(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0137688
(43) 공개일자 2021년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/26 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/2603 (2013.01)
C08G 65/2606 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0055843
(22) 출원일자 2020년05월11일
심사청구일자 2020년05월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주식회사 씨씨텍
경기도 화성시 팔탄면 시청로721번길 72
(72) 발명자
박이순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김제섭
경기도 화성시 팔탄면 시청로721번길 72
Genggongwo Shi
경기도 화성시 팔탄면 시청로721번길 72
(74) 대리인
유미특허법인

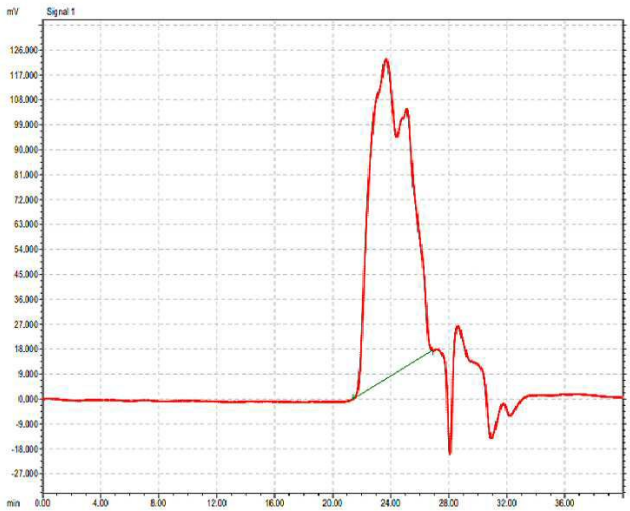
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **흑색 안료와의 분산형이 우수한 폴리에스터계 바인더 고분자 포함 흑색 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 전자 소자**

(57) 요 약

광중합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 흑색 염안료; 분산제; 바인더 고분자 및 용매를 포함하고, 상기 바인더 고분자는 디에폭사이드 출발물질을 카복실기 함유 이중 결합 단량체와 1단계 반응을 하여 얻은 디올 중간체를 디안하이드라이드 단량체와 축합 주압을 하여얻은 메타크릴레이트 및 이타콘계 바인더 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물이 소개된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 65/2615 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)
H01L 27/3246 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415162378
과제번호 10063289
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략적 핵심소재 기술개발사업
연구과제명 무편광판 AMOLED 소자 구현을 위한 고내열 네가티브 감광형 블랙 패턴 소재 및 공정 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)덕산테코피아
연구기간 2016.03.01~2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

분자당 2 이상의 카르복실기를 포함하는 카르복실산 화합물 및 분자당 1이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 화합물을 반응시키는 제1 반응 단계; 및

상기 제1 반응 단계에서 생성된 생성물을 모노안하이드라이드 화합물 또는 디안하이드라이드 화합물과 반응시키는 제2 반응 단계를 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에폭시 화합물은 분자당 1개의 에폭시기 및 이중 결합을 포함하고,

상기 제2 반응 단계에서 생성물을 디안하이드라이드 화합물과 반응시키는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 반응 단계에서 생성물을 디안하이드라이드 화합물 및 분자당 2개 이상의 알킬기를 포함하는 디올 화합물과 반응시키는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에폭시 화합물은 분자당 2개의 에폭시기를 포함하고,

상기 제2 반응 단계에서 생성물을 모노안하이드라이드 화합물과 반응시키고,

상기 카르복실산 화합물 및 모노안하이드라이드 화합물 중 1종 이상은 이중 결합을 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 카르복실산 화합물은 분자당 2개의 카르복실기를 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 카르복실산 화합물은 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판 (2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane 6FDC), 4,4'-디카르복시디페닐 에테르(4,4'-Dicarboxydiphenyl Ether, ODC),

이타콘 산(Itaconic acid, ITC), 메틸렌 디살리실 산(Methylene disalicylic Acid, MLDC) 및 옥타플루오로 아디프 산(Octafluoroadipic Acid, 8FDC) 중 1종 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 에폭시 화합물은 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA)을 포함하고,

상기 디안하이드라이드 화합물은 4,4'-(헥사플루오로 이소프로필리덴)디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride, 6FDA), 5-(2,5-디옥소 테트라 히드로 퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실릭 안하이드라이드(5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride, MCDA) 및 4,4'-바이프탈릭 안하이드라이드 (4,4'-Biphthalic Anhydride, BPDA) 중 1종 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 디올 화합물은 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸(3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, XDO), 4,4'-비스-(히드록시에톡시)디페닐디메틸메탄(4,4'-bis-(Hydroxyethoxy)diphenyldimethylmethane, BDO) 및 비스 [4-(2-히드록시에톡시)페닐] 술폰(Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone, SDO) 중 1종 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

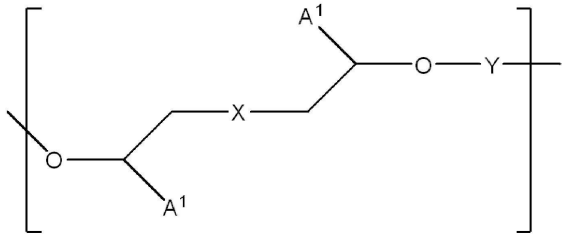
상기 에폭시 화합물은 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(Bisphenol A diglycidyl ether, BEP), 1,4-시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 (1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether, CHEP), 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시크로헥산카르복실레이트 (3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, JEP), 레조르시놀 디글리시딜에테르 (Resorcinol diglycidyl ether, REP) 및 1,3-비스[2-(7-옥사비시클로[4.1.0]헵탄-3-일)에틸]-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, SIEP) 중 1종 이상을 포함하고,

상기 모노안하이드라이드 화합물은 이타코닉 안하이드라이드(Itaconic anhydride, ITA), 트리멜리틱 안하이드라이드 (Trimelletic anhydride, TMA), 4-페닐에티닐프탈릭 안하이드라이드 (4-Phenylethynylphthalic Anhydride, PEPA), 프탈릭 안하이드라이드(Phthalic anhydride, PAn) 및 시스-1,2,3,6-테트라히드로프탈릭 안하이드라이드 (Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, TPAn) 중 1종 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법.

청구항 10

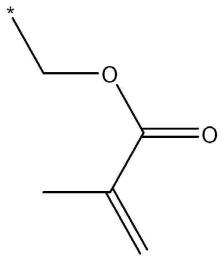
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자.

[화학식 1]

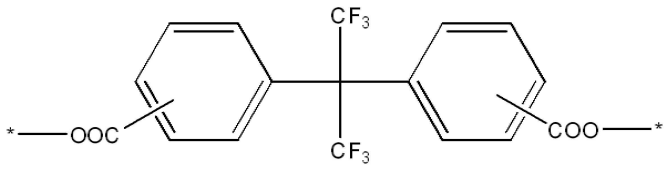


(화학식 1에서 A^1는 하기 화학식 A-1로 표시되는 치환기이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Y는 화학식 Y-1 내지 Y-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

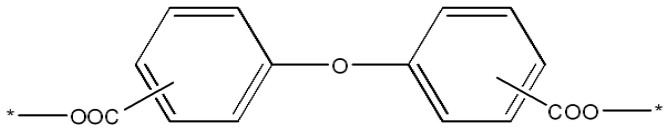
[화학식 A-1]



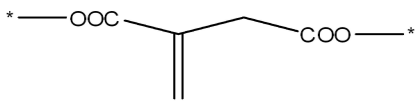
[화학식 X-1]



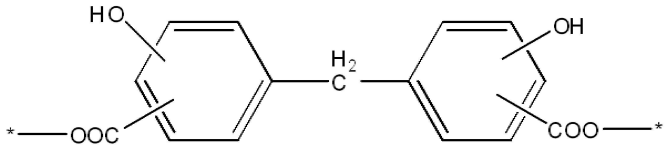
[화학식 X-2]



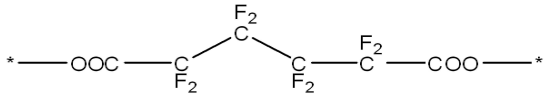
[화학식 X-3]



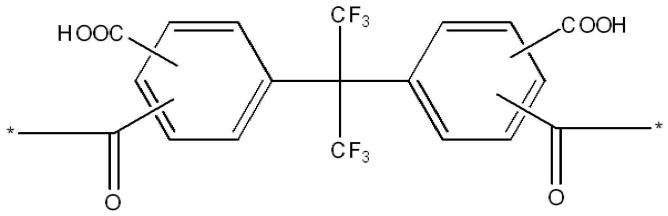
[화학식 X-4]



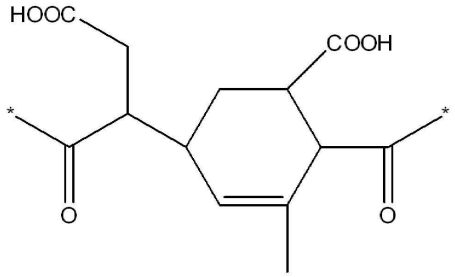
[화학식 X-5]



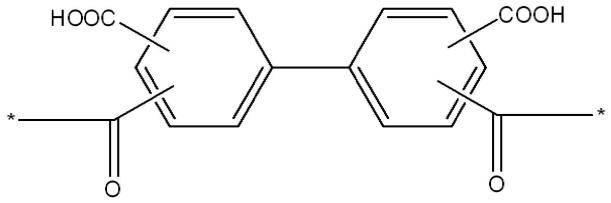
[화학식 Y-1]



[화학식 Y-2]



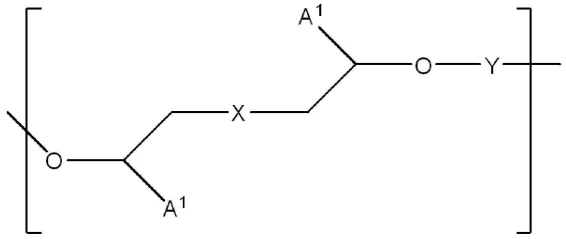
[화학식 Y-3]



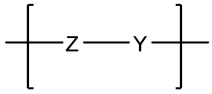
청구항 11

하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자.

[화학식 1]

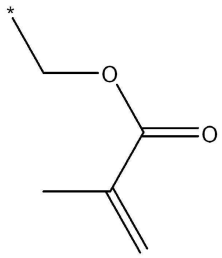


[화학식 2]

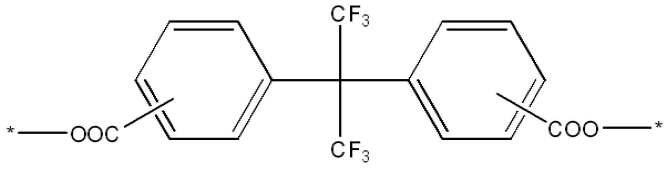


(화학식 1 및 화학식 2에서 A^1는 하기 화학식 A-1로 표시되는 치환기이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Y는 화학식 Y-1 내지 Y-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Z는 화학식 Z-1 내지 Z-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

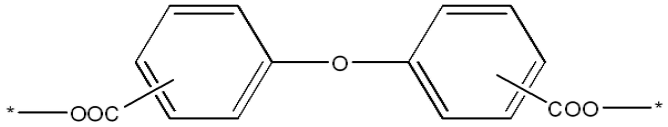
[화학식 A-1]



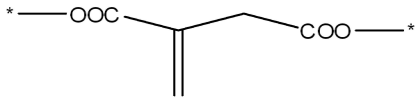
[화학식 X-1]



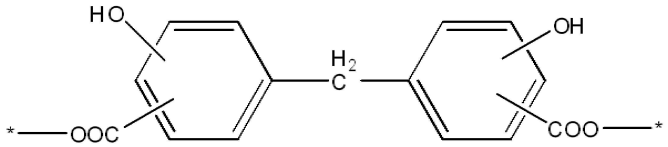
[화학식 X-2]



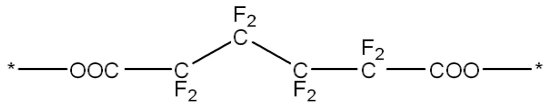
[화학식 X-3]



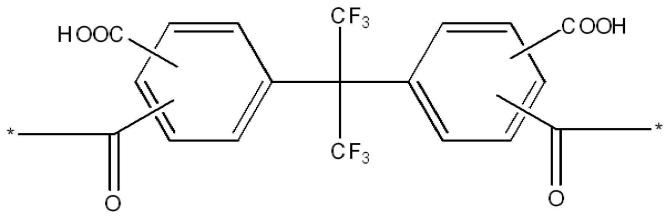
[화학식 X-4]



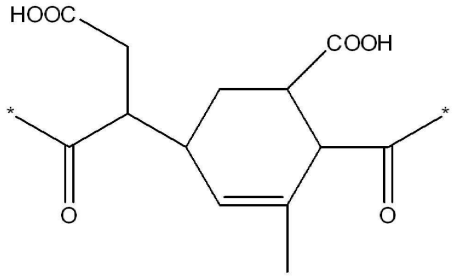
[화학식 X-5]



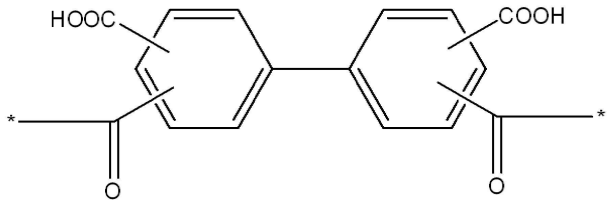
[화학식 Y-1]



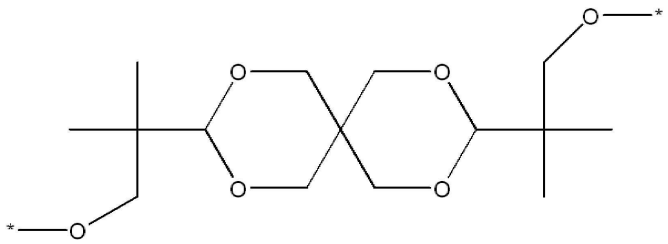
[화학식 Y-2]



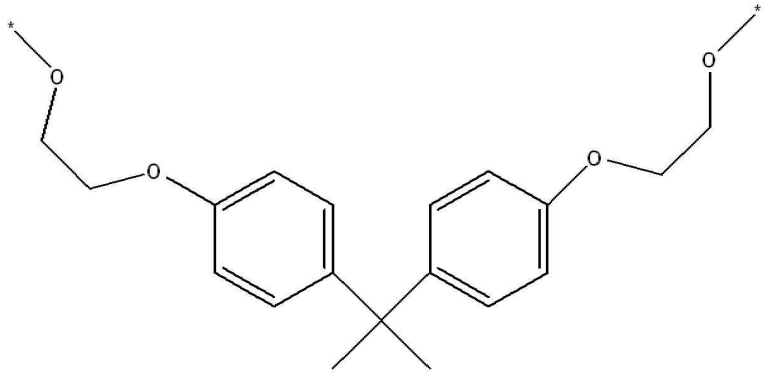
[화학식 Y-3]



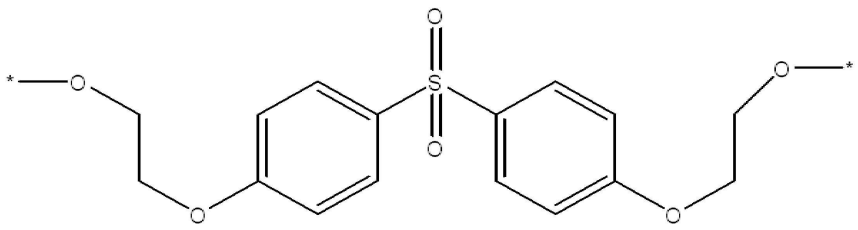
[화학식 Z-1]



[화학식 Z-2]



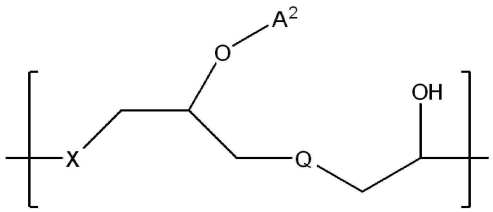
[화학식 Z-3]



청구항 12

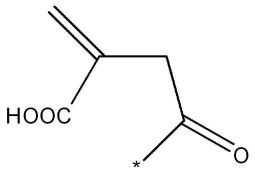
하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자.

[화학식 3]

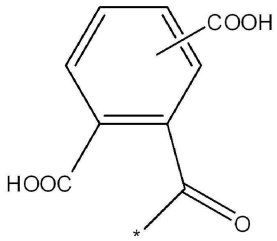


(화학식 3에서 A^2는 하기 화학식 A-2-1 내지 A-2-5로 표시되는 치환기 중 1종 이상이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Q는 화학식 Q-1 내지 Q-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

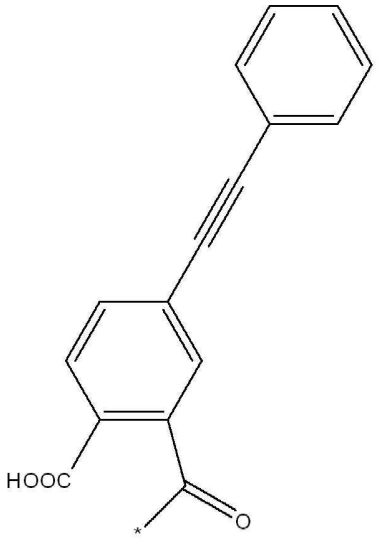
[화학식 A-2-1]



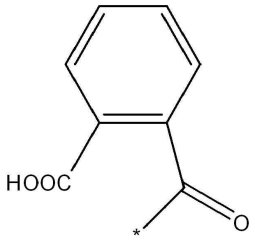
[화학식 A-2-2]



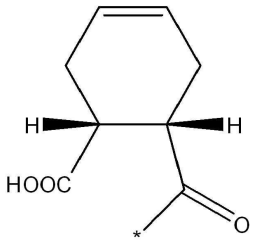
[화학식 A-2-3]



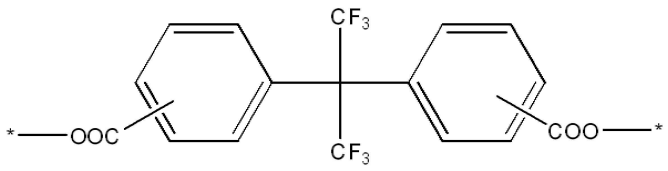
[화학식 A-2-4]



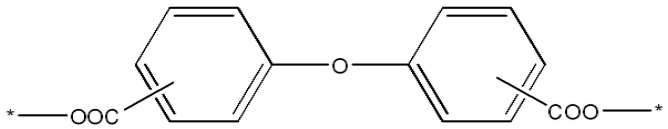
[화학식 A-2-5]



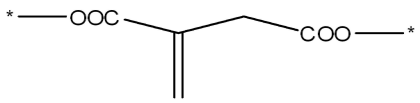
[화학식 X-1]



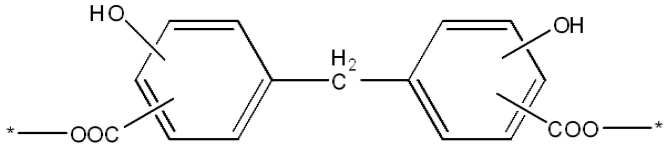
[화학식 X-2]



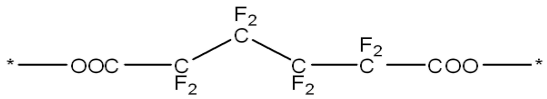
[화학식 X-3]



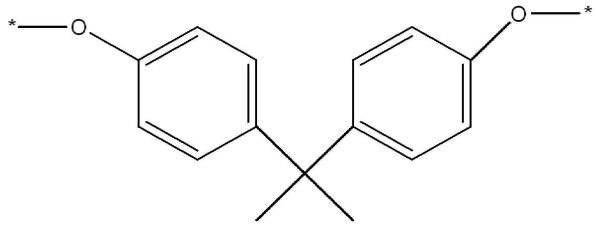
[화학식 X-4]



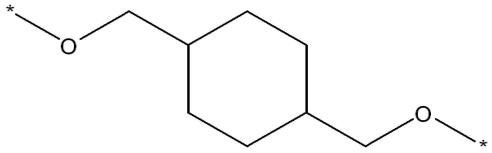
[화학식 X-5]



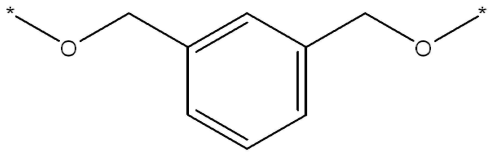
[화학식 Q-1]



[화학식 Q-2]



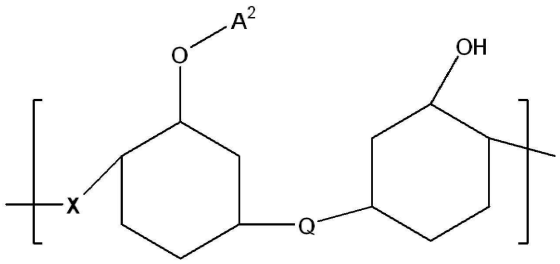
[화학식 Q-3]



청구항 13

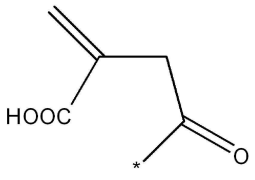
하기 화학식 3로 표시되는 반복단위를 포함하는 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자.

[화학식 4]

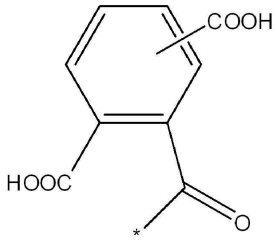


(화학식 4에서 A^2는 하기 화학식 A-2-1 내지 A-2-5로 표시되는 치환기 중 1종 이상이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Q는 화학식 Q-4 내지 Q-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

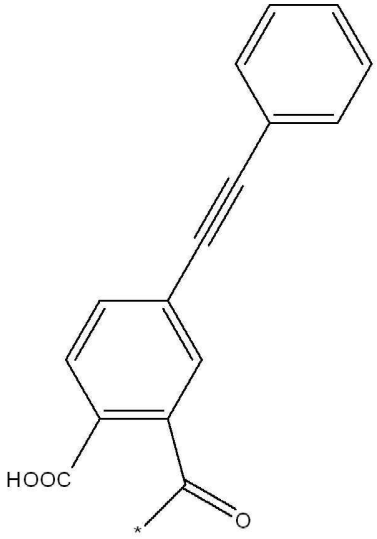
[화학식 A-2-1]



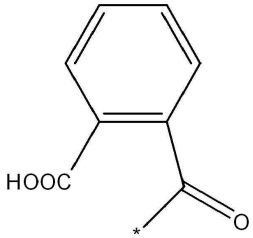
[화학식 A-2-2]



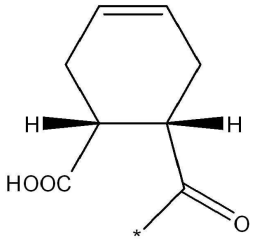
[화학식 A-2-3]



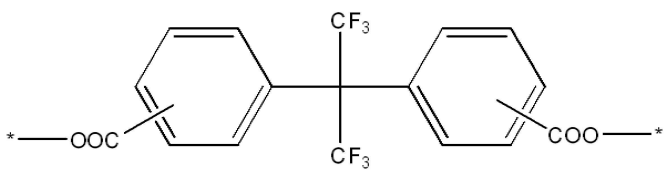
[화학식 A-2-4]



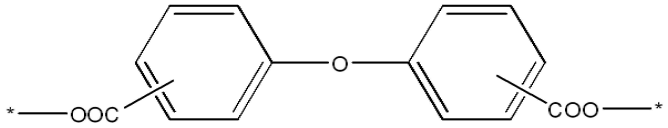
[화학식 A-2-5]



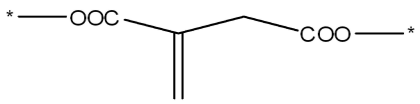
[화학식 X-1]



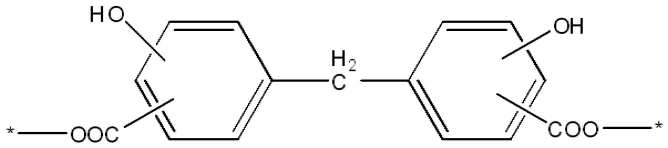
[화학식 X-2]



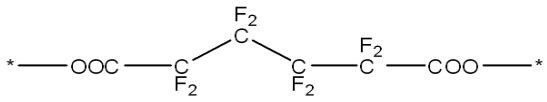
[화학식 X-3]



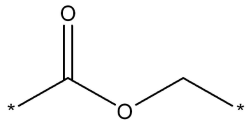
[화학식 X-4]



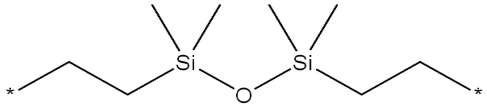
[화학식 X-5]



[화학식 Q-4]



[화학식 Q-5]



청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 바인더 고분자;

광중합 개시제;

광증감제;

다관능성 모노머;

흑색 염안료;

분산제; 및

용매를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

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

감광성 수지 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 바인더 고분자 5 중량% 내지 40 중량%

상기 광중합 개시제 3 중량% 내지 8 중량%,

상기 광증감제 1 중량% 내지 3 중량%,

상기 다관능성 모노머 3 중량% 내지 12 중량%,

상기 흑색 염안료 30 중량% 내지 60 중량%,

상기 분산제 1 중량% 내지 5 중량%, 및

상기 용매를 잔부량으로 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 용매는,

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

상기 기타 용매는,

DMAc (N,N-dimetylacetamide),

EGME (ethylene glycol monomethyl ether), 및

PGME (propylene glycol methyl ether)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 18

제14항에 기재된 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 화수 구획 층.

청구항 19

제18항에 기재된 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 실시예는 흑색 안료와의 분산형이 우수한 폴리에스터계 바인더 고분자 포함 흑색 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 전자 소자에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 유기 발광 다이오드의 화소 구획 층 및 기타 전자 소자의 미세 패턴을 형성하는데 사용되는 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 형성된 화소 구획 층, 및 화소 구획 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0004] 폴리이미드 기반의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조되는 OLED 소자의 문제점을 개선하기 위하여 내열성이 우수한 카도 부분 (cardo moiety)을 포함하는 고분자를 바인더 고분자 (binder polymer) 로 하고 여기에 광개시제, 다관능성단량체, 흑색 안료, 참가제 들을 유기 용매에 용해 및 분산시킨 흑색 네가티브형 감광성 수지 조성물이 개발되어 사용되어 왔다. 그러나 카도계 고분자를 바인더 고분자로 사용한 흑색 광감성 수지 조성물을 UV노광 감도가 낮고, OLED 소자의 고해상도화에 필요한 PDL 미세 패턴을 얻기 어려울 뿐 아니라 흑색 안료의 농도를 높이는데 한도가 있는 문제점이 있다.

[0005] 일 예로 카도계 고분자를 바인더 고분자로 사용한 흑색 감광성 수지 조성물은 흑색 안료를 1 내지 20 중량% 정도 포함하며 OD (optical density) 가 0.5/㎛ 정도의 흑색도를 나타낸다. 이 경우, OD가 1/㎛ 이상으로 요구되는 OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 구현하는 데 문제가 있다.

[0006] 구체적으로 흑색 감광성 수지 조성물의 바인더 고분자로 사용된 대표적인 카도계 고분자는 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 (fluorene epoxy acrylate, 이하 "FEA"로 표시함) 의 두 알콜 (-OH)기와 BPDA의 두 anhydride기와의 에스터화 (esterificatioin) 반응으로 합성되었다.

[0007] 풀루오렌 에폭시 아크릴레이트 (FEA) 구조에서 고리 구조의 탄소를 포함하는 화합물은 카도계 화합물로 불리우고 있다.

[0008] 그러나 디올 (diol) 구조인 FEA 단량체의 분자량은 607g/mol로 높아 FEA 디올에 포함된 아크릴레이트 이중결합기의 무게비는 0.237wt%로 낮아 이를 포함한 흑색 광감성 수지 조성물은 UV 노광 감도가 낮고, OLED 소자의 고해상도 PDL 패턴을 수득하기가 어려울 뿐 아니라 흑색 안료의 농도를 높이는데 한도가 있어 광학 밀도 (OD) 가 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 실시예에서는 내열성, 내화학성, 흑색도가 우수할 뿐 아니라 형성되는 미세 패턴의 정밀도가 우수한 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물 (포토레지스트, photoresist)을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 일 구현에는 상기 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조되는 OLED, 액정표시장치, 터치 스크린 패널 등을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법은 분자당 2 이상의 카르복실기를 포함하는 카르복실산 화합물 및 분자당 1이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 화합물을 반응시키는 제1 반응 단계; 및 제1 반응 단계에서 생성된 생성물을 모노안하이드라이드 화합물 또는 디안하이드라이드 화합물과 반응시키는 제2 반응 단계를 포함한다.

[0012] 에폭시 화합물은 분자당 1개의 에폭시기 및 이중 결합을 포함하고, 제2 반응 단계에서 생성물을 디안하이드라이드 화합물과 반응시킬 수 있다.

[0013] 제2 반응 단계에서 생성물을 디안하이드라이드 화합물 및 분자당 2개 이상의 알킬기를 포함하는 디올 화합물과 반응시킬 수 있다.

[0014] 에폭시 화합물은 분자당 2개의 에폭시기를 포함하고, 제2 반응 단계에서 생성물을 모노안하이드라이드 화합물과 반응시키고, 카르복실산 화합물 및 모노안하이드라이드 화합물 중 1종 이상은 이중 결합을 포함할 수 있다.

[0015] 카르복실산 화합물은 분자당 2개의 카르복실기를 포함할 수 있다.

[0016] 카르복실산 화합물은 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판 (2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane 6FDC), 4,4'-디카르복시디페닐 에테르(4,4'-Dicarboxydiphenyl Ether, ODC),

이타콘 산(Itaconic acid, ITC), 메틸렌 디살리실 산(Methylene disalicylic Acid, MLDC) 및 옥타플루오로 아디프 산(Octafluoroadipic Acid, 8FDC) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

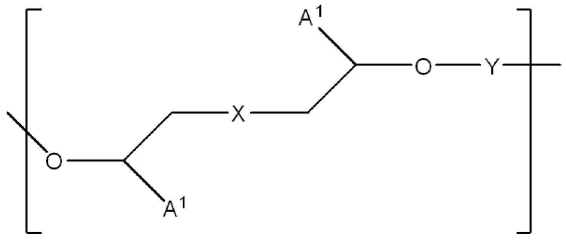
[0017] 에폭시 화합물은 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA)을 포함하고, 디안하이드라이드 화합물은 4,4'-(헥사플루오로 이소프로필리덴)디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride, 6FDA), 5-(2,5-디옥소 테트라 히드로 퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실릭 안하이드라이드(5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride, MCDA) 및 4,4'-바이프탈릭 안하이드라이드 (4,4'-Biphthalic Anhydride, BPDA) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 디올 화합물은 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸(3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, XDO), 4,4'-비스-(히드록시에톡시)디페닐디메틸메탄(4,4'-bis-(Hydroxyethoxy)diphenyldimethylmethane, BDO) 및 비스 [4-(2-히드록시에톡시)페닐] 술폰(Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone, SDO) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 에폭시 화합물은 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(Bisphenol A diglycidyl ether, BEP), 1,4-시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 (1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether, CHEP), 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시크로헥산카르복실레이트 (3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, JEP), 레조르시놀 디글리시딜에테르 (Resorcinol diglycidyl ether, REP) 및 1,3-비스[2-(7-옥사비시클로[4.1.0]헵탄-3-일)에틸]-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, SIEP) 중 1종 이상을 포함하고, 모노안하이드라이드 화합물은 이타코닉 안하이드라이드 (Itaconic anhydride, ITA), 트리멜리틱 안하이드라이드 (Trimelletic anhydride, TMA), 4-페닐에티닐프탈릭 안하이드라이드 (4-Phenylethynylphthalic Anhydride, PEPA), 프탈릭 안하이드라이드(Phthalic anhydride, PAn) 및 시스-1,2,3,6-테트라히드로프탈릭 안하이드라이드 (Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, TPAn) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

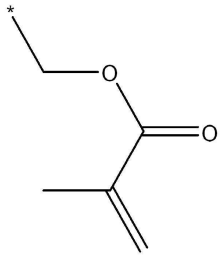
[0021] 본 발명의 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0022] [화학식 1]

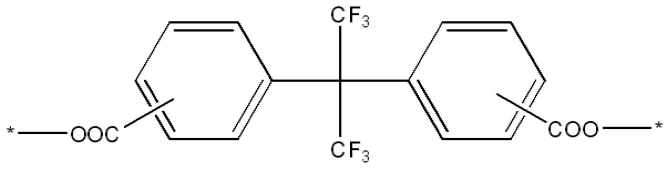
[0023] 

[0024] (화학식 1에서 A^1는 하기 화학식 A-1로 표시되는 치환기이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Y는 화학식 Y-1 내지 Y-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

[0025] [화학식 A-1]

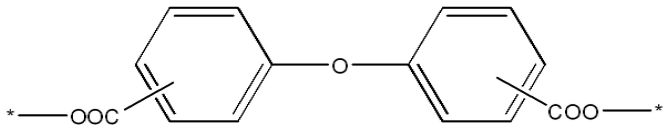
[0026] 

[0027] [화학식 X-1]



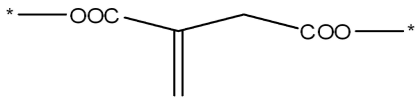
[0028]

[0029] [화학식 X-2]



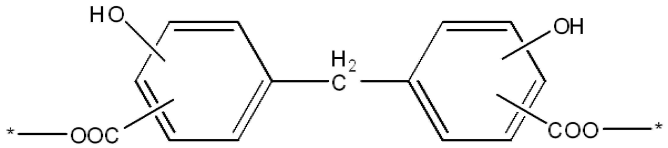
[0030]

[0031] [화학식 X-3]



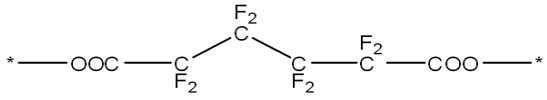
[0032]

[0033] [화학식 X-4]



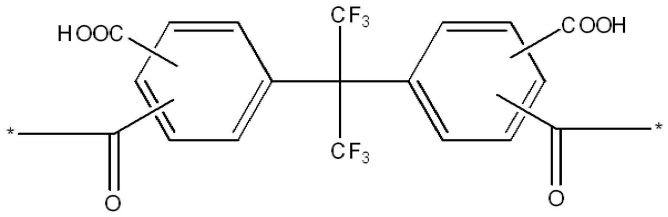
[0034]

[0035] [화학식 X-5]



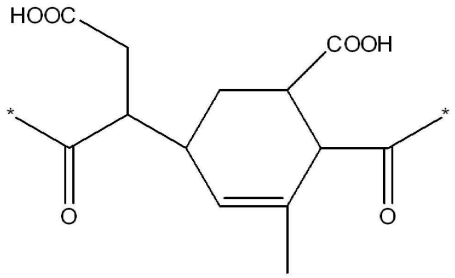
[0036]

[0037] [화학식 Y-1]



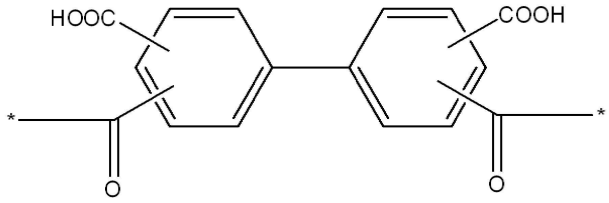
[0038]

[0039] [화학식 Y-2]



[0040]

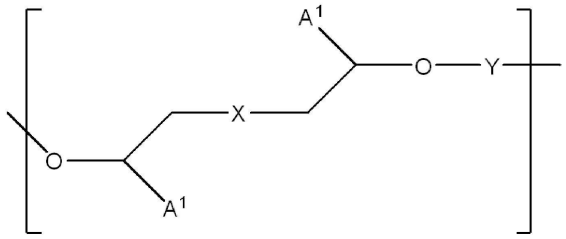
[0041] [화학식 Y-3]



[0042]

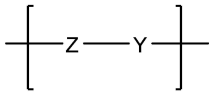
[0044] 본 발명의 또다른 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0045] [화학식 1]



[0046]

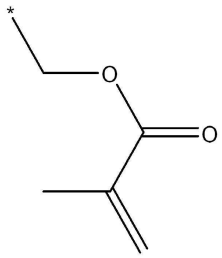
[0047] [화학식 2]



[0048]

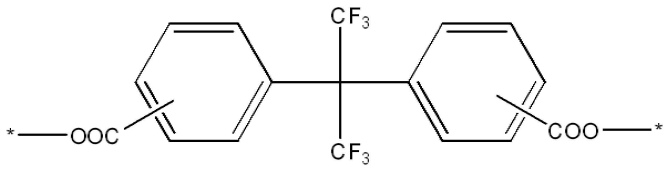
[0049] (화학식 1 및 화학식 2에서 A^1는 하기 화학식 A-1로 표시되는 치환기이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Y는 화학식 Y-1 내지 Y-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Z는 화학식 Z-1 내지 Z-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

[0050] [화학식 A-1]



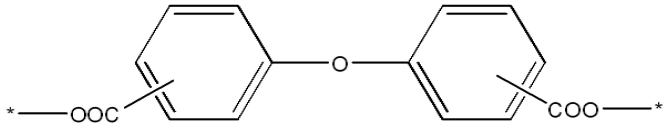
[0051]

[0052] [화학식 X-1]



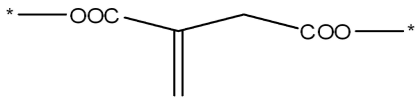
[0053]

[0054] [화학식 X-2]



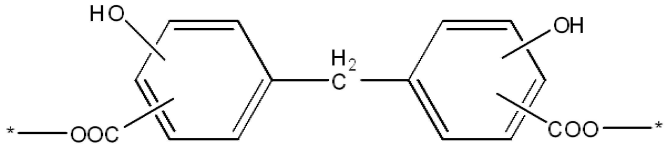
[0055]

[0056] [화학식 X-3]



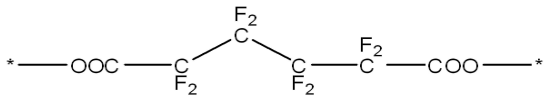
[0057]

[0058] [화학식 X-4]



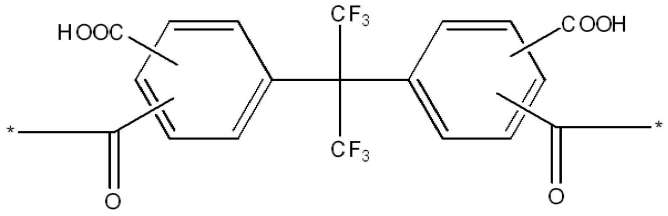
[0059]

[0060] [화학식 X-5]



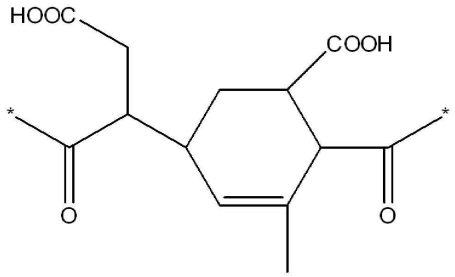
[0061]

[0062] [화학식 Y-1]



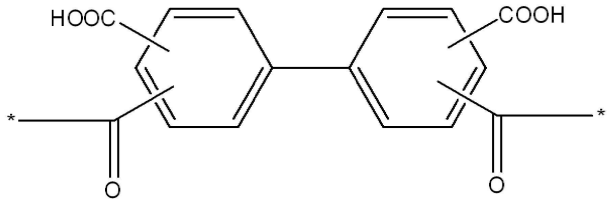
[0063]

[0064] [화학식 Y-2]



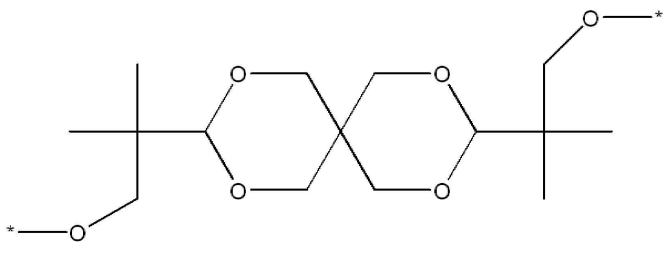
[0065]

[0066] [화학식 Y-3]



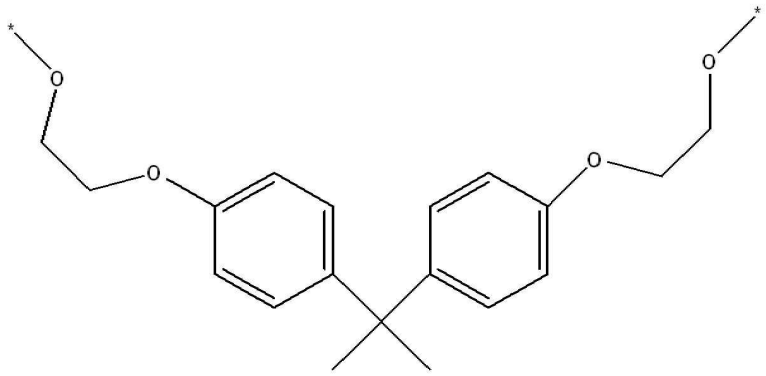
[0067]

[0068] [화학식 Z-1]



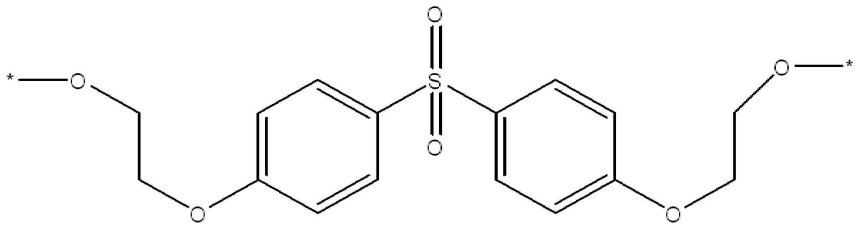
[0069]

[0070] [화학식 Z-2]



[0071]

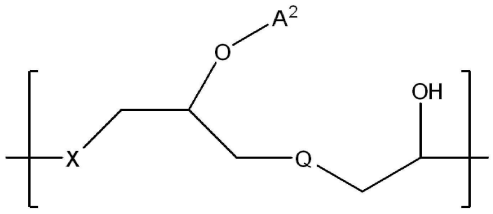
[0072] [화학식 Z-3]



[0073]

[0075] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함한다.

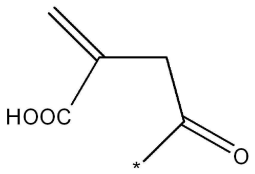
[0076] [화학식 3]



[0077]

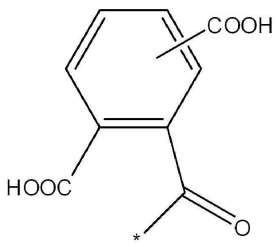
[0079] (화학식 3에서 A^2는 하기 화학식 A-2-1 내지 A-2-5로 표시되는 치환기 중 1종 이상이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Q는 화학식 Q-1 내지 Q-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

[0080] [화학식 A-2-1]



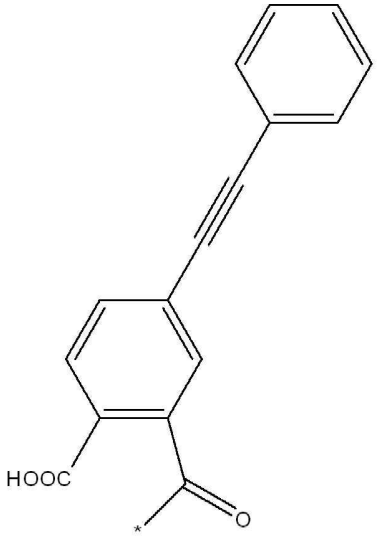
[0081]

[0082] [화학식 A-2-2]



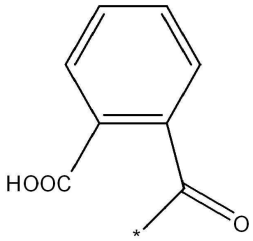
[0083]

[0084] [화학식 A-2-3]



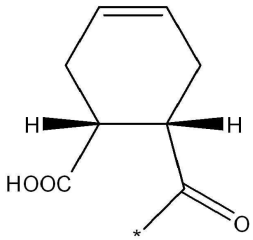
[0085]

[0086] [화학식 A-2-4]



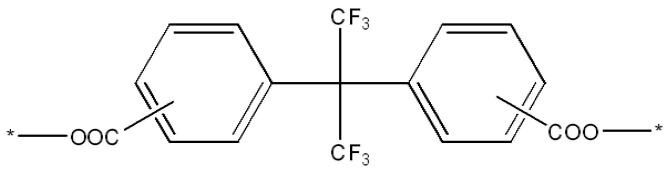
[0087]

[0088] [화학식 A-2-5]



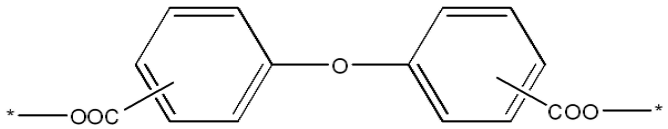
[0089]

[0090] [화학식 X-1]



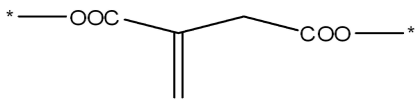
[0091]

[0092] [화학식 X-2]



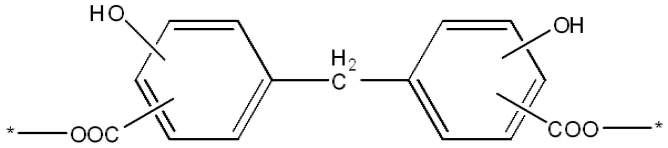
[0093]

[0094] [화학식 X-3]



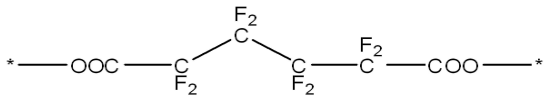
[0095]

[0096] [화학식 X-4]



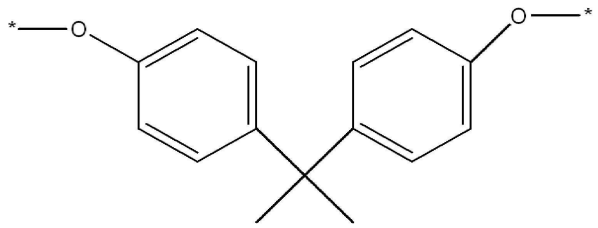
[0097]

[0098] [화학식 X-5]



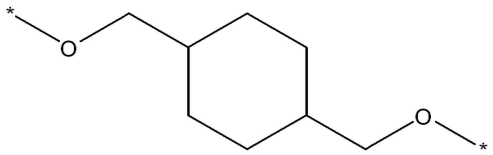
[0099]

[0101] [화학식 Q-1]



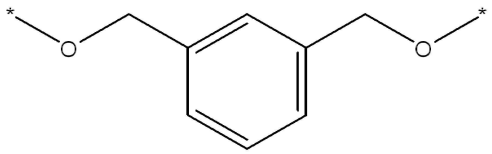
[0102]

[0103] [화학식 Q-2]



[0104]

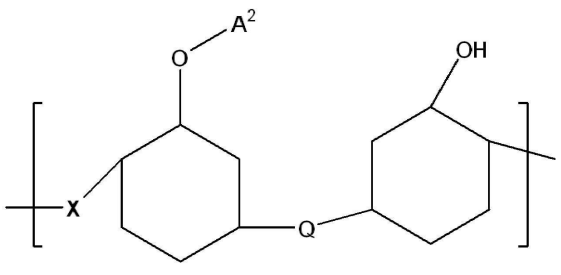
[0105] [화학식 Q-3]



[0106]

[0108] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0109] [화학식 4]

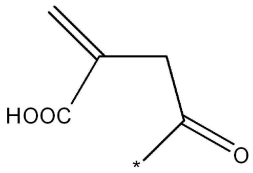


[0110]

[0111] (화학식 4에서 A^2는 하기 화학식 A-2-1 내지 A-2-5로 표시되는 치환기 중 1종 이상이고, X는 화학식 X-1 내지

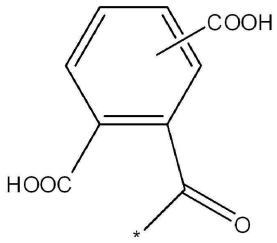
X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Q는 화학식 Q-4 내지 Q-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

[0112] [화학식 A-2-1]



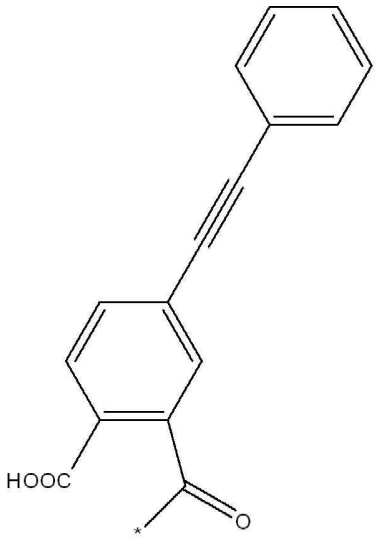
[0113]

[0114] [화학식 A-2-2]



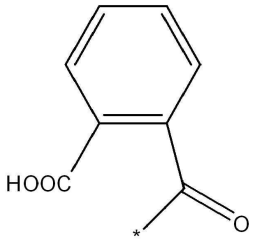
[0115]

[0116] [화학식 A-2-3]



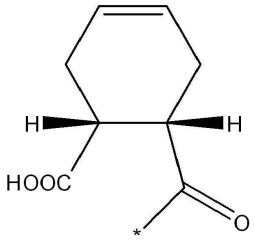
[0117]

[0118] [화학식 A-2-4]



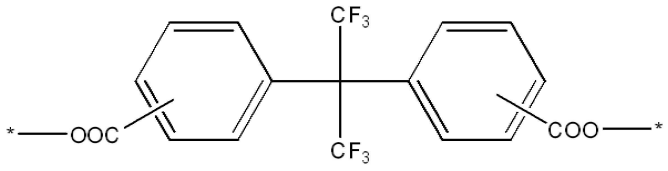
[0119]

[0120] [화학식 A-2-5]



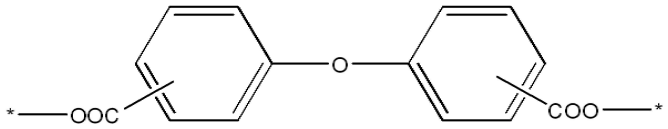
[0121]

[0122] [화학식 X-1]



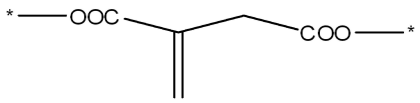
[0123]

[0124] [화학식 X-2]



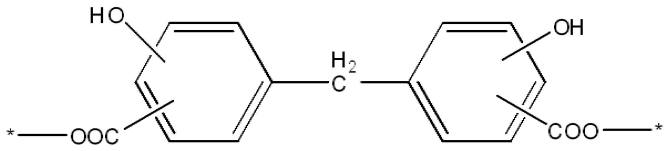
[0125]

[0126] [화학식 X-3]



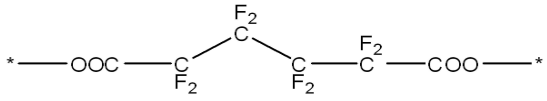
[0127]

[0128] [화학식 X-4]



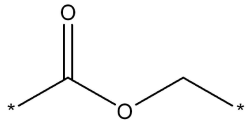
[0129]

[0130] [화학식 X-5]



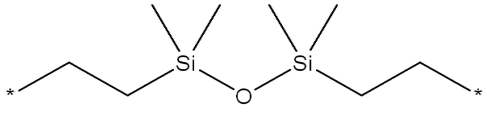
[0131]

[0132] [화학식 Q-4]



[0133]

[0134] [화학식 Q-5]



[0135]

[0136] 본 발명의 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물은 전술한 바인더 고분자; 광중합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 흑색 염안료; 분산제; 및 용매를 포함한다.

[0137] 감광성 수지 조성물은 유기 발광 다이오드의 화소 구획 층 형성용 흑색 네가티브형 감광성 수지 조성물일 수 있다.

[0138] 바인더 고분자 5 중량% 내지 40 중량% 광중합 개시제 3 중량% 내지 8 중량%, 광증감제 1 중량% 내지 3 중량%, 다관능성 모노머 3 중량% 내지 12 중량%, 흑색 염안료 30 중량% 내지 60 중량%, 분산제 1 중량% 내지 5 중량% 및 용매를 잔부량으로 포함할 수 있다.

[0139] 용매는, PGMEA (propyleneglycol monomethylether acetate) 단독 용매, 또는 85 중량% 이상의 PGMEA 및 잔부량의 기타 용매가 혼합된 PGMEA 혼합 용매를 포함하고, 기타 용매는, DMAc (N,N-dimetylacetamide), EGME (ethylene glycol monomethyl ether), 및 PGME (propylene glycol methyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0140] 본 발명의 일 실시예에 의한 화수 구획 층은 전술한 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성될 수 있다.

[0141] 본 발명의 일 실시예에 의한 전자 소자는 전술한 화소 구획 층을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0142] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 친환경성이 우수한 프로필렌 글라이콜 모노메틸에테르 아세테이트 (propyleneglycol monomethylether acetate; PGMEA 이하 "PGMEA"로서 약칭함) 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하며 흑색 안료와의 분산성이 우수한 비카도 구조의 폴리에스터계 고분자를 바인더 고분자로 한 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물을 제공하여 OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 형성하게 함으로서 OLED 소자의 외광 반사율을 낮추어 시인성을 증가시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0144] 도 1은 메타크릴레이트계 바인더 고분자 BP-1-1의 GPC 그래프이다.

도 2는 이타콘계 바인더 고분자 BP-4-1의 GPC 그래프이다.

도 3은 메타크릴레이트계 바인더 고분자 BP-1-1 및 공중합 바인더 고분자 BP-2-3의 FT-IR 그래프이다.

도 4는 감광성 수지 조성물 실시예 1을 사용하여 얻은 OLED 용 PDL 패턴 광학현미경 사진이다.

도 5은 감광성 수지 조성물 실시예 2를 사용하여 얻은 OLED 용 PDL 패턴 광학현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0145] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

[0146] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0147] 어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

[0148] "치환된" 기는 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 비-수소원자기로 대체된 것이나, 단 원자가(valence) 요구조건이 만족되어야 하고 화학적으로 안정한 화합물이 치환으로부터 발생되어야 한다.

[0149] "알킬"은 일반적으로 명시된 수의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 포화 탄화수소기를 의미한다 (즉, C1-6 알킬은 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6개의 탄소원자를 갖는 알킬기를 말하고, C1-12 알킬은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 또는 12개의 탄소원자를 갖는 알킬기를 말한다). 알킬기의 예는 제한없이, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, i-부틸, t-부틸, 펜트-1-일, 펜트-2-일, 펜트- 3-일, 3-메틸부트-1-일, 3-메틸부트-2-일, 2-메틸부트-2-일, 2,2,2-트리메틸에트-1-일, n-헥실 등을 포함한다.

[0150] "알케닐"은 일반적으로 명시된 수의 탄소원자를 갖는, 하나 이상의 불포화된 탄소-탄소 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 탄화수소기를 의미한다. 알케닐기의 예는 제한없이, 에텐일, 1-프로펜-1-일, 1-프로펜-2-일, 2-프로펜-1-일, 1-부텐-1-일, 1-부텐-2-일, 3-부텐-1-일, 3-부텐-2-일, 2-부텐-1-일, 2-부텐-2-일, 2-메틸-1-프로펜-1-일, 2-메틸-2-프로펜-1-일, 1,3-부타디엔-1-일, 1,3-부타디엔-2-일 등을 포함한다.

[0151] "알키닐"은 일반적으로 명시된 수의 탄소원자를 갖는, 하나 이상의 삼중 탄소-탄소 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 탄화수소기를 의미한다.

[0152] 알키닐기의 예는 제한없이, 에티닐, 1-프로핀-1-일, 2-프로핀-1-일, 1-부틴-1일, 3-부틴-1-일, 3-부틴-2-일, 2-부틴-1-일 등을 포함한다.

[0153] "알카노일" 및 "알카노일아미노"는 각각, 일반적으로 카보닐 탄소를 포함한 명시된 수의 탄소원자를 포함하는 알킬-C(O)- 및 알킬-C(O)-NH-를 의미하며, 여기에서 알킬은 상기 정의한 바와 같다. 알카노일기의 예는 제한없이, 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 펜타노일, 헥사노일 등을 포함한다.

[0154] "알케노일" 및 "알키노일"은 각각 알케닐-C(O)- 및 알키닐-C(O)-을 의미하며, 여기에서 알케닐 및 알키닐은 상기 정의한 바와 같다. 알케노일 및 알키노일은 일반적으로 카보닐 탄소를 제외한 명시된 수의 탄소원자를 포함한다. 알케노일기의 예는 제한없이, 프로페노일, 2-메틸프로페노일, 2-부테노일, 3- 부테노일, 2-메틸-2-부테노일, 2-메틸-3-부테노일, 3-메틸-3-부테노일, 2-펜테노일, 3-펜테노일, 4-펜테노일 등을 포함한다. 알키노일기의 예는 제한없이, 프로피노일, 2-부티노일, 3-부티노일, 2-펜티노일, 3-펜티노일, 4-펜티노일 등을 포함한다.

[0155] "알콕시, " "알콕시카보닐, " 및 "알콕시카보닐아미노"는 각각 알킬-O-, 알케닐-O, 및 알키닐-O; 알킬-O-C(O)-, 알키닐-O-C(O)-; 및 알킬-O-C(O)-NH-, 및 알키닐-O-C(O)-NH-를 의미하며, 여기에서 알킬, 알케닐, 및 알키닐은 상기 정의한 바와 같다. 알콕시기의 예는 제한없이, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시 등을 포함한다. 알콕시카보닐기의 예는 제한없이, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, n-프로폭시카보닐, i-프로폭시카보닐, n- 부톡시카보닐, s-부톡시카보닐, t-부톡시카보닐, n-펜톡시카보닐, s-펜톡시카보닐 등을 포함한다.

[0156] "알킬아미노, " "알킬아미노카보닐, " "디알킬아미노카보닐, " "알킬설포닐," "알킬설피닐, " "설포닐아미노알킬, " 및 "알킬설포닐아미노카보닐" 은 각각 알킬-NH-, 알킬-NH-C(O)-, 알킬2-N-C(O)-, 알킬-S(02)-, 알킬-S(=0)-, HS(02)-NH-알킬-, 및 알킬-S(O)-NH-C(O)-를 의미하며, 여기에서 알킬은 상기 정의한 바와 같다.

[0157] "아미노알킬" 및 "시아노알킬"은 각각 NH2-알킬 및 N=C-알킬을 의미하며, 여기에서 알킬은 상기 정의한 바와 같다.

[0158] "할로," "할로겐" 및 "할로게노"는 상호교환적으로 사용할 수 있으며, 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도를 말한다.

[0159] "할로알킬, " "할로알케닐, " "할로알키닐, " "할로알카노일, " "할로알케노일, " "할로알키노일, " "할로알콕시, " 및 "할로알콕시카보닐"은 각각 하나 이상의 할로겐 원자로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 알카노일, 알케노일, 알키노일, 알콕시, 및 알콕시카보닐기를 의미하며, 여기에서 알킬, 알케닐, 알키닐, 알카노일, 알케노일, 알키노일, 알콕시, 및 알콕시카보닐은 상기 정의한 바와 같다. 할로알킬기의 예는 제한없이, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 펜타플루오로에틸, 펜타클로로에틸 등을 포함한다.

[0160] "하이드록시알킬" 및 "옥소알킬"은 각각 HO-알킬 및 O=알킬을 말하며, 여기에서 알킬은 상기 정의한 바와 같다. 하이드록시알킬 및 옥소알킬기의 예는 제한없이, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 옥소메틸, 옥소에틸, 3-옥소프로필 등을 포함한다.

[0161] "사이클로알킬"은 일반적으로 고리를 포함하는 명시된 수의 탄소원자를 갖는 포화 일환 및 이환 탄화수소 고리를 의미한다(즉, C3-7 사이클로알킬은 고리원으로서 3, 4, 5, 6 또는 7개의 탄소원자를 갖는 사이클로알킬기를 말한다). 사이클로알킬기는, 부착이 원자가 필요조건을 위반하지 않는다면, 임의의 고리 원자에서 부모 기(parent group) 또는 치환체(substituent)에 부착될 수 있다. 마찬가지로, 사이클로알킬기는 치환이 원자가 요구조건을 위반하지 않는다면 하나 이상의 비수소 치환체를 포함할 수 있다.

[0162] 일환 사이클로알킬기의 예는 제한없이, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등을 포함한다. 이환 사이클로알킬기는 제한없이, 바이사이클로[1.1.0]부틸, 바이사이클로[1.1.1]펜틸, 바이사이클로[2.1.0]펜틸, 바이사이클로 [2.1.1]헥실, 바이사이클로 [3.1.0]헥실, 바이사이클로[2.2.1]헵틸, 바이사이클로[3.2.0]헵틸, 바이사이클로[3.1.1]헵틸, 바이사이클로[4.1.0]헵틸, 바이사이클로 [2.2.2]옥틸, 바이사이클로

[3.2.1]옥틸, 바이사이클로[4.1.1]옥틸, 바이사이클로 [3.3.0]옥틸, 바이사이클로 [4.2.0]옥틸, 바이사이클로[3.3.1]노닐, 바이사이클로[4.2.1]노닐, 바이사이클로[4.3.0]노닐, 바이사이클로[3.3.2]데실, 바이사이클로[4.2.2]데실, 바이사이클로[4.3.1]데실, 바이사이클로[4.4.0]데실, 바이사이클로 [3.3.3]운데실, 바이사이클로[4.3.2]운데실, 바이사이클로 [4.3.3]도데실 등을 포함하며, 이들은 부착이 원자가 필요조건을 위반하지 않는다면 임의의 고리 원자에서 부모 기 또는 치환체에 부착될 수 있다.

[0163] "사이클로알케닐"은 일반적으로 고리를 포함하는 명시된 수의 탄소원자를 가지며 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 일환 및 이환 탄화수소 고리를 말한다(즉, C3-7 사이클로알케닐은 고리원으로서 3, 4, 5, 6 또는 7개의 탄소원자를 갖는 사이클로알케닐 그룹을 말한다). 사이클로알케닐은 부착이 원자가 필요조건을 위반하지 않는다면 임의의 고리 원자에서 부모 기 또는 치환체에 부착될 수 있다.

[0164] 마찬가지로, 사이클로알케닐기는 치환이 원자가 요구조건을 위반하지 않는다면 하나 이상의 비수소 치환체를 포함할 수 있다. 유용한 치환체로는 제한없이, 상기 정의한 바와 같은 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 알콕시, 알콕시카보닐, 알카노일 및 할로, 그리고 하이드록시, 머캅토, 니트로 및 아미노를 포함한다.

[0165] "사이클로알카노일" 및 "사이클로알케노일"는 각각 사이클로알킬-C(O)- 및 사이클로알케닐-C(O)-을 말하며, 여기에서 사이클로알킬 및 사이클로알케닐은 상기 정의한 바와 같다. 사이클로알카노일 및 사이클로알케노일은 일반적으로 카보닐 탄소를 제외한 명시된 수의 탄소원자를 포함한다. 사이클로알카노일기는 제한없이, 사이클로프로파노일, 사이클로부타노일, 사이클로펜타노일, 사이클로헥사노일, 사이클로헵타노일, 1-사이클로부테노일, 2-사이클로부테노일, 1-사이클로펜테노일, 2-사이클로펜테노일, 3-사이클로펜테노일, 1-사이클로헥세노일, 2-사이클로헥세노일, 3-사이클로헥세노일 등을 포함한다.

[0166] "사이클로알콕시" 및 "사이클로알콕시카보닐"은 각각 사이클로알킬-O-과 사이클로알케닐-O, 및 사이클로알킬-O-C(O)-과 사이클로알케닐-O-C(O)-을 말하며, 여기에서 사이클로알킬 및 사이클로알케닐은 상기 정의한 바와 같다. 사이클로알콕시 및 사이클로알콕시카보닐은 일반적으로 카보닐 탄소를 제외한 명시된 수의 탄소원자를 포함한다.

[0167] 사이클로알콕시기의 예는 제한없이, 사이클로프로폭시, 사이클로부톡시, 사이클로펜톡시, 사이클로헤속시, 1-사이클로부텐옥시, 2-사이클로부텐옥시, 1-사이클로펜텐옥시, 2-사이클로펜텐옥시, 3-사이클로펜텐옥시, 1-사이클로헥센옥시, 2-사이클로헥센옥시, 3-사이클로헥센옥시 등을 포함한다. 사이클로알콕시카보닐기의 예는 제한없이, 사이클로프로폭시카보닐, 사이클로부톡시카보닐, 사이클로펜톡시카보닐, 사이클로헤속시카보닐, 1-사이클로부텐옥시카보닐, 2-사이클로부텐옥시카보닐, 1-사이클로펜텐옥시카보닐, 2- 사이클로펜텐옥시카보닐, 3-사이클로펜텐옥시카보닐, 1-사이클로헥센옥시카보닐, 2-사이클로헥센옥시카보닐, 3-사이클로헥센옥시카보닐 등을 포함한다.

[0168] "아릴" 및 "아릴렌"은 각각 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택되는 0 내지 4개의 헤테로원자를 함유하는 5- 및 6-원의 일환 방향족기를 포함한 일가 및 이가 방향족기를 말한다. 일환 아릴기의 예는 제한없이, 페닐, 피롤릴, 퓨란일, 티오펜일, 티아졸일, 이소티아졸일, 이미다졸일, 트리아졸일, 테트라졸일, 피라졸일, 옥사졸일, 이소옥사졸일, 피리딘일, 피라진일, 피리다진일, 피리미딘일 등을 포함한다. 아릴 및 아릴렌기는 또한 상기 정의된 융합된 5- 및 6-원 고리를 포함하는 이환 기, 삼환 기 등을 포함한다. 다환 아릴기의 예는 제한없이, 나프틸, 바이페닐, 안트라센일, 피렌일, 카바졸일, 벤즈옥사졸일, 벤조디옥사졸일, 벤조티아졸일, 벤조 이미다졸일, 벤조티오펜일, 퀴놀린일, 이소퀴놀린일, 인돌일, 벤조퓨란일, 퓨린일, 인돌리진일 등을 포함한다. 상기 아릴 및 아릴렌기는 부착이 원자가 필요조건을 위반하지 않는다면 임의의 고리 원자에서 부모 기 또는 치환체에 부착될 수 있다.

[0169] 마찬가지로, 아릴 및 아릴렌기는 치환이 원자가 요구조건을 위반하지 않는다면 하나 이상의 비수소 치환체를 포함할 수 있다. 유용한 치환체로는 제한없이, 상기 정의된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 알콕시, 사이클로알콕시, 알카노일, 사이클로알카노일, 사이클로알케노일, 알콕시카보닐, 사이클로알콕시카보닐, 및 할로, 그리고 하이드록시, 머캅토, 니트로, 아미노, 및 알킬아미노를 포함한다.

[0170] "헤테로사이클" 및 "헤테로사이클일"은 각각 5 내지 7 또는 7 내지 11의 고리원을 갖는 포화, 부분적 불포화, 또는 불포화된 일환 또는 이환 고리를 말한다. 이들 기는 탄소 원자 및 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자로 이루어진 고리원을 가지며, 상기 정의된 임의의 일환 헤테로사이클이 벤젠

고리에 융합된 임의의 이환기를 포함할 수 있다. 질소 및 황 헤테로원자는 임의로 산화될 수 있다. 헤테사이클 고리는 부착이 원자가 필요조건을 위반하지 않는다면, 임의의 헤테로 원자 또는 탄소원자에서 부모 기 또는 치환체에 부착될 수 있다. 마찬가지로, 임의의 탄소 또는 질소 고리원은 치환이 원자가 요구조건을 위반하지 않는다면 비수소 치환체를 포함할 수 있다. 유용한 치환체는 제한없이, 상기 정의된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 알콕시, 사이클로알콕시, 알카노일, 사이클로알카노일, 사이클로알케노일, 알콕시카보닐, 사이클로알콕시카보닐 및 할로, 그리고 하이드록시, 머캅토, 니트로, 아미노, 및 알킬아미노를 포함한다.

[0171] 헤테로사이클의 예는 제한없이, 아크리딘일, 아조신일, 벤즈이미다졸일, 벤조퓨란일, 벤조티오퓨란일, 벤조티오페닐, 벤즈옥사졸일, 벤즈티아졸일, 벤즈트리아졸일, 벤즈테트라졸일, 벤즈이소옥사졸일, 벤즈이소티아졸일, 벤즈이미다졸린일, 카바졸일, 4aH-카바졸일, 카보린일, 크로만일, 크로멘일, 신놀린일, 데카하이드로퀴놀린일, 2H, 6H-1,5,2-디티아진일, 디하이드로푸로 [2,3-b]테트라하이드로퓨란, 퓨란일, 퓨라잔일, 이미다졸리딘일, 이미다졸린일, 이미다졸일, 1H-인다졸일, 인돌렌일, 인돌린일, 인돌리진일, 인돌일, 3H-인돌일, 이소벤조퓨란일, 이소크로만일, 이소인다졸일, 이소인돌린일, 이소인돌일, 이소퀴놀린일, 이소티아졸일, 이소옥사졸일, 모폴린일, 나프탈리딘일, 옥타하이드로이소퀴놀린일, 옥사디아졸일, 1,2,3-옥사디아졸일, 1,2,4-옥사디아졸일, 1,2,5-옥사디아졸일, 1,3,4-옥사디아졸일, 옥사졸리딘일, 옥사졸일, 옥사졸리딘일, 피리미딘일, 펜안트리딘일, 펜안트롤린일, 펜아진일, 페노티아진일, 펜옥사티에닐, 펜옥사진일, 프탈라진일, 피페라진일, 피페리딘일, 프테리딘일, 퓨린일, 피란일, 피라진일, 피라졸리딘일, 피라졸린일, 피라졸일, 피리다진일, 피리도옥사졸, 피리도이미다졸, 피리도티아졸, 피리딘일, 피리딜, 피리미딘일, 피롤리딘일, 피롤린일, 2H-피롤릴, 피롤릴, 퀴나졸린일, 퀴놀린일, 4H-퀴놀리진일, 퀴녹살린일, 퀴누클리딘일, 테트라하이드로퓨란일, 테트라하이드로이소퀴놀린일, 테트라하이드로퀴놀린일, 6H-1,2,5-티아디아진일, 1,2,3-티아디아졸일, 1,2,4-티아디아졸일, 1,2,5-티아디아졸일, 1,3,4-티아디아졸일, 티안트렌일, 티아졸일, 티에닐, 티에노티아졸일, 티에노옥사졸일, 티에노이미다졸일, 티오페닐, 트리아진일, 1,2,3-트리아졸일, 1,2,4-트리아졸일, 1,2,5- 트리아졸일, 1,3,4-트리아졸일, 및 잔테닐을 포함한다.

[0172] "헤테로아릴" 및 "헤테로아릴렌"은 각각 방향족인, 상기 정의된 일가 및 이가의 헤테로사이클 또는 헤테로사이클 기를 말한다. 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌기는 각각 아릴 및 아릴렌기의 서브세트를 나타낸다.

[0173] "아릴알킬" 및 "헤테로아릴알킬" 은 각각 아릴-알킬 및 헤테로아릴-알킬을 의미하며, 여기에서 아릴, 헤테로아릴 및 알킬은 상기 정의한 바와 같다. 이들의 예는 제한없이, 벤질, 플루오레닐메틸, 이미다졸-2-일-메틸 등을 포함한다.

[0174] "아릴알카노일," "헤테로아릴알카노일," "아릴알케노일," "헤테로아릴알케노일," "아릴알키노일," 및 "헤테로아릴알키노일"은 각각 아릴-알카노일, 헤테로아릴- 알카노일, 아릴-알케노일, 헤테로아릴-알케노일, 아릴-알키노일, 및 헤테로아릴-알키노일을 의미하며, 여기에서 아릴, 헤테로아릴, 알카노일, 알케노일, 및 알키노일은 상기 정의한 바와 같다. 이들의 예는 제한없이, 벤조일, 벤질카보닐, 플루오레노일, 플루오렌일메틸카보닐, 이미다졸-2-오일, 이미다졸-2-일-메틸카보닐, 페닐에텐카보닐, 1-페닐에텐카보닐, 1-페닐-프로펜카보닐, 2-페닐-프로펜카보닐, 3-페닐-프로펜카보닐, 이미다졸-2-일-에텐카보닐, 1-(이미다졸-2-일)-에텐카보닐, 1-(이미다졸-2-일)-프로펜카보닐, 2-(이미다졸-2-일)-프로펜카보닐, 3-(이미다졸-2-일)-프로펜카보닐, 페닐에틴카보닐, 페닐프로핀카보닐, (이미다졸-2-일)-에틴카보닐, (이미다졸-2-일)-프로핀카보닐 등을 포함한다.

[0175] "아릴알콕시" 및 "헤테로아릴알콕시"는 각각 아릴-알콕시 및 헤테로아릴-알콕시를 말하며, 여기에서 아릴, 헤테로아릴, 및 알콕시는 상기 정의한 바와 같다. 이들의 예는 제한없이, 벤질옥시, 플루오렌일메틸옥시, 이미다졸-2-일-메틸옥시 등을 포함한다.

[0176] "아릴옥시" 및 "헤테로아릴옥시"는 각각 아릴-O- 및 헤테로아릴-O-을 말하며, 여기에서 아릴 및 헤테로아릴은 상기 정의한 바와 같다. 이들의 예는 제한없이, 펜옥시, 이미다졸-2-일옥시 등을 포함한다.

[0177] "아릴옥시카보닐," "헤테로아릴옥시카보닐," "아릴알콕시카보닐," 및 "헤테로아릴알콕시카보닐"은 각각 아릴옥시-C(O)-, 아릴알콕시-C(O)-, 헤테로아릴알콕시-C(O)-를 말하며, 여기에서 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아릴알콕시, 및 헤테로아릴알콕시는 상기 정의한 바와 같다. 이들의 예는 제한없이, 펜옥시카보닐, 이미다졸-2-일옥시카보닐, 벤질옥시카보닐, 플루오렌일메틸옥시카보닐, 이미다졸-2-일-메틸옥시카보닐 등을 포함한다.

[0178] "알킬티오, " "알킬티오알킬," 및 "아릴티오"는 각각 -S-알킬, 알킬티오로 치환된 알킬, 및 -S-아릴을 의미하며, 여기에서 알킬 및 아릴은 상기 정의한 바와 같다.

[0179] "아릴설포닐" 및 "아릴설피닐"은 각각 아릴-S(O_2)- 및 아릴-S(=O)-을 의미하며, 여기에서 아릴은 상기 정의한 바와 같다.

[0180] 화학식으로 표현된 화학 구조의 화합물은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 치환된 화합물인 경우, 치환 가능한 부분이 전술한 치환기로 치환될 수 있다.

[0181] 본원 명세서 전체에서, "유기 발광 다이오드"는 "OLED"로서 약칭될 수 있으며, "화소 구획 층"은 "PDL"로서 약칭될 수 있고, "흑색 염안료"는 "흑색 염료 또는 안료"를 의미한다.

[0182] 본원 명세서 전체에서, "카도계"는 플루오렌 고리 구조의 탄소를 모두 포함하는 구조를 의미한다.

[0183] 본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학 결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.

[0184] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

[0186] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0187] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0189] 본 발명의 명세서 전체에서, "유기 발광 다이오드"는 "OLED"로서 약칭될 수 있으며, "화소 구획 층"은 "PDL"로서 약칭될 수 있다.

[0191] 본 발명의 일 실시예는 비카도 구조의 바인더 고분자 들을 제시하는 것이다. 이들 바인더 고분자는 OLED의 PDL 층 미세 패턴 형성에 사용되는 주 용매인 PGMEA 용매 용해성이 우수하고 100나노미터 이하의 작은 입자 형태로 PGMEA 용매에 분산된 흑색 안료의 분산성을 유지할 수 있으므로 고해상도의 OLED PDL 패턴을 얻을 수 있을 뿐 아니라 고농도의 흑색 안료 조건으로 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0193] 본 발명의 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자의 제조 방법은 분자당 2 이상의 카르복실기를 포함하는 카르복실산 화합물 및 분자당 1이상의 에폭시기를 포함하는 에폭시 화합물을 반응시키는 제1 반응 단계; 및 제1 반응 단계에서 생성된 생성물을 모노안하이드라이드 화합물 또는 디안하이드라이드 화합물과 반응시키는 제2 반응 단계를 포함한다.

[0194] 에폭시 화합물은 분자당 1개의 에폭시기 및 이중 결합을 포함하고, 제2 반응 단계에서 생성물을 디안하이드라이드 화합물과 반응시킬 수 있다.

[0195] 제2 반응 단계에서 생성물을 디안하이드라이드 화합물 및 분자당 2개 이상의 알킬기를 포함하는 디올 화합물과 반응시킬 수 있다.

[0196] 에폭시 화합물은 분자당 2개의 에폭시기를 포함하고, 제2 반응 단계에서 생성물을 모노안하이드라이드 화합물과 반응시키고, 카르복실산 화합물 및 모노안하이드라이드 화합물 중 1종 이상은 이중 결합을 포함할 수 있다.

[0197] 카르복실산 화합물은 분자당 2개의 카르복실기를 포함할 수 있다.

[0198] 카르복실산 화합물은 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판 (2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane 6FDC), 4,4'-디카르복시디페닐 에테르(4,4'-Dicarboxydiphenyl Ether, ODC), 이타콘 산(Itaconic acid, ITC), 메틸렌 디살리실 산(Methylene disalicylic Acid, MLDC) 및 옥타플루오로 아디프 산(Octafluoroadipic Acid, 8FDC) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0199] 에폭시 화합물은 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA)을 포함하고, 디안하이드라이드 화합물은 4,4'-(헥사플루오로 이소프로필리덴)디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride, 6FDA), 5-(2,5-디옥소 테트라 히드로 퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실릭 안하이드라이드(5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride, MCDA) 및 4,4'-바이프탈릭 안하이드라이드 (4,4'-Biphthalic Anhydride, BPDA) 중 1

종 이상을 포함할 수 있다.

[0200] 디올 화합물은 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸(3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, XDO), 4,4'-비스-(히드록시에톡시)디페닐디메틸메탄(4,4'-bis-(Hydroxyethoxy)diphenyldimethylmethane, BDO) 및 비스 [4-(2-히드록시에톡시)페닐] 술폰(Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone, SDO) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0201] 에폭시 화합물은 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(Bisphenol A diglycidyl ether, BEP), 1,4-시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 (1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether, CHEP), 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시크로헥산카르복실레이트 (3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, JEP), 레조르시놀 디글리시딜에테르 (Resorcinol diglycidyl ether, REP) 및 1,3-비스[2-(7-옥사비시클로[4.1.0]헵탄-3-일)에틸]-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, SIEP) 중 1종 이상을 포함하고, 모노안하이드라이드 화합물은 이타코닉 안하이드라이드 (Itaconic anhydride, ITA), 트리멜리틱 안하이드라이드 (Trimelletic anhydride, TMA), 4-페닐에티닐프탈릭 안하이드라이드 (4-Phenylethynylphthalic Anhydride, PEPA), 프탈릭 안하이드라이드(Phthalic anhydride, PAn) 및 시스-1,2,3,6-테트라히드로프탈릭 안하이드라이드 (Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, TPAn) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0202] 바인더 고분자들을 합성하는데 사용된 화합물들의 코드명 및 화학 구조를 표 1 내지 표 6에 나타내었다.

표 1

[0203]

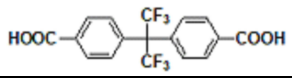
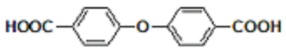
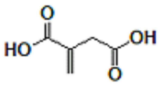
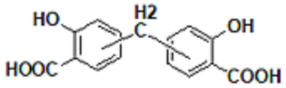
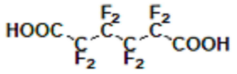
단량체 종류	카르복실산 화합물	
코드명	영문명칭	화학구조식
6FDC	2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane	
ODC	4,4'-Dicarboxydiphenyl Ether	
ITC	Itaconic acid	
MLDC	Methylenedisalicylic Acid (mixture of isomers)	
8FDC	Octafluoroadipic Acid	

표 2

[0204]

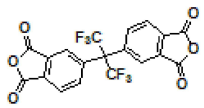
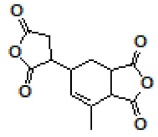
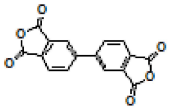
단량체 종류	디안하이드라이드 화합물	
코드명	영문명칭	화학구조식
6FDA	4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride	
MCDA	5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic Anhydride	
BPDA	4,4'-Biphthalic Anhydride (purified by sublimation)	

표 3

[0205]

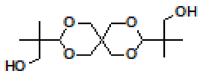
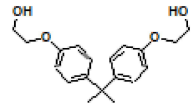
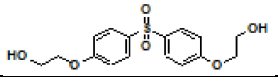
단량체 종류	디올 화합물	
코드명	영문명칭	화학구조식
XDO	3,9-Bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane	
BDO	4,4'-bis-(Hydroxyethoxy)diphenyldimethylmethane	
SDO	Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] Sulfone	

표 4

[0206]

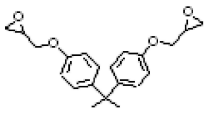
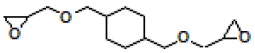
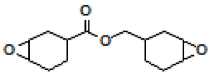
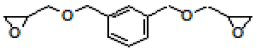
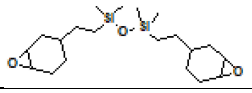
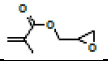
단량체 종류	에폭시 화합물	
코드명	영문명칭	화학구조식
BEP	Bisphenol A diglycidyl ether	
CHEP	1,4-Cyclohexanedimethanol diglycidyl ether	
JEP	3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate	
REP	Resorcinol diglycidyl ether	
SIEP	1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane	
GMA	Glycidyl methacrylate	

표 5

[0207]

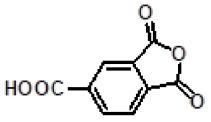
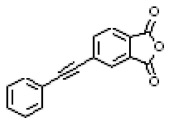
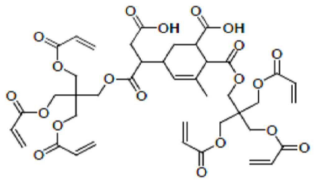
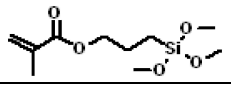
단량체 종류	모노안하이드라이드 화합물	
코드명	영문명칭	화학구조식
ITA	Itaconic anhydride	
TMA	Trimelletic anhydride	
PEPA	4-Phenylethynylphthalic Anhydride	
PAn	Phthalic anhydride	
TPAn	Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride	

표 6

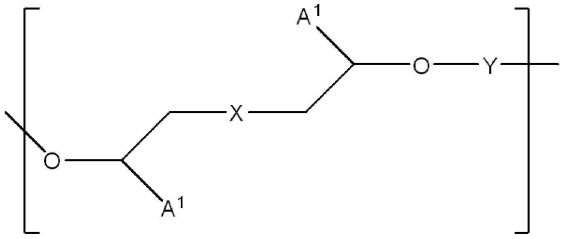
[0208]

단량체 종류	기타 첨가제	
코드명	영문명칭	화학구조식
PM6	Acidic Multifunctional Monomer	
MSMA	3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate	

[0209] 전술한 공정에 의해 제조된 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기와 같다.

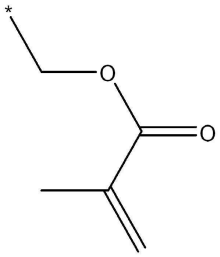
[0210] 본 발명의 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0211] [화학식 1]

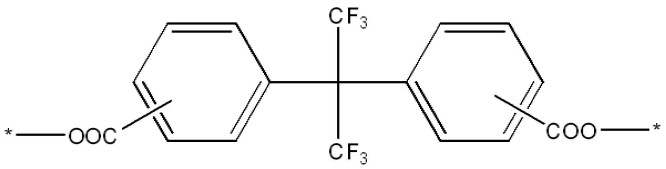
[0212] 

[0213] (화학식 1에서 A^1는 하기 화학식 A-1로 표시되는 치환기이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Y는 화학식 Y-1 내지 Y-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

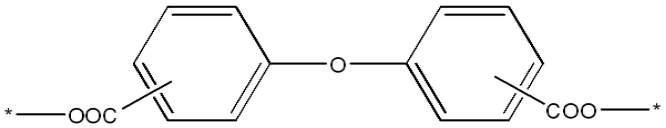
[0214] [화학식 A-1]

[0215] 

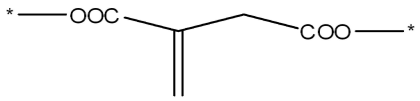
[0216] [화학식 X-1]

[0217] 

[0218] [화학식 X-2]

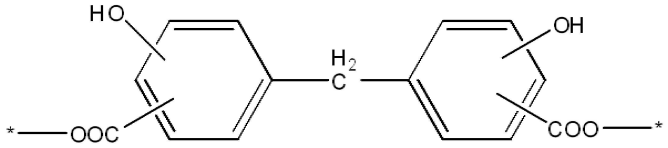
[0219] 

[0220] [화학식 X-3]



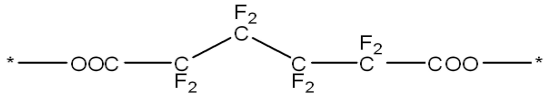
[0221]

[0222] [화학식 X-4]



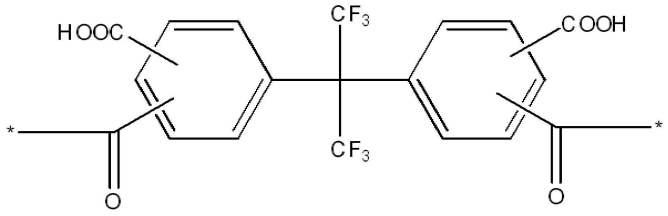
[0223]

[0224] [화학식 X-5]



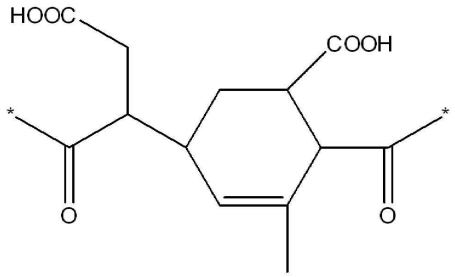
[0225]

[0226] [화학식 Y-1]



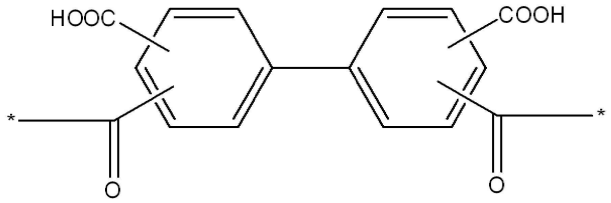
[0227]

[0228] [화학식 Y-2]



[0229]

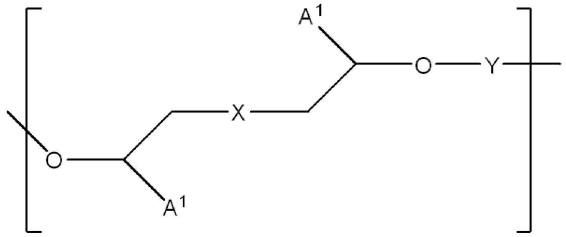
[0230] [화학식 Y-3]



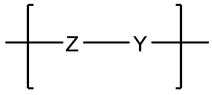
[0231]

[0232] 본 발명의 또다른 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0233] [화학식 1]

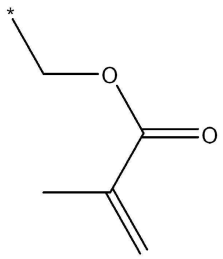
[0234] 

[0235] [화학식 2]

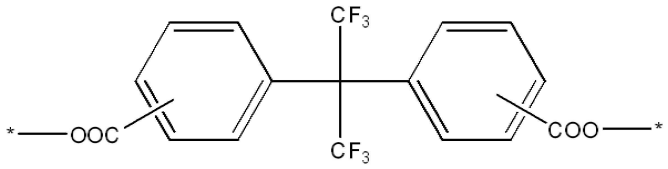
[0236] 

[0237] (화학식 1 및 화학식 2에서 A^1는 하기 화학식 A-1로 표시되는 치환기이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Y는 화학식 Y-1 내지 Y-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Z는 화학식 Z-1 내지 Z-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

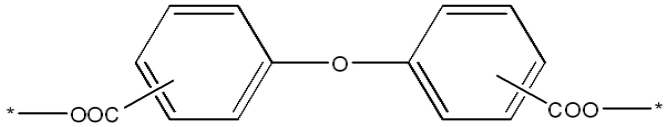
[0238] [화학식 A-1]

[0239] 

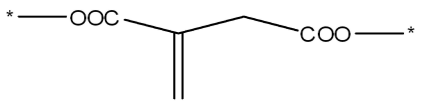
[0240] [화학식 X-1]

[0241] 

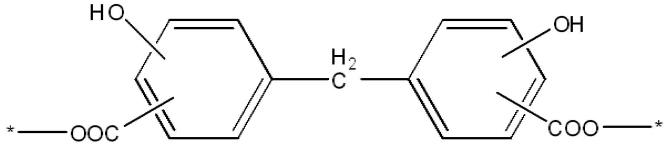
[0242] [화학식 X-2]

[0243] 

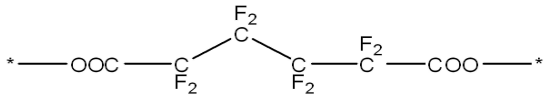
[0244] [화학식 X-3]

[0245] 

[0246] [화학식 X-4]

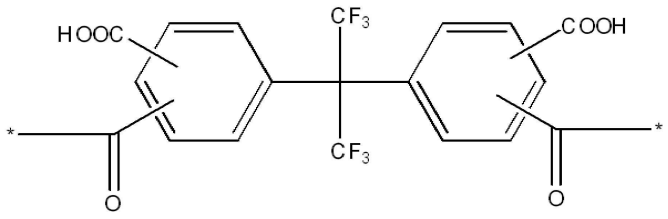
[0247] 

[0248] [화학식 X-5]



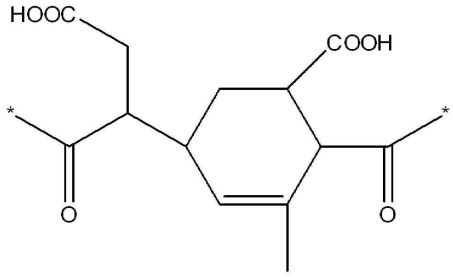
[0249]

[0250] [화학식 Y-1]



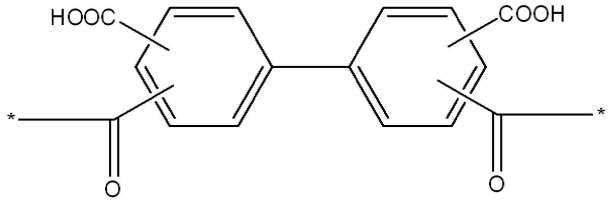
[0251]

[0252] [화학식 Y-2]



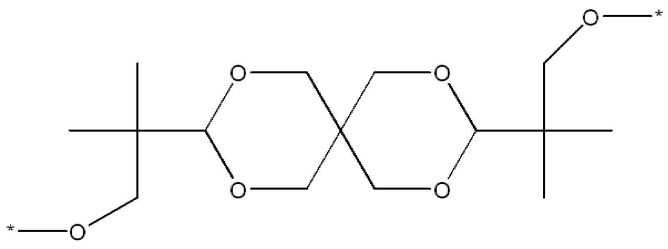
[0253]

[0254] [화학식 Y-3]



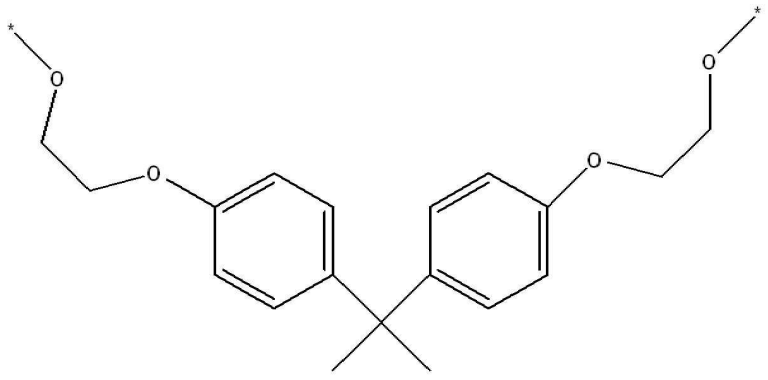
[0255]

[0256] [화학식 Z-1]



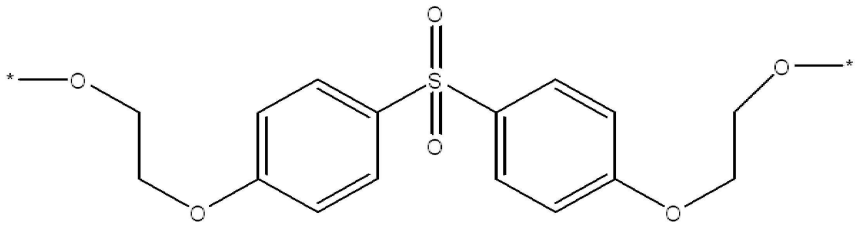
[0257]

[0258] [화학식 Z-2]



[0259]

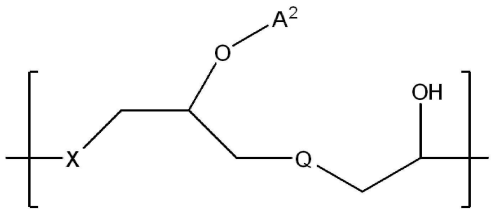
[0260] [화학식 Z-3]



[0261]

[0263] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함한다.

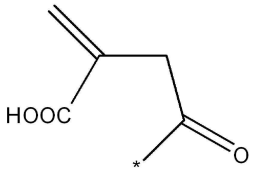
[0264] [화학식 3]



[0266]

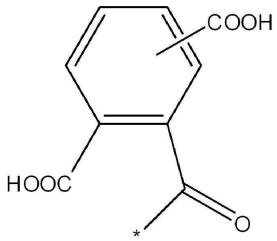
[0267] (화학식 3에서 A^2는 하기 화학식 A-2-1 내지 A-2-5로 표시되는 치환기 중 1종 이상이고, X는 화학식 X-1 내지 X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Q는 화학식 Q-1 내지 Q-3로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

[0268] [화학식 A-2-1]



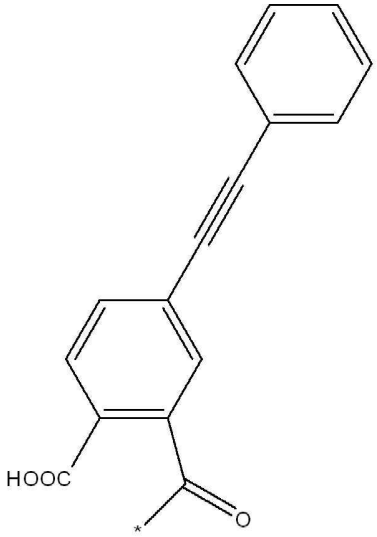
[0269]

[0270] [화학식 A-2-2]



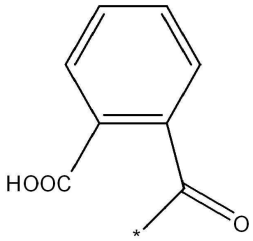
[0271]

[0272] [화학식 A-2-3]



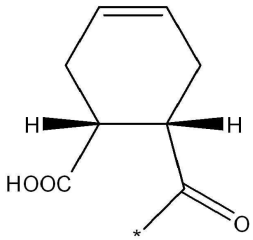
[0273]

[0274] [화학식 A-2-4]



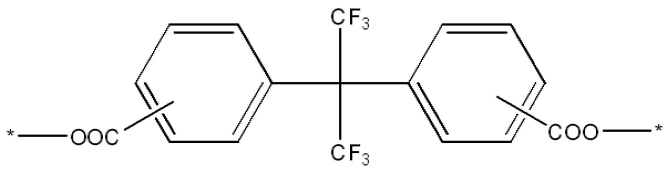
[0275]

[0276] [화학식 A-2-5]



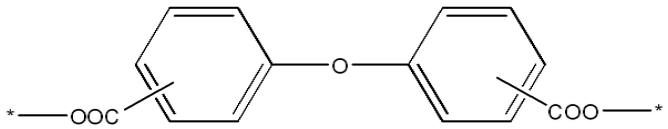
[0277]

[0278] [화학식 X-1]



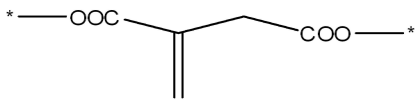
[0279]

[0280] [화학식 X-2]



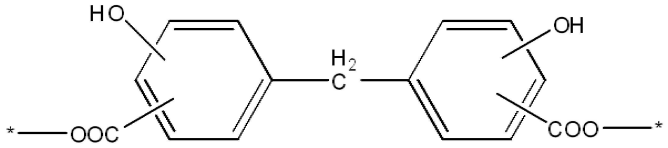
[0281]

[0282] [화학식 X-3]



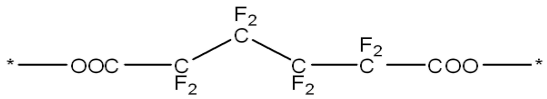
[0283]

[0284] [화학식 X-4]



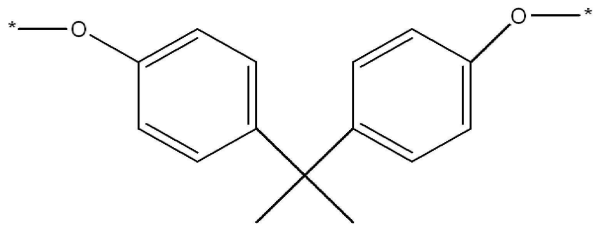
[0285]

[0286] [화학식 X-5]



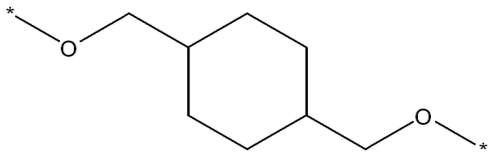
[0287]

[0289] [화학식 Q-1]



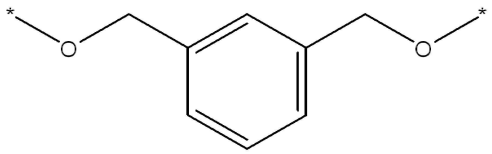
[0290]

[0291] [화학식 Q-2]



[0292]

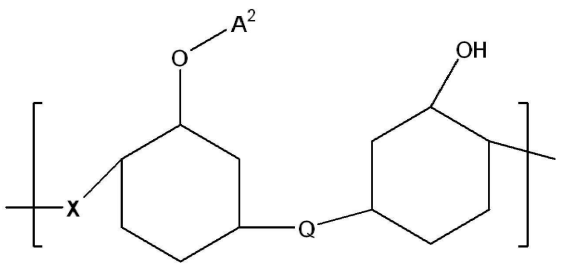
[0293] [화학식 Q-3]



[0294]

[0295] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물용 바인더 고분자는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0296] [화학식 4]

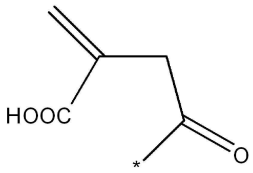


[0297]

[0298] (화학식 4에서 A^2는 하기 화학식 A-2-1 내지 A-2-5로 표시되는 치환기 중 1종 이상이고, X는 화학식 X-1 내지

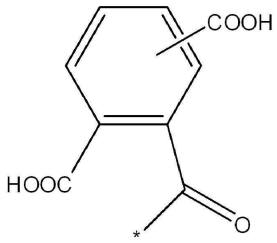
X-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이고, Q는 화학식 Q-4 내지 Q-5로 표시되는 연결기 중 1종 이상이다.)

[0299] [화학식 A-2-1]



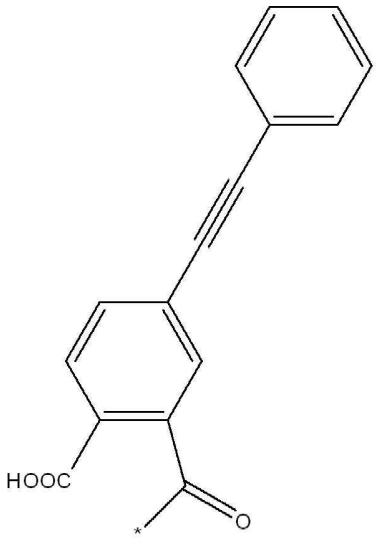
[0300]

[0301] [화학식 A-2-2]



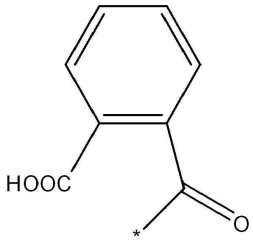
[0302]

[0303] [화학식 A-2-3]



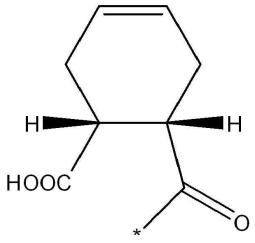
[0304]

[0305] [화학식 A-2-4]



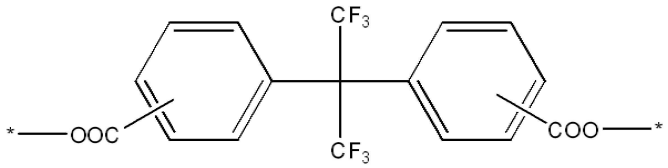
[0306]

[0307] [화학식 A-2-5]



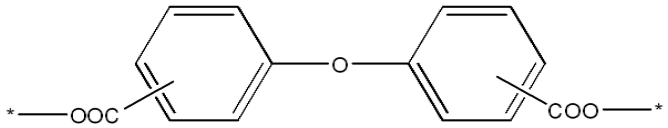
[0308]

[0309] [화학식 X-1]



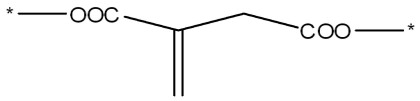
[0310]

[0311] [화학식 X-2]



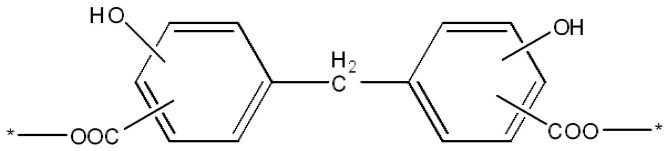
[0312]

[0313] [화학식 X-3]



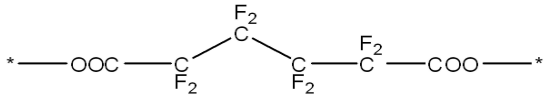
[0314]

[0315] [화학식 X-4]



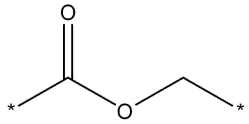
[0316]

[0317] [화학식 X-5]



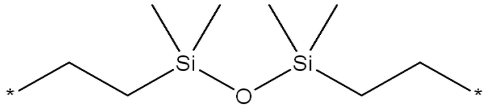
[0318]

[0319] [화학식 Q-4]



[0320]

[0321] [화학식 Q-5]



[0322]

[0324] 바인더 고분자는 중량평균분자량이 약 1,000 g/mol 내지 약 15,000 g/mol, 약 2,000 g/mol 내지 약 10,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0325] 바인더 고분자는 이중 결합기 농도가 0.1 내지 2.0 mmol/g 일 수 있다. 이중 결합기 농도란 바인더 고분자 1g 당 반복 단위 포함된 아크릴레이트기를 mmol 단위로 나타낸 수치이다.

[0326] 바인더 고분자는 반복단위당 카르복실기를 1 내지 2개 포함할 수 있다. 또한 바인더 고분자는 반복단위당 아크릴레이트기를 1 내지 2개 포함할 수 있다.

[0328] 이하에서는 본 발명의 일 실시에에 의한 감광성 수지 조성물에 대해 설명한다.

[0329] 본 발명의 일 실시예에 의한 감광성 수지 조성물은 전술한 바인더 고분자; 광중합 개시제; 광증감제; 다관능성 모노머; 흑색 염안료; 분산제; 및 용매를 포함한다.

[0330] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 유기 발광 다이오드 (OLED)의 화소 구획 층 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하기 위하여 사용되는 흑색 네가티브형 감광성 수지 조성물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0331] OLED 소자의 흑색 PDL 미세패턴을 얻는데 사용되는 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물에 필요한 성분은 UV 광개시제, 광증감제, 바인더 고분자, 다관능성 모노머, 흑색 염료 분산액(Black milbase), 용매 등을 들 수 있다.

[0332] 감광성 수지 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 이는 부착 증진제로서의 역할을 수행할 수 있다. 첨가제로는 예컨대 알콕시 실란(Alkoxysilane)기를 포함하는 아크릴 단량체 또는 알콕시 실란(Alkoxysilane)기를 포함하는 메타아크릴 단량체일 수 있다. 상기 알콕시 실란기에 의해 감광성 수지 조성물과 기재 (Substrate) 간 실록산 결합이 형성되어, 감광성 수지 조성물 및 기재 간 부착력을 증진시킬 수 있다. 구체적으로 상기 첨가제는 MSMA (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate)를 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 첨가제를 포함하는 경우, 0.5 중량% 내지 2 중량% 포함할 수 있다.

[0333] 이 감광성 수지 조성물 중에서 이중 결합기를 가진 바인더 고분자는 UV 광개시제가 UV광에 노광되어 자유라디칼을 형성하면 이중 결합기를 포함하는 다관능성 모노머와 함께 자유 라디칼 연쇄중합 반응에 의해 포토마스크를 통해 UV 광에 노광된 부위에서 가교 결합을 일으킴으로서 다음 공정의 TMAH 염기 수용액에 의해 현상되지 않고 남아 있어 OLED 소자의 흑색 PDL 미세 패턴을 구현할 수 있게 한다. 한편 UV광에 노광되지 않은 부위에서는 바인더 고분자가 가교 결합을 일으키지 않은 상태에 있으므로 바인더 고분자 내에 포함된 카복실산(carboxyl)기가 현상액의 TMAH 염기와 반응하여 수용액 내에서 용해되어 씻겨져 나감으로 흑색 PDL 미세 패턴을 형성할 수 있다.

[0334] 바인더 고분자에 대해서는 앞서 설명하였으므로, 중복되는 설명을 생략한다.

[0336] 광중합 개시제 및 광증감제는 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 광중합 개시제로서 ㈜삼양사의 SPI-03, 광증감제로서 Ciba Co.의 Darocure ITX를 사용할 수 있다.

[0337] 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 흑색 염안료는, OLED 용 화소 구획 층의 미세 패턴을 흑색으로 착색하여 외부 광을 흡수함으로써 반사 광의 세기를 현저하게 감소시키는 기능을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑색 염안료는 OLED 용 감광성 수지 조성물에서 통상 사용되는 흑색 염안료를 분산액 형태로서 사용할 수 있으며, 어느 한 종류의 흑색 염안료에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑색 염안료는, 락탐 블랙 (Lactam Black)과 같은 유기 염료, 또는 락탐 블랙/카본 블랙 (Lactam Black/Carbon Black) 염안료 혼합물을 약 50 nm 이하의 크기로 유기 용매에 균일하게 분산시킨 분산액 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0338] 이 때, 감광성 수지 조성물은 분산제를 포함한다. 분산제는 감광성 수지 조성물에서 널리 알려진 화합물을 제한없이 사용할 수 있다. 분산제는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대해 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0339] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 광중합 개시제 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 상기 광증감제 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 상기 다관능성 모노머 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 상기 흑색 염안료 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 분산제 약 1 중량% 내지 5 중량% 및 바인더 고분자 약 5 중량% 내지 약 40 중량%를 포함하고, 상기 용매를 잔부량, 예컨대 5 중량% 내지 20 중량%로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0340] 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 광중합 개시제를 약 3 중량% 내지 약 6 중량%, 약 3 중량% 내지

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

[0341] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는, PGMEA (propyleneglycol monomethylether acetate) 단독 용매, 또는 약 85 중량% 이상의 PGMEA 및 잔부량의 기타 용매가 혼합된 PGMEA 혼합 용매를 포함할 수 있고, 상기 PGMEA 혼합 용매에 포함되는 상기 기타 용매는 DMAc (N,N-dimetylacetamide), EGME (ethylene glycol monomethyl ether), 및 PGME (propylene glycol methyl ether)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 약 85 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 90 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 95 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 약 98 중량%의 PGMEA 및 상기 기타 용매가 혼합된 것, 또는 PGMEA 단독 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0342] 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 용매는 환경 및 인체 유해성 등의 관점에서 다각도로 고려되어 선택되는 것일 수 있으며, OLED 이외의 용도로 사용되는 네가티브형 감광성 수지 조성물에서 사용되는 용매와 마찬가지로 PGMEA가 상기 용매로서 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 상기 용매 이외의 모든 성분들은 상기 용매와의 상용성이 우수한 것으로서, 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 감광성 수지 조성물에 상기 흑색 염안료로서 포함될 수 있는 흑색 밀베이스 (black millbase)도, 유기 염안료에 표면 처리를 하거나 분산제를 첨가함으로써 상기 용매에 약 50 nm 이하의 크기로 균일하게 분산된 분산액의 형태로 만들어 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0343] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비카도계 바인더 고분자는 상기 용매에 완전히 용해되어 진용액 (true solution)을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 비카도계 바인더 고분자는 상기 감광성 수지 조성물에 포함되는 기타 성분들과 마찬가지로 상기 용매에 완전한 용해성을 가지는 것이 적합하다. 예를 들어, 상기 비카도계 바인더 고분자가 상기 용매에 완전한 용해성을 가지지 못할 경우, 상기 흑색 염안료 분산액의 분산 상태에 영향을 미침으로써 마이크론 사이즈 이상의 회합체 (aggregate) 또는 응집체 (coagulate)를 형성하게 되기 때문에, 궁극적으로 사진식각 공정을 통해 형성된 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴의 가장자리 선을 톱니 형상으로 만들거나 상부 표면 층의 조도 (roughness)를 크게 만듦으로써 소기의 목적인 고정세 OLED 용 흑색 화소 구획 층 패턴을 형성하기 어렵게 만들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0345] 본원은, 본원의 제 1 측면의 감광성 수지 조성물을 이용하는, 사진식각(photolithography) 공정을 제공할 수 있다.

[0346] 상기 사진식각 공정은, 상기 감광성 수지 조성물을 도포하는 도포 공정; 상기 도포 공정 후 열처리하는 소프트 베이크 (soft bake) 공정; 자외선을 이용하는 노광 공정; 상기 노광 공정 후 열처리하는 하드 베이크 (hard bake) 공정; 알칼리성 용액을 이용하는 현상 공정; 세정 공정; 건조 공정; 및 후경화 (post cure) 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0347] 예를 들어, 상기 사진식각 공정은, 상기 세정 공정 후 상기 건조 공정 전에 질소 기체 분사 공정을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0348] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도포 공정은 스핀 코팅 방법을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정은 1 회 수행되는 것일 수도 있고, 복수 회 반복 수행되는 것일 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정은, 본원의 제 1 측면에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 수행되고, 종래의 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 추가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또는, 예를 들어, 상기 도포 공정은, 본원의 제 1 측면에 따른 감광성 수지 조성물에서 상기 흑색 염안료만을 제거한 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 수행되고, 이후 본원의 제 1 측면에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 1 회 추가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도포 공정이 복수 회 반복 수행되는 경우, 상기 도포 공정들 사이에 상기 소프트 베이크 공정 또한 추가 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0349] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소프트 베이크 공정은 약 110℃에서 약 100 초 동안 수행될 수 있고, 상기 하드 베이크 공정은 약 100℃에서 약 120 초 동안 수행될 수 있으며, 상기 후경화 공정은 약 230℃에서 약 30 분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0350] 예를 들어, 상기 사진식각 공정은, 상기 감광성 수지 조성물을 약 0.1 μm 내지 약 1.5 μm 범위로 스핀 도포(약 5000 rpm)하는 상기 도포 공정; 상기 도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃ 의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 약 80 mJ 내지 약 150 mJ의 자외선 노광을 수행하는 상기 노광 공정; 상기 노광 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃ 의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 하드 베이크 공정; 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 알칼리성 용액으로서 이용하여 수행되는 상기 현상 공정; 순수를 이용하여 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 세정 공정; 질소 기체를 약 5 초 내지 약 15 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온 대기 중에서 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 건조 공정; 및 약 200℃ 내지 약 300℃ 의 온도 범위에서 약 20 분 내지 약 40 분의 시간 동안 수행되는 상기 후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0351] 예를 들어, 상기 후경화 공정을 수행함으로써, 상기 사진식각 공정을 통해 수득되는 흑색 화소 구획 층의 내열성이 더 향상되고, OLED 소자의 제조 수율이 한층 더 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 후경화 공정을 수행함으로써, 상기 사진식각 공정을 통해 수득되는 흑색 화소 구획 층의 패턴에 테이퍼 각 (taper angle)을 도입할 수 있게 되어 누설 전류를 방지함으로써 궁극적으로 OLED 소자의 수명을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0352] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 현상 공정은 적정 농도 범위의 TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 현상 공정은 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH 수용액을 이용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 현상 공정은 상기 TMAH 수용액 이외에도 통상 현상 공정에 사용되는 알칼리성 수용액을 제한 없이 이용하는 것일 수 있으며, 어느 한 종류의 현상액에 제한되지 않을 수 있다.

[0353] 흑색 감광성 수지 조성물을 사진식각 공정을 이용하여 얻은 OLED 소자 흑색 PDL 미세 패턴은 후열 처리 후 PDL 패턴의 막 두께는 약 1.0 내지 1.5㎛이다. 사진식각 공정 후 흑색 PDL 박막 층이 현상되어 없어진 10 Y 10 ㎛ 크기의 웨이퍼 표면은 OLED 발광 재료가 적층되는 화소부로서 사진식각 공정 및 후열 처리가 끝난 상태에서 표면의 순도가 중요하다. 만약 이 부위에 미 현상된 나노미터 크기의 반점 또는 불순물이 존재하게 되면 OLED 화소의 유기물 증착 후 제조되는 OLED 소자의 장기 사용시 이 불순물이 암점 (dark point) 형성의 원인으로 작용하여 OLED 소자의 열화를 촉진시키기 때문이다.

[0354] 흑색 감광성 수지 조성물의 사진식각 공정 후 PDL 패턴 표면의 순도에 영향을 미치는 핵심 요소는 바인더 고분자이며 비카도계 바인더 고분자는 PGMEA 용매에 진용액을 형성할 만큼 용해도가 우수하고 또 바인더 고분자 주쇄에 트리플루오르메틸(-CF3)기를 포함하므로 반점 형성의 중요한 요소인 PGMEA 용매를 이용하여 만든 흑색 염안료에 대한 상용성이 우수하여 두 성분의 혼합 시 미세 덩어리(aggregate)를 형성하지 않으므로 사진식각 공정 후 반점 혹은 불순물을 남기지 않게 된다.

[0355] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 사진식각 공정은 상기 감광성 수지 조성물에서 상기 흑색 염안료를 제거한 흑색 염안료 제거-감광성 수지 조성물을 도포하는 선-도포 공정을 상기 도포 공정 이전에 추가 포함할 수 있으나,

이에 제한되지 않을 수 있다.

[0356] 예를 들어, 상기 사진식각 공정은, 상기 감광성 수지 조성물에서 상기 흑색 염안료를 제거한 흑색 염안료 제거-포토레지스트 조성물(제1 감광성 수지 조성물)을 약 0.1 μm 내지 약 1 μm의 범위로 스핀 도포하는 상기 선-도포 공정; 상기 선-도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 상기 감광성 수지 조성물(제2 감광성 수지 조성물; 일 구현예에 따른 감광성 수지 조성물)을 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 범위로 스핀 도포하는 상기 도포 공정; 상기 도포 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 소프트 베이크 공정; 약 80 mJ 내지 약 150 mJ의 자외선 노광을 수행하는 상기 노광 공정; 상기 노광 공정 후 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 약 50 초 내지 약 150 초의 시간 동안 열처리하는 상기 하드 베이크 공정; 약 2.0 중량% 내지 약 3.0 중량%의 TMAH 수용액을 알칼리성 용액으로서 이용하여 수행되는 상기 현상 공정; 순수를 이용하여 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 세정 공정; 질소 기체를 약 5 초 내지 약 15 초 동안 분사하는 질소 기체 분사 공정; 상온 대기 중에서 약 20 초 내지 약 1 분 동안 수행되는 상기 건조 공정; 및 약 200℃ 내지 약 300℃의 온도 범위에서 약 20 분 내지 약 40 분의 시간 동안 수행되는 상기 후경화 공정을 순차적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0357] 예를 들어, 상기 선-도포 공정을 포함하는 방식으로 복층 막 구조를 형성하는 경우, 흑색 염안료가 포함되지 않은 박막 층이 흑색 염안료가 포함된 박막 층 아래에 위치하게 되어, 자외선 노광시 자외선 도달 깊이가 증가되어 흑색 화소 패턴을 정교한 형상으로 수득할 수 있다는 이점이 있고, 흑색 염안료를 포함한 미세 덩어리인 잔사가 비노광 부위에 잔류하지 않게 되어 흑색 스팟이 없는 OLED를 제조하는 수율이 증가된다는 이점이 있으며, 자외선 노광시 상층부에서의 광산란에 의해 비노광 부위로 나노 크기로 화소 크기가 증가되므로 OLED 구동시 누설 전류가 발생되지 않도록 하는데 기여하는 테이퍼 각이 형성된 OLED 화소 구조를 형성할 수 있다는 이점이 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0358] 즉, 상기 선-도포 공정을 포함하는 방식을 이용하여 OLED 소자용 PDL 패턴을 사진식각 공정으로 형성할 경우 OLED 소자의 암점 발생 원인이 되는 미세 덩어리 또는 불순물을 철저하게 제거할 수 있다. 본 공정은 PDL 패턴을 얻는 사진식각 공정을 2회로 나누어 진행하는 것으로 1차 공정에서는 본 발명의 흑색 감광성 수지 조성물의 제조시 PGMEA에 분산된 흑색 염안료 분산액을 포함하지 않은 감광성 수지 조성물을 OLED 소자 기재 위에 먼저 스핀 도포 및 소프트 베이크 공정까지 하는 것이다. 2차 공정에서는 흑색 염안료 분산액이 포함된 감광성 수지 조성물을 사용하여 스핀 도포, 소프트 베이크, UV 노광, 하드 베이크까지 하고 현상 및 건조를 하고 후열 처리를 하는 것이다. 이 복층형 OLED 소자 PDL 패턴은 현상 공정에서 아래층에 흑색 안료 분산액이 없으므로 TMAH 2.3% 수용액 현상액에 의해 미세 덩어리 혹은 불순물을 기재 (substrate) 에 남기지 않게 된다.

[0359] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층을 제공한다.

[0360] 본원의 제 2 측면은 전술한 본원의 제 1 측면의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 즉 상기 사진식각 공정을 이용하여 형성된 단층 또는 다층 화소 구획 층에 관한 것이므로, 본원의 제 1 측면에 관한 설명과 중복되는 설명은 생략하였고, 여러 구현예들을 통해 이하 상세하게 설명하였으나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0361] 예를 들어, 상기 사진식각 공정이 전술한 상기 선-도포 공정을 포함하지 않고 1 회의 상기 도포 공정만을 포함하는 경우, 단층 화소 구획 층이 수득될 수 있으며, 상기 단층 화소 구획 층은 약 0.1 μm 내지 약 1.0 μm 두께일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0362] 예를 들어, 상기 사진식각 공정이 전술한 상기 선-도포 공정을 포함함으로써 복수 회의 도포 공정을 포함하게 되는 경우, 다층 화소 구획 층이 수득될 수 있으며, 상기 다층 화소 구획 층은 2 층의 복층 막 구조 및 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 두께일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0364] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면의 화소 구회 측을 포함하는 전자 소자를 제공한다.

[0365] 상기 전자 소자는 유기발광 다이오드, 액정표시장치 또는 터치 스크린 패널을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본 발명의 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물은 액정표시장치의 블랙 매트릭스 (black matrix) 패턴 형성 및 액정표시장치의 TFT 및 칼라필터 기판 사이에 형성되는 흑색 칼럼 스페이서 (black column spacer) 뿐 아니라 액정표시장치 또는 OLED 디스플레이 위에 장치되는 터치 스크린 패널 (touch screen panel)

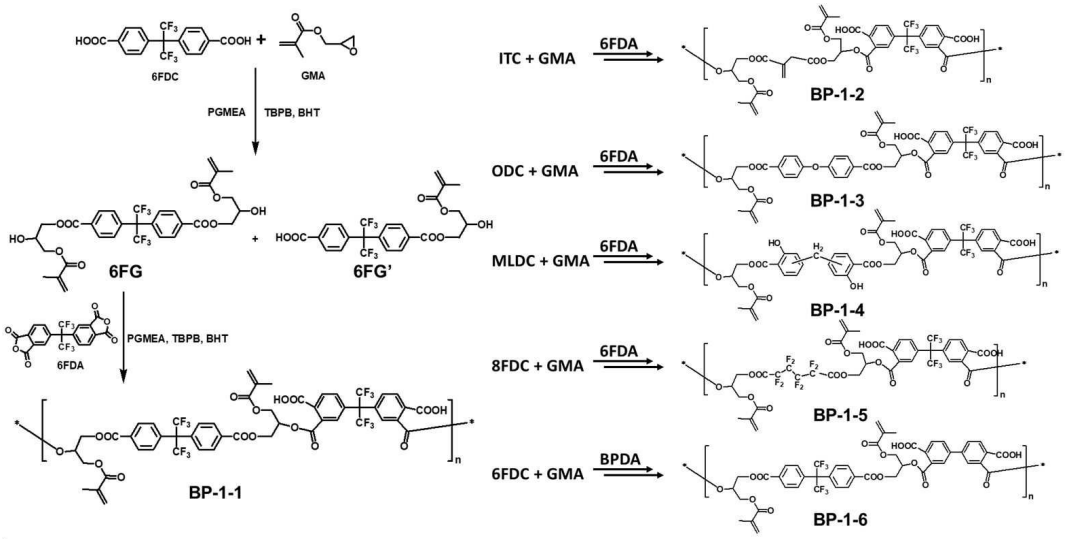
의 가장 자리 흑색 베젤 전극 (bezel electrode) 패턴 형성에도 공히 사용이 될 수 있다.

[0367] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0369] **제조예 1: 화학식 1 구조의 폴리에스터 바인더 고분자의 합성**

[0370] 화학식 1에 나타낸 구조를 가지는 폴리에스터 바인더 고분자를 하기 반응식 1을 통해 합성하였다.

[0371] [반응식 1]



[0372]

[0373] 질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 5.13 g, 6FDC 5 mmol, GMA 10 mmol, 중합금지제인 BHT 0.02 mmol 및 촉매인 TBPB 0.05 mmol 을 넣고 110℃ 에서 3시간 동안 교반하여 di-epoxymethacrylate 중간체 (6FG 혹은 6FG'와의 혼합물)를 얻었다, 여기에 6FDA 5 mmol 및 추가로 PGMEA 3.31 g를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 polyesterification 반응을 하여 한 반복기 (repeating unit)당 각각 두개의 이중결합기와 카르복실 (-COOH) 기를 가지는 폴리에스터 바인더 고분자 BP-1-1를 얻었다.

[0374] 상기 폴리에스터 바인더 고분자 BP-1-1에 한 반복 단위 당 2개씩 존재하는 카르복실기는 포토마스크 (photomask)를 통한 UV 광에 노광 되지 않은 영역에서는 폴리에스터 바인더 고분자 가교 되지 않아 UV 노광 단계 이후에 tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH, 이후 TMAH로 표기함) 염기성 수용액과 반응하여 이온화되므로 수용성 고분자로 바뀌어 현상 (development) 과정에서 제거가 되므로 OLED의 PDL 미세 패턴을 형성할 수 있게 된다.

[0375] 상기 BP-1-1 바인더 고분자의 분자량은 GPC로 측정결과 Mw = 2,000 내지 4,000g/mol의 범위로 나타나 TMAH 현상액에 대한 용해성이 좋아 OLED의 PDL 패턴 형성에 적합하였다.

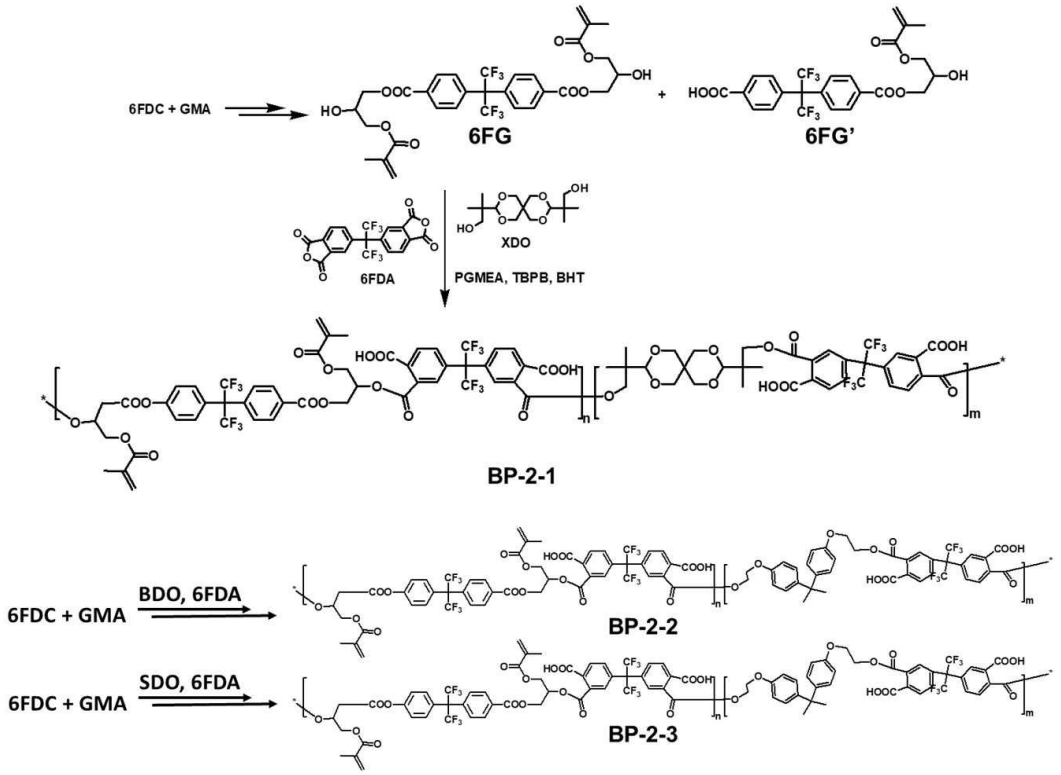
[0376] BP-1-1 바인더 고분자 이외에도 표 1에 나타낸 다양한 카복실산 화합물 들을 사용하고 BP-1-1의 합성 방법과 같은 과정을 통하여 폴리에스터계 바인더 고분자 BP-1-2 내지 BP-1-6들을 합성할 수 있었다. 여기에서 상기 polyesterification 반응에 사용된 디안하이드라이드로서는 다양한 화합물들을 사용할 수 있으나 표 1에 나타낸 6FDA 및 MCDA를 사용할 경우 PGMEA 용매에 진용액 (true solution)을 형성할 정도로 용해성이 우수하며 흑색 안료의 분산성에 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

[0377] BP-1-1 내지 BP-1-6 바인더 고분자를 합성하는데 중요한 개념 중의 하나는 출발 물질인 6FDC와 GMA를 용매인 PGMEA에 넣은 반응기에서 반응을 시작한 다음부터 최종 바인더 고분자를 수득할 때 까지 필요한 반응물 들을 단지 추가만 하고 반응을 계속할 뿐 이었지 반응 중간에 반응물을 침전, 분리, 여과하는 등 반응물을 회수하였다가 다시 반응시키는 공정을 거치지 않았다는 것이다. 이러한 반응 공정은 소위 one-pot reaction 이라고도 불리우며 최종 목표하는 생성물을 가장 적은 공정 비용으로 합성할 수 있는 특징이 있다.

[0379] **제조예 2: 화학식 1 및 2 구조를 포함하는 폴리에스터 바인더 고분자의 합성**

[0380] 화학식 1 및 화학식 2 구조를 포함하는 폴리에스터 바인더 고분자를 하기 반응식 2를 통해 합성하였다.

[0381] [반응식 2]



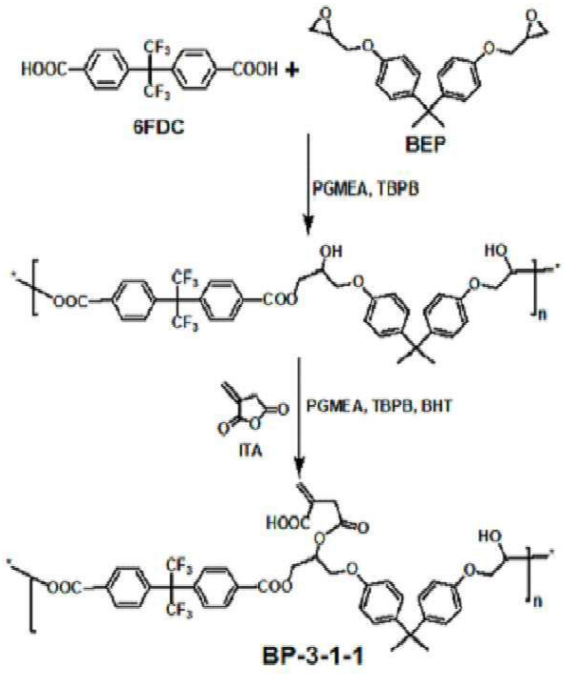
[0382]

[0384] 질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 3.08 g, 6FDC 3 mmol, GMA 6 mmol, 중합금지제인 BHT 0.012 mmol 및 촉매인 TBPB 0.03 mmol 을 넣고 110℃에서 3시간 동안 교반하여 di-epoxymethacrylate 중간체를 얻었다, 여기에 공중합 단량체 XDO 2 mmol, 6FDA 5 mmol 및 추가로 PGMEA 4.25 g 를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 polyesterification 반응을 하여 한 반복기 당 두 개의 이중결합기와 카르복실 (-COOH) 기를 가지는 폴리에스터 바인더 고분자 BP-2-1을 얻었다. 반응식 2에 나타낸 폴리에스터 BP-2-1은 분자량이 Mw=2,000 내지 4,000g/mol 범위로 나타났다.

[0385] BP-2-1 바인더 고분자 이외에도 표 3에 나타낸 BDO, 및 SDO 디올을 공단량체로 사용하여 BP-2-1과 같은 방식으로 중합을 하여 각각 BP-2-2 및 BP-2-3 폴리에스터 바인더 고분자를 얻었다.

[0387] **제조예 3: 화학식 3 또는 화학식 4 구조를 포함하는 이타콘계 바인더 고분자의 합성**

[0388] [반응식 3]



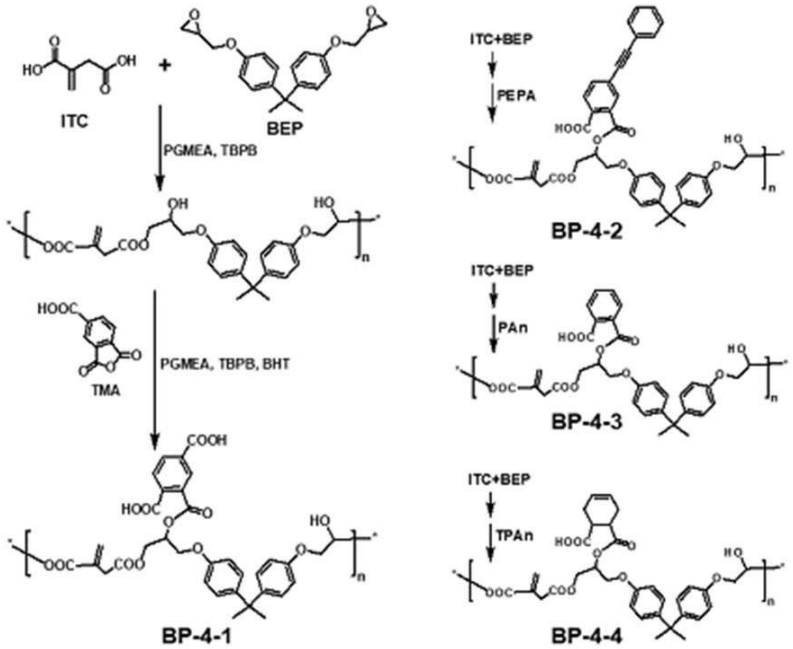
Diacid/x	Diepoxide/y	Product code
6FDC/1	BEP/1	BP-3-x-y
ODC/2	CHEP/2	
MLDC/3	JEP/3	
8FDC/4	REP/4	
ITC/5	SIEP/5	

[0389]

[0390] 질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 7.55 g, 6FDC 5 mmol, BEP 5 mmol, 중합금지제인 BHT 0.025 mmol 및 촉매인 TBPB 0.05 mmol 을 넣고 110℃에서 3시간 동안 교반하여 polyester 중간체를 얻었다, 여기에 ITA 2.5 mmol 를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 esterification 반응을 하여 한 반복기 당 한개의 이중결합기와 카르복실 (-COOH) 기를 가지는 폴리에스터 바인더 고분자 BP-3-1-1을 얻었다. 상기 반응식 3에 나타낸 폴리에스터 BP-003은 분자량이 Mw=2,000 내지 3,000g/mol로 나타났다. BP-3-1-1 이외에도 표 1, 표 4에 나타낸 다양한 카복실산 화합물 및 에폭시 화합물 들을 BP-3-1-1과 같은 방법으로 중합하여 BP-3-2-2 내지 BP-3-5-5에 이르는 폴리에스터 바인더 고분자를 얻었다.

[0392] **제조예 4: 화학식 3 또는 화학식 4 구조를 포함하는 이타콘계 바인더 고분자의 합성**

[0393] [반응식 4]



[0394]

[0396] 질소 분위기 하에서 100mL 3구 플라스크에 PGMEA용매 5.16 g, ITC 5 mmol, BEP 5 mmol, 중합금지제인 BHT 0.025 mmol 및 촉매인 TBPB 0.05 mmol 을 넣고 110℃에서 3시간 동안 교반하여 이중결합기를 가지는 polyester 중간체를 얻었다, 여기에 TMA 2.5 mmol 를 넣고 다시 110℃에서 3시간 동안 교반하면서 esterification 반응을 하여 한 반복기 당 두 개의 카르복실기와 한 개의 이중결합기를 가지는 폴리에스터 바인더 고분자 BP-4-1을 얻었으며 BP-4-1의 분자량은 Mw = 2,000 내지 5,000 범위로 나타났다.

[0397] BP-4-1 바인더 고분자 이외에도 표 5에 나타낸 다양한 모노안하이드라이드를 이용하여 BP-4-1과 같은 방법으로 BP-4-2 내지 BP-4-4 폴리에스터 바인더 고분자를 합성하였다.

[0399] **실험예 1: 감광성 수지 조성물의 제조**

[0400] 하기 표 7에 기재된 조성에 따라 감광성 수지 조성물을 제조하여 노광 감도 및 이중결합기 농도를 측정하였으며, 노광 감도를 보다 낮출 수 있는 조성이 무엇인지를 확인하였다. 또한 상기 실시예들 각각 사진식각 공정을 수행한 후, 이들의 화소 구획 층 패턴 형성성 및 흑색 잔류물 정도를 확인하여 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0401]

감광성 수지 조성물 성분		비교예1	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
광중합 개시제	SPI-03(삼양사)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
광증감제	Darocure ITX (Ciba,스위스)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
바인더 고분자	KBR 101 (45중량%,PGMEA)	20	-	-	-	-
	BP-1-1 (40중량%,PGMEA)	-	22	-	-	-
	BP-2-1 (40중량%,PGMEA)	-	-	22	-	-
	BP-3-1 (40중량%,PGMEA)	-	-	-	22	-
	BP-4-1 (40중량%,PGMEA)	-	-	-	-	22
다관능성 모노머	PM6	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0

부착 증진제	MSMA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
용매	PGMEA	11	9	9	9	9
흑색염료	BK-4926 (미쿠니,일본)	56	56	56	56	56
분산제	BYK-UV 3510 (BYK Co.)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
합계	중량(g),%	100	100	100	100	100
바인더 고분자의 구조	Homopolymer 혹은 Copolymer	Homopolymer	Homopolymer	Copolymer	Homopolymer	Homopolymer
	반복단위당 [Carboxyl (C)/ Double bond (A)] 작용기의구조	[2C/2A]	[2C/2A]	[2C/2A] [2C/-]	[1C/1A]	[2C/1A]
DBD	mmol/g	2.22	1.81	1.08	1.20	1.54
화소 구획층 패턴	양호(O), 중간(△), 불량(×)	O	△	O	X	△
현상 형태	flake, dispersion	dispersion	dispersion	dispersion	flake	dispersion

[0402] DBD (double bond density, 이중 결합기 농도)는 바인더 고분자 1g 당 반복 단위 포함된 아크릴레이트기를 mmol 단위로 나타낸 수치로서 바인더 고분자에 포함된 아크릴레이트 이중 결합의 농도를 나타낸다.

[0403] 표 7에 나타낸 네가티브형 흑색 감광성 수지 조성물을 사용하여 OLED 소자용 PDL 미세 패턴 형성을 위한 사진식각 실험에서 비교예 1의 경우 사용되는 카도 바인더 고분자는 이중 결합기 농도는 2.22로 높으나 카도 바인더에 포함된 카도기인 fluorene기가 미세 흑색 안료 입자 들에 anchoring기의 역할을 하여 흑색 안료의 분산성을 최대화 시켜 주기 때문에 OLED의 PDL 고정에 미세 패턴 형성을 가능하게 하여 준다.

[0404] 한 편 실시예 2에 사용된 폴리에스터 바인더 고분자들은 합성과정에서 아크릴레이트기를 가지지 않은 XDO diol 공단량체를 사용하여 6FDA와 polyesterification 반응을 하였기 때문에 실시예 1의 경우 보다 약 반이 적은 아크릴레이트기를 가진 바인더 고분자들이 합성되었고 따라서 UV 노광에 의한 광 가교 반응의 밀도가 적게 나타남으로 사진식각 공정에서 분산형 (dispersion) 현상이 일어나고 OLED의 PDL 미세 패턴을 가능하게 한다고 해석할 수 있다.

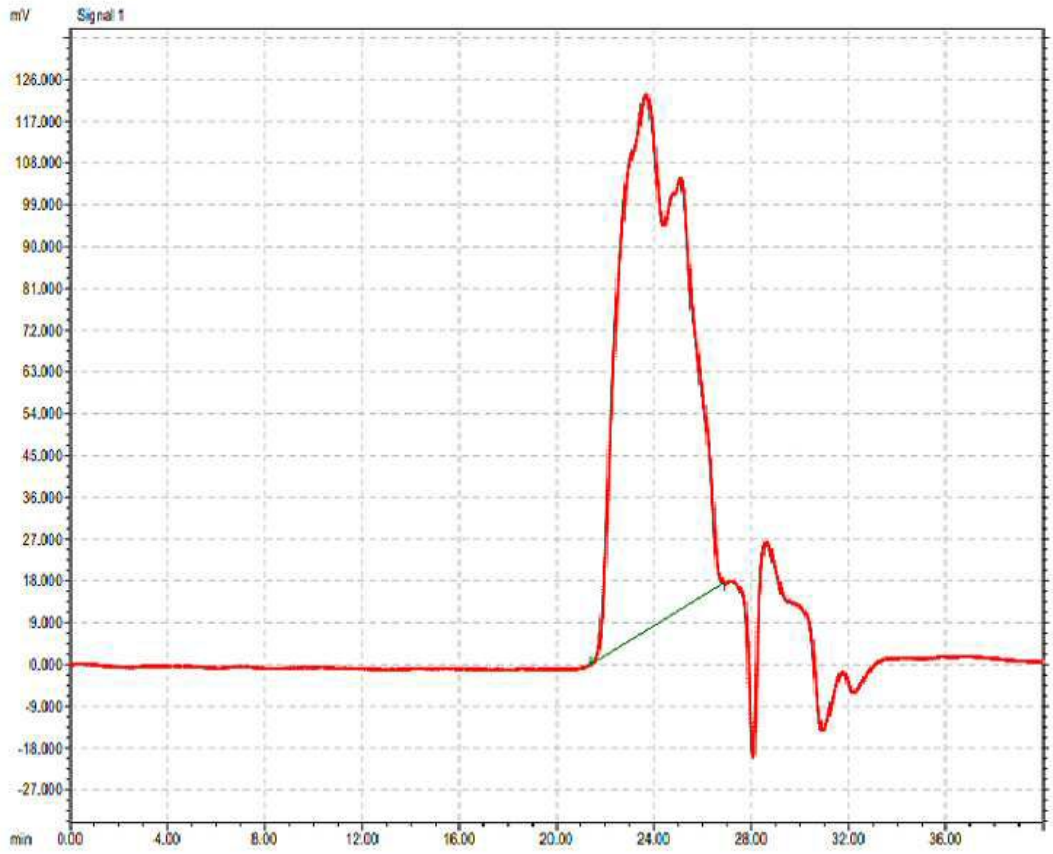
[0405] 실시예 1, 3, 4에 경우에는 바인더 고분자의 이중 결합기 농도가 실시예 2보다 높고, 흑색 안료에 대한 분산성도 비교예 1보다 떨어져 OLED의 PDL 패턴 형성은 중간 정도의 특성을 나타내었다.

[0406] 한편 실시예 3에서는 카르복실기 및 이중 결합기의 수는 각각의 반복 단위에서 1 내지 2로 변경될 수 있다. 그리고 실시예 4에서는 이중 결합의 수는 1로 고정되는 반면, 카르복실기의 수는 모노안하이드라이드의 유형 혹은 화학량을 변화시킴으로써 각각의 반복 단위에서 1 내지 4로 변경될 수 있다.

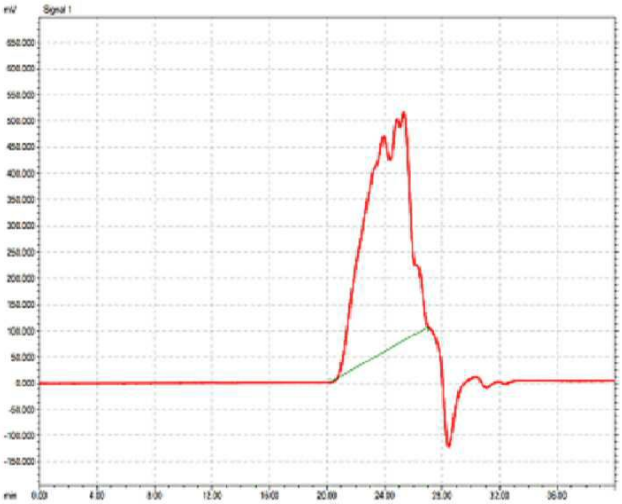
[0408] 본 발명은 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

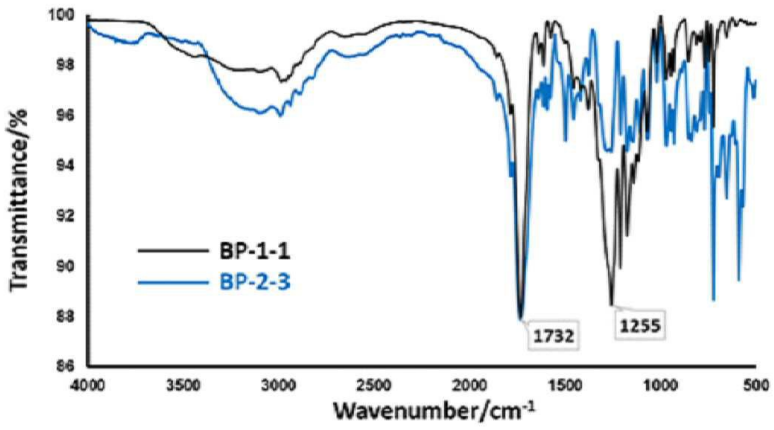
도면1


mV
Signal 1
126.000
117.000
108.000
99.000
90.000
81.000
72.000
63.000
54.000
45.000
36.000
27.000
18.000
9.000
0.000
-9.000
-18.000
-27.000
min
0.00
4.00
8.00
12.00
16.00
20.00
24.00
28.00
32.00
36.00

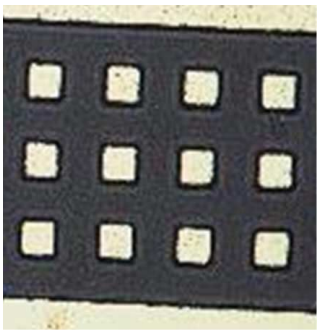
도면2



도면3


Transmittance/%
100
98
96
94
92
90
88
86
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber/cm-1
BP-1-1
BP-2-3
1732
1255

도면4



도면5

