포함함.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

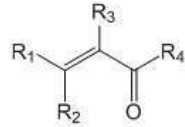
[0004] 달리 구체화되지 않는 한, 백분율은 중량 백분율 (wt%)이고 온도는 °C이다. 달리 구체화되지 않는 한, 조작용은 실온에서 (20-25°C)에서 수행된다. 비점은 대기압에서 (ca. 101 kPa)에서 측정된다. 분자량은 폴리스티렌 표준을 사용하여 크기 배제 크로마토그래피에 의해 결정된다. "폴리머 수지"는 경화되어 가교결합된 막을 형성할 수 있는 모노머, 올리고머 또는 폴리머이다. 바람직하게는 본 폴리머 수지는 부가중합에 의해 중합할 수 있는 분자당 적어도 2종의 기를 갖는다. 중합성 기의 예는 에틸렌 기 (바람직하게는 방향족 고리에 부착됨), 벤조사이클로부텐, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기, 트리플루오로비닐에테르, 신나메이트/갈론, 디엔, 에톡시에틴 및 3-에톡시-4-메틸사이클로부트-2-엔을 포함한다. 바람직한 수지는 하기 구조 중 적어도 하나를 함유한다



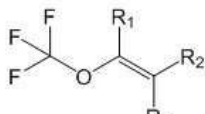
에틸렌 기 ( $R_1, R_2, R_3, R_4$  중 적어도 하나는 바람직하게는 방향족 고리에 부착됨)



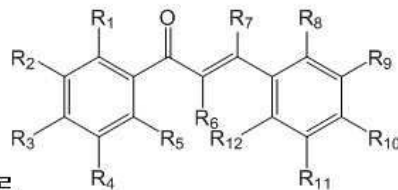
벤조사이클로부텐



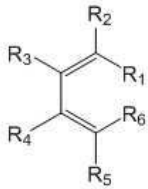
아크릴레이트 ( $R_3=H$ ) 및 메타크릴레이트 ( $R_3=CH_3$ )



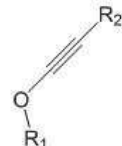
트리플루오로비닐에테르



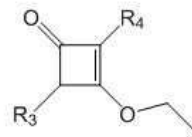
신나메이트/칼콘



부타디엔



에톡시에틴



3-에톡시사이클로부트-2-엔온

[0005]

[0006]

여기서 "R" 기는 독립적으로 수소, 중수소,  $C_1-C_{30}$  알킬, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_{30}$  알킬,  $C_1-C_{30}$  아릴, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_{30}$  아릴이거나 또는 수지 구조의 또 다른 일부를 나타내고; 바람직하게는 수소, 중수소,  $C_1-C_{20}$  알킬, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_1-C_{20}$  아릴, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_{20}$  아릴이거나 또는 수지 구조의 또 다른 일부를 나타내고; 바람직하게는 수소, 중수소,  $C_1-C_{10}$  알킬, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_{10}$  알킬,  $C_1-C_{10}$  아릴, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_{10}$  아릴이거나 또는 수지 구조의 또 다른 일부를 나타내고; 바람직하게는 수소, 중수소,  $C_1-C_4$  알킬, 헤테로-원자 치환된  $C_1-C_4$  알킬이거나, 또는 수지 구조의 또 다른 일부를 나타낸다. 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에서, "R" 기는 연결되어 융합 고리 구조를 형성할 수 있다.

[0007]

"유기 전하 수송 화합물"은 전하를 수용하여 전하 수송 층을 통해 전하를 수송할 수 있는 물질이다. 전하 수송 화합물의 예는 전자를 수용하여 전하 수송 층을 통해 전자를 수송할 수 있는 전하 수송 화합물인 "전자 수송 화합물" 및 전하 수송 층을 통해 양전하를 수송할 수 있는 전하 수송 화합물인 "정공 수송 화합물"을 포함한다. 바람직하게는, 유기 전하 수송 화합물. 바람직하게는, 유기 전하 수송 화합물은 적어도 50 wt% 방향족 고리 (모든 방향족 고리의 분자량을 총 분자량으로 나눔으로 측정됨; 방향족 고리에 융합된 비-방향족 고리는 방향족 고리의 분자량에 포함된다), 바람직하게는 적어도 60%, 바람직하게는 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 90%를 갖는다. 바람직하게는 수지는 유기 전하 수송 화합물이다.

[0008]

본 발명의 바람직한 구현예에서, 용매 및 수지를 포함하여, 사용된 일부 또는 모든 물질은 그것의 천연 동위원소 존재량을 넘어 중수소가 풍부하다. 본 명세서에 나타나는 모든 화합물명 및 구조는 부분적으로 또는 완전히 중수소화된 모든 유사체를 포함하도록 의도된다.

[0009]

바람직하게는, 제1 폴리머 수지는 적어도 100, 바람직하게는 적어도 200, 바람직하게는 적어도 300, 바람직하게는 적어도 400, 바람직하게는 적어도 500, 바람직하게는 적어도 600, 바람직하게는 적어도 700, 바람직하게는 적어도 800; 바람직하게는 4,000 이하, 바람직하게는 3,000 이하, 바람직하게는 2,000 이하, 바람직하게는 1,500 이하, 바람직하게는 1,200 이하, 바람직하게는 1,100 이하의  $M_n$ 를 가진다. 바람직하게는, 제1 폴리머 수

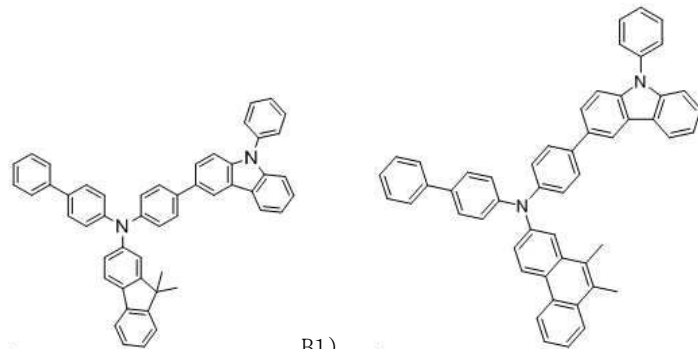
지는 적어도 60% (바람직하게는 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 95%)의, 적어도 5개 방향족 고리, 바람직하게는 적어도 6개를 함유하는 모노머를 포함하고; 이 특징을 갖지 않는 다른 모노머가 또한 존재할 수 있다. 바람직하게는, 수지는 적어도 60% (바람직하게는 적어도 75%)의, 트리아릴아민, 카바졸, 및 플루오렌 고리계 중 적어도 하나를 함유하는 모노머를 포함한다.

[0010] 바람직하게는, 제2 폴리머 수지는 적어도 8,000, 바람직하게는 적어도 9,000, 바람직하게는 적어도 10,000; 바람직하게는 200,000 이하, 바람직하게는 100,000 이하, 바람직하게는 50,000 이하, 바람직하게는 40,000 이하, 바람직하게는 30,000 이하, 바람직하게는 20,000 이하, 바람직하게는 15,000 이하의  $M_w$ 를 가진다.

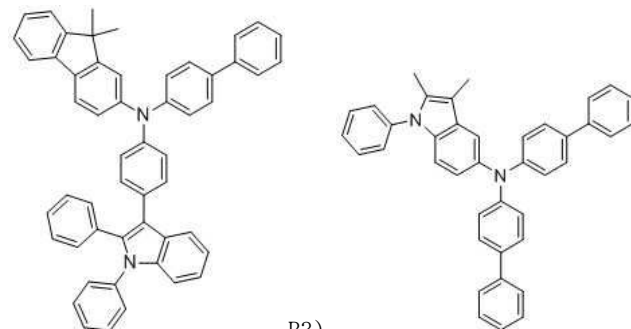
바람직하게는, 제2 폴리머 수지는 적어도 60% (바람직하게는 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 95%)의, 적어도 5개 방향족 고리, 바람직하게는 적어도 6개를 함유하는 중합된 모노머를 포함하고; 이 특징을 갖지 않는 다른 모노머가 또한 존재할 수 있다. 바람직하게는, 수지는 적어도 50% (바람직하게는 적어도 70%)의, 트리아릴아민, 카바졸 및 플루오렌 고리계 중 적어도 하나를 함유하는 중합된 모노머를 포함한다.

[0011] 바람직하게는, 폴리머 수지는 고형물 기준으로 액체 크로마토그래피/질량 분광분석법 (LC/MS)에 의해 측정될 때, 적어도 99% 순도(pure)이고, 바람직하게는 적어도 99.5%, 바람직하게는 적어도 99.7% 순도이다. 바람직하게는, 본 발명의 제형은 10 ppm 이하의 금속, 바람직하게는 5 ppm 이하를 함유한다.

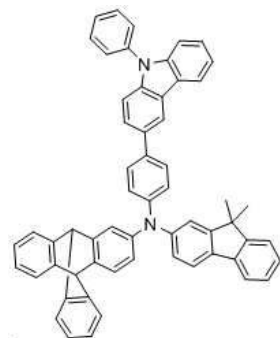
[0012] 제1 폴리머 수지로 또는 제2 폴리머 수지의 중합된 성분으로 유용한 모노머는, 예를 들면, 하기 실시예 1에 기재된 모노머 A, B 및 C뿐만 아니라 중합성 기로 치환된 적어도 1종의 아릴-H를 갖는 하기 구조를 포함한다.



[0013] B1), B2),



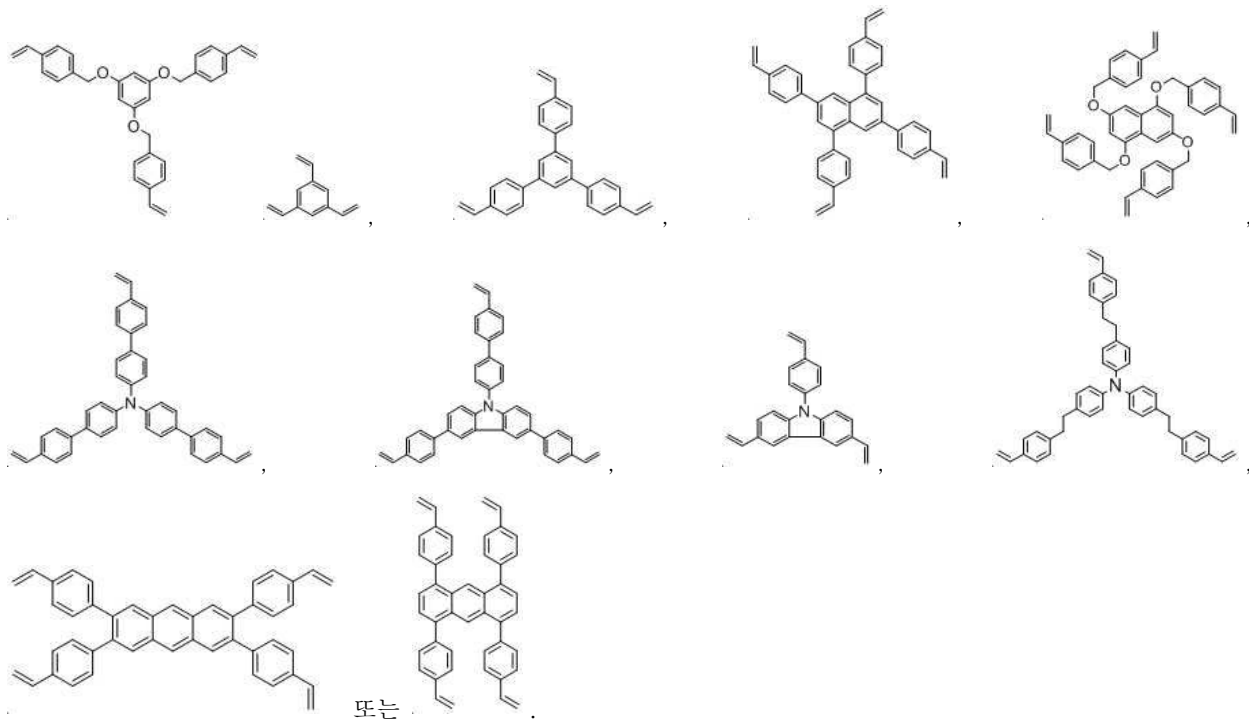
[0014] B3), B4),



[0015] B5)

[0016] 필연적으로 전하 수송 화합물이 아닌 가교결합체가 제형 내에 또한 포함될 수 있다. 바람직하게는, 이들 가교결합체는 적어도 60 wt% 방향족 고리 (이전에 정의된 바와 같음), 바람직하게는 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 75 wt%를 포함한다. 바람직하게는, 본 가교결합체는 3 내지 5개의 중합성 기, 바람직하게는 3 또는 4개를 가진

다. 바람직하게는, 본 중합성 기는 방향족 고리에 부착된 에테닐 기이다. 바람직한 가교결합제는 아래에 도시되어 있다



[0018] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 제1 용매는 적어도 60℃, 바람직하게는 적어도 70℃, 바람직하게는 적어도 80℃, 바람직하게는 적어도 90℃, 바람직하게는 적어도 100℃, 바람직하게는 적어도 110℃, 바람직하게는 적어도 120℃; 바람직하게는 160℃ 이하, 바람직하게는 155℃ 이하의 비점을 가진다. 바람직하게는, 본 제1 용매는 할로젠 원자 또는 카보닐 기를 함유하지 않는다. 바람직하게는, 본 제1 용매는 탄화수소 또는 에테르, 바람직하게는 7 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 것이다. 바람직하게는, 본 제1 용매는 방향족 용매, 즉, 적어도 1종의 방향족 고리를 갖는 것이고; 방향족 용매는 또한 지방족 치환체 또는 지방족 고리를 가질 수 있다. 특별히 바람직한 제1 용매는, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌 (각각의 이성질체 또는 이들의 혼합물), 에틸벤젠, 프로필벤젠, 큐멘 및 아니솔을 포함한다.

[0019] 바람직하게는, 제2 용매는 적어도 190℃, 바람직하게는 적어도 200℃, 바람직하게는 적어도 210℃, 바람직하게는 적어도 220℃, 바람직하게는 적어도 230℃; 바람직하게는 280℃ 이하, 바람직하게는 270℃ 이하, 바람직하게는 260℃ 이하의 비점을 갖는다. 바람직하게는, 본 제2 용매는 할로젠 원자 또는 카보닐 기를 함유하지 않는다. 바람직하게는, 본 제2 용매는 탄화수소 또는 에테르, 바람직하게는 10 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 것이다. 바람직하게는, 본 제2 용매는 방향족 용매, 즉, 적어도 1종의 방향족 고리를 갖는 것이고; 방향족 용매는 또한 지방족 치환체 또는 지방족 고리를 가질 수 있다. 특별히 바람직한 제2 용매는, 예를 들면, 테트라린, n-부틸페닐 에테르, 사이클로헥실벤젠, 1-메틸나프탈렌, 디페닐 에테르 및 1-에틸나프탈렌을 포함한다.

[0020] 바람직하게는, 제1 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 제2 용매의 중량 %는 0.5% 내지 60%; 바람직하게는 적어도 1%, 바람직하게는 적어도 2%, 바람직하게는 적어도 5%; 바람직하게는 50% 이하, 바람직하게는 40% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하이다.

[0021] 바람직하게는, 각각의 제1 및 제2 용매는 기체 크로마토그래피-질량 분광분석법 (GC/MS)에 의해 측정될 때 적어도 99.8%, 바람직하게는 적어도 99.9%의 순도를 가진다.

[0022] 바람직하게는, 제형의 고형물 퍼센트, 즉, 제형의 총 중량에 대해 모노머 및 폴리머의 백분율은 0.2 내지 20 wt%; 바람직하게는 적어도 0.5 wt%, 바람직하게는 적어도 1 wt%, 바람직하게는 적어도 1.5 wt%; 바람직하게는 15 wt% 이하, 바람직하게는 10 wt% 이하, 바람직하게는 7 wt% 이하, 바람직하게는 4 wt% 이하이다.

[0023] 본 발명은 더욱이 유기 전하 수송 막과 제형을 표면, 바람직하게는 또 다른 유기 전하 수송 막, 및 인듐-주석-산화물 (ITO) 유리 또는 실리콘 웨이퍼 상에 도포함에 의해 막을 생산하는 방법에 대한 것이다. 상기 막은 제형을 표면 상에 도포하고, 50 내지 150℃ (바람직하게는 80 내지 130℃)의 온도에서 베이킹하고, 그 다음 130 내

지 210℃ (바람직하게는 150 내지 200℃의 온도에서 열적 가교결합함에 의해 형성된다. 바람직하게는, 경화된 막은 베이킹되어, 바람직하게는 200 내지 250℃ (바람직하게는 200 내지 225℃)의 온도에서 고-비등 용매를 제거한다.

[0024] 바람직하게는, 본 발명에 따라 생산된 폴리머 막의 두께는 1 nm 내지 100 마이크로, 바람직하게는 적어도 10 nm, 바람직하게는 적어도 30 nm, 바람직하게는 10 마이크로 이하, 바람직하게는 1 마이크로 이하, 바람직하게는 300 nm 이하이다. 스핀-코팅된 막의 두께는 주로 용액 내 고형물 함량 및 회전 속도에 의해 결정된다. 예를 들면, 2000 rpm 회전 속도에서, 2, 5, 8 및 10 wt% 폴리머 수지 제형화된 용액은 각각 30, 90, 160 및 220 nm의 막 두께를 초래한다. 습성 막은 베이킹 및 가교결합 후에 5% 이하 수축한다.

[0025] 실시예

[0026] 낮은 및 높은 비점 용매의 실시예

용매 명칭	유형	B.P.(°C)	D	P	H	RED	M.P.(°C)
<b>저비점 용매</b>							
아니솔	방향족 에테르	154	17.8	4.1	6.7	0.51	-37
o-자일렌	방향족	144	17.8	1	3.1	0.91	-24
톨루엔	방향족	111	18.0	1.4	2.0	1.00	-95
<b>고비점 용매</b>							
용매 명칭	유형	B.P.(°C)	D	P	H	RED	M.P.(°C)
테트라린	방향족, 수소화됨	206	19.6	2.0	2.9	1.22	-36
사이클로헥실벤젠	방향족, 사이클로-알킬	234	19.34	0.9	2.23	1.34	5
1-메틸 나프탈렌	방향족, N-알킬	245	19.7	0.8	4.7	1.34	-30
디페닐 에테르	방향족 에테르	254	19.6	3.2	5.8	1.05	25
1-에틸 나프탈렌	방향족, N-알킬	259	N/A	N/A	N/A	가용성	15

[0027]

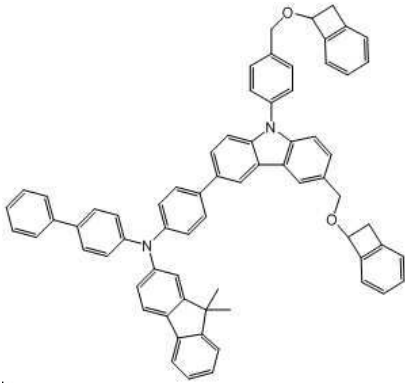
[0028] D: (MPa)<sup>0.5</sup>의 단위로 분산물 함착 파라미터; P: (MPa)<sup>0.5</sup>의 단위로 극성 함착 파라미터; H: (MPa)<sup>0.5</sup>의 단위로 수소 결합 함착 파라미터; RED: 상대 에너지 차이.

[0029] Hansen 용해도 파라미터의 이론과 그것의 적용에 대한 세부사항은 문헌 ["Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook" CRC Press, 2000]에서 찾아볼 수 있다.

[0030] 실시예 1 모노머 A, B & C의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 막

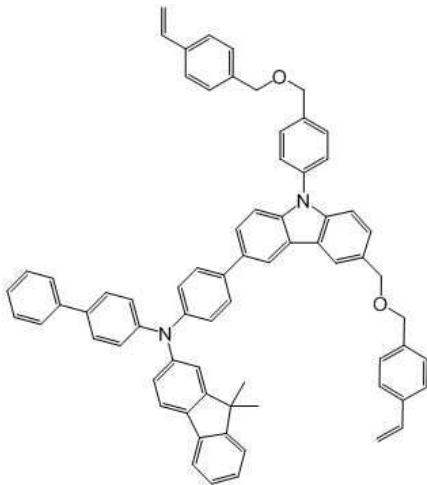


[0031] 모노머 A는 하기 구조를 갖는다



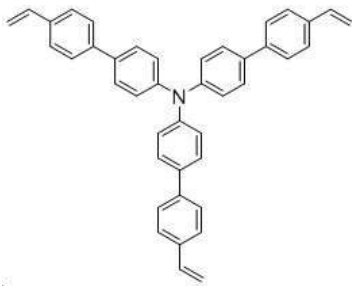
[0032]

[0033] 모노머 B는 하기 구조를 갖는다:



[0034]

[0035] 모노머 C는 하기 구조를 갖는다



[0036]

[0037] 모노머 A, B & C로부터 제조된 폴리머의 분자량이 결정되었다:

MW (Da)	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	PDI
A, B & C로부터 높은 MW 폴리머	4,111	11,497	31,177	93,790	2.80

[0038]

[0039] 1) 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 수지의 제조: 폴리머 고체 분말을 요망된 조성을 갖는 고비점 및 저비점 용매의 혼합물에 직접적으로 용해시켜 2wt% 용액을 제조하였다. 수득한 용액을 Si 웨이퍼 상에 증착하기 전에 0.2 $\mu$ m PTFE 주사기 필터를 통해 여과하였다.

[0040] 2) 열적으로 가교결합된 폴리머 막의 제조: Si 웨이퍼는 사용하기 전에 2분 동안 UV-오존으로 전처리하였다. 상기 여과된 용액 몇 방울을 전처리된 Si 웨이퍼 상에 침착되게 하였다. 5초 동안 500rpm 그리고 그 다음 30초 동

안 2000rpm으로 회전 코팅하여 박막을 수득하였다. 수득한 막은 그런 다음 N<sub>2</sub> 탈기 박스 안으로 이송하였다. "습성" 막은 1분 동안 100℃에서 사전 베이킹하여 대부분의 잔류 저비점 용매를 제거하였다. 그 뒤에, 상기 막을 15 내지 60분 동안 170℃ 또는 5 내지 20분 동안 190℃에서 열적으로 가교결합시키고, 그 다음 1분 동안 205℃에서 사후 베이킹하여 잔류 고비점 용매를 막에서 제거하였다.

[0041] 3) 열적으로 가교결합된 폴리머 막에 대한 박리 시험: 열적으로 가교결합된 막의 "초기" 두께를 M-2000D 엘립소미터 (J. A. Woollam Co., Inc.)를 사용하여 측정하였다. 그런 다음, 아니솔 몇 방울을 막 위에 첨가하여 물방울을 형성했다. 90초 후, 30초 동안 3500rpm으로 아니솔 용매를 회전 제거하였다. 막의 "박리" 두께는 엘립소미터를 사용하여 즉시 측정하였다. 그런 다음 막을 N<sub>2</sub> 탈기 박스로 옮기고 100℃에서 1분 동안 사후 베이킹하여 막에서 임의의 팽윤된 아니솔을 제거하였다. "최종" 두께는 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 막 두께는 Cauchy 모델을 사용하여 결정하였고 1cm × 1cm 영역에서 9 = 3 × 3 포인트 이상으로 평균화되었다.

[0042] 이들 실시예에서 사용된 아니솔 및 테트라린의 순도 및 할라이드 분석은 아래와 같다:

	순도	할라이드	금속
아니솔	100%	0.44 ppm	9.85 ppb
테트라린	100%	<5 ppm*	<20 ppb*

[0043]

[0044] \* 사양 한계

[0045] 박리 시험은 고비점 테트라린의 존재하에서 폴리머 막의 가교결합의 정도에 대한 열적 가교결합 조건의 효과를 연구하기 위해 적용되었다. 아래 표에서 나타낸 바와 같이, 존재하는 고비점의 테트라린은 박리 시험에서 막 손실을 줄이는 데 도움이 되어, 더 높은 가교결합도를 나타낸다. 더 높은 가교결합 온도 및 더 높은 수준의 고비점 테트라린이 보다 낮은 막 손실을 초래한다는 것이 또한 밝혀졌다.

온도 (°C)시간(분)	초기 두께 (nm)	최종 두께 (nm)	막 손실 (nm)
참조: 순수한 아니솔 용매로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
170/15	30.15±0.13	19.47±0.29	-10.68
170/30	29.96±0.44	22.02±0.23	-7.94
170/60	30.43±0.53	23.14±0.49	-7.29
205/5	29.76±0.13	25.78±0.14	-3.98
205/10	29.81±0.18	25.86±0.16	-3.95
205/20	29.79±0.07	25.92±0.19	-3.87
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물 (98:2)로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
170/15	31.25±0.09	24.67±0.11	-6.58
170/30	31.07±0.03	24.32±0.06	-6.75
170/60	30.82±0.06	24.14±0.08	-6.68
190/5	33.40±0.17	27.37±0.16	-6.03
190/10	33.75±0.16	27.64±0.19	-6.11
190/20	33.71±0.04	27.72±0.14	-5.99
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물 (95:5)로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
170/15	31.25±0.05	24.97±0.10	-6.28
170/30	31.30±0.06	24.88±0.05	-6.42
170/60	31.10±0.25	24.90±0.24	-6.20
190/5	33.59±0.33	27.59±0.19	-6.00
190/10	33.19±0.05	27.21±0.14	-5.98
190/20	33.45±0.17	27.52±0.10	-5.93
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물 (90:10)로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
170/15	30.26±0.45	24.24±0.35	-6.02

[0046]

170/30	29.64±0.16	23.71±0.11	-5.93
170/60	29.73±0.22	23.91±0.24	-5.82
190/5	28.93±0.08	23.77±0.16	-5.16
190/10	29.11±0.09	24.05±0.06	-5.06
190/20	29.48±0.08	24.69±0.13	-4.79

[0047]

[0048]

다양한 고비점 용매를 190C에서 15분 동안 열적 가교결합 후 폴리머 막의 가교결합도에 대한 그것의 효과에 대해 또한 선별하였다. 하기 표에 나타낸 바와 같이, 가교결합도는 비점과 고비점 용매의 장입 수준과 함께 증가하는 경향이 있다.

아니솔: 높은 비등 용매 중량 비	초기 두께 (nm)	최종 두께 (nm)	막 손실 (nm)
아니솔 및 사이클로헥타논의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (모노머 A,B,C)의 박막			
100/0	41.36±0.18	33.70±0.13	- 7.66
95/5	40.67±0.07	34.13±0.16	- 6.54
75/25	42.62±0.08	36.09±0.06	- 6.53
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
100/0	41.36±0.18	33.70±0.13	- 7.66
95/5	41.53±0.06	33.93±0.08	- 7.60
75/25	39.52±0.09	32.54±0.22	- 6.98
50/50	33.86±0.34	28.19±0.27	- 5.67
아니솔 및 사이클로헥실벤젠의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
100/0	41.36±0.18	33.70±0.13	- 7.66
95/5	33.30±0.14	27.38±0.14	- 5.92
75/25	32.16±0.12	26.75±0.24	- 5.41
50/50	26.24±0.35	22.35±0.29	- 3.89
아니솔 및 디페닐 에테르의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
100/0	41.36±0.18	33.70±0.13	- 7.66
95/5	35.47±0.03	29.12±0.10	- 6.35
75/25	31.82±0.15	25.92±0.14	- 5.90
50/50	24.62±1.49	20.08±0.92	- 4.54
아니솔 및 1-에틸 나프탈렌의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
100/0	41.36±0.18	33.70±0.13	- 7.66
95/5	35.47±0.03	29.12±0.10	- 6.35
90/10	38.00±0.08	31.81±0.09	- 6.19

[0049]

[0050]

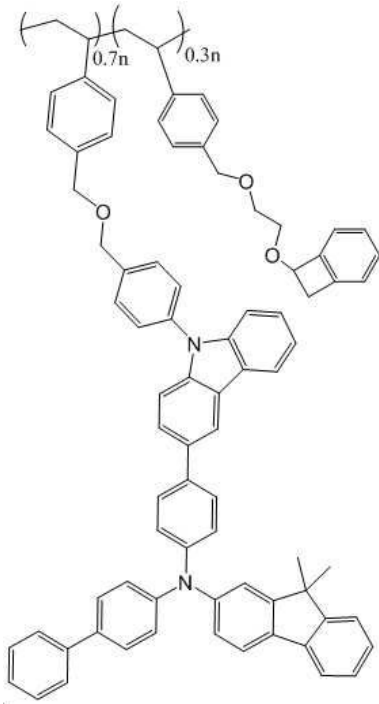
[0051]

실시예 2 용매 혼합물로부터 높은 MW 가교결합된 폴리머 A 막

폴리머 A는 하기 구조를 가지고 분자량은 아래와 같다

[0052]

MW (Da)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>z+1</sub>	PDI
높은 MW 폴리머 A	19,941	56,004	126,177	218,454	2.81



[0053]

[0054]

1) 높은 MW 폴리머 A 용액의 제조: 폴리머 고체 분말을 90 대 10의 아니솔 대 테트라린 중량 비로 저비점 아니솔 및 고비점 테트라린의 혼합물에 직접적으로 용해시켜 2wt% 용액을 제조하였다. 수득한 용액을 Si 웨이퍼 상에 증착하기 전에 0.2 $\mu$ m PTFE 주사기 필터를 통해 여과하였다.

[0055]

2) 열적으로 가교결합된 폴리머 A 폴리머 막의 제조: Si 웨이퍼는 사용하기 전에 2분 동안 UV-오존으로 전처리하였다. 상기 여과된 용액 몇 방울을 전처리된 Si 웨이퍼 상에 침착되게 하였다. 5초 동안 500rpm 그리고 그 다음 30초 동안 2000rpm으로 회전 코팅하여 박막을 수득하였다. 수득한 막은 그런 다음 N<sub>2</sub> 탈기 박스 안으로 이송하였다. "습성" 막은 1분 동안 100 $^{\circ}$ C에서 사전 베이킹하여 대부분의 잔류 저비점 아니솔을 제거하였다. 그 뒤에, 상기 막을 5 내지 40분 동안 190 $^{\circ}$ C에서 열적으로 가교결합시켰다. 참조 폴리머 A 막을 또한 상기 프로토콜에 따라 제조하였고, 단 테트라린은 용액에 첨가되지 않았고 열적 가교결합은 가교결합을 위해 205 $^{\circ}$ C/5 내지 20분으로 수행되었다.

[0056]

3) 열적으로 가교결합된 폴리머 A 막에 대한 박리 시험: 열적으로 가교결합된 막의 "초기" 두께를 M-2000D 엘립소미터 (J. A. Woollam Co., Inc.)를 사용하여 측정하였다. 그런 다음, 아니솔 몇 방울을 막 위에 첨가하여 물방울을 형성했다. 90초 후, 30초 동안 3500rpm으로 아니솔 용매를 회전 제거하였다. 막의 "박리" 두께는 엘립소미터를 사용하여 즉시 측정하였다. 그런 다음 막을 N<sub>2</sub> 탈기 박스로 옮기고 100 $^{\circ}$ C에서 1분 동안 사후 베이킹하여 막에서 임의의 팽윤된 아니솔을 제거하였다. "최종" 두께는 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 막 두께는 Cauchy 모델을 사용하여 결정하였고 1cm  $\times$  1cm 영역에서 9 = 3  $\times$  3 포인트 이상으로 평균화되었다.

[0057]

박리 시험은 고비점 용매로서 테트라린의 도입에 의해 폴리머 A 막의 가교결합을 연구하기 위해 적용되었다. 아래 표에서 나타낸 바와 같이, 10 wt% 테트라린의 존재는 190 $^{\circ}$ C/ $\geq$  20분 열적 결합 후 약 1nm 손실로 막 손실을 줄이는 데 도움이 되어, 완전히 가교결합된 막을 나타낸다. 이 성능은 고비점 용매 첨가제의 부재에서 205 $^{\circ}$ C에서 가교결합하는 폴리머 A와 비교할만하다. 따라서, 고비점 테트라린은 15 $^{\circ}$ C 만큼 전체 가교결합하는 온도를 성공적으로 감소하고, 이는 낮은 가교결합 온도가 항상 바람직하기 때문에 제조시 바람직하다.

온도 (°C)/시간(분)	초기 두께 (nm)	최종 두께 (nm)	막 손실 (nm)
참조: 순수한 아니솔 용매로부터 높은 MW 폴리머 A 의 박막			
205/5	33.48±0.20	32.69±0.16	-0.79
205/10	33.32±0.07	32.42±0.10	-0.90
205/20	33.03±0.11	32.30±0.11	-0.73
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물 (90:10wtwt)로부터 높은 MW 폴리머 A 의 박막			
190/05	35.47±0.33	33.47±0.12	-2.00
190/10	35.94±0.15	34.60±0.23	-1.34
190/20	35.52±0.05	34.50±0.15	-1.02
190/40	35.56±0.27	34.40±0.28	-1.16

[0058]

[0059]

실시예 3: 모노머 A, B & C로부터 높은 폴리머 막의 이방성

[0060]

A, B & C 폴리머 막에 대한 이방성 측정: 엘립소미터를 적용하여 열적 가교결합 후 및 박리 시험 (M-2000D 엘립소미터, J. A. Woollam Co., Inc.) 전 막의 이방성을 분석하였다. 이방성 지수인,  $n_o - n_e$ 는 Cauchy 모델로부터 시작하여 B-Spline 모델로 그리고 마지막으로 이방성 Gen-Osc 모델로 되는, 단계적인 모델링을 통해 획득되었고, 그리고  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  영역에서  $9 = 3 \times 3$  포인트 이상으로 평균화되었다.

[0061]

하기 표에서 나타낸 바와 같이, 고비점 용매의 존재는 가교결합된 A, B & C 막의 이방성을 증가하는데 도움이 된다. 상당히 더 높은 이방성이 더 높은 비점 용매의 더 높은 장입 수준에서 획득될 수 있어, 전하 이동도 향상에 바람직하다는 것이 발견되었다.

아니솔: 높은 비등 용매 중량 비	n_o-n_e (632.8nm) 평균	n_o-n_e (632.8nm) 표준편차
참조: 순수한 아니솔 용매로부터 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막		
100/0	0.02773	0.00690
아니솔 및 사이클로헥타논의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (모노머 A, B, C)의 박막		
95/5	0.02817	0.00354
75/25	0.02220	0.00102
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막		
95/5	0.02585	0.00152
75/25	0.04111	0.00719
50/50	0.04682	0.00963
아니솔 및 사이클로헥실벤젠의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막		
95/5	0.05022	0.00676
75/25	0.06005	0.00681
50/50	0.12370	0.00560
아니솔 및 디페닐 에테르의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막		
95/5	0.03847	0.00241
75/25	0.05500	0.00941
50/50	0.13357	0.02686
아니솔 및 1-에틸 나프탈렌의 용매 혼합물로부터 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막		
95/5	0.04120	0.00256
90/10	0.04176	0.00808

[0062]

[0063] 이들 실시예에서 사용된 사이클로헥실벤젠, 디페닐 에테르 및 1-에틸나프탈렌의 사양 한계는 아래와 같았다:

	순도	할라이드	금속
사이클로헥실벤젠	100%	<5 ppm	<20 ppb
디페닐 에테르	100%	<5 ppm	<20 ppb
1-에틸나프탈렌	100%	<5 ppm	<20 ppb

[0064]

[0065] 실시예 4: 아니솔로부터 낮은 MW 모노머 B + 높은 MW 모노머 A, B & C 막

[0066] 모노머 A, B 및 C와 이들로부터 제조된 폴리머의 순도는 아래와 같다:

	순도, %
모노머 A	99.7
모노머 B	99.5
모노머 C	99.6
A, B & C의 폴리머	99.6

[0067]

[0068] 1) 용액의 제조: 낮은 MW 모노머 B 및 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머의 고체 분말 (모노머 B:높은 MW 폴리머=75:25 wt:wt)을 아니솔에 직접적으로 용해시켜 2wt% 용액을 제조하였다. 수득한 용액을 Si 웨이퍼 상에 증착하기 전에 0.2µm PTFE 주사기 필터를 통해 여과하였다.

[0069] 2) 열적으로 가교결합된 막의 제조: Si 웨이퍼는 사용하기 전에 2분 동안 UV-오존으로 전처리하였다. 상기 여과된 용액 몇 방울을 전처리된 Si 웨이퍼 상에 침착되게 하였다. 5초 동안 500rpm 그리고 그 다음 30초 동안 2000rpm으로 회전 코팅하여 박막을 수득하였다. 수득한 막은 그런 다음 N<sub>2</sub> 탈기 박스 안으로 이송하였다. "습성" 막은 1분 동안 100°C에서 사전 베이킹하여 대부분의 잔류 저비점 아니솔을 제거하였다. 그 뒤에, 상기 막을 15, 30분 동안 170°C, 또는 10, 20분 동안 190°C, 또는 205°C/5, 10분에서 열적으로 가교결합시켰다. 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 막 참조를 또한 상기 프로토콜에 따라 제조하였다.

[0070] 3) 열적으로 가교결합된 낮은 MW 모노머 B 및 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 막에 대한 박리 시험: 열적으로 가교결합된 막의 "초기" 두께를 M-2000D 엘립소미터 (J. A. Woollam Co., Inc.)를 사용하여 측정하였다. 그런 다음, 아니솔 몇 방울을 막 위에 첨가하여 물방울을 형성했다. 90초 후, 30초 동안 3500rpm으로 아니솔 용매를 회전 제거하였다. 막의 "박리" 두께는 엘립소미터를 사용하여 즉시 측정하였다. 그런 다음 막을 N<sub>2</sub> 탈기 박스로 옮기고 100°C에서 1분 동안 사후 베이킹하여 막에서 임의의 팽윤된 아니솔을 제거하였다. "최종" 두께는 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 막 두께는 Cauchy 모델을 사용하여 결정하였고 1cm × 1cm 영역에서 9 = 3 × 3 포인트 이상으로 평균화되었다.

[0071] 박리 시험은 낮은 MW 모노머 B 및 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 막 대 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 막 단독을 비교하기 위해 적용되었다. 아래 표에서 나타낸 바와 같이, 조합 막은 동일한 열적 가교결합 공정 후 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 막 단독보다 상당히 낮은 막 손실을 제공한다. 완전히 가교결합된 막은 조합 막에 대해 205°C에서 10분 동안 달성될 수 있는 반면; 모노머 A, B & C로부터 높은 MW 폴리머 막 단독은 동일한 가교결합 온도에서 여전히 약 4nm 손실을 제공한다.



온도 (°C)/시간(분)	초기 두께 (nm)	최종 두께 (nm)	막 손실 (nm)
참조: 순수한 아니솔 용매로부터 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막			
170/15	30.15±0.13	19.47±0.29	- 10.68
170/30	29.96±0.44	22.02±0.23	- 7.94
170/60	30.43±0.53	23.14±0.49	- 7.29
205/5	29.76±0.13	25.78±0.14	- 3.98
205/10	29.81±0.18	25.86±0.16	- 3.95
205/20	29.79±0.07	25.92±0.19	- 3.87
순수한 아니솔 용매로부터 낮은 MW 모노머 B+ 높은 MW 폴리머 (A, B& C)의 박막			
170/30	35.79±0.16	29.52±0.15	- 6.27
190/20	35.67±0.13	33.94±0.26	- 1.73
205/10	35.55±0.12	34.86±0.17	- 0.69

[0072]

[0073]

실시예 5: 용매 혼합물로부터 낮은 MW 모노머 B + 높은 MW 모노머 A, B & C 막:

[0074]

1) 용액의 제조: 낮은 MW 모노머 B 및 높은 MW 모노머 A, B & C 폴리머의 고체 분말 (모노머 B:높은 MW 폴리머 =75:25 wt:wt)을 95 대 5, 75 대 25 또는 50:50의 아니솔 대 고비점 용매 중량 비를 갖는 저비점 아니솔과 고비점 테트라린, 사이클로헥실벤젠 또는 1-에틸나프탈렌의 혼합물에 직접적으로 용해시켜 2wt% 용액을 제조하였다. 수득한 용액을 Si 웨이퍼 상에 증착하기 전에 0.2µm PTFE 주사기 필터를 통해 여과하였다.

[0075]

2) 열적으로 가교결합된 막의 제조: Si 웨이퍼는 사용하기 전에 2분 동안 UV-오존으로 전처리하였다. 상기 여과된 용액 몇 방울을 전처리된 Si 웨이퍼 상에 침착되게 하였다. 5초 동안 500rpm 그리고 그 다음 30초 동안 2000rpm으로 회전 코팅하여 박막을 수득하였다. 수득한 막은 그런 다음 N<sub>2</sub> 탈기 박스 안으로 이송하였다. "습성" 막은 1분 동안 100°C에서 사전 베이킹하여 대부분의 잔류 저비점 아니솔을 제거하였다. 그 뒤에, 상기 막을 15분 동안 190°C에서 열적으로 가교결합시켰다. 참조 막을 또한 상기 프로토콜에 따라 제조하였고, 단 고비점 용매는 용액에 첨가되지 않았고 열적 가교결합은 더 나은 가교결합을 위해 190°C에서 20분 동안 수행되었다.

[0076]

3) 열적으로 가교결합된 막에 대한 박리 시험: 열적으로 가교결합된 막의 "초기" 두께를 M-2000D 엘립소미터 (J. A. Woollam Co., Inc.)를 사용하여 측정하였다. 그런 다음, 아니솔 몇 방울을 막 위에 첨가하여 물방울을 형성했다. 90초 후, 30초 동안 3500rpm으로 아니솔 용매를 회전 제거하였다. 막의 "박리" 두께는 엘립소미터를 사용하여 즉시 측정하였다. 그런 다음 막을 N<sub>2</sub> 탈기 박스로 옮기고 100°C에서 1분 동안 사후 베이킹하여 막에서 임의의 팽윤된 아니솔을 제거하였다. "최종" 두께는 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 막 두께는 Cauchy 모델을 사용하여 결정하였고 1cm × 1cm 영역에서 9 = 3 × 3 포인트 이상으로 평균화되었다.

[0077]

박리 시험은 저비점 및 고비점 용매의 혼합물에서 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 모노머 A, B & C 막의 가교결합을 연구하기 위해 적용되었다. 아래 표에서 나타난 바와 같이, 조합된 수지 제형의 사용은 용매 조성에 무관하게 막 손실을 상당히 감소시켰다. 더욱이, 고비점 용매의 사용은 저비점 아니솔 단독 (실시예 4 참조)에서 205°C /10분과 비교하여 190°C/15분의 보다 낮은 온도에서도 모노머 A, B & C 막의 전체 가교결합을 가능하게 한다. 따라서, 수지 제형에서 낮은 MW 모노머와 용매 제형에서 고비점 용매의 조합은 최적의 가교결합 성능을 제공한다.

아니솔: 높은 비등 용매 중량 비	초기 두께 (nm)	최종 두께 (nm)	막 손실 (nm)
참조: 순수한 아니솔 용매로부터 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 폴리머 (A,B&C)의 박막			
100/0	35.67±0.13	33.94±0.26	-1.73
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물로부터 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
95/5	40.40±0.11	39.53±0.17	-0.87
75/25	39.55±0.05	39.41±0.07	-0.14
50/50	34.87±0.06	34.30±0.23	-0.57
아니솔 및 사이클로헥실벤젠의 용매 혼합물로부터 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
95/5	37.30±0.18	36.81±0.26	-0.49
75/25	33.36±0.12	33.10±0.13	-0.26
50/50	22.05±0.13	21.91±0.21	-0.14
아니솔 및 1-에틸 나프탈렌의 용매 혼합물로부터 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막			
95/5	44.13±0.19	43.79±0.05	-0.34

[0078]

[0079] 실시예 6: 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 모노머 A, B & C 막의 이방성

[0080] 막에 대한 이방성 측정: 엘립소미터를 적용하여 열적 가교결합 후 및 박리 시험 (M-2000D 엘립소미터, J. A. Woollam Co., Inc.) 전 막의 이방성을 분석하였다. 이방성 지수인,  $n_o-n_e$ 는 Cauchy 모델로부터 시작하여 B-Spline 모델로 그리고 마지막으로 이방성 Gen-Osc 모델로 되는, 단계적인 모델링을 통해 획득되었고, 그리고 1cm × 1cm 영역에서 9 = 3 × 3 포인트 이상으로 평균화되었다.

[0081] 하기 표에서 나타난 바와 같이, 고비점 용매의 존재는 가교결합된 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 모노머 A, B & C 막의 이방성을 증가하는데 도움이 된다. 모노머 A, B & C의 폴리머로부터만 제조된 막에 유사하게, 상당히 더 높은 이방성이 더 높은 비점 용매의 더 높은 장입 수준에서 획득될 수 있어, 전하 이동도 향상에 바람직하다.

아니솔: 높은 비등 용매 중량 비	n <sub>o-n_e</sub> (632.8nm) 평균	n <sub>o-n_e</sub> (632.8nm) 표준편차
아니솔 및 테트라린의 용매 혼합물로부터 낮은 MW 모노머 B+ 높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막		
100/0	0.03694	0.01337
95/5	0.02406	0.00467
75/25	0.02851	0.00251
50/50	0.04508	0.00144
아니솔 및 사이클로헥실벤젠의 용매 혼합물로부터 낮은 MW 모노머 B+높은 MW 폴리머 (A, B&C)의 박막		
100/0	0.03694	0.01337
95/5	0.02887	0.00910
75/25	0.04868	0.00627
50/50	0.08541	0.00931

[0082]