



등록특허 10-2683008



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월10일

(11) 등록번호 10-2683008

(24) 등록일자 2024년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)

G03F 7/032 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)

G03F 7/037 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)

G03F 7/105 (2006.01) *H10K 30/80* (2023.01)

H10K 50/80 (2023.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0156099

(22) 출원일자 2019년11월28일

심사청구일자 2022년09월19일

(65) 공개번호 10-2021-0066622

(43) 공개일자 2021년06월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190042922 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 우창민

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물 및 표시장치

(57) 요 약

본 발명의 실시예들은, 2종 이상의 카도계 바인더를 포함하여 현상시 잔사를 개선하고 멜팅 플로우를 개선할 수 있으며, 높은 테이퍼 앵글을 가지는 패턴총을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물 및 이의 중합 반응물을 포함하는 패턴총을 구비하는 표시장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/032 (2013.01)

G03F 7/033 (2013.01)

G03F 7/037 (2013.01)

G03F 7/0758 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

H10K 30/87 (2023.02)

H10K 50/86 (2023.02)

(72) 발명자

김준기

충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32

임재현

충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32

문성윤

충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32

(56) 선행기술조사문현

KR1020140081462 A*

KR1020160058632 A*

JP2005208572 A

KR1020090056014 A

KR1020150046933 A

WO2019194402 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

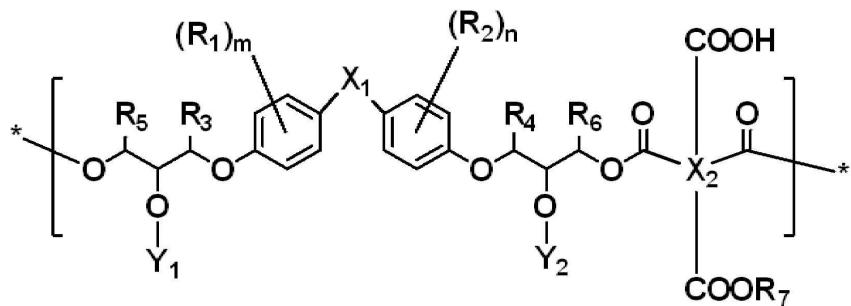
명세서

청구범위

청구항 1

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하고, 서로 분자량이 상이한 2종 이상의 카도계 바인더; (B) 반응성 불포화 화합물; (C) 안료; (D) 개시제; 및 (E) 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물:

[화학식 1]



1) "*"는 반복단위로 결합이 연결되는 부분을 나타내며,

2) R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; C₂~C₆₀의 알킨일기; C₁~C₆₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되고,

3) R₃ 내지 R₆은, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; C₂~C₆₀의 알킨일기; C₁~C₆₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

4) R₇은 수소; 중수소; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; 아크릴기; 및 메타아크릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

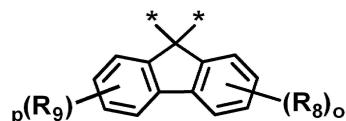
5) m 및 n은, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, m이 2 이상일 경우 이웃한 R¹은 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있으며, n이 2 이상일 경우 R²는 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있고,

6) X₂는 산무수물 잔기 또는 산이무수물 잔기이며,

7) X₁은 하기 화학식 2로 표시되고,

8) Y₁ 및 Y₂는, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 하기 화학식 3; 및 하기 화학식 4로 이루어진 군에서 선택된다:

[화학식 2]

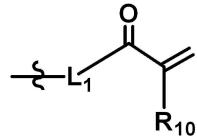


9) R₈ 및 R₉는, 각각 독립적으로, 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알

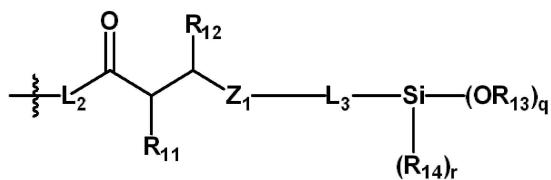
길기; $C_2 \sim C_{60}$ 의 알케닐기; $C_2 \sim C_{60}$ 의 알킨일기; $C_1 \sim C_{60}$ 의 알콕시기; 및 $C_2 \sim C_{60}$ 의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택되고,

10) o 및 p는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이며, o가 2 이상일 경우 이웃한 R_8 은 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있고, p가 2 이상일 경우 이웃한 R_9 는 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있다:

[화학식 3]



[화학식 4]



11) L_1 내지 L_3 은, 각각 독립적으로, 단일결합; $C_1 \sim C_{60}$ 의 알킬렌기; 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

12) R_{10} 내지 R_{12} 는, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐기; $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2 \sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_3 \sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6 \sim C_{60}$ 의 방향족고리의 융합고리기; $C_1 \sim C_{60}$ 의 알킬기; 및 $C_1 \sim C_{60}$ 의 알콕시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

13) Z_1 은 S 또는 O이고,

14) q 및 r은, 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이며, $q+r=3$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 2종 이상의 카도계 바인더는, 중량평균분자량이 3000 내지 5000인 저분자량 카도계 바인더 및 중량평균분자량이 7000 내지 9000인 고분자량 카도계 바인더를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 저분자량 카도계 바인더의 질량과 상기 고분자량 카도계 바인더의 질량의 합에 대하여 상기 저분자량 카도계 바인더를 50중량% 내지 90중량%로 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 2종 이상의 카도계 바인더 중 적어도 1종은, Y_1 및 Y_2 중 하나 이상이 상기 화학식 4이고, 중량평균분자량이 5000 내지 7000인 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 2종 이상의 카도계 바인더는, Y_1 및 Y_2 중 하나 이상이 상기 화학식 3인 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

아크릴 바인더 및 폴리이미드 바인더 중 하나 이상을 추가로 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 아크릴 바인더는 중량평균분자량이 9000 내지 13000 이고,

상기 폴리이미드 바인더는 중량평균분자량이 1500 내지 3900인 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 2종 이상의 카도계 바인더(A)를 1중량% 내지 30중량%, 상기 반응성 불포화 화합물(B)을 1중량% 내지 40중량%, 상기 안료(C)를 1중량% 내지 30중량% 및 상기 개시제(D)를 0.01중량% 내지 10중량%로 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 개시제는, 광중합 개시제 및 라디칼 중합 개시제 중 하나 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 1항의 감광성 수지 조성물의 중합 반응물을 포함하는 패턴총을 포함하는 표시장치.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 표시장치는 복수의 서브픽셀을 포함하고,

상기 패턴총은 상기 복수의 서브픽셀들을 구분하는 화소정의총인 표시장치.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 패턴총은 경사각이 20도 내지 40도인 경사부를 포함하는 표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시예들은 감광성 수지 조성물 및 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 착색 차광층, 특히 흑색 차광층은 액정 표시장치에서 적색, 녹색, 청색 컬러필터 간의 색 간섭을 막아 영상 품질을 높이기 위해 사용되고 있으며, 최근 유기발광 표시장치에서도 액정 표시장치와 동일한 목적, 인접한 픽셀들 간의 혼색 방지 및 영상 시인성을 높이기 위한 저반사율 구현을 위하여 연구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 착색 차광층 제조시 착색제와 여러 가지 유형의 수지가 사용되나, 현상시의 해상도, 내열성 및 밀착성을 개선할 필요가 있다.

[0004] 더욱이, 흑색 차광층의 경우 높은 함량의 블랙 안료가 첨가되나, 블랙 안료로 인하여 감도 및 밀착성의 저하가 심하게 나타날 수 있다.

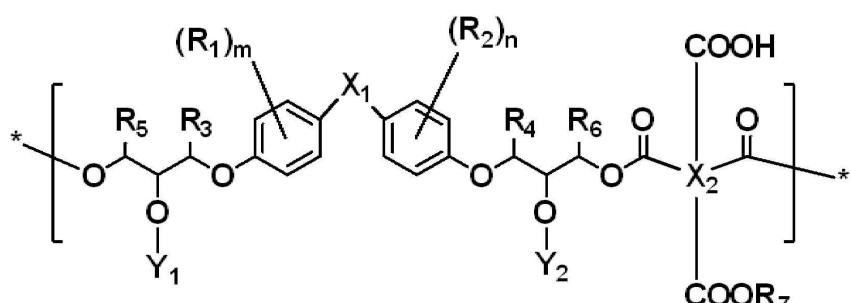
[0005] 이에 본 발명의 실시예들은 2종 이상의 카도계 바인더(Cardio Binder)를 포함하여 현상시 패턴 주위 및 현상부의 잔사를 개선할 수 있고, 멜팅 플로우(melting flow)를 저감할 수 있으며, 화소정의층으로 사용될 경우 높은 테이퍼 앵글(taper angle)을 구현할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0006] 또한, 본 발명의 실시예들은 전술한 감광성 수지 조성물의 중합 반응물을 포함하는 패턴층을 포함하여, 높은 해상도를 가지고 높은 테이퍼 앵글을 가지는 화소정의층을 포함하는 표시장치를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에서, 본 발명의 실시예들은, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하고 서로 분자량이 상이한 2종 이상의 카도계 바인더(A)와, 반응성 불포화합물(B)과, 안료(C)와, 개시제(D) 및 용매(E)를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[화학식 1]



발명의 효과

[0010] 본 발명의 실시예들에 의하면, 화학식 1로 표시되고 서로 상이한 2종 이상의 카도계 바인더를 포함하여 현상시 잔사를 개선하고 멜팅 플로우를 개선할 수 있으며, 높은 테이퍼 앵글을 가지는 패턴층을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

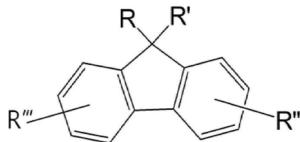
[0011] 또한, 본 발명의 실시예들에 의하면, 전술한 감광성 수지 조성물의 중합 반응물을 포함하는 패턴층을 구비함으로써, 높은 해상도를 가지는 표시장치를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성 요소들에 참조 부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가질 수 있다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본

발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 수 있다. 본 명세서 상에서 언급된 "포함한다", "갖는다", "이루어진다" 등이 사용되는 경우 "~만"이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별한 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함할 수 있다.

- [0013] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다.
- [0014] 구성 요소들의 위치 관계에 대한 설명에 있어서, 둘 이상의 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속" 등이 된다고 기재된 경우, 둘 이상의 구성 요소가 직접적으로 "연결", "결합" 또는 "접속" 될 수 있지만, 둘 이상의 구성 요소와 다른 구성 요소가 더 "개재"되어 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 여기서, 다른 구성 요소는 서로 "연결", "결합" 또는 "접속" 되는 둘 이상의 구성 요소 중 하나 이상에 포함될 수도 있다.
- [0015] 구성 요소들이나, 동작 방법이나 제작 방법 등과 관련한 시간적 흐름 관계에 대한 설명에 있어서, 예를 들어, "~후에", "~에 이어서", "~다음에", "~전에" 등으로 시간적 선후 관계 또는 흐름적 선후 관계가 설명되는 경우, "바로" 또는 "직접"이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함할 수 있다.
- [0016] 한편, 구성 요소에 대한 수치 또는 그 대응 정보가 언급된 경우, 별도의 명시적 기재가 없더라도, 수치 또는 그 대응 정보는 각종 요인(예: 공정상의 요인, 내부 또는 외부 충격, 노이즈 등)에 의해 발생할 수 있는 오차 범위를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0017] 본 출원에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I) 등을 포함한다.
- [0018] 본 출원에서 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 단일결합으로 연결된 1 내지 60의 탄소를 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미할 수 있다.
- [0019] 본 출원에서 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로겐알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로겐이 치환된 알킬기를 의미할 수 있다.
- [0020] 본 출원에서 사용된 용어 "알케닐" 또는 "알키닐"은 다른 설명이 없는 한 각각 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가질 수 있다.
- [0021] 본 출원에서 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미할 수 있다.
- [0022] 본 출원에서 사용된 용어 "알콕시기" 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 결합된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가질 수 있다.
- [0023] 본 출원에서 사용된 용어 "알켄옥실기", "알켄옥시기", "알케닐옥실기", 또는 "알켄일옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알케닐기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 2 내지 60의 탄소수를 가질 수 있다.
- [0024] 본 출원에서 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 출원에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일고리형, 고리 접합체, 접합된 여러 고리계, 화합물 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 아릴기는 페닐기, 바이페닐의 1가 작용기, 나프탈렌의 1가 작용기, 플루오렌일기, 또는 치환된 플루오렌일기 등을 지칭할 수 있다.
- [0025] 본 출원에서, 용어 "플루오렌일기" 또는 "플루오렌일렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 플루오렌의 1가 또는 2가 작용기를 의미할 수 있다. "치환된 플루오렌일기" 또는 "치환된 플루오렌일렌기"는 치환된 플루오렌의 1가 또는 2가 작용기를 의미할 수 있다. "치환된 플루오렌"은 하기 치환기 R, R', R" 및 R'" 중 적어도 하나가 수소 이외의 작용기인 것을 의미할 수 있다. R과 R'이 서로 결합되어 이들이 결합된 탄소와 함께 스파이로 화합물을 형성한 경우를 포함할 수 있다.



[0026]

[0027] 또한, 상기 R, R', R'' 및 R'''은 각각 독립적으로, 1 내지 20의 탄소수를 가지는 알킬기, 1 내지 20의 탄소수를 가지는 알케닐기, 6 내지 30의 탄소수를 가지는 아릴기, 3내지 30의 탄소수를 가지는 헤테로고리기일 수 있고, 예를 들면, 상기 아릴기는 폐닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센 또는 폐난트렌일 수 있으며, 상기 헤테로고리기는 피롤, 푸란, 티오펜, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 인돌, 벤조퓨란, 퀴나졸린 또는 퀴녹살린일 수 있다. 예를 들면, 상기 치환된 플루오렌일기 및 플루오렌일렌기는 각각 9,9-디메틸플루오렌, 9,9-디페닐플루오렌 및 9,9'-스파이로바이[9H-플루오렌]의 1가 작용기 또는 2가 작용기일 수 있다.

[0028]

본 출원에서 사용된 용어 "고리 집합체(ring assemblies)"는 둘 또는 그 이상의 고리계(단일고리 또는 접합된 고리계)가 단일결합이나 또는 이중결합을 통해서 서로 직접 연결되어 있고 이와 같은 고리 사이의 직접 연결의 수가 이 화합물에 들어 있는 고리계의 총 수보다 1개가 적은 것을 의미한다. 고리 집합체는 동일 또는 상이한 고리계가 단일결합이나 이중결합을 통해 서로 직접 연결될 수 있다.

[0029]

본 출원에서 아릴기는 고리 집합체를 포함하므로, 아릴기는 단일 방향족고리인 벤젠고리가 단일결합에 의해 연결된 바이페닐, 터페닐을 포함한다. 또한, 아릴기는 방향족 단일 고리와 접합된 방향족 고리계가 단일결합에 의해 연결된 화합물도 포함하므로, 예를 들면, 방향족 단일 고리인 벤젠 고리와 접합된 방향족 고리계인 플루오렌이 단일결합에 의해 연결된 화합물도 포함할 수 있다.

[0030]

본 출원에서 사용된 용어 "접합된 여러 고리계"는 적어도 두개의 원자를 공유하는 접합된(fused) 고리 형태를 의미하며, 둘 이상의 탄화수소류의 고리계가 접합된 형태 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리계가 적어도 하나 접합된 형태 등을 포함한다. 이러한 접합된 여러 고리계는 방향족고리, 헤테로방향족고리, 지방족 고리 또는 이들 고리의 조합일 수 있다.

[0031]

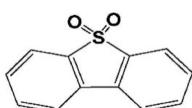
본 출원에서 사용된 용어 "스파이로 화합물"은 '스파이로 연결(spiro union)'을 가지며, 스파이로 연결은 2개의 고리가 오로지 1개의 원자를 공유함으로써 이루어지는 연결을 의미한다. 이때, 두 고리에 공유된 원자를 '스파이로 원자'라 하며, 한 화합물에 들어 있는 스파이로 원자의 수에 따라 이들을 각각 '모노스파이로-', '다이스파이로-', '트라이스파이로-' 화합물이라 할 수 있다.

[0032]

본 출원에서 사용된 용어 "헤테로고리기"는 "헤테로아릴렌기" 또는 "헤테로아릴렌기"와 같은 방향족 고리뿐만 아니라 비방향족 고리도 포함하며, 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 고리를 의미하나 여기에 제한되는 것은 아니다. 본 출원에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타내며, 헤테로고리기는 헤테로원자를 포함하는 단일고리형, 고리 집합체, 접합된 여러 고리계, 스파이로 화합물 등을 의미할 수 있다.

[0033]

또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO₂를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함할 수 있다.



[0034]

본 출원에서 사용된 용어 "고리"는 단일환 및 다환을 포함하며, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함하고, 방향족 및 비방향족 고리를 포함할 수 있다.

[0035]

본 출원에서 사용된 용어 "다환"은 바이페닐, 터페닐 등과 같은 고리 집합체(ring assemblies), 접합된(fused) 여러 고리계 및 스파이로 화합물을 포함하며, 방향족뿐만 아니라 비방향족도 포함하고, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함할 수 있다.

[0036]

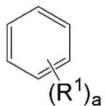
또한, 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕시카르보닐기의 경우 알콕시기로 치환된

카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알케닐기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알케닐기를 의미할 수 있다. 여기서, 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기일 수 있다.

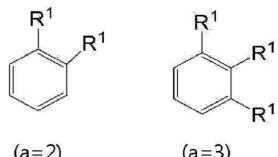
[0038] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 출원에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로겐, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁–C₂₀의 알킬기, C₁–C₂₀의 알콕시기, C₁–C₂₀의 알킬아민기, C₁–C₂₀의 알킬티오펜기, C₆–C₂₀의 아릴티오펜기, C₂–C₂₀의 알케닐기, C₂–C₂₀의 알킨일기, C₃–C₂₀의 시클로알킬기, C₆–C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆–C₂₀의 아릴기, C₈–C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 봉소기, 게르마늄기, 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂–C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미할 수 있으며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본 출원에서 각 기호 및 그 치환기의 예로 예시되는 아릴기, 아릴렌기, 헤테로고리기 등에 해당하는 '작용기 명칭'은 '가수를 반영한 작용기의 명칭'을 기재할 수도 있지만, '모체화합물 명칭'으로 기재할 수도 있다. 예컨대, 아릴기의 일종인 '페난트렌'의 경우, 1가의 '기'는 '페난트릴(기)'로 2가의 기는 '페난트릴렌(기)' 등과 같이 가수를 구분하여 기의 이름을 기재할 수도 있지만, 가수와 상관없이 모체 화합물 명칭인 '페난트렌'으로 기재할 수도 있다. 유사하게, 페리미딘의 경우에도, 가수와 상관없이 '페리미딘'으로 기재하거나, 1가인 경우에는 페리미딘일(기), 2가의 경우에는 페리미딘일렌(기) 등과 같이 해당 가수의 '기의 이름'으로 기재할 수도 있다. 따라서, 본 출원에서 치환기의 종류를 모체 화합물 명칭으로 기재할 경우, 모체 화합물의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자와 결합하고 있는 수소 원자가 탈리되어 형성되는 n가의 '기'를 의미할 수 있다.

[0040] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 출원에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용될 수 있다.



[0041] [0042] 여기서, a가 0인 경우 치환기 R¹은 부존재하며, a가 1인 경우 하나의 치환기 R¹은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R¹은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, a가 4내지 6의 정수인 경우 이와 유사한 방식으로 벤젠 고리의 탄소에 결합하며, 한편 벤젠 고리를 형성하는 탄소에 결합된 수소의 표시는 생략할 수 있다.



[0043] [0044] 본 출원에서 치환기끼리 서로 결합하여 고리를 형성한다는 것은, 서로 결합한 복수의 치환기가 임의의 원자, 예를 들면, 탄소 원자, 헤테로원자인 O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 원자를 공유하여 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 것을 의미한다. 예를 들면, 나프탈렌의 경우, 어느 하나의 벤젠 링에 치환된 인접한 메틸기와 부타다이에닐기가 하나의 탄소를 공유하여 불포화 고리를 형성하는 것이거나, 비닐기와 프로필렌일기가 하나의 탄소를 공유하여 불포화 고리를 형성한 것으로 볼 수 있다. 또한, 플루오렌의 경우 그 자체로 탄소수가 13개인 아릴기로 볼 수도 있으나, 바이페닐기에 치환된 두개의 메틸기가 하나의 탄소를 공유하도록 서로 결합되어 고리를 형성한 것으로 볼 수도 있다.

[0045] 본 출원에서 유기전기소자는, 양극과 음극 사이의 구성물(들)을 의미하거나, 양극과 음극, 그리고 그 사이에 위치하는 구성물(들)을 포함하는 유기발광다이오드를 의미할 수도 있다.

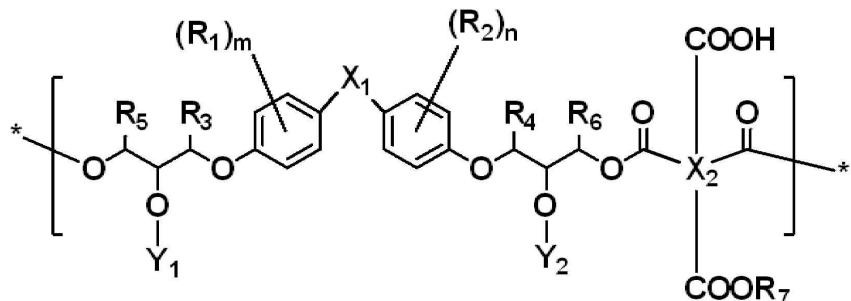
[0046] 또한, 경우에 따라, 본 출원에서의 유기전기소자는, 유기발광다이오드와 이를 포함하는 패널을 의미하거나, 패널과 회로를 포함하는 전자장치를 의미할 수도 있을 것이다. 여기서, 예를 들어, 전자장치는, 표시장치, 조명장치, 태양전지, 휴대 또는 모바일 단말(예: 스마트 폰, 태블릿, PDA, 전자사전, PMP 등), 네비게이션 단말, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 모니터 등을 모두 포함할 수 있으며, 이에 제한되지 않고, 상기 구성물(들)을 포함하기만 하면 그 어떠한 형태의 장치일 수 있다.

[0047] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은, 서로 분자량이 상이한 2종 이상의 카도계 바인더(A)와, 반응

성 불포화 화합물(B)과, 안료(C)와, 개시제(D) 및 용매(E)를 포함한다.

[0048] 상기 2종 이상의 카도계 바인더(A)는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[화학식 1]



[0050]

이하, 상기 화학식 1에 대하여 설명한다.

[0052]

"*"는 반복단위로 결합이 연결되는 부분을 나타낸다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 대괄호로 표시한 부분이 서로 연결될 수 있다.

[0053]

R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; C₂~C₆₀의 알킨일기; C₁~C₆₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택된다.

[0054]

R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₁~C₂₀의 알킬기일 수 있다.

[0055]

R₃ 내지 R₆은, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; C₂~C₆₀의 알킨일기; C₁~C₆₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택된다.

[0056]

R₃ 내지 R₆은, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₁~C₂₀의 알킬기일 수 있다.

[0057]

R₇은 수소; 중수소; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; 아크릴기; 및 메타아크릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0058]

R₇은 C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₁~C₂₀의 알킬기일 수 있다.

[0059]

R₇은 C₂~C₄₀의 알케닐기 또는 C₂~C₂₀의 알케닐기일 수 있다.

[0060]

m 및 n은, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다.

[0061]

m이 2 이상일 경우 이웃한 R¹은 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있다.

[0062]

n이 2 이상일 경우 R²는 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있다.

[0063]

X₂는 산무수물 잔기 또는 산이무수물 잔기이다.

[0064]

X₁은 하기 화학식 2로 표시된다. 화학식 2에 대해서는 후술하기로 한다.

[0065]

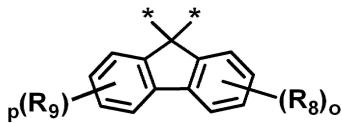
Y₁ 및 Y₂는, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 하기 화학식 3; 및 하기 화학식 4로 이루어진 군에서 선택된다. 화학식 3 및 화학식 4에 대해서는 후술하기로 한다.

[0066]

이하, 상기 화학식 2에 대하여 설명한다.

[0067]

[화학식 2]



[0069] *는 화학식 1에서 X₁이 두 개의 벤젠 고리와 연결되는 부분을 의미한다.

[0070] R₈ 및 R₉는, 각각 독립적으로, 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 혼합원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 혼합고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₆₀의 알케닐기; C₂~C₆₀의 알킬일기; C₁~C₆₀의 알콕시기; 및 C₂~C₆₀의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0071] R₈ 및 R₉는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₁~C₂₀의 알킬기일 수 있다.

[0072] R₈ 및 R₉는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알케닐기 또는 C₁~C₂₀의 알케닐기일 수 있다.

[0073] R₈ 및 R₉는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알콕시기 또는 C₁~C₂₀의 알콕시기일 수 있다.

[0074] o 및 p는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다.

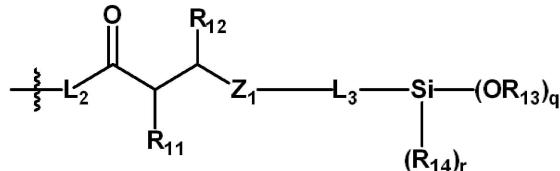
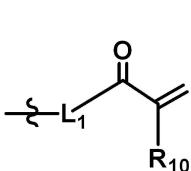
[0075] o가 2 이상일 경우 이웃한 R₈은 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있다.

[0076] p가 2 이상일 경우 이웃한 R₉는 서로 결합하여 단일환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있다.

[0077] 이하, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에 대하여 설명한다.

[0078] [화학식 3]

[화학식 4]



[0080] 물결 표시로 잘린 결합 부분은, 화학식 1에서 Y₁ 및 Y₂가 산소와 결합하는 부분을 나타낸다.

[0081] L₁ 내지 L₃은, 각각 독립적으로, 단일결합; C₁~C₆₀의 알킬렌기; 및 C₆~C₆₀의 아릴렌기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0082] L₁ 내지 L₃는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알킬렌기 또는 C₁~C₂₀의 알킬렌기일 수 있다.

[0083] L₁ 내지 L₃는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 아릴렌기 또는 C₁~C₂₀의 아릴렌기일 수 있다.

[0084] R₁₀ 내지 R₁₂는, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐기; C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 혼합원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 혼합고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; 및 C₂~C₆₀의 알케닐기; 및 C₁~C₆₀의 알콕시기; 및 C₂~C₆₀의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0085] R₁₀ 내지 R₁₂는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₁~C₂₀의 알킬기일 수 있다.

[0086] R₁₀ 내지 R₁₂는, 각각 독립적으로, C₁~C₄₀의 알콕시기 또는 C₁~C₂₀의 알콕시기일 수 있다.

[0087] Z₁은 S 또는 O이다.

[0088] q 및 r은, 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이며, q+r=3이다.

[0089] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 2종 이상의 카도계 바인더 중 적어도 1종은, Y₁ 및 Y₂ 중 하나 이상이 상기 화학식 3일 수 있다.

- [0090] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 2종 이상의 카도계 바인더 중 적어도 1종은, Y_1 및 Y_2 중 하나 이상이 상기 화학식 4이고, 중량평균분자량이 5000 내지 7000일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은, 전술한 화학식 1로 표시되는 2종 이상의 카도계 바인더를 포함함으로써, 잔사 없이 패턴층을 형성할 수 있으며, 밀착성이 우수하다.
- [0092] 2종 이상의 카도계 바인더는 저분자량 카도계 바인더 및 고분자량 카도계 바인더를 포함할 수 있다.
- [0093] 저분자량 카도계 바인더는, 상술한 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하면서, 중량평균분자량이 3,000 내지 5,000, 또는 3,000 내지 4,800일 수 있다.
- [0094] 고분자량 카도계 바인더는, 상술한 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하면서, 중량평균분자량이 7,000 내지 9,000, 7,000 내지 8,800 또는 7,000 내지 8,000일 수 있다.
- [0095] 저분자량 카도계 바인더 및 고분자량 카도계 바인더를 포함하는 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은 저분자량 카도계 바인더를 고분자량 카도계 바인더보다 높은 비율로 포함할 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 감광성 수지 조성물은, 저분자량 카도계 바인더의 질량과 고분자량 카도계 바인더의 질량의 합에 대하여 저분자량 카도계 바인더를 50중량% 내지 90중량%, 51중량% 내지 90중량%, 60중량% 내지 85중량%, 또는 70중량% 내지 80중량%로 포함할 수 있다. 저분자량 카도계 바인더의 함량이 상기 범위 내일 경우, 감광성 수지 조성물로 패턴층을 제조할 때 잔사 없이 패턴이 형성될 수 있으며, 현상시 막 두께의 손실을 예방할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은, 상기 2종 이상의 카도계 바인더 외에 아크릴 바인더 및 폴리이미드 바인더 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 아크릴 바인더는 제 1 에틸렌성 불포화 단량체 및 이와 공중합 가능한 제 2 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체로 하나 이상의 아크릴계 반복단위를 포함하는 수지이다.
- [0099] 상기 폴리이미드 바인더는 폴리아미드 전구체인 폴리아미드산의 알칼리 수용액에 대한 과용해 특성을 방지하기 위해 폴리머의 주구조인 폴리이미드를 공중합하여 용해성을 조절해, 패턴 공정 시 노광부와 비노광부 간 적절한 용해도 차이를 얻을 수 있고, 이를 통해 내열성 및 패턴 형성성이 우수한 블랙 화소 격벽층을 구현할 수 있다.
- [0100] 예컨대, 상기 폴리아미드산-폴리이미드 공중합체는 폴리아미드산 반복단위 및 폴리이미드 반복단위를 포함하며, 상기 폴리아미드산 반복단위 및 폴리이미드 반복단위는 5:5 내지 9:1의 몰비, 예컨대 2:8 내지 8:2의 몰비로 포함될 수 있다. 상기 폴리아미드산 반복단위 및 폴리이미드 반복단위가 상기 범위의 몰비로 포함될 경우, 조성물에 사용되는 용매에 대한 용해성을 확보할 수 있으며, 패터닝 공정에서 알맞은 현상성을 보일 수 있다. 사용될 수 있는 폴리이미드-폴리아미드산 공중합체는 아래 화학식 5와 같은 구조를 갖는다.
- [0101] [화학식 5]
-
- [0102] [0103] 이하, 상기 화학식 5에 대하여 설명한다.
- [0104] X_2 내지 X_4 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 4가의 지환족 유기기; 및 치환 또는 비치환된 4가의 방향족 유기기;로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0105] L_3 내지 L_6 은, 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 사이클로알킬렌기; 및 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴렌기;로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0106] R_{15} 및 R_{16} 은, 각각 독립적으로, 수소; 및 치환 또는 비치환된 노보넨기;로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0107] o 및 p 는, 각각 독립적으로, 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0108] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은 반응성 불포화 화합물(B)을 포함한다.

- [0109] 상기 반응성 불포화 화합물은, 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중결합을 가지는 (메트)아크릴산이면서 일관능성 또는 다관능성인 에스테르가 1종 이상 사용될 수 있다. 상기 반응성 불포화 화합물은 모노머 또는 올리고머 일 수 있다. 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴산"이란, 메타크릴산, 아크릴산 또는 메타크릴산과 아크릴산의 혼합물을 지칭할 수 있다.
- [0110] 상기 반응성 불포화 화합물은 광중합성 화합물일 수 있다. 상기 반응성 불포화 화합물이 광중합성 화합물이므로, 패턴 형성 공정에서 감광성 수지 조성물이 노광시 충분한 중합을 일으켜 내열성, 내광성 및 내화학성이 우수한 패턴을 형성할 수 있다.
- [0111] 상기 반응성 불포화 화합물은, 예를 들면, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 비스페놀A 에폭시아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 트리스아크릴로일옥시에틸 포스페이트에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0112] 상기 광중합성 모노머의 시판되는 제품을 예로 들면 다음과 같다. 상기 (메트)아크릴산의 일관능성 에스테르의 예로는, 도아 고세이 가가꾸 고교(주)社의 아로닉스 M-101, M-111, M-114, 니혼 가야꾸(주)社의 KAYARAD TC-110S®, TC-120S, 오사카 유끼 가가꾸 고교(주)社의 V-158, V-2311등을 들 수 있다. 상기 (메트)아크릴산의 이관능 에스테르의 예로는, 도아 고세이 가가꾸 고교(주)社의 아로닉스 M-210, M-240, M-6200등과 니혼 가야꾸(주)社의 KAYARAD HDDA, HX-220, R-604등과 오사카 유끼 가가꾸 고교(주)社의 V-260, V-312, V-335 HP등을 들 수 있다. 상기 (메트)아크릴산의 삼관능 에스테르의 예로는, 도아 고세이 가가꾸 고교(주)社의 아로닉스 M-309, M-400, M-405, M-450, M-7100, M-8030, M-8060, 니혼 가야꾸(주)社의 KAYARAD TMPTA, DPCA-20, DPCA-60, DPCA-120등과 오사카 유끼 가야꾸 고교(주)社의 V-295, V-300, V-360등을 들 수 있다. 상기 제품을 단독 사용 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.
- [0113] 상기 반응성 불포화 화합물은 보다 우수한 현상성을 부여하기 위하여 산무수물로 처리하여 사용할 수도 있다.
- [0114] 상기 반응성 불포화 화합물은, 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 1중량% 내지 40 중량%, 또는 1중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 반응성 불포화 화합물이 상기 범위 내로 포함될 경우, 패턴 형성 공정에서 노광 시 경화가 충분히 일어나 신뢰성이 우수하며, 패턴의 내열성, 내광성 및 내화학성이 우수하며, 해상도 및 밀착성 또한 우수하다.
- [0115] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은 안료를 포함한다.
- [0116] 상기 안료는 유기 안료 및 무기 안료 중 하나 이상일 수 있다.
- [0117] 상기 안료는 적색 안료, 녹색 안료, 청색 안료, 황색 안료, 흑색 안료 등을 사용할 수 있다.
- [0118] 상기 적색 안료의 예로는 C.I. 적색 안료 254, C.I. 적색 안료 255, C.I. 적색 안료 264, C.I. 적색 안료 270, C.I. 적색 안료 272, C.I. 적색 안료 177, C.I. 적색 안료 89 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 녹색 안료의 예로는 C.I. 녹색 안료 36, C.I. 녹색 안료 7 등과 같은 할로겐이 치환된 구리 프탈로시아닌 안료를 들 수 있다.
- [0120] 상기 청색 안료의 예로는 C.I. 청색 안료 15:6, C.I. 청색 안료 15, C.I. 청색 안료 15:1, C.I. 청색 안료 15:2, C.I. 청색 안료 15:3, C.I. 청색 안료 15:4, C.I. 청색 안료 15:5, C.I. 청색 안료 16 등과 같은 구리프탈로시아닌 안료를 들 수 있다.
- [0121] 상기 황색 안료의 예로는 C.I. 황색 안료 139 등과 같은 이소인돌린계 안료, C.I. 황색 안료 138 등과 같은 퀴노프탈론계 안료, C.I. 황색 안료 150 등과 같은 니켈 캠플렉스 안료 등을 들 수 있다.
- [0122] 상기 흑색 안료의 예로는 락탐 블랙, 아닐린 블랙, 퍼릴렌 블랙, 티타늄 블랙, 카본 블랙 등을 들 수 있다.
- [0123] 상기 안료는 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 이들의 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0124] 감광성 수지 조성물로 형성하는 패턴층에 높은 차광성이 요구될 경우, 광 차단을 효율적으로 수행하기 위해 상기 흑색 안료를 사용할 수 있다. 상기 흑색 안료를 사용할 경우, 안트라퀴논계 안료, 퍼릴렌계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료 등의 색 보정제와 함께 사용할 수도 있다.

- [0125] 상기 감광성 수지 조성물에 상기 안료를 분산시키기 위해 분산제를 함께 사용할 수 있다. 상기 안료를 분산제로 미리 표면처리하여 사용하거나, 상기 감광성 수지 조성물 제조시 상기 안료와 함께 분산제를 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0126] 상기 분산제로는 비이온성 분산제, 음이온성 분산제, 양이온성 분산제 등을 사용할 수 있다. 상기 분산제의 구체적인 예로는, 폴리알킬렌글리콜 및 이의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가알코올 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가물, 알코올알킬렌 옥사이드 부가물, 술폰산 에스테르, 술폰산 염, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 염, 알킬아미드 알킬렌 옥사이드 부가물, 알킬 아민 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0127] 상기 분산제의 시판되는 제품을 예로 들면, BYK社의 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001 등과 BASF社의 EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA-48, EFKA-49, EFKA-100, EFKA-400, EFKA-450 및 Zeneka社의 Solsperse 5000, Solsperse 12000, Solsperse 13240, Solsperse 13940, Solsperse 17000, Solsperse 20000, Solsperse 24000GR, Solsperse 27000, Solsperse 28000 등, 또는 Ajinomoto社의 PB711, PB821 등이 있다.
- [0128] 상기 분산제는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 분산제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 상기 감광성 수지 조성물의 분산성이 우수함에 따라 차광층 제조시 안정성, 현상성 및 패턴성이 우수하다.
- [0129] 상기 안료는 수용성 무기염 및 습윤제를 이용하여 전처리하여 사용할 수도 있다. 상기 안료를 상기 전처리하여 사용할 경우 안료의 1차 입도를 미세화할 수 있다. 상기 전처리는 상기 안료를 수용성 무기염 및 습윤제와 함께 니딩(kneading)하는 단계, 그리고 상기 니딩 단계에서 얻어진 안료를 여과 및 수세하는 단계를 거쳐 수행될 수 있다. 상기 니딩은 40°C 내지 100°C의 온도에서 수행될 수 있고, 상기 여과 및 수세는 물 등을 사용하여 무기염을 수세한 후 여과하여 수행될 수 있다. 상기 수용성 무기염의 예로는 염화나트륨, 염화칼륨 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 상기 습윤제는 상기 안료 및 상기 수용성 무기염이 균일하게 섞여 안료가 용이하게 분쇄될 수 있는 매개체 역할을 하며, 그 예로는 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜모노메틸에테르 등과 같은 알킬렌 글리콜 모노알킬에테르; 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린 폴리에틸렌글리콜 등과 같은 알코올 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0131] 상기 니딩 단계를 거친 안료는 20 nm 내지 110 nm의 평균 입경을 가질 수 있다. 안료의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우, 내열성 및 내광성이 우수하면서도 미세한 패턴을 효과적으로 형성할 수 있다.
- [0132] 상기 안료는, 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 1중량% 내지 40 중량%, 1중량% 내지 30중량%, 또는 2중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 안료가 상기 범위 내로 포함될 경우, 감광성 수지 조성물이 색 재현율이 우수하며, 경화성 및 밀착성이 우수한 패턴층을 형성할 수 있다.
- [0133] 상기 감광성 수지 조성물은 개시제(D)를 포함한다.
- [0134] 상기 개시제는 광중합 개시제, 라디칼 중합 개시제, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0135] 상기 광중합 개시제는, 예를 들어, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 벤조인계 화합물, 옥심에스터계 화합물 및 트리아진계 화합물 중 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 아세토페논계의 화합물의 예로는, 2,2'-디에톡시 아세토페논, 2,2'-디부톡시 아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, p-t-부틸트리클로로 아세토페논, p-t-부틸디클로로 아세토페논, 4-클로로 아세토페논, 2,2'-디클로로-4-페녹시 아세토페논, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 등을 들 수 있다. 상기 벤조페논계 화합물의 예로는, 벤조페논, 벤조일 안식향산, 벤조일 안식향산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 히드록시 벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸 아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디메틸-2-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0137] 상기 티오크산톤계 화합물의 예로는, 티오크산톤, 2-크롤티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필

티오크산톤, 2,4-디에틸 티오크산톤, 2,4-디이소프로필 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0138] 상기 벤조인계 화합물의 예로는, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤질디메틸케탈등을 들 수 있다. 상기 트리아진계 화합물의 예로는, 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐 4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3', 4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-비페닐 4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 비스(트리클로로메틸)-6-스티릴-s-트리아진, 2-(나프토1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프토1-일)-4,6-스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-4-트리클로로메틸(피페로닐)-6-트리아진, 2-4-트리클로로메틸(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진등을 들 수 있다.

[0139] 상기 광중합 개시제는 상기 화합물 이외에도 카바졸계 화합물, 디케톤류 화합물, 술포늄 보레이트계 화합물, 디아조계 화합물, 이미다졸계 화합물, 비이미다졸계 화합물 등을 사용할 수 있다. 상기 라디칼 중합 개시제는 과산화물계 화합물, 아조비스계 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0140] 상기 과산화물계 화합물의 예로는, 메틸에틸케톤 페옥사이드, 메틸이소부틸케톤 페옥사이드, 사이클로헥사논 페옥사이드, 메틸사이클로헥사논 페옥사이드, 아세틸아세톤 페옥사이드류; 이소부티릴 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 0-메틸벤조일 페옥사이드, 비스-3,5,5-트리메틸헥사노일 페옥사이드 등의 디아실 페옥사이드류; 2,4,4, -트리메틸펜틸-2-하이드로 페옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로 페옥사이드, 쿠멘하이드로 페옥사이드, t-부틸하이드로 페옥사이드 등의 하이드로 페옥사이드류; 디쿠밀 페옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥산, 1,3-비스(t-부틸옥시이소프로필)벤젠, t-부틸페옥시발레르산 n-부틸에스테르 등의 디알킬 페옥사이드류; 2,4,4-트리메틸펜틸 페옥시페녹시아세테이트, α-쿠밀 페옥시네오데카노에이트, t-부틸 페옥시벤조에이트, 디-t-부틸 페옥시트리메틸아디페이트 등의 알킬 페에스테르류; 디-3-메톡시 부틸 페옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실 페옥시디카보네이트, 비스-4-t-부틸사이클로헥실 페옥시디카보네이트, 디이소프로필 페옥시디카보네이트, 아세틸사이클로헥실술포닐 페옥사이드, t-부틸 페옥시아릴카보네이트등의 페카보네이트류 등을 들 수 있다.

[0141] 상기 아조비스계 화합물의 예로는, 1,1'-아조비스사이클로헥산-1-카르보니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2, -아조비스(메틸이소부티레이트), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), α, α'-아조비스(이소부틸니트릴) 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레인산) 등을 들 수 있다. 상기 개시제는 빛을 흡수하여 들뜬 상태가 된 후 그 에너지를 전달함으로써 화학반응을 일으키는 광 중감제와 함께 사용될 수도 있다. 상기 광 중감제의 예로는, 테트라에틸렌글리콜 비스-3-머캡토 프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라카스-3-머캡토 프로피오네이트, 디펜타에리트리톨 테트라카스-3-머캡토 프로피오네이트 등을 들 수 있다.

[0142] 상기 개시제는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 개시제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴 형성 공정에서 노광시 경화가 충분히 일어나 우수한 신뢰성을 얻을 수 있으며, 패턴의 내열성, 내광성 및 내화학성이 우수하고, 해상도 및 밀착성 또한 우수하며, 미반응 개시제로 인한 투과율의 저하를 막을 수 있다.

[0143] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은 용매를 포함한다.

[0144] 상기 용매는 상기 카도계 바인더, 상기 반응성 불포화 화합물, 상기 안료 및 상기 개시제와의 상용성을 가지되 반응하지 않는 물질들이 사용될 수 있다.

[0145] 상기 용매의 예로는, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 디클로로에틸 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브 아세테이트류; 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화 수소류; 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산-n-부틸, 초산 이소부틸 등의 포화 지방족 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 젖산 메틸, 젖산 에틸 등의 젖산 에스테르류; 옥시 초산 메틸, 옥시 초산 에틸, 옥시 초산 부틸 등의 옥시 초산 알킬 에스테르류; 메톡시 초산 메틸, 메톡시 초산 에틸, 메톡시 초산 부틸, 에톡시 초산 메틸, 에톡시

초산 에틸 등의 알콕시 초산 알킬 에스테르류; 3-옥시 프로피온산 메틸, 3-옥시 프로피온산 에틸 등의 3-옥시 프로피온산 알킬에스테르류; 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 메틸 등의 3-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시 프로피온산 메틸, 2-옥시 프로피온산 에틸, 2-옥시 프로피온산 프로필 등의 2-옥시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-메톡시 프로피온산 메틸, 2-메톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 메틸 등의 2-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에스테르류, 2-메톡시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시-2-메틸 프로피온산 알킬류의 모노옥시 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 2-히드록시 프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 히드록시 초산 에틸, 2-히드록시-3-메틸 부탄산 메틸 등의 에스테르류; 피루빈산 에틸 등의 케톤산 에스테르류 등이 있으며, 또한, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐라드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭시드, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 초산 벤질, 안식향산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐 셀로솔브 아세테이트 등의 고비점 용매를 들 수 있다.

- [0146] 상기 용매들 중 상용성 및 반응성을 고려하여, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르등의 글리콜 에테르류; 에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 에틸렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 2-히드록시 프로피온산 에틸 등의 에스테르류; 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류가 사용될 수 있다. 상기 용매는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 잔부량으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 50 내지 90중량%로 포함될 수 있다. 상기 용매가 상기 범위 내로 포함될 경우 상기 감광성 수지 조성물이 적절한 점도를 가짐에 따라 차광 층 제조시 공정성이 우수하다.
- [0147] 본 발명의 다른 실시예들은, 표시장치를 제공할 수 있다.
- [0148] 본 발명의 실시예들에 따른 표시장치는, 감광성 수지 조성물의 중합 반응물을 포함하는 패턴층을 포함한다.
- [0149] 본 발명의 실시예들에 따른 표시장치에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물에 대한 사항은 전술한 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물에 대한 것과 동일하므로, 생략하기로 한다.
- [0150] 상기 감광성 수지 조성물의 중합 반응물은, 예를 들면, 감광성 수지 조성물을 TFT 기판 상에 도포하고, 도포한 감광성 수지 조성물을 경화하는 공정에 의하여 형성될 수 있다.
- [0151] 상기 패턴층은 상기 감광성 수지 조성물의 중합 반응물을 포함함으로써, 우수한 해상도를 가질 수 있으며, 높은 테이퍼 앵글을 가질 수 있다.
- [0152] 상기 표시장치는, 복수의 서브픽셀을 포함하고, 상기 패턴층은 상기 복수의 서브픽셀들을 구분하는 화소정의층 일 수 있다.
- [0153] 예를 들면, 상기 표시장치의 서브픽셀에는 발광소자가 위치하고, 상기 발광소자는 유기발광소자일 수 있다. 상기 유기발광소자는, 예를 들면, 제1 전극, 유기층 및 제2 전극이 순차적으로 적층되어 있을 수 있다. 이러한 예시에서, 상기 패턴층은 제1 전극 상에 위치하고, 상기 패턴층은 상기 제1 전극 상에서 개구부를 가질 수 있다. 상기 개구부 내 및 상기 제1 전극 상에는 상기 유기층이 위치고, 상기 유기층 상에는 제2 전극이 위치할 수 있다. 이러한 패턴층의 개구영역에 의하여 서브픽셀의 발광영역이 결정되므로, 상술한 패턴층은 화소정의층 일 수 있다. 또한, 상기 패턴층은, 빛을 차광하는 차광층일 수 있다.
- [0154] 본 발명의 실시예에 따른 패턴층은, 높은 테이퍼앵글을 가질 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 실시예에 따른 패턴층은, 경사각이 20도 내지 40도일 수 있다. 상기 경사각은, 경사가 시작되는 지점에서 표시면과 평행한 방향에 대한 경사각일 수 있다.
- [0155] 상술한 화소정의층인 패턴층은 개구부를 갖는데, 개구부와 비개구부를 연결하는 경사부는 경사각을 가진다. 본 발명의 실시예에 따른 패턴층은 전술한 감광성 수지 조성물의 중합 반응물을 포함하는데, 전술한 감광성 수지 조성물은 잔사 없이 패턴층을 형성할 수 있으며, 패턴 형성 과정에서 멜팅 플로우(melting flow)가 억제되었으므로, 높은 경사각을 구현할 수 있다. 따라서 상기 패턴층은 상술한 것과 같은 높은 경사각을 가져 경사부의 길이를 줄일 수 있어 개구부 사이의 거리를 줄일 수 있으므로, 서브픽셀을 조밀하게 배치할 수 있고 표시장치가 높은 해상도를 갖게 할 수 있다.

[0156] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 또한, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

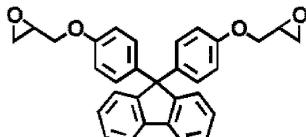
[0157] 이하, 본 발명에 따른 합성예 및 실시예를 구체적으로 기재하나, 본 발명의 합성예 및 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0158] 합성예 1

[0159] (화학식 6의 9,9'-Bis[4-(glycidyloxy)phenyl]fluorine 의 제조)

[0160] 9,9'-비스페놀플루오렌 20g (Sigma aldrich社), 글리시딜 클로라이드 (Sigma aldrich社) 8.67g, 무수탄산칼륨 30g을 디메틸포름아미드 100ml와 중류관이 설치된 300ml 3-neck round bottom flask에 넣고 80°C로 승온하여 4시간 동안 반응 후 온도를 25°C로 낮추어 반응액을 여과 후 여과액을 1000ml 물에 교반하며 적가 후 석출된 분말을 여과 후 물로 세척하고 40°C에서 감압 건조하여 화학식 6의 9,9'-Bis[4-(glycidyloxy)phenyl]fluorine 을 25g 얻을 수 있었다. 수득한 분말은 HPLC로 순도 분석 결과 98%의 순도를 보였다.

[0161] [화학식 6]



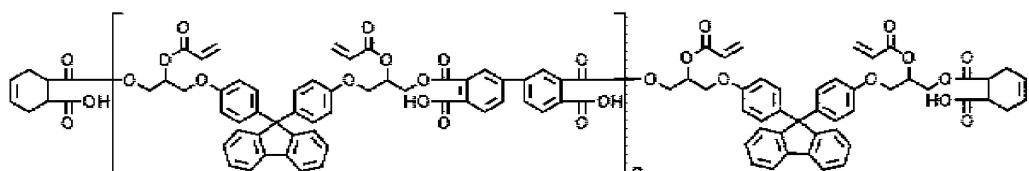
[0162]

[0164] 합성예 2: 저분자량 카도계 바인더 수지의 제조 (Polymer A-1)

[0165] (하기 화학식 7의 저분자량 카도계 바인더 수지의 제조: A-1)

[0166] 합성예 1에서 얻은 화합물 1을 25g (54mmol), 아크릴산 8g (대정화금社), 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.2g (대정화금社), 히드로퀴논 0.2g (대정화금社)을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 52g (Sigma aldrich社)와 중류관이 설치된 300ml 3-neck round bottom flask에 넣고 110°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 비페닐테트라카복실산 이무수물 8g (Mitsubishi Gas社), 테트라히드로프탈산 1.8g (Sigma aldrich社)을 추가 후 다시 110°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 반응액을 회수하여 분석 결과 분자량 4,500의 화학식 6과 같은 구조의 고형분 45%인 카도계 바인더 수지를 얻을 수 있었다.

[0167] [화학식 7]



[0168]

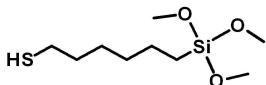
[0169] 합성예 3: 고분자량 카도계 바인더 수지의 제조 (Polymer A-2)

[0170] 상기 합성예 1과 동일하게 실험하여 얻은 화합물 1을 25g (54mmol), 아크릴산 8g (대정화금社), 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.2g (대정화금社), 히드로퀴논 0.2g (대정화금社)을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 52g (Sigma aldrich社)와 중류관이 설치된 300ml 3-neck round bottom flask에 넣고 110°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 비페닐테트라카복실산 이무수물 10g (Mitsubishi Gas社), 테트라히드로프탈산 0.8g (Sigma aldrich社)을 추가 후 다시 110°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 반응액을 회수하여 분석 결과 분자량 8,500의 하기 화학식 7과 같은 구조의 고형분 44%인 카도계 바인더 수지를 얻을 수 있었다.

[0171] 합성예 4 ~ 합성예 9: Silane 유도체 합성

[0172] 합성예 4 (화합물 1-1': 6-(Trimethoxysilyl)-1-hexanethiol 의 제조)

Compound 1-1'

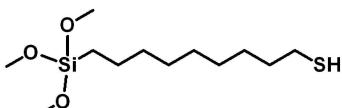


[0173]

[0174] 냉각수가 연결된 증류관이 설치된 3-neck round bottom flask에 trichloro silane (Gelest社) 20g(0.147mol)과 6-chloro-1-hexene (Aldrich社) 17.51g(0.147mol)을 ethyl acetate 200ml에 용해시키고, Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (2wt% in xylene / Aldrich社)을 0.02g 투입하고 질소를 투입하며 75°C로 승온하여 5시간 반응 후 용액을 0.1μm Teflon 재질의 membrane에 필터하여 platinum 촉매를 제거한다. 그 후 methanol 15.6g(0.487mol)을 상온에서 30분 동안 적가하고 다시 50°C로 승온하여 2시간 추가 반응 후 반응액을 감압 증류하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 화학식 8의 6-Chlorohexyltrimethoxysilane 24g (0.1mol)과 Sodium methoxide (Aldrich社) 8g(0.15mol), Hydrogen sulfide THF solution (0.8M 농도) 187ml (0.15mol), methanol 100ml를 autoclave에 넣고 100°C에서 2시간 동안 반응을 진행한다. 반응액을 냉각 후 상온에서 Hydrogen chloride in methanol (1.25M 농도) 100ml를 30분간 적가하고 생성된 염을 여과하여 제거 후 감압 증류하여 6-(Trimethoxysilyl)-1-hexanethiol 를 23g 얻을 수 있었다.

[0175] 합성예 5 (화합물 1-2': 9-(Trimethoxysilyl)-1-nanonethiol 의 제조)

Compound 1-2'



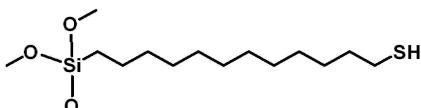
[0176]

[0177] 합성예 4에서 6-chloro-1-hexene 대신에 9-Chloro-1-nonen(AK Scientific社) 23.7(0.147mol)을 사용한 것만 제외하고 동일하게 진행하였다.

[0178]

합성예 6 (화합물 1-3'): 12-(Trimethoxysilyl)-1-dodecanethiol 의 제조)

Compound 1-3'



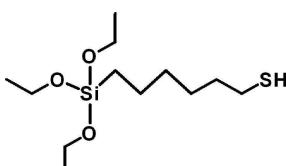
[0179]

[0180] 합성예 4에서 6-chloro-1-hexene 대신에 12-Chloro-1-dodecene(Atomax Chemicals社) 30g (0.147mol)을 사용한 것만 제외하고 동일하게 진행하였다.

[0181]

합성예 7 (화합물 1-4'): 6-(Triethoxysilyl)-1-hexanethiol 의 제조)

Compound 1-4'

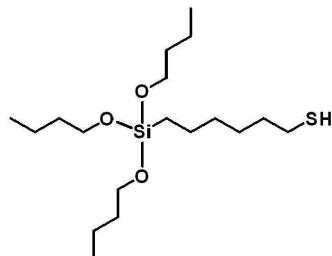


[0182]

[0183] 합성예 4에서 platinum 제거 후 투입한 methanol 대신에 ethanol(Aldrich社) 22.4g(0.487mol)을 사용한 것만 제외하고 동일하게 진행하였다.

[0184]

합성예 8 (화합물 1-5': 6-(Tributhoxysilyl)-1-hexanethiol 의 제조)

Compound 1-5'

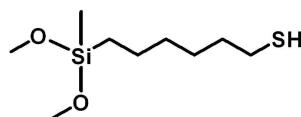
[0185]

[0186]

합성예 4에서 platinum 제거 후 투입한 methanol 대신에 1-butanol (Aldrich社) 36g(0.487mol)을 사용한 것만 제외하고 동일하게 진행하였다.

[0187]

합성예 9 (화합물 1-6': 6-(Dimethoxymethylsilyl)-1-hexanethiol 의 제조)

Compound 1-6'

[0188]

[0189]

합성예 4에서 trichlorosilane 대신에 dichloromethylsilane 18g(0.147mol)을 사용한 것만 제외하고 동일하게 진행하였다.

[0190]

합성예 10 (Polymer B-1의 silane 유도체를 포함하는 카도계 바인더 수지의 제조)

[0191]

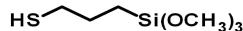
합성예 10-1: 카도계 바인더 수지의 제조 (Polymer B)

[0192]

상기 합성예 1과 동일하게 실험하여 얻은 화합물 1을 25g (54mmol), 아크릴산 8g (대정화금社), 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.2g (대정화금社), 히드로퀴논 0.2g (대정화금社)을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 52g (Sigma aldrich社)와 중류관이 설치된 300ml 3-neck round bottom flask에 넣고 110°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 비페닐테트라카복실산 이무수물 8.5g (Mitsubishi Gas社), 테트라히드로프탈산 1.55g (Sigma aldrich社)을 추가 후 다시 110°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 반응액을 회수하여 분석 결과 분자량 5,500의 하기 화학식 6과 같은 구조의 고형분 40%인 카도계 바인더 수지를 얻을 수 있었다.

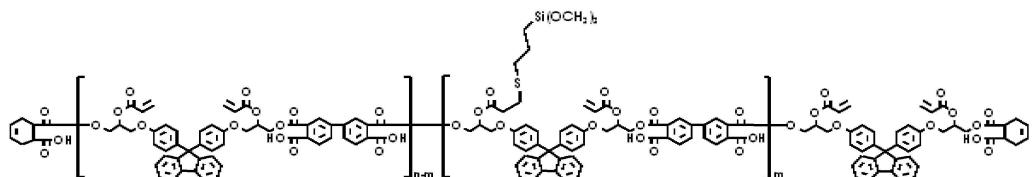
[0193]

합성예 10-2: 합성예 10-1에서 얻은 cardo binder 용액에 아래 compound 1-7'과 같은 KBM 803 (3-(Trimethoxysilyl)-1-propanethiol 6.36g (34mmol) (Shinetsu社)을 넣고 60°C로 승온 뒤 4시간 동안 교반하여 화학식 7과 같은 silane group이 치환된 카도계 바인더 수지 B-1을 얻을 수 있었다.

Compound 1-7'

[0194]

[화학식 8]



[0196]

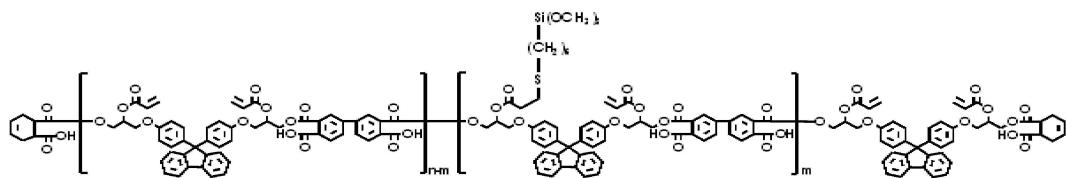
합성예 11 (Polymer B-2의 카도계 바인더 수지의 제조)

[0198]

합성예 10-1에서 얻은 cardo binder 용액에 6-(Trimethoxysilyl)-1-hexanethiol (Compound 1-1')을 8.1g(34mmol) 넣고 60°C로 승온 뒤 4시간 동안 교반하여 화학식 8과 같은 silane group이 치환된 카도계 바인더 수지 B-2를 얻을 수 있었다.

[0199]

[화학식 9]



[0200]

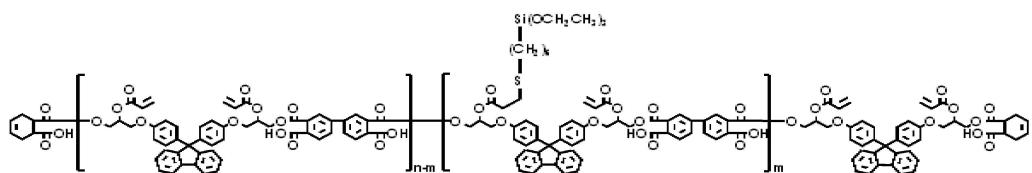
합성예 12 (Polymer B-3의 카도계 바인더 수지의 제조)

[0202]

합성예 10-1에서 얻은 카도계 바인더 용액에 6-(Triethoxysilyl)-1-hexanethiol (Compound 1-4')을 9.53g(34mmol) 넣고 60°C로 승온 뒤 4시간 동안 교반하여 화학식 9과 같은 silane^o 치환된 카도계 바인더 수지 B-3을 얻을 수 있었다.

[0203]

[화학식 10]



[0204]

감광성 수지 조성물의 제조 평가 1

표 1

[0206]

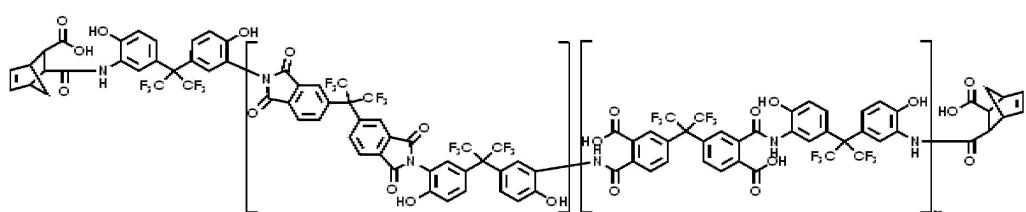
	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	실시예 1	실시예 2	실시예 3
흑색 안료 분산액 (SKC Ht&m)	37	37	37	37	37	37	37	37
Miraemer M600(미원스 페셜티 케미칼)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Oxe-02 (BASF)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Polymer A-1(저분자 카도 바인더)	10					8	7.3	7.3
Polymer A-2(고분자 카도 바인더)		10				2	2	2
Polymer B(실란 포함 카도 바인더)			10				0.7	
Polymer C(Polyimide)				10				
Polymer D(Acrylate polymer)					10			0.7
프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	49	49	49	49	49	49	49	49

[0207]

상기 표 1에서, Polymer C 및 Polymer D는 아래와 같다.

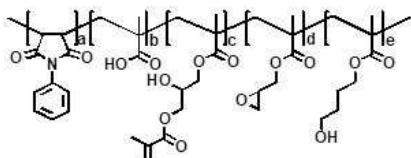
[0208]

Polymer C (Polyimide / Mw : 3,200)



[0209]

[0210] Polymer D (Acrylate polymer / Mw : 12,000)



[0211] 위 조성액을 이용한 차광층의 제조 방법은 다음과 같다.

[0212] (1) 도포 및 도막 형성 단계

[0213] 전술한 흑색 감광성 수지 조성물을 세척한 10cm*10cm 유리 기판에 스판 코터를 이용하여 $1.5 \mu\text{m}$ 두께로 도포한 후 100°C의 온도에서 1분 동안 가열하여 용제를 제거함으로써 도막을 형성한다.

[0214] (2) 노광 단계

[0215] 상기 얻어진 도막에 필요한 패턴 형성을 위해 소정 형태의 마스크를 개재한 뒤, 190 nm 내지 500 nm의 활성선을 조사한다. 노광기는 MA-6(SUSS社)를 사용하였고 노광량은 100 mJ/cm^2 로 조사하였다.

[0216] (3) 현상 단계

[0217] 상기 노광 단계에 이어, AZEM社 AX 300 MIF 현상액에 25°C에서 1분 동안 dipping 방법으로 현상 뒤 water를 이용하여 수세해주면 비노광 부분을 용해, 제거함으로써 노광 부분만을 잔존시켜 화상 패턴을 형성시킨다.

[0218] (4) 후처리 단계

[0219] 상기 현상에 의해 수득된 화상 패턴을 내열성, 내광성, 밀착성, 내크랙성, 내화학성, 고강도, 저장 안정성 등의 면에서 우수한 패턴을 얻기 위해, 230°C에서 30분 동안 post baking을 진행한다.

[0220] 상기와 같은 단계를 통해 얻어진 패턴들을 광학 현미경(Nikon)을 이용하여 패턴 이미지를 그림으로 기재하였으며, SEM(Hitachi)을 이용하여 패턴의 taper angle을 비교하였다.

표 2

	비교예 1 Polymer A-1 (단독 사용)	비교예 2 Polymer A-2 (단독 사용)	비교예 3 Polymer B-1 (단독 사용)	비교예 4 Polymer C (단독 사용)	비교예 5 Polymer D (단독 사용)
패턴 이미지					

표 3

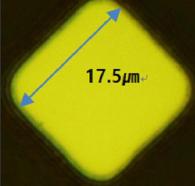
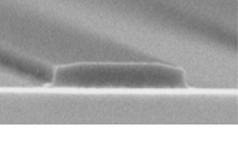
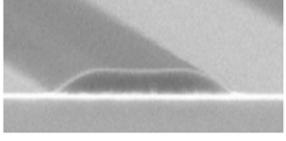
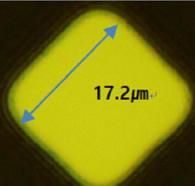
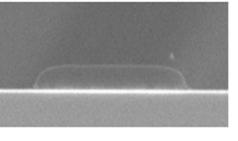
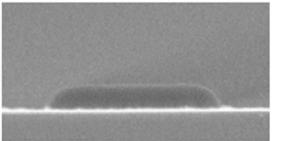
	실시예 1 A-1 + A-2 (혼합 사용)	실시예 2 A-1 + A-2 + B-1 (혼합 사용)	실시예 3 A-1 + A-2 + D (혼합 사용)
패턴 이미지			

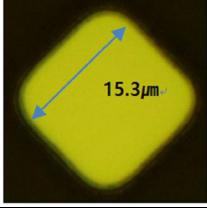
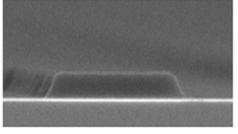
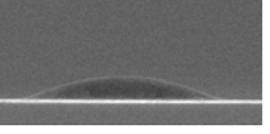
[0224] 상기 표 1의 조성으로 제작된 차광층의 패턴 이미지를 분석한 표 1 및 표 2의 결과를 참조하면, Polymer A-1, Polymer A-2, Polymer B-1, Polymer C, Polymer D를 각각 단독으로 사용하였을 경우, 저분자량을 갖는 카도계

바인더와 고분자량을 갖는 카도계 바인더의 혼합 조성물을 포함하는 본 발명인 실시예 1 내지 3보다 제작된 패턴에 잔사가 매우 많거나, 또는 패턴의 크기가 작아지는 것을(밀착성 저하) 확인할 수 있었다.

- [0225] 위에 결과를 보다 상세히 확인해보면 polymer A-1(저분자량을 갖는 카도계 바인더)을 단독으로 사용했을 경우, 현상 후 이미지에서 흑색 안료가 완전히 씻기지 않아서 잔사가 많이 남아 있는 것을 알 수 있으며, 패턴 가장자리부의 직전성도 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0226] Polymer A-2(고분자량을 갖는 카도계 바인더)를 단독으로 사용했을 경우, polymer A-1에 비해 현상시간이 2배 정도 감소하여 현상이 잘 되지 않았으며, 동일한 현상 시간에서 현상이 덜 되었기 때문에 홀 패턴(hole pattern)의 사이즈가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 상기 polymer A-1 보다 패턴 중앙부의 잔사는 개선되는 것을 확인 되었다. (A-1의 breaking point는 10~15초 사이이며, A-2의 breaking point는 50초 이상이므로, 현상이 잘 되지 않음)
- [0227] Polymer B-1 (실란을 포함하는 카도계 바인더)를 단독으로 사용했을 경우, 상기 Polymer A-1, A-2의 중간정도 되는 패턴 형성 특성을 가지는 것으로 확인되었으며, 가장 자리의 잔사가 많이 남아 있는것도 확인할 수 있었다. (Polymer B-1의 breaking point는 10초 미만)
- [0228] Polymer C (polyimide)를 단독으로 사용했을 경우, polymer A-2 보다 breaking point 가 더 느려서 현상이 매우 어려운 재료로 확인되었으며, 비교예 1~5의 화합물 중에 가장 현상이 안되는 재료로 확인되었다. (패턴의 가장자리 및 중앙부의 잔사가 매우 많음)
- [0229] Polymer D (아크릴 유도체) 단독으로 사용했을 경우, 현상시간이 polymer A-1, polymer B의 중간 정도인 12초 정도였으며, 밀착성이 카도 바인더(polymer A-1, A-2, B-1) 보다 낮았으며 가장자리의 잔사 또한 많았다.
- [0230] 본 발명인 polymer A-1과 A-2를 혼합한 실시예 1과 polymer A-1과 A-2를 각각 단독으로 사용한 비교예 1, 비교예 2의 패턴 이미지를 비교하면 본 발명 실시예 1의 패턴이 현상성이 우수하고, 특히 가장자리 및 중앙부의 잔사가 없이 깨끗한 패턴을 얻었다는 것을 확인할 수 있다.
- [0231] 또한 본 발명인 실시예 2(실시예 1 + polymer B-1 혼합)의 경우 패턴의 사이즈는 아주 작은 차이를 보이나, 현상성 및 패턴의 잔사가 없는 것을 확인할 수 있었고, 밀착성이 매우 좋은 것을 확인할 수 있었다.
- [0232] 본 발명인 실시예 3(실시예 1 + polymer D)를 사용했을 경우, 실시예 1과 실시예 2에 비해 패턴의 사이즈는 작아졌으나, 현상성 및 잔사 문제 없이 매우 좋은 패턴을 얻을 수 있었다.
- [0233] 실시예 1 내지 실시예 3에 대하여 SEM image를 이용하여 테이퍼 앵글을 비교한 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

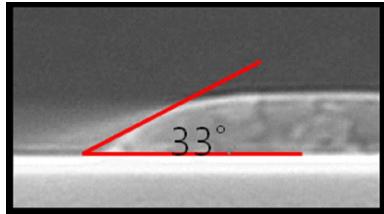
표 4

[0234]	패턴 이미지	SEM 이미지 (After Developing)	SEM 이미지 (After Curing)	Taper Angle
실시예 1				33°
실시예 2				40°

실시예 3				22°
-------	---	---	--	-----

[0235] 표 4는 실시예 1 내지 실시예 3의 패턴 이미지와 실시예 1 내지 실시예 3의 현상 후(after developing) 및 경화 후(after curing)의 SEM 단면 이미지를 나타낸다.

[0236] 표 4에서 테이퍼 앵글(taper angle)은 아래와 같은 방식으로 측정하였다.



[0237]

[0238] 표 1 내지 표 4의 결과에서 보듯이, 수지(바인더)에 따라 상이한 성능(패턴 현상성, 잔사문제, 낮은 테이퍼 앵글)을 보이는 대표적인 이유는 오버플로우(over flow)와 테이퍼 앵글의 차이로 인해 발생하는 것으로 판단된다.

[0239]

알칼리 수용액에 현상하여 패턴을 형성 후 Post-bake(열 경화) 공정을 거치게 되면, 250°C에서 열에 의해 패턴이 흐르게 된다. 이때 패턴의 끝 부분이 흘러내리는 현상을 멜팅 플로우(melting flow)라고 한다.

[0240]

오버플로우는 상기 멜팅 플로우에서 패턴이 심하게 흐르는 현상을 말하여, 열 경화 후 오버플로우될 경우 흘 패턴(hole pattern)에서는 패턴이 많이 무너지게 되므로, 패턴의 개구부가 작아져 서브픽셀의 개구영역이 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0241]

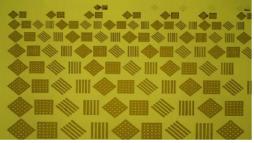
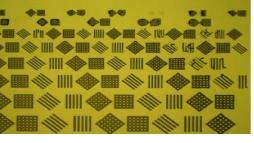
또한 테이퍼 앵글은 멜팅 플로우가 작을수록 증가하며, 반대로 멜팅 플로우가 클수록(over flow) 낮아지는 것으로 확인되었으며, 테이퍼 앵글이 많이 낮을 경우 패턴의 개구부가 작아져 서브픽셀의 개구영역이 작아진다.

[0242]

상기 실시예 및 비교예로 형성한 미세 패턴의 이미지를 하기 표 5에 표시하였다.

표 5

[0243]

실시예 1 미세 패턴 이미지 해상도 : 5~6μm	실시예 2 미세 패턴 이미지 해상도 : 1μm	비교예 1 미세 패턴 이미지 해상도 : 8μm	비교예 2 미세 패턴 이미지 해상도 : 8μm
			

[0244]

상기 표 5를 살펴보면 polymer A-1, polymer A-2를 단독 사용한 비교예 1, 비교예 2보다 상기 2종류를 혼합하여 사용한 본 발명 실시예 1, 실시예 2가 밀착성이 더 우수하여 미세 패턴을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0245]

밀착성은 사각형 및 라인 패턴이 1μm 부터 11μm 까지 현상이 얼마큼 미세하게 되는지 확인하는 척도이며, polymer A-1, polymer A-2를 단독으로 사용했을 경우에는 해상도가 약 8μm 수준까지 패턴이 형성 되었으며, A-1과 A-2를 혼합 한 경우 5~6μm, Polymer B를 포함 3가지의 카드 바인더를 혼합 한 경우 1μm 수준까지 패턴이 형성 되었다.

[0246]

감광성 수지 조성물의 제조 평가 2

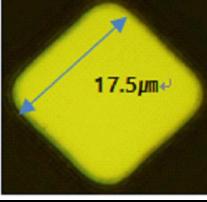
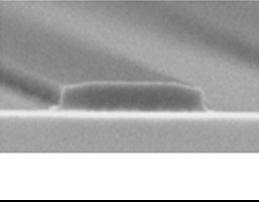
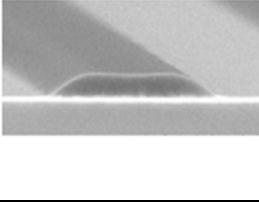
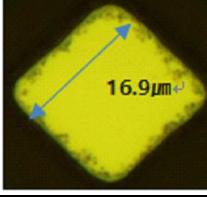
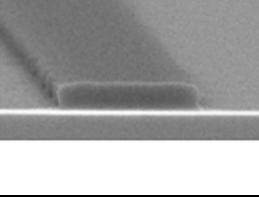
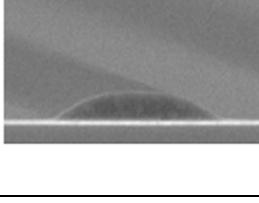
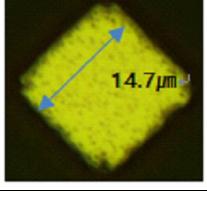
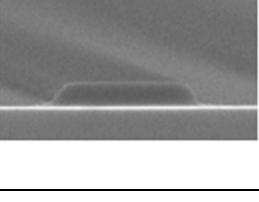
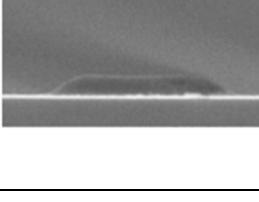
[0247]

실시예 4 내지 실시예 6: Polymer A-1(저분자)과 A-2(고분자)의 비율에 따른 성능(Taper Angle) 평가

표 6

[0248]		실시예 4	실시예 5	실시예 6
흑색 안료 분산액(SKC Ht&m)		37	37	37
Miraemer M600(미원스페셜티케미칼)		3.5	3.5	3.5
Oxe-02 (BASF)		0.5	0.5	0.5
Polymer A-1(저분자 카도 바인더)		7	5	3
Polymer A-2(고분자 카도 바인더)		3	5	7
프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트		49	49	49

표 7

[0249]	현미경 이미지	SEM 이미지 (After Developing)	SEM 이미지 (After Curing)
실시예 4			
실시예 5			
실시예 6			

[0250] 상기 표 6 및 표 7을 참조하면, polymer A-1과 polymer A-2의 혼합 비율에 따른 패턴의 현상성 및 잔사, Taper angle를 비교 확인하였다. (실시예 4~실시예 6)

[0251] 실시예 4 내지 실시예 6은, 저분자량(MW : 4,500) 카도계 바인더인 A-1과 고분자량(MW : 8,500) 카도계 바인더인 A-2를 각각 7:3, 5:5, 3:7로 각각 사용한 것이다.

[0252] 실시예 4 내지 실시예 6에서 패턴의 크기는 polymer A-1을 가장 많이 사용한 실시예 4가 $17.5\mu\text{m}$ 로 가장 크게 나왔으며, 잔사 없이 taper angle도 33도로 우수하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (해상도 : $5\mu\text{m}$, breaking point : 17초)

[0253] Polymer A-1과 A-2를 같은 비율로 사용한 실시예 5의 경우 패턴의 크기는 $16.9\mu\text{m}$ 로 나타났으며, 패턴의 중심부에는 잔사가 없었고, 반면에 패턴의 가장 자리는 잔사가 있는 것을 확인할 수 있었다. (실시예 4보다 A-2양이 증가하면서 breaking point가 21초로 증가함)

[0254] 실시예 6의 경우 패턴의 크기는 가장 작은 $14.7\mu\text{m}$ 였으며, 패턴의 중심부 및 가장자리 모두 잔사가 많은 것을 확인할 수 있었다. 이는 A-2가 A-1보다 많이 사용되면서 breaking point가 40초 이상으로 가장 느렸으며, 이로 인해 잔사가 많이 발생하고 홀 패턴 사이즈가 작아 진 것으로 확인되었다.

[0255] 따라서 본 발명의 화합물은 저 분자량의 카도계 바인더인 polymer A-1이 고 분자량의 카도계 바인더인 polymer A-2보다 더 많이 포함되는 감광성 수지 조성물이 패턴의 현상성, 밀착성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다.