(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월18일
(11) 등록번호 10-2782488
(24) 등록일자 2025년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 59/122 (2023.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/095* (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) *H10K 59/124* (2023.01)
H10K 59/38 (2023.01) *H10K 59/80* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 59/122 (2023.02)
G03F 7/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7007746
(22) 출원일자(국제) 2022년09월01일
심사청구일자 2024년06월25일
(85) 번역문제출일자 2024년03월07일
(65) 공개번호 10-2024-0088697
(43) 공개일자 2024년06월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032960
(87) 국제공개번호 WO 2023/067908
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-170041 2021년10월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2014082133 A*
KR1020190058445 A*
US20200081344 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
이시카와 아키히로
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
아이하라 료스케
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
미야우치 타쿠야
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김정호

(54) 발명의 명칭 **유기 EL 표시 장치**

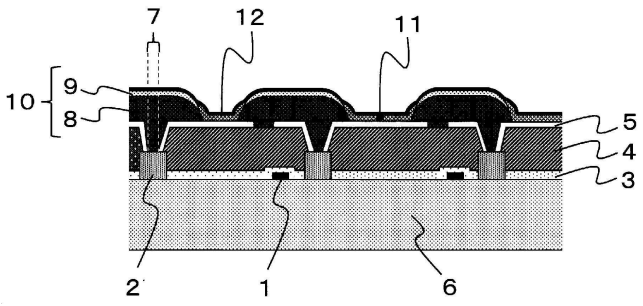
(57) 요 약

본 발명은 높은 차광성을 갖고, 개구폭이 좁은 개구부를 갖는 화소 분할층을 구비하고 있으면서, 높은 발광 신뢰성을 갖는 유기 EL 표시 장치를 제공한다.

본 발명은, 기판, 평탄화층, 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 이 순서로 구비하는 유기 EL 표시

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



장치로서, 상기 화소 분할층은 층(A)과 층(B)을 포함하고, 상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이며, 상기 층(B)은 상기 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 층이며, 상기 층(A)이 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 함유하고, 상기 층(B)이 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 함유하는 유기 EL 표시 장치이다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/095 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)
H10K 59/124 (2023.02)
H10K 59/38 (2023.02)
H10K 59/8051 (2023.02)
H10K 59/8052 (2023.02)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판, 평탄화층, 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 이 순서로 구비하는 유기 EL 표시 장치로서, 상기 화소 분할층은 층(A)과 층(B)을 포함하고,

상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이며, 상기 층(B)은 상기 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 층이며,

상기 층(A)이 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 함유하고, 상기 층(B)이 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 함유하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

표시부에 있어서, 상기 층(B)이 상기 층(A)의 표면을 덮는 면적률이, 상기 층(A)의 전체 표면적 100% 중 20~100%인 부위를 갖는 유기 EL 표시 장치.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 발광 화소의 광인출측에 컬러 필터를 더 구비하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 층(A)이 표시부에 있어서, 상기 발광 화소가 배치된 개구 면적 30.0~260.0㎛^{2}의 개구부를 갖는 유기 EL 표시 장치.

청구항 5

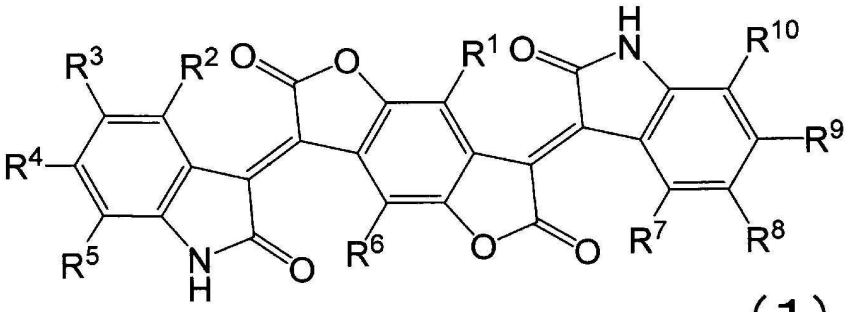
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물이 이미드 결합 및/또는 벤조옥사졸 골격을 갖는 수지를 함유하는 유기 EL 표시 장치.

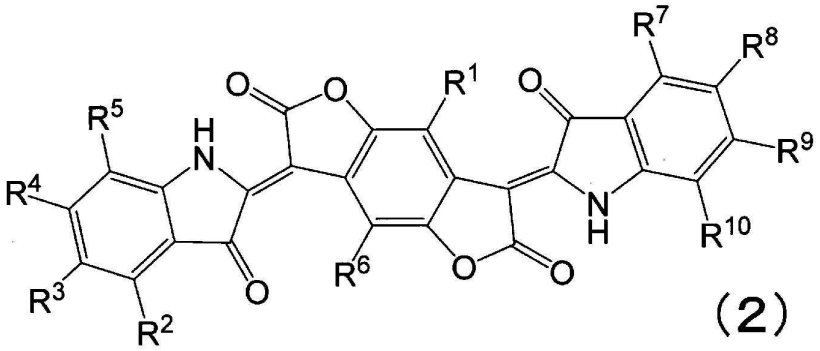
청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 상기 안료를 함유하고, 상기 안료가 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 함유하는 유기 EL 표시 장치.



(1)



(2)

(식(1) 및 식(2) 중, R^1~R^{10}은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다.)

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 C. I. 피그먼트 레드 123, C. I. 피그먼트 레드 149, C. I. 피그먼트 레드 178, C. I. 피그먼트 레드 179, C. I. 피그먼트 레드 190, C. I. 피그먼트 바이올렛 29 및 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 페릴렌계 유기 안료를 더 함유하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸을 더 함유하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 층(B)이 상기 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 상기 층(A)의 막두께의 최대값이 0.5~3.0㎛이며, 또한 상기 층(B)의 막두께의 최대값이 0.1~3.0㎛인 부위를 갖는 유기 EL 표시 장치.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 층(A)의 막두께 1㎛당의 광학 농도(OD/㎛)가 0.5~1.5인 유기 EL 표시 장치.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이, 1차 입자지름이 5~30nm이며, 또한 애스펙트비(장경/단경)가

1.0~1.5인 실리카 입자를 함유하는 유기 EL 표시 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 EL 표시 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 스마트폰, 텔레비전, 차재 모니터 등 유기 일렉트로 루미네선스(EL) 표시 장치가 탑재된 많은 제품이 개발되고 있다. 최근, 유기 EL 표시 장치의 시인성 및 콘트라스트의 향상을 목적으로 해서, 인접하는 발광 화소에의 광누설에 의한 혼색이나 태양광 등의 외광 반사를 억제하기 위해서, 화소 분할층을 흑색화해서 차광성을 부여하는 기술이 주목받고 있다. 또한, 발광 화소 사이즈를 작게 하는 것에 의한 표시부의 고정세화도 또한 요구되고 있다. 레드/그린/블루 등의 각 발광 화소는 절연층의 기능을 갖는 패턴 형상의 화소 분할층의 개구부에 형성되기 때문에, 표시부의 면 내에 작은 발광 화소를 다수 배치하기 위해서는, 개구폭이 좁은 개구부를 다수 갖는 화소 분할층을 패턴 형성할 필요가 있다. 화소 분할층은 통상 감광성 조성물을 사용한 포토리소그래피법에 의해 형성되고, 흑색의 화소 분할층을 형성하기 위한 감광성 조성물로서는, 예를 들면 유기 흑색 안료를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물이 특허문헌 1에 개시되어 있고, 그것을 사용해서 형성한 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제공개 제2021/111860호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그렇지만, 특허문헌 1에 개시된 네거티브형 감광성 조성물을 사용해서 개구폭이 좁은 개구부를 갖는 화소 분할층을 형성하면, 높은 발광 신뢰성이 얻어지지 않는다는 과제가 있었다.

[0005] 이상으로부터, 높은 차광성을 갖고, 개구폭이 좁은 개구부를 갖는 화소 분할층을 구비하고 있으면서, 높은 발광 신뢰성을 갖는 유기 EL 표시 장치가 갈망되고 있었다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 이하와 같다.

[0007] (1) 기판, 평탄화층, 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 이 순서로 구비하는 유기 EL 표시 장치로서, 상기 화소 분할층은 층(A)과 층(B)을 포함하고,

[0008] 상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이며, 상기 층(B)은 상기 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 층이며,

[0009] 상기 층(A)이 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 함유하고, 상기 층(B)이 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 함유하는 유기 EL 표시 장치.

[0010] (2) 표시부에 있어서, 상기 층(B)이 상기 층(A)의 표면을 덮는 면적률이 상기 층(A)의 전체 표면적 100% 중 20~100%인 부위를 갖는 (1)에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0011] (3) 상기 발광 화소의 광인출측에 컬러 필터를 더 구비하는 (1) 또는 (2)에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0012] (4) 상기 층(A)이 표시부에 있어서, 상기 발광 화소가 배치된 개구 면적 30.0~260.0μm^2의 개구부를 갖는 (1)~

(3) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0013] (5) 상기 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물이 이미드 결합 및/또는 벤조옥사졸 골격을 갖는 수지를 함유하는 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0014] (6) 상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 상기 안료를 함유하고, 상기 안료가 후술하는 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 함유하는 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0015] (7) 상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 C. I. 피그먼트 레드 123, C. I. 피그먼트 레드 149, C. I. 피그먼트 레드 178, C. I. 피그먼트 레드 179, C. I. 피그먼트 레드 190, C. I. 피그먼트 바이올렛 29 및 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 페릴렌계 유기 안료를 더 함유하는 (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0016] (8) 상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸을 더 함유하는 (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0017] (9) 상기 층(B)이 상기 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 상기 층(A)의 막두께의 최대값이 0.5~3.0㎛이며, 또한 상기 층(B)의 막두께의 최대값이 0.1~3.0㎛인 (1)~(8) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0018] (10) 상기 층(A)의 막두께 1㎛당의 광학 농도(OD/㎛)가 0.5~1.5인 (1)~(9) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

[0019] (11) 상기 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 1차 입자지름이 5~30㎚이며, 또한 애스펙트비(장경/단경)가 1.0~1.5인 실리카 입자를 함유하는 (1)~(10) 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 표시 장치.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 높은 차광성을 갖고, 개구폭이 좁은 개구부를 갖는 화소 분할층을 구비하고 있으면서, 높은 발광 신뢰성을 갖는 유기 EL 표시 장치를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는 유기 EL 표시 장치에 있어서의 TFT 기판의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는 유기 EL 표시 장치가 구비하고 있어도 좋은 컬러 필터 기판의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 층(A)의 표면의 전부를 덮도록 층(B)이 배치되고, 층(A)과 층(B)이 동일한 개구폭을 갖는 화소 분할층 형성 기판의 단면도를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 층(A)의 표면의 일부에 층(B)이 배치되고, 스페이서 기능을 갖는 화소 분할층 형성 기판의 단면도를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 층(A)의 표면의 전부를 덮도록 층(B)이 배치되고, 층(A)과 층(B)이 동일한 개구폭을 갖고, 스페이서 기능을 갖는 화소 분할층 형성 기판의 단면도를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 층(A)의 표면의 전부를 덮도록 층(B)이 배치되고, 층(A)과 층(B)이 동일한 개구폭을 갖고, 스페이서 기능을 갖는 화소 분할층 형성 기판의 단면도를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 층(A)의 표면 중, 층(A)의 개구부의 패턴 둘레가장자리에 위치하는 경사부 이외의 표면을 덮도록 층(B)이 배치되고, 층(A)은 제 1 전극의 표면 및 평탄화층의 표면에 배치된 층이며, 스페이서 기능을 갖는 화소 분할층 형성 기판의 단면도를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 표시부에 있어서, 발광 화소가 배치된 개구 면적이 30.0~260.0μm^2의 범위 내에 있는 홀 패턴 형상의 개구부를 갖는 층(A)을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 표시부에 있어서, 발광 화소가 배치된 개구 면적이 30.0~260.0μm^2의 범위 내에 있는 스퀘어 패턴 형상의 개구부를 갖는 층(A)을 나타낸다.

도 10은 발광 화소부를 관찰했을 때의 층(A), 발광 부위 및 비발광 부위의 일례를 나타낸다.

도 11은 모든 실시예 및 비교예에 있어서의, 화소 분할층의 형성 공정을 포함하는 유기 EL 표시 장치의 제작 공정을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다. 「~」를 사용해서 나타내어지는 수치 범위는 「~」의 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 화소 분할층이란, 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층을 의미하고, 액정 표시 장치의 블랙 매트릭스는 포함하지 않는다. 가시광선이란, 파장 380nm 이상 780nm 미만의 영역의 광을 의미하고, 근자외선이란 200nm 이상 380nm 미만의 영역의 광을 의미한다. 차광이란, 경화막에 대하여 수직 방향으로 입사한 광의 강도와 비교하여, 투과한 광의 강도를 저하시키는 기능을 의미하고, 차광성이란, 가시광선을 차폐하는 정도를 말한다. 감광성 조성물이란, 근자외선에 대한 감광성을 갖는 조성물을 의미한다. 중량 평균 분자량(Mw)이란, 테트라히드로푸란을 캐리어로 하는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분석하고, 표준 폴리스티렌에 의한 검량선을 사용해서 환산한 값을 의미한다. 고형분이란, 감광성 조성물 중, 용제 및 물을 제외한 성분의 비율(중량%)을 의미한다.

[0023] 일부 착색재의 호칭에 사용한 「C. I.」란, Colour Index Generic Name의 약칭이며, The Society of Dyers and Colourists 발행의 컬러 인덱스에 의거하고, 컬러 인덱스에 등록 완료된 착색재에 관해서는, Colour Index Generic Name이 안료 또는 염료의 화학 구조나 결정형을 나타낸다.

[0024] 본 발명자들이 전술한 과제에 대해서 검증한 결과, 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물을 사용해서 개구폭이 좁은 개구부(예를 들면, 세로폭 7.0㎛, 가로폭 7.0㎛의 정방형)를 형성한 경우, 개구폭이 넓은 개구부(예를 들면, 세로폭 30.0㎛, 가로폭 30.0㎛의 정방형)를 형성한 경우와 비교하여, 최종적으로 얻어지는 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성이 열등한 것을 알 수 있었다. 즉, 동일한 네거티브형 감광성 조성물을 사용했다고 하여도, 화소 분할층의 개구부의 개구폭으로부터 결정되는 발광 화소 사이즈가 작을수록 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성이 저하하기 쉬워, 표시부의 고정세화를 행하는 데에 있어서 트레이드 오프의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.

[0025] 이상을 감안하여 본 발명자들은 예의 검토를 행하여, 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 층과, 포지티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 층을 조합하는 것을 착상하고, 이하의 구성을 취하는 것이 전술한 과제의 해결에 있어서, 각별히 현저한 효과를 발휘하는 것을 찾아냈다.

[0026] 즉, 본 발명은 기판, 평탄화층, 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 이 순서로 구비하는 유기 EL 표시 장치로서, 상기 화소 분할층은 층(A)과 층(B)을 포함하고, 상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이며, 상기 층(B)은 상기 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 층이며, 상기 층(A)이 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 함유하고, 상기 층(B)이 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 함유하는 유기 EL 표시 장치이다.

[0027] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 기판, 평탄화층, 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 이 순서로 구비한다.

[0028] 도 1에, 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는 유기 EL 표시 장치에 있어서의 TFT 기판의 단면도를 나타낸다.

[0029] 기판(6)의 표면에 보텀 게이트형 또는 톱 게이트형의 TFT(1)(박막 트랜지스터)가 행렬 형상으로 설치되어 있고, TFT(1)와, TFT(1)에 접속된 배선(2)을 덮는 상태로 TFT 절연층(3)이 형성되어 있다. TFT(1)로서는, 예를 들면 In-Ga-Zn-O(IGZO), Ga-Zn-Sn 등의 산화물 반도체나, 저온 폴리실리콘(LTPS)으로 이루어지는 TFT를 들 수 있다. 또한, TFT 절연층(3)의 표면에는 평탄화층(4)이 형성되어 있고, 평탄화층(4)에는 배선(2)을 개구하는 콘택트 홀(7)이 형성되어 있다. 콘택트 홀(7)은, 예를 들면 원 형상의 개구부여도 좋다. 평탄화층(4)의 표면에는 제 1 전극(5)이 패턴 형성되어 있고, 배선(2)에 접속되어 있다. 층(A)(8)은 제 1 전극(5)의 표면을 부분적으로 노출시켜서 제 1 전극(5)의 표면에 배치되어 있고, 층(A)(8)의 표면의 일부에는 층(B)(9)이 배치되어 있고, 층(A)(8) 및 층(B)(9)이 화소 분할층(10)을 이루고 있다. 화소 분할층(10)에는 개구부가 형성되어 있고, 개구부에는 유기 EL 발광 재료를 포함하는 발광 화소(11)가 형성되어 있고, 제 2 전극(12)이 층(A)(8), 층(B)(9) 및 발광 화소(11)를 덮도록 배치되어 있다. 화소 분할층(10)이 갖는 개구부의 형상은 특별히 한정되지 않고, 정방형,

장방형, 진원 또는 타원 형상이어도 좋고, 발광 화소(11)의 사이즈는 화소 분할층(10)이 포함하는 층(A)(8)의 개구부의 개구폭에 의해 결정된다.

[0030] 이상의 적층 구성으로 이루어지는 TFT 기판을 진공하에서 밀봉한 후에 발광 화소부에 전압을 인가하면, 유기 EL 표시 장치로서 발광시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 발광 화소(11)로부터 발산되는 발광광을, 기판(6)을 통해서 기판측으로 인출하는 보텀 이미션형 유기 EL 표시 장치여도 좋고, 제 2 전극(12)을 통해서 발광광을 기판(6)의 반대측으로 인출하는 톱 이미션형 유기 EL 표시 장치여도 좋고, 특별히 한정되지 않는다.

[0032] 기판(6)으로서는, 유리 등으로 대표되는 경질의 판 형상 기판을 사용하면, 구부릴 수 없는 리지드 타입의 유기 EL 표시 장치로 할 수 있다. 유리로서는, 알칼리 금속 원소의 함유량이 0.5% 미만이며, 규소를 주성분으로 하는 무알칼리 유리를 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 열팽창계수가 작고, 250℃ 이상의 고온 프로세스에 있어서의 치수 안정성이 우수한 것이 좋고, 예를 들면 OA-10G, OA-11(이상, 모두 닛폰 덴키 가라스(주)제), AN-100(아사히 가라스(주)제)을 들 수 있고, 그 두께는 물리적 내구성의 관점에서 통상 0.1~0.5mm이다.

[0033] 한편, 플렉시블 기판을 사용하면, 구부릴 수 있는 플렉시블 타입의 유기 EL 표시 장치로 할 수 있다. 플렉시블 기재로서는, 굴곡성이 높고 기계적 강도가 우수한 폴리이미드 수지로 이루어지는 기재를 바람직하게 사용할 수 있고, 이것을 제작하는 방법으로서는, 폴리아미드산을 포함하는 용액을 가지지체의 표면에 도포하고, 이어서 가열함으로써 폴리아미드산을 이미드화해서 폴리이미드 수지로 변환한 후에 가지지체를 레이저 등으로 박리하는 방법을 들 수 있다. 폴리아미드산은, 테트라카르복실산 2무수물과 디아민 화합물을 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용제 중에서 반응시켜서 합성할 수 있고, 그 중에서도 열선팽창계수가 작고 치수 안정성이 우수한 점에서, 방향족 테트라카르복실산 2무수물의 잔기와, 방향족 디아민 화합물의 잔기를 갖는 폴리아미드산이 바람직하다. 구체예로서는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물의 잔기와, p-페닐렌디아민의 잔기를 갖는 폴리아미드산을 들 수 있다. 그 두께는 통상 10~40㎛이며, 전술한 무알칼리 유리를 사용하는 경우와 비교해서 기판(6)을 얇게 할 수 있다.

[0034] 평탄화층(4)은 제 1 전극(5)의 하지층으로서 배치된 절연층으로서 기능하는 층이면 특별히 한정되지 않고, TFT(1)의 두께를 기인으로 한 볼록부를 덮도록 형성되고, 제 1 전극(5)을 보다 평활하게 패턴 형성할 수 있도록 하는 기능을 발휘하는 층이어도 좋다. 평탄화층(4)은 예를 들면, 후술하는 네거티브형 감광성 조성물(a) 또는 포지티브형 감광성 조성물(b)과 동일한 감광성 조성물을 사용해서 패턴 형성할 수 있고, 평탄화층(4)은 단층 또는 2층 이상으로 이루어져 있어도 좋다.

[0035] 제 1 전극(5)은 애노드 전극으로서 기능하는 막이면 어떠한 물질로 이루어져 있어도 상관없다. 제 1 전극(5)으로서는, 예를 들면 ITO(Indium Tin Oxide), ITZO(Indium Tin Zinc Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 등의 도전성 금속 산화물을 사용할 수 있고, 그 중에서도 투명성과 도전성이 우수한 점에서 ITO를 바람직하게 사용할 수 있다. ITO를 패턴 형성하는 방법으로서는, 우선 스퍼터법으로 ITO를 전체면 성막한 후에, 에칭용 포지티브형 레지스트 재료를 포토리소그래피법에 의해 패턴 형성해서 ITO막 상에 레지스트 패턴을 얻는다. 다음으로, 상기 레지스트 패턴 비형성부의 ITO막만을 액온 20~60℃의 에칭액에 의해 제거하고, 이어서 레지스트 패턴을 액온 20~60℃의 레지스트 박리액에 의해 제거하고, 또한 필요에 따라서 소망의 결정화도가 되도록 열처리를 행하는 방법을 들 수 있다. 여기서 말하는 ITO란, 소위 아모르퍼스 ITO를 포함한다. 에칭용 포지티브형 레지스트 재료로서는 알칼리 가용성 노볼락계 수지를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물을 사용할 수 있다. 에칭액으로서는 질산과 염산을 포함하는 수용액이나 옥살산 수용액을 사용할 수 있고, 시판품으로서는, 예를 들면 ITO-101N(칸토 카가쿠(주)제), "에스클린"(등록상표) IS-2, 동IS-3(이상, 모두 사사키 카가쿠 야쿠힝(주)제)을 들 수 있다.

[0036] 레지스트 박리액으로서는 유기 아민계 수용액을 사용할 수 있고, 시판품으로서는, 예를 들면 "언라스트"(등록상표) M6, 동M6B, 동TN-1-5, 동M71-2(이상, 모두 미츠카와 준야쿠 켕큐쇼)를 들 수 있다. 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 톱 이미션형 유기 EL 표시 장치인 경우, 광인출 효율을 높여서 발광 휘도를 향상시키기 위해서, 제 1 전극(5)은 금속 반사층의 표면에 투명 도전층이 적층된 적층막인 것이 바람직하고, 예를 들면 은 합금/ITO 또는 ITO/은 합금/ITO의 적층 구성이어도 좋다. 은 합금으로서는, 예를 들면 Ag와 Cu의 합금, Ag와 Pd와 Cu의 합금을 들 수 있다.

[0037] 발광 화소(11)는 특별히 한정되지 않고, 발광광이 어떠한 피크 파장을 갖고 있어도 좋다. 발광 화소(11)를 구성하는 유기 EL 발광 재료로서는, 발광층에 추가해서, 또한 정공 수송층 및/또는 전자 수송층을 조합한 재료를 바람직하게 사용할 수 있다. 각 색의 발광 화소로서는, 예를 들면 피크 파장이 560~700nm인 레드 발광 화소, 피

크 파장이 420~490nm인 블루 발광 화소, 피크 파장이 500~550nm인 그린 발광 화소를 들 수 있다. 발광 화소(11)는 피크 파장이 상이한 복수종의 발광층이 적층되어서 이루어지는 탠덤형 발광층을 갖고 있어도 좋다. 탠덤형 발광층으로서는, 예를 들면 블루, 옐로그린, 레드 및 블루의 합계 4개의 발광층이 이 순서로 적층되어서 이루어지는 화이트 발광 화소를 들 수 있다. 발광 화소(11)를 패턴 형성하는 방법으로서는 마스크 증착법을 들 수 있다. 마스크 증착법이란, 증착 마스크를 사용해서 유기 화합물을 증착해서 패터닝하는 방법이며, 구체적으로는 소망의 패턴 형상의 개구부를 갖는 증착 마스크를 접촉시켜서 증착을 행하는 방법을 들 수 있다. 고정세한 발광 화소(11)를 형성하기 위해서 이용할 수 있는 증착 마스크로서는, 예를 들면 일본 특허공개 2019-163543호 공보에 개시된 증착 마스크를 들 수 있다.

[0038] 제 2 전극(12)은 캐소드 전극으로서 기능하는 막이면 어떠한 물질로 이루어져 있어도 상관없다. 제 2 전극(12)으로서는, 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 톱 이미션형 유기 EL 표시 장치인 경우, 광투과성이 높고, 광인출 효율이 우수한 점에서, 은과 마그네슘의 합금으로 이루어지는 층을 바람직하게 사용할 수 있다. 전술한 제 1 전극(5)과 비교해서 가시 영역에 있어서의 광투과율이 높은 층이 되도록 박막 형성하는 것이 바람직하다. 한편, 보텀 이미션형 유기 EL 표시 장치인 경우, 광반사성이 높고, 광인출 효율이 우수한 점에서, 알루미늄 합금으로 이루어지는 층을 바람직하게 사용할 수 있고, 전술한 제 1 전극(5)과 비교해서 가시 영역에 있어서의 광반사율이 높은 층이 되도록 후막 형성하는 것이 바람직하다. 제 2 전극(12)은 스퍼터법으로 전체면 성막함으로써 형성할 수 있다.

[0039] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 적어도 1색의 컬러 필터와 기판으로 이루어지는 컬러 필터 기판을 더 구비하고 있어도 좋다. 구체적으로는, 도 1에 그 단면을 나타내는 유기 EL 표시 장치에 있어서의 TFT 기판의 광인출측에, 도 2에 그 단면을 나타내는 컬러 필터 기판을 접합한 형태를 들 수 있다. 컬러 필터를 구비함으로써, 특히 근자외선 내지 가시광 영역의 광에 대한 내광성을 향상시킬 수 있고, 특히 옥외 이용 시에 있어서의 발광 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 또한, 광인출측이란, 유기 EL 표시 장치의 발광면측이다. 유기 EL 표시 장치가, 발광 화소(11)로부터 발산되는 발광광을, 기판(6)을 통해서 기판측으로 인출하는 보텀 이미션형 유기 EL 표시 장치이면, 광인출측은 기판측이다. 유기 EL 표시 장치가, 제 2 전극(12)을 통해서 발광광을 기판(6)의 반대측으로 인출하는 톱 이미션형 유기 EL 표시 장치이면, 광인출측은 기판(6)의 반대측이다.

[0041] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 발광 화소의 광인출측에 컬러 필터를 더 구비하는 것이 바람직하다.

[0042] 기판(13)의 표면에 배치된 블랙 매트릭스(14)의 개구부에, 그린 컬러 필터(15), 레드 컬러 필터(16) 및 블루 컬러 필터(17)가 각각 패턴 형성되어 있다. 블랙 매트릭스(14)의 개구부의 개구폭/형상은 도 1 중의 층(A)의 개구부의 개구폭/형상과 동일해도 좋고, 상이해도 좋다. 컬러 필터 기판은 플렉시블성이 높은 것이어도 좋고, 도 1 중의 기판(6)의 표면 또는 제 2 전극(12)의 표면에 열경화형 또는 근자외선 경화형의 투명 접착제 등을 사용해서 간편하게 접합할 수 있다. 투명 접착제로서는, 예를 들면 "스트럭 본드"(등록상표)(미츠이 카가쿠(주)제)를 들 수 있다.

[0043] 화소 분할층(10)에 대해서, 이하와 같이 상세하게 설명한다.

[0044] 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층은 층(A)과 층(B)을 포함한다. 상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이며, 상기 층(B)은 상기 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 층이다. 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층은 복수의 층으로 이루어지는 적층막이다. 상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이다란, 층(A)은 제 1 전극의 표면에만 배치된 층이어도 좋고, 혹은 제 1 전극의 표면에 추가해서 제 1 전극 이외의 다른 층의 표면에 배치된 층이어도 좋은 것을 의미한다. 층(A)의 하지가 되는 층이 복수종인 구성의 구체예로서는, 층(A)이 제 1 전극의 표면 및 평탄화층의 표면에 배치된 층인 구성을 바람직하게 들 수 있다.

[0045] 층(B)이 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 구성은, 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성을 향상시키는 효과를 발휘한다. 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 함유하는, 층(B)을 적층한 구성에 의해 층(A)의 해상도에 의하지 않고, 바람직하게 높은 발광 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0046] 본 명세서 중에 있어서의 높은 발광 신뢰성이란, 유기 EL 표시 장치의 발광 화소부의 면적에 대한 발광 부위의 면적률(화소 발광 면적률)이 높게 유지되는, 즉 화소 쉬링크에 의한 비발광 부위의 발생이 적은 것을 의미한다. 발광 신뢰성이 높을수록 발광 수명이 길고, 장기간에 걸쳐 높은 휘도를 유지하여 사용할 수 있는 점에서 표시

장치로서의 가치가 높다. 발광 화소부의 둘레가장자리부로부터 중앙부를 향해서 서서히 진행하는 경향이 있는 비발광 부위의 면적은, 발광 화소 사이즈가 작을수록 증대하기 쉬운 경향이 있다. 또한, 발광 화소 사이즈가 작을수록 비발광 부위의 면적 1.0㎛^{2}당의 화소 발광 면적률의 변화가 커진다.

[0047] 본 발명의 기술적 효과를 발휘하는 메커니즘으로서는 복수종의 인자가 생각되지만, 층(B)이 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물 중에 잔존하는 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물이나 광중합 개시제의 미반응분 및/또는 분해물 등을 층(A)의 막 내부에 머물게 해, 발광 소자 내로의 방출을 억제하는 효과가 적어도 기여한 것이라고 생각된다.

[0048] 층(A)의 표면의 적어도 일부에 층(B)이 배치된 화소 분할층의 형태는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 유기 EL 표시 장치에 있어서의 바람직한 실시형태의 구체예를 도 3~도 7에 나타낸다. 유기 EL 표시 장치의 표시부의 면 내에 있어서, 이들 상이한 복수종의 화소 분할층의 형태가 혼재하고 있어도 좋다. 유기 EL 표시 장치의 표시부란, 유기 EL 표시 장치를 구동시켰을 때, 발광 화소로부터 발산된 광이, 광인출측에 있어서 유기 EL 표시 장치의 사용자에게 인식되는 영역을 의미한다. 표시부가 표시하는 내용은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 문자 정보, 화상 또는 동영상을 들 수 있다. 한편, 예를 들면 발광 화소가 배치되지 않는 베젤부 등의 가식부는 표시부에 포함되지 않는다.

[0049] 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층은 단차 형상을 갖고, 스페이서 기능을 갖는 것이 바람직하다. 스페이서 기능을 가짐으로써, 발광 화소를 형성할 때, 화소 분할층과 증착 마스크의 접촉 면적을 적게 할 수 있고, 결함이나 손상을 방지해서 생산 수율을 향상시킬 수 있다.

[0050] 층(A)과 층(B)이 접한 면적, 즉 층(B)이 층(A)을 덮는 면적은 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 유기 EL 표시 장치의 표시부에 있어서의 층(A)의 전체 표면적 중 5% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하다.

[0051] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 표시부에 있어서, 상기 층(B)이 상기 층(A)의 표면을 덮는 면적률이 상기 층(A)의 전체 표면적 100% 중 20~100%인 부위를 갖는 것이 바람직하다. 층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률은, 표시부에 있어서 무작위로 선택한 세로 250㎛/가로 250㎛의 정방형의 에어리어에 있어서, 층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적, 즉 층(B)이 층(A)의 표면에 배치된 부위의 면적(㎛^{2})을 층(A)의 전체 표면적(㎛^{2})으로 나눈 값에, 또한 100을 곱한 값의 소수점 첫째 자리를 사사오입해서 산출할 수 있다.

[0052] 또한, 표시부에 있어서의 세로 250㎛/가로 250㎛의 에어리어의 면적인 62500㎛^{2}로부터 표시부에 있어서의 세로 250㎛/가로 250㎛의 동에어리어 내에 형성된 층(A)의 개구부의 면적을 뺀 값을 층(A)의 전체 표면적으로 간주할 수 있다.

[0053] 층(A)의 막두께 1.0㎛당의 광학 농도(Optical Density)는 외광 반사를 억제하는 효과를 향상시키고, 또한 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서 0.5 이상이 바람직하고, 0.7 이상이 보다 바람직하다. 또한, 발광 신뢰성을 높이는 데에 있어서 1.5 이하가 바람직하고, 1.4 이하가 보다 바람직하다.

[0054] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층이 포함하는 층(A)의 막두께 1.0㎛당의 광학 농도(OD/㎛)는 0.5~1.5인 것이 바람직하다.

[0055] 층(B)의 막두께 1.0㎛당의 광학 농도(Optical Density)는 발광 신뢰성을 높이는 데에 있어서 0.3 이하가 바람직하고, 0.1 이하가 보다 바람직하다.

[0056] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층이 포함하는 층(B)의 막두께 1.0㎛당의 광학 농도(OD/㎛)는 0.0~0.3인 것이 바람직하다.

[0057] 여기서 말하는 막두께 1.0㎛당의 광학 농도란, 광학 농도계(X-Rite사제; X-Rite 361T)를 사용해서 입사광 강도와 투과광 강도를 측정하고, 이하의 식으로부터 산출된 값을 막두께의 값으로 나눈 값에 대해서 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 의미하고, 광학 농도가 높을수록 차광성이 높은 것을 나타낸다.

[0058] 광학 농도 = $\log_{10}(I_0/I)$

[0059] I_0 : 입사광 강도

[0060] I: 투과광 강도

[0061] 층(B)이 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 층(A)의 막두께의 최대값은 차광성을 높이는 데에 있어서 0.5㎛

이상이 바람직하고, 0.8㎛ 이상이 보다 바람직하다. 발광 신뢰성을 높이는 데에 있어서 3.0㎛ 이하가 바람직하고, 2.0㎛ 이하가 보다 바람직하다.

[0062] 층(B)이 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 층(B)의 막두께의 최대값은, 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서 0.1㎛ 이상이 바람직하고, 0.3㎛ 이상이 보다 바람직하다. 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서 3.0㎛ 이하가 바람직하고, 2.0㎛ 이하가 보다 바람직하다.

[0063] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 층(B)이 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 층(A)의 막두께의 최대값이 0.5~3.0㎛이며, 또한 층(B)의 막두께의 최대값이 0.1~3.0㎛인 부위를 갖는 것이 바람직하다.

[0064] 여기서 말하는, 층(A)의 막두께의 최대값, 및 층(B)의 막두께의 최대값은 유기 EL 표시 장치의 표시부에 있어서 무작위로 선택한 세로 250㎛/가로 250㎛의 에어리어 내에 있어서의 층(A)의 막두께의 최대값, 층(B)의 막두께의 최대값을 측정한 값의 소수점 둘째 자리를 사사오입하여, 각각 산출할 수 있다.

[0065] 층(A) 및 층(B)의 막두께는 주사 전자현미경(이하, 「SEM」이라고 표기한다.)을 사용해서 화소 분할층의 단면을 관측하고, 그 촬상으로부터 각각 측정할 수 있다. 층(A)과 층(B)이 접하는 면에 있어서 양층이 혼화 또는 용착해서 중간층을 이루고 있는 경우에는, 중간층의 막깊이 방향의 중앙에 상당하는 부위를 층(A)과 층(B)의 계면으로 간주해서 막두께를 각각 측정할 수 있다. SEM 이외의 방법으로서는, 촉침식 막두께 측정 장치를 이용하는 방법을 들 수 있다.

[0066] 화소 분할층의 개구부와의 경계에 있어서의 화소 분할층의 단부의 단면 테이퍼 각도는, 제 2 전극의 성막성을 높여서 발광 화소의 비점등을 억제하는 데에 있어서 50° 이하가 바람직하고, 40° 이하가 보다 바람직하다. 화소 분할층의 개구부에 있어서의 단부의 차광성을 향상시키는 데에 있어서 15° 이상이 바람직하고, 20° 이상이 보다 바람직하다. 또한, 동관점에서, 층(A)의 개구부의 개구폭이 층(B)의 개구부의 개구폭과 비교해서 동일하거나, 또는 좁아지도록 양층이 배치되는 것이 바람직하다. 즉, 화소 분할층의 개구부에 있어서의 단부가 층(A)에서 유래하는 차광성을 갖는 것이 바람직하다.

[0067] 유기 EL 표시 장치는 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 층(A)이 표시부에 있어서, 발광 화소가 배치된 개구 면적 30.0㎛^{2} 이상의 개구부를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 단위면적당에 배치 가능한 발광 화소의 수를 많게 할 수 있고, 표시 품위를 향상시킬 수 있는 점에서, 발광 화소가 배치된 개구 면적 260.0㎛^{2} 이하의 개구부를 갖는 것이 바람직하다.

[0068] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 층(A)이 표시부에 있어서, 발광 화소가 배치된 개구 면적 30.0~260.0㎛^{2}의 개구부를 갖는 것이 바람직하다.

[0069] 각 개구부의 형상은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 직경이 7~18㎛인 진원 형상의 개구부나, 한 변이 6~16㎛인 정방형의 개구부여도 좋다. 발광 화소 1개당의 면적이 작을수록, 높은 발광 신뢰성이라는 본 발명의 우수한 기술적 효과는 보다 현저한 것이 된다.

[0070] 본 발명의 실시형태의 구체예로서 들 수 있는, 표시부에 있어서, 발광 화소가 배치된 개구 면적이 30.0~260.0㎛^{2}의 범위 내에 있는 홀 패턴 형상의 개구부를 갖는 층(A)을 도 8에, 발광 화소가 배치된 개구 면적이 30.0~260.0㎛^{2}의 범위 내에 있는 스퀘어 패턴 형상의 개구부를 갖는 층(A)을 도 9에 나타낸다.

[0071] 층(A)은, 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 필수 성분으로서 함유한다. 경화물을 함유하는 막을 경화막이라고 하는 경우가 있다. 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물의 함유량은, 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 층(A) 중 99중량% 이상이 바람직하다. 네거티브형 감광성 조성물이란, 네거티브형 노광 마스크를 통한 패턴 노광에 의해 노광부의 막의 알칼리 용해성을, 미노광부의 막의 알칼리 용해성과 비교해서 상대적으로 낮게 함으로써, 알칼리 현상액에 의해 미노광부의 막을 제거해서 패턴 형성하는, 네거티브형 감광성을 갖는 조성물을 의미한다.

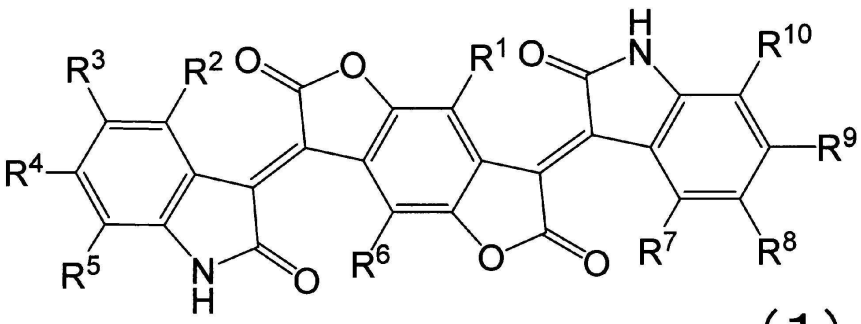
[0072] 층(B)은, 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 필수 성분으로서 함유한다. 경화물을 함유하는 막을 경화막이라고 하는 경우가 있다. 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물의 함유량은, 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 층(B) 중 99중량% 이상이 바람직하다. 포지티브형 감광성 조성물이란, 포지티브형 노광 마스크를 통한 패턴 노광에 의해 노광부의 막의 알칼리 용해성을, 미노광부의 막의 알칼리 용

해성과 비교해서 상대적으로 높게 함으로써 알칼리 현상액에 의해 노광부의 막을 제거해서 패턴 형성하는, 포지티브형 감광성을 갖는 조성물을 의미한다.

[0073] 여기서 말하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이란, 네거티브형 감광성 조성물(a)을 실(實)온도 200℃ 이상이 되는 가열 온도에서 10분간 이상 가열 처리하는 공정을 적어도 포함하는 방법에 의해 얻어진 물(物)을 의미한다. 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물이란, 포지티브형 감광성 조성물(b)을 실온도 200℃ 이상의 온도 조건하에서 10분간 이상 가열 처리하는 공정을 적어도 포함하는 방법에 의해 얻어진 물을 의미한다.

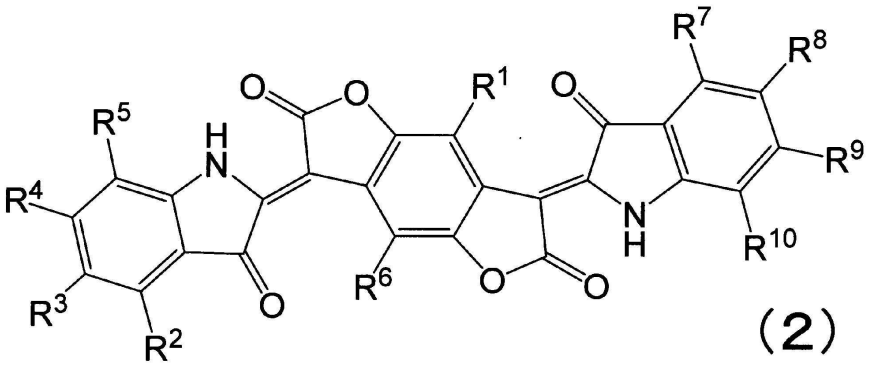
[0074] 층(A)은 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 필수 성분으로서 함유하고, 층(B)은 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 필수 성분으로서 함유하지만, 본 발명의 기술적 효과를 저해하지 않는 범주에서 기타 성분을 각각 함유해도 상관없다. 기타 성분으로서는, 예를 들면 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물 또는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물에 대하여 흡착한 수분을 들 수 있다. 기타 성분의 합계량은 층(A) 또는 층(B) 중 각각 1중량% 이하가 바람직하다.

[0075] 네거티브형 감광성 조성물(a)은 안료 및/또는 염료를 함유한다. 안료 및/또는 염료를 함유함으로써 층(A)에 차광성을 부여할 수 있다. 안료로서는, 차광성과 발광 신뢰성이 우수한 점에서, 벤조디푸라논계 흑색 안료가 바람직하다. 벤조디푸라논계 흑색 안료란, 1개의 벤젠환에 2개의 푸라논환이 축합한 다환 구조를 분자 내에 1개 갖는 화합물로 이루어지는 유기 흑색 안료이며, 예를 들면 국제공개 제2009/010521호에 기재된 비스-옥소디히드로인돌릴렌-벤조디푸라논을 들 수 있다. 그 중에서도, 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 함유하는 것이 바람직하다. 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 식(3)은, 식(1) 중의 R^1~R^{10}이 수소 원자이다. 식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료의 시판품으로서는, Irgaphor Black(등록상표) S0100CF, Experimental Black 582(이상, 모두 BASF사제)를 들 수 있다. 층(A)의 해상도를 향상시키는 데에 있어서, 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료는 실리카, 금속 산화물 및/또는 금속 수산화물을 포함하는 피복층에 의해 안료 표면의 적어도 일부가 피복되어 있는 것이 바람직하다. 층(A)의 해상도를 향상시키는 데에 있어서, 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 식(4)으로 나타내어지는 화합물 또는 그 염을 더 함유하는 것이 보다 바람직하다. 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 네거티브형 감광성 조성물(a)에 함유시켜 둠으로써, 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물에 식(1) 또는 식(2)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료를 함유시킬 수 있다.



(1)

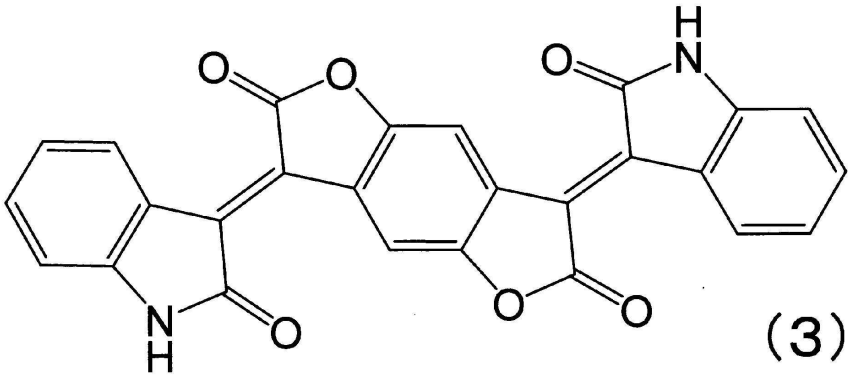
[0076]



(2)

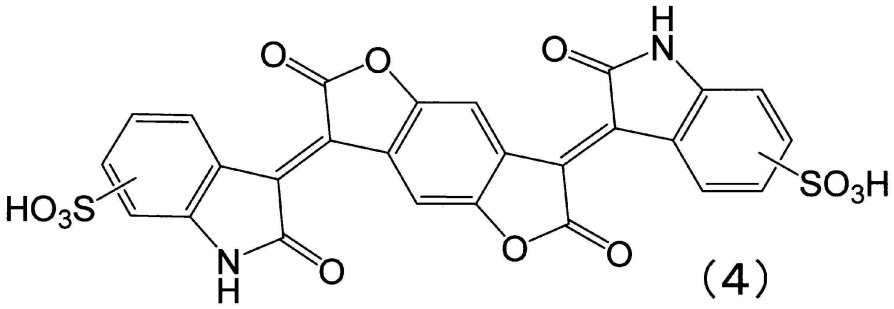
[0077]

[0078] 식(1) 및 식(2) 중, R^1~R^{10}은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다.



(3)

[0079]



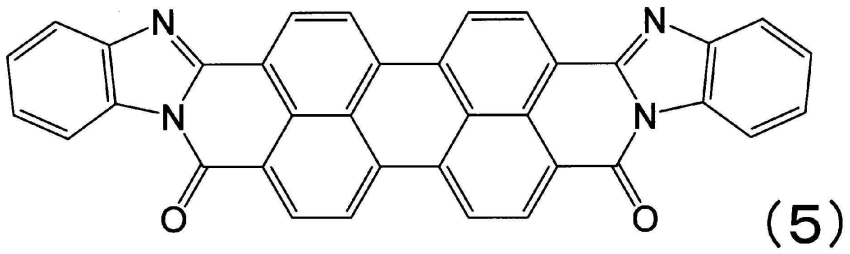
(4)

[0080]

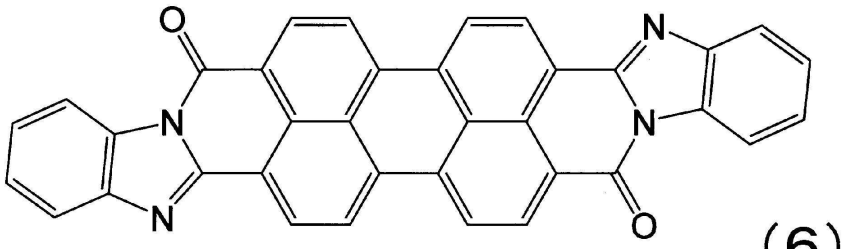
[0081] 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물은 C. I. 피그먼트 레드 123, C. I. 피그먼트 레드 149, C. I. 피그먼트 레드 178, C. I. 피그먼트 레드 179, C. I. 피그먼트 레드 190, C. I. 피그먼트 바이올렛 29 및 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 페릴렌계 유기 안료를 함유하는 것이 바람직하다. 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0082] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 층(A)이 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물이 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸을 더 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0083] 여기서 말하는 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸이란, cis체인 식(5)으로 나타내어지는 화합물과, trans체인 식(6)으로 나타내어지는 화합물을 포함해서 의미한다.



(5)



(6)

[0084]

[0085] 전술한 페릴렌계 유기 안료를 네거티브형 감광성 조성물(a)에 함유시켜 둠으로써, 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물에 전술한 페릴렌계 유기 안료를 함유시킬 수 있다.

[0086] 기타 안료로서, 예를 들면 C. I. 피그먼트 옐로 151, 175, 180, 185, 192, C. I. 피그먼트 레드 254, 255, 264, C. I. 피그먼트 오렌지 43, 61, 72, C. I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 15:6, 25, 26, 60, 65, 80, C. I. 피그먼트 바이올렛 19, 29, 32, 37 등의 유기 안료, 카본 블랙, 질화티타늄, 질화지르코늄 등의 무기 안료를 병용해도 상관없다.

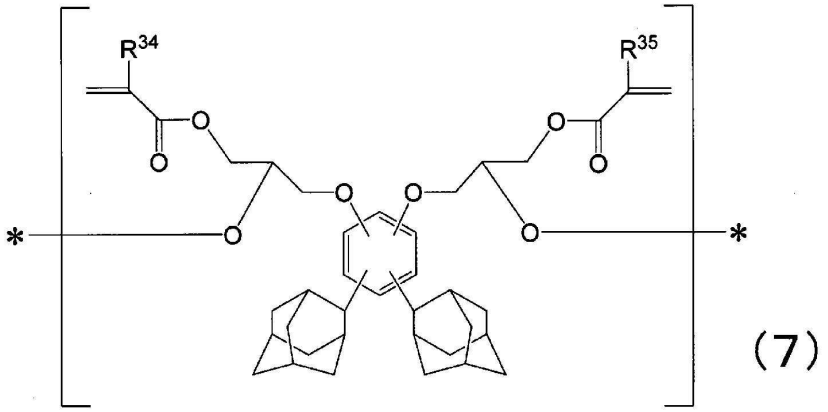
[0087] 염료로서는, 용제에 대한 용해도와 현상성의 관점에서, 유용성(油溶性) 염료 및 산성 염료가 바람직하고, 예를 들면 C. I. 솔벤트 레드 46, 72, C. I. 애시드 레드 52, 87, 289, 388 등의 적색 염료, C. I. 솔벤트 옐로 93 등의 황색 염료, C. I. 솔벤트 블루 35, 45, 97, 104, 122, C. I. 애시드 블루 9, 25, 27, 40, 80, 90, 112, 127, 129, 145 등의 청색 염료, C. I. 솔벤트 바이올렛 9, 13, 43, C. I. 애시드 바이올렛 29, 31, 33, 36, 39, 48, 63, 109 등의 자색 염료, C. I. 솔벤트 블랙 27, 29, 34, C. I. 애시드 블랙 52 등의 흑색 염료를 들 수 있다. 필요에 따라서, 산성 염료를 염기성 염료 또는 양이온 성분과 조염시킴으로써 용제에 대한 용해성을 향상시켜도 좋다.

[0088] 네거티브형 감광성 조성물(a)에 안료 및 염료를 함유시켜도 좋고, 그들 함유량의 합계는, 층(A)의 차광성과 해상도를 양립시키는 데에 있어서, 네거티브형 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중 10~50중량%가 바람직하다. 전술한 유기 안료 및 염료는 근적외선 투과성이며, 근적외선 카메라를 사용하여, 프리베이크막을 형성한 기판과, 노광 마스크의 고정밀도의 자동 위치 맞춤, 즉 근적외선 얼라인먼트가 가능해서, 패널 생산 시의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0089] 네거티브형 감광성 조성물(a)은 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물을 함유한다. 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물은, 후술하는 광중합 개시제가 생기는 라디칼 활성종에 의해 광경화 반응이 연쇄적으로 진행되고, 노광부의 막의 알칼리 용해성을, 미노광부의 막의 알칼리 용해성과 비교해서 상대적으로 낮게 하는 효과를 발휘하고, 네거티브형의 포토리소그래피에 의한 패턴 형성이 가능해진다. 구체예로서는, "KAYARAD"(등록상표) DPHA, 동DPCA-20, 동DPCA-30, 동DPCA-60, 동DPCA-120, 동ZAR-1494H, 동ZAR-2001H, 동ZFR-1491H, 동ZCR-1569H, 동ZCR-1797H, 동ZCR-1798H, 동ZCR-1761H, CCR-1171H, CCR-1291H, CCR-1307H, CCR-1309H(이상, 모두 닛폰 카야쿠(주)제), "라이트 아크릴레이트"(등록상표) BP-4EAL, 동BP-4PA(이상, 모두 쿄에이샤 카가쿠(주)제), "OGSOL"(등록상표) EA-0200, 동EA-0250P, 동EA-0300, 동CR-1030(이상, 모두 오사카 가스 케미컬(주)제), 식(7)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 불포화 이중 결합기 함유 알칼리 가용성 에폭시아크릴레이트 수지, 식(8)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 불포화 이중 결합기 함

유 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체를 들 수 있다. 이들을 단독 또는 혼합해서 사용해도 상관없다. 또한, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물이며, 또한 후술하는 알칼리 가용성 수지에 상당하는 화합물에 대해서는, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물에 속하는 성분이라고 정의한다.

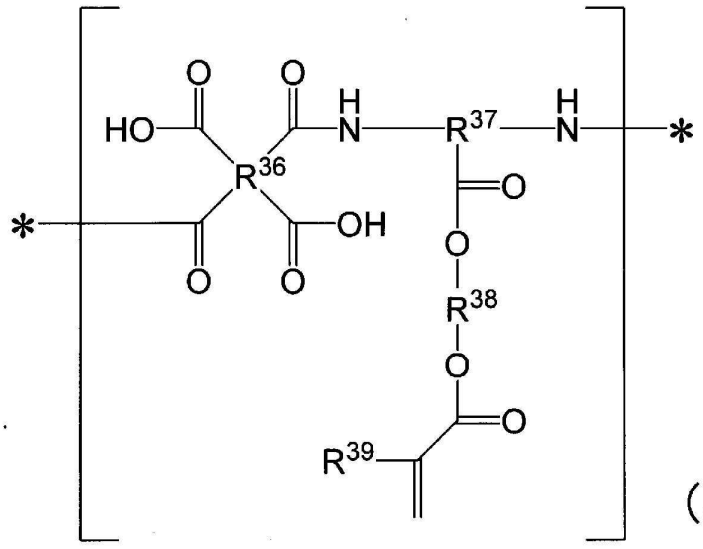
[0090] 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물의 함유량은, 현상 공정에 있어서의 막의 밀착성과 해상도를 양립시키는 데에 있어서, 네거티브형 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중 10~60중량%가 바람직하다.



(7)

[0091]

[0092] 식 (7) 중, R^{34}, R^{35}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. *는 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.



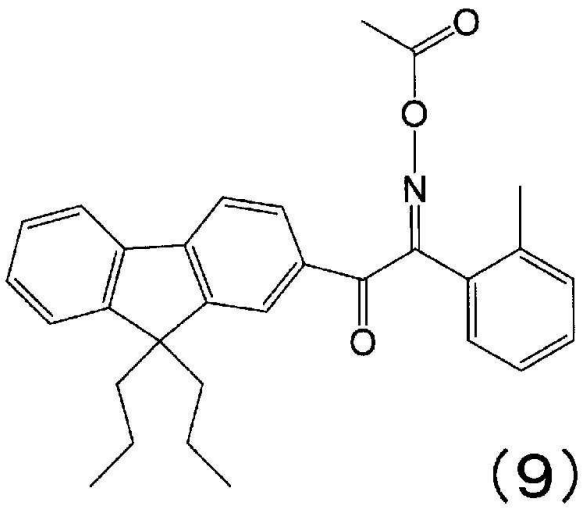
(8)

[0093]

[0094] 식(8) 중, R^{36}은 방향족환 또는 환상 지방족을 포함하는 4가의 유기기를 나타낸다. R^{37}은 방향족환 또는 환상 지방족을 포함하는 3가의 유기기를 나타낸다. R^{38}은 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타낸다. R^{39}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. *는 결합 부위를 나타낸다.

[0095] 네거티브형 감광성 조성물(a)은 광중합 개시제를 함유한다. 광중합 개시제는, 근자외선의 노광에 의해 라디칼 활성종을 발생시키는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 광중합 개시제로서는, 예를 들면 옥심에스테르계 광중합 개시제, 알킬페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제를 들 수 있다. 그 중에서도, 현상 공정에 있어서의 막의 밀착성을 향상시키는 데에 있어서 옥심에스테르계 광중합 개시제가 바람직하고, 예를 들면 "아데카쿨즈"(등록상표) NCI-831E, 동N-1919T(이상, 모두 ADEKA(주)제), "Irgacure"(등록상표) OXE01, 동

OXE02, 동OXE03, 동OXE04, 식(9)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다. 광중합 개시제의 함유량은, 현상 공정에 있어서의 막의 밀착성과 해상도를 양립시키는 데에 있어서, 네거티브형 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중 1~10중량%가 바람직하다.



(9)

[0096]

[0097] 네거티브형 감광성 조성물(a)은, 층(A)의 해상도를 향상시키는 데에 있어서, 알칼리 가용성 수지를 더 함유하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 알칼리 가용성 수지란, 수지를 γ-부티로락톤에 용해시킨 용액을 실리콘 웨이퍼의 표면에 도포하고, 실온도 120℃의 핫플레이트 상에서 4분간 프리베이크를 행해서 막두께 10±0.5㎛의 프리베이크막을 형성하고, 상기 프리베이크막을, 알칼리 현상액인 23±1℃의 2.38중량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액에 1분간 침지하고, 이어서 23±1℃의 순수로 10초간 린스 처리를 한 후의 막감소량으로부터 구해지는 막깊이 방향의 용해 속도가 50nm/분 이상인 수지를 말한다. 수지란 중량 평균 분자량(Mw)이 1000 이상이며, 반복 구조 단위로 이루어지는 고분자쇄를 갖는 화합물을 말한다.

[0098] 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 알칼리 가용성 페놀 수지, 알칼리 가용성 (메타)아크릴 수지, 알칼리 가용성 폴리히드록시스티렌, 알칼리 가용성 폴리이미드, 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체, 알칼리 가용성 폴리벤조옥사졸, 알칼리 가용성 폴리벤조옥사졸 전구체, 알칼리 가용성 폴리실록산, 알칼리 가용성 폴리아민을 들 수 있다. 이들을 단독 또는 혼합해서 사용해도 상관없다. 여기서 말하는 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체란, 가열처리에 의해 이미드 결합을 형성해서 폴리이미드로 변환되는 수지를 의미하고, 구체예로서는, 폴리아미드산 및 폴리아미드산에스테르를 들 수 있다.

[0099] 그 중에서도, 층(A)의 단부의 단면 테이퍼 각도를 낮게 하고, 또한 해상도를 향상시키는 데에 있어서, 알칼리 가용성 페놀 수지, 알칼리 가용성 (메타)아크릴 수지 및/또는 알칼리 가용성 폴리이미드를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 안료 분산제로서 알칼리 가용성 폴리아민을 함유하는 것이 바람직하다. (메타)아크릴 수지란, 메타크릴 수지 또는 아크릴 수지를 의미한다. 알칼리 가용성 페놀 수지로서는, 예를 들면 노볼락형 페놀 수지, 레졸형 페놀 수지 외에, 일본 특허공개 2010-106278에 기재된 폴리히드록시스티렌으로 이루어지는 고분자쇄를 갖는 노볼락형 페놀 수지를 들 수 있고, 공지의 방법으로 합성할 수 있다. 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀 등의 페놀 골격을 갖는 화합물에, 포름알데히드, 벤즈알데히드 등의 알데히드 화합물을 산성 촉매 또는 염기성 촉매의 공존하에서 반응시킴으로써 얻어진다. 시판품으로서는, 예를 들면 TRR5030G, TRR5010G, TR4020G, TR4080G, TR4000B, TRM30B20G, EP23F10G(이상, 모두 아사히 유키자이(주)제)를 들 수 있다.

[0100] 알칼리 가용성 폴리아민으로서는, 특허문헌 1에 기재된 3급 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 수지를 바람직하게 들 수 있다. 알칼리 가용성 폴리이미드로서는 후술하는 식(10)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지를 들 수 있다.

[0101] 네거티브형 감광성 조성물(a)은 용제를 더 함유해도 좋다. 용제를 함유함으로써 네거티브형 감광성 조성물의 점도, 틱소트로피성 등을 조절할 수 있고, 도포막의 막두께 균일성을 높일 수 있다. 용제로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르(이하, PGME로 표기한다.), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸

에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, 「PGMEA」로 표기한다.), 3-메톡시부틸아세테이트(이하, 「MBA」로 표기한다.), 락트산메틸, 락트산에틸, γ-부티로락톤, 발레로락톤, ε-카프로락톤을 바람직하게 들 수 있다. 보존 안정성의 관점에서, 네거티브형 감광성 조성물(a) 100중량부 중의 함수율은 0.01~0.5중량부가 바람직하다. 보다 높은 막두께 균일성을 얻는 데에 있어서 비이온계 계면활성제로 이루어지는 레벨링제를 함유시켜도 좋다.

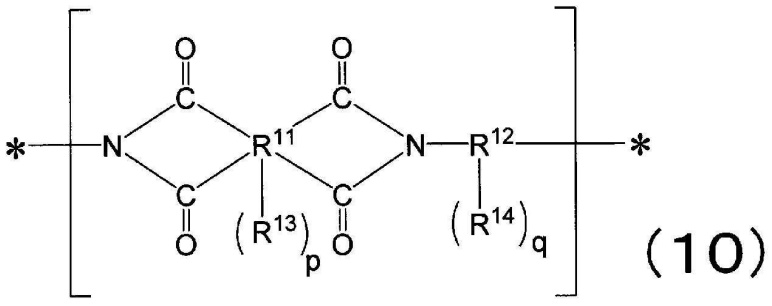
[0102] 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 층(A)이 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물은, 1차 입자지름이 5~30nm이며, 또한 애스펙트비(장경/단경)가 1.0~1.5인 실리카 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 실리카 입자란, 물을 제외한 중량 중 SiO_2의 순분이 90중량% 이상인 입자, 이산화규소(무수 규산)로 이루어지는 입자, 이산화규소 수화물(함수 규산, 화이트 카본)로 이루어지는 입자, 또는 석영 유리로 이루어지는 입자를 의미한다. 오르토 규산, 메타 규산 및/또는 메타 2규산으로 이루어지는 입자도 또한 포괄한다. 입자의 구조는 특별히 한정되지 않고, 내부 공극을 갖고 있어도 좋다. 여기서 말하는 애스펙트비란, 실리카 입자의 장경을, 단경으로 나눈 값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 말한다. 또한, 애스펙트비가 1.0인 경우, 진구상 실리카 입자로 간주할 수 있다. 1차 입자지름이 5~30nm이며, 또한 애스펙트비(장경/단경)가 1.0~1.5인 실리카 입자 또는 그것을 포함하는 분산액을 네거티브형 감광성 조성물(a) 중에 함유시켜 둠으로써, 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물 중에 상기 실리카 입자를 함유시킬 수 있다.

[0103] 1차 입자지름이 5~30nm이며, 또한 애스펙트비(장경/단경)가 1.0~1.5인 실리카 입자를 포함하는 분산액의 시판품으로서는, MEK-ST-40, MEK-ST-L(이상, 모두 닛산 카가쿠 코교(주)제)을 들 수 있다. 1차 입자지름 및 애스펙트비는, 화소 분할층을 얇게 할단한 것을 관측 시료로 하고, 이온 밀링 처리에 의해 연마해서 평활성을 높인 단면에 대해서 투과형 전자현미경(TEM)을 사용해서 화소 분할층의 최표층으로부터 막깊이 방향으로 0.2~0.8㎛의 범위에 위치하는 개소를 배율 50000배의 조건으로 관측한 촬상을, 화상 해석식 입도 분포 측정기 「Mac-View」(MOUNTECH사제)를 사용해서 측정할 수 있다. 또한, 에너지 분산형 X선 분광법(TEM-EDX)에 의해, 입자를 구성하는 원소의 판별로부터 실리카 입자를 특정할 수 있다.

[0104] 네거티브형 감광성 조성물(a)은 열가교제를 더 함유해도 좋다. 해상도를 손상시키지 않는 범주에서 열가교제를 적량 함유함으로써 보다 높은 발광 신뢰성을 얻을 수 있는 경우가 있다. 열가교제로서는, 에폭시기를 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하고, 구체예로서는 TEPIC-L, TEPIC-S, TEPIC-PAS(이상, 모두 닛산 카가쿠 코교(주)제), NC-3000, XD-1000, XD-1000H(이상 모두 닛폰 카야쿠(주))를 들 수 있다.

[0105] 포지티브형 감광성 조성물(b)은 수지를 함유한다. 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 전술한 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다.

[0106] 높은 발광 신뢰성을 얻는 데에 있어서, 층(B)이 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물이 이미드 결합 및/또는 벤조옥사졸 골격을 갖는 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 포지티브형 감광성 조성물(b) 중에 이미드 결합 및/또는 벤조옥사졸 골격을 갖는 수지 또는 그 전구체를 함유시켜 둠으로써, 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물 중에 이미드 결합 및/또는 벤조옥사졸 골격을 갖는 수지를 함유시킬 수 있다. 이상의 관점에서, 전술한 알칼리 가용성 수지 중, 포지티브형 감광성 조성물(b)은 알칼리 가용성 폴리이미드, 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체, 알칼리 가용성 폴리벤조옥사졸, 알칼리 가용성 폴리벤조옥사졸 전구체 및/또는 그들의 공중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 식(10)으로 나타내어지는 구조 단위 및/또는 식(11)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

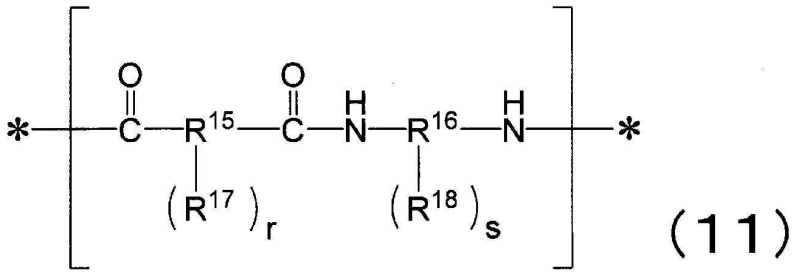


(10)

[0107]

[0108] 식(10) 중, R^{11}은 4~10가의 유기기를 나타낸다. R^{12}는 2~8가의 유기기를 나타낸다. R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으

로 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 나타내고, 각각 단일의 기여도 좋고, 상이한 기가 혼재하고 있어도 좋다. p 및 q는 정수이며, 각각 독립적으로 0~6을 나타낸다. 단, p+q>0을 충족시킨다. *는 결합 부위를 나타낸다.



(11)

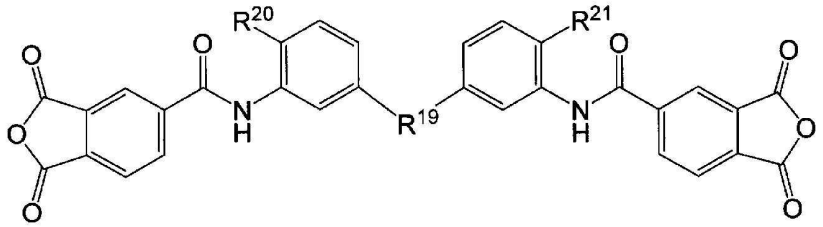
[0109]

[0110] 식(11) 중, R^{15} 및 R^{16}은 2~8가의 유기기를 나타낸다. R^{17} 및 R^{18}은 각각 독립적으로 수산기, 카르복실기 또는 COOA를 나타내고, 각각 단일의 기여도 좋고, 상이한 기가 혼재하고 있어도 좋다. A는 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. r 및 s는 정수이며, 각각 독립적으로 0~6을 나타낸다. 단, r+s>2를 충족시킨다. *는 결합 부위를 나타낸다.

[0111] 식(11) 중, 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기 A로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기 또는 벤질기를 들 수 있다.

[0112] 식(10)으로 나타내어지는 구조 단위 및/또는 식(11)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 해상도를 향상시키는 데에 있어서, 10,000 이상 50,000 이하가 바람직하다.

[0113] 식(10) 중, R^{11}-(R^{13})p는 산 2무수물의 잔기를 나타낸다. R^{11}은, 방향족환 또는 환상 지방족기를 포함하는 탄소 원자수 5~40의 유기기가 바람직하다. 산 2무수물의 잔기로서는, 예를 들면 피로멜리트산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 2무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 2무수물, 9,9-비스{4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐}플루오렌산 2무수물, 식(12)으로 나타내어지는 구조의 산 2무수물의 잔기 등의 방향족 테트라카르복실산 2무수물의 잔기나, 부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2무수물의 잔기 등의 지방족 테트라카르복실산 2무수물의 잔기를 들 수 있다.



(12)

[0114]

[0115] 식(12) 중, R^{19}는 단결합, 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2를 나타낸다. R^{20} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.

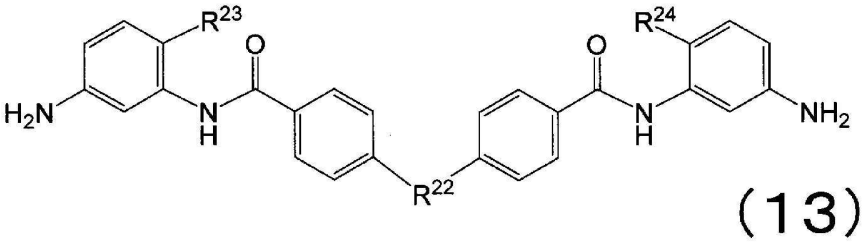
[0116] 식(11) 중, R^{15}-(R^{17})r은 산의 잔기를 나타낸다. R^{15}는 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소 원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

[0117] 산의 잔기로서는, 예를 들면 디카르복실산의 잔기, 트리카르복실산의 잔기, 테트라카르복실산의 잔기를 들 수

있다. 디카르복실산으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르디카르복실산, 비스(카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 비페닐디카르복실산, 벤조페논디카르복실산, 트리페닐디카르복실산을 들 수 있다. 트리카르복실산으로서는, 트리멜리트산, 트리메스산, 디페닐에테르트리카르복실산, 비페닐트리카르복실산의 잔기를 들 수 있다. 테트라카르복실산의 잔기로서는, 피로멜리트산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산의 잔기 등의 방향족 테트라카르복실산의 잔기나, 부탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산의 잔기 등의 지방족 테트라카르복실산의 잔기를 들 수 있다.

[0118] 식(10) 중의 R^{12}-(R^{14})q 및 식(11) 중의 R^{16}-(R^{18})s는 디아민의 잔기를 나타낸다. R^{12} 및 R^{16}은 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소 원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

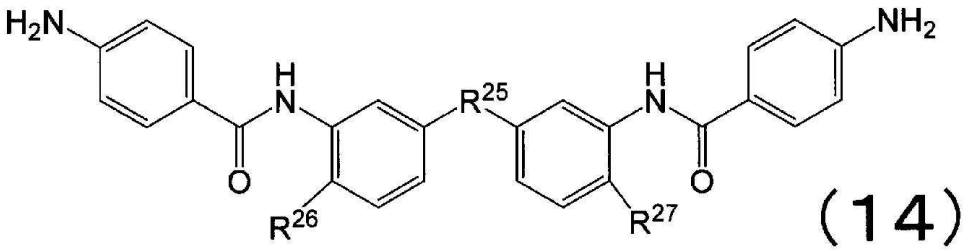
[0119] 디아민의 잔기로서는, 예를 들면 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스{4-(4-아미노페녹시)페닐}에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 9-비스(4-아미노페닐)플루오렌의 잔기 또는 이들의 방향족환의 수소 원자의 적어도 일부를 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물의 잔기 외에, 식(13)으로 나타내어지는 화합물, 식(14)으로 나타내어지는 화합물, 식(15)으로 나타내어지는 화합물, 식(16)으로 나타내어지는 화합물의 잔기를 들 수 있다.



(13)

[0120]

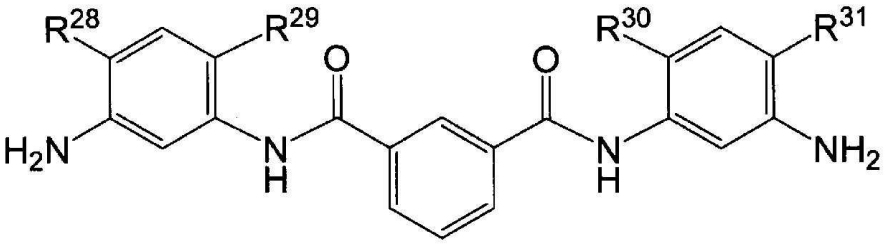
[0121] 식(13) 중, R^{22}는 단결합, 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2를 나타낸다. R^{23} 및 R^{24}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.



(14)

[0122]

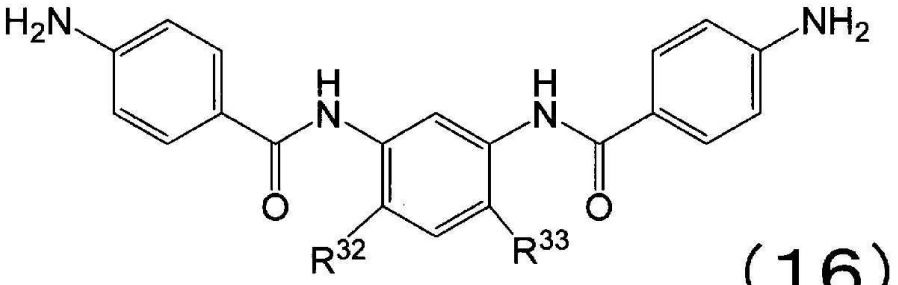
[0123] 식(14) 중, R^{25}는 단결합, 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2를 나타낸다. R^{26} 및 R^{27}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.



(15)

[0124]

[0125] 식(15) 중, R^{28}, R^{29}, R^{30} 및 R^{31}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.



(16)

[0126]

[0127] 식(16) 중, R^{32} 및 R^{33}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0128] 또한, 이들 수지의 말단을, 모노아민에 의해 밀봉함으로써 중량 평균 분자량(Mw)을 합성 시에 조절하기 쉬워짐과 아울러, 알칼리 가용성 수지로서의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0129] 모노아민으로서는, 예를 들면 1-히드록시-4-아미노나프탈렌, 2-히드록시-7-아미노나프탈렌, 2-히드록시-6-아미노나프탈렌, 2-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카르복시-7-아미노나프탈렌, 1-카르복시-6-아미노나프탈렌, 1-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-카르복시-7-아미노나프탈렌, 2-카르복시-6-아미노나프탈렌, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀을 들 수 있다.

[0130] 식(11) 중, COOA로 나타내어지는 기는 카르복실기를 에스테르화제에 의해 변환함으로써 얻어진다. 에스테르화제로서는, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈, N,N-디메틸포름아미드디에틸아세탈을 들 수 있다.

[0131] 식(10)으로 나타내어지는 구조 단위 및/또는 식(11)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지는 공지의 방법으로 얻을 수 있고, 예를 들면 일본 특허 제4341293호, 국제공개 제2014/097992호, 국제공개 제2019/181782호에 개시된 방법으로 합성할 수 있다.

[0132] 수지의 함유량은 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 포지티브형 감광성 조성물(b)의 고형분 100중량% 중 50~90중량%가 바람직하다.

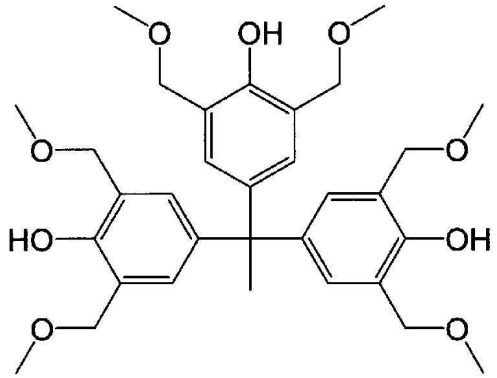
[0133] 포지티브형 감광성 조성물(b)은 광산 발생제를 함유한다. 광산 발생제는 근자외광의 조사에 의해 분해하고, 산을 발생하는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다. 발생한 산에 의해 노광부의 막의 알칼리 용해성을, 미노광부의 막의 알칼리 용해성과 비교해서 상대적으로 높게 하는 효과를 발휘하고, 포지티브형의 포토리소그래피에 의한 패턴 형성이 가능해진다. 발생하는 산으로서는, 예를 들면 인덴카르복실산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 나프탈렌술폰산을 들 수 있다.

[0134] 광산 발생제로서는, 예를 들면 퀴논디아지드 화합물, 이미드술포네이트 화합물, 옥심술포네이트 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 근자외광의 조사에 의해, 산으로서 카르복실산 및/또는 술폰산을 발생시키는 퀴논디아지드 화합물이 바람직하다. 퀴논디아지드 화합물로서는, 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-4-술포닐클로라이드(이하, 「4-나프토퀴논디아지드술포닐산클로라이드

」라고 하는 경우가 있다.)의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 화합물인 4-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물이나, 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술포닐클로라이드(이하, 「5-나프토퀴논디아지드술포닐산클로라이드」라고 하는 경우가 있다.)의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 화합물인 5-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물, 일본 특허공개 2019-174793호에 기재된 나프토퀴논디아지드술폰산 유도체를 들 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 TrisP-HAP, TrisP-PA, TekP-4HBPA, TrisP-SA, TrisOCR-PA, BisP-AP, BisP-NO, BisP-PR, BisP-B, BisP-DE, BisP-DP, BisP-DP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-DEK(이상, 모두 혼슈 카가쿠 코교(주)제)를 들 수 있다. 5-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물의 시판품으로서는, 예를 들면 4NT-250, 4NT-300(토요 고세 코교(주)제)을 들 수 있다. 광산 발생제의 함유량은, 노광 감도를 향상시키는 데에 있어서 포지티브형 감광성 조성물(b)의 고형분 100중량% 중 1~40중량%가 바람직하다.

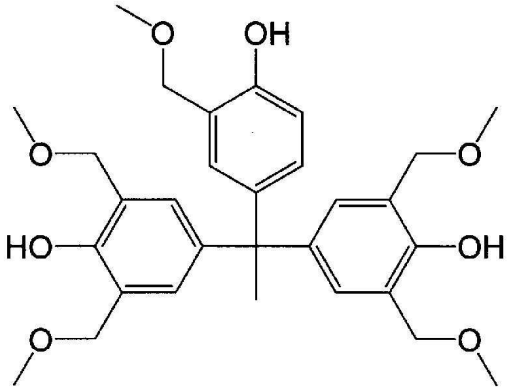
[0135] 포지티브형 감광성 조성물(b)은 열가교제를 더 함유해도 좋다. 열가교제를 함유함으로써, 보다 우수한 발광 신뢰성이 얻어진다. 열가교제로서는 알콕시알킬기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 알콕시알킬기로서는, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기를 들 수 있다. 알콕시메틸기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면 식(17)으로 나타내어지는 화합물, 식(18)으로 나타내어지는 화합물, 식(19)으로 나타내어지는 화합물을 바람직하게 들 수 있다.

[0136]

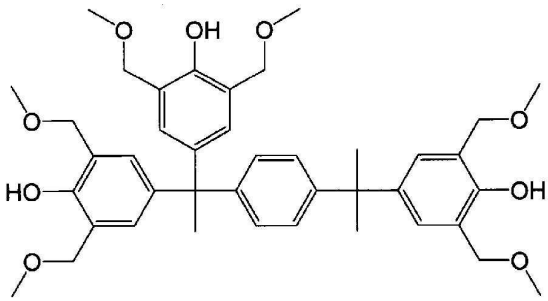


(17)

[0137]



(18)



(19)

[0138]

[0139] 포지티브형 감광성 조성물(b)은 전술한 용제를 더 함유해도 좋다. 용제를 함유함으로써 포지티브형 감광성 조성물의 점도, 틱소트로피성 등을 조절할 수 있고, 도포막의 막두께 균일성을 높일 수 있다.

[0140] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범주에서, 층(A)과 마찬가지로, 안료 및/또는 염료를 층(B)에 함유시켜도 좋다. 단, 안료 및 염료의 함유량의 합계는 높은 발광 신뢰성을 얻는 데에 있어서, 층(B) 100중량부 중 5중량부 이하가 바람직하고, 0중량부가 보다 바람직하다.

[0141] 즉, 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 기판, 평탄화층, 제 1 전극, 화소 분할층, 발광 화소, 제 2 전극을 이 순서로 구비하는 유기 EL 표시 장치로서, 상기 화소 분할층은 층(A)과 층(B)을 포함하고, 상기 층(A)은 상기 제 1 전극의 표면을 부분적으로 노출시켜서 상기 제 1 전극의 표면에 배치된 층이며, 상기 층(B)은 상기 층(A)의 표면의 적어도 일부에 배치된 층이며, 상기 층(A)이 안료 및/또는 염료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물(a)의 경화물을 함유하고, 상기 층(B)이 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물(b)의 경화물을 함유하고, 상기 층(B) 중의 안료 및/또는 염료의 함유량의 합계가 상기 층(B) 100중량부 중 5중량부 이하인 유기 EL 표시 장치인 것이 바람직하다.

[0142] 네거티브형 감광성 조성물(a)을 사용해서 층(A)을 형성하는 방법으로서는, 네거티브형 감광성 조성물(a)을 도포해서 도포막을 얻는 도포 공정과, 네거티브형 노광 마스크를 통해서 근자외선을 포함하는 활성 화학선을 패턴 노광함으로써, 노광된 노광부와, 노광되지 않은 미노광부를 면 내에 갖는 노광막을 얻는 노광 공정과, 알칼리 현상액을 사용해 현상해서 현상막을 얻는 현상 공정과, 가열에 의해 열경화시켜서 경화막을 얻는 큐어 공정을 포함하는 방법이 바람직하다.

[0143] 포지티브형 감광성 조성물(b)을 사용해서 층(B)을 형성하는 방법으로서는, 포지티브형 감광성 조성물(b)을 도포해서 도포막을 얻는 도포 공정과, 포지티브형 노광 마스크를 통해서 근자외선을 포함하는 활성 화학선을 패턴 노광함으로써, 노광부와 미노광부를 면 내에 갖는 노광막을 얻는 노광 공정과, 알칼리 현상액을 사용해 현상해서 현상막을 얻는 현상 공정과, 가열에 의해 열경화시켜서 경화막을 얻는 큐어 공정을 포함하는 방법이 바람직하다.

[0144] 도포 공정에서 사용하는 도포 장치로서는 박막 도포성이 우수한 점에서, 스핀 코터 또는 슬릿 코터를 바람직하게 사용할 수 있다. 도포 후에는 핀갭 프리베이크 혹은 콘택트 프리베이크를 행해도 좋다. 프리베이크 온도는 50~150℃가 바람직하고, 프리베이크 시간은 30초간~5분간이 바람직하다.

[0145] 노광 공정에서 사용하는 노광 장치로서는, 예를 들면 스텝퍼, 미러 프로젝션 마스크 얼라이너(MPA), 패럴렐 라이트 마스크 얼라이너(PLA)를 들 수 있다. 노광 시에 조사하는 근자외선을 포함하는 활성 화학선으로서는, 수은등의 j선(파장 313nm), i선(파장 365nm), h선(파장 405nm) 또는 g선(파장 436nm)을 들 수 있고, i선 또는, g선과 h선과 i선을 포함하는 혼합선이 바람직하다. 네거티브형 노광 마스크 및 포지티브형 노광 마스크로서는, 예를 들면 유리, 석영 또는 필름 등의 근자외선 투과부를 갖는 기판의 편측의 표면에 크롬 등의 금속으로 이루어지는 차광부가 패턴 형상으로 성막된 마스크를 들 수 있고, 개구부만 활성 화학선을 투과시켜서 패턴 노광함으로써, 노광부와 미노광부를 면 내에 갖는 노광막이 얻어진다. 또한, 활성 화학선의 투과율이 상이한, 전체 투과부와 반투과부를 면 내에 갖는 하프톤 노광 마스크를 사용해서 패턴 노광을 행함으로써, 볼록 형상의 후막부를 일괄 형성하고, 화소 분할층의 적어도 일부에 스페이서 기능을 부여해도 좋다.

[0146] 현상 공정에 있어서의 현상 방식으로서는, 예를 들면 샤워, 디핑, 패들 등의 방식을 들 수 있고, 노광막을 10초

~3분간 침지하는 방법을 들 수 있다. 개구부의 개구폭의 면 내 균일성을 높이는 데에 있어서 패들 방식이 바람직하다. 알칼리 현상액으로서는, 1.0~2.5중량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액(이하, TMAH라고 한다)이 바람직하고, 시판품으로서는, 2.38중량% TMAH 수용액(타마 카가쿠 코교(주)제)을 들 수 있다. 현상 공정 후에는 탈이온수의 샤워에 의한 세정 처리 및/또는 에어 분사에 의한 수분 제거 처리를 추가해도 상관없다.

[0147] 큐어 공정에 있어서는, 가열에 의해 현상막을 열경화시킴과 동시에, 수분이나 현상액 등을 휘산시킨다. 가열 장치로서는, 예를 들면 열풍 오븐, IR 오븐 등을 들 수 있다. 가열 온도는 대기압하 200~350℃가 바람직하고, 220~280℃가 보다 바람직하다.

[0148] 안료를 함유하는 네거티브 감광성 조성물(a)을 조제하는 방법으로서는, 습식 분산 처리에 의해 안료 분산액을 조제하고, 이어서 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과 광중합 개시제와, 필요에 따라서 용제 등 기타 성분을 혼합한 후, 안료 분산액에 첨가한 후에 혼합, 교반하고, 필요에 따라서 여과 필터를 사용해서 여과를 행하는 방법을 들 수 있다. 습식 분산 처리에는 분산 처리 속도가 우수하고, 해쇄력이 강해 경제적으로 유리한 점에서 비즈 밀 등의 습식 미디어 분산기의 사용이 바람직하다. 안료 분산액 중, 및 그것을 사용해서 조제되는 네거티브 감광성 조성물(a) 중의 안료의 누적 50% 입자지름은, 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 각각 20nm 이상이 바람직하고, 40nm 이상이 보다 바람직하다. 동관점에서, 100nm 이하가 바람직하고, 80nm 이하가 보다 바람직하다. 누적 50% 입자지름이란, 광원(파장 532nm/10mW의 반도체 여기 고체 레이저)에 대한 광산란 강도를 기준으로 하는 입자지름의 누적 분포 곡선에 있어서의 누적 50%에 상당하는 입자지름이다. 누적 50% 입자지름은 동적 광산란법의 입도 분포 측정 장치 「SZ-100」을 사용해서 미세한 입자지름의 측을 기점(0%)으로 해서 산출할 수 있다. 또한, 최대 입자지름은 발광 신뢰성을 향상시키는 데에 있어서, 400nm 이하가 바람직하고, 300nm 이하가 보다 바람직하다.

[0149] 한편, 염료를 함유하는 네거티브 감광성 조성물(a)을 조제하는 방법으로서는, 전술한 습식 분산 처리의 공정은 필요하지 않고, 염료를 수지 중 또는 수지 용액 중에 첨가해서 용해시키는 공정을 행하는 것 이외에는, 안료를 함유시키는 경우와 마찬가지의 방법으로 조제하면 좋다.

[0150] 포지티브형 감광성 조성물(b)을 조제하는 방법으로서는, 수지와 광산 발생제와, 필요에 따라서 용제 등 기타 성분을 혼합, 교반하고, 필요에 따라서 여과 필터를 사용해서 여과를 행하는 방법을 들 수 있다.

[0151] 실시예

[0152] 이하에 본 발명을, 그 실시예 및 비교예를 들어서 상세하게 설명하지만, 본 발명의 형태는 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0153] 우선, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 평가 방법에 대해서 설명한다.

[0154] <층(A) 형성 시의 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(A)의 측정>

[0155] 후술하는 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로, 은 합금막/저결정성 ITO의 적층 패턴으로 이루어지는 제 1 전극을 구비하는 제 1 전극 형성 기판을 제작했다.

[0156] 네거티브형 감광성 조성물을, 스핀 코터를 사용해서 최종적으로 얻어지는 경화막이 소망의 막두께가 되도록 회전수를 조절하고, 제 1 전극 형성 기판의 ITO 표면에 도포하여, 도포막을 얻었다. 또한, 핫플레이트를 사용하고, 도포막을 대기압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 근적외선 카메라로 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크의 위치 맞춤을 행하고, 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용하여, 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 차광부가 1000개 배열)를 통해서, 노광량 10~100mJ(mJ/㎠: i선 환산값)의 범위 내에서 5mJ마다 단계적으로 노광량을 변경하고, 초고압 수은등의 g, h, i 혼합선을 패턴 노광하여, 노광부와 미노광부를 면 내에 갖는 노광막을 얻었다. 또한, 패턴 노광은 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크를 프리베이크막의 표면에 접촉시켜서 행했다. 이어서, 포토리소그래피용 소형 현상 장치(AD-2000; 타키자와 산쿄(주)제)를 사용하고, 알칼리 현상액인 2.38중량% TMAH 수용액에 의해 패들 방식으로 현상했다. 여기서 말하는 패들 방식이란, 노광막의 표면에 현상액을 10초간 샤워 도포해서 알칼리 현상액을 프리베이크막의 표면에 얹은 후, 소정의 현상 시간에 도달할 때까지 기판째 정치시켜서 현상하는 방식의 것을 말한다. 또한, 현상 시간은 미노광부의 막이 막깊이 방향으로 용해 제거되는 시간에 1.5를 곱한 시간으로 했다. 또한, 탈이온수를 사용해서 30초간 샤워 방식으로 린스한 후에 200rpm으로 30초간의 조건으로 기판을 공회전해서 건조시켜, 패턴 형상의 현상막을 구비하는 현상막 형성 기판을 얻었다. 이어서, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 코요 서모 시스템(주)제)을 사용하고, 현상막을 공기 분위기하 250℃에서 1시간 가열하여, 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막을 얻었다. FPD 검사 현미경(MX-61L; 올림푸스(주)제)을 사용

해서 경화막을 관찰하고, 각 노광량의 영역에 있어서의 개구부 10개소의 개구폭의 평균값이, 노광 마스크의 차광부의 폭에 대한 바이어스가 ±0.1㎛(즉, 7.0±0.1㎛)의 범위 내가 되도록 개구했을 때의 최소 노광량(mJ/㎠: i선 환산값)을, 층(A)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(A)으로 했다.

[0157] <층(B) 형성 시의 포지티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(B)의 측정>

[0158] 전술한 최적 노광량으로 얻어진 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막의 표면에, 포지티브형 감광성 조성물을, 스핀 코터를 사용해서 최종적으로 얻어지는 경화막이 소망의 막두께가 되도록 회전수를 조절해서 도포하여, 도포막을 얻었다. 또한, 핫플레이트를 사용하고, 도포막을 대기압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 근적외선 카메라로 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크의 위치 맞춤을 행하고, 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용해서 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 투과부가 1000개 배열)를 통하여, 노광량 50~150mJ(mJ/㎠: i선 환산값)의 범위 내에서 5mJ마다 단계적으로 노광량을 변경하고, 초고압 수은등의 g, h, i 혼합선을 패턴 노광하여, 노광부와 미노광부를 면내에 갖는 노광막을 얻었다. 또한, 패턴 노광은 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크를 프리베이크막의 표면에 접촉시켜서 행했다.

[0159] 이어서, 포토리소그래피용 소형 현상 장치를 사용하고, 2.38중량% TMAH 수용액에 의해 패들 방식으로 80초간 현상했다. 포지티브형 감광성 조성물의 프리베이크막의 막두께 및 현상막의 막두께는, 적층막의 막두께와, 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막의 막두께의 차분으로부터 각각 구했다. 또한, 탈이온수를 사용해서 30초간 샤워 방식으로 린스한 후에 200rpm으로 30초간의 조건으로 기판을 공회전해서 건조시켜, 패턴 형상의 현상막을 구비하는 현상막 형성 기판을 얻었다. 이어서, 고온 이너트 가스 오븐을 사용하고, 현상막을 공기 분위기하 250℃에서 1시간 가열해서 포지티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막을 얻었다. FPD 검사 현미경을 사용해서 경화막을 관찰하고, 각 노광량의 영역에 있어서의 개구부 10개소의 개구폭의 평균값이, 노광 마스크의 투과부의 폭에 대한 바이어스가 ±0.1㎛(즉, 7.0±0.1㎛)의 범위 내가 되도록 개구했을 때의 최소 노광량(mJ/㎠: i선 환산값)을, 층(B)의 형성에 사용하는 포지티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(B)으로 했다.

[0160] <층(A) 형성 시의 포지티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(A), 층(B) 형성 시의 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(B)의 측정>

[0161] 포지티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막의 표면에, 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막을 형성하는 경우에는, 전술한 패턴 형성의 순서를 반대로 하여, 층(A)의 형성에 사용하는 포지티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(A)과, 층(B)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(B)을 이 순서로 각각 측정했다.

[0162] <층(B) 형성 시의 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(B)의 측정>

[0163] 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막의 표면에 네거티브형 감광성 조성물의 경화물을 함유하는 경화막을 형성하는 경우에는, 전술한 층(A)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(A)에 추가해서, 층(B)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물의 최적 노광량(B)을 동일한 방법으로 측정했다.

[0164] 이상의 각종 구성에 있어서의, 네거티브형 또는 포지티브형의 스퀘어 패턴 노광 마스크를 사용한 최적 노광량의 측정에 있어서, 경화막의 개구부의 형상이 정방형으로 형성되지 않은 경우는 개구부의 단변을 개구폭으로 간주하고, 각 노광량의 영역에 있어서의 개구부 10개소의 개구폭의 평균값을 구하고, 최적 노광량(A) 및 최적 노광량(B)을 측정했다. 단, 애스펙트비가 1.1 이상인 개구부가 면 내에 포함되는 경화막은 측정 대상으로부터 제외하는 것으로 했다. 여기서 말하는 애스펙트비란, 개구부의 장변의 길이(㎛)를 단변의 길이(㎛)로 나눈 값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 말한다. 또한, 경화막의 막두께는, 층(A) 및 층(B)에 상당하는 막의 단면을 SEM으로 관측하고, 그 촬상을 기초로, 각각 측장해서 구했다.

[0165] 또한, 네거티브형 또는 포지티브형의 홀 패턴 노광 마스크를 사용한 최적 노광량의 측정은, 전술한 네거티브형 또는 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크를 사용한 최적 노광량을 측정할 때와 동일한 방법으로 행하고, 경화막의 개구부의 형상이 진원 형상으로 형성된 경우는 그 직경을, 타원 형상으로 형성된 경우에는 그 단축을 개구폭으로 간주하고, 각 노광량의 영역에서 있어서의 개구부 10개소의 개구폭의 평균값을 구하고, 최적 노광량(A) 및 최적 노광량(B)을 측정했다. 단, 애스펙트비가 1.1 이상인 개구부가 면 내에 포함되는 경화막은 측정 대상으로부터 제외하는 것으로 했다. 여기서 말하는 애스펙트비란, 개구부의 장축의 길이(㎛)를 단축의 길이(㎛)로 나눈 값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 말한다.

[0166] (1) 경화막의 광학 농도(OD/㎛)의 평가

[0167] 실시예 1~11에서 얻어진, 막두께 1.5㎛의 경화막을 형성한 광학 농도 평가용 기판에 대해서, 광학 농도계(X-Rite사제; X-Rite 361T)를 사용해서 막면측으로부터 면 내 3개소에 있어서 전체 광학 농도(Total OD값)를 측정해서 평균값을 산출했다. 평균값을 1.5로 나눈 값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 경화막의 막두께 1.0㎛당의 OD값(OD/㎛)으로 했다. OD/㎛가 높을수록 차광성이 우수한 경화막이라는 기준으로 평가를 행했다. 경화막을 형성하고 있지 않은 템팍스의 OD값을 별도 측정한 결과, 0.00이었기 때문에, 광학 농도 평가용 기판의 OD값을, 경화막의 OD값으로 간주했다. 경화막의 막두께는, 촉침식 막두께 측정 장치(토쿄 세이미츠(주); 서프콤)를 사용해서 면 내 3개소에 있어서 측정한 평균값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 구했다. 또한, 해상도의 부족에 의해 전술한 최적 노광량을 측정할 수 없던 경우는 평가 불능으로 했다.

[0168] (2) 유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가

[0169] 실시예 1~15, 비교예 1~2 및 비교예 4~14에서 얻어진 유기 EL 표시 장치를, 발광면을 위로 하고, 10mA/㎠의 직류 구동에 의해 발광시킨 채 실온하에서 정치하고, 발광 화소부에 있어서의 중앙부에 위치하는 발광 화소부를, 모니터 상에 확대 표시시켜서 측장했다. 발광 화소부 20개소의 단경(진원인 경우는 직경, 타원 형상인 경우는 단축)의 평균값이 20.0㎛ 미만인 경우, 유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도가 우수하여, 합격으로 했다. 한편, 20.0㎛ 이상인 경우, 유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도가 부족하여, 불합격으로 했다. 또한, 비점등 화소가 1개소 이상 보인 경우에는 해상도에 의하지 않고, 불합격으로 했다.

[0170] (3) 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가(고온 연속 구동 시험)

[0171] 실시예 1~12, 비교예 1~2 및 비교예 4~11에서 얻어진 유기 EL 표시 장치를, 발광면을 위로 하고 85℃의 온도로 유지한 핫플레이트 상에, 10mA/㎠의 직류 구동에 의해 발광시킨 채 정치했다. 발광 화소부에 있어서의 중앙부에 위치하는 발광 화소부 20개소를, 모니터 상에 확대 표시시켜서 관찰하고, 발광 화소부의 면적에 대한 발광부위의 면적률(화소 발광 면적률)을, 구동 개시 1시간 후 및 200시간 후에 측정했다.

[0172] 화소 쉬링크(비발광 부위)가 발생하기 어렵고, 1시간 후의 화소 발광 면적률을 기준으로 해서, 200시간 후의 화소 발광 면적률을 높게 유지할 수 있을수록 발광 신뢰성이 우수하다고 했다. 발광 화소부를 관찰했을 때의 층(A), 발광 부위 및 비발광 부위의 일례를 도 10에 나타낸다.

[0173] 이하의 판정 기준에 의거해서 평가하고, AA 및 A~C를 합격, D~F를 불합격으로 했다. 또한, 전술한 최적 노광량의 측정에 있어서 소망의 개구폭을 갖는 개구부를 형성할 수 없던 경우는 정당한 평가가 곤란하기 때문에, 그 평가를 F로 했다.

[0174] AA: 화소 발광 면적률이 95% 이상이다.

[0175] A: 화소 발광 면적률이 90% 이상 95% 미만이다.

[0176] B: 화소 발광 면적률이 85% 이상 90% 미만이다.

[0177] C: 화소 발광 면적률이 80% 이상 85% 미만이다.

[0178] D: 화소 발광 면적률이 75% 이상 80% 미만이다.

[0179] E: 화소 발광 면적률이 75% 미만이다.

[0180] F: 해상도의 부족에 의해 화소 발광 면적률의 평가가 곤란하다.

[0181] (4) 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가(내광성 시험)

[0182] 실시예 13~15, 비교예 12~14에서 얻어진 유기 EL 표시 장치를, 발광면을 위로 하고, 10mA/㎠의 직류 구동에 의해 실온하에서 발광시켰다. 유기 EL 표시 장치의 표시부를 발광시킨 상태를 유지하고, 근자외선이 포함되는 유사 태양광으로서 크세논 램프를 광원으로 하는, 파장 420nm에 있어서의 조도 3.0W/㎠의 광을 끊임없이 계속 조사했다. 발광 화소부에 있어서의 중앙부에 위치하는 발광 화소부 20개소를, 모니터 상에 확대 표시시켜서 관찰하고, 발광 화소부의 면적에 대한 발광 부위의 면적률(화소 발광 면적률)을, 구동 개시 1시간 후 및 200시간 후에 측정했다. 화소 쉬링크(비발광 부위)가 발생하기 어렵고, 1시간 후의 화소 발광 면적률을 기준으로 해서, 200시간 후의 화소 발광 면적률을 높게 유지할 수 있을수록 발광 신뢰성이 우수하다고 했다. 이하의 판정 기준에 의거해서 평가하고, AA 및 A~C를 합격, D~F를 불합격으로 했다. 또한, 전술한 최적 노광량의 측정에 있어서 소망의 개구폭을 갖는 개구부를 형성할 수 없던 경우는 정당한 평가가 곤란하기 때문에, 그 평가를 F로

했다.

[0183] AA: 화소 발광 면적률이 95% 이상이다.

[0184] A: 화소 발광 면적률이 90% 이상 95% 미만이다.

[0185] B: 화소 발광 면적률이 85% 이상 90% 미만이다.

[0186] C: 화소 발광 면적률이 80% 이상 85% 미만이다.

[0187] D: 화소 발광 면적률이 75% 이상 80% 미만이다.

[0188] E: 화소 발광 면적률이 75% 미만이다.

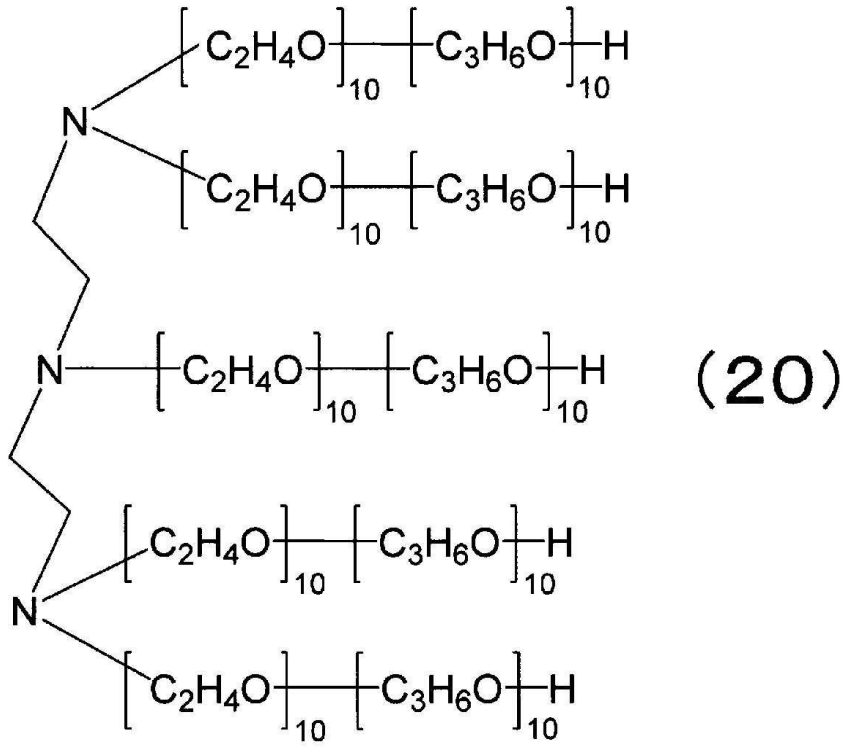
[0189] F: 해상도의 부족에 의해 화소 발광 면적률의 평가가 곤란하다.

[0190] 이하에, 실시예 및 비교예에서 사용한 각종 원료에 대한 정보를 나타낸다. 「벤조디푸라논계 흑색 안료 A」: 핵인 100중량부의 식(3)으로 나타내어지는 벤조디푸라논계 흑색 안료와, 피복재인 10중량부의 실리카로 이루어지는 흑색 안료. 특허문헌 1(국제공개 제2021/111860호)의 합성예 3에 기재된, 실리카로 이루어지는 피복층을 표면에 갖는 벤조디푸라논계 흑색 안료 2에 상당한다. BET법에 의한 비표면적 40㎡/g.

[0191] 「C. I. 피그먼트 레드 179」: 시판품으로서, "PALIOGEN"(등록상표) RED L3875(BASF사제)를 사용했다.

[0192] 「C. I. 피그먼트 바이올렛 29」: 시판품으로서, "PALIOGEN"(등록상표) REDVIOLET K5411(BASF사제)을 사용했다.

[0193] 「안료 분산제 1」: 식(20)으로 나타내어지는 화합물. 알칼리 가용성 폴리아민(고형분 100중량%). 특허문헌 1(국제공개 제2021/111860호)에 기재된 분산제 5에 상당한다.



(20)

[0194]

[0195] 「TR4020G」: 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 갖지 않는 알칼리 가용성 페놀 수지인 노볼락형 페놀 수지. 고형분 100중량%(아사히 유키자이제).

[0196] 「ZCR-1569H」:비페닐 골격을 갖는 알칼리 가용성 에폭시아크릴레이트의 PGMEA 용액. 고형분 70중량%(닛폰 카야쿠(주)제). 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물.

[0197] 「DPCA-20」: "KAYARAD"(등록상표) DPCA-20(닛폰 카야쿠(주)제). 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 6개

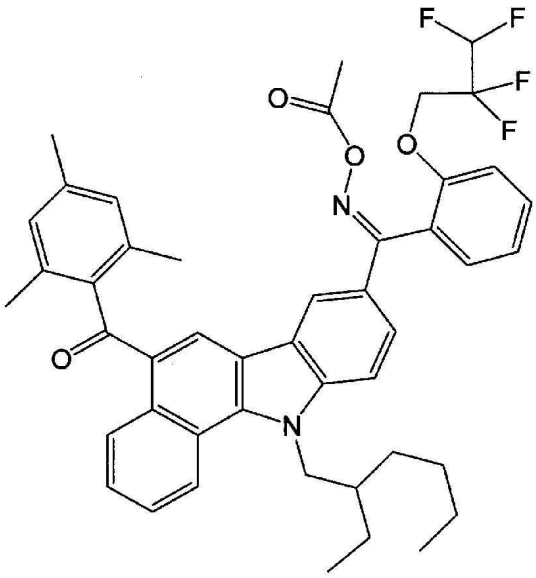
갖는 화합물. 고형분 100중량%.

[0198] 「DPCA-60」: "KAYARAD"(등록상표) DPCA-60(닛폰 카야쿠(주)제). 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 6개 갖는 화합물. 고형분 100중량%.

[0199] 「EA-0250P」: "OGSOL"(등록상표) EA-0250P(오사카 가스 케미컬(주)제). 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 갖는 화합물. 고형분 50중량% PGMEA 용액.

[0200] 「BP-4EAL」: "라이트아크릴레이트"(등록상표) BP-4EAL(쿄에이샤 카가쿠(주)제). 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 갖는 화합물. 고형분 100중량%.

[0201] 「광중합 개시제 1」: 식(21)으로 나타내어지는 화합물. 특허문헌 1(국제공개 제2021/111860호)에 기재된 구조식(31)으로 나타내어지는 화합물과 동일한 화합물이다.



(21)

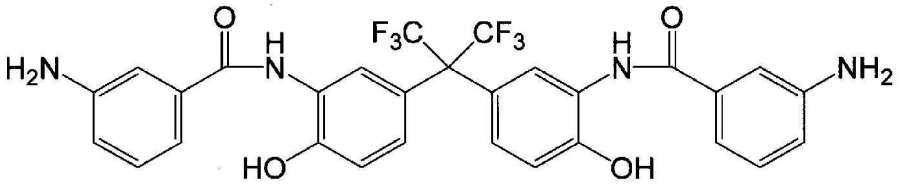
[0202]

[0203] 「MEK-ST-40」: 1차 입자지름의 분포가 10~15nm이며, 애스펙트비가 1.0~1.1인 실리카 입자를 함유하고, 평균 1차 입자지름이 12nm인 실리카 입자 분산액(닛산 카가쿠 코교(주)제). 실리카 입자의 함유량은 40중량%이며, 고형분은 40중량%이며, 용제종은 메틸에틸케톤이다.

[0204] 「HMOM-TPHAP」: 식(17)으로 나타내어지는 화합물(혼슈 카가쿠 코교(주)제)

[0205] (합성예 1: 히드록실기 함유 디아민 화합물 A의 합성)

[0206] 18.3g(0.05mol)의 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판을, 100mL의 아세톤, 17.4g(0.3mol)의 프로필렌옥사이드에 용해시키고, -15℃로 냉각했다. 여기에 0.11mol(20.4g)의 3-니트로벤조일클로라이드를, 100mL의 아세톤에 용해시킨 용액을 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 4시간 반응시키고, 그 후 실온으로 되돌렸다. 석출된 백색 고체를 여과 선별하고, 50℃에서 진공 건조했다. 고체 30g을 300mL의 스테인리스 오토클레이브에 넣고, 메틸셀로솔브 250mL에 분산시키고, 5% 팔라듐-탄소를 2g 첨가했다. 여기에 수소를 풍선으로 도입하고, 환원 반응을 실온에서 행했다. 약 2시간 후, 풍선이 더 이상 오그라들지 않는 것을 확인하고 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후, 여과해서 촉매인 팔라듐 화합물을 제거하고, 로터리 이배퍼레이터로 농축하여, 식(22)으로 나타내어지는 히드록실기 함유 디아민 화합물 A를 얻었다.



(22)

[0207]

[0208] (합성예 2: 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체 A의 합성)

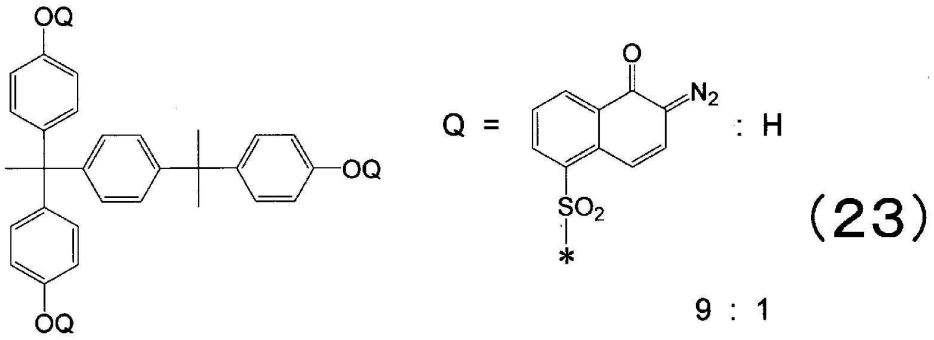
[0209] 건조 질소 기류하, 31.0g(0.10mol)의 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 2무수물을, 용제인 500g의 N-메틸피롤리돈(이하, 「NMP」로 약기한다.)에 용해시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 45.35g(0.075mol)의 히드록실기 함유 디아민 화합물 A와, 1.24g(0.005mol)의 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산을, 50g의 NMP와 함께 첨가하고, 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 2시간 반응시켰다. 말단 밀봉제로서, 4.36g(0.04mol)의 4-아미노페놀을, 5g의 NMP와 함께 첨가하고, 50℃에서 2시간 반응시켰다. 그 후, 28.6g(0.24mol)의 N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈을 50g 투입했다. 투입 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 실온까지 냉각한 후, 용액을 3L의 물에 투입해서 백색 침전을 얻었다. 이상의 조작을 5회 반복해서 얻어진 백색 침전을 여물(濾物)로서 모으고, 물로 5회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 24시간 건조시켜, 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체 A를 얻었다. 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체 A는 고형분 100중량%의 분말상이며, 중량 평균 분자량(Mw)은 25,000이며, 식(11)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지이다.

[0210] (합성예 3: 알칼리 가용성 폴리이미드 B의 합성)

[0211] 건조 질소 기류하, 58.60g(0.16mol)의 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 말단 밀봉제로서 8.73g(0.08mol)의 3-아미노페놀을, 300.00g의 NMP에 용해했다. 여기에, 62.04g(0.20mol)의 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 2무수물을, 100.00g의 NMP와 함께 첨가하고, 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 4시간 교반했다. 그 후, 크실렌을 15g 첨가하고, 물을 크실렌과 함께 공비하면서, 150℃에서 5시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 물 5L에 투입하고 백색 침전을 모았다. 이 침전을 여과로 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 24시간 건조시켜, 알칼리 가용성 폴리이미드 B를 얻었다. 알칼리 가용성 폴리이미드 B는, 고형분 100중량%의 분말상이며, 중량 평균 분자량(Mw)은 28,000이며, 식(10)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 수지이다.

[0212] (합성예 4: 퀴논디아지드 화합물 C의 합성)

[0213] 건조 질소 기류하, 21.22g(0.05mol)의 TrisP-PA(혼슈 카가쿠 코교(주)제)와, 36.27g(0.135mol)의 5-나프토퀴논디아지드술포닐산클로라이드를, 450g의 1,4-디옥산에 용해시키고, 실온으로 했다. 여기에, 15.18g의 트리에틸아민을, 50.00g의 1,4-디옥산에 용해시킨 액을, 계 내가 35℃ 이하가 되도록 적하했다. 적하 후 30℃에서 2시간 교반했다. 트리에틸아민염을 여과하고, 여과액을 물에 투입했다. 그 후 여과를 행하고, 석출된 침전물을 모았다. 이 침전물을 진공 건조기로 건조시켜, 식(23)으로 나타내어지는 퀴논디아지드 화합물 C를 얻었다.



(23)

9 : 1

[0214]

[0215] 식(23) 중, *는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0216] (합성예 5: 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D의 합성)

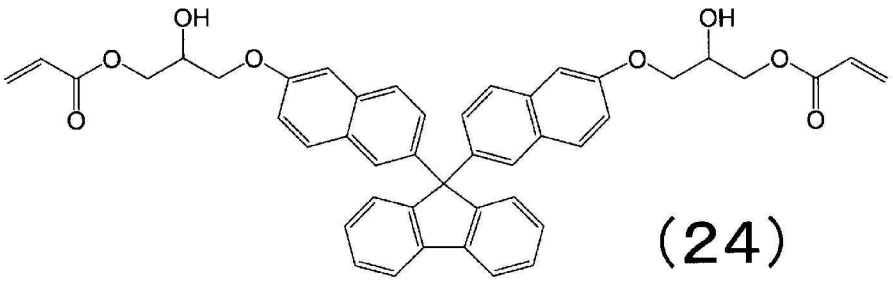
[0217] 65.07g의 2-히드록시에틸메타크릴레이트(0.50mol)와, 211.45g의 벤질메타크릴레이트(1.20mol)와, 25.83g의 메타크릴산(0.30mol)과, 열중합 개시제인 5.00g의 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)과, 200.00g의 PGMEA의 혼합 용액을 제조했다. 이것을, 건조 질소 기류하, 액온 90℃로 유지하여 교반 중인 261.02g의 PGMEA 중에 깔때기를 사용해서 1시간 걸쳐 적하했다. 그 후, 용액을 120℃로 승온해서 유지하고, 최종적으로 얻어지는 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)이 8000이 될 때까지 교반하면서 공중합해서 수지 용액을 얻었다. 이것을 25℃로 냉각한 후에 PGMEA를 사용해서 고형분 30중량%가 되도록 희석하여, 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D를 얻었다. 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D는, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/메타크릴산=25/60/15의 mol% 비율로 이루어지는 공중합체를 함유하는 PGMEA 용액이다.

[0218] (합성예 6: 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 E의 합성)

[0219] 건조 질소 기류하, 액온 120℃로 유지하여 교반 중인 260.83g의 PGMEA 중에, 깔때기를 사용하여, 72.10g의 4-히드록시부틸아크릴레이트(0.50mol)와, 92.15g의 2-에틸헥실아크릴레이트(0.50mol)와, 1.47g의 아크릴산(0.02mol)과, 중합 개시제인 8.16g의 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트의 혼합물을 1시간 걸쳐 적하하고, 최종적으로 얻어지는 공중합체의 중량 평균 분자량이 10000이 될 때까지 120℃에서 교반하고, 공중합해서 수지 용액을 얻었다. 이것을 25℃로 냉각한 후에 PGMEA를 사용해서 고형분 30중량%로 희석하여, 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 E를 얻었다. 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 E는, 4-히드록시부틸아크릴레이트:2-에틸헥실아크릴레이트:아크릴산=49:49:2의 mol% 비율로 이루어지는 공중합체를 함유하는 PGMEA 용액이다.

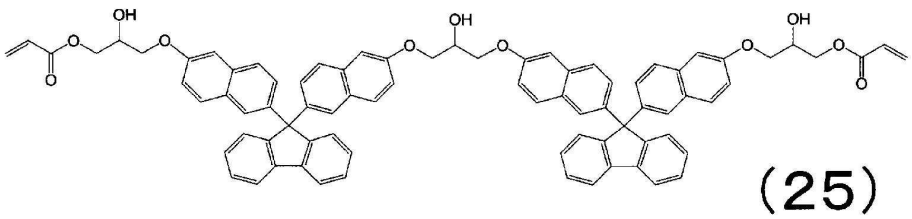
[0220] (합성예 7: 플루오렌아크릴레이트 용액 F의 합성)

[0221] 플라스크에, 용제인 400.00g의 메틸이소부틸케톤을 주입하고, 거기에 350.00g의 9,9-비스(6-글리시딜옥시-2-나프틸)플루오렌과, 112.10g의 아크릴산과, 중합 금지제인 1.50g의 메토퀴논과, 촉매인 0.30g의 테트라에틸암모늄 브로마이드를 첨가하고, 액온을 120℃로 유지하여 10시간 교반해서 반응시킨 후에 가열을 정지하고 실온까지 냉각했다. 반응물을 분액 조작에 의해 수세하고, 또한 감압 건조함으로써 플루오렌아크릴레이트(식(24)으로 나타내어지는 화합물:식(25)으로 나타내어지는 화합물=mol% 비율 91:9)를 얻었다. 이어서, 고형분 30중량%가 되도록 PGMEA를 첨가해서 교반하여, 플루오렌아크릴레이트 용액 F를 얻었다.



(24)

[0222]



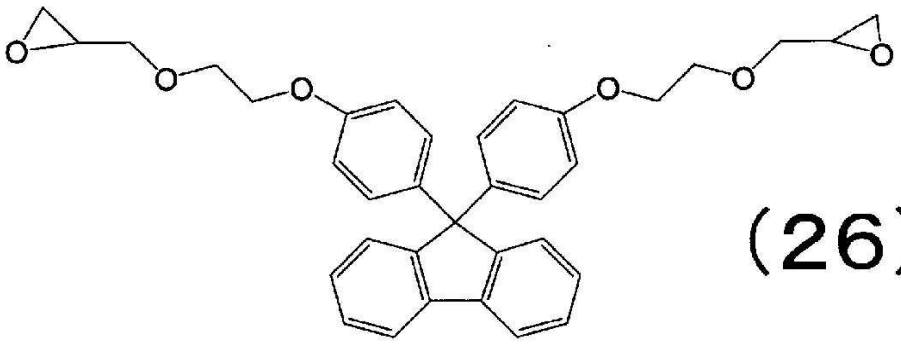
(25)

[0223]

[0224] (합성예 8: 플루오렌아크릴레이트 용액 G의 합성)

[0225] 플라스크에, 200.00g의 PGMEA를 주입하고, 거기에 275.33g(0.50mol)의 식(26)으로 나타내어지는 플루오렌 화합

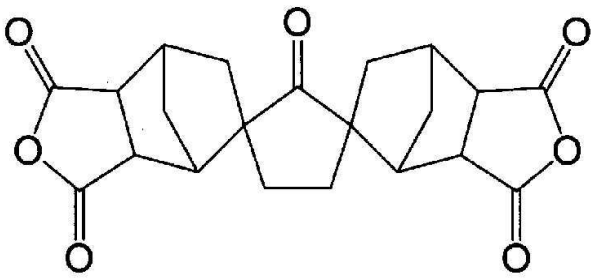
물(오사카 가스 케미컬(주)제)과, 72.06g의 아크릴산(1.00mol)과, 0.50g의 메토퀴논과, 0.15g의 테트라에틸암모늄브로마이드를 첨가하고, 액온을 100℃로 유지하여 2시간 교반했다. 이어서 액온을 120℃로 승온하고, 10시간 교반해서 반응시켰다.



(26)

[0226]

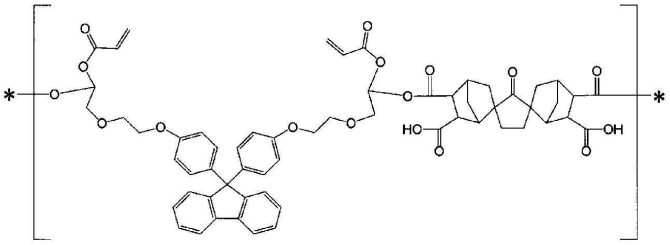
[0227] 또한, 국제공개 2011/099518호의 실시예 1에 의거해서 합성한, 96.10g(0.25mol)의 식(27)으로 나타내어지는 산2무수물을 첨가해서 5시간 교반해서 반응시켰다. 30.43g(0.20mol)의 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물을 첨가해서 90℃에서 5시간 교반한 후에 가열을 정지하고, 실온까지 냉각했다.



(27)

[0228]

[0229] 이어서, 고형분 30중량%가 되도록 PGMEA를 첨가해서 교반하여, 식(28)으로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 알칼리 가용성 에폭시아크릴레이트를 함유하는, 플루오렌아크릴레이트 용액 G를 얻었다.



(28)

[0230]

[0231] 식(28) 중 *는 결합 부위를 나타낸다.

[0232] (제조예 1: 안료 분산액 1의 제조)

[0233] 37.50g의 안료 분산제 1과, 53.57g의 ZCR-1569H(고형분 70.00중량%)를, 용제인 783.93g의 PGMEA에 혼합해서 10분간 교반한 후, 125.00g의 벤조디푸라논계 흑색 안료 A를 첨가해서 30분간 교반하여, 예비 교반액을 얻었다. 0.4㎜φ의 지르코니아 비즈(토레이(주)제 "토레이세람"(등록상표))가 충전된 비즈 밀로 예비 교반액을 송액하고, 30분간 순환 방식으로 습식 미디어 분산 처리를 행했다. 또한, 0.05㎜φ의 지르코니아 비즈(토레이(주)제 "토레이세람"(등록상표))가 충전된 비즈 밀로 송액하고, 안료의 입도 분포에 있어서의 누적 50% 입자지름이 99㎚에 도달할 때까지 순환식으로 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 20.00중량%의 안료 분산액 1을 얻었다. 각 원료의 배합 중량(g), 누적 50% 입자지름 및 최대 입자지름을 표 1에 나타낸다. 또한, 누적 50% 입

자지름 및 최대 입자지름은 입도 분포 측정 장치 「SZ-100」((주)호리바 세이사쿠쇼제)에, 분산 시간마다 샘플링한 각 0.10g의 안료 분산액에, 99.90g의 PGMEA를 첨가해서 희석한 것을 측정 시료로서 세트하고, 누적 50% 입자지름을 자동 출력해서 습식 미디어 분산 처리의 종점을 정했다. 또한, 입도 분포상, 검지된 최대의 입자지름을 최대 입자지름으로 했다.

[0234] [표 1]

		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6
		안료 분산액1	안료 분산액2	안료 분산액3	안료 분산액4	안료 분산액5	안료 분산액6
배합 중량 (g)	안료	벤조디푸라논계 흑색 안료 A	125.00	125.00	-	-	-	-
		C. I. 피그먼트 레드 179	-	-	125.00	-	-	-
		C. I. 피그먼트 바이올렛 29	-	-	-	125.00	-	-
		페릴렌계 암자색 안료 B	-	-	-	-	112.50	125.00
	색소형 분산제	페릴렌계 색소형 분산제 C	-	-	-	-	12.50	-
	알칼리 가용성 수지	안료 분산제 1	37.50	37.50	37.50	37.50	37.50	37.50
	에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	ZCR-1569H (고형분 70중량% PGMEA 용액)	53.57	53.57	53.57	53.57	-	53.57
	용제	플루오렌아크릴레이트 용액G (고형분 30중량% PGMEA 용액)	-	-	-	-	125.00	-
		PGMEA	783.93	783.93	783.93	783.93	712.50	783.93
합계 (g)			1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
안료 분산액의 고형분(중량%)			20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
누적 50% 입자지름 (nm)			99	60	60	60	99	—
최대 입자지름 (nm)			395	193	236	239	372	—

[0235]

[0236] (제조예 2: 안료 분산액 2의 제조)

[0237] 안료의 입도 분포에 있어서의 누적 50% 입자지름이 60㎚에 도달할 때까지 순환식으로 분산 시간을 연장해서 행한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방법으로 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 20.00중량%의 안료 분산액 2를 얻었다. 각 원료의 배합 중량(g), 누적 50% 입자지름 및 최대 입자지름을 표 1에 나타낸다.

[0238] (제조예 3: 안료 분산액 3의 제조)

[0239] 벤조디푸라논계 흑색 안료 A 대신에, C. I. 피그먼트 레드 179를 사용하고, 또한 안료의 입도 분포에 있어서의

누적 50% 입자지름이 60nm에 도달할 때까지 순환식으로 분산 시간을 연장해서 행한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방법으로 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 20.00중량%의 안료 분산액 3을 얻었다. 각 원료의 배합 중량(g), 누적 50% 입자지름 및 최대 입자지름을 표 1에 나타낸다.

[0240] (제조예 4: 안료 분산액 4의 제조)

[0241] 벤조디푸라논계 흑색 안료 A 대신에, C. I. 피그먼트 바이올렛 29를 사용하고, 또한 안료의 입도 분포에 있어서의 누적 50% 입자지름이 60nm에 도달할 때까지 순환식으로 분산 시간을 연장해서 행한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방법으로 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 20.00중량%의 안료 분산액 4를 얻었다. 각 원료의 배합 중량(g), 누적 50% 입자지름 및 최대 입자지름을 표 1에 나타낸다.

[0242] (제조예 5: 안료 분산액 5의 제조)

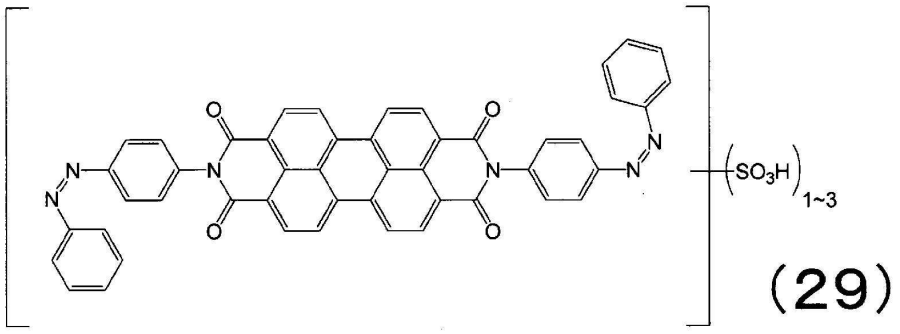
[0243] (a) 페릴렌계 암자색 안료 B의 제조

[0244] 1,000.00g의 "Spectrasense(등록상표)" Black K0087(BASF사제)을, 대기압하/공기하 250℃의 오븐에서 1시간 가열하고, 실온이 될 때까지 냉각한 후에 볼 밀로 건조 응집을 풀어, 암자색 안료를 얻었다.

[0245] 500.00g의 암자색 안료와, 2.5kg의 마쇄재(염화나트륨 입자), 250.00g의 디프로필렌글리콜을 혼합하고, 스테인리스제 1갤론 니더(이노우에 세이사쿠쇼제)에 주입하고, 90℃에서 8시간 혼련했다. 이 혼련물을 5L의 온수에 투입하고, 70℃로 유지하면서 1시간 교반해서 슬러리 형상으로 하고, 여과, 수세를 반복해서 마쇄재 및 디프로필렌글리콜을 제거했다. 또한, 대기압하/공기하 100℃의 오븐에서 6시간 건조시킨 후에 볼 밀로 건조 응집을 풀고, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산비스벤조이미다졸인, 식(5)으로 나타내어지는 화합물 및 식(6)으로 나타내어지는 화합물의 이성체 혼합물로 이루어지는 페릴렌계 암자색 안료 B를 얻었다.

[0246] (b) 페릴렌계 색소형 분산제 C의 제조

[0247] 페릴렌계 유기 안료인 50.00g의 C. I. 피그먼트 레드 178을, 500.00g의 80중량% 농황산에 용해시켜서 가열하고, 액온 70℃에서 6시간 교반을 행하여, 술폰화 반응을 진행시켰다. 이어서, 5kg의 빙수 중에 투입해서 석출물을 포함하는 슬러리를 얻고 여과를 행했다. 이어서, 여물을 에탄올로 세정한 후에 수세를 행하고, 감압하 80℃에서 24시간 건조시켰다. 또한, 나노젯마이저((주)아이신나노테크놀러지즈제)를 사용해서 건식 분쇄 처리를 행하여, 모노술폰산, 디술폰산 및 트리술폰산의 혼합물인, 식(29)으로 나타내어지는 페릴렌계 색소형 분산제 C를 얻었다.



(29)

[0248]

[0249] (c) 안료 분산액 5의 제조

[0250] 페릴렌계 암자색 안료 B, 페릴렌계 색소형 분산제 C 및 분산 수지로서 플루오렌아크릴레이트 용액 G를 사용하고, 표 1에 나타내는 각 원료의 배합량으로 한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방법으로 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 20.00중량%의 안료 분산액 5를 얻었다. 누적 50% 입자지름 및 최대 입자지름을 표 1에 나타낸다.

[0251] (제조예 6: 안료 분산액 6의 제조)

[0252] 벤조디푸라논계 흑색 안료 A 대신에 페릴렌계 암자색 안료 B를 사용한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방법으로 습식 미디어 분산 처리를 시도했지만, 안료의 입도 분포에 있어서의 누적 50% 입자지름이 99nm에 도달하기 전에 현저한 점도 상승이 발생하여 펌프 내압이 상승하고, 비즈 밀로의 송액이 곤란해졌기 때문에, 안료 분산액 6을

얻을 수 없었다. 표 1에 각 원료의 배합량을 나타낸다.

[0253] (제조예 7: 안료 분산액 7의 제조)

[0254] 721.78g의 혼합 용제(PGME:PGMEA=중량비율 20:80)에, 아크릴계 분산제인 142.22g의 "DISPERBYK(등록상표)" 2001(빅케미 재팬(주)제; 고형분 45중량% 용액)을 첨가해서 10분간 교반했다. 이어서, 94.00g의 C. I. 피그먼트 그린 59(DIC(주)제)와, 42.00g의 C. I. 피그먼트 옐로 150(랑세스사제)을 혼합해서 30분간 교반하여, 예비 교반액을 얻었다. 0.4㎜φ의 지르코니아 비즈(토레이(주)제 "토레이세람"(등록상표))가 충전된 비즈 밀로 예비 교반액을 송액하고, 5시간 순환 방식으로 습식 미디어 분산 처리를 행하여, 고형분 20.00중량%의 안료 분산액 7을 얻었다.

[0255] (조제예 1: 포지티브형 감광성 조성물 1의 조제)

[0256] 황색등하, 85.00g의 혼합 용제(PGME:락트산에틸:γ-부티로락톤=중량비율 50:40:10) 중에, 7.50g의 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체 A와, 2.25g의 퀴논디아지드 화합물 C와, 열가교제인 5.25g의 HMOM-TPHAP를 첨가하고, 30분간 교반해서 용해시켜, 고형분 15.00중량%의 포지티브형 감광성 조성물 1을 얻었다. 각 원료의 배합 중량을 표 2에 나타낸다.

[0257] [표 2]

		조제예 1	조제예 2	조제예 3
		포지티브형 감광성 조성물 1	포지티브형 감광성 조성물 2	포지티브형 감광성 조성물 3
배합 중량 (g)	알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 폴리이미드 전구체 A	7.50	-	-
		알칼리 가용성 폴리이미드 B	-	7.50	-
		TR4020G (알칼리 가용성 페놀 수지)	-	-	7.50
	광산 발생제	퀴논디아지드 화합물 C	2.25	2.25	2.25
	열가교제	HMOM-TPHAP	5.25	5.25	5.25
	용제	혼합 용제 (PGME:락트산에틸:γ-부티로락톤 =중량비율50:40:10)	85.00	85.00	85.00
	합계(g)		100.00	100.00	100.00
포지티브형 감광성 조성물의 고형분(중량%)			15.00	15.00	15.00

[0258]

[0259] (조제예 2~3: 포지티브형 감광성 조성물 2~3의 조제)

[0260] 알칼리 가용성 폴리이미드 전구체 A 대신에, 알칼리 가용성 폴리이미드 B 또는 알칼리 가용성 페놀 수지인 TR4020G(아사히 유키자이(주)제)를 사용한 것 이외에는 조제예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 조성물 2~3을 각각 조제했다. 각 원료의 배합 중량을 표 2에 나타낸다.

[0261] (조제예 4: 네거티브형 감광성 조성물 1의 조제)

[0262] 황색등하, 8.50g의 MBA와, 43.03g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 0.60g의 광중합 개시제 1을 첨가해서 3분간 교반해서 용해시켰다. 이것에, 3.15g의 ZCR-1569H와, 10.00g의 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D를 첨가했다. 이어서, 0.75g의 DPCA-60(닛폰 카야쿠(주))과, 3.90g의 EA-0250P(고형분 50중량%의 PGMEA 용액. 오사카 가스 케미컬(주)제)를 첨가했다. 또한, 열가교제인 0.60g의 TEPIC-L(닛산 카가쿠 코교(주)제)을 첨가하고, 10분간 교반해서 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 29.48g의 안료 분산액 1을 혼합해서 30분간 교반하여, 고형분이 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 1을 얻었다. 각 원료의 배합량(g)을 표 3에 나타낸다.

[0263] [표 3]

		조제예 4	조제예 5
		네거티브형 감광성 조성물 1	네거티브형 감광성 조성물 2
안료 분산액	안료 분산액 1	29.48	39.75
알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D	10.00	–
	알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 E	–	2.00
에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	ZCR-1569H	3.15	4.29
	DPCA-20	–	0.75
	DPCA-60	0.75	–
	EA-0250P	3.90	2.40
	BP-4EAL	–	0.75
광중합 개시제	광중합 개시제 1	0.60	–
	NCI-831E	–	0.60
열가교제	TEPIC-L	0.60	–
레벨링제	에뮬겐 A-60의 5중량% PGMEA 용액	–	3.00
용제	PGMEA	43.03	42.21
	MBA	8.50	4.25
합계(g)		100.00	100.00
네거티브형 감광성 조성물의 고형분(중량%)		15.00	15.00

[0264]

[0265] (조제예 5: 네거티브형 감광성 조성물 2의 조제)

[0266] 황색등하, 4.25g의 MBA와, 42.21g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 0.60g의 NCI-831E를 첨가해서 3분간 교반해서 용해시켰다. 이것에, 4.29g의 ZCR-1569H와, 2.00g의 알칼리 가용성 아크릴 수지 용액 E를 첨가했다. 이어서, 0.75g의 DPCA-20과, 2.40g의 EA-0250P와, 0.75g의 "라이트아크릴레이트"(등록상표) BP-4EAL(쿄에이샤 카가쿠(주)제)을 첨가했다. 또한, 에뮬겐 A-60의 고형분 5중량% PGMEA 용액을 3.00g 첨가하고, 10분간 교반해서 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 39.75g의 안료 분산액 1을 혼합해서 30분간 교반하여, 고형분이 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 2를 얻었다. 각 원료의 배합량(g)을 표 3에 나타낸다. 또한, 에뮬겐 A-60의 5중량% PGMEA 용액은, 비이온계 계면활성제인 5중량부의 "에뮬겐"(등록상표) A-60(카오(주)제)을, 95중량부의 PGMEA에 용해시켜서 조제했다.

[0267] (조제예 6: 네거티브형 감광성 조성물 3의 조제)

[0268] 황색등하, 8.50g의 MBA와, 39.94g의 PGMEA의 혼합 용제 중에, 광중합 개시제인 0.60g의 "Irgacure"(등록상표) OXE03(표 4 중 「OXE03」)을 첨가해서 3분간 교반해서 용해시켰다. 이것에, 11.00g의 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D와, 알칼리 가용성 페놀 수지인 1.60g의 TR4020G를 첨가했다. 이어서, 0.75g의 DPCA-60과, 7.50g의 플루오렌아크릴레이트 용액 F와, 0.60g의 TEPIC-L을 첨가했다. 또한, 실리콘계 레벨링제인 BYK-333(빅케미 재팬

(주)제)의 5중량% PGMEA 용액을 0.03g 첨가하고, 10분간 교반해서 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 29.48g의 안료 분산액 2를 혼합해서 30분간 교반하여, 고형분 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 3을 얻었다. 각 원료의 배합량(g)을 표 4에 나타낸다.

[0269] [표 4]

배합 중량 (g)			조제예 6	조제예 7	조제예 8	조제예 9
			네거티브형 감광성 조성물 3	네거티브형 감광성 조성물 4	네거티브형 감광성 조성물 5	네거티브형 감광성 조성물 6
안료 분산액	안료 분산액 2		29.48	29.48	28.13	27.00
	안료 분산액 3		-	-	5.25	-
	안료 분산액 4		-	-	-	5.25
실리카 입자 분산액	MEK-ST-40		-	3.75	-	-
알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D (알칼리 가용성 페놀 수지)	TR4020G	11.00	6.00	9.40	9.15
에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물		DPCA-60	1.60	1.60	1.30	1.60
광중합 개시제		플루오렌아크릴레이트 용액F	0.75	0.75	0.75	0.75
열가교제		OXE03	7.50	7.50	7.50	7.50
용제	레벨링제	TEPIC-L	0.60	0.60	0.60	0.60
		BYK-333의 5중량% PGMEA 용액	0.03	0.03	0.03	0.03
		PGMEA	39.94	41.19	37.94	39.02
		MBA	8.50	8.50	8.50	8.50
합계 (g)			100.00	100.00	100.00	100.00
네거티브형 감광성 조성물의 고형분(중량%)			15.00	15.00	15.00	15.00

[0270]

[0271] (조제예 7~9: 네거티브형 감광성 조성물 4~6의 조제)

[0272] 또한, MEK-ST-40 또는 안료 분산액 3~4를 사용한 것 이외에는 조제예 6과 마찬가지의 순서로, 표 4에 나타내는 각 원료의 배합량(g)으로, 고형분 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 4~6을 얻었다.

[0273] (조제예 10: 네거티브형 감광성 조성물 7의 조제)

[0274] 황색등하, 67.55g의 혼합 용제(PGME:PGMEA:γ-부티로락톤=중량비율 30:60:10) 중에, 안트라퀴논계 염료인 1.20g의 C. I. 솔벤트 블루 97과, 메틴계 염료인 0.60g의 C. I. 솔벤트 옐로 93과, 크산텐계 염료인 1.20g의 C. I. 애시드 레드 52를 첨가해서 2시간 교반했다. 이어서, 0.60g의 "Irgacure"(등록상표) OXE03(표 5 중「OXE03」)을 첨가해서 3분간 교반해서 용해시켰다. 이것에, 1.71g의 ZCR-1569H와, 16.65g의 알칼리 가용성 메타크릴 수지

용액 D와, 1.60g의 TR4020G를 첨가했다. 이어서, 0.75g의 DPCA-60과, 7.50g의 플루오렌아크릴레이트 용액 F와, 0.60g의 TEPIC-L을 첨가했다. 또한, 실리콘계 레벨링제인 BYK-333의 5중량% PGMEA 용액을 0.03g 첨가하고, 30분간 교반하여, 고형분 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 7을 얻었다. 각 원료의 배합량(g)을 표 5에 나타낸다.

[0275] [표 5]

			조제예 10 네거티브형 감광성 조성물 7
배합 중량 (g)	염료	C. I. 솔벤트 블루 97	1.20
		C. I. 솔벤트 옐로 93	0.60
		C. I. 애시드 레드 52	1.20
	알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D	16.65
		TR4020G	1.60
	에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	ZCR-1569H	1.71
		DPCA-60	0.75
		플루오렌아크릴레이트 용액 F	7.50
	광중합 개시제	OXE03	0.60
	열가교제	TEPIC-L	0.60
	레벨링제	BYK-333의 5중량% PGMEA 용액	0.03
	용제	혼합 용제 (PGME:PGMEA:γ-부티로락톤 = 중량비율 30:60:10)	67.55
합계(g)			100.00
네거티브형 감광성 조성물의 고형분(중량%)			15.00

[0276]

[0277] (조제예 11: 네거티브형 감광성 조성물 8의 조제)

[0278] 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D 대신에, 알칼리 가용성 폴리이미드 B를 사용한 것 이외에는 조제예 4와 동일한 방법으로, 표 6에 나타내는 각 원료의 배합량(g)으로, 고형분 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 8을 얻었다.

[0279] [표 6]

		조제예 11	조제예 12	조제예 13
		네거티브형 감광성 조성물 8	네거티브형 감광성 조성물 9	네거티브형 감광성 조성물10
배합 중량 (g)	안료 분산액	안료 분산액1	29.48	-	-
		안료 분산액5	-	-	25.50
	알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 폴리이미드 B	5.21	8.63	-
		알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액D	-	-	22.50
	에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물	DPCA-60	0.75	4.50	0.90
		EA-0250P	3.90	-	-
		플루오렌아크릴레이트 용액 F	-	-	2.10
	광중합 개시제	광중합 개시제 1	0.60	0.38	0.60
	열가교제	TEPIC-L	0.60	1.50	0.60
	용제	PGMEA	50.97	76.50	39.30
		MBA	8.50	8.50	8.50
합계 (g)			100.00	100.00	100.00
네거티브형 감광성 조성물의 고형분(중량%)			15.00	15.00	15.00

[0280]

[0281] (조제예 12: 네거티브형 감광성 조성물 9의 조제)

[0282] 안료 분산액 1과 EA-0250P를 사용하지 않은 것 이외에는 조제예 4와 동일한 방법으로, 표 6에 나타내는 각 원료의 배합량(g)으로, 고형분 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 9를 얻었다.

[0283] (조제예 13: 네거티브형 감광성 조성물 10의 조제)

[0284] 안료 분산액 1 대신에 안료 분산액 5를 사용하고, EA-0250P 대신에 플루오렌아크릴레이트 용액 F를 사용한 것 이외에는 조제예 4와 동일한 방법으로, 표 6에 나타내는 각 원료의 배합량(g)으로, 고형분 15.00중량%인 네거티브형 감광성 조성물 10을 얻었다.

[0285] (조제예 14: 컬러 필터용 네거티브형 감광성 녹색 조성물의 조제)

[0286] 황색등하, 34.26g의 혼합 용제(PGME:PGMEA=중량비율 20:80) 중에, 0.60g의 "Irgacure"(등록상표) OXE03을 첨가

하고 5분간 교반해서 용해시켰다. 또한, 31.71g의 알칼리 가용성 메타크릴 수지 용액 D와, 4.00g의 DPCA-60을 첨가하고, 10분간 교반해서 조합액을 얻었다. 이 조합액과, 29.43g의 안료 분산액 7을 혼합해서 30분간 교반하여, 고형분 20.00중량%인 컬러 필터용 네거티브형 감광성 녹색 조성물을 얻었다.

[0287] (실시예 1)

[0288] 투명 유리 기재인 「템팍스」(AGC 테크노 글래스(주)제)의 표면에, 네거티브형 감광성 조성물 1을, 최종적으로 얻어지는 경화막의 막두께가 1.5㎛가 되도록 회전수를 조절해서 스핀 코터로 도포해서 도포막을 얻었다. 핫플레이트(SCW-636; 다이니폰 스크린 제조(주)제)를 사용해서 도포막을 대기압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용하고, 초고압 수은등의 g, h, i 혼합선을 전술한 방법으로 구한 최적 노광량(A)으로, 프리베이크막의 전체면에 조사해서 노광막을 얻었다. 이어서, 최적 노광량(A)의 측정 시와 동일한 방법으로 현상, 린스 및 건조를 행하여, 솔리드 형상의 현상막을 얻었다. 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; 코요 서모 시스템(주)제)을 사용하고, 현상막을 공기 분위기하 250℃에서 1시간 가열하여, 막두께 1.5㎛의 솔리드 형상의 경화막을 구비하는 광학 농도 평가용 기판을 얻고, 전술한 방법으로 네거티브형 감광성 조성물 1의 경화물의 막두께 1.0㎛당의 광학 농도(OD/㎛)를 평가했다.

[0289] 이어서, 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 포지티브형 감광성 조성물 1을 사용한 것, 노광을 행하지 않은 것, 전술한 최적 노광량(B)의 측정 시와 동일한 현상 시간으로 한 것 이외에는 동일한 방법으로, 막두께 1.5㎛의 솔리드 형상의 경화막을 구비하는 광학 농도 평가용 기판을 얻고, 전술한 방법으로 포지티브형 감광성 조성물 1의 경화물의 막두께 1.0㎛당의 광학 농도(OD/㎛)를 평가했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다. 또한, 투명 유리 기재 대신에 실리콘 웨이퍼 상에 동경화막을 제작한 기판을 적외 흡수 스펙트럼으로 분석하여, 포지티브형 감광성 조성물 1의 경화물이 이미드 결합 및 벤조옥사졸 골격을 갖는 것을 확인했다.

[0290] 또한, 이하의 방법으로 화소 분할층을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 제작했다. 도 11에, 화소 분할층의 형성 공정을 포함하는 유기 EL 표시 장치의 제작 공정을 나타낸다.

[0291] 포지티브형 감광성 조성물 1을, 스핀 코터를 사용하고, 최종적으로 얻어지는 평탄화층의 막두께가 1.0㎛가 되도록 회전수를 조절하여, 세로 100㎜/가로 100㎜의 무알칼리 유리 기판(55)의 표면에 도포해, 도포막을 얻었다. 또한, 핫플레이트를 사용해서 도포막을 대기압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용하고, 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 30㎜, 가로폭: 30㎜의 정방형의 차광부를 중앙부에 1개 갖는다.)를 통하여, 노광량 100mJ/㎠로 프리베이크막에 패턴 노광해서 노광막을 얻었다. 2.38중량% TMAH 수용액을 사용해서 노광막을 60초간 현상하고, 탈이온수를 사용해서 30초간 린스를 한 후에 공기 블로우로 건조시켜, 패턴 형상의 현상막을 얻었다. 고온 이너트 가스 오븐을 사용해서 현상막을 공기 분위기하 250℃에서 1시간 가열하여, 세로폭: 30㎜, 가로폭: 30㎜의 정방형의 평탄화층(56)을 얻었다.

[0292] 이어서, 스퍼터법에 의해 은 합금(99.00중량%의 은과, 1.00중량%의 구리로 이루어지는 합금)을 전체면 성막했다. 포지티브형 감광성 조성물 3의 패턴 형상 경화막을 에칭용 레지스트막으로서 사용하고, 액온 30℃의 은 합금 에칭액 SEA-1에 침지해서 에칭해, 막두께 50㎚의 패턴 형상의 은 합금막을 얻었다. 또한, 스퍼터법에 의해 ITO막을 전체면 성막했다. 포지티브형 감광성 조성물 3을 레지스트막으로서 사용하고, 액온 50℃의 5중량% 옥살산 수용액에 5분간 침지하고, 탈이온수로 2분간 샤워 수세한 후에 공기 블로우로 건조시켜, 막두께 10㎚의 동패턴 형상의 ITO막을 얻었다. 이상의 공정이 의해, 은 합금막과 ITO막의 적층 패턴으로 이루어지는 제 1 전극(57)을 구비하는 제 1 전극 형성 기판을 얻었다.

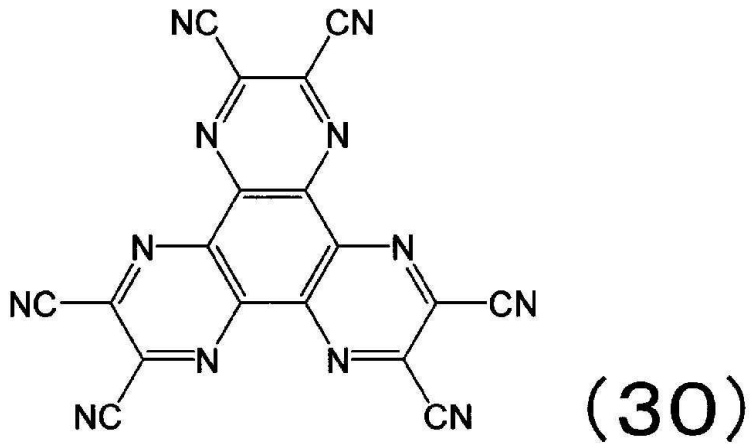
[0293] 네거티브형 감광성 조성물 1을, 스핀 코터를 사용하고, 최종적으로 얻어지는 층(A)의 막두께가 1.5㎛가 되도록 회전수를 조절하고, 제 1 전극 형성 기판의 표면에 도포해, 도포막을 얻었다. 또한, 핫플레이트를 사용하고, 도포막을 대기압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용하고, 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 차광부가 1000개 배열)를 통하여, 전술한 방법으로 구한 최적 노광량(A)으로 프리베이크막에 패턴 노광해서 노광막을 얻었다. 또한, 패턴 노광은, 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크를 프리베이크막의 표면에 접촉시켜서 행했다. 이어서, 최적 노광량(A)의 측정과 동일한 방법으로 현상, 린스 및 건조를 행하여, 패턴 형상의 현상막을 얻었다. 고온 이너트 가스 오븐을 사용해서 현상막을 공기 분위기하 250℃에서 1시간 가열해서 네거티브형 감광성 조성물 1의 경화물을 함유하는 막두께 1.5㎛의 층(A)을 얻었다.

[0294] 포지티브형 감광성 조성물 1을, 스핀 코터를 사용하고, 최종적으로 얻어지는 층(B)의 막두께가 0.3㎛가 되도록 회전수를 조절하고, 층(B)의 표면에 도포하여, 도포막을 얻었다. 또한, 핫플레이트를 사용하고, 도포막을 대기

압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 근적외선 카메라로 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크의 위치 맞춤을 행하고, 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 투과부가 1000개 배열)를 통하여, 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용하고, 전술한 방법으로 구한 최적 노광량(B)으로 프리베이크막에 패턴 노광해서 노광막을 얻었다. 또한, 패턴 노광은, 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크를 프리베이크막의 표면에 접촉시켜서 행했다. 이어서, 최적 노광량(B)의 측정과 동일한 방법으로 현상, 린스 및 건조를 행하여, 패턴 형상의 현상막을 얻었다. 고온 이너트 가스 오븐을 사용해서 현상막을 공기 분위기하 250℃에서 1시간 가열해서 포지티브형 감광성 조성물 1의 경화물을 함유하는 막두께 0.3㎛의 층(B)을 얻었다.

[0295] 이상으로부터, 제 1 전극 형성 기판의 중앙부의 세로폭 30㎜/가로폭 30㎜의 에어리어 내에, 개구폭 7.0㎛의 개구부를 1000개 갖고, 층(A)의 표면에 층(B)이 배치된 화소 분할층(58)을 구비하는 화소 분할층 형성 기판을 얻었다. 화소 분할층(58) 중, 층(B)이 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 층(A)의 막두께의 최대값은 1.5㎛이며, 층(B)의 막두께의 최대값은 0.3㎛였다. 층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률은 층(A)의 전체 표면적 100% 중 100%였다(도 3). 또한, 후술하는 제 2 전극(60)의 비형성 부위에 대해서, 층(A) 형성 후의 막두께와, 또한 층(B) 형성 후의 막두께를 촉침식 막두께 측정 장치(토쿄 세이미츠(주); 서프콤)를 사용해서 각각 면 내 3개소에 있어서 측정한 평균값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 층(A)의 막두께, 층(A)의 막두께와 층(B)의 막두께의 합계값으로 했다. 층(A)의 막두께와 층(B)의 막두께의 합계값으로부터 층(A)의 막두께를 뺀 값을 층(B)의 막두께로 했다. 별도로, 전술한 면 내 3개소에 대해서 측정한 막두께 중, 최대값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 층(A)의 막두께의 최대값으로 했다. 또한, 층(A)의 막두께와 층(B)의 막두께의 합계값의 최대값으로부터 층(A)의 막두께의 최소값을 뺀 값의 소수점 둘째 자리를 사사오입한 값을 층(B)의 최대값으로 했다.

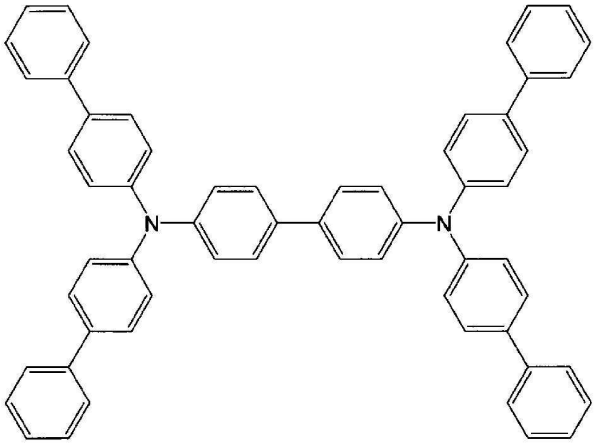
[0296] 이어서, 진공증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL층(59)을, 화소 분할층(58)의 개구부에 형성하기 위해서, 진공도 1×10^{-3}Pa 이하의 증착 조건하에서, 증착원에 대하여 화소 분할층 형성 기판을 회전시키고, 우선 정공 주입층으로서 식(30)으로 나타내어지는 화합물(HT-1)을 10㎚, 정공 수송층으로서 식(31)으로 나타내어지는 화합물(HT-2)을 막두께 50㎚로 성막했다. 이어서, 발광층 상에, 호스트 재료로서, 식(32)으로 나타내어지는 화합물(GH-1), 도펀트 재료로서 식(33)으로 나타내어지는 화합물(GD-1)을 막두께 40㎚로 증착했다. 이어서, 전자 수송 재료로서 식(34)으로 나타내어지는 화합물(ET-1)과, 식(35)으로 나타내어지는 화합물(LiQ)을 체적비 1:1로, 막두께 40㎚로 적층했다.



(30)

HT-1

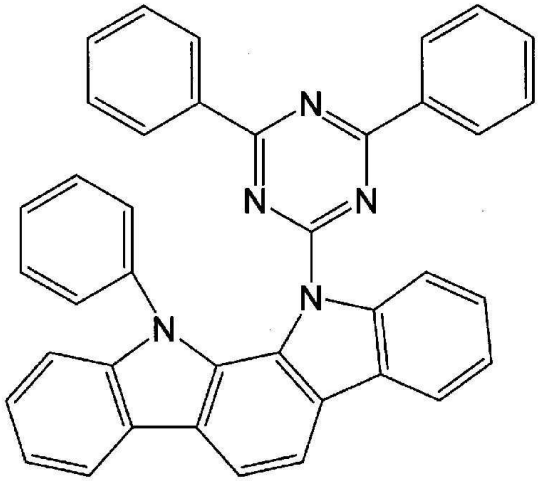
[0297]



(31)

HT-2

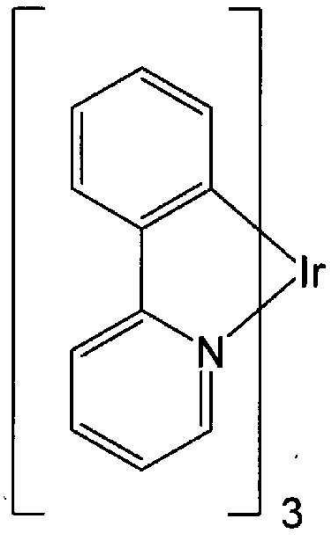
[0298]



(32)

GH-1

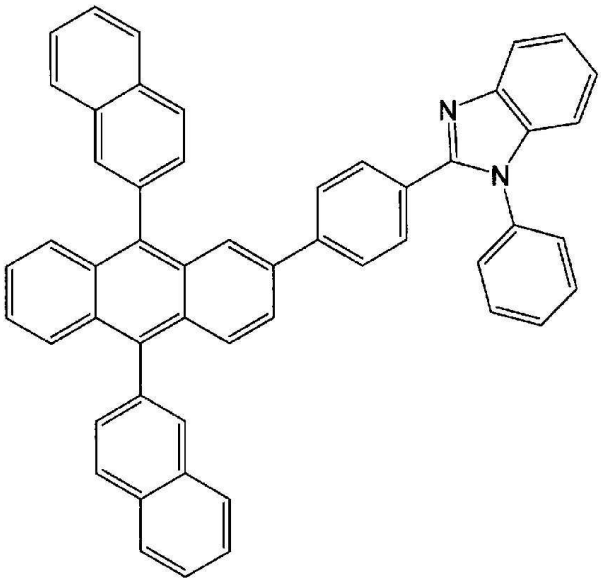
[0299]



(33)

GD-1

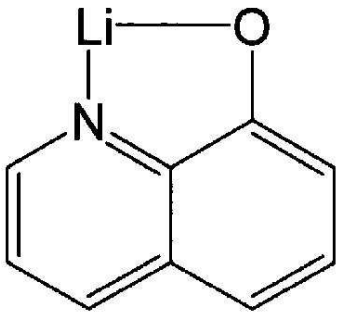
[0300]



(34)

ET-1

[0301]



(35)

LiQ

[0302]

[0303] 이어서, 화합물(LiQ)을 2nm 증착한 후, 은과 마그네슘의 합금(체적비 10:1)을 막두께 150nm가 되도록 증착해서 제 2 전극(60)을 형성했다. 이어서, 저습/질소 분위기하, 에폭시 수지계 접착제를 사용하고, 캡 형상 유리판을 접착함으로써 밀봉하여, 그린의 발광 화소가 배열한 유기 EL 표시 장치를 얻었다. 또한, 유기 EL층(59)을 구성하는 층은, 전술한 화소 분할층과 비교해서 매우 얇기 때문에, 100nm 미만의 박막에 적합한 수정 발진식 막두께 모니터를 사용해서 각각 측정하고, 면 내 3점의 평균값의 소수점 둘째 자리를 사사오입해서 얻어진 값을 막두께로 했다.

[0304] 이상의 순서로 제작한 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 전술한 방법으로 평가했다. 평가 결과를 표 7-1 및 표 7-2에 나타낸다.

[0305] [표 7-1]

	층(A)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		층(B)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		화소 분할층의 막두께		포지티브형 감광성 조성물의 경화물	
	명칭	(1)경화막의 광학 농도(OD/μm)의 평가	명칭	(1)경화막의 광학 농도(OD/μm)의 평가	층(A)의 막두께의 최대값(μm)	층(B)의 막두께의 최대값(μm)	이미드 결합을 갖는 수지	벤조옥사졸 골격을 갖는 수지
실시예 1	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다
실시예 2	네거티브형 감광성 조성물 3	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다
실시예 3	네거티브형 감광성 조성물 3	1.0	포지티브형 감광성 조성물 2	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유하지 않는다
실시예 4	네거티브형 감광성 조성물 3	1.0	포지티브형 감광성 조성물 3	0.1	1.5	0.3	함유하지 않는다	함유하지 않는다
실시예 5	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다
실시예 6	네거티브형 감광성 조성물 5	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다

[0306]

[0307] [표 7-2]

	층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률 (%)	발광 화소가 배치된 개구부 1개당의 개구 면적 (μm^2)	(2)유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가	(3)유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가 (고온 연속 구동 시험)			
				구동 개시 1시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가	구동 개시 200시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가
실시예 1	100	49.0	합격	100	AA	85	B
실시예 2	100	49.0	합격	100	AA	88	B
실시예 3	100	49.0	합격	100	AA	88	B
실시예 4	100	49.0	합격	100	AA	81	C
실시예 5	100	49.0	합격	100	AA	90	A
실시예 6	100	49.0	합격	100	AA	93	A

[0308]

[0309] (실시예 2)

[0310] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 3을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 경화막의 광학 농도(OD/㎛) 및 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 7-1 및 표 7-2에 나타낸다.

[0311] (실시예 3~4)

[0312] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 3을 사용하고, 포지티브형 감광성 조성물 1 대신에 포지티브형 감광성 조성물 2~3을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 경화막의 광학 농도(OD/㎛) 및 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 7-1 및 표 7-2에 나타낸다.

[0313] (실시예 5~8)

[0314] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 4~7을 각각 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 경화막의 광학 농도(OD/㎛) 및 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 7-1, 표 7-2, 표 8-1 및 표 8-2에 나타낸다.

[0315] [표 8-1]

	층(A)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		층(B)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		화소 분할층의 막두께		포지티브형 감광성 조성물의 경화물	
	명칭	(1) 경화막의 광학 농도(OD/μm)의 평가	명칭	(1) 경화막의 광학 농도(OD/μm)의 평가	층(A)의 막두께의 최대값(μm)	층(B)의 막두께의 최대값(μm)	이미드 결합을 갖는 수지	벤조옥사졸 골격을 갖는 수지
실시예 7	네거티브형 감광성 조성물 6	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다
실시예 8	네거티브형 감광성 조성물 7	0.6	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다
실시예 9	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	1.5	함유한다	함유한다
실시예 10	네거티브형 감광성 조성물 5	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	1.5	함유한다	함유한다
실시예 11	네거티브형 감광성 조성물 10	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	함유한다

[0316]

[0317] [표 8-2]

	층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률 (%)	발광 화소가 배치된 개구부 1개당의 개구 면적 (μm^2)	(2)유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가	(3)유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가 (고온 연속 구동 시험)			
				구동 개시 1시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가	구동 개시 200시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가
실시예 7	100	49.0	합격	100	AA	93	A
실시예 8	100	49.0	합격	100	AA	82	C
실시예 9	20	49.0	합격	100	AA	86	B
실시예 10	20	49.0	합격	100	AA	85	B
실시예 11	100	49.0	합격	100	AA	96	AA

[0318]

[0319] (실시예 9)

[0320] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 4를 사용한 것, 막두께 1.5㎛의 층(B)이, 막두께 1.5㎛의 층(A)의 표면을 덮는 면적률이, 층(A)의 전체 표면적 100% 중 20%가 되도록 형성하고, 화소 분할층에 포토스페이서 기능을 부여한 것(도 4), 층(B)의 형성에 있어서 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 투과부가 1000개 배열) 대신에, 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 20.0㎛, 가로폭: 20.0㎛의 정방형의 투과부가 500개 배열)를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 8-1 및 표 8-2에 나타낸다. 또한, 층(B)이 층(A)의 표면에 배치된 부위에 있어서, 층(A)의 막두께의 최대값은 1.5㎛이며, 층(B)의 막두께의 최대값은 1.5㎛였다.

[0321] (실시예 10)

[0322] 네거티브형 감광성 조성물 4 대신에 네거티브형 감광성 조성물 5를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 8-1 및 표 8-2에 나타낸다.

[0323] (실시예 11)

[0324] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 10을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 경화막의 광학 농도(OD/㎛) 및 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 8-1 및 표 8-2에 나타낸다.

[0325] (비교예 1)

[0326] 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 9-1 및 표 9-2에 나타낸다.

[0327] [표 9-1]

	층(A)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		층(B)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		화소 분할층의 막두께		포지티브형 감광성 조성물의 경화물	
	명칭	(1)경화막의 광학 농도(OD/㎛)의 평가	명칭	(1)경화막의 광학 농도(OD/㎛)의 평가	층(A)의 막두께의 최대값(㎛)	층(B)의 막두께의 최대값(㎛)	벤조옥사졸 골격을 갖는 수지	이미드 결합을 갖는 수지
비교예 1	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	-	-	1.5	-	-	-
비교예 2	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	0.3	1.5	함유한다	함유한다
비교예 3	네거티브형 감광성 조성물 2	평가 불능	-	-	-	-	-	-
비교예 4	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	1.5	0.3	-	-
비교예 5	네거티브형 감광성 조성물 8	1.0	-	-	1.5	-	-	-

[0328]

[0329] [표 9-2]

	층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률 (%)	발광 화소가 배치된 개구부 1개당의 개구 면적 (μm^2)	(2)유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가	(3)유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가 (고온 연속 구동 시험)			
				구동 개시 1시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가	구동 개시 200시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가
비교예 1	-	49.0	합격	100	AA	66	E
비교예 2	100	49.0	합격	100	AA	63	E
비교예 3	-	-	-	-	F	-	F
비교예 4	100	49.0	합격	100	AA	66	E
비교예 5	-	49.0	합격	100	AA	76	D

[0330]

[0331] (비교예 2)

[0332] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 포지티브형 감광성 조성물 1을 사용해서 층(A)을 형성한 것, 포지티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 1을 사용해서 층(B)을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 9-1 및 표 9-2에 나타낸다. 비교예 2에서 제작한 유기 EL 표시 장치가 구비하는 화소 분할층은, 수지와 광산 발생제를 함유하는 포지티브형 감광성 조성물 1의 경화물을 함유하는 층(A)의 표면에, 안료와, 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 광중합 개시제를 함유하는 네거티브형 감광성 조성물 1의 경화물을 함유하는 층(B)이 배치된 화소 분할층이다. 또한, 층(A)의 막두께의 최대값은 0.3㎛이며, 층(B)의 막두께의 최대값은 1.5㎛였다.

[0333] (비교예 3)

[0334] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 2를 사용해서 실시예 1과 동일한 방법으로 층(A)을 형성하려고 했지만, 해상도 부족에 의해 최적 노광량(A)의 측정에 있어서 개구폭 7.0±0.1㎛의 개구부를 형성할 수 없었다. 따라서, 유기 EL 표시 장치를 제작할 수 없었다.

[0335] (비교예 4)

[0336] 포지티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 1을 사용해서 층(B)을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 9-1 및 표 9-2에 나타낸다.

[0337] (비교예 5)

[0338] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 8을 사용해서 층(A)을 형성하고, 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 9-1 및 표 9-2에 나타낸다.

[0339] (비교예 6)

[0340] 포지티브형 감광성 조성물 1 대신에 네거티브형 감광성 조성물 9를 사용해서 층(B)을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 10-1 및 표 10-2에 나타낸다.

[0341] [표 10-1]

	층(A)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		층(B)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		화소 분할층의 막두께		포지티브형 감광성 조성물의 경화물	
	명칭	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	명칭	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	층(A)의 막두께의 최대값 (μm)	층(B)의 막두께의 최대값 (μm)	벤조옥사졸 골격을 갖는 수지	이미드 결합을 갖는 수지
비교예 6	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	네거티브형 감광성 조성물 9	0.1	1.5	0.3	-	-
비교예 7	포지티브형 감광성 조성물 3	0.1	포지티브형 감광성 조성물 3	0.1	1.5	0.3	-	함유하지 않는다
비교예 8	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	-	-	1.5	-	-	-
비교예 9	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	-	-	1.5	-	-	-
비교예 10	네거티브형 감광성 조성물 1	1.0	-	-	1.5	-	-	-

[0342]

[0343] [표 10-2]

	층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률 (%)	발광 화소가 배치된 개구부 1개당의 개구 면적 (μm^2)	(2)유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가	(3)유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가 (고온 연속 구동 시험)			
				구동 개시 1시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가	구동 개시 200시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가
비교예 6	100	49.0	합격	100	AA	75	D
비교예 7	100	49.0	합격	100	AA	68	E
비교예 8	-	49.0	합격	100	AA	70	E
비교예 9	-	13000.0	불합격	100	AA	100	AA
비교예 10	-	900.0	불합격	100	AA	98	AA

[0344]

[0345] (비교예 7)

[0346] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에 포지티브형 감광성 조성물 3을 사용해서 층(A)을 형성하고, 포지티브형 감광성 조성물 1 대신에 포지티브형 감광성 조성물 3을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 10-1 및 표 10-2에 나타낸다.

[0347] (비교예 8)

[0348] 층(A)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물 1의 최적 노광량(A)을 측정할 때, 얻어진 현상막 형성 기판 상의 현상막측으로부터 초고압 수은등의 g, h, i 혼합선을 1000mJ(mJ/㎠: i선 환산값)의 노광량으로 전체면 노광하는 제 2 노광 공정을 추가한 것, 화소 분할층 형성 기판을 제작할 때에 있어서도 동일한 방법으로 1000mJ(mJ/㎠: i선 환산값)의 노광량으로 전체면 노광하는 제 2 노광 공정을 추가한 것, 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 10-1 및 표 10-2에 나타낸다.

[0349] (비교예 9)

[0350] 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 차광부가 1000개 배열) 대신에, 해상도가 낮은 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 50.0㎛, 가로폭: 260.0㎛의 장방형의 차광부가 50개 배열)를 사용하고, 개구폭 50.0±0.1㎛의 개구부가 얻어지도록, 층(A)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물 1의 최적 노광량(A)의 측정과, 화소 분할층 형성 기판의 제작을 행한 것, 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 10-1 및 표 10-2에 나타낸다.

[0351] (비교예 10)

[0352] 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 차광부가 1000개 배열) 대신에, 해상도가 낮은 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 30.0㎛, 가로폭: 30.0㎛의 장방형의 차광부가 100개 배열)를 사용하고, 개구폭 30.0±0.1㎛의 개구부가 얻어지도록, 층(A)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물 1의 최적 노광량(A)의 측정과, 화소 분할층 형성 기판의 제작을 행한 것, 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 10-1 및 표 10-2에 나타낸다.

[0353] (실시예 12)

[0354] 네거티브형 감광성 조성물 1 대신에, 네거티브형 감광성 조성물 4를 사용한 것, 네거티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 차광부가 1000개 배열) 대신에, 네거티브형 홀 패턴 노광 마스크(직경 17.0㎛의 진원 형상의 차광부가 500개 배열)를 사용하고, 개구폭 17.0±0.1㎛의 개구부가 얻어지도록, 층(A)의 형성에 사용하는 네거티브형 감광성 조성물 4의 최적 노광량(A)의 측정과, 화소 분할층 형성 기판의 제작을 행한 것, 포지티브형 스퀘어 패턴 노광 마스크(세로폭: 7.0㎛, 가로폭: 7.0㎛의 정방형의 투과부가 1000개 배열) 대신에, 포지티브형 홀 패턴 노광 마스크(직경 30.0㎛의 진원 형상의 투과부가 500개 배열)를 사용하고, 개구폭 30.0±0.1㎛의 개구부가 얻어지도록, 층(B)의 형성에 사용하는 포지티브형 감광성 조성물 1의 최적 노광량(B)의 측정과, 화소 분할층 형성 기판의 제작을 행한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 또한, 층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률은 층(A)의 전체 표면적 100% 중 92%였다. 평가 결과(고온 연속 구동 시험)를 표 11-1 및 표 11-2에 나타낸다.

[0355] [표 11-1]

	층(A)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		층(B)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		화소 분할층의 막두께				포지티브형 감광성 조성물의 경화물	
	명칭	(1)경화막의 광학 농도(OD/μm)의 평가	명칭	(1)경화막의 광학 농도(OD/μm)의 평가	층(A)의 막두께의 최대값(μm)	층(B)의 막두께의 최대값(μm)	이미드 결합을 갖는 수지	벤조옥사졸 골격을 갖는 수지
비교예 11	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	-	-	1.5	-	함유한다	-
실시예 12	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.3	함유한다	-

[0356]

[0357] [표 11-2]

	층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률 (%)	발광 화소가 배치된 개구부 1개당의 개구 면적 (μm^2)	(2) 유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가	(3) 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가 (고온 연속 구동 시험)			
				구동 개시 1시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가	구동 개시 200시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가
실시예 12	92	226.9	합격	100	AA	92	A
비교예 11	-	226.9	합격	100	AA	68	E

[0358]

[0359] (비교예 11)

[0360] 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(고온 연속 구동 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 11-1 및 표 11-2에 나타낸다.

[0361] (실시예 13)

[0362] 막두께가 0.5㎛가 되도록 층(B)을 형성한 것 이외에는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(내광성 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 12-1 및 표 12-2에 나타낸다.

[0363] [표 12-1]

	층(A)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		층(B)을 형성하기 위해서 사용한 감광성 조성물		화소 분할층의 막두께		컬러 필터 기판	층(B)이 층(A)의 표면을 덮는 면적률 (%)	발광 화소가 배치된 개구부 1개당의 개구 면적 (μm^2)	(2) 유기 EL 표시 장치의 표시부의 해상도 평가
	명칭	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	명칭	(1) 경화막의 광학 농도 (OD/μm)의 평가	층(A)의 막두께의 최대값 (μm)	층(B)의 막두께의 최대값 (μm)				
실시예 13	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.5	구비하지 않는다	92	226.9	합격
비교예 12	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	-	-	1.5	-	구비하지 않는다	-	226.9	합격
실시예 14	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.5	구비한다	92	226.9	합격
비교예 13	네거티브형 감광성 조성물 4	1.0	-	-	1.5	-	구비한다	-	226.9	합격
실시예 15	네거티브형 감광성 조성물 10	1.0	포지티브형 감광성 조성물 1	0.0	1.5	0.5	구비한다	92	226.9	합격
비교예 14	네거티브형 감광성 조성물 10	1.0	-	-	1.5	-	구비한다	-	226.9	합격

[0364]

[0365] [표 12-2]

	(4) 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성 평가 (내광성 시험)			
	구동 개시 1시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가	구동 개시 200시간 후의 화소 발광 면적률 (%)	평가
실시예 13	100	AA	83	C
비교예 12	100	AA	44	E
실시예 14	100	AA	96	A
비교예 13	100	AA	55	E
실시예 15	100	AA	100	AA
비교예 14	100	AA	70	E

[0366]

[0367] (비교예 12)

[0368] 막두께가 0.5㎛가 되도록 층(B)을 형성한 것, 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(내광성 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 12-1 및 표 12-2에 나타낸다.

[0369] (실시예 14)

[0370] 막두께가 0.5㎛가 되도록 층(B)을 형성한 것 이외에는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 또한 이하의 방법으로 제작한 컬러 필터 기판을, 에폭시계 접착제를 사용해서 광인출측에 부착하여, 컬러 필터 기판을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻고, 발광 신뢰성(내광성 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 12-1 및 표 12-2에 나타낸다.

[0371] <컬러 필터 기판의 제작>

[0372] 투명 유리 기재인 템팍스의 표면에, 컬러 필터용 네거티브형 감광성 녹색 조성물을, 최종적으로 얻어지는 경화막의 막두께가 1.0㎛가 되도록 회전수를 조절해서 스핀 코터로 도포해서 도포막을 얻었다. 핫플레이트를 사용해서 도포막을 대기압하 110℃에서 120초간 프리베이크하여, 프리베이크막을 얻었다. 양면 얼라인먼트 편면 노광 장치를 사용하고, 초고압 수은등의 g, h, i 혼합선을 노광량 100mJ/㎠로 프리베이크막에 전체면 노광해서 노광막을 얻었다. 노광막을 형성한 기판을, 고온 이너트 가스 오븐을 사용해서 공기 분위기하 230℃ 30분간 가열하여, 그린 컬러 필터 기판을 얻었다.

[0373] (비교예 13)

[0374] 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법으로 컬러 필터 기판을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(내광성 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 12-1 및 표 12-2에 나타낸다.

[0375] (실시예 15)

[0376] 네거티브형 감광성 조성물 4 대신에, 네거티브형 감광성 조성물 10을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법으로 제작한 컬러 필터 기판을 구비하는 유기 EL 표시 장치의 발광 신뢰성(내광성 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 12-1 및 표 12-2에 나타낸다.

[0377] (비교예 14)

[0378] 층(B)을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 15와 동일한 방법으로 컬러 필터 기판을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 제작하고, 발광 신뢰성(내광성 시험)을 평가했다. 평가 결과를 표 12-1 및 표 12-2에 나타낸다.

[0379] 이상의 결과로부터, 실시예 1~15에서 제작한 유기 EL 표시 장치는 비교예 1~2 및 4~14에서 제작한 유기 EL 표시 장치와 비교하여, 높은 차광성을 갖고, 개구폭이 좁은 개구부를 갖는 화소 분할층을 구비하고 있으면서, 우수한 발광 신뢰성이 얻어지고 있는 것을 알 수 있다.

[0380] 따라서, 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 유용한 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0381] 산업상 이용 가능성

[0382] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 표시부의 높은 해상도와 발광 신뢰성이 요구되는 용도, 예를 들면 옥외에서 이용되는 손목 시계 타입의 소형 웨어러블 디바이스나, 접을 수 있는 스마트폰 등의 전자기기에 바람직하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

[0383]

1: TFT	2: 배선
3: TFT 절연층	4: 평탄화층
5: 제 1 전극	6: 기판
7: 콘택트 홀	8: 층(A)
9: 층(B)	10: 화소 분할층
11: 발광 화소	12: 제 2 전극
13: 기판	14: 블랙 매트릭스
15: 그린 컬러 필터	16: 레드 컬러 필터
17 : 블루 컬러 필터	18: 기판
19: 평탄화층	20: 제 1 전극
21: 층(A)	22: 층(B)
23: 기판	24: 평탄화층
25: 제 1 전극	26: 층(A)
27: 층(B)	28: 기판
29: 평탄화층	30: 제 1 전극
31: 층(A)	32: 층(B)
33: 기판	34: 평탄화층
35: 제 1 전극	36: 층(A)
37: 층(B)	38: 기판
39: 평탄화층	40: 제 1 전극

41: 층(A)　　42: 층(B)

43: TFT　　44: 층(A)

45: 블루 발광 화소가 배치된 층(A)의 개구부

46: 레드 발광 화소가 배치된 층(A)의 개구부

47: 그린 발광 화소가 배치된 층(A)의 개구부

48: 층(A)

49: 블루 발광 화소가 배치된 층(A)의 개구부

50: 레드 발광 화소가 배치된 층(A)의 개구부

51: 그린 발광 화소가 배치된 층(A)의 개구부

52: 층(A)　　53: 발광 부위

54: 비발광 부위　　55: 무알칼리 유리 기판

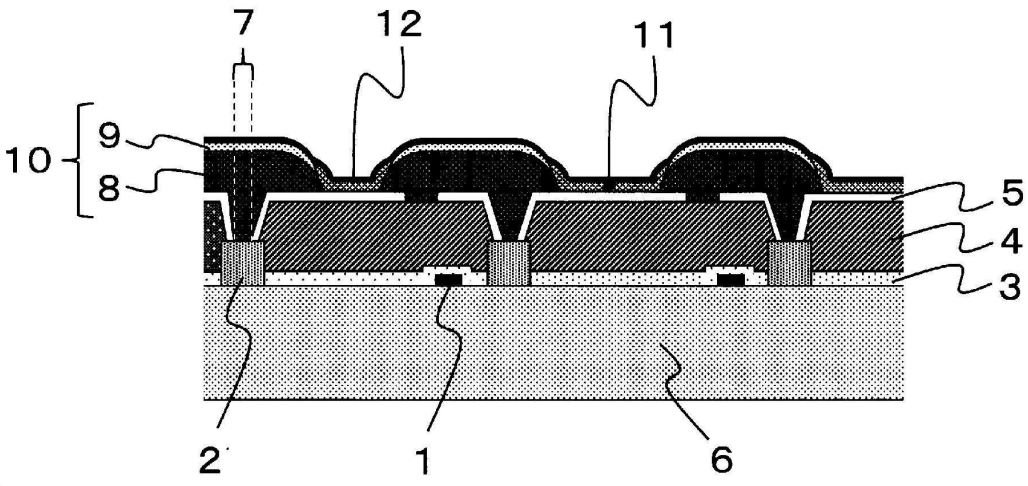
56: 평탄화층　　57: 제 1 전극

58: 화소 분할층　　59: 유기 EL층

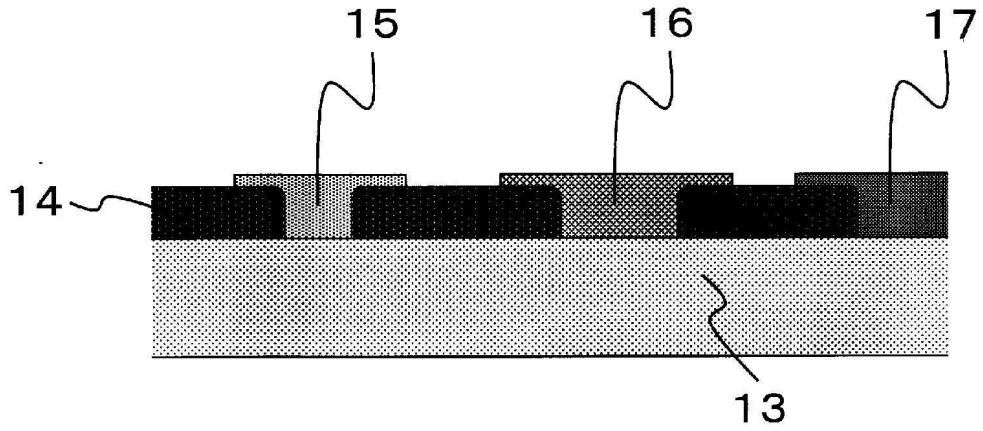
60: 제 2 전극

도면

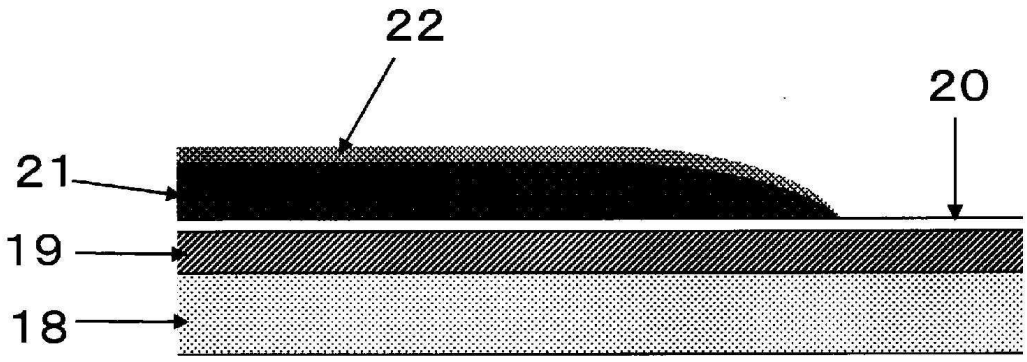
도면1



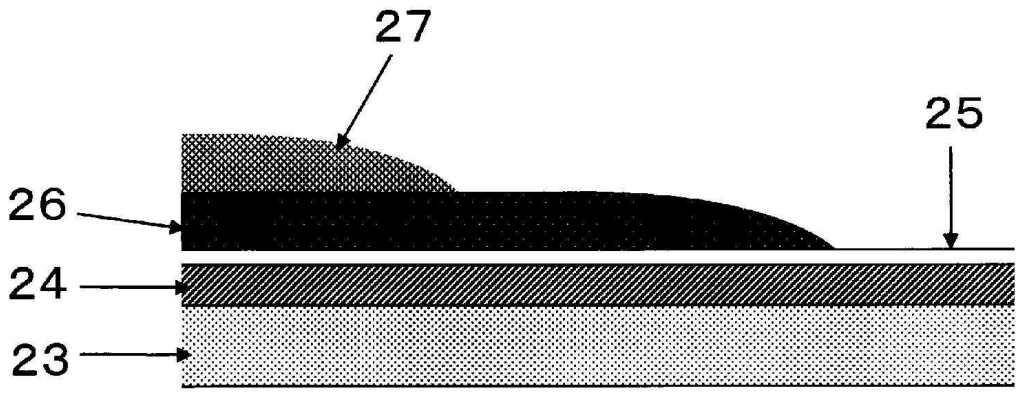
도면2



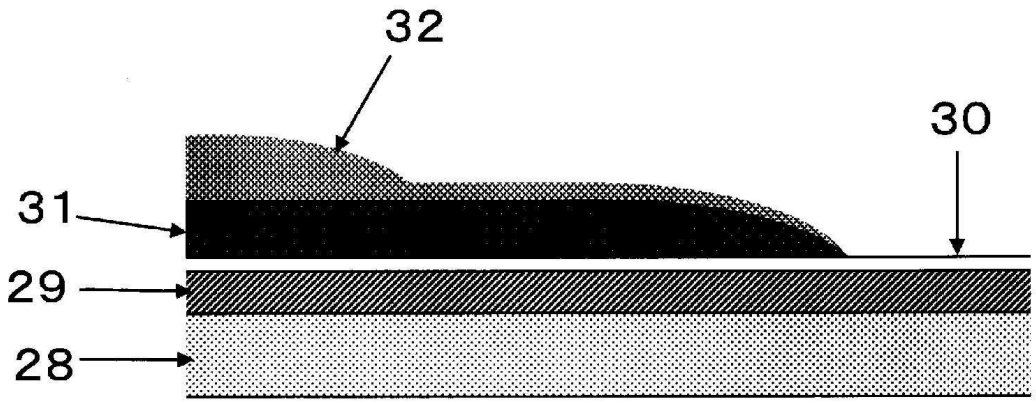
도면3



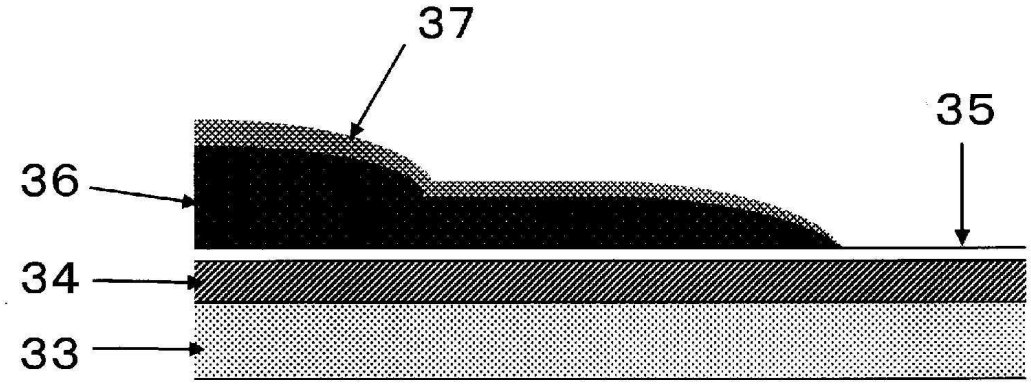
도면4



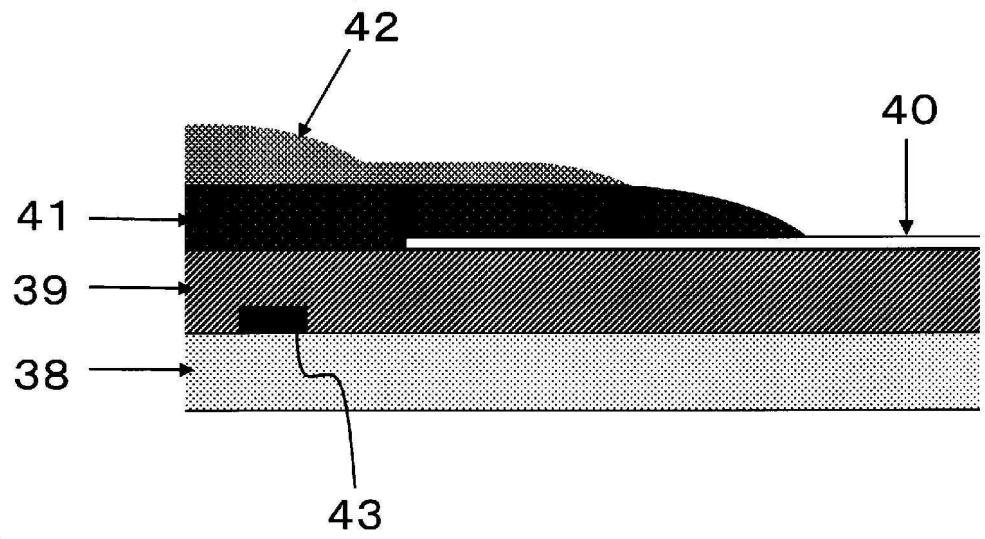
도면5



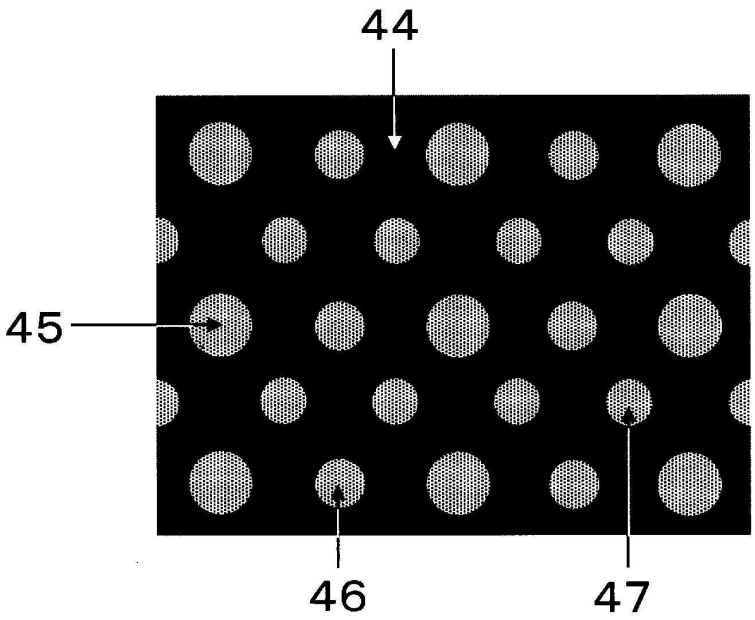
도면6



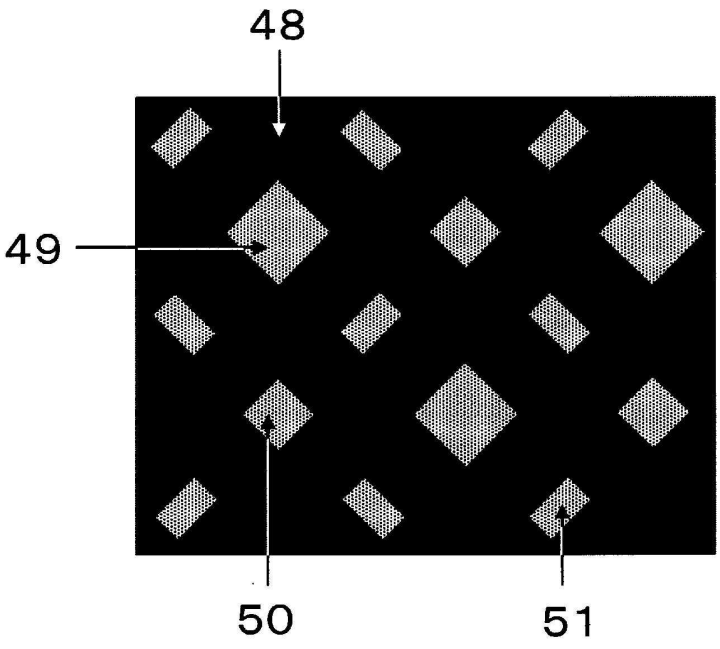
도면7



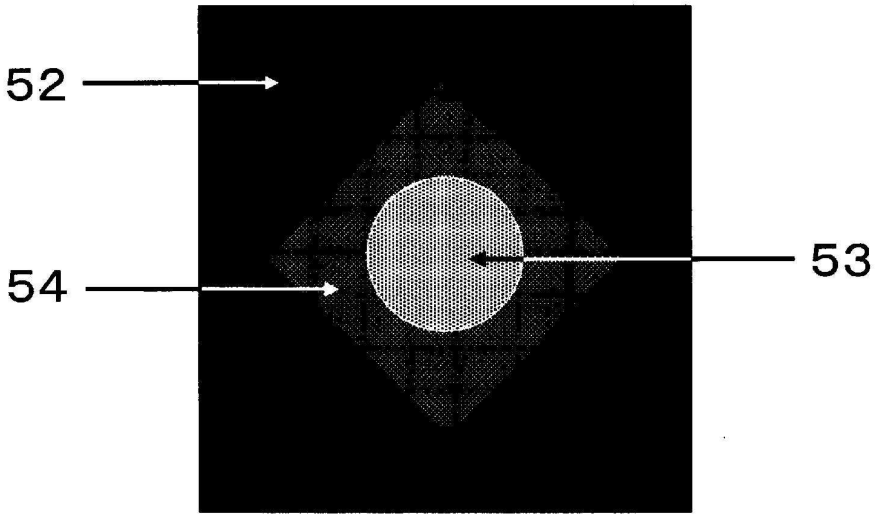
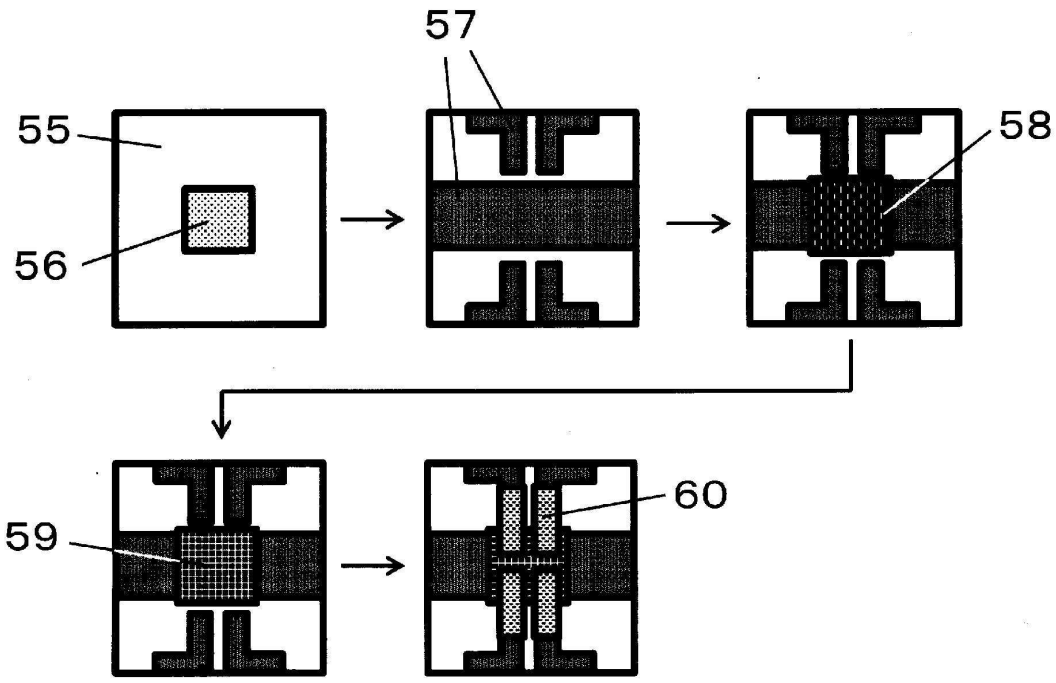
도면8



도면9



도면10



도면11