



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0048060
(43) 공개일자 2021년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01) G03F 7/105 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0131876

(22) 출원일자 2019년10월23일

심사청구일자 2019년10월23일

(71) 출원인

울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주식회사 씨씨텍
경기도 화성시 팔탄면 시청로721번길 72

(72) 발명자

박이순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김제섭
경기도 화성시 팔탄면 시청로721번길 72
사 경공아
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

유미특허법인

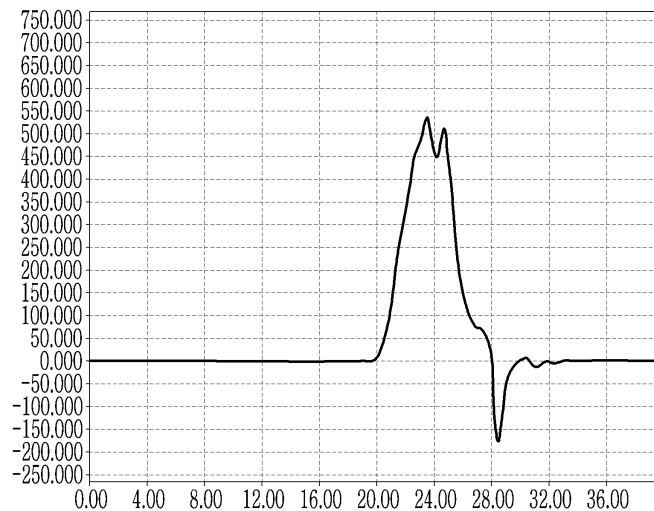
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 형성된 화소 구획 층, 및 상기 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자

(57) 요약

본원은 광중합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 흑색 염안료; 비카도계 바인더 고분자; 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 화소 구획 층, 및 상기 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 290/144 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/092 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)
H01L 27/3246 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10063289
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적 핵심소재 기술개발사업
연구과제명	무편광판 AMOLED 소자 구현을 위한 고내열 네가티브 감광형 블랙 패턴 소재 및 공정
개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)덕산테크피아
연구기간	2016.03.01~2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

광증합 개시제;

광증감제;

다관능성 모노머;

흑색 염안료;

비카도계 바인더 고분자;

첨가제; 및

용매

를 포함하고,

상기 비카도계 바인더 고분자는 비카도계 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 화합물을 반응시키는 제1 단계; 및

상기 제1 단계 이후, 디언하이드라이드 단량체와 축합 반응시키는 제2 단계

를 포함하는 제조방법으로 얻어지는,

감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은 유기 발광 다이오드의 화소 구획 층 형성용 흑색 네가티브형 감광성 수지 조성물인,

감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은, 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대해,

상기 광증합 개시제 3 중량% 내지 8 중량%,

상기 광증감제 1 중량% 내지 3 중량%,

상기 다관능성 모노머 3 중량% 내지 12 중량%,

상기 첨가제 0.5 중량% 내지 2 중량%,

상기 흑색 염안료 30 중량% 내지 60 중량%,

상기 비카도계 바인더 고분자 15 중량% 내지 40 중량%, 및

상기 용매 잔부량

을 포함하는,

감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 단계는 비카도계 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 이중결합 단량체를 반응시키는 단계인,

감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 단계는 비카도계 디에폭사이드 화합물, 카복실기 함유 이중결합 단량체 및 이중결합 비함유 모노카복실산 단량체를 반응시키는 단계인,

감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 비카도계 바인더 고분자는 비카도계 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 화합물을 반응시키는 제1 단계; 및

상기 제1 단계에서 생성된 화합물을 디올 단량체 및 디안하이드라이드 단량체와 축합 공중합시키는 제2 단계;

를 포함하는 제조방법으로 얻어지는,

감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비카도계 디에폭사이드 화합물은,

CHEP (1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether),

JEP (3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate),

REP (Resorcinol diglycidyl ether),

SIEP (1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane), 및

BEP (Bisphenol A diglycidyl ether)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,

감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 디안하이드라이드 단량체는,

6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride),
 MCDA (5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride), 및
 BPDA (4,4'-Bipthalic Anhydride (purified by sublimation))
 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서,
 상기 카르복실기 함유 이중결합 단량체는,
 아크릴산 및 메타아크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제5항에 있어서,
 상기 이중결합 비함유 모노카복실산 단량체는,
 AcOH (Acetic acid),
 TBBA (4-tert-Butylbenzoic acid),
 PBA (Biphenyl-4-carboxylic acid),
 FPCA (4-Fluorophenylacetic acid), 및
 6FB (3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoic acid)
 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제6항에 있어서,
 상기 디올 단량체는,
 SDO (Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone),
 XDO (3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane), 및
 4DO (1,4-Butanediol)
 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,
 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 용매는,

PGMEA (propyleneglycol monomethylether acetate) 단독 용매, 또는 85 중량% 이상의 PGMEA 및 잔부량의 기타 용매가 혼합된 PGMEA 혼합 용매를 포함하고,

상기 PGMEA 혼합 용매에 포함되는 상기 기타 용매는,

DMAc (N,N-dimethylacetamide),

EGME (ethylene glycol monomethyl ether), 및

PGME (propylene glycol methyl ether)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인,

감광성 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 알콕시 실란(Alkoxysilane)기를 포함하는 아크릴 단량체 또는 알콕시 실란(Alkoxysilane)기를 포함하는 메타아크릴 단량체인 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 첨가제는 MSMA (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate)를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 15

광중합 개시제;

광증감제;

다관능성 모노머;

흑색 염안료;

비카도계 바인더 고분자;

첨가제; 및

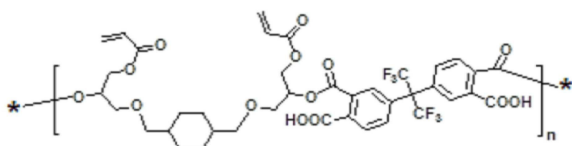
용매

를 포함하고,

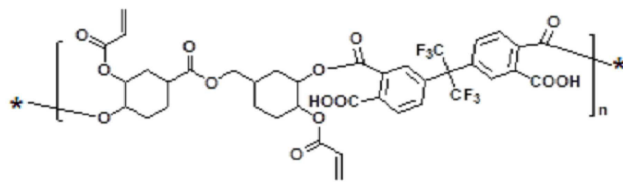
상기 비카도계 바인더 고분자는 하기 그룹 1에 기재된 구조단위 중 적어도 하나 이상을 포함하는,

감광성 수지 조성물:

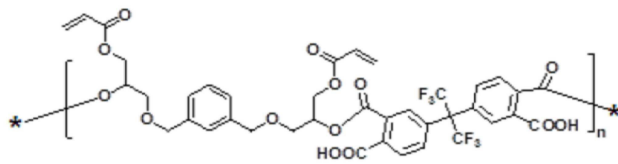
[그룹 1]



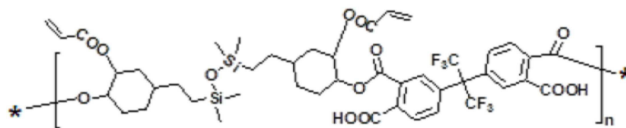
BP-1-1



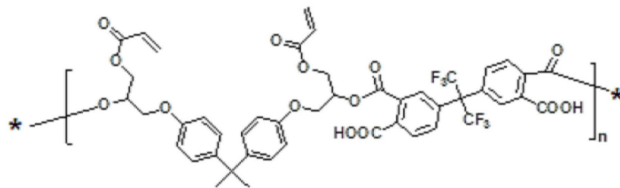
BP-1-2



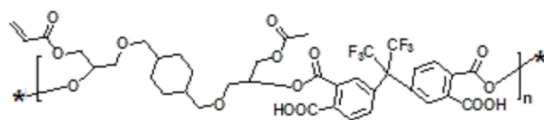
BP-1-3



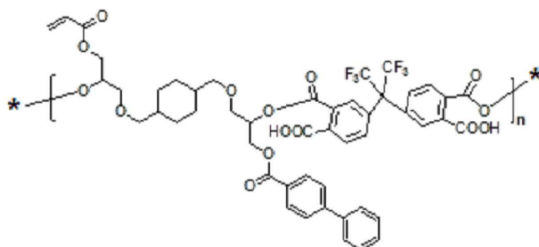
BP-1-4



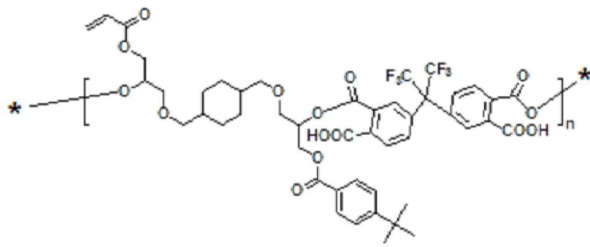
BP-1-5



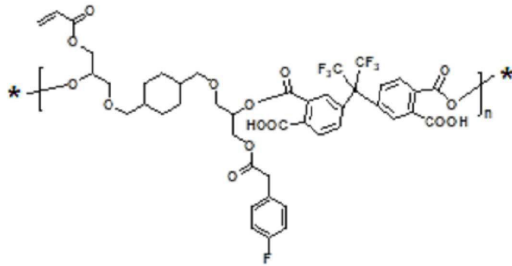
BP-2-1



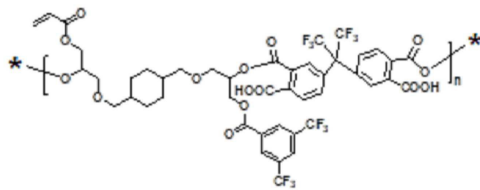
BP-2-2



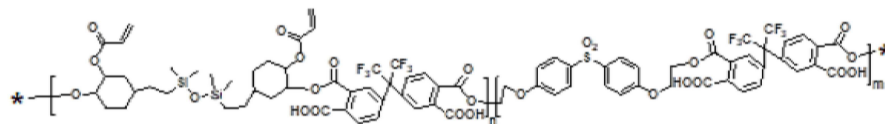
BP-2-3



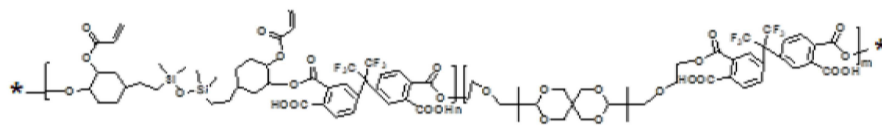
BP-2-4



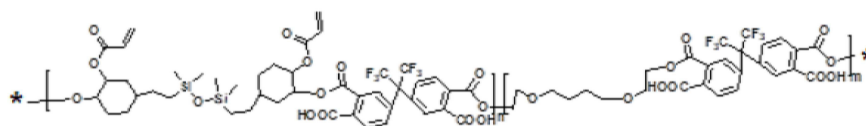
BP-2-5



BP-3-1



BP-3-2



BP-3-3

상기 그룹 1에서,

m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

청구항 16

제1항 또는 제15항의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된,
화소 구획 층.

청구항 17

제16항의 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 형성된 화소 구획 층, 및 상기 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode; OLED, 이하 “OLED”로서 약칭함)의 화소 구획층(pixel define layer; PDL, 이하 “PDL”로서 약칭함)을 형성하는데는 폴리이미드(polyimide) 기반의 포지티브형 포토레지스트(positive photoresist) 주로 사용해 왔다. 그러나 상기 포지티브 포토레지스트는 흑색 안료(black pigment)를 포함하지 않아 OLED의 PDL층이 황색 또는 갈색의 반투명성 얇은 고분자 필름으로 형성되므로 이에 따라 상기 OLED 소자가 높은 외부광 반사율을 나타나게 되어 시인성이 감소된다는 문제점이 있었다.

[0004] 따라서 상기 폴리이미드 기반의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조되는 OLED 소자의 문제점을 개선하고자 내열성이 우수한 카도 부분(cardo moiety)을 포함하는 고분자를 바인더 고분자(binder polymer)로 하고 여기에 광개시제, 다관능성단량체, 첨가제(부착증가제), 흑색 안료, 첨가제들을 유기 용매에 용해 및 분산시킨 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물의 개발이 진행되어 왔다.

[0005] 그러나 카도계 고분자를 바인더 고분자로 사용한 흑색 광감성 수지 조성물을 UV 노광 감도가 낮고, OLED 소자의 고해상도화에 필요한 PDL 미세 패턴을 얻기 어려울 뿐 아니라 흑색 안료의 농도를 높이는데 한도가 있는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현예는 내열성, 내화학적, 흑색도가 우수할 뿐 아니라 형성되는 미세 패턴의 정밀도가 우수한 네가티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조되는 화소 구획층을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 화소 구획층을 포함하는 전자 소자를 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 제1 측면은 OLED 등의 전자 소자의 화소 구획층 패턴을 형성하기 위하여 감광성이 우수하고 부착력이 좋은 비카도계 고분자를 바인더 고분자로 포함하고 광중합 개시제, 광증감제, 다관능성 모노머, 첨가제, 흑색 안료 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 제2 측면은 제1 측면의 기술을 이용하여 흑색 미세 패턴 형성이 가능한 화소 구획층을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 제3 측면은 제2 측면의 화소 구획층을 포함하는 OLED, 액정표시장치, 터치 패널 소자 등의 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명은 친환경성이 우수한 프로필렌 글라이콜 모노메틸에테르 아세테이트(propyleneglycol monomethylether acetate; PGMEA 이하 “PGMEA”로서 약칭함) 용매에 완전히 용해되어 진용액(true solution)을 형성하는 비카도계 고분자를 바인더 고분자로 한 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물을 제공하여 OLED 등의 전자 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 형성하게 함으로서 OLED 등의 전자 소자의 외광 반사율을 낮추어 시인성을 증가시키는 효과가 있다. 즉 본 발명은 우수한 화소 구획층 패턴성 및 노광 감도를 가지고, 흑색 잔류물량이 거의 없는 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 실시예 1-5에서 사용된 비카도계 바인더 고분자의 GPC 분자량 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예 3-2에서 사용된 비카도계 바인더 고분자의 GPC 분자량 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 1-2에 따른 감광성 수지 조성물을 스핀 도포하여 건조 후 포토마스크를 통한 노광 및 현상을 통해 형성된, OLED 소자의 PDL 패턴 사진이다.
- 도 4는 실시예 2-2에 따른 감광성 수지 조성물을 스핀 도포하여 건조 후 포토마스크를 통한 노광 및 현상을 통해 형성된, OLED 소자의 PDL 패턴 사진이다.
- 도 5는 실시예 3-2에 따른 감광성 수지 조성물을 스핀 도포하여 건조 후 포토마스크를 통한 노광 및 현상을 통해 형성된, OLED 소자의 PDL 패턴을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0020] 이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, "유기 발광 다이오드"는 "OLED"로서 약칭될 수 있으며, "화소 구획 층"은 "PDL"로서 약칭될 수 있고, "흑색 염안료"는 "흑색 염료 또는 안료"를 의미한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, "카도게"는 플루오렌 고리 구조의 탄소를 모두 포함하는 구조를 의미한다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0032] 다르게 정의하지는 않았지만, 본원 명세서 전체에서 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0033] 본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학 결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.
- [0034] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.
- [0036] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본원이 제한되지는 않으며, 본원은 후술된 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0038] 본원의 제 1 측면은, 광증합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 첨가제; 흑색 염안료; 비카도게 바인더 고분자; 및 용매를 포함하고, 상기 비카도게 바인더 고분자는 비카도게 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 화합물을 반응시키는 제1 단계; 및 상기 제1 단계 이후, 디언하이드라이드 단량체와 축합 반응시키는 제2 단계를 포함하는 제조방법으로 얻어지는, 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0039] OLED 소자의 흑색 PDL 미세패턴을 얻는데 사용되는 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물에 필요한 성분은 UV 광개시제, 광증감제, 바인더 고분자, 다관능성 모노머, 흑색 염료 분산액(Black milbase), 유기 용매 및 첨가제 등을 들 수 있다. 상기 첨가제는 부착 증진제로서의 역할을 수행할 수 있으며, 예컨대 알콕시 실란(Alkoxysilane)기를 포함하는 아크릴 단량체 또는 알콕시 실란(Alkoxysilane)기를 포함하는 메타아크릴 단량체일 수 있다. 상기 알콕시 실란기에 의해 감광성 수지 조성물과 기재 (Substrate) 간 실록산 결합이 형성되어, 감광성 수지 조성물 및 기재 간 부착력을 증진시킬 수 있다. 구체적으로 상기 첨가제는 MSMA (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate)를 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 이 감광성 수지 조성물 중에서 이중 결합기를 가진 바인더 고분자는 UV 광개시제가 UV광에 노광되어 자유라디칼을 형성하면 이중 결합기를 포함하는 다관능성 모노머와 함께 자유 라디칼 연쇄중합 반응에 의해 포토마스크를 통해 UV 광에 노광된 부위에서 가교 결합을 일으킴으로서 다음 공정의 TMAH 염기 수용액에 의해 현상되지 않고 남아 있어 OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 구현할 수 있게 한다. 한편 UV광에 노광되지 않은 부위에서는 바

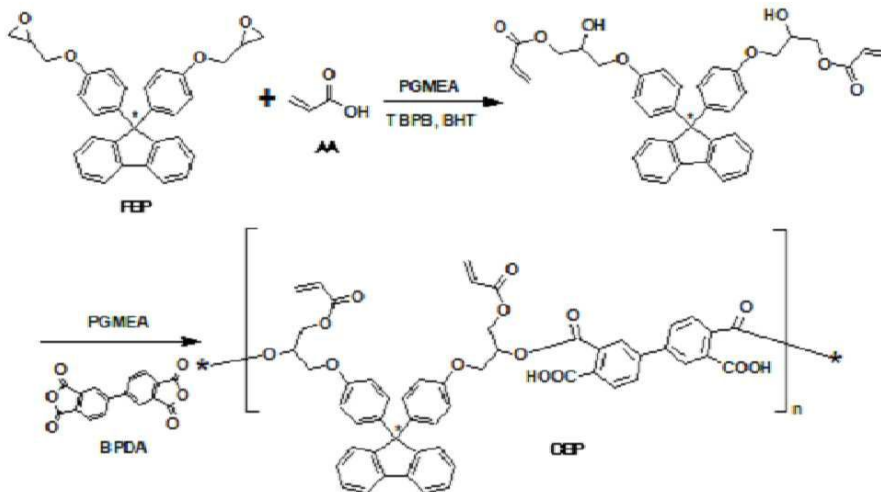
인더 고분자가 가교 결합을 일으키지 않은 상태에 있으므로 바인더 고분자 내에 포함된 카복실산(carboxyl)기가 현상액의 TMAH 염기와 반응하여 수용액 내에서 용해되어 씻겨져 나감으로 흑색 PDL 미세 패턴을 형성할 수 있다.

- [0041] 상기 흑색 감광성 수지 조성물 중에서 바인더 고분자는 OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 형성하는데 가장 중요한 성분이다. 이러한 목적의 바인더 고분자로서는 한국 공개 특허 제10-2014-0141339호에 의하면 하기 반응식 1에 주어진 카도게 바인더 고분자가 알려져 있다.
- [0042] 하기 반응식 1에 나타난 카도게 바인더 고분자는 두 개의 알콜기 (-OH)를 포함한 폴루오렌 에폭시 아크릴레이트 (FEA) 단량체와 디안하이드라이드 단량체의 하나인 BPDA와의 축합 반응으로 합성이 된다. 그러나 디올 (diol) 기를 가지는 FEA 단량체를 포함하는 바인더 고분자 반복 단위(repeat unit)의 분자량이 높아 FEA가 포함된 카도게 고분자 반복 단위 당 아크릴레이트 이중 결합기의 무게몰비 (mmol/g 고분자)가 2.22이고 이중 결합기의 중합 반응성을 조절(감소)하는 부위는 덩치가 큰(bulky) 폴루오렌기가 존재하므로 이를 포함한 흑색 광감성 수지 조성물의 UV 노광 감도가 낮고, OLED 소자의 고해상도 PDL 패턴을 수득하기가 어려울 뿐 아니라 흑색 안료의 농도를 높이는데 한도가 있어 광학 밀도(OD)가 낮은 문제점이 있다.
- [0043] 그러나, 일 구현예에 따르면 바인더 고분자로 비카도게 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 화합물을 반응시키는 제1 단계; 및 상기 제1 단계 이후, 디안하이드라이드 단량체와 축합 반응시키는 제2 단계를 포함하는 제조 방법으로 얻어지는 비카도게 바인더 고분자를 사용하기에, 전술한 문제점을 해결할 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 유기 발광 다이오드 (OLED)의 화소 구획 층 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하기 위하여 사용되는 흑색 네가티브형 감광성 수지 조성물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 다관능성 모노머는, 1 개의 분자 내에 이중 결합을 2 개 이상 보유하는 모노머를 지칭하는 것으로서, 자외선 노광시 상기 광중합 개시제 및 상기 광중합제의 작용으로 생성되는 자유 라디칼 (free radical)에 의해 중합되어 상기 바인더 고분자로 구성되는 고분자 피막 내에 3 차원 망상 구조 (three dimensional network structure)를 형성함으로써, 자외선 비노광 부위와는 달리 알칼리 수용액 현상 시 현상되지 않고 OLED 기재 평면 상에 부착되어 있으면서 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하는 기능을 담당하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다관능성 모노머는 OLED 용 감광성 수지 조성물에서 통상 사용되는 다관능성 모노머를 사용할 수 있으며, 어느 한 종류의 다관능성 모노머에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 흑색 염안료는, OLED 용 화소 구획 층의 미세 패턴을 흑색으로 착색하여 외부 광을 흡수함으로써 반사 광의 세기를 현저하게 감소시키는 기능을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑색 염안료는 OLED 용 감광성 수지 조성물에서 통상 사용되는 흑색 염안료를 분산액 형태로서 사용할 수 있으며, 어느 한 종류의 흑색 염안료에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑색 염안료는, 락탐 블랙 (Lactam Black)과 같은 유기 염료, 또는 락탐 블랙/카본 블랙 (Lactam Black/Carbon Black) 염안료 혼합물을 약 50 nm 이하의 크기로 유기 용매에 균일하게 분산시킨 분산액 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이 때, 상기 감광성 수지 조성물은 분산제를 더 포함할 수 있으며, 상기 분산제는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대해 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴 또는 액정표시소자의 블랙 스페이스 (black spacer), 블랙 매트릭스 (black matrix)를 구현하기 위하여 카도게 고분자를 바인더 고분자로 하는 흑색 네가티브형 감광성 수지 조성물이 사용되어 왔으나, 이 조성물은 UV 노광 감도가 낮아, 고해상도의 흑색 미세 패턴을 얻는데 한도가 있다는 문제가 있다.
- [0048] 한 예로 한국 공개 특허 제10-2014-0141339호에 의하면, 카도게 고분자를 바인더 고분자로 사용한 흑색 감광성 수지 조성물은 흑색 안료를 1 내지 20 중량% 정도 포함하여 OD (optical density)가 0.5/ μm 정도의 흑색도를 나타내므로 OD가 1/ μm 이상으로 요구되는 OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 구현하는 데 문제가 있다.
- [0049] 상기 한국 공개 특허 제10-2014-0141339호에 의하면, 흑색 감광성 수지 조성물의 바인더 고분자로 사용된 대표적인 카도게 고분자(CBP)는 하기 반응식 1에서와 같이, 폴루오렌 에폭시 아크릴레이트 (FEP; 9,9-Bis(4-glycidyloxyphenyl)fluorene)의 두 알콜 (-OH)기와 하기 표 1에 제시된 BPDA(4,4'-Bipthalic Anhydride) 단량

체의 두 언하이드라이드(anhydride)기와의 에스터화 (esterification) 축합 중합 반응으로 합성된다.

일반적으로, 하기 반응식 1의 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 구조에서 별표(*)로 표시한 고리 구조(플루오렌 고리 구조)의 탄소를 포함하는 화합물을 카도게 화합물로 명명하고 있으며, 본 명세서에서는 플루오렌 고리 구조의 탄소를 포함하는 화합물을 카도게 화합물로 정의한다.

[반응식 1]



상기 비카도게 바인더 고분자를 합성하는데 사용된 각종 화합물들의 구조와 명칭 및 명칭을 간략히 하기 위한 코드명은 하기 표 1 내지 표 4와 같다.

표 1

단량체 종류	디아하이드라이드	
코드명	영문명칭	화학구조식
6FDA	4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride	
MCDA	5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride	
BPDA	4,4'-Bipthalic Anhydride (purified by sublimation)	
BTDA	Benzophenone-3,3'-dicarboxylic dianhydride	

예를 들어, 상기 디하이드라이드 단량체는, 6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride), MCDA (5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride), 및 BPDA (4,4'-Bipthalic Anhydride (purified by sublimation))로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

표 2

단량체 종류	디에폭사이드	
코드명	영문명칭	화학구조식

BEP	Bisphenol A diglycidyl ether	
CHEP	1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether	
JEP	3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate	
REP	Resorcinol diglycidyl ether	
SIEP	1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane	

[0059] 예를 들어, 상기 비카도제 디에폭사이드 화합물은, CHEP (1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether), JEP (3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate), REP (Resorcinol diglycidyl ether), SIEP (1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane), 및 BEP (bisphenol A diglycidyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

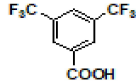
표 3

단량체 종류	디올	
코드명	영문명칭	화학구조식
SDO	Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone	
XDO	3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane	
4DO	1,4-Butanediol	

[0062] 예를 들어, 상기 디올 단량체는, SDO (Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone), XDO (3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane), 및 4DO (1,4-Butanediol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

표 4

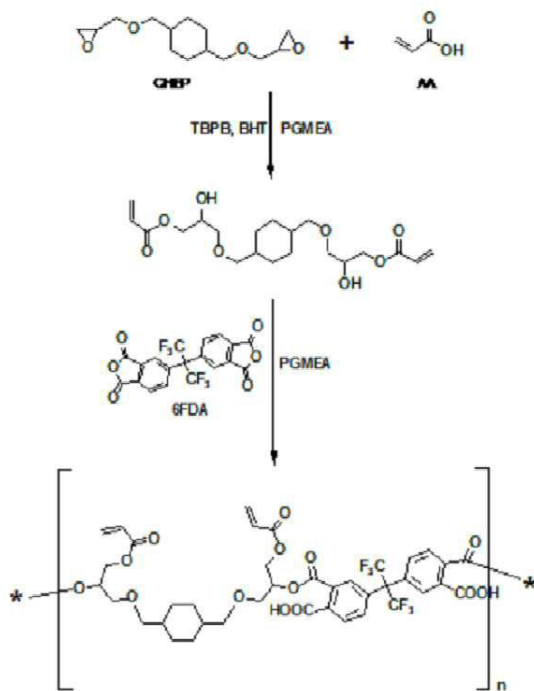
단량체 종류	모노카복실산	
코드명	영문명칭	화학구조식
AcOH	Acetic acid	
AA	Acrylic acid	
MAA	Methacrylic acid	
TBBA	4-tert-Butylbenzoic acid	
PBA	Biphenyl-4-carboxylic acid	
FPAC	4-Fluorophenylacetic acid	

6FB	3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoic acid	
-----	--------------------------------------	---

[0065] 예를 들어, 상기 카르복실기 함유 이중결합 단량체는, 아크릴산 및 메타아크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0066] 예를 들어, 상기 이중결합 비함유 모노카복실산 단량체는, AcOH (Acetic acid), TBBA (4-tert-Butylbenzoic acid), PBA (Biphenyl-4-carboxylic acid), FPCA (4-Fluorophenylacetic acid), 및 6FB (3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0068] [반응식 2]



[0069]

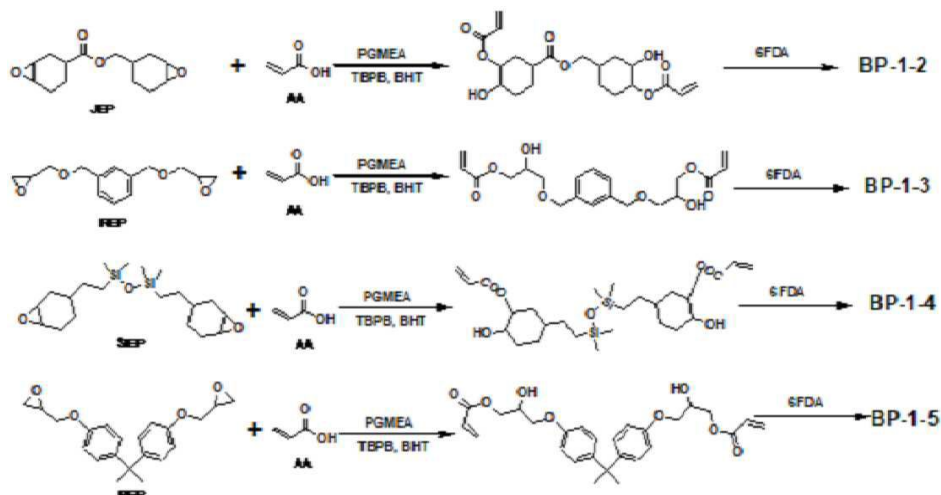
[0070] BP-1-1

[0071] 상기 BP-1-1로 표시되는 구조단위를 포함하는 비카도계 바인더 고분자에서, n은 1 내지 20의 정수이다.

[0072] 본 발명에 따른 비카도계 바인더 고분자의 대표적인 합성예를 상기 반응식 2에 나타내었다. 상기 반응식 2의 비카도계 바인더 고분자 합성 과정을 보면 출발 물질은 쉽게 구할 수 있는 상용 사이크로헥실 디메타놀 디글리시딜에테르 (CHEP)를 사용하였으며 상세 합성 과정은 다음과 같다.

[0073] 질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 3.1 g, CHEP 5 mmol, AA 11 mmol, 중합금지제인 BHT 0.025 mmol 및 촉매인 TBPB 0.05 mmol 을 넣고 110℃에서 3시간 동안 교반하여 epoxyacrylate 중간체를 얻었다, 여기에 6FDA 5 mmol 및 추가 PGMEA 2.7 g를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 축합 중합을 하여 아크릴 이중 결합기와 카르복실 (-COOH) 기를 가지는 비카도계 바인더 고분자 BP-1-1을 얻었다. 상기 반응은 한 반응기에서 중간체의 분리가 없이 1차로 epoxyacrylate 중간체를 얻고, 바로 2차로 아크릴 이중 결합기와 -COOH를 포함하는 비카도계 바인더 고분자를 얻는 한 반응기 반응법 (one-pot reaction method)을 채용하여 간단한 반응 장치를 이용하여 저가격으로 최종 화합물을 합성하는 공정을 제공한다. 상기 반응식 2에 나타낸 BP-1-1로 표시되는 비카도계 바인더 고분자는 주쇄에 존재하는 카복실기가 현상액인 TMAH 염기성 수용액과 반응하여 이온화되므로 수용성 고분자로 바뀌어 제거되므로 OLED 소자의 PDL 패턴 형성에 기여하게 된다. 상기 반응식 2에 나타낸 비카도계 바인더는 고분자 겔투과크로마토그래프 (GPC) 측정 결과 반응 조건에 따라 중량평균분자량 (Mw)이 1,000 내지 4,000g/mol 범위를 가질 수 있다.

[0074] [반응식 3]

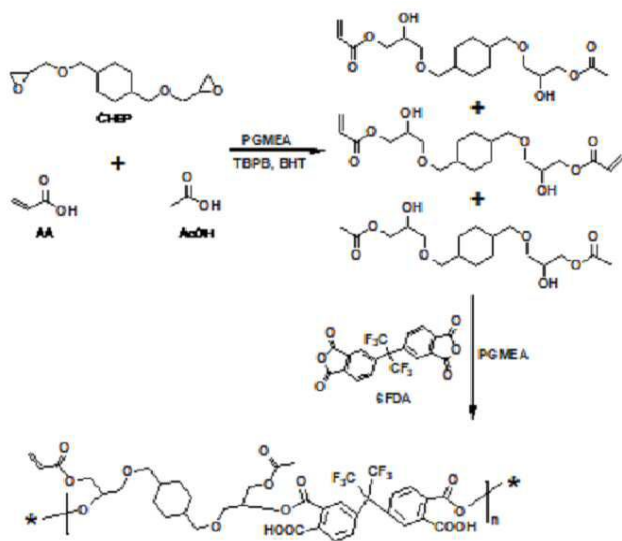


[0075]

[0076]

상기 반응식 2에서는 상용 카도게 바인더 고분자의 출발 물질인 비스글리시딜옥시페닐 폴루오렌 (FEP)를 대신하여 사이크로헥실 디메타올 디글리시딜에테르 (CHEP)를 출발 물질로 사용하여 흑색 감광성 수지 조성물의 비 카도게 바인더 고분자를 합성하는 방법을 제시하였다. 상기 반응식 3에서는 상용 카도게 바인더 고분자의 출발 물질인 FEP를 대신하는 CHEP 이외의 같은 기능을 담당하는 출발 물질 들로서 JEP, REP, SIEP 및 BEP를 사용한 첫 단계 반응을 나타내었다. JEP, REP, SIEP 및 BEP를 출발 물질로하여 비카도게 바인더 고분자들(BP-1-2, BP-1-3, BP-1-4, BP-1-5)을 합성하는 나머지 반응 단계들 및 반응 조건은 상기 반응식 2와 유사하므로 생략한다. 비카도게 바인더 고분자(BP-1-5)의 GPC 분자량 분석 결과를 도 1에 나타내었다.

[0077] [반응식 4]



[0078]

[0079]

BP-2-1

[0080] 상기 BP-2-1로 표시되는 구조단위를 포함하는 비카도게 바인더 고분자에서, n은 1 내지 20의 정수이다.

[0081]

상기 반응식 4에서는 CHEP를 출발 물질로 하여 비카도게 바인더 고분자를 합성할 때 아크릴산 (AA)과 함께 또 다른 한 유기산으로서 아세트산 (AcOH)을 추가하여 비카도게 바인더 고분자 합성을 위한 첫 단계 반응을 한 것을 나타내었다. 첫 단계 반응에서 3종의 혼합물이 생성되나 이 들은 모두 다음 단계의 축합 중합을 위한 2개의 알콜기를 가지고 있으므로 디안하이드라이드 단량체 (한 예로 6FDA)와 중합 반응을 하여 비카도게 바인더 고분자 BP-2-1를 합성할 수 있다. 상세한 반응 조건을 다음과 같다.

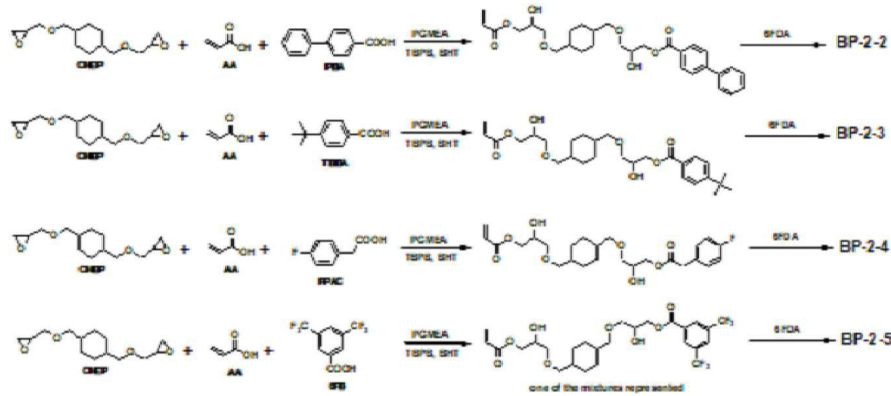
[0082]

질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 3.0 g, CHEP 5 mmol, AA 5.5 mmol, AcOH 5.5 mmol, 중합 금지제인 BHT 0.0125 mmol 및 촉매인 TBPB 0.05 mmol 을 넣고 110℃에서 3시간 동안 교반하여 epoxyacrylate

중간체를 얻었다, 여기에 6FDA 및 추가로 PGMEA 용매 2.7 g 를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 축합 중합을 하여 BP-2-1로 표시되는, 이중 결합기와 카르복실 (-COOH) 기를 가지는 비카도계 바인더 고분자를 얻었다.

[0083] 상기 반응식 4에 나타낸 BP-2-1로 표시되는 비카도계 바인더 고분자는 반응 조건에 따라 중량평균분자량(Mw)이 2,000 내지 4,000g/mol 범위를 가질 수 있다.

[0084] [반응식 5]

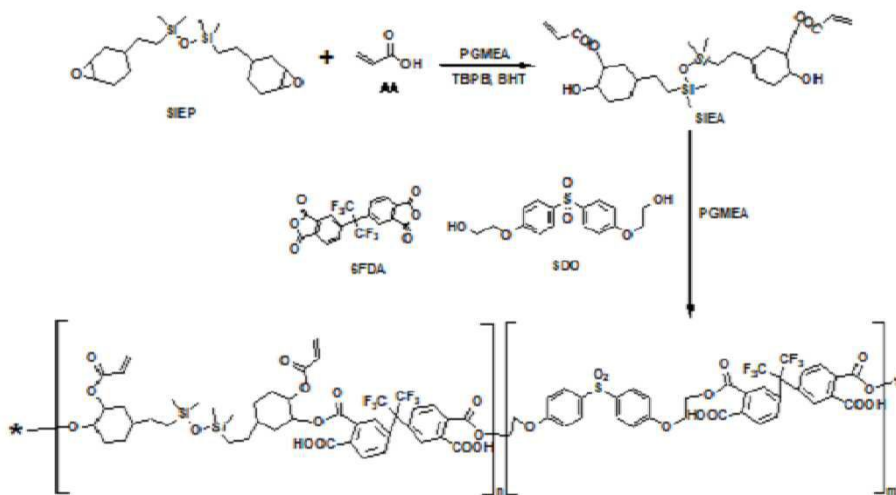


[0085]

[0086] 상기 반응식 5에는 상기 반응식 4에서와 같이 비카도계 바인더 고분자를 합성하는 출발 물질로서 CHEP를 사용하나 아크릴산 (AA)과 함께 반응할 또 다른 유기산으로 아세트산 (AcOH) 이외에 다양한 유기산들을 이용한 첫 단계 반응들을 나타낸 것이다.

[0087] 아크릴산 (AA)이외에 다른 유기산 들로서 각각 PBA, TBBA, FPAC 및 6FB를 이용하여 합성된 1단계 반응 생성물들을 이용하여 상기 반응식 4에서와 같이 6FDA 및 다른 디안하이드라이드 단량체들과 축합 중합 반응을 하여 BP-2-2, BP-2-3, BP-2-4, BP-2-5로 각각 표시되는 비카도계 바인더 고분자들을 합성할 수 있다.

[0088] [반응식 6]



[0089]

[0090] BP-3-1

[0091] 상기 BP-3-1로 표시되는 구조단위를 포함하는 비카도계 바인더 고분자에서, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

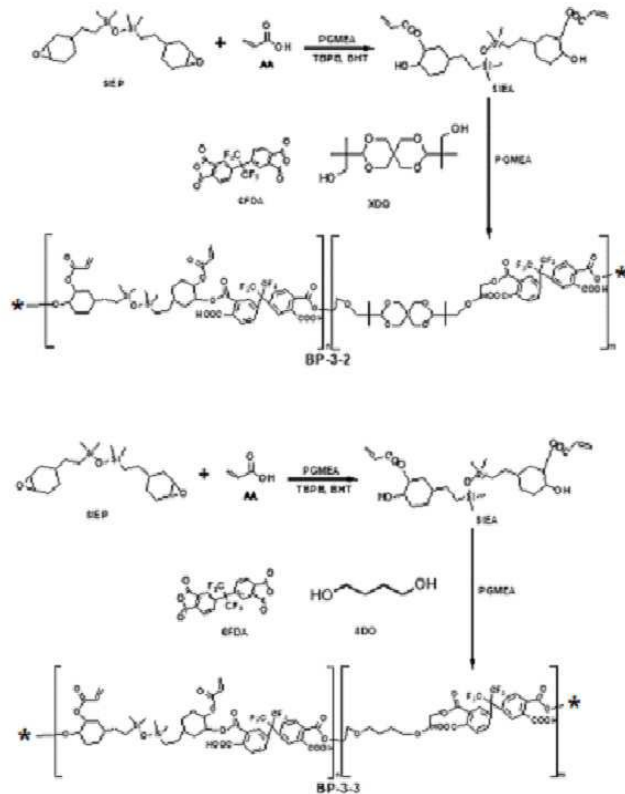
[0092] 상기 반응식 6에는 디에폭사이드 중에서 디실록산 디에폭사이드 (SIEP)를 이용하여 아크릴산 (AA)과 비카도계 바인더 고분자 합성의 1단계 반응을 나타내었다. 2단계 반응에서는 1단계 반응에서 합성된 디올 중간체와 함께 디올 단량체 중에서 SDO를 사용하여 디안하이드라이드 단량체 (6FDA)와 공중합 (축합 중합)을 수행하여 비카도계 바인더 고분자를 합성한 것을 나타내었다. 상세한 반응 조건을 다음과 같다.

[0093] 질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 2.5 g, SIEP 3 mmol, AA 6 mmol, 중합금지제인 BHT 0.03

mmol 및 촉매인 TBPB 0.1 mmol 을 넣고 110℃에서 3시간 동안 교반하여 디올 중간체를 얻었다, 이를 공중합 단량체 SDO 2 mmol, 6FDA 5 mmol 및 추가로 PGMEA용매 4.3 g 를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 축합중합을 하여 이중 결합기와 카복실 (-COOH) 기를 가지는 비 카도게 바인더 고분자(BP-3-1)을 얻었다.

[0094] 상기 반응식 6에 나타난 비카도게 바인더 고분자(BP-3-1)은 반응 조건에 따라 중량평균분자량(Mw)이 2,000 내지 8,000g/mol 범위를 가질 수 있다.

[0095] [반응식 7]



[0096]

[0097] 상기 BP-3-2 및 BP-3-3으로 표시되는 구조단위를 포함하는 비카도게 바인더 고분자에서, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[0098] 상기 반응식 7에는 상기 반응식 6의 1단계 반응에서 얻어진 디올 중간체를 그대로 사용하고 상기 반응식 6의 SDO 디올 단량체와 다른 디올 단량체들인 XDO 및 4DO를 각각 사용하여 얻어진 비카도게 바인더 고분자들의 구조를 나타내었다. 상기 반응식 7의 2단계 반응은 상기 반응식 6의 2단계 반응과 같은 조건으로 실시를 하였으며 각각 BP-3-2 및 BP-3-3과 같은 구조단위를 가지는 비카도게 바인더 고분자를 수득하였다. 비카도게 고분자(BP-3-2)는 GPC 분자량 분석 결과 도 2에 나타난 것과 같이 중량평균분자량(Mw)이 8,210 g/mol로 높게 나타났는데 이것은 구조단위들 각각의 분자량이 높기 때문으로 판단된다.

[0099] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 단계는 비카도게 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 이중결합 단량체를 반응시키는 단계일 수 있다. 이러한 단계는 상기 비카도게 바인더 고분자 중 BP-1-1 내지 BP-1-5 및 BP-3-1 내지 BP-3-3으로 표시되는 구조단위를 포함하는 비카도게 바인더 고분자를 제조하는데 필요한 단계일 수 있다.

[0100] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 단계는 비카도게 디에폭사이드 화합물, 카복실기 함유 이중결합 단량체 및 이중결합 비함유 모노카복실산 단량체를 반응시키는 단계일 수 있다. 이러한 단계는 상기 비카도게 바인더 고분자 중 BP-2-1 내지 BP-2-5로 표시되는 구조단위를 포함하는 비카도게 바인더 고분자를 제조하는데 필요한 단계일 수 있다.

[0101] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비카도게 바인더 고분자는 비카도게 디에폭사이드 화합물 및 카복실기 함유 화합물을 반응시키는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 생성된 화합물을 디올 단량체 및 디안하이드라이드 단량체와 축합 공중합시키는 제2 단계를 포함하는 제조방법으로 얻어질 수 있으며, 이 때 BP-3-1 내지 BP-3-3으로 표시되

는 구조단위를 포함하는 비카도계 바인더 고분자가 얻어질 수 있다.

[0102] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 광중합 개시제 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 상기 광중합제 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 상기 다관능성 모노머 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 상기 흑색 염안료 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 및 상기 비카도계 바인더 고분자 약 15 중량% 내지 약 40 중량%를 포함하고, 상기 용매를 잔부량, 예컨대 5 중량% 내지 20 중량%로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0103] 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 광중합 개시제를 약 3 중량% 내지 약 6 중량%, 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 8 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 광중합제를 약 1 중량% 내지 약 2 중량%, 약 2 중량% 내지 약 3 중량%, 약 1 중량% 내지 약 3 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 다관능성 모노머를 약 3 중량% 내지 약 6 중량%, 약 3 중량% 내지 약 7 중량%, 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 약 5 중량% 내지 약 7 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 12 중량%, 약 6 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 6 중량% 내지 약 12 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 흑색 염안료 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 약 30 중량% 내지 약 59 중량%, 약 30 중량% 내지 약 58 중량%, 약 30 중량% 내지 약 57 중량%, 약 35 중량% 내지 약 56 중량%, 약 35 중량% 내지 약 60 중량%, 약 35 중량% 내지 약 60 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 60 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 분산제 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 3 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 비카도계 바인더 고분자 약 15 중량% 내지 약 40 중량%, 약 15 중량% 내지 약 35 중량%, 약 15 중량% 내지 약 30 중량%, 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 약 17 중량% 내지 약 35 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량% 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 상기 감광성 수지 조성물에서 상기 광중합 개시제, 상기 광중합제, 상기 다관능성 모노머, 상기 흑색 염안료, 상기 분산제, 및 상기 비카도계 바인더 고분자를 제외한 만큼의 중량%를 차지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0104] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는, PGMEA (propyleneglycol monomethylether acetate) 단독 용매, 또는 약 85 중량% 이상의 PGMEA 및 잔부량의 기타 용매가 혼합된 PGMEA 혼합 용매를 포함할 수 있고, 상기 PGMEA 혼합 용매에 포함되는 상기 기타 용매는 DMAc (N,N-dimethylacetamide), EGME (ethylene glycol monomethyl ether), 및 PGME (propylene glycol methyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 약 85 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 90 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 95 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 98 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 또는 PGMEA 단독 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

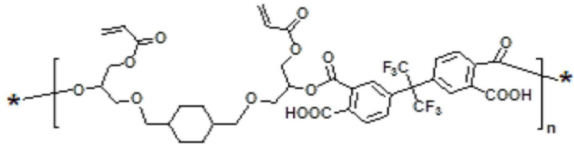
[0105] 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 용매는 환경 및 인체 유해성 등의 관점에서 각각도로 고려되어 선택되는 것일 수 있으며, OLED 이외의 용도로 사용되는 네가티브형 감광성 수지 조성물에서 사용되는 용매와 마찬가지로 PGMEA가 상기 용매로서 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 용매 이외의 모든 성분들은 상기 용매와의 상용성이 우수한 것으로서, 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 상기 흑색 염안료로서 포함될 수 있는 흑색 밀베이스 (black millbase)도, 유기 염안료에 표면 처리를 하거나 분산제를 첨가함으로써 상기 용매에 약 50 nm 이하의 크기로 균일하게 분산된 분산액의 형태로 만들어 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0106] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비카도계 바인더 고분자는 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 비카도계 바인더 고분자는 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 기타 성분들과 마찬가지로 상기 용매에 완전한 용해성을 가지는 것이 적합하다. 예를 들어, 상기 비카도계 바인더 고분자가 상기 용매에 완전한 용해성을 가지지 못할 경우, 상기 흑색 염안료 분산액의 분산 상태에 영향을 미침으로써 마이크론 사이즈 이상의 회합체 (aggregate) 또는 응집체 (coagulate)를 형성하게 되기 때문에, 궁극적으로 사진식각 공정을 통해 형성된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴의 가장자리 선을 톱니 형상으로 만들거나 상부 표면 층의 조도 (roughness)를 크게 만듦으로써 소기의 목적인 고정세 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하기 어렵게 만들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0107] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비카도계 바인더 고분자는 중량평균분자량이 약 1,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol, 약 2,000 g/mol 내지 약 10,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

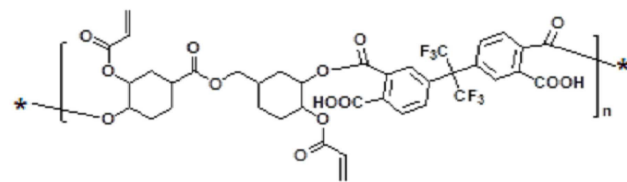
[0108] 일 구현예에 따르면, 광중합 개시제; 광중감제; 다관능성 모노머; 첨가제; 흑색 염안료; 비카도계 바인더 고분자; 및 용매를 포함하고, 상기 비카도계 바인더 고분자는 하기 그룹 1에 기재된 구조단위 중 적어도 하나 이상을 포함하는, 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0109] [그룹 1]



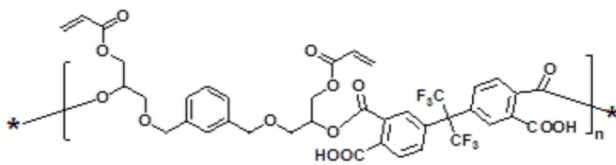
[0110]

[0111] BP-1-1



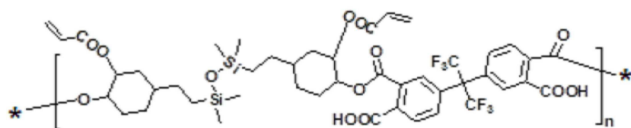
[0112]

[0113] BP-1-2



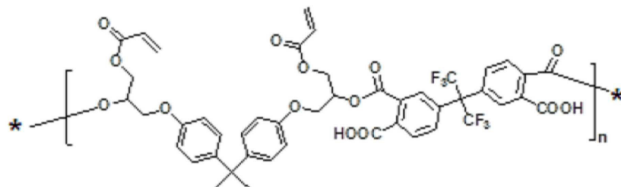
[0114]

[0115] BP-1-3



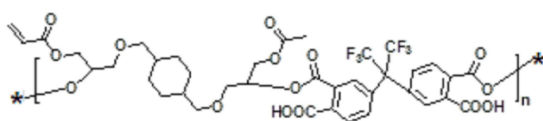
[0116]

[0117] BP-1-4



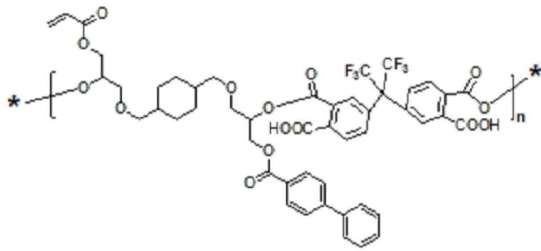
[0118]

[0119] BP-1-5



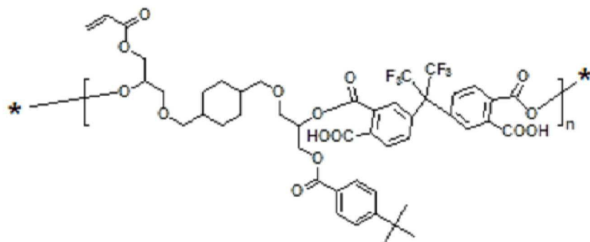
[0120]

[0121] BP-2-1



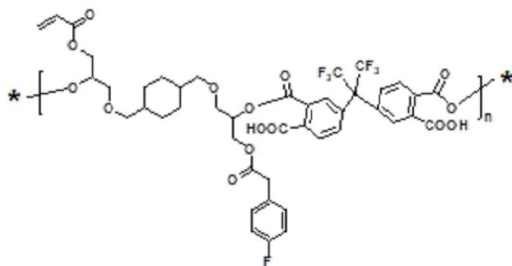
[0122]

[0123] BP-2-2



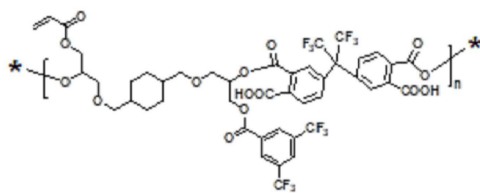
[0124]

[0125] BP-2-3



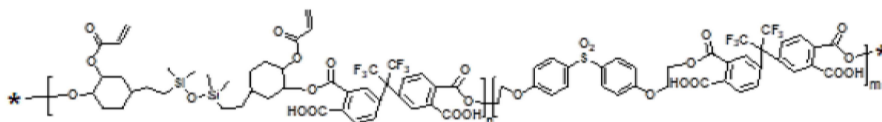
[0126]

[0127] BP-2-4



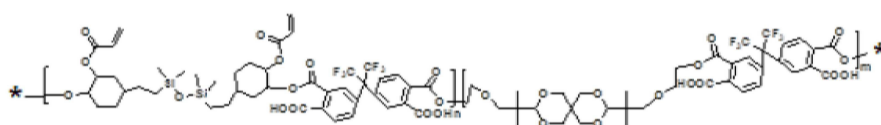
[0128]

[0129] BP-2-5



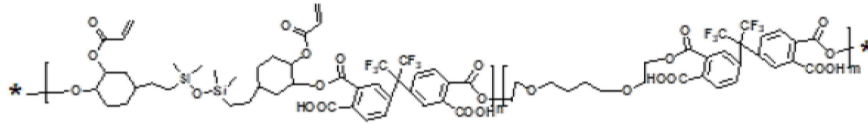
[0130]

[0131] BP-3-1



[0132]

[0133] BP-3-2



[0134]

[0135] BP-3-3

[0136] 상기 그룹 1에서,

[0137] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[0138] 상기 감광성 수지 조성물의 조성에 대해서는 전술한 바와 같다.

[0139] 본원은, 본원의 제 1 측면의 감광성 수지 조성물을 이용하는, 사진식각(photolithography) 공정을 제공할 수 있다.

[0140] 상기 사진식각 공정은, 상기 감광성 수지 조성물을 도포하는 도포 공정; 상기 도포 공정 후 열처리하는 소프트 베이크 (soft bake) 공정; 자외선을 이용하는 노광 공정; 상기 노광 공정 후 열처리하는 하드 베이크 (hard bake) 공정; 알칼리성 용액을 이용하는 현상 공정; 세정 공정; 건조 공정; 및 후경화 (post cure) 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0141] 예를 들어, 상기 사진식각 공정은, 상기 세정 공정 후 상기 건조 공정 전에 질소 기체 분사 공정을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0142] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도포 공정은 스핀 코팅 방법을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정은 1 회 수행되는 것일 수도 있고, 복수 회 반복 수행되는 것일 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정은, 본원의 제 1 측면에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 수행되고, 종래의 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 추가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또는, 예를 들어, 상기 도포 공정은, 본원의 제 1 측면에 따른 감광성 수지 조성물에서 상기 흑색 염안료만을 제거한 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 수행되고, 이후 본원의 제 1 측면에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 추가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정이 복수 회 반복 수행되는 경우, 상기 도포 공정들 사이에 상기 소프트 베이크 공정 또한 추가 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0143] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소프트 베이크 공정은 약 110℃에서 약 100 초 동안 수행될 수 있고, 상기 하드 베이크 공정은 약 100℃에서 약 120 초 동안 수행될 수 있으며, 상기 후경화 공정은 약 230℃에서 약 30 분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0144] 예를 들어, 상기 사진식각 공정은, 상기 감광성 수지 조성물을 약 0.1 μm 내지 약 1.5 μm 범위로 스핀 도포 (약 5000 rpm)하는 상기 도포 공정; 상기 도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 약 80 mJ 내지 약 150 mJ의 자외선 노광을 수행하는 상기 노광 공정; 상기 노광 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 하드 베이크 공정; 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 알칼리성 용액으로서 이용하여 수행되는 상기 현상 공정; 순수를 이용하여 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 세정 공정; 질소 기체를 약 5 초 내지 약 15 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온 대기 중에서 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 건조 공정; 및 약 200℃ 내지 약 300℃의 온도 범위에서 약 20 분 내지 약 40 분의 시간 동안 수행되는 상기 후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0145] 예를 들어, 상기 후경화 공정을 수행함으로써, 상기 사진식각 공정을 통해 획득되는 흑색 화소 구획 층의 내열성이 더 향상되고, OLED 소자의 제조 수율이 한층 더 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 후경화 공정을 수행함으로써, 상기 사진식각 공정을 통해 획득되는 흑색 화소 구획 층의 패턴에 테이퍼 각 (taper angle)을 도입할 수 있게 되어 누설 전류를 방지함으로써 궁극적으로 OLED 소자의 수명을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0146] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 현상 공정은 적정 농도 범위의 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용

액을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 현상 공정은 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH 수용액을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 현상 공정은 상기 TMAH 수용액 이외에도 통상 현상 공정에 사용되는 알칼리성 수용액을 제한 없이 이용하는 것일 수 있으며, 어느 한 종류의 현상액에 제한되지 않을 수 있다.

[0147] 흑색 감광성 수지 조성물을 사진식각 공정을 이용하여 얻은 OLED 소자 흑색 PDL 미세 패턴은 후열 처리 후 PDL 패턴의 막 두께는 약 1.0 내지 1.5 μm 이다. 사진식각 공정 후 흑색 PDL 박막 층이 현상되어 없어진 10 X 10 μm 크기의 웨이퍼 표면은 OLED 발광 재료가 적층되는 화소부로서 사진식각 공정 및 후열 처리가 끝난 상태에서 표면의 순도가 중요하다. 만약 이 부위에 미 현상된 나노미터 크기의 반점 또는 불순물이 존재하게 되면 OLED 화소의 유기물 증착 후 제조되는 OLED 소자의 장기 사용시 이 불순물이 암점 (dark point) 형성의 원인으로 작용하여 OLED 소자의 열화를 촉진시키기 때문이다.

[0148] 흑색 감광성 수지 조성물의 사진식각 공정 후 PDL 패턴 표면의 순도에 영향을 미치는 핵심 요소는 바인더 고분자이며 비카도계 바인더 고분자는 PGMEA 용매에 진용액을 형성할 만큼 용해도가 우수하고 또 바인더 고분자 주쇄에 트리플루오르메틸(-CF₃)기를 포함하므로 반점 형성의 중요한 요소인 PGMEA 용매를 이용하여 만든 흑색 염안료에 대한 상용성이 우수하여 두 성분의 혼합 시 미세 덩어리(aggregate)를 형성하지 않으므로 사진식각 공정 후 반점 혹은 불순물을 남기지 않게 된다.

[0149] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 사진식각 공정은 상기 감광성 수지 조성물에서 상기 흑색 염안료를 제거한 흑색 염안료 제거-감광성 수지 조성물을 도포하는 선-도포 공정을 상기 도포 공정 이전에 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0150] 예를 들어, 상기 사진식각 공정은, 상기 감광성 수지 조성물에서 상기 흑색 염안료를 제거한 흑색 염안료 제거-포도레지스트 조성물(제1 감광성 수지 조성물)을 약 0.1 μm 내지 약 1 μm 의 범위로 스핀 도포하는 상기 선-도포 공정; 상기 선-도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 상기 감광성 수지 조성물(제2 감광성 수지 조성물; 일 구현예에 따른 감광성 수지 조성물)을 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 범위로 스핀 도포하는 상기 도포 공정; 상기 도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 약 80 mJ 내지 약 150 mJ의 자외선 노광을 수행하는 상기 노광 공정; 상기 노광 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 하드 베이크 공정; 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH 수용액을 알칼리성 용액으로서 이용하여 수행되는 상기 현상 공정; 순수를 이용하여 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 세정 공정; 질소 기체를 약 5 초 내지 약 15 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온 대기 중에서 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 건조 공정; 및 약 200℃ 내지 약 300℃의 온도 범위에서 약 20 분 내지 약 40 분의 시간 동안 수행되는 상기 후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0151] 예를 들어, 상기 선-도포 공정을 포함하는 방식으로 복층 막 구조를 형성하는 경우, 흑색 염안료가 포함되지 않은 박막 층이 흑색 염안료가 포함된 박막 층 아래에 위치하게 되어, 자외선 노광시 자외선 도달 깊이가 증가되어 흑색 화소 패턴을 정교한 형상으로 수득할 수 있다는 이점이 있고, 흑색 염안료를 포함한 미세 덩어리인 잔사가 비노광 부위에 잔류하지 않게 되어 흑색 스카치 없는 OLED를 제조하는 수율이 증가된다는 이점이 있으며, 자외선 노광시 상층부에서의 광산란에 의해 비노광 부위로 나노 크기로 화소 크기가 증가되므로 OLED 구동시 누설 전류가 발생되지 않도록 하는데 기여하는 테이퍼 각이 형성된 OLED 화소 구조를 형성할 수 있다는 이점이 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0152] 즉, 상기 선-도포 공정을 포함하는 방식을 이용하여 OLED 소자용 PDL 패턴을 사진식각 공정으로 형성할 경우 OLED 소자의 암점 발생 원인이 되는 미세 덩어리 또는 불순물을 철저하게 제거할 수 있다. 본 공정은 PDL 패턴을 얻는 사진식각 공정을 2회로 나누어 진행하는 것으로 1차 공정에서는 본 발명의 흑색 감광성 수지 조성물의 제조시 PGMEA에 분산된 흑색 염안료 분산액을 포함하지 않은 감광성 수지 조성물을 OLED 소자 기재 위에 먼저 스핀 도포 및 소프트 베이크 공정까지 하는 것이다. 2차 공정에서는 흑색 염안료 분산액이 포함된 감광성 수지 조성물을 사용하여 스핀 도포, 소프트 베이크, UV 노광, 하드 베이크까지 하고 현상 및 건조를 하고 후열 처리를 하는 것이다. 이 복층형 OLED 소자 PDL 패턴은 현상 공정에서 아래층에 흑색 안료 분산액이 없으므로 TMAH 2.3% 수용액 현상액에 의해 미세 덩어리 혹은 불순물을 기재 (substrate) 에 남기지 않게 된다.

[0153] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층

을 제공한다.

[0154] 본원의 제 2 측면은 전술한 본원의 제 1 측면의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 즉 상기 사진식각 공정을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층에 관한 것이므로, 본원의 제 1 측면에 관한 설명과 중복되는 설명은 생략하였고, 여러 구현예들을 통해 이하 상세하게 설명하였으나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다하더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0155] 예를 들어, 상기 사진식각 공정이 전술한 상기 선-도포 공정을 포함하지 않고 1 회의 상기 도포 공정만을 포함하는 경우, 단층 화소 구획 층이 수득될 수 있으며, 상기 단층 화소 구획 층은 약 0.1 μm 내지 약 1.0 μm 두께일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0156] 예를 들어, 상기 사진식각 공정이 전술한 상기 선-도포 공정을 포함함으로써 복수 회의 도포 공정을 포함하게 되는 경우, 다층 화소 구획 층이 수득될 수 있으며, 상기 다층 화소 구획 층은 2 층의 복층 막 구조 및 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 두께일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0158] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면의 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자를 제공한다.

[0159] 상기 전자 소자는 유기발광 다이오드, 액정표시장치 또는 터치 스크린 패널을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본 발명의 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물은 액정표시장치의 블랙 매트릭스 (black matrix) 패턴 형성 및 액정표시장치의 TFT 및 칼라필터 기판 사이에 형성되는 흑색 칼럼 스페이서 (black column spacer) 뿐 아니라 액정표시장치 또는 OLED 디스플레이 위에 장치되는 터치 스크린 패널 (touch screen panel) 의 가장자리 흑색 베젤 전극 (bezel electrode) 패턴 형성에도 공히 사용될 수 있다.

[0161] 이하 본원의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들에 대한 평가예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본원의 바람직한 실시예의 예시들일뿐이며 본원은 하기 실시예들에 제한되지 않을 수 있다.

[0162]

[0163] 실시예

[0164] 1. 감광성 수지 조성물의 제조 및 평가

[0165] 하기 표 5에 기재된 조성에 따라 실시예 1-1, 실시예 2-1, 실시예 3-1 및 비교예 1에 따른 감광성 수지 조성물을 제조하였으며, 노광 감도 및 이중결합기 농도를 측정하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

		실시예 1-1	실시예 2-1	실시예 3-1	비교예 1
광중합 개시제	SPI-03(삼양사)	6.0	6.0	6.0	6.0
광중합제	Darocure ITX(Ciba, 스위스)	2.0	2.0	2.0	2.0
바인더 고분자	CBP (반응식 1 참조, 45 중량%, PGMEA)	-	-	-	20
	BP-1-1 (반응식 2 참조, 40 중량%, PGMEA)	22	-	-	-
	BP-2-1 (반응식 4 참조, 40 중량%, PGMEA)	-	22	-	-
	BP-3-1 (반응식 6 참조, 40 중량%, PGMEA)	-	-	22	-
다관능 모노머	PETA	6.0	6.0	6.0	6.0
첨가제	MSMA	1.0	1.0	1.0	1.0

용매	PGMEA	7.0	7.0	7.0	9.0
흑색 염료	BK-4926 (미쿠니, 일본)	56	56	56	56
합계	중량%	100	100	100	100
노광 감도	mJ	100	100	100	120
이중결합기 농도	Mmol/g 고분자	2.37	1.18	1.13	2.22

[0169] 상기 표 5에서 보는 바와 같이, 카도게 바인더 고분자(CBP)를 흑색 감광성 수지 조성물에 사용한 비교예 1은 출발 물질인 FEA에 존재하는 부피가 큰 (bulky) 플루오렌기의 존재로 이중 결합기가 가교 반응을 하는데 입체 장애(steric hinderance) 효과가 커 UV 노광 감도가 120 mJ 정도로 높게 요구되었으나, 비카도게 바인더 고분자를 흑색 감광성 수지 조성물에 사용한 실시예 1-1, 2-1 및 3-1의 UV 노광 감도는 100 mJ로 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0171] 2. 감광성 수지 조성물의 제조 및 평가

[0172] 하기 표 6 내지 표 8에 기재된 조성에 따라 실시예 1-1 내지 1-5, 실시예 2-1 내지 2-5 및 실시예 3-1 내지 3-3에 따른 감광성 수지 조성물을 제조하여 노광 감도 및 이중결합기 농도를 측정하였으며, 노광 감도를 보다 낮출 수 있는 조성이 무엇인지를 확인하였다. 또한 상기 실시예들 각각 사진식각 공정을 수행한 후, 이들의 화소 구획 층 패턴 형성성 및 흑색 잔류물 정도를 확인하여 하기 표 6 내지 표 8에 나타내었다.

표 6

감광성 수지 조성물 성분		실시예1-1	실시예1-2	실시예1-3	실시예1-4	실시예1-5
광중합 개시제	SPI-03 (삼양사)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
광중합제	Darocure-ITX (ciba, 스위스)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
비카도게 바인더 고분자	BP-1-1 (40 중량% PGMEA용액)	22	-	-	-	-
	BP-1-2 (40 중량% PGMEA용액)	-	22	-	-	-
	BP-1-3(40 중량% PGMEA용액)	-	-	22	-	-
	BP-1-4(40 중량% PGMEA용액)	-	-	-	22	-
	BP-1-5(40 중량% PGMEA용액)	-	-	-	-	22
다관능성 모노머	PETA	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
참가제	MSMA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
용매	PGMEA	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
흑색 염료	BK-4926 (MIKUNI, 일본)	56	56	56	56	56
합계	중량 %	100	100	100	100	100
화소 구획 층 패턴	양호(1) ~ 불량(5)	3	4	4	2	2
노광 감도	mJ	100	50	60	80	80
이중결합기 농도	mmol/g 고분자	2.37	2.38	2.38	2.06	2.15
흑색 잔류물	양호(1) ~ 불량(5)	3	4	4	2	2

[0176] 비카도게 고분자로서 BP-1-2 및 BP-1-3을 사용한 경우는 UV 노광 감도는 50 및 60 mJ 로 좋으나 PDL 패턴이 불

량하고 현상, 건조 후 미세한 흑색 반점 (흑색 잔류물)이 높게 나타났는데 이것은 이중 결합기 농도가 너무 높고 입체 장애 효과가 적으므로 UV 광에 의해 과경화 (over-crosslinking)이 일어났기 때문으로 해석된다. 비카도계 고분자 BP-1-2로 표시되는 구조단위를 포함한 흑색 감광성 수지 조성물을 사용하여 사진식각 공정을 실시한 결과 얻어진 OLED 소자의 PDL 패턴 광학 현미경 (optical microscope, OM) 사진을 도 3에 나타내었다.

[0177] BP-1-4 및 BP-1-5로 표시되는 구조단위 각각을 포함하는 비카도계 바인더 고분자를 사용한 경우 이중 결합기 농도가 낮고 상대적으로 입체 장애 효과가 있어 UV 감도가 적당하고 PDL 패턴 및 흑색 잔류물 평가도 우수한 것으로 나타났다.

[0178] 하기 표 7에서는 디에폭사이드 출발 물질로 CHEP를 사용하고 아크릴산 (AA) 및 아세트산 (AcOH)를 CHEP 대비 50:50 mol%로 1단계 반응을 시킨 후 생성되는 디올 중간체를 6FDA 디안하이드라이드와 축합 중합 (polyesterification)을 하여 얻은 비카도계 바인더 고분자(BP-2-1) 및 상기 반응에서 아세트산 (AcOH) 대신에 분자량 및 분자 크기가 아세트산보다 큰 다양한 모노 카복실산들을 사용하여 비 카도계 바인더 고분자(BP-2-2, BP-2-3, BP-2-4, BP-2-5)들을 얻고 이들을 사용한 흑색 감광성 수지 조성물들의 사진식각 공정 특성을 조사하였다.

표 7

[0180]

감광성 수지 조성물 성분		실시예2-1	실시예2-2	실시예2-3	실시예2-4	실시예2-5
광중합 개시제	SPI-03 (삼양사)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
광중합제	Darocure-ITX (ciba, 스위스)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
비카도계 바인더 고분자	BP-2-1 (40 중량% PGMEA용액)	22	-	-	-	-
	BP-2-2 (40 중량% PGMEA용액)	-	22	-	-	-
	BP-2-3(40 중량% PGMEA용액)	-	-	22	-	-
	BP-2-4(40 중량% PGMEA용액)	-	-	-	22	-
	BP-2-5(40 중량% PGMEA용액)	-	-	-	-	22
다관능성 모노머	PETA	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
첨가제	MSMA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
용매	PGMEA	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
흑색 염료	BK-4926 (MIKUNI, 일본)	56	56	56	56	56
합계	중량 %	100	100	100	100	100
화소 구획 층 패턴	양호(1) ~ 불량(5)	4	3	3	3	1
노광 감도	mJ	100	50	60	80	80
이중결합기 농도	mmol/g 고분자	1.18	1.03	1.05	1.08	0.97
흑색 잔류물	양호(1) ~ 불량(5)	4	3	3	3	1

[0182] 상기 표 7에서 보면 BP-2-1으로 표시되는 구조단위 함유 바인더 고분자를 사용한 경우 상기 표 6의 BP-1-1으로 표시되는 구조단위 함유 바인더 고분자를 사용한 경우보다 약간 PDL 패턴, 노광감도 및 흑색 잔류물 평가가 향상되었는데, 이것은 아세트산 (AcOH)를 사용하여 아크릴산 (AA) 사용량이 감소되므로, 가교 결합을 일으키는 이중 결합기가 줄어든 영향으로 보인다. 한편 아세트산 (AcOH) 보다 분자 크기가 큰 모노 카복실산들을 사용하여 얻어진 비카도계 바인더 고분자들을 사용한 흑색 감광성 수지 조성물의 경우에는 도 4에서 보듯이 PDL 패턴 형성이 약간 개선되었다. BP-2-5로 표시되는 구조단위 함유 바인더 고분자를 사용한 흑색 감광성 수지 조성물의 경우 PDL 패턴 등 사진식각 공정 평가가 향상되었는데, 이것은 첫째로 바인더 고분자 주쇄의 반복 단위 내에 이중 결합기가 감소하였고, 둘째로는 분자 크기가 큰 모노 카복실산들을 사용한 경우 입체 장애 효과 (steric

hinderance effect)에 의해 바인더 고분자 내의 이중 결합기들 사이의 과경화가 감소되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0183] 상기 표 6 및 표 7에서 OLED 소자의 PDL 미세 패턴을 얻기 위한 사진식각 공정 특성의 평가를 보면, 비카도계 바인더 고분자들을 사용한 흑색 감광성 수지 조성물의 경우 바인더 고분자 주쇄의 반복 단위 당 이중 결합기의 몰농도 (mmol/g 바인더 고분자)가 PDL 미세 패턴 형성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 즉, 바인더 고분자 주쇄의 반복 단위 당 이중 결합기의 몰농도가 큰 경우 UV 노광 감도는 우수하나 이중 결합기들의 가교 반응이 증가하여 PDL 패턴이 축소되거나 흑색 잔류물이 증가하게 된다. 상기 표 7에서는 바인더 고분자 주쇄의 반복 단위 당 이중 결합기 몰농도를 감소시키기 위해 디에폭사이드 출발 물질을 아크릴산 (AA)와 이중 결합기가 아닌 아세트산 (AcOH) 또는 분자 크기가 큰 모노 카복실산 들과 반응시키면 PDL 미세 패턴을 형성하는 사진식각 공정이 개선됨을 확인할 수 있었다.

[0184] 하기 표 8에서는 비카도계 바인더 고분자를 합성하는 디에폭사이드 출발 물질을 분자량이 큰 SIEP를 사용하고, 먼저 SIEP를 아크릴산 (AA)과 반응시킨 디올 중간체를 합성한 후에 이중 결합기가 없는 디올 (SDO 등)과 50:50 mol%로 혼합한 다음 6FDA 디엔하이드라이드와 축합 공중합을 하여 얻은 비카도계 바인더 고분자(BP-3-1)을 평가하였다. 그리고 동일한 방법을 사용하고 이중 결합기가 없는 디올로서 XD0 및 4D0를 사용하여 얻은 비카도계 바인더 고분자(BP-3-2 및 BP-3-3)에 대하여도 사진식각 공정 특성을 평가하였다.

표 8

[0186]

감광성 수지 조성물 성분		실시예3-1	실시예3-2	실시예3-3
광중합 개시제	SPI-03 (삼양사)	6.0	6.0	6.0
광중합제	Darocure-ITX (ciba, 스위스)	2.0	2.0	2.0
비카도계 바인더 고분자	BP-3-1 (40 중량% PGMEA용액)	22	-	-
	BP-3-2 (40 중량% PGMEA용액)	-	22	-
	BP-3-3(40 중량% PGMEA용액)	-	-	22
다관능성 모노머	PETA	6.0	6.0	6.0
첨가제	MSMA	1.0	1.0	1.0
용매	PGMEA	7.0	7.0	7.0
흑색 염료	BK-4926 (MIKUNI, 일본)	56	56	56
합계	중량 %	100	100	100
화소 구획 층 패턴	양호(1) ~ 불량(5)	3	1	4
노광 감도	mJ	100	50	60
이중결합기 농도	mmol/g 고분자	1.13	1.10	1.24
흑색 잔류물	양호(1) ~ 불량(5)	3	1	2

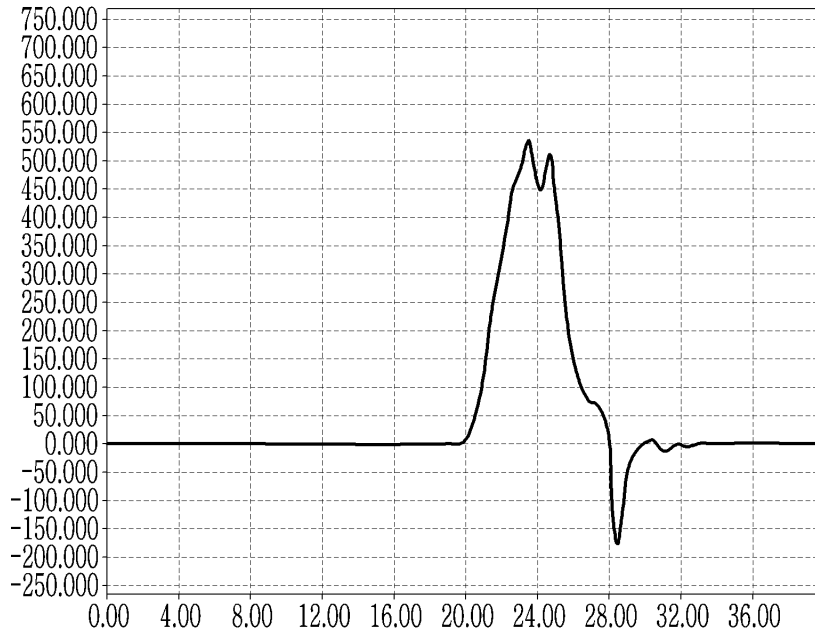
[0188] 상기 표 8에서 보듯이 BP-3-1로 표시되는 구조단위 함유 바인더 고분자의 경우 반복 단위 당 이중 결합기 몰농도가 감소함에 따라 OLED의 PDL 미세 패턴의 특성이 약간 개선됨을 알 수 있다. 그러나 디올 단량체의 분자량 및 분자 크기가 작은 BP-3-3로 표시되는 구조단위 함유 바인더 고분자를 포함한 흑색 감광성 수지 조성물의 경우는 이중 결합기의 입체 장애 효과가 현저히 감소됨으로 인해 PDL 미세 패턴이 열화되는 것을 알 수 있다. 한편, BP-3-2로 표시되는 구조단위 함유 바인더 고분자의 경우는 도 5에서 보듯이 이중 결합기 몰농도가 감소되고 입체 장애 효과가 커져 PDL 미세 패턴 형성 공정이 현저히 개선됨을 알 수 있다.

[0190] 이상 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 특허청구범위

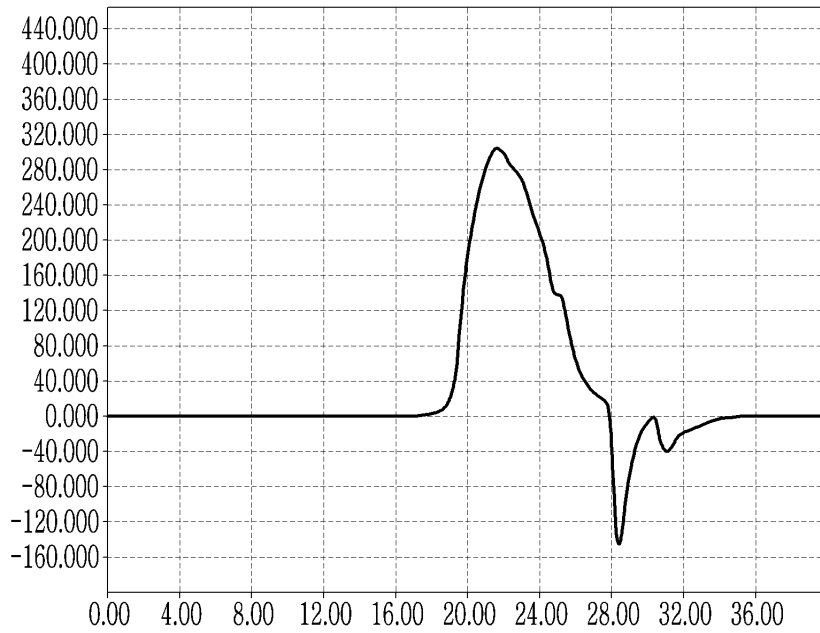
와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

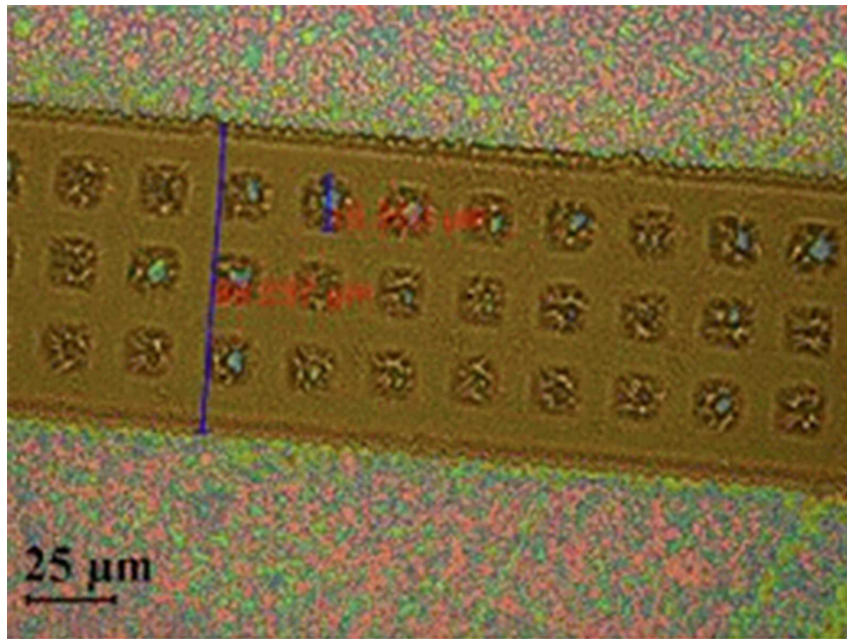
도면1



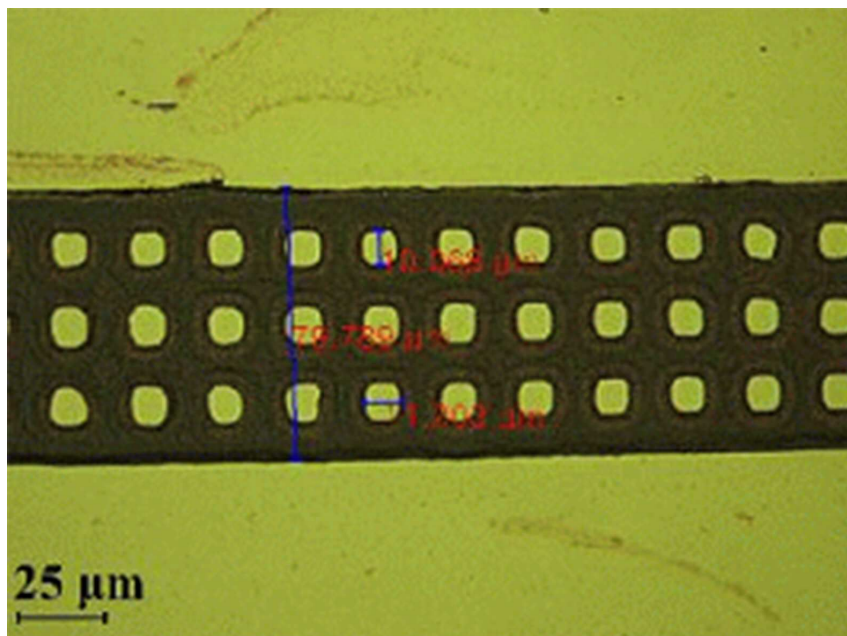
도면2



도면3



도면4



도면5

