(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0116844
(43) 공개일자 2010년11월02일

(51) Int. Cl.
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0035475
(22) 출원일자 2009년04월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 동진쎄미켐
인천 서구 가좌동 472-2
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
이호진
경기 화성시 양감면 요당리 625-3
김위용
경기 화성시 양감면 요당리 625-3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
원영호

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 네가티브 감광성 수지 조성물

(57) 요 약

본 발명은 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, a) 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지; b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체; 및 c) 광중합개시제를 포함하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물을 제공한다. 상기 구성에 따른 본 발명 조성물은 유기박막 트랜지스터(OTFT), 유연성 있는 디스플레이(Flexible display), 유기전기발광소자(OLED), 전기연동형소자(EPD)등의 층간 절연막으로 절연성, 내열성, 평탄성, 광투과율, 내화학성이 우수하고 패터닝이 가능하며, 하부층인 유기 반도체막의 영향을 최소화한다.

(72) 발명자

이동혁

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

김병욱

경기도 화성시 양감면 요당리 625-3

최성묵

경기도 화성시 양감면 요당리 625-3

홍문표

경기 화성시 양감면 요당리 625-3

특허청구의 범위

청구항 1

네가티브 감광성 수지 조성물에 있어서,

a) 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지;

b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체; 및

c) 광중합개시제

를 포함하는 것을 특징으로 하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

d) 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 더 포함하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

a) 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지 10-80 중량%;

b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체 10-60 중량%; 및

c) 광중합개시제 0.1 내지 10 중량%

를 포함하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

d) 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제 0.01 내지 10중량%를 더 포함하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

에틸렌계 올리고머는 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 및 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머의 군에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

에틸렌계 폴리머는 에폭시 아크릴레이트 폴리머, 폴리에스테르 아크릴레이트 폴리머, 폴리이서 아크릴레이트 폴리머의 군에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

에틸렌계 올리고머 또는 폴리머는 하기 화합물의 군에서 선택되는 단량체의 공중합으로 얻어지는 것을 특징으로 하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

이소부틸아크릴레이트, 터트-부틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 알킬아크릴레이트, 아릴아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 메틸글리시딜아크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트, 메틸아다만틸아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-히드록시아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜)에틸아크릴레이트, 디시클로펜타닐

아크릴레이트, 트리메톡시부틸아크릴레이트, 에틸카르비돌아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 감마부틸로락탄아크릴레이트, 네오펜틸글리콜벤조네이트아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 히드록시부틸아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-부톡시에틸아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 에폭시시클로핵실메틸아크릴레이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜페닐에테르아크릴레이트, 2-에톡시-(2-에톡시)에틸아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-아크릴옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류, 할로겐화합물을 포함하는 아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류, 실록산기를 포함하는 아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류, 비닐기를 포함하는 벤젠류, 방향족을 갖는 올레핀류.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 ii) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체는 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 알콕시레이티드핵산디올디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 솔비톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 유도체, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스톨테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨핵사아크릴레이트, 디트리메틸프로판테트라아크릴레이트, 펜타아크릴레이트에스테르, 트리메틸프로판트리아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시트리아크릴레이트 및 이들의 메타아크릴레이트류로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 기재의 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용한 표시장치의 패턴형성방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 패턴형성방법은 액정표시장치의 층간유기절연막인 것을 특징으로 하는 표시장치의 패턴형성방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 기재의 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물의 경화체를 포함하는 표시장치 또는 반도체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 경화체는 층간유기절연막인 것을 특징으로 하는 표시장치 또는 반도체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기박막 트랜지스터(OTFT), 유연성 있는 디스플레이(Flexible display), 유기전기발광소자(OLED), 전기연동형소자(EPD)등의 층간절연막으로 절연성, 내열성, 평탄성, 광투과율, 내화학성이 우수하고 패터닝이 가능하며, 하부층인 유기 반도체막의 영향을 최소화 하기 위한 용매가 제거된 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 패턴형성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 상기와 같은 표시 장치는 다수의 박막 트랜지스터(TFT)를 포함하는 표시 기판을 갖는다. 상기 박막 트랜지스터는 층간 절연막 층에 의해 보호되며, 상기 층간 절연막 층에 의해 절연막이 형성될 수 있다. 절연막은 기판을 평탄화하고 RC 딜레이를 개선할 수 있기 때문에, 이러한 절연막을 포함하는 표시 장치들이 널리 사용되고 있다.

[0003] 종래 층간 절연막은 주로 PAC, 바인더, 용매 등의 성분으로 이루어지며, 상기 바인더로는 아크릴 공중합수지가 주로 사용되어 왔다. 그러나 상기 층간 절연막의 경우 바인더와 PAC을 용해시키기 위한 유기용매가 사용된다는 단점이 있었다.

[0004] 이러한 유기 용매을 기본으로 하는 층간 절연막의 경우 표시 장치의 유기 반도체의 성막 후 층간절연막이 형성되므로, 유기 용매에 취약한 유기 반도체 박막의 결정성이 저하되어 박막 트랜지스터(TFT)의 구동 시 전기 성능이 떨어지는 문제가 있었다.

[0005] 따라서, 박막 트랜지스터(TFT)의 제조공정 중 유기 반도체 박막의 손상을 최소화시키기 위한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 유기박막 트랜지스터(OTFT), 유연성 있는 디스플레이(Flexible display), 유기전기발광소자(OLED), 전기연동형소자(EPD) 등의 층간 절연막으로 절연성, 내열성, 평탄성, 광투과율, 내화학성이 우수하고 패터닝이 가능하며, 하부층인 유기 반도체막의 영향을 최소화 하기 위한 용매가 제거된 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 패턴형성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 네가티브 감광성 수지 조성물에 있어서,

[0008] a) 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지;

[0009] b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체; 및

[0010] c) 광중합개시제

[0011] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0012] 상기 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 d) 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 더욱 포함할 수 있다.

[0013] 또한 본 발명은 바람직하게는 네가티브 감광성 수지 조성물에 있어서,

[0014] a) 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지 10-80 중량%;

[0015] b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체 10-60 중량%; 및

[0016] c) 광중합개시제 0.1 내지 10 중량%

[0017] 를 포함하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0018] 상기 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 d) 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제 0.01 내지 10 중량%를 더 포함할 수 있다.

[0019] 또한 본 발명은 상기 네가티브 감광성 수지 조성물의 경화체를 포함하는 것을 특징으로 하는 표시소자 또는 반

도체를 제공한다.

효 과

[0020] 본 발명에 따른 네가티브 감광성 수지 조성물은 종래의 층간 절연막에 사용되는 유기 용매가 필요없고 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지와 가교성 단량체와 광중합개시제, 계면활성제로 구성되어 박막 트랜지스터(TFT)의 층간 절연막으로 적용될 수 있다.

[0021] 상기 비용매 타입의 감광성 수지 조성물은 절연성, 내열성, 평탄성, 광투과율, 내화학성이 우수하여 패터닝이 가능하여 절연막 재료로 적합하고, 특히 비용매 타입의 감광성 수지 조성물을 박막 트랜지스터(TFT)에서 유기 반도체층 상부에 직접 형성하므로써 유기 반도체층의 영향을 최소화하여 전기 성능을 최소화할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 a) 에틸렌계 올리고머 또는 폴리머 수지; b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 단량체; 및 c) 광중합개시제를 포함하는 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물을 포함한다.

[0024] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, (a) 에틸렌계 올리고머, 폴리머 수지의 사용량은 10 내지 80 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 - 60 중량%로 사용하는 것이 좋다. 상기 에틸렌계 올리고머, 폴리머 수지의 사용량이 10 중량% 미만인 경우는 점도가 낮아 원하는 두께의 박막 형성이 어려울 수 있으며, 80 중량%를 초과하는 경우는 점도가 너무 높아 박막 형성 시 도포 장비에 무리를 줄 수 있다.

[0025] 상기 에틸렌계 올리고머, 폴리머 수지의 경우 에틸렌계 올리고머는 에폭시 아크릴레이트 올리고머로 미원상사에서 입수 가능한 PE110, PE210, PE2120(A,B,C), PE230, PE240, PE250, PE320, PE321, 우레탄 아크릴레이트로 미원상사에서 입수 가능한 PU210, PU220, PU240, PU256, PU310, PU320, PU330, PU340, PU350, PU610, PU620, PU664, PU280, MU3702, PU370, PU372, PU374, PU460, PU 640, 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머로 미원상사에서 입수 가능한 PS420, PS430, PS460, PS610 등이 있다.

[0026] 에틸렌계 폴리머는 에폭시 아크릴레이트로 BASF에서 입수 가능한 LR8765, LR8986, LR9019, 폴리에스테르 아크릴레이트로 BASF에서 입수 가능한 PE55F, PE56F, LR9004, PE9024, PE44F, LR8800, LR8981, 폴리이서 아크릴레이트로 BASF에서 입수 가능한 PO33F, LR8863, PO43F, LR8967, LR 8982, LR9007, PO77F, PO84F, PO94F, LR8997, PO83F, LR8889, LR8869, LR8996 등이 있다.

[0027] 또한 에틸렌계 올리고머와 폴리머는 다음과 같은 단량체의 공중합으로 얻어질 수 있으며, 구체적인 예는 이소부틸아크릴레이트, 터트-부틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 알킬아크릴레이트, 아릴아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 메틸글리시딜아크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트, 메틸아다만틸아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-히드록시아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜)에틸아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트, 트리메톡시부틸아크릴레이트, 에틸카르비돌아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 감마부틸로락탄아크릴레이트, 네오펜틸글리콜벤조네이트아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 히드록시부틸아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-부톡시에틸아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 에폭시시클로핵실메틸아크릴레이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜페닐에테르아크릴레이트, 2-에톡시-(2-에톡시)에틸아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-아크릴옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류 3-플로에틸아크릴레이트, 4-플로프로필아크릴레이트와 같은 할로겐화합물을 포함하는 아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류 트리에틸실록실에틸아크릴레이트와 같은 실록산기를 포함하는 아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류 스티렌과 같은 비닐기를 포함하는 벤젠류, 4-메톡시스티렌과 같은 방

향족을 갖는 올레핀류 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2 종 이상 혼합 하여 공중합 수지를 형성할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, (b) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중결합을 가지는 가교성 모노머의 사용량은 바람직하게는 10 - 60 중량%가 좋으며, 더욱 바람직하게는 20 - 40 중량%로 사용하는 것이 좋다. 상기 가교성 모노머의 사용량이 10 중량% 미만인 경우는 경화도가 부족하여 패턴형성에 불리하고, 60 중량%를 초과하는 경우는 경화도 증가로 인하여 지나치게 경도가 높아지거나 하부막과의 접착력이 떨어지는 결과를 초래할 수 있다.

[0029] 상기 적어도 2 개 이상의 이중결합을 포함하는 가교성 모노머의 구체적인 예는, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 알콕시레이티드핵산디올디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 솔비톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 유도체, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스톨테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨핵사아크릴레이트, 디트리메틸프로판테트라아크릴레이트, 펜타아크릴레이트에스테르, 트리메틸프로판트리아크릴레이트, 트리메틸프로판에톡시트리아크릴레이트 또는 이들의 메타아크릴레이트류 등이 있으며, 이들을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0030] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 감광성 화합물로 (c) 광중합 개시제의 사용량은 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%가 좋으며, 더욱 바람직하게는 1 - 6 중량%로 사용하는 것이 좋다. 상기 광중합 개시제의 사용량이 0.1 중량% 미만인 경우는 광경화가 느리거나 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우는 경화마진이 저하되고, 투과도가 저하되거나 저장 안정성이 떨어지는 경향이 있다.

[0031] 상기 광중합 개시제의 구체적인 예는, 2,2'-디에톡시아세토페논, 2,2'-디부톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로리오페논, p-t-부틸트리클로로아세토페논, p-t-부틸디클로로아세토페논, 벤조페논, 4-클로로아세토페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디메틸-2-메톡시벤조페논, 2,2'-디클로로-4-페녹시아세토페논, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 등의 아세토 페논계 화합물 벤조페논, 벤조일 안식향산, 벤조일 안식향산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 히드록시 벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸 아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸 아미노) 벤조페논 등의 벤조페논계 화합물, 티오크산톤, 2-크롤티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필 티오크산톤, 2,4-디에틸 티오크산톤, 2,4-디이소프로필 티오크산톤, 2-클로로 티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조 인 이소부틸 에테르, 벤질디메틸케탈 등의 벤조인계 화합물 2,4,6,-트리클로로 s-트리아진, 2-페닐 4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아, 2-(3',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리 클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시 나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시 페닐)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(p-트릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐 4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 비스(트리클로로 메틸)-6-스티릴 s-트리아진, 2-(나프토 1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시 나프토 1-일)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-4-트리클로로 메틸(피페로닐)-6-트리아진, 2-4-트리클로로 메틸(4'-메톡시 스티릴)-6-트리아진 등의 트리아진계 화합물 등이 있다.

[0032] 이들 광개시제는 시판되고 있는 개시제를 사용할 수 있은데 이들의 예로서는 산와케미컬제의 TFE-트리아진(2-[2-(푸란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), TME-트리아진(2-[2-(5-메틸푸란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), MP-트리아진(2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 미도리카가꾸제 TAZ-113(2-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), TAZ-108(2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진), 벤조페논, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논, 메틸-2-벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드, 4-페닐벤조페논, 에틸미힐러케톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 티옥산톤암모늄염, 벤조인, 4,4'-디메톡시벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤질디메틸케탈, 1,1,1-트리클로로아세토페논, 디에톡시아세토페논 및 디벤조스베론, o-벤조일안식향산메틸, 2-벤조일나프탈렌, 4-벤조일비페닐, 4-벤조일디페닐에테르, 1,4-벤조일벤젠, 벤질, 10-부틸-2-클로로아크리돈, [4-(메틸페닐티오)페닐]페닐메탄), 2-에틸안트라퀴논, 2,2-비스(2-클로로페닐)4,5,4',5'-테트라키스(3,4,5-트리메톡시페닐)1,2'-비이미다졸, 2,2-비스(o-클로로페닐)4,5,4',5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 트리스(4-디메틸아미노페닐)메탄, 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸벤조에이트, 부톡시에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트,

Ciba사에서 입수 가능한 Irgacure(등록상표) 2959(1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, Irgacure(등록상표) 184(1-히드록시시클로헥실페닐케톤), Irgacure(등록상표) 500 (1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조페논), Irgacure(등록상표) 651(2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온), Irgacure(등록상표)369(2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1), Irgacure(등록상표) 907(2-메틸-1[4-메틸티오페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, Irgacure(등록상표) 819(비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, Irgacure(등록상표) 1800(비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤), Irgacure(등록상표) 1800(비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-온), Irgacure(등록상표) OXE01(1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(O-벤조일옥심), Darocur(등록상표) 1173(2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판-1-온), Irgacure(등록상표) 379 Darocur(등록상표) 1116, 1398, 1174 및 1020, CGI242(에타논,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심), BASF사에서 입수 가능한Lucirin TPO(2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드), LucirinTPOL(2,4,6-트리메틸벤조일페닐에톡시포스핀옥사이드), ESACUR 니폰 시바헤그너사에서 입수 가능한 ESACURE1001M(1-[4-벤조일페닐술파닐]페닐]-2-메틸-2-(4-메틸페닐술파닐)프로판-1-온), 아사히덴카사에서 입수 가능한 아데카 옵토머(등록상표) N-1414(카르바졸ㅇ페논계), 아데카 옵토머(등록상표) N-1717(아크리딘계), 아데카 옵토머(등록상표) N-1606(트리아진계) 등을 들 수 있다. 이들을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 감광성 화합물로 (d) 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제를 더 첨가하여도 좋다. 이들 계면활성제의 사용량은 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%가 좋으며, 더욱 바람직하게는 0.1 - 6 중량%로 사용하는 것이 좋다. 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소ㅇ실리콘계 계면활성제가 조성물 중 0.01 중량% 미만에서는 도포의 균일성의 효과가 불충분하고, 한편 10 중량%를 넘으면 경화마진의 확보에 유리하지 못하여 미경화되는 현상이 발생할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명에서 사용하는 불소계 계면활성제의 예로서는 상품명 R08(DIC사), 상품명 플루오라드FC-430, FC-431(스미토모 스리엠사제), 상품명 서플론 「S-382」(아사히가라스제), EFTOP 「EF-122A, 122B, 122C, EF-121, EF-126, EF-127, MF-100」(토켐 프로덕트사제), 상품명 PF-636, PF-6320, PF-656, PF-6520(모두 OMNOVA사), 상품명 프터젠트 FT250, FT251, DFX18(모두 (주)네오스제), 상품명 유니다인 DS-401, DS-403, DS-451(모두다이킨고교(주)제), 상품명 메가팩171, 172, 173, 178K, 178A (모두 다이니폰잉크 카가꾸고교사제)를 들 수 있고, 비이온성 규소계 계면활성제의 예로서는 상품명 SI-10 시리즈(타케모토유시사제), 메가팩 페인터드31(다이니폰잉크 카가꾸고교사제), KP-341(신에츠카가꾸고교제) 등을 들 수 있고, 실리콘계 계면활성제의 예로는 DC190, Q2-5212, FF-400, Q4-3667, FZ-2122 (모두 ㈜ 다우코닝사) 등을 들 수 있다.

[0035] 상기와 같은 성분으로 이루어지는 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 광증감제를 추가로 포함할 수 있다.

[0036] 상기 광증감제는 사용하는 자외선 파장에 적절한 감도를 갖고 광개시제 보다 빠른 광개시 반응을 통하여 광개시제에 에너지를 전이시켜 광개시제의 광개시 반응 속도를 도와준다.

[0037] 상기 광증감제는 DETX, ITX, N-부틸아크리돈, 또는 2-에틸헥실-디메틸아미노벤조에이트 등을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0038] 상기 광증감제는 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물에 있어서 0.001 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 상기 범위내일 경우에는 네가티브 감광성 수지 조성물의 광경화 속도 향상에 있어 더욱 좋다.

[0039] 또한 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 상기의 조성물에 열중합 금지제, 소포제 등의 상용성이 있는 첨가제를 첨가할 수 있으며, 용도에 따라 안료를 첨가할 수 있다.

[0040] 또한 본 발명은 상기와 같은 네가티브 감광성 수지를 이용한 표시장치의 패턴형성방법 및 상기 네가티브 감광성 수지의 경화체를 포함하는 표시소자 또는 반도체를 제공한다. 바람직하기로 본 발명에 있어서, 상기 네가티브 감광성 수지 조성물은 층간 절연막을 포함하는 유기박막 트랜지스터(OTFT), 유연성 있는 디스플레이(Flexible display), 유기전기발광소자(OLED), 전기연동형소자(EPD) 등에 적용할 수 있으며, 이들 표시장치 또는 반도체의 층간 절연막으로 사용되는 것이 좋다.

[0041] 본 발명의 상기 표시장치 등의 패턴형성방법은 공지의 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용하여 패턴을 형성함에 있어서 본 발명의 상기 비용매 타입의 네가티브 감광성 수지 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하며, 상기 네가티브 감광성 수지 조성물을 제외한 나머지 사항은 당업자가 공지의 방법을 적절히 이용할 수 선택하여 적용할 수 있음은 물론이다. 보다 구체적으로 표시소자의 유기절연막을 형성하는 방법의 일예는 다음과 같다.

[0042] 상기와 같은 본 발명의 감광성 수지 조성물은 기판(예를 들면, 실리콘 기판, 세라믹 기판, 금속층, 고분자층 등)위에 스핀 도포, 롤러 도포, 슬릿 도포, 잉크젯 도포 등의 적당한 방법을 사용하여 0.5 - 10 ㎛의 두께로 도포 후 원하는 모양의 마스크를 가지고 노광하여 패턴을 전사할 수 있다. 이때 노광에 사용되는 광원으로서 예를 들면, 190 - 450 nm, 바람직하게는 200 - 400 nm 영역의 UV를 사용하며, 전자선 조사도 가능하다. 이후 비노광된 부분의 패턴을 제거하기 위하여 이소프로필알콜과 같은 알코올류나 염기성 수용액으로 현상한다. 그리고 현상된 패턴은 100 - 250 ℃의 열공정을 거친다.

[0043] 상기 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하여 얻은 층간 절연막은 절연성, 내열성, 평탄성, 투과율, 내화학성이 우수하고 패터닝이 가능할 뿐만 아니라, 하부층인 유기 반도체막의 영향을 최소화 하기 위한 용매가 제거된 비용매 타입으로 유기 반도체층 상부의 층간 절연막으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] [실시예]

[0046] [실시예 1]

[0047] (a) 에틸렌 폴리머 LR8800(BASF 제품) 50 중량%

[0048] (b) 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 35 중량%, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 9 중량%

[0049] (c) 광중합개시제 이가큐어 369 (시바-가이기사 제품) 5 중량%

[0050] (d) 실리콘계 계면활성제 FZ-2122((주) 다우코닝사 제품) 0.1 중량%의 상기 조성물을 상온에서 6시간 이상 균일하게 혼합하여 감광성 조성물을 제조하였다.

[0051] [실시예 2]

[0052] 상기 실시예 1에서 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 35 중량% 대신 1,4-헥산디올 디아크릴레이트 35 중량%를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0053] [실시예 3]

[0054] 상기 실시예 1에서 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 9 중량% 대신 트리메틸프로판 트리아크릴레이트 9 중량%를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0055] [실시예 4]

[0056] 상기 실시예 1에서 광중합 개시제 이가큐어 369 (시바-가이기사 제품) 5 중량% 대신 광중합 개시제 이가큐어 379 (시바-가이기사 제품) 5 중량% 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0057] [실시예 5]

[0058] 상기 실시예 1에서 에틸렌 폴리머 LR8800 (BASF 제품) 50 중량% 대신 에틸렌 폴리머 LR8863(BASF 제품) 50 중량% 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 감광성 수지 조성물 5를 제조하였다.

[0059] [비교예 1]

[0060] 상기 실시예 1에서 점도 15 cp 정도에 맞게 용매 프로필렌글리콜모노에틸아세테이트를 추가적으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0061] [비교예 2]

[0062] (a) 아크릴계 공중합수지 100 중량부

[0063] (b) 트리메텔올프로판트리아크릴레이트 40 중량부

[0064] (c) 광중합 개시제 이가큐어 369 (시바-가이기사 제품) 7 중량부

[0065] (d) 실리콘계 계면활성제 FZ-2122((주) 다우코닝사 제품) 1 중량부

[0066] (e) 점도 15c p 정도에 맞게 용매 프로필렌글리콜모노에틸아세테이트 사용

[0067] 상기 조성물을 상온에서 6시간 이상 균일하게 혼합하여 조성물을 제조하였다.

[0068] 시험예

[0069] 상기 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 2에서 제조된 감광성 수지 조성물은 유리기판 상에 약 1-3 ㎛의 두께로 균일하게 도포한 후, 유기 용매가 포함된 조성물에는 유기용매를 제거하기 위해서 약 90 ℃ 정도의 소프트베이크 과정을 거쳐서 용매를 제거한 후 마스크를 올리고 약 365 nm의 파장을 가지는 자외선을 조사하고 비노광 된 부분 (경화되지 아니한 부분)의 패턴을 제거하기 위해서 TMAH 용매를 사용하여 비노광된 패턴부분을 제거했다.

[0070] 이와 같은 방식으로 상기 유리기판에 각각의 감광성 수지 조성물이 형성되었다. 경우에 따라서 이 유기막을 더 경화시키기 위해서 150 ℃ 이상 고온의 경화과정을 거쳤다.

[0071] 이렇게 형성된 상기의 경화막에 대해 하기와 같은 방법으로 절연성, 내열성, 평탄성, 광투과율 및 내화학성을 평가하고, 이 경화막을 유기반도체막 상부에 층간 절연막으로서 박막 트랜지스터(thin film transistor)를 추가로 제작하여 하기와 같은 방법으로 소자 특성인 전계효과이동도와 점멸비를 평가하였다. 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0072] ㄱ) 절연성

[0073] 상기의 공정으로 형성된 감광성 수지 조성물의 박막은 1.0 ㎛ 두께와 1 ㎟이 면적에 해당하는 절연막이 있는 TFT 소자를 만들어I-V 커브를 통하여 절연성을 측정하였다. 파괴전압(Breakdown Voltage)을 측정하여 2 MV/cm 이상인 경우와 누설전류밀도(Leakage Current Density)를 측정하여 10^{-9} A/㎠ 미만인 경우를 ○, 파괴전압을 측정하여 2 MV/cm 미만인 경우와 누설전류밀도를 측정하여 10^{-9} A/㎠ 이상인 경우를 × 로 나타내었다.

[0074] ㄴ)내열성

[0075] 상기의 형성된 박막을 채취하여 230 ℃에서 30분을 유지하면서 열중량분석기(TGA)로 무게감소를 측정하였다. 무게감소가 2% 미만인 경우를 ○, 무게감소가 2%이상, 5% 미만인 경우를 △, 무게감소가 5% 이상인 경우를 × 로 나타내었다

[0076] ㄷ) 평탄성

[0077] 상기 감광성 수지 조성물을 유리 기판 위에 박막을 형성한 후 약 100 point에 대한 두께를 광학장비 등의 두께 측정기로 측정하여, 그 유의차가 2% 미만이면 ○, 3% 미만이면 △, 5% 미만이면 × 로 나타내었다.

[0078] ㄹ) 광투과율

[0079] 상기 감광성 수지 조성물을 경화시켜 두께 1 ㎛의 도막을 제조한 후 이 막에 대해 가시광선의 광흡수 스펙트럼(spectrum)을 측정하여, 400 ㎚에 있어서 광투과율이 95 % 이상인 경우를 ○, 95~85 %인 경우를 △, 85 %이하인 경우를 × 로 나타내었다.

[0080] ㅁ) 내화학성

[0081] 상기 감광성 수지 조성물을 경화시켜 두께 3 ㎛의 도막을 제조한 후, 이 막을 유기용매 n-메틸피롤리돈(NMP)에 70 ℃에서 5분 동안 침지(dipping)한 다음 초순수로 세정(rinse)하여 NMP 처리 전후의 막 두께의 변화율을 측정하였다. 이때, 막 두께의 변화율이 0-10%인 경우를 ○, 10-30 %인 경우를 △, 30 % 이상의 경우를 × 로 나타내었다.

[0082] ㅂ) 전기이동도

[0083] 상기 감광성 수지 조성물의 경화막을 유기반도체막 상부에 층간 절연막으로서 포함하는 TFT를 제작하여 전기이동도(Field effect mobility)를 평가하였다. 이때 전기이동도가 0.01 이상인 경우를 ○, 0.009 ~ 0.001인 경우를 △, 0.0009 이하인 경우를 × 로 나타내었다.

[0084] [표 1]

[0085]

구분	절연성	내열성	평탄성	광투과율	내화학성	전기이동도
실시예 1	○	○	○	○	○	○
실시예 2	○	○	○	○	△	○
실시예 3	○	○	○	○	○	○
실시예 4	○	○	○	○	○	○
실시예 5	○	○	○	○	○	○
비교예 1	○	○	○	○	△	×
비교예 2	○	△	△	○	○	×

[0086] 이상에서 본 발명의 기재된 구체적인 예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.