



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112859521 B

(45) 授权公告日 2025.06.06

(21) 申请号 202011367441.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2020.11.27

G03F 7/027 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G03F 7/004 (2006.01)

申请公布号 CN 112859521 A

G03F 7/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.05.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

JP 2005208572 A, 2005.08.04

10-2019-0156099 2019.11.28 KR

WO 2019078566 A1, 2019.04.25

(73) 专利权人 德山新勒克斯有限公司

审查员 王万明

地址 韩国忠清南道天安市

(72) 发明人 裴俊 李昌珉 金俊基 林宰贤

文成允

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理人 吕琳 田英爱

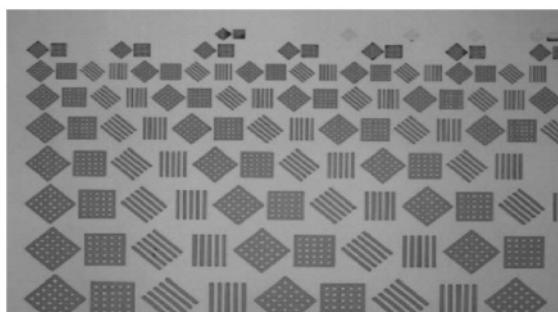
权利要求书2页 说明书20页 附图8页

(54) 发明名称

光敏树脂组合物和显示设备

(57) 摘要

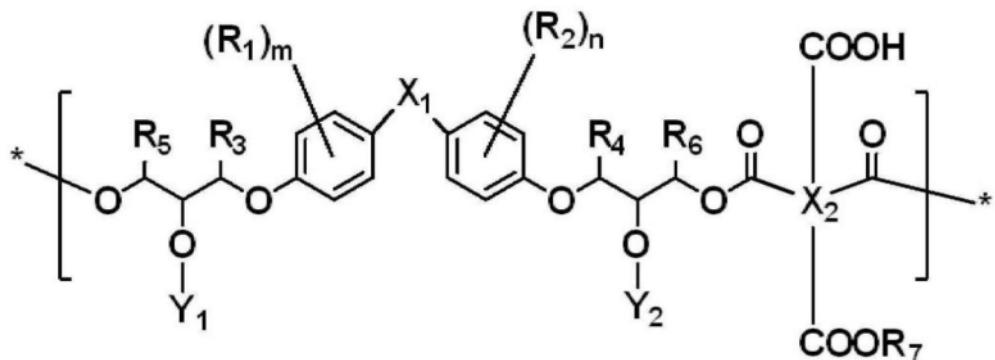
本发明的实施例涉及光敏树脂组合物和显示设备，该光敏树脂组合物包含两种或更多种卡多系粘合剂，以改善显影过程中的残留并改善熔融流，并形成具有高锥角的图案层，该显示设备包括图案层，该图案层包括光敏树脂组合物的聚合反应物。



1. 一种光敏树脂组合物，所述光敏树脂组合物包含：

含有由以下化学式1表示的重复单元，且分子量彼此不同的两种或更多种的卡多系粘合剂(A)，其包含重均分子量为3000至5000的低分子量卡多系粘合剂和重均分子量为7000至9000的高分子量卡多系粘合剂，其中，基于所述低分子量卡多系粘合剂和所述高分子量卡多系粘合剂的质量的总和，所述低分子量卡多系粘合剂的含量为50重量%至90重量%；反应性不饱和化合物(B)；1重量%至40重量%的颜料(C)；引发剂(D)和溶剂(E)：

[化学式1]



1) “*”表示通过重复单元连接键的部分，

2) R₁和R₂各自独立地选自由重氢；卤素；C₆~C₆₀芳基；含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的C₂~C₆₀杂环基；C₃~C₆₀脂族环和C₆~C₆₀芳族环的稠合环基；C₁-C₆₀烷基；C₂~C₆₀烯基；C₂~C₆₀炔基；C₁-C₆₀烷氧基；C₆~C₃₀芳氧基所组成的组，

3) R₃至R₆各自独立地选自由重氢；卤素；C₆~C₆₀芳基；含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的C₂~C₆₀杂环基；C₃~C₆₀脂族环和C₆~C₆₀芳族环的稠合环基；C₁-C₆₀烷基；C₂~C₆₀烯基；C₂~C₆₀炔基；C₁-C₆₀烷氧基；C₆~C₃₀芳氧基所组成的组，

4) R₇选自由氢；重氢；C₁-C₆₀烷基；C₂~C₆₀烯基；丙烯酸基；甲基丙烯酸基所组成的组，

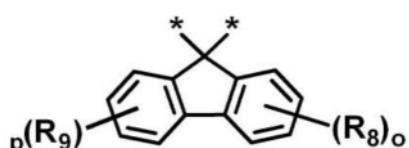
5) m和n各自独立地为0到4的整数，当m为2或更大时，相邻的R₁彼此结合以形成单环或多环，当n为2或更大时，R₂彼此结合以形成单环或多环，

6) X₂为酸酐残基或酸二酐残基，

7) X₁由以下化学式2表示，

8) Y₁和Y₂各自独立地选自由氢；重氢；及以下化学式3所组成的组，

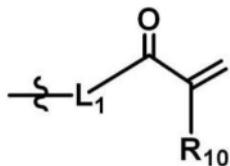
[化学式2]



9) R₈和R₉各自独立地选自由重氢；卤素；C₆~C₆₀芳基；含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的C₂~C₆₀杂环基；C₃~C₆₀脂族环和C₆~C₆₀芳族环的稠合环基；C₁-C₆₀烷基；C₂~C₆₀烯基；C₂~C₆₀炔基；C₁-C₆₀烷氧基；C₆~C₆₀烯基所组成的组，

10) o和p各自独立地为0到4的整数，当o为2或更大时，相邻的R₈彼此结合以形成单环或多环，当p为2或更大时，相邻的R₉彼此结合以形成单环或多环，

[化学式3]



- 11) L₁各自独立地选自由单键;C₁~C₆₀亚烷基;C₆~C₆₀亚芳基所组成的组，
 12) R₁₀各自独立地选自由氢;重氢;卤素;C₆~C₆₀芳基;含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的C₂~C₆₀杂环基;C₃~C₆₀脂族环和C₆~C₆₀芳族环的稠合环基;C₁-C₆₀烷基;C₁-C₆₀烷氧基所组成的组。

2. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于,在所述两种或更多种的卡多系粘合剂,Y₁和Y₂中的至少一种是所述化学式3。

3. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于,所述光敏树脂组合物还包含丙烯酸粘合剂和聚酰亚胺粘合剂中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的光敏树脂组合物,其特征在于,所述丙烯酸粘合剂的重均分子量为9000至13000,所述聚酰亚胺粘合剂的重均分子量为1500至3900。

5. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于,所述光敏树脂组合物包含1重量%至30重量%的所述两种或更多种的卡多系粘合剂(A)、1重量%至40重量%的所述反应性不饱和化合物(B)、1重量%至30重量%的所述颜料(C)、以及0.01重量%至10重量%的所述引发剂(D)。

6. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于,所述引发剂包含光聚合引发剂和自由基聚合引发剂中的至少一种。

7. 一种显示设备,其包括图案层,所述图案层包含权利要求1所述的光敏树脂组合物的聚合反应物。

8. 根据权利要求7所述的显示设备,其特征在于,所述显示设备包括多个子像素,所述图案层为划分所述多个子像素的像素限定层。

9. 根据权利要求7所述的显示设备,其特征在于,所述图案层包括倾斜部分,所述倾斜部分具有20°至40°的倾斜角。

光敏树脂组合物和显示设备

技术领域

[0001] 本发明的实施例涉及光敏树脂组合物和显示设备。

背景技术

[0002] 彩色遮光层,特别是黑色的遮光层,用于通过防止液晶显示设备中的红色,绿色和蓝色滤色器之间的颜色干涉来改善图像质量。近年来,在有机发光显示设备中,出于与液晶显示设备相同的目的,研究了黑色遮光层,以防止相邻像素之间的颜色混合并且实现低反射率以增加图像可见度。

发明内容

[0003] 发明所要解决的问题

[0004] 在制造彩色遮光层时,使用着色剂和各种类型的树脂,但是需要改善显影时的分辨率,耐热性和粘附性。

[0005] 特别是,在黑色遮光层的情况下,添加了高含量的黑色颜料,但是由于黑色颜料,灵敏度和粘附性可能严重恶化。

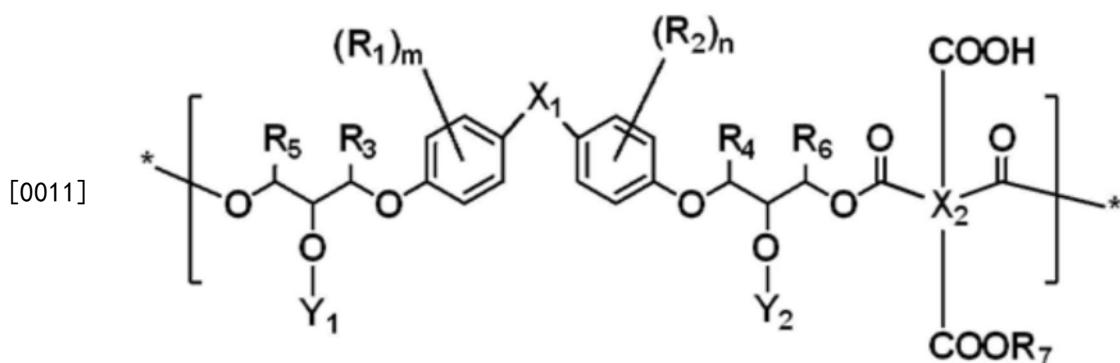
[0006] 因此,本发明的实施例包括两种或更多种卡多系粘合剂(Cardo Binder),以改善显影过程中图案周围和显影部的残留,并减少熔融流(melting flow),并且当用作像素限定层时,可以提供能够实现高锥角(taper angle)的光敏树脂组合物。

[0007] 另外,本发明的实施例提供一种显示设备,该显示设备包括具有上述光敏树脂组合物的聚合反应物的图案层和具有高分辨率和高锥角的像素限定层

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 一方面,本发明的实施例提供一种光敏树脂组合物,所述光敏树脂组合物包含:含有以下化学式1表示的重复单元,且分子量彼此不同的两种或更多种的卡多系粘合剂(A);反应性不饱和化合物(B);颜料(C);引发剂(D)和溶剂(E)。

[0010] [化学式1]



[0012] 发明效果

[0013] 根据本发明的实施例,提供一种光敏树脂组合物,所述光敏树脂组合物由化学式1表示,并且包含两种或更多种彼此不同的卡多系粘合剂,以改善显影时的残留,改善熔融流

并形成具有高锥角的图案层。

[0014] 另外,根据本发明的实施例,提供一种显示设备,所述显示设备通过具有上述光敏树脂组合物的聚合反应物的图案层,可以具有高分辨率。

附图说明

[0015] 图1至图8是示出本发明的实施例和比较例的图像的图。

[0016] 图9至图15是示出本发明的实施例和比较例的图像的扫描电镜(SEM)图。

[0017] 图16至图19是示出本发明的实施例和比较例的图像的图。

[0018] 图20至图22是示出本发明的实施例和比较例的图像的图。

[0019] 图23至图28是示出本发明的实施例和比较例的图像的扫描电镜(SEM)图。

具体实施方式

[0020] 在下文中,将参考示例性附图详细描述本发明的一些实施例。在将附图标记添加到每个附图的组件时,即使在不同附图上指示相同的组件,它们也可以具有相同的附图标记。另外,在描述本发明时,当确定相关的已知配置或功能的详细描述可能使本发明的主题不清楚时,可以省略其详细描述。当使用在本说明书中提到的“包括”、“具有”、“由……组成”等时,可以添加其他部分,除非使用“仅”。在以单数表示组件的情况下,除非有具体的明确描述,否则可以包括包括复数的情况。

[0021] 另外,在描述本发明的组件时,可以使用诸如第一第二、A、B、(a)和(b)的术语。这些术语仅用于将组件与其他组件区分开,并且组件的性质,次序,顺序或数量不受该术语的限制。

[0022] 在组件的位置关系的描述中,在将两个或多个组件描述为“连接”、“耦合”或“结合”等时,两个或多个组件可以直接“连接”、“耦合”或“结合”,但是应当理解,可以将两个或多个组件和其他组件进一步“插入”以“连接”、“耦合”或“结合”。在此,其他组件可以包括在彼此“连接”、“耦合”或“结合”的两个或更多个组件中的一个或多个中。

[0023] 在与组件,操作方法或制作方法有关的时间流关系的描述中,例如,当时间先行者关系或流先行者关系被描述为“之后”、“随着”、“随后”、“之前”等时,除非使用“立即”或“直接”,否则它还可以包括非连续的情况。

[0024] 另一方面,当提到某个组件的数值或其相关信息时,即使没有明确说明,这些数值或相关信息也可以解释为包括可能由于各种因素(例如,工艺因素、内部或外部影响、噪声等)而发生的误差范围。

[0025] 除非另有说明,否则本申请中使用的术语“卤代”或“卤素”包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)和碘(I)。

[0026] 除非另有说明,否则本申请中使用的术语“烷”或“烷基”具有通过单键连接的1至60个碳,可以表示直链烷基、支链烷基、环烷基(脂环族)、烷基取代的环烷基、环烷基取代的烷基等的饱和脂族官能团的自由基。

[0027] 除非另有说明,否则本申请中使用的术语“卤代烷基”或“卤素烷基”,可以表示其中卤素被取代的烷基。

[0028] 除非另有说明,否则本申请中使用的术语“烯基”或“炔基”各自具有双键或三键,

包括直链或支链基团，并且可以具有2至60个碳原子。

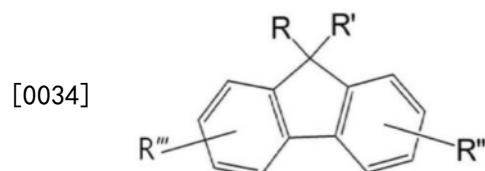
[0029] 除非另有说明，否则本申请中使用的术语“环烷基”可以表示形成具有3至60个碳原子的环的烷基。

[0030] 本申请中使用的术语“烷氧基”或“烷基氧”是指与氧自由基键合的烷基，除非另有说明，否则可以具有1至60个碳原子。

[0031] 本申请中使用的术语“链烯氧基(alkenoxy1)”、“链烯氧基(alkenoxy)”、“链烯氧基(alkenyloxy1)”或“链烯氧基(alkenyloxy)”是指附着有氧自由基的链烯基，除非另有说明，否则可以具有2至60个碳原子。

[0032] 除非另有说明，否则本申请中使用的术语“芳基”和“亚芳基”各自具有6至60个碳原子，但不限于此。本申请中，芳基或亚芳基可包括单环型、环聚集体(ring assemblies)、稠合环体系、化合物等。例如，芳基可指苯基、联苯的一价官能团、萘的一价官能团、芴基或取代的芴基。

[0033] 除非另有说明，否则本申请中使用的术语“芴基”或“亚芴基”可各自表示芴的一价或二价官能团。“取代的芴基”或“取代的亚芴基”可以表示取代的芴的一价或二价官能团。“取代的芴”可以表示以下取代基R、R'、R''和R'''中的至少一个是除氢以外的官能团。可以包括R和R'彼此键合并与它们所键合的碳形成螺环化合物的情况。



[0035] 另外，R、R'、R''和R'''各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基，具有1至20个碳原子的烯基，具有6至30个碳原子芳基，具有3至30个碳原子的杂环基，例如，芳基可以是苯基、联苯基、萘、蒽或菲，杂环基可以是吡咯、呋喃、噻吩、吡唑、咪唑、三唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、三嗪、吲哚、苯并呋喃、喹唑啉或喹喔啉。例如，取代的芴基和芴基分别为9,9-二甲基芴、9,9'-二苯基芴和9,9'-螺双[9H-芴]的一价官能团或二价官能团。

[0036] 在本申请中使用的术语“环聚集体(ring assemblies)”是指两个或多个环系统(单环或稠环系统)通过单键或双键彼此直接连接，并且这种环之间的直接连接的数量比该化合物中环系统的总数少一个。在环聚集体中，相同或不同的环系统可以通过单键或双键彼此直接连接。

[0037] 在本申请中，由于芳基包括环聚集体，所以芳基包括联苯和三联苯，其中作为单芳环的苯环通过单键连接。另外，由于芳基还包括其中与芳族单环稠合的芳环系统通过单键连接的化合物，例如，还可以包括例如其中芴(其为与芳族单环的苯环稠合的芳环系统)通过单键连接的化合物。

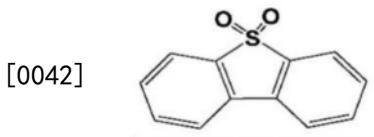
[0038] 本申请中使用的术语“稠合环体系”是指共有至少两个原子的稠合(fused)环形式，包括两个或更多个烃环系统稠合的形式，和包括至少一个杂原子的至少一个杂环系统稠合的形式。这些稠合环系统可以是芳族环、杂芳族环、脂族环或这些环的组合。

[0039] 本申请中使用的术语“螺环化合物”具有“螺环接(spiro union)”，并且螺环接是指由两个仅共享一个原子的环形成的连接。此时，两个环中共有的原子称为“螺原子”，根据一个化合物中螺原子的数量，可以称为“单螺环化合物”、“双螺环化合物”、“三螺环化合

物”。

[0040] 本申请中使用的术语“杂环基”不仅包括诸如“杂芳基”或“亚杂芳基”之类的芳环，还包括非芳族环，除非另有说明，否则是指具有2至60个碳原子的环，每个环包括一个或多个杂原子，但不限于此。除非另有说明，否则本申请中使用的术语“杂原子”指N、O、S、P或Si，杂环基可以表示包括杂原子的单环型、环聚集体、稠合环体系、螺环化合物等。

[0041] 另外，“杂环基”还可以包括含SO₂的环而不是形成环的碳。例如，“杂环基”可包括以下化合物。



[0043] 本申请中使用的术语“环”包括单环和多环，包括具有至少一个杂原子的杂环以及烃环，并且可以包括芳族和非芳族环。

[0044] 本申请中使用的术语“多环”包括环聚集体(ring assemblies)，例如联苯、三联苯等，稠合(fused)环系统和螺环化合物，并且不仅包括芳香族而且还包括非芳香族，并且包括具有至少一个杂原子的杂环以及烃环。

[0045] 此外，当前缀连续命名时，意味着取代基以首先描述的顺序列出。

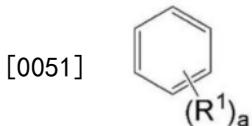
[0046] 例如，在芳基烷氧基的情况下，是指被芳基取代的烷氧基，在烷氧基羰基的情况下，是指被烷氧基取代的羰基，在芳基羰基烯基的情况下，是指被芳基羰基取代的烯基。在此，芳基羰基可以是被芳基取代的羰基。

[0047] 另外，除非明确说明，否则在本申请中使用的术语“取代的或未取代的”中，“取代”是指由选自重氢、卤素、氨基、腈基、硝基，C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基、C₁-C₂₀烷基胺基、C₁-C₂₀烷基噻吩、C₆-C₂₀芳基噻吩基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₃-C₂₀环烷基、C₆-C₆₀芳基、被重氢取代的C₆-C₂₀芳基、C₈-C₂₀芳基烯基、硅烷基、硼基、锗基和C₂-C₂₀杂环基(其包含至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子)组成的组中的至少一种取代基所取代，但不限于这些取代基。

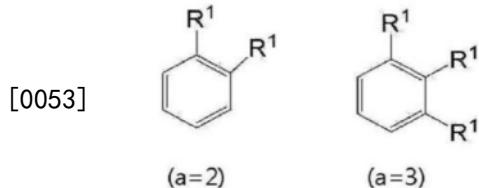
[0048] 在本申请中，对应于作为每个符号及其取代基的例子的芳基、亚芳基、杂环基等的“官能团名称”可以描述为“反映化合价的官能团的名称”，但是也可以描述为“母体化合物名称”。例如，在为芳基的一种的“菲”的情况下，一价的“基团”是“菲基(基团)”，而二价的基团是“亚菲基(基团)”，通过区分化合价来描述基团的名称。然而，不管化合价如何，也可以被描述为母体化合物名称“菲”。

[0049] 类似地，在嘧啶的情况下，无论其化合价如何，其均被描述为“嘧啶”，在一价的情况下，其被描述为嘧啶基(基团)，在二价的情况下，为被描述为亚嘧啶基(基团)，即被描述为相应化合价的“基团名称”。因此，在本申请中，当将取代基的类型描述为母体化合物的名称时，其可以表示通过解吸附与母体化合物的碳原子和/或杂原子键合的氢原子形成的n价“基团”。

[0050] 另外，除非有明确的说明，否则本申请中使用的化学式可以与由以下化学式的指数定义所定义的取代基的定义相同的方式来应用。



[0052] 其中,当a为0时,不存在取代基R¹;当a为1时,一个取代基R¹与形成苯环的任何一个碳键合;当a为2或3时,它们如下组合,此时,R¹可以彼此相同或不同;当a为4至6的整数时,它以类似的方式键合至苯环的碳,而可以省略与形成苯环的碳键合的氢的标记。



[0054] 在本申请中,取代基彼此键合以形成环是指,彼此键合的多个取代基共享任意原子(例如,碳原子和杂原子O、N、S、Si和P中的至少一个原子),以形成饱和或不饱和环。例如,在萘的情况下,在任何一个苯环上取代的相邻的甲基和丁二烯基共享一个碳以形成不饱和环,或者乙烯基和丙烯基共享一个碳以形成不饱和环。另外,在芴的情况下,其本身可以被认为是具有13个碳原子的芳基,但是可以认为在联苯基上取代的两个甲基彼此键合以共享一个碳以形成环。

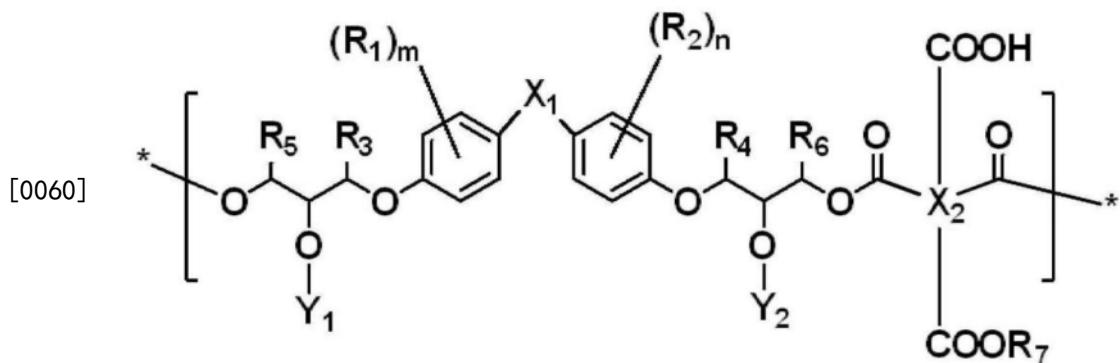
[0055] 在本申请中，有机电子元件可以指在阳极和阴极之间的一个或多个组件，或者可以指包括阳极，阴极以及位于其间的一个或多个组件的有机发光二极管。

[0056] 另外,在某些情况下,本申请中的有机电子元件可以指有机发光二极管和包括该有机发光二极管的面板,或者可以指包括面板和电路的电子设备。其中,例如,电子设备可以包括显示设备、照明设备、太阳能电池、便携式或移动终端(例如,智能手机、平板电脑、PDA、电子词典、PMP等)、导航终端、游戏机、各种电视、各种计算机显示器等,但是本发明不限于此,并且电子设备可以是任何类型的设备,只要它包括一个或多个该组件即可。

[0057] 根据本发明实施例的光敏树脂组合物包含分子量彼此不同的两种或更多种的卡多系粘合剂(A)、反应性不饱和化合物(B)、颜料(C)、引发剂(D)和溶剂(E)。

[0058] 所述两种或更多种的卡多系粘合剂(A)包括由以下化学式1表示的重复单元。

[0059] [化学式1]

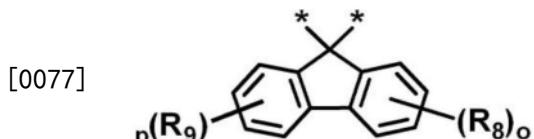


[0061] 在下文中,将描述化学式1。

[0062] “*”表示通过重复单元连接键的部分。因此，在由所述化学式1表示的重复单元中，由大括号表示的部分可以彼此连接。

[0063] R_1 和 R_2 各自独立地选自由重氢;卤素; $C_6\sim C_{60}$ 芳基;含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的 $C_2\sim C_{60}$ 杂环基; $C_3\sim C_{60}$ 脂族环和 $C_6\sim C_{60}$ 芳族环的稠合环基; $C_1\sim C_{60}$ 烷基; $C_2\sim C_{60}$ 烯基; $C_2\sim C_{60}$ 炔基; $C_1\sim C_{60}$ 烷氧基; $C_6\sim C_{30}$ 芳氧基所组成的组。

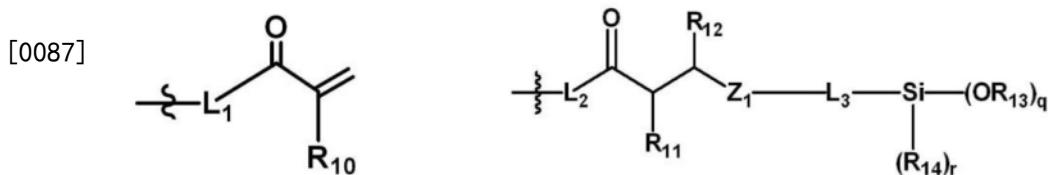
- [0064] R_1 和 R_2 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烷基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷基。
- [0065] R_3 至 R_6 各自独立地选自由氢;重氢;卤素; $C_6\sim C_{60}$ 芳基;含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的 $C_2\sim C_{60}$ 杂环基; $C_3\sim C_{60}$ 脂族环和 $C_6\sim C_{60}$ 芳族环的稠合环基; $C_1\sim C_{60}$ 烷基; $C_2\sim C_{60}$ 烯基; $C_2\sim C_{60}$ 炔基; $C_1\sim C_{60}$ 烷氧基; $C_6\sim C_{30}$ 芳氧基所组成的组。
- [0066] R_3 至 R_6 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烷基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷基。
- [0067] R_7 选自由氢;重氢; $C_1\sim C_{60}$ 烷基; $C_2\sim C_{60}$ 烯基;丙烯酸基;甲基丙烯酸基所组成的组。
- [0068] R_7 可以为 $C_1\sim C_{40}$ 烷基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷基。
- [0069] R_7 可以为 $C_2\sim C_{40}$ 烯基或 $C_2\sim C_{20}$ 烯基。
- [0070] m 和 n 各自独立地为0到4的整数。
- [0071] 当 m 为2或更大时,相邻的 R_1 可以彼此结合以形成单环或多环。当 n 为2或更大时, R_2 可以彼此结合以形成单环或多环。
- [0072] X_2 为酸酐残基或酸二酐残基。
- [0073] X_1 由以下化学式2表示。化学式2将在后面描述。
- [0074] Y_1 和 Y_2 各自独立地选自由氢;重氢;以下化学式3;以下化学式4所组成的组。化学式3和化学式4将在后面描述。
- [0075] 在下文中,将描述化学式2。
- [0076] [化学式2]



- [0078] *是指化学式1中 X_1 与两个苯环连接的部分。
- [0079] R_8 和 R_9 各自独立地选自由重氢;卤素; $C_6\sim C_{60}$ 芳基;含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的 $C_2\sim C_{60}$ 杂环基; $C_3\sim C_{60}$ 脂族环和 $C_6\sim C_{60}$ 芳族环的稠合环基; $C_1\sim C_{60}$ 烷基; $C_2\sim C_{60}$ 烯基; $C_2\sim C_{60}$ 炔基; $C_1\sim C_{60}$ 烷氧基; $C_2\sim C_{60}$ 烯基所组成的组。
- [0080] R_8 和 R_9 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烷基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷基。
- [0081] R_8 和 R_9 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烯基或 $C_1\sim C_{20}$ 烯基。
- [0082] R_8 和 R_9 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烷氧基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷氧基。
- [0083] o 和 p 各自独立地为0到4的整数。
- [0084] 当 o 为2或更大时,相邻的 R_8 可以彼此结合以形成单环或多环。
- [0085] 当 p 为2或更大时,相邻的 R_9 可以彼此结合以形成单环或多环。
- [0086] 在下文中,将描述化学式3和化学式4。

[化学式 3]

[化学式 4]

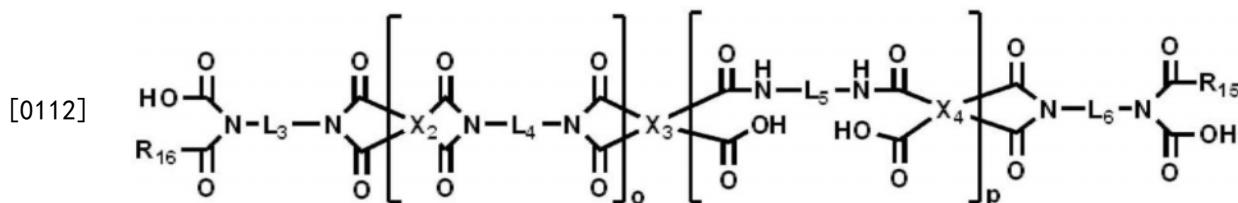


- [0088] 由波形标记切断的键合部分表示化学式1中 Y_1 和 Y_2 与氧键合的部分。
- [0089] L_1 至 L_3 各自独立地选自由单键; $C_1\sim C_{60}$ 亚烷基; $C_6\sim C_{60}$ 亚芳基所组成的组。

- [0090] L_1 至 L_3 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 亚烷基或 $C_1\sim C_{20}$ 亚烷基。
- [0091] L_1 至 L_3 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 亚芳基或 $C_1\sim C_{20}$ 亚芳基。
- [0092] R_{10} 至 R_{12} 各自独立地选自由氢;重氢;卤素; $C_6\sim C_{60}$ 芳基;含有至少一种选自O、N、S、Si和P的杂原子的 $C_2\sim C_{60}$ 杂环基; $C_3\sim C_{60}$ 脂族环和 $C_6\sim C_{60}$ 芳族环的稠合环基; $C_1\sim C_{60}$ 烷基; $C_1\sim C_{60}$ 烷氧基所组成的组。
- [0093] R_{10} 至 R_{12} 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烷基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷基。
- [0094] R_{10} 至 R_{12} 各自独立地为 $C_1\sim C_{40}$ 烷氧基或 $C_1\sim C_{20}$ 烷氧基。
- [0095] Z_1 为S或O。
- [0096] q 和 r 各自独立地为0至3的整数,并且 $q+r=3$ 。
- [0097] 在包含由所述化学式1表示的重复单元的两种或更多种卡多系粘合剂中的至少一种中, Y_1 和 Y_2 中的至少一个可以是所述化学式3。
- [0098] 在包含由所述化学式1表示的重复单元的两种或更多种卡多系粘合剂中的至少一种中, Y_1 和 Y_2 中的至少一个可以是所述化学式4,并且重均分子量为5000至7000。
- [0099] 根据本发明实施例的光敏树脂组合物通过包含由所述化学式1表示的两种或更多种的卡多系粘合剂,可以形成没有残留的图案层,并且粘附性优异。
- [0100] 两种或更多种的卡多系粘合剂可以包括低分子量的卡多系粘合剂。
- [0101] 和高分子量的卡多系粘合剂。
- [0102] 低分子量的卡多系粘合剂可以包括由上述化学式1表示的重复单元,并且可以具有3000至5000或3000至4800的重均分子量。
- [0103] 高分子量的卡多系粘合剂可以包括由上述化学式1表示的重复单元,并且可以具有7000至9000、7000至8800或7000至8000的重均分子量。
- [0104] 根据包含低分子量的卡多系粘合剂和高分子量的卡多系粘合剂的本发明实施例的光敏树脂组合物,可以比高分子量的卡多系粘合剂。
- [0105] 更高的比例包含低分子量的卡多系粘合剂。
- [0106] 例如,相对于低分子量的卡多系粘合剂的质量和高分子量的卡多系粘合剂的质量的总和,光敏树脂组合物包含50重量%至90重量%、51重量%至90重量%、60重量%至85重量%或70重量%至80重量%的低分子量的卡多系粘合剂。当低分子量的卡多系粘合剂的含量在上述范围内时,当用光敏树脂组合物制造图案层时,可以形成没有残留的图案,并且可以防止显影期间的膜厚损失。
- [0107] 根据本发明的实施例的光敏树脂组合物,除了两种或更多种的卡多系粘合剂之外,还可以进一步包括丙烯酸粘合剂和聚酰亚胺粘合剂中的至少一种。
- [0108] 所述丙烯酸粘合剂是第一烯键式不饱和单体和可与其共聚的第二烯键式不饱和单体的共聚物,并且是包括一个或多个丙烯酸酯重复单元的树脂。
- [0109] 为了防止作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸在碱性水溶液中的过溶解性,所述聚酰亚胺粘合剂可通过使聚合物的主要结构聚酰亚胺共聚来调节溶解度,以便在构图过程中可以在曝光和未曝光部分之间获得适当的溶解度差异,并且由此可以实现具有优异的耐热性和图案形成的黑色像素分隔层。
- [0110] 例如,所述聚酰胺酸-聚酰亚胺共聚物包括聚酰胺酸重复单元和聚酰亚胺重复单元,并且可以以5:5至9:1,例如2:8至8:2的摩尔比包含所述聚酰胺酸重复单元和聚酰亚胺

重复单元。当以上述范围的摩尔比包含所述聚酰胺酸重复单元和聚酰亚胺重复单元时,可以确保在组合物中使用的溶剂中的溶解性,并且可以在构图工艺中表现出适当的显影性。可以使用的聚酰亚胺-聚酰胺酸共聚物具有如下化学式5所示的结构。

[0111] [化学式5]



[0113] 在下文中,将描述化学式5。

[0114] X_2 和 X_4 各自独立地选自由取代或未取代的四价脂环族有机基团;取代或未取代的四价芳族有机基团所组成的组。

[0115] L_3 至 L_6 各自独立地选自由单键;取代或未取代的 C_1 - C_{10} 亚烷基;取代或未取代的 C_3 - C_{10} 亚环烷基;取代或未取代的 C_6 - C_{20} 亚芳基所组成的组。

[0116] R_{15} 和 R_{16} 各自独立地选自由氢;取代或未取代的降冰片烯基所组成的组。

[0117] o 和 p 各自独立地为1至10,000的整数。

[0118] 根据本发明实施例的光敏树脂组合物包含反应性不饱和化合物(B)。

[0119] 反应性不饱和化合物可以是具有至少一个烯键式不饱和双键的(甲基)丙烯酸,并且可以使用一种或多种单官能或多官能的酯。反应性不饱和化合物可以是单体或低聚物。在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”可以指甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸和丙烯酸的混合物。

[0120] 反应性不饱和化合物可以是光聚合性化合物。由于反应性不饱和化合物是光聚合性化合物,因此光敏树脂组合物在图案形成工序中的曝光过程中进行充分的聚合,从而形成耐热性,耐光性和耐化学药品性优异的图案。

[0121] 反应性不饱和化合物例如为选自乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸二乙二醇酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇六丙烯酸酯、双酚A环氧丙烯酸酯、乙二醇单甲醚丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、磷酸三丙烯酰氧基乙酯中的一种或多种,但不限于此。

[0122] 光聚合性单体的市售产品如下。(甲基)丙烯酸的单官能酯的实例为日本东亚合成株式会社的Aronix M-101、M-111、M-114等;日本化药株式会社的KAYARAD TC-110S®,TC-120S等;大阪有机化学工业株式会社的V-158、V-2311等。(甲基)丙烯酸的双官能酯的实例为日本东亚合成株式会社的Aronix M-210、M-240、M-6200等;日本化药株式会社的KAYARAD HDDA、HX-220、R-604等;大阪有机化学工业株式会社的V-260、V-312、V-335HP等。(甲基)丙烯酸的三官能酯的实例为日本东亚合成株式会社的Aronix M-309、M-400、M-405、M-450、M-7100、M-8030、M-8060等;日本化药株式会社的KAYARAD TMPTA、DPCA-20、DPCA-60、DPCA-120等;大阪有机化学工业株式会社的V-295、V-300、V-360等。上述产品可以单独使用或两种或多种结合使用。

[0123] 为了赋予更好的显影性,可以在用酸酐处理之后使用反应性不饱和化合物。

[0124] 相对于感光性树脂组合物的总量,反应性不饱和化合物的含量可以为1重量%至40重量%或1重量%至20重量%。当反应性不饱和化合物包含在上述范围内时,在图案形成过程中的曝光期间充分发生硬化,具有可靠性优异,并且图案具有优异的耐热性、耐光性和耐化学性,并且还具有优异的分辨率和粘附性。

[0125] 根据本发明实施例的光敏树脂组合物包含颜料。

[0126] 颜料可以是有机颜料和无机颜料中的一种或多种。

[0127] 颜料可以是红色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、黄色颜料、黑色颜料等。

[0128] 红色颜料的实例包括C.I.红色颜料254、C.I.红色颜料255、C.I.红色颜料264、C.I.红色颜料270、C.I.红色颜料272、C.I.红色颜料177、C.I.红色颜料89等。

[0129] 绿色颜料的实例包括卤素被取代的铜酞菁颜料,例如C.I.绿色颜料36、C.I.绿色颜料7等。

[0130] 蓝色颜料的实例包括C.I.蓝色颜料15:6、C.I.蓝色颜料15、C.I.蓝色颜料15:1、C.I.蓝色颜料15:2、C.I.蓝色颜料15:3、C.I.蓝色颜料15:4、C.I.蓝色颜料15:5、C.I.蓝色颜料16等铜酞菁颜料。

[0131] 黄色颜料的实例包括异吲哚啉颜料,例如C.I.黄色颜料139;喹酮颜料,例如C.I.黄色颜料138;镍络合物颜料,例如C.I.黄色颜料150等。

[0132] 黑色颜料的实例包括内酰胺黑、苯胺黑、芘黑(perylene black)、钛黑和炭黑等。

[0133] 颜料可以单独使用或两种或更多种结合使用,并且不限于这些实例。

[0134] 当由光敏树脂组合物形成的图案层需要高的遮光性时,可以使用黑色颜料有效地进行遮光。当使用黑色颜料时,其可以与颜色校正剂(蒽醌颜料、芘黑颜料、酞菁颜料、偶氮颜料等)一起使用。

[0135] 为了将颜料分散在光敏树脂组合物中,可以一起使用分散剂。颜料可以预先用分散剂进行表面处理,或者可以在制备光敏树脂组合物时通过将分散剂与颜料一起加入来使用。

[0136] 非离子分散剂,阴离子分散剂,阳离子分散剂等可以用作分散剂。分散剂的具体实例包括聚亚烷基二醇及其酯、聚氧化烯、多元醇醇酯环氧烷加合物、醇氧化烯加合物、磺酸酯、磺酸盐、羧酸酯、羧酸盐、烷基酰胺环氧烷加合物、烷基胺等,它们可以单独使用或两种或更多种结合使用。

[0137] 例如,分散剂的市售产品是BYK株式会社的DISPERBYK-101、DISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-160、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-165、DISPERBYK-166、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-182、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001等;BASF株式会社的EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA-48、EFKA-49、EFKA-100、EFKA-400、EFKA-450等;Zeneka株式会社的Solsperse 5000、Solsperse 12000、Solsperse 13240、Solsperse 13940、Solsperse 17000、Solsperse 20000、Solsperse 24000GR、Solsperse 27000、Solsperse 28000等;或Ajinomoto株式会社的PB711、PB821等。

[0138] 基于光敏树脂组合物的总量,分散剂的含量可以为0.1至15重量%。当分散剂包含在上述范围内时,光敏树脂组合物具有优异的分散性,因此在制造遮光层时具有优异的稳定性,显影性和图案化性。

[0139] 可以在使用水溶性无机盐和润湿剂进行预处理之后使用颜料。当在预处理之后使用颜料时,可以细化颜料的初级粒度。预处理可以通过以下步骤进行:将颜料与水溶性无机盐和湿润剂捏合(kneading),并过滤和洗涤在捏合步骤中获得的颜料。捏合可以在40℃至100℃的温度下进行,并且可以通过用水洗涤无机盐然后过滤来进行过滤和洗涤。水溶性无机盐的实例包括氯化钠和氯化钾,但不限于此。

[0140] 湿润剂用作将颜料和水溶性无机盐均匀混合的介质,从而可以容易地将颜料粉碎,湿润剂的实例包括亚烷基二醇单烷基醚,例如乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚和二乙二醇单甲基醚等;醇,例如乙醇、异丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、甘油聚乙二醇等。这些可以单独使用或两种以上组合使用。

[0141] 经历了捏合步骤的颜料可以具有20nm至110nm的平均粒径。当颜料的平均粒径在上述范围内时,可以在具有优异的耐热性和耐光性的同时有效地形成精细的图案。

[0142] 基于光敏树脂组合物的总量,可以以1重量%至40重量%、1重量%至30重量%或2重量%至30重量%包含颜料。当颜料包含在上述范围内时,光敏树脂组合物具有优异的颜色再现性,并且可以形成具有优异的固化性和粘附性的图案层。

[0143] 光敏树脂组合物包含引发剂(D)。

[0144] 引发剂可以是光聚合引发剂、自由基聚合引发剂或其组合。

[0145] 作为光聚合引发剂,例如,可以使用苯乙酮化合物、二苯甲酮化合物、噻吨酮化合物、安息香化合物、肟酯化合物、三嗪化合物中的一种或多种。

[0146] 苯乙酮化合物的实例包括2,2'-二乙氧基苯乙酮、2,2'-二丁氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯乙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、4-氯苯乙酮、2,2'-二氯-4-苯氧基苯乙酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁丹-1-酮等。二苯甲酮化合物的实例包括二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、4,4'-二甲基氨基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、3,3'-二甲基-2-甲氧基二苯甲酮等。

[0147] 噻吨酮化合物的实例包括噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等。

[0148] 安息香化合物的实例包括安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、苄基二甲基缩酮等。三嗪化合物的实例包括2,4,6-三氯-s-三嗪、2-苯基4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4'-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-联苯基4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、双(三氯甲基)-6-苯乙烯基-s-三嗪、2-(萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基萘-1-基)-4,6-s(三氯甲基)-s-三嗪、2-4-三氯甲基(胡椒基)-6-三嗪、2-4-三氯甲基(4'-甲氧基苯乙烯基)-6-三嗪等。

[0149] 除了上述化合物之外,光聚合引发剂可以使用咔唑化合物、二酮化合物、硼酸锍化合物、重氮化合物、咪唑化合物、联咪唑化合物等。自由基聚合引发剂可以使用过氧化物化合物、偶氮二化合物等。

[0150] 过氧化物化合物的实例包括:酮过氧化物,例如甲基乙基酮过氧化物、甲基异丁基

酮过氧化物、过氧化环己酮、甲基环己酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物等；二酰基过氧化物，例如过氧化异丁酰、2,4-二氯苯甲酰过氧化物、邻甲基过氧化苯甲酰、双3,5,5-三甲基己酰过氧化物等；过氧化氢，例如2,4,4-三甲基戊基-2-氢过氧化物、过氧化氢二异丙苯、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等；二烷基过氧化物，例如过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、1,3-双(叔丁氧基异丙基)苯、叔丁基过氧戊酸正丁酯等；烷基过酸酯，例如2,4,4-三甲基戊基过氧苯氧基乙酸酯、 α -枯基过氧新癸酸酯、过氧化苯甲酸特丁酯、过氧三甲基己二酸二叔丁酯等；过碳酸盐，例如过氧二碳酸二-3-甲氧基丁酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸双4-叔丁基环己酯、过氧二碳酸二异丙酯、乙酰基过氧化环己基磺酰、叔丁基过氧芳基碳酸酯等。

[0151] 偶氮二化合物的实例包括：1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮二(异丁酸甲酯)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、 α,α' -偶氮二(异丁腈)、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)等。引发剂可以与光敏剂一起使用，所述光敏剂通过吸收光并被激发然后转移能量来引起化学反应。光敏剂的实例包括：四乙二醇双-3-巯基丙酸酯、季戊四醇四-3-巯基丙酸酯、二季戊四醇四-3-巯基丙酸酯等。

[0152] 基于光敏树脂组合物的总量，可以以0.01至10重量%或0.1至5重量%的量包含引发剂。当引发剂的含量在上述范围内时，在使用光敏树脂组合物的图案形成工艺中的曝光过程中，固化会充分发生，从而获得优异的可靠性，优异的图案的耐热性、耐光性和耐化学性，以及优异的分辨率和粘附性，并且可以防止由于未反应的引发剂引起的透射率降低。

[0153] 根据本发明实施例的光敏树脂组合物包含溶剂。

[0154] 溶剂与卡多系粘合剂、反应性不饱和化合物、颜料和引发剂具有相容性，但是可以使用不发生反应的材料。

[0155] 溶剂的实例包括：酒精，例如甲醇和乙醇；醚，例如二氯乙基醚、正丁基醚、二异戊基醚、甲基苯基醚和四氢呋喃；乙二醇醚，例如乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚；乙酸溶纤剂，例如乙酸甲基溶纤剂、乙酸乙基溶纤剂、乙酸二乙基溶纤剂等；卡比醇，例如甲基乙基卡必醇、二乙基卡必醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇甲基乙醚、二甘醇二乙醚等；丙二醇烷基醚乙酸酯，例如丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚醋酸盐等；芳香烃，例如甲苯和二甲苯；酮，例如甲乙酮、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、甲基-正戊基酮、2-庚酮等；饱和脂族单羧酸烷基酯，例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯等；乳酸酯，例如乳酸甲酯、乳酸乙酯等；氧乙酸烷基酯，例如氧乙酸甲酯、氧乙酸乙酯、氧乙酸丁酯等；烷氧基乙酸烷基酯，例如甲氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸甲氧基丁酯、乙氧基乙酸甲酯，乙乙氧基乙酸酯等；3-氧丙酸烷基酯，例如3-氧丙酸甲酯、3-氧丙酸乙酯等；3-烷氧基丙酸烷基酯，例如3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯等；2-氧丙酸烷基酯，例如2-氧丙酸甲酯、2-氧丙酸乙酯、2-氧丙酸丙基等；2-烷氧基丙酸烷基酯，例如2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸甲酯等；2-氧-2-甲基丙酸酯，例如2-氧-2-甲基丙酸甲酯、2-氧-2-甲基丙酸乙酯等；2-烷氧基-2-甲基丙酸烷基的单氧基单羧酸烷基酯，例如2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等；酯，例如2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙酸羟乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯等；酮酸酯，例如丙酮酸乙酯等；并且，其实例包括高沸点溶剂，例如N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-甲基乙酰胺、N,

N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、苄基乙醚、二己醚、乙酰丙酮、异佛尔酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、 γ -丁内酯、碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、苯基溶纤乙酸酯等。

[0156] 考虑到溶剂之间的相容性和反应性,可以使用乙二醇醚,例如乙二醇单乙醚等;乙二醇烷基醚乙酸盐,例如乙基醋酸纤维素溶剂等;酯,如2-羟基丙酸乙酯等;卡比醇,例如二甘醇单甲醚等;丙二醇烷基醚乙酸酯,例如丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚醋酸盐等。相对于光敏树脂组合物的总量,可以将溶剂包括在余量中,具体地为50至90重量%。当溶剂包含在上述范围内时,光敏树脂组合物具有适当的粘度,因此在制造遮光层时工艺性优异。

[0157] 本发明的另一实施例可以提供一种显示设备。

[0158] 根据本发明实施例的显示设备包括图案层,所述图案层包括光敏树脂组合物的聚合反应物。

[0159] 在根据本发明实施例的显示设备中,由于关于光敏树脂组合物的事项与前述的根据本发明实施例的光敏树脂组合物的事项相同,因此将其省略。

[0160] 光敏树脂组合物的聚合反应物可以通过例如在TFT基板上涂布光敏树脂组合物并使其固化来形成。

[0161] 通过包含光敏树脂组合物的聚合反应物,图案层可以具有优异的分辨率和高锥角。

[0162] 显示设备可以包括多个子像素,并且图案层可以是划分多个子像素的像素限定层。

[0163] 例如,发光器件可以位于显示设备的子像素中,并且发光器件可以是有机发光器件。在有机发光器件中,例如,第一电极、有机层和第二电极可以顺序地堆叠。在该示例中,图案层可以位于第一电极上,并且图案层可以在第一电极上具有开口。有机层可以位于开口中和第一电极上,并且第二电极可以位于有机层上。由于子像素的发光面积由图案层的开口面积决定,因此上述图案层可以是像素定义层。另外,图案层可以是阻挡光的遮光层。

[0164] 根据本发明实施例的图案层可以具有高锥角。例如,根据本发明实施例的图案层可以具有20度至40度的倾斜角。倾斜角可以是在开始倾斜的点处在平行于显示表面的方向上的倾斜角。

[0165] 作为上述像素限定层的图案层具有开口,并且连接开口和非开口的倾斜部分具有倾斜角。根据本发明实施例的图案层包括上述光敏树脂组合物的聚合反应物,并且该光敏树脂组合物可以形成没有残留的图案层,并且由于在图案形成过程中抑制了熔融流(melting flow),因此可以实现高倾斜角。因此,如上所述,图案层具有大的倾斜角,从而可以缩短倾斜部分的长度,因此可以减小倾斜部分的长度,从而可以减小开口之间的距离,从而可以密集地布置子像素,并且显示设备可以具有高分辨率。

[0166] 上面的描述仅是本发明技术思想的示例,并且本发明所属领域的普通技术人员将能够做出各种修改和变型而不背离本发明的本质特征。另外,本发明中公开的实施例并非旨在限制本发明的技术思想,而是用于解释该技术思想,因此本发明的技术思想的范围不受这些实施例的限制。本发明的保护范围应该由所附的权利要求书来解释,并且与之等同的范围内的所有技术思想都应被解释为包括在本发明的范围内。

[0167] 在下文中,将详细描述根据本发明的合成例和实施例,但是本发明的合成例和实

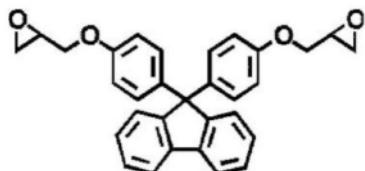
施例不限于此。

[0168] 合成例1

[0169] (化学式6的9,9'-双[4-(环氧丙氧基)苯基]氟的制备)

[0170] 将20g 9,9'-双酚芴(Sigma aldrich社),8.67g缩水甘油氯(Sigma aldrich社)和30g无水碳酸钾添加到装有100ml二甲基甲酰胺和配有蒸馏管的300ml 3颈圆底烧瓶中,将温度升高至80℃并反应4小时后,将温度降低至25℃以过滤反应溶液,将滤液在1000ml水中搅拌,逐滴加入,并将沉淀的粉末过滤,用水洗涤,并在40℃减压干燥,以获得25g的化学式6的9,9'-双[4-(环氧丙氧基)苯基]氟。通过HPLC的纯度分析,得到的粉末的纯度为98%。

[0171] [化学式6]



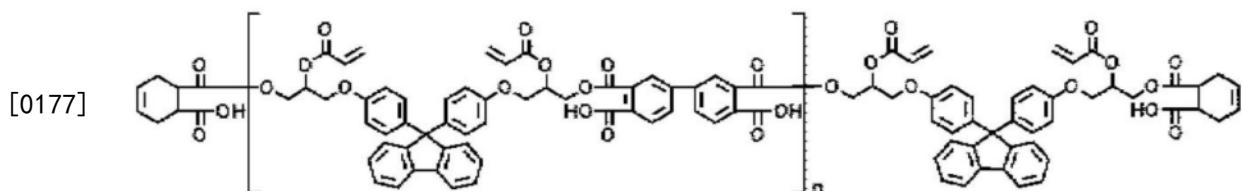
[0172]

[0173] 合成例2:低分子量卡多系粘合剂树脂的制备(聚合物A-1)

[0174] (以下化学式7的低分子量卡多系粘合剂树脂的制备:A-1)

[0175] 将25g合成例1中获得的化合物1(54mmol),8g丙烯酸(大井化金(株)),0.2g苄基三乙基氯化铵(大井化金(株)),0.2g氢醌(大井化金(株))添加到装有52g丙二醇甲醚乙酸酯(Sigma aldrich社)和配有蒸馏管的300ml 3颈圆底烧瓶中,并在110℃下搅拌6小时。反应完成后,加入8g联苯四甲酸二酐(Mitsubishi Gas社)和1.8g四氢邻苯二甲酸(Sigma aldrich社)后,将混合物在110℃下搅拌6小时。在反应完成后,回收反应溶液,并且作为分析的结果,获得了具有与化学式7所示结构的分子量为4,500和固体含量为45%的卡多系粘合剂树脂。

[0176] [化学式7]



[0177]

[0178] 合成例3:高分子量卡多系粘合剂树脂的制备(聚合物A-2)

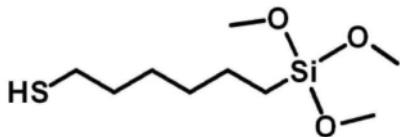
[0179] 将25g的通过与合成例1相同的实验获得的化合物1(54mmol),8g丙烯酸(大井化金(株)),0.2g苄基三乙基氯化铵(大井化金(株)),0.2g氢醌(大井化金(株))添加到装有52g丙二醇甲醚乙酸酯(Sigma aldrich社)和配有蒸馏管的300ml 3颈圆底烧瓶中,并在110℃下搅拌6小时。反应完成后,加入10g联苯四甲酸二酐(Mitsubishi Gas社)和0.8g四氢邻苯二甲酸(Sigma aldrich社),然后在110℃下搅拌6小时。在反应完成后,回收反应溶液,并且作为分析的结果,获得具有所述化学式7所示结构的分子量为8,500和固体含量为44%的卡多系粘合剂树脂。

[0180] 合成例4~合成例9:硅烷衍生物的合成

[0181] 合成例4(化合物1-1'):6-(三甲氧基甲硅烷基)-1-己硫醇的制备

[0182] [化合物1-1']

[0183]

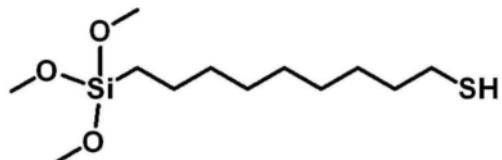


[0184] 在配备有与冷却水相连的蒸馏管的3颈圆底烧瓶中,将20g (0.147mol) 三氯甲硅烷 (Gelest社) 和17.51g (0.147mol) 的6-氯-1-己烯 (Aldrich社) 溶于200ml乙酸乙酯中,并添加0.02g的铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物溶液(在二甲苯中2wt %/ Aldrich社),添加氮气,将温度升至75℃,反应5小时,然后将溶液通过0.1μm的Teflon膜过滤以除去铂催化剂。之后,在室温下滴加15.6g (0.487mol) 甲醇30分钟,将温度升至50℃,再反应2小时,并在减压下蒸馏除去反应溶液以除去溶剂。将由此获得的24g (0.1mol) 6-氯己基三甲氧基硅烷,8g (0.15mol) 甲醇钠 (Aldrich社),187ml (0.15mol) 硫化氢THF溶液 (0.8M 浓度),100ml甲醇放入高压釜中,在100℃下反应2小时。将反应溶液冷却后,在室温下滴加100ml氯化氢的甲醇溶液 (浓度为1.25M) 30分钟,通过过滤除去所得的盐,并在减压下蒸馏,从而获得23g的6-(三甲氧基甲硅烷基)-1-己硫醇。

[0185] 合成例5(化合物1-2'):9-(三甲氧基甲硅烷基)-1-壬硫醇的制备)

[0186] [化合物1-2']

[0187]

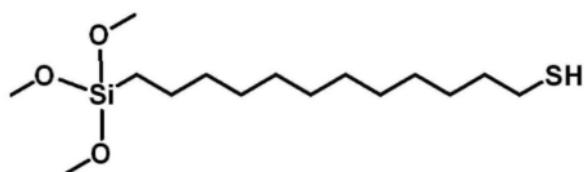


[0188] 在合成例4中,除了使用23.7 (0.147mol) 的9-氯-1-壬烯 (AK Scientific社) 代替6-氯-1-己烯以外,其他步骤相同。

[0189] 合成例6(化合物1-3'):12-(三甲氧基甲硅烷基)-1-十二烷硫醇的制备)

[0190] [化合物1-3']

[0191]

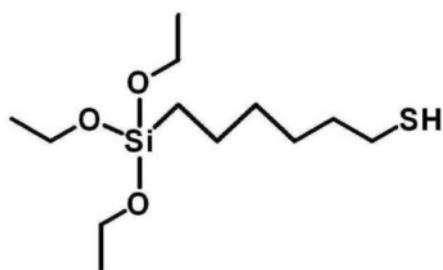


[0192] 在合成例4中,除了使用30g (0.147mol) 的12-氯-1-十二碳烯 (Atomax Chemicals社) 代替6-氯-1-己烯以外,其他步骤相同。

[0193] 合成例7(化合物1-4'):6-(三乙氧基甲硅烷基)-1-己硫醇的制备)

[0194] [化合物1-4']

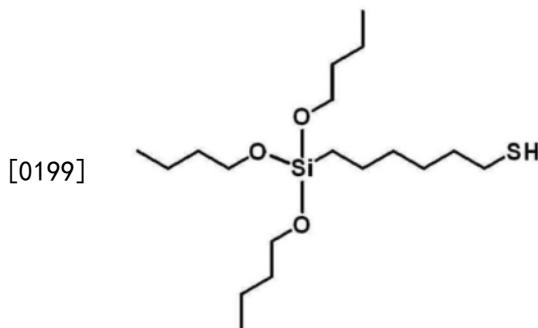
[0195]



[0196] 在合成例4中,除了使用22.4g (0.487mol) 的乙醇 (Aldrich社) 代替除去铂后添加的甲醇以外,其他步骤相同。

[0197] 合成例8(化合物1-5'):6-(三丁氧基甲硅烷基)-1-己硫醇的制备)

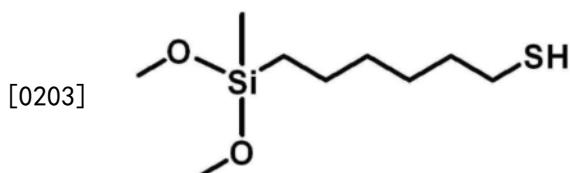
[0198] [化合物1-5']



[0200] 在合成例4中,除了使用36g (0.487mol) 的1-丁醇 (Aldrich社) 代替除去铂后添加的甲醇以外,其他步骤相同。

[0201] 合成例9(化合物1-6'):6-(二甲氧基甲基甲硅烷基)-1-己硫醇的制备)

[0202] [化合物1-6']



[0204] 在合成例4中,除了使用18g (0.147mol) 的二氯甲基硅烷代替三氯硅烷以外,其他步骤相同。

[0205] 合成例10(含有聚合物B-1的硅烷衍生物的卡多系粘合剂树脂的制备)

[0206] 合成例10-1:卡多系粘合剂树脂的制备(聚合物B)

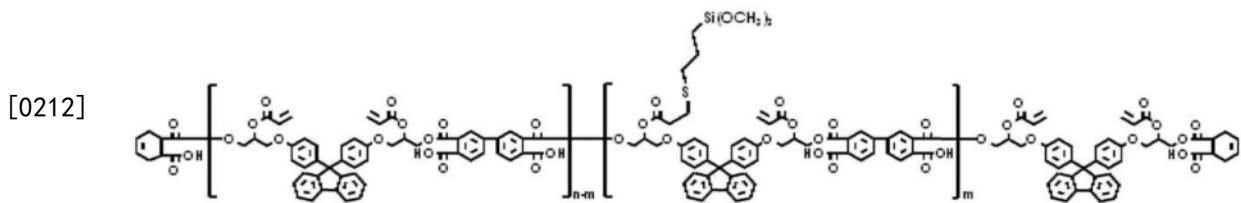
[0207] 将25g (54mmol) 的通过与合成例1相同的实验获得的化合物1,8g丙烯酸(大井化金(株)),0.2g 苄基三乙基氯化铵(大井化金(株)),0.2g 氢醌(大井化金(株)) 添加到装有52g丙二醇甲醚乙酸酯(Sigma aldrich社) 和配有蒸馏管的300ml 3颈圆底烧瓶中,并在110℃下搅拌6小时。反应完成后,加入8.5g 联苯四甲酸二酐(Mitsubishi Gas社) 和1.55g 四氢邻苯二甲酸(Sigma aldrich社),然后在110℃下搅拌6小时。在反应完成后,回收反应溶液,并且作为分析的结果,获得具有所述化学式7所示结构的分子量为5500和固体含量为40%的卡多系粘合剂树脂。

[0208] 合成例10-2:在合成例10-1中获得的卡多系粘合剂溶液中,加入诸如化合物1-7'的6.36g (34mmol) 的KBM 803(3-(三甲氧基甲硅烷基)-1-丙硫醇(Shinetsu社),加热至60℃并搅拌4小时,以获得诸如化学式8的硅烷基被取代的卡多系粘合剂树脂B-1。

[0209] [化合物1-7']



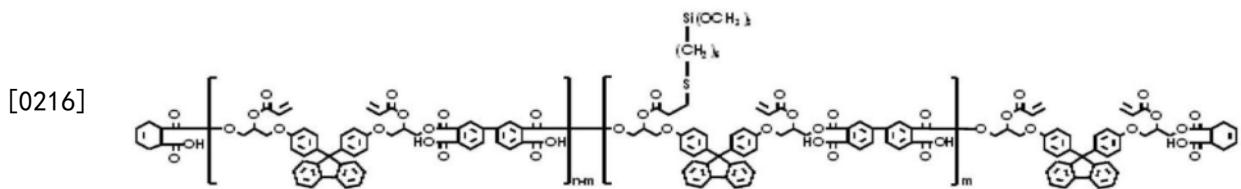
[0211] [化学式8]



[0213] 合成例11(聚合物B-2的卡多系粘合剂树脂的制备)

[0214] 在合成例10-1中获得的卡多系粘合剂溶液中,加入8.1g (34mmol) 的6- (三甲氧基甲硅烷基) -1-己硫醇(化合物1-1'),并加热至60℃并搅拌4小时,以获得诸如化学式9的硅烷基被取代的卡多系粘合剂树脂B-2。

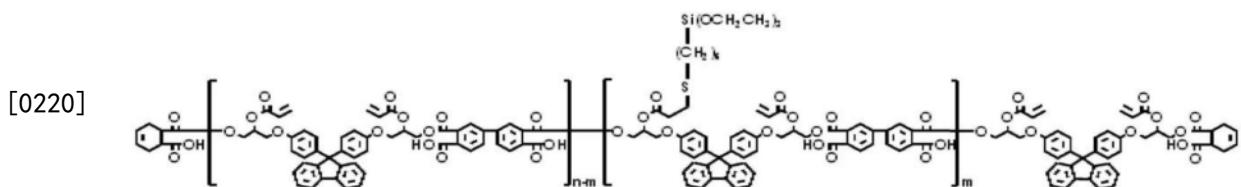
[0215] [化学式9]



[0217] 合成例12(聚合物B-3的卡多系粘合剂树脂的制备)

[0218] 在合成例10-1中获得的卡多系粘合剂溶液中,加入9.53g (34mmol) 的6- (三乙氧基甲硅烷基) -1-己硫醇(化合物1-4'),并加热至60℃并搅拌4小时,以获得诸如化学式10的硅烷基被取代的卡多系粘合剂树脂B-3。

[0219] [化学式10]



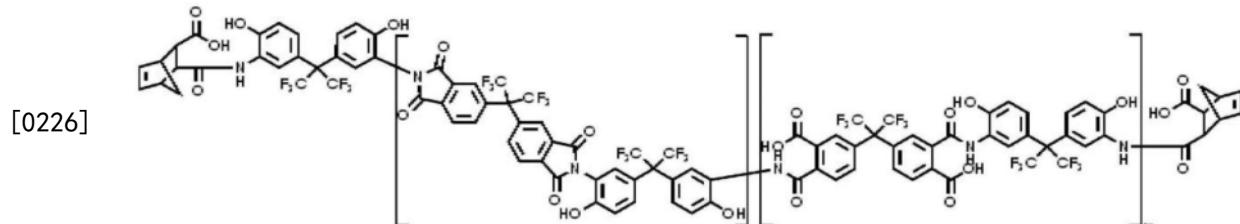
[0221] 光敏树脂组合物的制备评价1

[0222] [表1]

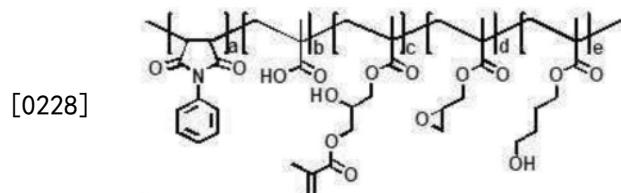
	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 1	实施例 2	实施例 3
黑色颜料分散液 (SKC Ht&m)	37	37	37	37	37	37	37	37
Miraemer M600 (美原特种化工有限公司)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Oxe-02 (BASF)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
[0223] 聚合物-1(低分子卡多系粘合剂)	10					8	7.3	7.3
聚合物 A-2(高分子卡多系粘合剂)		10				2	2	2
聚合物 B(含硅烷的卡多系粘合剂)			10				0.7	
聚合物 C(聚酰亚胺)				10				
聚合物 D(丙烯酸酯聚合物)					10			0.7
丙二醇甲醚乙酸酯	49	49	49	49	49	49	49	49

[0224] 在表1中,聚合物C和聚合物D如下。

[0225] 聚合物C(聚酰亚胺/分子量:3200)



[0227] 聚合物D(丙烯酸酯聚合物/分子量:12000)



[0229] 使用上述组成的遮光层的制备方法如下。

[0230] (1) 涂布和涂膜步骤

[0231] 在使用旋涂机将上述黑色光敏树脂组合物以1.5μm的厚度涂布在洗涤后的10cm×10cm的玻璃基板上后,在100℃下加热1分钟以除去溶剂,形成涂膜。

[0232] (2) 曝光步骤

[0233] 在获得的涂膜上插入预定形状的掩模以形成所需的图案后,照射190nm至500nm的

光化射线。使用曝光机MA-6(SUSS社),以100mJ/cm²照射曝光量。

[0234] (3) 显影步骤

[0235] 曝光步骤后,在AZEM社的AX 300 MIF显影剂中以浸渍法在25℃下显影1分钟,然后用水洗涤,同时溶解并去除未曝光的部分,从而仅留下曝光的部分来形成图像图案。

[0236] (4) 后处理步骤

[0237] 为了获得在耐热性、耐光性、粘附性、抗裂性、耐化学性、高强度和储存稳定性方面优异的图案,将通过上述显影处理获得的图像图案在230℃下后烘烤30分钟。

[0238] 关于通过以上步骤获得的图案,通过使用光学显微镜(Nikon)将图案图像描述为图片,并使用SEM(Hitachi)比较了图案的锥角。

[0239] [表2]

	比较例 1 聚合物 A-1 (单独使用)	比较例 2 聚合物 A-2 (单独使用)	比较例 3 聚合物 B-1 (单独使用)	比较例 4 聚合物 C (单独使用)	比较例 5 聚合物 D (单独使用)
图案图像	图 1	图 2	图 3	图 4	图 5

[0241] [表3]

	实施例 1 A-1 + A-2 (混合使用)	实施例 2 A-1 + A-2 + B-1 (混合使用)	实施例 3 A-1 + A-2 + D (混合使用)
图案图像	图 6	图 7	图 8

[0243] 参照表1和2的结果,其分析了用表1的组成制备的遮光层的图案图像,可以确认,当单独使用聚合物A-1、聚合物A-2、聚合物B-1、聚合物C和聚合物D时,与包含具有低分子量的卡多系粘合剂和具有高分子量的卡多系粘合剂的本发明的实施例1至3相比,所产生的图案具有更多的残留或图案的尺寸减小(粘附性降低)。

[0244] 如果更详细地检查上述结果,可以看出,当单独使用聚合物A-1(具有低分子量的卡多系粘合剂)时,黑色颜料在显影后图像中未被完全冲洗掉,因此残留大量残留,可以确认图案边缘的直线度也非常优异。

[0245] 当单独使用聚合物A-2(具有高分子量的卡多系粘合剂)时,与聚合物A-1相比,显影时间减少了约2倍,因此显影效果不佳,可以确认,由于在相同的显影时间内显影较少,因此孔图案的尺寸减小。然而,可以确认,图案中心的残留比聚合物A-1的残留得到改善(A-1的断裂点在10秒到15秒之间,而A-2的断裂点在50秒以上,因此现象不太好)。

[0246] 当单独使用聚合物B-1(含硅烷的卡多系粘合剂)时,可以确认,其图案形成特性介于聚合物A-1和A-2的中间,并且在边缘处残留了大量残留(聚合物B-1的断裂点小于10秒)。

[0247] 当单独使用聚合物C(聚酰亚胺)时,其断裂点比聚合物A-2的断裂点慢,因此被认为是一种非常难以显影的材料,并且在比较例1-5的化合物中,被确认为是最不显影的材料(图案的边缘和中央有很多残留)。

[0248] 当单独使用聚合物D(丙烯酸衍生物)时,显影时间约为12秒,处于聚合物A-1和聚合物B的中间,其粘附性低于卡多系粘合剂(聚合物A-1、A-2、B-1)的粘附性,并且在边缘处

有许多残留。

[0249] 在比较混合了本发明的聚合物A-1和A-2的实施例1以及分别单独使用了聚合物A-1和A-2的比较例1和2时,可以看出,本发明的实施例1的图案的显影性优异,并且特别地,获得了干净的图案,其边缘和中央没有残留。

[0250] 另外,在本发明的实施例2(实施例1+聚合物B-1的混合)的情况下,图案的尺寸显示出很小的差异,但是可以确认没有显影性和图案残留,并且粘附性非常优异。

[0251] 当使用本发明的实施例3(实施例1+聚合物D)时,与实施例1和实施例2相比,图案的尺寸减小了,但是可以获得非常好的图案,而没有显影性和残留的问题。

[0252] 通过使用SEM图像比较实施例1至实施例3的锥角的结果示于下表4中。

[0253] [表4]

	图案图像	SEM 图像 (显影后)	SEM 图像 (固化后)	锥角
[0254]	图 6	图 9	图 10	33°
	图 7	图 11	图 12	40°
	图 8	图 13	图 14	22°

[0255] 表4示出了实施例1至实施例3的图案图像和显影后(after developing)和固化后(after curing)的实施例1至实施例3的SEM截面图像。

[0256] 在表4中,以如图15中所示的方式测量锥角(taper angle)。

[0257] 如表1至表4的结果所示,取决于树脂(粘合剂)而表现出不同性能(图案显影、残留问题、低锥角)的典型原因是由于溢流(over flow)角和锥角之间的差异引起的。

[0258] 当通过在碱水溶液中显影而形成图案,然后进行后烘烤(热固化)处理时,该图案在250°C的热量下流动。此时,将图案的末端向下流动的现象称为熔融流(melting flow)。

[0259] 溢流是指在熔融流中图案大量流动的现象,在热固化后发生溢流的情况下,图案会在孔图案(hole pattern)中大量塌陷,因此可以确认图案的开口变小并且子像素的开口面积变小。

[0260] 另外,可以确认,锥角随着熔融流的减少而增加,反之,随着熔融流的增加而减少。当锥角非常低时,图案的开口变小并且子像素的开口面积变小。

[0261] 在实施例和比较例中形成的精细图案的图像示于下表5中。

[0262] [表5]

	实施例 1 精细图案图像 分辨率 : 5~6μm	实施例 2 精细图案图像 分辨率 : 1μm	比较例 1 精细图案图像 分辨率 : 8μm	比较例 2 精细图案图像 分辨率 : 8μm
[0263]	图 16	图 17	图 18	图 19

[0264] 由表5可见,与单独使用聚合物A-1和聚合物A-2的比较例1和比较例2相比,混合使用上述两种类型的本发明的实施例1和实施例2具有更优异的粘附性并形成精细图案。

[0265] 粘附性是确定正方形和线条图案从 $1\mu\text{m}$ 到 $11\mu\text{m}$ 的显影的精细程度的一种度量。当单独使用聚合物A-1和聚合物A-2时,形成具有约 $8\mu\text{m}$ 水平的分辨率的图案;当混合使用聚合物A-1和聚合物A-2时,形成具有 $5\sim6\mu\text{m}$ 水平的分辨率的图案;当混合使用包括聚合物B在内的三种卡多系粘合剂时,形成具有 $1\mu\text{m}$ 水平的分辨率的图案。

[0266] 光敏树脂组合物的制备评价2

[0267] 实施例4至实施例6:根据聚合物A-1(低分子)和A-2(高分子)的比例的评价性能(锥角)

[0268] [表6]

[0269]

	实施例4	实施例5	实施例6
黑色颜料分散液(SKC Ht&m)	37	37	37
Miraemer M600(美原特种化工有限公司)	3.5	3.5	3.5
Oxe-02(BASF)	0.5	0.5	0.5
聚合物A-1(低分子卡多系粘合剂)	7	5	3
聚合物A-2(高分子卡多系粘合剂)	3	5	7
丙二醇甲醚乙酸酯	49	49	49

[0270] [表7]

[0271]

	显微镜图像	SEM 图像 (显影后)	SEM 图像 (固化后)
实施例 4	图 20	图 23	图 24
实施例 5	图 21	图 25	图 26
实施例 6	图 22	图 27	图 28

[0272] 参照以上表6和表7,比较并确认了根据聚合物A-1和聚合物A-2的混合比的图案的显影性、残留和锥角(实施例4至实施例6)。

[0273] 在实施例4至实施例6中,分别以7:3、5:5和3:7使用了低分子量(分子量:4500)卡多系粘合剂A-1和高分子量(分子量:8500)卡多系粘合剂A-2。

[0274] 在实施例4至实施例6中,可以确认,图案的尺寸在实施例4中最大,其使用聚合物A-1最多,为 $17.5\mu\text{m}$,并且锥角为33度,无残留,显示优异(分辨率: $5\mu\text{m}$,断裂点:17秒)。

[0275] 在以相同比例使用聚合物A-1和聚合物A-2的实施例5的情况下,图案的尺寸为 $16.9\mu\text{m}$,并且在图案的中心没有残留,而图案的边缘具有残留(与实施例4相比,随着聚合物A-2的量增加,断裂点增加至21秒)。

[0276] 在实施例6的情况下,可以确认,图案的尺寸为最小的 $14.7\mu\text{m}$,并且在图案的中心和边缘都存在许多残留。这是因为使用聚合物A-2的量多于聚合物A-1,断裂点最慢,为40秒以上,从而导致大量的残留和较小的孔图案尺寸。

[0277] 因此,可以确认,本发明的化合物为其中包含作为低分子量的卡多系粘合剂的聚合物A-1多于作为高分子量的卡多系粘合剂的聚合物A-2的光敏树脂组合物,并且具有非常优异的图案的显影性和粘附性。

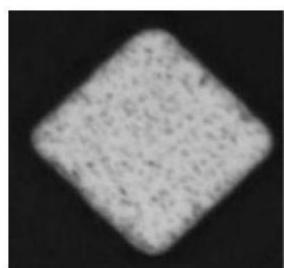


图1

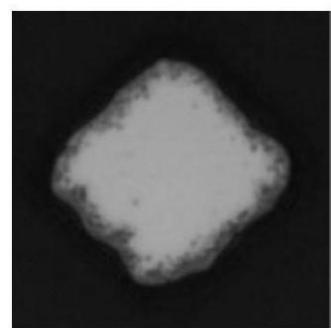


图2

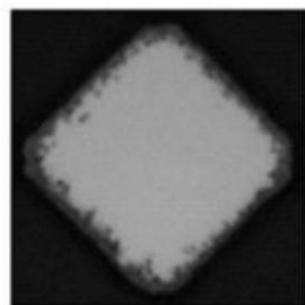


图3

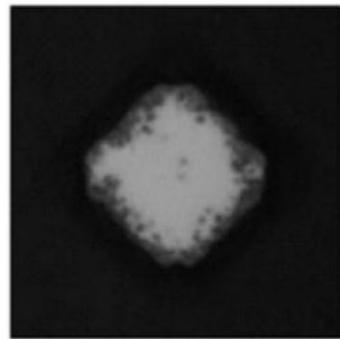


图4

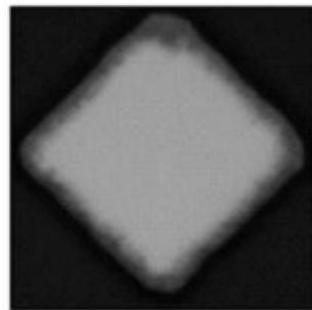


图5

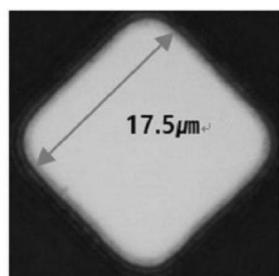


图6

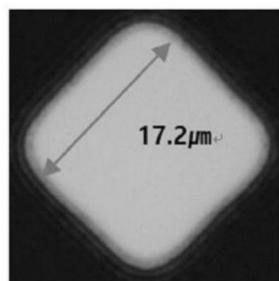


图7

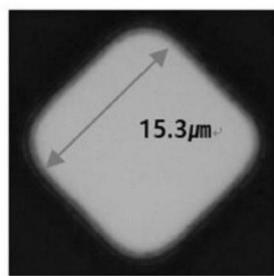


图8

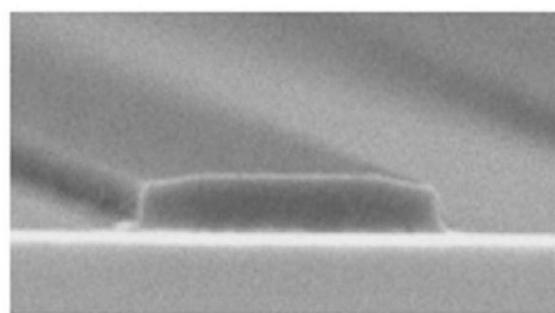


图9

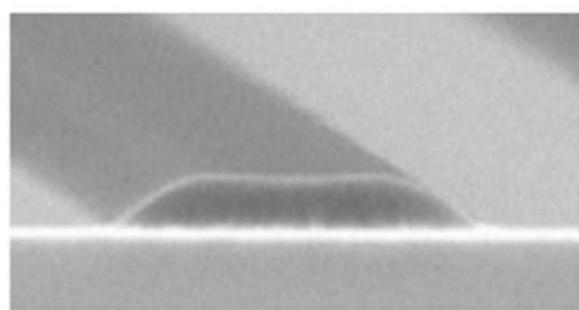


图10

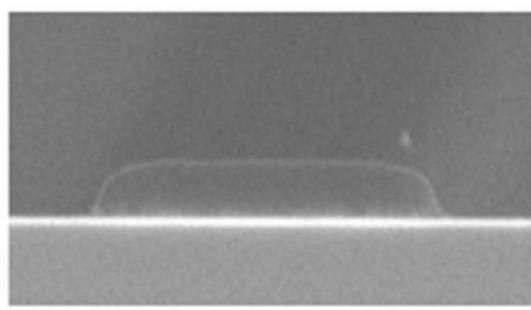


图11

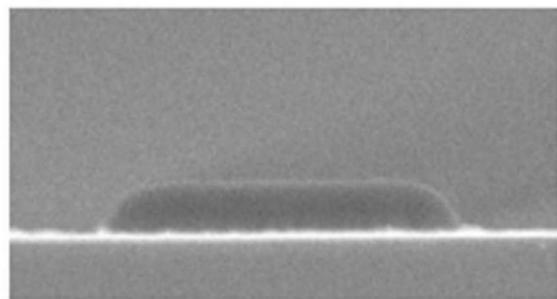


图12

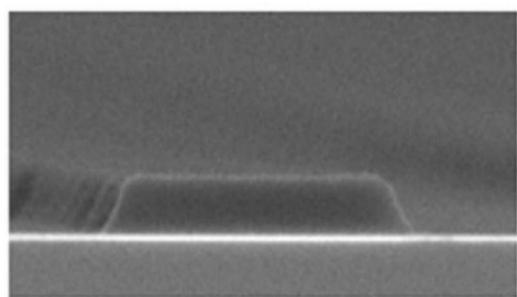


图13

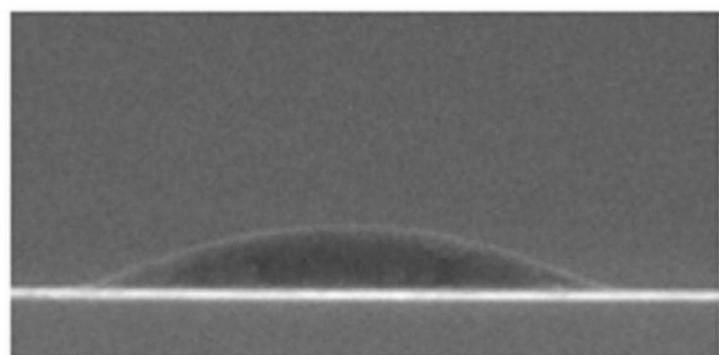


图14

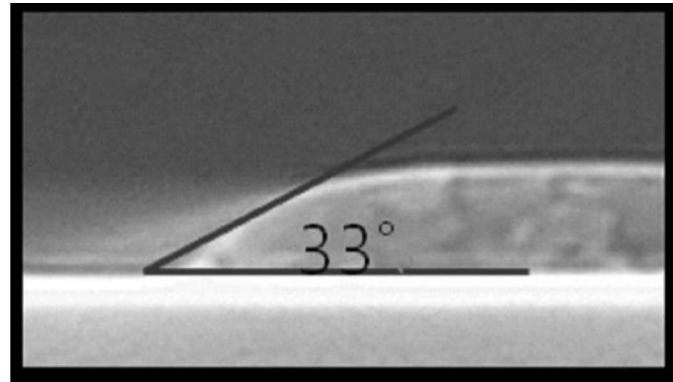


图15

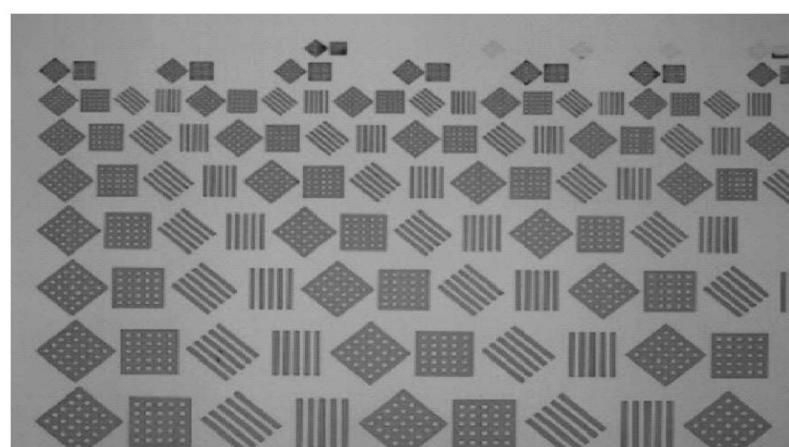


图16

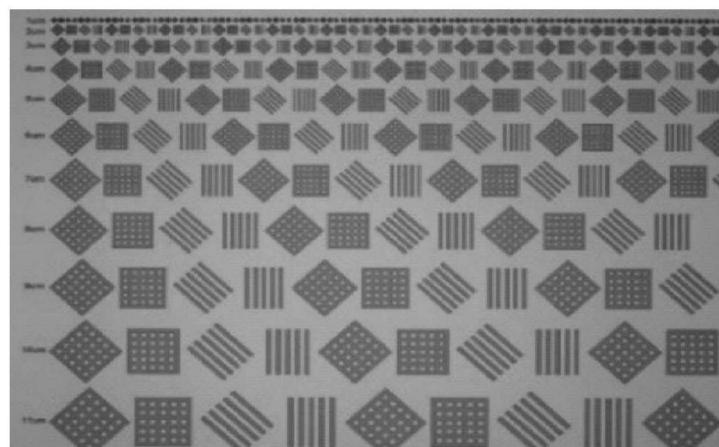


图17

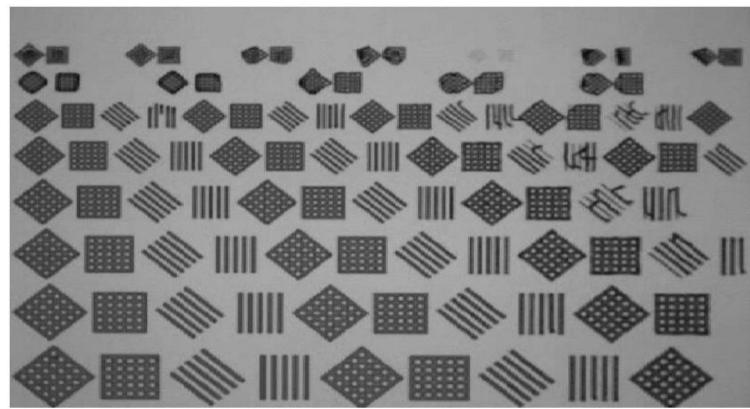


图18

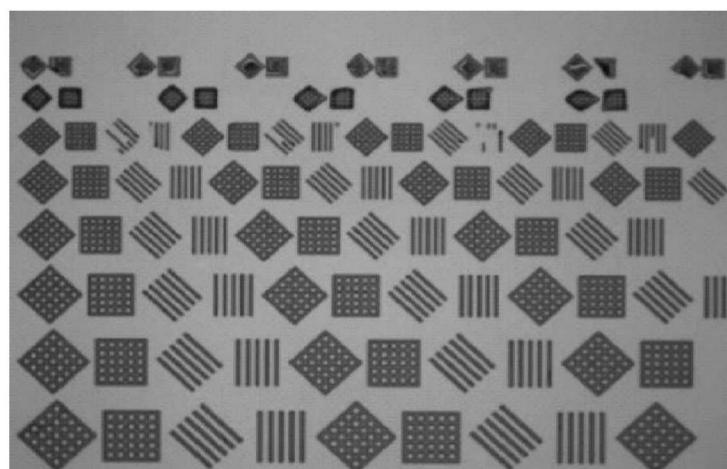


图19

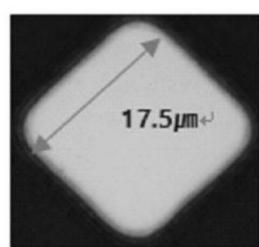


图20

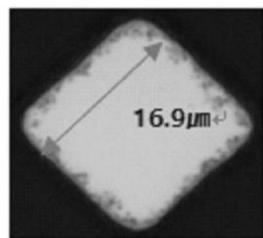


图21

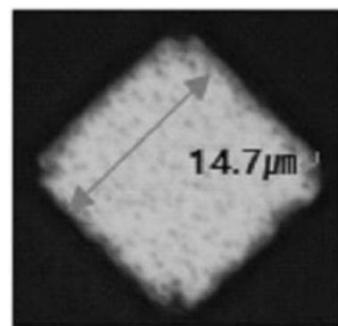


图22

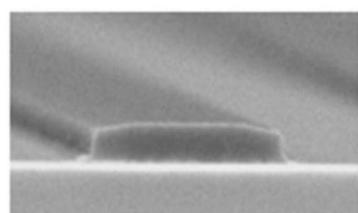


图23

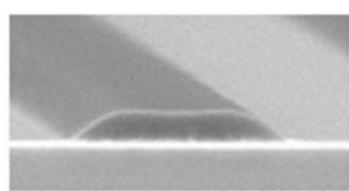


图24

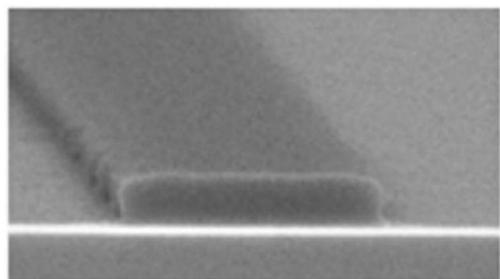


图25

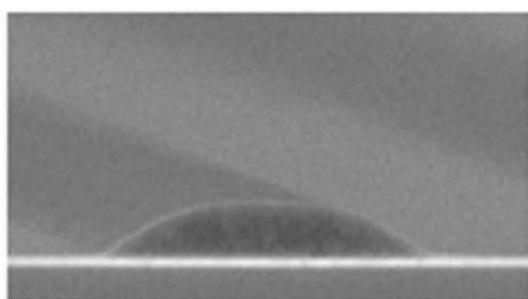


图26

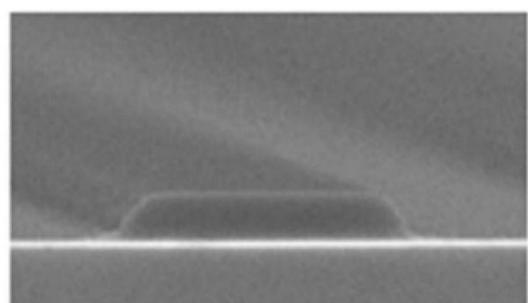


图27

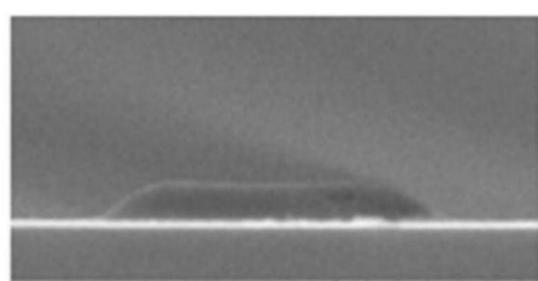


图28