



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0019753
(43) 공개일자 2009년02월25일

(51) Int. Cl.

H05B 33/22 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0082109

(22) 출원일자 2008년08월21일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00215278 2007년08월21일 일본(JP)

JP-P-2008-00211813 2008년08월20일 일본(JP)

(71) 출원인

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 별명자

사네토 류지

일본 가나가와케 미나미아시가라시 나카누마 210

후지필름 가부시키가이샤 나이

야나이 유지로

일본 가나가와케 미나미아시가라시 나카누마 210

후지필름 가부시키가이샤 나이

사이트 유키토

일본 가나가와케 미나미아시가라시 나카누마 210

후지필름 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

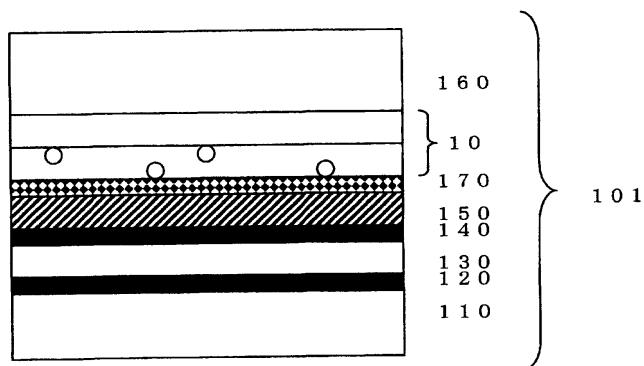
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 산란 부재를 갖는 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치

(57) 요 약

유기 일렉트로루미네센스 표시 장치는, 기판; 하부 전극; 유기 일렉트로루미네센스층; 및 상부 전극을 이 순서대로 포함하며, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치는 상부 전극 상에 또는 상부 전극 위에 산란 부재를 더 포함한다.

대 표 도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

기판;

하부 전극;

유기 일렉트로루미네선스층; 및

상부 전극을 이 순서대로 포함하는 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치로서,

상기 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치는, 상기 상부 전극 상에 또는 상기 상부 전극 위에 산란 부재를 더 포함하는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산란 부재는 광 확산 필름인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 광 확산 필름은, 투명 기재 필름; 및 광 확산층을 포함하고,

상기 광 확산층은, 투명 수지 조성물; 및 광 산란 입자를 함유하며,

상기 광 산란 입자는 상기 투명 수지 조성물의 굴절률과 상이한 굴절률을 가지고,

상기 광 확산층에 함유된 상기 투명 수지 조성물의 굴절률은 1.6 이상인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 광 확산층의 상기 투명 수지 조성물은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 무기 미립자를 함유하는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 광 확산층에 함유된 상기 광 산란 입자의 굴절률은 1.55 이하인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 광 확산층에 함유된 상기 광 산란 입자의 평균 직경은 0.1 내지 2.0 μm 인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 광 확산 필름은, 투명 기재 필름; 및 광 확산층을 포함하고,

상기 광 확산층은,

투명 수지 조성물; 및

상기 투명 수지 조성물 중에 함유된 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 미립자를 함유하며,

상기 적어도 1 종류의 미립자는 50 내지 300 nm의 평균 입자 직경을 가지는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 8

제 3 항에 있어서,

상기 광 확산 필름은 상기 투명 기재 필름과 상기 광 확산층 사이에 저 굴절률층을 더 포함하는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 저 굴절률층의 굴절률은 1.45 이하인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 저 굴절률층은 중공 (hollow) 실리카를 함유하는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 산란 부재는 컬러 필터인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 컬러 필터는, 착색제 및 광 산란 입자를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 획득되는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 경화성 조성물의 상기 경화시의 굴절률은 1.6 이상인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 경화성 조성물은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 무기 미립자를 함유하는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 광 산란 입자의 굴절률은 1.55 이하인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 광 산란 입자의 평균 직경은 0.1 내지 2.0 μm 인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 광 산란 입자는, 평균 입자 직경 50 내지 300 nm를 갖는 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선

택된 적어도 1 종류의 미립자인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 산란 부재는 상기 상부 전극 상에 직접 라미네이트되는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 산란 부재는 배리어층을 개재하여 상기 상부 전극 상에 라미네이트되고, 상기 배리어층 상에 직접 라미네이트되는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 20

제 2 항에 있어서,

상기 광 확산 필름은 접착층을 개재하여, 상기 상부 전극 상에 또는 상기 상부 전극 상에 제공된 배리어층 상에 라미네이트되는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 접착층의 굴절률은 1.6 이상인, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 접착층은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 무기 미립자를 함유하는, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 산란 부재를 사용함으로써 발광 효율이 향상된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치 (유기 EL 표시 장치)는 자기 발광형 (self-emission type) 표시 장치이고, 디스플레이 또는 조명의 목적으로 사용된다. 유기 EL 디스플레이는 종래의 CRT 또는 LCD에 비해 시인성이 높거나 또는 시야각 의존성이 없는 것과 같은 표시 성능의 관점에서 이점을 가지며, 또한, 디스플레이를 경량화 또는 박형화할 수 있다는 이점이 있다. 한편, 유기 EL 조명은, 경량화 또는 박형화와 같은 이점에 추가적으로, 플렉시블 기판을 사용함으로써 지금까지 실현불가능한 형상의 조명을 실현할 수 있는 가능성을 가지고 있다.

<3> 유기 EL 표시 장치 또는 무기 EL 표시 장치는 우수한 특성을 가지지만, 발광층을 포함한 표시 장치를 구성하는 층들의 각각의 굴절률은 공기의 굴절률보다 더 높다. 예컨대, 유기 EL 표시 장치에 있어서, 발광층과 같은 유기 박막층의 굴절률은 1.6 내지 2.1이다. 따라서, 발광된 광은 계면에서의 전반사 또는 간섭을 일으키기 쉽고, 그 광 추출 효율이 20% 미만이다. 그리하여, 대부분의 광은 손실된다.

<4> 이러한 유기 EL 표시 장치에 있어서의 광 손실에 대해 도 1을 참조하여 개관한다.

<5> 유기 EL 표시 장치는 기본적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이, TFT 기판 (1) 상에, 배면 전극 (2), 발광층을 포함한 2 층 또는 3 층으로 이루어진 유기층 (3), 투명 전극 (4), 및 투명 기판 (5) 이 적층된 구성을 가지며, 배면 전극 (2) 으로부터 주입된 홀과 투명 전극 (4) 으로부터 주입된 전자가 유기층 (3)에서 재결합하여, 형광 물질

등을 여기시킴으로써, 발광하는 것이다. 그리고, 유기층 (3) 으로부터 발광된 광은, 직접, 또는 알루미늄 등으로 형성된 배면 전극 (2) 으로부터 반사된 후, 투명 기판 (5) 으로부터 출사된다.

<6> 그러나, 도 1에 나타낸 바와 같이, 표시 장치의 내부에서 발생된 광은, 굴절률이 다른 인접층과의 계면에 입사하는 광의 각도에 따라서 전반사를 일으키고, 그 광이 전체적으로 표시 장치의 내부를 도파하여 (waveguide) 외부로 추출될 수 없다 (도 1의 Lb 및 Lc의 광). 이러한 도파광 (waveguided light) 의 비율은 인접층에 상대적인 굴절률에 의해 결정되고, 일반적인 유기 EL 표시 장치 (공기 ($n=1.0$)/투명 기판 ($n=1.5$)/투명 전극 ($n=2.0$)/유기층 ($n=1.7$)/배면 전극) 의 경우에, 대기 (공기) 에 방출되지 않고 표시 장치의 내부를 도파하는 광의 비율은 약 81%가 된다. 즉, 전체 발광량의 약 19%밖에 유효하게 이용할 수 없다.

<7> 따라서, 광 추출 효율을 향상시키기 위해 필요한 대책으로는, (a) 투명 기판/공기 계면으로부터 전반사하여 "유기층+투명 전극+투명 기판"을 도파하는 광 (도 1의 Lb) 을 추출하는 것; 및 (b) 투명 전극/투명 기판 계면으로부터 전반사하여 "유기층+투명 전극"을 도파하는 광 (도 1의 Lc) 을 추출하는 것이 있다.

<8> 이들 대책 중에서, (a) 에 관해서는, 투명 기판 표면에 요철 (irregularity) 을 형성함으로써 투명 기판/공기 계면으로부터의 전반사를 방지하는 방법이 제안되어 있다 (예컨대, 미국 특허 4,774,435 참조).

<9> (b) 에 관해서는, 투명 전극/투명 기판 계면 또는 발광층/인접층 계면에 대해 회절 격자를 가지도록 가공하는 방법이 제안되어 있다 (예컨대, JP-A-11-283751 (본 명세서에 사용된 용어 "JP-A"는 "일본 특허 공개 공보"를 의미함) 및 JP-A-2002-313554 참조). 또한, 적층된 유기층들 간의 계면에 대해 요철을 가지도록 가공함으로써 발광 효율을 증대시키는 방법이 제안되어 있다 (JP-A-2002-313567 참조). 예컨대, 상기 발광층/인접층 계면에 회절 격자를 형성하는 방법은, 인접층이 도전성 매체를 포함하고, 회절 격자의 요철의 깊이가 발광층의 필름 두께에 대해 약 40%이고, 요철의 폭과 깊이를 특정 관계로 설정함으로써, 도파광을 추출하는 것이다.

또한, 유기층들 간의 계면에 요철을 형성하는 방법은, 요철을 사이에 둔 인접층들 각각이 도전성 매체를 포함하고, 발광층의 필름 두께에 대해 약 20%의 깊이를 가지며 계면에 대해 30° 의 경사각을 갖는 요철을 유기층들 간의 계면에 형성하여, 유기층들을 서로 접합하는 계면을 크게 함으로써, 발광 효율을 증대시키는 것이다.

<10> 그러나, 이들 방법은 가공이 어렵거나 또는 통전시에 절연파괴를 일으키기 쉽다는 문제가 있다. 발광 표시 장치의 효율을 높이기 위해서는, 유용한 광 추출 방법을 더욱 개발하는 것이 요망된다.

<11> 이들 문제를 해결하기 위한 수단의 하나로서, 예컨대, 유기 EL 면 발광체의 표면에 광 산란층을 제공하여 추출 효율을 개선하는 기법이 제안되어 있다 (예컨대, JP-A-2003-109747 및 JP-A-2003-173877 참조). 그러나, 표면에 광 산란을 일으키면, 광의 블러링 (blurring) 이 상당히 커지고, 해상도가 열화된다는 문제가 있다.

<12> 이러한 문제를 해결하기 위해, 상부 전극 바로 위에 광 확산층을 배치하여 광 추출 효율을 향상시키면서 이미지의 블러링을 저감시키는 방법이 제안되어 있다 (예컨대, JP-A-2006-107744 참조).

<13> 그러나, 이 방법에서는, 광 확산층의 베이스 재료로서 사용되는 재료의 굴절률이 1.5 내지 1.6이어서, 유기층 + 투명 전극을 도파하는 광을 효율적으로 추출하기에는 부적합하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<14> 따라서, 본 발명의 목적은, 발광 부위가 공기의 굴절률보다 더 높은 굴절률을 갖는 자기 발광형 발광 표시 장치로서, 광 추출 효율이 높고 이미지 블러링이 적은 발광 표시 장치를 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 "유기층+투명 전극"을 도파하는 광의 추출 효율이 향상된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<15> 본 발명의 목적은 하기 (1) 내지 (22) 에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 의해 획득될 수 있다.

<16> (1) 기판;

<17> 하부 전극;

<18> 유기 일렉트로루미네선스층; 및

- <19> 상부 전극을 이 순서대로 포함하는 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치로서,
- <20> 상기 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치는, 상기 상부 전극 상에 또는 상기 상부 전극 위에 산란 부재를 더 포함한다.
- <21> (2) 상기 (1)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <22> 상기 산란 부재는 광 확산 필름이다.
- <23> (3) 상기 (2)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <24> 상기 광 확산 필름은, 투명 기재 필름; 및 광 확산층을 포함하고,
- <25> 상기 광 확산층은, 투명 수지 조성물; 및 광 산란 입자를 함유하며,
- <26> 상기 광 산란 입자는 상기 투명 수지 조성물의 굴절률과 상이한 굴절률을 가지고,
- <27> 상기 광 확산층에 함유된 상기 투명 수지 조성물의 굴절률은 1.6 이상이다.
- <28> (4) 상기 (3)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <29> 상기 광 확산층의 상기 투명 수지 조성물은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 무기 미립자를 함유한다.
- <30> (5) 상기 (3) 또는 (4)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <31> 상기 광 확산층에 함유된 상기 광 산란 입자의 굴절률은 1.55 이하이다.
- <32> (6) 상기 (3) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <33> 상기 광 확산층에 함유된 상기 광 산란 입자의 평균 직경은 0.1 내지 $2.0 \mu\text{m}$ 이다.
- <34> (7) 상기 (2)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <35> 상기 광 확산 필름은, 투명 기재 필름; 및 광 확산층을 포함하고,
- <36> 상기 광 확산층은,
- <37> 투명 수지 조성물; 및
- <38> 상기 투명 수지 조성물 중에 함유된 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 미립자를 함유하며,
- <39> 상기 적어도 1 종류의 미립자는 50 내지 300 nm 의 평균 입자 직경을 가진다.
- <40> (8) 상기 (3) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <41> 상기 광 확산 필름은 상기 투명 기재 필름과 상기 광 확산층 사이에 저 굴절률층을 더 포함한다.
- <42> (9) 상기 (8)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <43> 상기 저 굴절률층의 굴절률은 1.45 이하이다.
- <44> (10) 상기 (8) 또는 (9)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <45> 상기 저 굴절률층은 중공 (hollow) 실리카를 함유한다.
- <46> (11) 상기 (1)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <47> 상기 산란 부재는 컬러 필터이다.
- <48> (12) 상기 (11)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <49> 상기 컬러 필터는, 착색제 및 광 산란 입자를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 획득된다.
- <50> (13) 상기 (12)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <51> 상기 경화성 조성물의 상기 경화시의 굴절률은 1.6 이상이다.

- <52> (14) 상기 (12) 또는 (13)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <53> 상기 경화성 조성물은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 무기 미립자를 함유한다.
- <54> (15) 상기 (12) 내지 (14) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <55> 상기 광 산란 입자의 굴절률은 1.55 이하이다.
- <56> (16) 상기 (12) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <57> 상기 광 산란 입자의 평균 직경은 0.1 내지 2.0 μm 이다.
- <58> (17) 상기 (12)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <59> 상기 광 산란 입자는, 평균 입자 직경 50 내지 300 nm를 갖는 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 미립자이다.
- <60> (18) 상기 (1) 내지 (17) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <61> 상기 산란 부재는 상기 상부 전극 상에 직접 라미네이트된다.
- <62> (19) 상기 (1) 내지 (17) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <63> 상기 산란 부재는 배리어층을 개재하여 상기 상부 전극 상에 라미네이트되고, 상기 배리어층 상에 직접 라미네이트된다.
- <64> (20) 상기 (2) 내지 (17) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <65> 상기 광 확산 필름은 접착층을 개재하여, 상기 상부 전극 상에 또는 상기 상부 전극 상에 제공된 배리어층 상에 라미네이트된다.
- <66> (21) 상기 (20)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <67> 상기 접착층의 굴절률은 1.6 이상이다.
- <68> (22) 상기 (20) 또는 (21)에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치에 있어서,
- <69> 상기 접착층은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 1 종류의 무기 미립자를 함유한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <70> 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치는, 기판 상에 형성된 하부 전극, 상기 하부 전극 상에 형성된 유기 일렉트로루미네선스층, 및 상기 유기 일렉트로루미네선스층 상에 형성된 상부 전극을 포함하고, 상기 상부 전극 상에 산란 부재를 가지고 있다.
- <71> 이하, 본 발명에 따른 산란 부재, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치 및 접착제에 대해 상세히 설명한다.
- <72> <<산란 부재>>
- <73> 산란 부재로서, 광 확산 필름 또는 컬러 필터를 선택할 수 있다. 이하, 본 발명에 사용되는 광 확산 필름 및 컬러 필터에 대해 상세히 설명한다.
- <74> <광 확산 필름>
- <75> 도 2는 광 확산 필름의 기본 구성을 나타내는 단면 개략도이다. 도 2에 나타낸 광 확산 필름 (10)은 투명 기재 필름 (20) 및 광 확산층 (30)의 적층체를 포함한다. 광 확산층 (30)은 투광성 수지 (31) 중에 광 산란 입자 (41)를 함유하고 있다. 광 확산층 (30)은 복수의 층으로 이루어질 수도 있다. 또한, 2 종류 이상의 광 산란 입자를 사용할 수도 있다. 게다가, 도 3에 나타낸, 투명 기재 필름 (20)과 광 확산층 (30)의 사이에 젤 굴절률층 (50)이 삽입된 구성의 광 확산 필름 (11)도 또한 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.
- <76> <광 확산층>

- <77> 광 확산층 (30) 은, 광 산란 입자 (41) 와 투광성 수지 (31) 를 포함한다. 광 산란 입자 (41) 와 투광성 수지 (31) 의 각각의 굴절률 및 입자 사이즈에 따라 산란된 광 프로파일 및 헤이즈 값이 조절된다.
- <78> 광 확산층 (30) 의 광 산란 입자 (41) 의 굴절률은, 투광성 수지층과의 굴절률 차이가 0.05 이상이 되고, 충분한 산란량이 얻어질 수 있기 때문에, 1.55 이하인 것이 바람직하고, 1.36 내지 1.50 인 것이 더욱 바람직하다. 저 굴절률층 (50) 의 굴절률은, 공기와의 굴절률 차이가 0.45 이하가 되고, 전반사를 억제할 수 있기 때문에, 1.45 이하인 것이 바람직하고, 1.30 내지 1.45인 것이 더욱 바람직하다. 투명 기재 필름 (20) 으로서 바람직하게 사용되는 트리아세틸 셀룰로오스의 굴절률은 1.48이다. 광 확산층 (30) 의 굴절률을 높게 함으로써, 광 추출 효율의 우수한 향상 효과가 얻어진다.
- <79> <광 산란 입자>
- <80> 전체 광 확산층 (30) 을 구성하는 투광성 수지 (31) 와 광 산란 입자 (41) 의 굴절률 차이가 0.02 이상인 것이 바람직하다. 굴절률 차이가 0.02 미만이면, 양자의 굴절률 차이가 너무 작아서 광 확산 효과가 얻어지지 않는다. 본 발명에 있어서, 광 추출 효율을 높이기 위해, 계면에서 전반사된 광을 확산시킬 필요가 있다. 확산 효과가 클수록, 광 추출 효율은 더욱 향상된다.
- <81> 광 산란 입자 (41) 로서, 1 종류의 입자만을 사용할 수도 있고, 또는 복수의 종류의 입자를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <82> 광 산란 입자 (41) 의 종류는 한정되지 않으며, 유기 미립자 또는 무기 미립자일 수도 있다. 유기 미립자의 예로는, 폴리메틸 메타크릴레이트 비드, 아크릴-스티렌 코폴리머 비드, 멜라민 비드, 폴리카보네이트 비드, 스티렌 비드, 가교된 폴리스티렌 비드, 폴리비닐 클로라이드 비드, 및 벤조구아나민-멜라민 포름알데히드 비드를 포함한다. 무기 미립자의 예로는, SiO_2 (예컨대, 아몰퍼스 실리카계 비드), ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 및 Sb_2O_3 을 포함한다.
- <83> 광 산란 입자 (41) 의 평균 직경 (입자 사이즈) 은, 산란량을 충분히 얻을 수 있고 또한 광 산란의 지향성이 거의 등방 산란이 되기 때문에, 0.1 내지 2.0 μm 인 것이 바람직하다. 지향성을 등방 산란에 가깝게 함으로써, 더욱 많은 광을 추출할 수 있다.
- <84> 이러한 광 산란 입자 (41) 의 경우, 투광성 수지 (31) 중에 광 산란 입자가 침강하기 쉬우므로, 침강 방지를 위해 실리카와 같은 무기 충전제를 첨가할 수도 있다. 부수적으로, 무기 충전제의 첨가량이 증가할수록, 광 산란 입자의 침강 방지에 유효하지만, 코팅필름의 투명성에 악영향을 미친다. 따라서, 입자 직경 0.5 μm 이하의 무기 충전제를, 투광성 수지 (31) 에 대해 코팅필름의 투명성을 손상시키지 않는 정도로, 즉, 약 0.1 질량 % 미만의 양으로 함유시키는 것이 바람직하다. (본 명세서에 있어서, 질량비는 중량비와 동일하다.)
- <85> <투광성 수지>
- <86> 투광성 수지 (31) 로서, 자외선, 전자빔 및 열 중 어느 것에 의해 경화되는 수지를 주로 사용한다. 보다 구체적으로, 3 종류의 수지, 즉, 광 경화형 수지, 전리 방사선 경화형 수지, 및 열 경화형 수지가 사용된다. 추가적으로, 이들 경화형 수지에 대해, 열가소성 수지와 용매의 혼합물이 사용된다. 광 확산층 (30) 의 두께는 통상적으로 대략 0.5 내지 50 μm 이고, 바람직하게는 1 내지 20 μm , 더욱 바람직하게는 2 내지 10 μm , 가장 바람직하게는 3 내지 7 μm 이다.
- <87> 투광성 수지 (31) 에 사용되는 바인더는, 포화 탄화수소 또는 폴리에테르를 주쇄로서 갖는 폴리머인 것이 바람직하고, 포화 탄화수소를 주쇄로서 갖는 폴리머인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 바인더는 가교되어 있는 것이 바람직하다. 포화 탄화수소를 주쇄로서 갖는 폴리머는 에틸렌성 불포화 모노머의 중합 반응에 의해 획득되는 것이 바람직하다. 가교된 바인더를 획득하기 위해서는, 2 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.
- <88> 2 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머의 예로는, 다가 알콜과 (메타)아크릴산의 에스테르 (예컨대, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-디클로헥산 디아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메타)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 웬타(메타)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 1,3,5-시클로헥산트리올 트리메타크릴레이트, 폴리우레탄 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르 폴리아크릴레이트), 비닐벤젠 유도체 (예컨대, 1,4-디비닐벤젠, 4-비닐벤조산-2-아

크릴로일에틸 에스테르, 1,4-디비닐시클로헥사논), 비닐술폰 (예컨대, 디비닐술폰), 아크릴아미드 (예컨대, 메틸렌비스아크릴아미드), 및 메타크릴아미드를 포함한다. 이들 중에서도, 적어도 3 개의 관능기를 갖는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머가 바람직하고, 적어도 5 개의 관능기를 갖는 아크릴레이트 모노머가, 필름 경도, 즉 내찰상성의 관점에서 더욱 바람직하다. 디펜타에리트리톨 웅타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 혼합물이 시판되고 있고, 특히 바람직하다.

<89> 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머를, 각종 중합개시제 및 다른 첨가제와 함께 용매에 용해하고, 획득된 용액을 코팅 및 건조한 후, 광, 전리 방사선 또는 열을 사용하여 중합반응을 수행하여, 그 코팅을 경화시킬 수 있다.

<90> 2 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 모노머의 중합 대신에 또는 그것에 추가하여, 가교성기의 반응에 의해, 가교 구조를 바인더에 도입할 수도 있다. 가교성 관능기의 예로는, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리딘기, 옥사졸린기, 알데히드기, 카르보닐기, 히드라진기, 카르복실기, 메틸올기 및 활성 메틸렌기를 포함한다. 또한, 비닐술폰산, 산 무수물, 시아노아크릴레이트 유도체, 멜라민, 에테르화 메틸올, 에스테르, 또는 우레탄 및 테트라메톡시실란과 같은 금속 알콕시드가, 가교 구조를 도입하기 위한 모노머로서 사용될 수도 있다. 또한, 블록화 이소시아네이트기와 같이, 분해 반응의 결과로서 가교성을 나타내는 관능기가 사용될 수도 있다. 즉, 본 발명에 사용되는 가교성 관능기는, 즉각 반응을 야기시키는 관능기에 한정되지 않고, 분해 후에 반응성을 나타내는 기일 수도 있다. 이러한 가교성 관능기를 갖는 바인더를 코팅한 후 가열함으로써, 가교 구조를 형성할 수 있다.

<91> 상술한 바인더 폴리머 이외에, 투광성 수지 (31) 는, 고 굴절률을 갖는 모노머 및/또는 고 굴절률을 갖는 금속 산화물 초미립자로부터 형성되는 것이 바람직하다. 고 굴절률을 갖는 모노머의 예로는, 비스(4-메타크릴로일티오페닐)술피드, 비닐나프탈렌, 비닐페닐 술피드 및 4-메타크릴록시페닐-4'-메톡시페닐 티오에테르를 포함한다. 고 굴절률을 갖는 금속 산화물 초미립자로서는, 지르코늄, 티탄, 알루미늄, 인듐, 아연, 주석 및 안티모니로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물을 포함하는, 입자 직경 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하인 미립자를 함유하는 것이 바람직하다. 고 굴절률을 갖는 금속 산화물 초미립자로는, Al, Zr, Zn, Ti, In 및 Sn으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물 초미립자가 바람직하고, 그 구체예로는, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, In₂O₃, ZnO, SnO₂, Sb₂O₃ 및 ITO를 포함한다. 이들 중에서도, 특히 ZrO₂ 가 더욱 바람직하다. 고 굴절률을 갖는 모노머 또는 금속 산화물 초미립자의 첨가량은, 투광성 수지 (31) 의 전체 질량에 대하여 10 내지 90 질량%가 바람직하고, 20 내지 80 질량%가 더욱 바람직하다.

<92> 투광성 수지 (31) 와 투명 기재 필름 (20) 이 접촉하는 경우, 방현성 (antiglare property) 의 발현 및 지지체와 방현층 (antiglare layer) 간의 밀착성 둘다를 만족하기 위해, 투광성 수지 (31) 를 형성하기 위한 코팅용액의 용매는, 투명 기재 필름 (20) (예컨대, 트리아세틸 셀룰로오스 지지체) 을 용해할 수 있는 적어도 1 종류 이상의 용매와, 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 없는 적어도 1 종류 이상의 용매로 구성된다. 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 없는 용매들 중 적어도 1 종류의 용매가, 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 있는 용매들 중 적어도 1 종류의 용매의 비점 보다 더 높은 비점을 가지는 것이 바람직하다. 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 없는 용매들 중 가장 높은 비점을 갖는 용매와, 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 있는 용매들 중 가장 높은 비점을 갖는 용매 간의 비점 온도의 차이가 30 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다. 그 비점 온도의 차이가 50 °C 이상인 것이 가장 바람직하다.

<93> 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 있는 용매의 예로는, 탄소수가 3 내지 12 인 에테르류, 구체적으로, 디부틸에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 프로필렌 옥사이드, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 1,3,5-트리옥산, 테트라히드로푸란, 아니솔 및 페네톨; 탄소수가 3 내지 12 인 케톤류, 구체적으로, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디프로필 케톤, 디이소부틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸 시클로헥사논 및 메틸 시클로헥사논; 탄소수가 3 내지 12 인 에스테르류, 구체적으로, 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, n-펜틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, n-펜틸 아세테이트 및 γ-부티로락тон; 그리고 2 개 이상의 관능기를 갖는 유기 용매, 구체적으로, 메틸 2-메톡시아세테이트, 메틸 2-에톡시아세테이트, 메틸 2-에톡시아세테이트, 에틸 2-에톡시프로피오네이트, 2-메톡시에탄올, 2-프로포시에탄올, 2-부톡시에탄올, 1,2-디아세토시아세톤, 아세틸아세톤, 디아세톤 알콜, 메틸 아세토아세테이트 및 에틸 아세토아세테이트를 포함한다. 이들 용매들 중 하나를 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 그 중 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 투명 기재를 용해할 수 있는 용매는 케톤계 용매인 것이 바람직하다.

<94> 투명 기재 필름 (20) 을 용해할 수 없는 용매의 예로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥산올, 이소부틸 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤,

2-옥타논, 2-펜타논, 2-헥사논, 3-펜타논, 3-헵타논 및 4-헵타논을 포함한다. 이들 용매들 중 하나를 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 그 중 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

<95> 투명 기재 필름을 용해할 수 있는 용매의 총량 (A) 과 투명 기재 필름을 용해할 수 없는 용매의 총량 (B) 간의 질량 비율 (A/B) 은, 5/95 내지 50/50이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10/90 내지 40/60이고, 더욱 더 바람직하게는 15/85 내지 30/70이다.

<96> 광 경화형 수지 조성물의 경화 방법으로는, 광 경화형 수지 조성물의 통상의 경화 방법, 즉 자외선의 조사에 의한 경화를 이용할 수도 있다. 전리 방사선 경화형 수지 조성물의 경화 방법으로는, 전리 방사선 경화형 수지 조성물의 통상의 경화 방법, 즉, 전자빔의 조사에 의한 경화를 이용할 수도 있다.

<97> 예컨대, 전자빔 경화의 경우, 콕크로프트-왈톤 (Cockcroft-Walton) 형, 반 데 그라프 (Van de Graff) 형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 직선형, 다이나미트론형 및 고주파형과 같은 각종 전자빔 가속기로부터 방출되는, 50 내지 1,000 KeV, 바람직하게는 100 내지 300 KeV의 에너지를 갖는 전자빔을 사용할 수도 있고, 자외선 경화의 경우, 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 크세논 아크, 메탈 할라이드 램프 등의 광선으로부터 방출되는 자외선을 사용할 수도 있다.

<98> <저 굴절률층>

<99> 저 굴절률층 (50) 은, 광 추출 효율을 더욱 향상시키는 기능을 부여할 목적으로, 투명 기재 필름 (20) 과 광 확산층 (30) 의 사이에 제공된다 (도 3 참조). 저 굴절률층 (50) 은 광 확산층 (30) 과 조합될 때 광 추출 효율 향상 효과를 생성할 수 있다. 저 굴절률층의 굴절률은, 상술한 바와 같이 1.30 내지 1.45 가 바람직하고, 저 굴절률층의 두께는 약 $\lambda/4$ 보다 더 큰 것이 바람직하고 100 nm 이상이 바람직하다.

<100> 본 발명의 저 굴절률층 (50) 에 대해, 열 경화형 또는 광 경화형의 가교성 불소 함유 화합물을 경화시킴으로써 획득된 불소 함유 수지가 사용된다. 이러한 수지에 의해, 불화마그네슘 또는 불화칼슘을 사용한 저 굴절률층에 비해, 상기 층을 최외층으로서 사용할 경우 우수한 내찰상성이 보장된다. 열 경화형 또는 광 경화형의 가교성 불소 함유 화합물의 굴절률은 1.30 내지 1.45 가 바람직하다. 경화된 불소 함유 수지의 동적 마찰계수는 0.03 내지 0.15 가 바람직하고, 물에 대한 접촉각은 90 내지 120° 가 바람직하다. 이러한 가교성 불소 함유 화합물의 예로는, 퍼플루오로알킬기 함유 실란 화합물 (예컨대, 헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라데실) 트리에톡시실란), 및 불소 함유 모노머와 가교성기를 부여하기 위한 모노머를 구성 단위로 하여 제조된 불소 함유 코폴리머를 포함한다.

<101> 불소 함유 모노머 단위의 구체예로는, 플루오로올레핀류 (예컨대, 플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔), (메타)아크릴산의 부분 또는 완전 불소화 알킬 에스테르 유도체류 (예컨대, Viscoat 6FM (Osaka Organic Chemical Industry, Ltd. 제조), M-2020 (Daikin Industries, Ltd. 제조)), 및 완전 또는 부분 불소화 비닐 에테르류를 포함한다.

<102> 가교성기를 부여하기 위한 모노머의 예로는, 글리시딜 메타크릴레이트와 같이, 분자내에 가교성 관능기를 미리 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머, 및 카르복실기, 히드록시기, 아미노기 또는 술폰산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머 (예컨대, (메타)아크릴산, 메틸올 (메타)아크릴레이트, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트) 를 포함한다. 후자의 경우, JP-A-10-25388 및 JP-A-10-147739에 기재된 바와 같이, 공중합 후에 가교 구조를 도입할 수 있다.

<103> 저 굴절률층은 상술한 불소 함유 모노머와 가교성기를 부여하기 위한 모노머의 코폴리머에 한정되지 않으며, 또한 다른 모노머들을 추가로 공중합함으로써 제조된 폴리머일 수도 있다. 공중합 가능한 다른 모노머는 특별히 한정되지 않으며, 그 예로는, 올레핀류 (예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 이소프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드), 아크릴산 에스테르류 (예컨대, 메틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트), 메타크릴산 에스테르류 (예컨대, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 스티렌 유도체류 (예컨대, 스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌), 비닐 에테르류 (예컨대, 메틸 비닐 에테르), 비닐 에스테르류 (예컨대, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 신나메이트), 아크릴아미드류 (예컨대, N-tert-부틸아크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드), 메타크릴아미드류 그리고 아크릴로니트릴 유도체류를 포함한다.

<104> 저 굴절률층 (50) 에 사용되는 불소 함유 수지에, 내찰상성을 부여하기 위해, 바람직하게는 평균 입자 직경이 0.1 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.001 내지 0.05 μm 인 Si 산화물 초미립자를 첨가하는 것이 바람직하다.

광 추출 효율 향상의 관점에서, 굴절률이 낮은 편이 바람직하지만, 불소 함유 수지의 굴절률을 낮추면 인성 (toughness) 이 악화된다. 불소 함유 수지의 굴절률 및 Si 산화물 초미립자의 첨가량을 최적화함으로써 내 칠상성과 저 굴절률 간의 최선의 밸런스 지점을 찾을 수 있다. Si 산화물 초미립자로서는, 시판되는 유기 용매에 분산된 실라카 콜을 그대로 코팅용액에 첨가할 수도 있고, 또는 시판되는 각종 실리카 분말을 유기 용매에 분산시켜 사용할 수도 있다. 또한, Si 미립자 중에 기포를 함유하는 중공 실리카 입자를 사용함으로써 더욱 저 굴절률화를 실현할 수 있다.

<105> 상술한 광 확산 필름의 바람직한 실시형태는, 투명 기재 필름 (20), 및 상기 투명 기재 필름 상에 형성된 광 확산층을 포함하는 필름이며, 광 확산층은 투명 수지 조성물 내에 그 수지 조성물과 굴절률이 다른 광 산란 입자가 분산되어 있고, 광 확산층의 수지 조성물의 굴절률은 1.6 이상이다. 이러한 구성에 의해, 유기 EL 발광층에 있어서의 전반사의 양이 절반 이하가 된다. 이 실시형태에 있어서, 광 확산층의 수지 조성물은, ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 무기 미립자를 함유하는 것이 바람직하고, 이러한 구성에 의해, 투광성 수지층이 고 굴절률이 된다.

<106> 광 확산 필름의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 광 확산 필름은 투명 기재 필름 및 상기 투명 기재 필름 상에 형성된 광 확산층을 포함하는 필름이며, 광 확산층은 투명 수지 조성물 내에 평균 입자직경 50 내지 300 nm인 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 미립자를 분산하고 있다. 이러한 구성에 의해, 투광성 수지가 광 산란성을 갖는 고 굴절률층이 된다.

<107> <투명 기재 필름>

<108> 투명 기재 필름 (20)의 재료로는, 투명 수지 필름, 투명 수지판 및 투명 수지 시트를 포함한다. 사용 가능한 투명 수지 필름의 예로는, 트리아세테이트 셀룰로오스 (TAC) 필름 (굴절률 : 1.48), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름, 디아세틸렌 셀룰로오스 필름, 아세테이트 부티레이트 셀룰로오스 필름, 폴리에테르 술폰 필름, 폴리아크릴 수지 필름, 폴리우레탄계 수지 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리술폰 필름, 폴리에테르 필름, 폴리메틸펜텐 필름, 폴리에테르 케톤 필름 및 (메타)아크릴로니트릴 필름을 포함한다. 투명 기재 필름의 두께는 통상 대략 25 내지 1,000 μm 이다.

<109> <<컬러 필터>>

<110> 이하, 본 발명에 사용되는 컬러 필터에 대해 상세히 설명한다. 컬러 필터는 착색제 및 광 산란 입자를 함유하는 경화성 조성물을 경화시켜 획득될 수 있고, 예컨대, 투명 기판 또는 배리어층 상에 경화성 조성물을 도포하고, 마스크 패턴을 사용하여 그 코팅을 자외선 경화시킴으로써, RGB 색들의 각각의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 각각의 픽셀에 대해 잉크젯법을 사용하여 패턴을 형성할 수도 있다.

<111> <경화성 조성물>

<112> 본 발명에 사용되는 경화성 조성물은, 적어도 알칼리 가용성 수지, 광 산란 입자, 착색제, 감광성 중합 성분 및 광중합 개시제를 포함하고, 일반적으로 용매 (이하, "유기 용매"라고도 함)를 함유한다. 본 발명에 사용되는 경화성 조성물은, 상기 감광성 중합 성분 및 광중합 개시제를 함유함으로써 네가티브형으로 구성될 수 있고, 필름의 경화도를 향상시키기 위해 가교제 또는 다른 성분을 더 함유하도록 구성될 수도 있다.

<113> <착색제>

<114> 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 착색제로는, 예컨대, 유기 안료, 유기 색소, 플러렌 (fullerene), 폴리 디아세틸렌 및 폴리아미드와 같은 폴리머 유기 재료, 또는 방향족 또는 지방족 탄화수소 (예컨대, 배향성을 갖는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 또는 승화성 (subliming property)을 갖는 방향족 또는 지방족 탄화수소)를 포함한다. 이 중에서, 유기 안료, 유기 색소 또는 폴리머 유기 재료가 바람직하고, 유기 안료가 더욱 바람직하다. 유기 입자를 단독으로 또는 복수로 사용할 수도 있고, 또는 이를 유기 입자들을 조합하여 사용할 수도 있다.

<115> 유기체 (organic agent)는 색 및 색상에 있어서 한정되지 않으며, 그 예로는, 페릴렌, 페리논, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈퀴논, 안트라퀴논, 안트란트론, 벤즈이미다졸론, 축합된 디스아조, 디스아조, 아조, 인단트론, 프탈로시아닌, 트리아릴 카르보늄, 디옥사진, 아미노안트라퀴논, 디케토피롤로피롤, 티오인디고, 이소인돌린, 이소인돌리논, 피란트론 및 이소비올란트론 화합물 안료, 및 그 혼합물을 포함한다.

<116> 더욱 구체적으로는, 그 예로는, C.I.Pigment Red 190 (C.I. No.71140), C.I.Pigment Red 224 (C.I. No.71127)

및 C.I.Pigment Violet 29 (C.I. No.71129) 와 같은 페릴렌 화합물 안료; C.I.Pigment Orange 43 (C.I. No.71105) 및 C.I.Pigment Red 194 (C.I. No.71100) 와 같은 페리논 화합물 안료; C.I.Pigment Violet 19 (C.I. No.73900), C.I.Pigment Violet 42, C.I.Pigment Red 122 (C.I. No.73915), C.I.Pigment Red 192, C.I.Pigment Red 202 (C.I. No.73907), C.I.Pigment Red 207 (C.I. No. 73900 및 73906) 및 C.I.Pigment Red 209 (C.I. No.73905) 와 같은 퀴나크리돈 화합물 안료; C.I.Pigment Red 206 (C.I. No.73900/73920), C.I.Pigment Orange 48 (C.I. No.73900/73920) 및 C.I.Pigment Orange 49 (C.I. No. 73900/73920) 와 같은 퀴나크리돈퀴논 화합물 안료; C.I.Pigment Yellow 147 (C.I. No.60645) 와 같은 안트라퀴논 화합물 안료; C.I.Pigment Red 168 (C.I. No.59300) 와 같은 안트란트론 화합물 안료; C.I.Pigment Brown 25 (C.I. No.12510), C.I.Pigment Violet 32 (C.I. No.12517), C.I.Pigment Yellow 180 (C.I. No.21290), C.I.Pigment Yellow 181 (C.I. No. 11777), C.I.Pigment Orange 62 (C.I. No.11775) 및 C.I.Pigment Red 185 (C.I. No.12516) 와 같은 벤즈이미다졸론 화합물 안료; C.I.Pigment Yellow 93 (C.I. No.20710), C.I.Pigment Yellow 94 (C.I. No.20038), C.I.Pigment Yellow 95 (C.I. No.20034), C.I.Pigment Yellow 128 (C.I. No.20037), C.I.Pigment Yellow 166 (C.I. No.20035), C.I.Pigment Orange 34 (C.I. No.21115), C.I.Pigment Orange 13 (C.I. No.21110), C.I.Pigment Orange 31 (C.I. No.20050), C.I.Pigment Red 144 (C.I. No.20735), C.I.Pigment Red 166 (C.I. No.20730), C.I.Pigment Red 220 (C.I. No.20055), C.I.Pigment Red 221 (C.I. No.20065), C.I.Pigment Red 242 (C.I. No.20067), C.I.Pigment Red 248, C.I.Pigment Red 262 및 C.I.Pigment Brown 23 (C.I. No.20060) 와 같은 축합된 디스아조 화합물 안료; C.I.Pigment Yellow 13 (C.I. No.21100), C.I.Pigment Yellow 83 (C.I. No.21108) 및 C.I.Pigment Yellow 188 (C.I. No.21094) 와 같은 디스아조 화합물 안료; C.I.Pigment Red 187 (C.I. No.12486), C.I.Pigment Red 170 (C.I. No.12475), C.I.Pigment Yellow 74 (C.I. No.11714), C.I.Pigment Yellow 150 (C.I. No.48545), C.I.Pigment Red 48 (C.I. No.15865), C.I.Pigment Red 53 (C.I. No.15585), C.I.Pigment Orange 64 (C.I. No.12760) 및 C.I.Pigment Red 247 (C.I. No.15915) 와 같은 아조 화합물 안료; C.I.Pigment Blue 60 (C.I. No.69800) 와 같은 인단트론 화합물 안료; C.I.Pigment Green 7 (C.I. No.74260), C.I.Pigment Green 36 (C.I. No.74265), C.I.Pigment Green 37 (C.I. No.74255), C.I.Pigment Blue 16 (C.I. No.74100), C.I.Pigment Blue 75 (C.I. No.74160:2), C.I.Pigment Blue 15:6 (C.I. No.74160) 및 C.I.Pigment Blue 15:3 (C.I. No.74160) 와 같은 프탈로시아닌 화합물 안료; C.I.Pigment Blue 56 (C.I. No.42800) 및 C.I.Pigment Blue 61 (C.I. No.42765:1) 와 같은 트리아릴 카르보늄 화합물 안료; C.I.Pigment Violet 23 (C.I. No.51319) 및 C.I.Pigment Violet 37 (C.I. No.51345) 와 같은 디옥사진 화합물 안료; C.I.Pigment Red 177 (C.I. No.65300) 와 같은 아미노안트라퀴논 화합물 안료; C.I.Pigment Red 254 (C.I. No.56110), C.I.Pigment Red 255 (C.I. No. 561050), C.I.Pigment Red 264, C.I.Pigment Red 272 (C.I. No.561150), C.I.Pigment Orange 71 및 C.I.Pigment Orange 73 과 같은 디케토피롤로피롤 화합물 안료; C.I.Pigment Red 88 (C.I. No.73312) 와 같은 티오인디고 화합물 안료; C.I.Pigment Yellow 139 (C.I. No.56298), C.I.Pigment Orange 66 (C.I. No.48210) 와 같은 이소인돌린 화합물 안료; C.I.Pigment Yellow 109 (C.I. No.56284), C.I.Pigment Yellow 185 (C.I. No.56290) 및 C.I.Pigment Orange 61 (C.I. No.11295) 와 같은 이소인돌리논 화합물 안료; C.I.Pigment Orange 40 (C.I. No.59700) 및 C.I.Pigment Red 216 (C.I. No.59710) 과 같은 피란트론 화합물 안료; C.I.Pigment Yellow 138 과 같은 퀴노프탈론계 안료; 그리고 C.I.Pigment Violet 31 (C.I. No. 60010) 과 같은 이소비올란트론 화합물 안료를 포함한다. 이들 중에서도, 퀴나크리돈 화합물 안료, 디케토피롤로피롤 화합물 안료, 디옥사진 화합물 안료, 프탈로시아닌 화합물 안료 및 아조 화합물 안료가 바람직하고, 디케토피롤로피롤 화합물 안료, 디옥사진 화합물 안료 및 프탈로시아닌 화합물 안료가 더욱 바람직하다.

<117> 경화성 화합물에 있어서, 본 발명에 사용되는 착색제의 총량은 조성물 중의 질량에 대하여 20 내지 60 질량%가 바람직하고, 30 내지 55 질량%가 더욱 바람직하고, 35 내지 50 질량%가 더욱 더 바람직하다. 부수적으로, 착색제를 구성하는 재료의 비율은 색 및 색상과 같은 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다.

<118> 착색제가 아크릴 수지, 말레산계 수지, 비닐클로라이드-비닐아세테이트 코폴리머, 에틸 셀룰로오스 수지 등에 미 분산시킴으로써 분말상 가공 안료의 형태로 사용될 경우, 분산성 및 분산 안정성이 우수한 경화성 조성물을 획득할 수 있다.

<119> 이하, 안료의 처리 방법에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서, 안료를 미리 각종 수지로 처리하는 것이 바람직하다. 즉, 안료는 일반적으로 합성 후, 각종 방법에 의해 건조되고, 통상은 수 매체 (water medium)로부터 건조시켜 분말 형태로 공급되지만, 물의 건조에는 큰 증발 잠열이 필요하고, 건조 분말을 획득하기 위해 큰 열 에너지가 가해진다. 따라서, 안료는 통상 일차 입자가 응집된 응집체 (이차 입자)를 형성하고, 이러한 응집체를 형성하고 있는 안료는 미립자로 쉽게 분산되지 않기 때문에, 안료를 미리 수지로 처리하는 것이 바람

직하다. 여기서 사용되는 수지로는, 후술하는 알칼리 가용성 수지를 포함한다.

<120> 처리 방법은, 플러싱 (flushing) 처리, 및 니더, 압출기, 볼밀, 2 개 또는 3 개의 롤밀 등을 사용한 혼련 (kneading) 처리를 포함한다. 이 중, 플러싱 처리 또는 2 개 또는 3 개의 롤밀을 사용한 혼련법이 미립자 형성에 적합하다.

<121> 플러싱 처리는, 통상, 안료의 수 분산액과 물과 혼화하지 않는 용매에 용해시킨 수지 용액을 혼합하고, 수 매체로부터 유기 매체로 안료를 추출하고, 안료를 수지로 처리하는 방법이다. 이 방법에 의하면, 안료가 견조를 거치지 않으므로, 안료의 응집을 방지할 수 있고 안료를 용이하게 분산시킬 수 있다. 또한, 2 개 또는 3 개 롤밀에 의한 혼련은, 안료와 수지 또는 수지 용액을 혼합한 후, 높은 쇼어 (shear) (전단력) 을 가하면서 안료와 수지를 혼련하여 안료 표면에 수지를 코팅함으로써, 안료를 처리하는 방법이다. 이 과정에서, 응집된 안료 입자는 보다 저차의 응집체로부터 일차 입자로까지 분산된다.

<122> 또한, 안료는, 아크릴 수지, 비닐클로라이드-비닐아세테이트 수지, 말레산 수지, 에틸 셀룰로오스 수지, 니트로 셀룰로오스 수지 등으로 미리 처리된 가공 안료 (processed pigment) 의 형태로서 사용될 수도 있다. 이 가공 안료는, 수지와 안료가 균일하게 분산되어 있는 분말, 페이스트, 펠릿, 또는 페이스트 형태가 바람직하다. 수지가 겔화된 불균일한 별기 형태 (bulky form) 는 바람직하지 않다.

<123> 상기 안료의 분산성을 향상시킬 목적으로, 종래 공지된 안료 분산제 또는 계면활성제를 병용할 수도 있다. 안료 분산제 또는 계면활성제로는, 여러 종류의 화합물이 있지만, 그 예로는, 프탈로시아닌 유도체 (EFKA-745, EFKA Additive BV 제조), SOLSPERSE 5000 (Zeneca, Inc. 제조), 유기실록산 폴리머 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조), (메타)아크릴산계 (코)폴리머 Polyflow No.75, No.90 및 No.95 (Kyoieisha Chemical Co., Ltd. 제조), 및 W001 (Yusho Co., Ltd. 제조) 와 같은 양이온계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트, 및 소르비탄지방산 에스테르와 같은 비이온계 계면활성제; W004, W005 및 W017 (Yusho Co., Ltd. 제조) 와 같은 음이온 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA Polymer 100, EFKA Polymer 400, EFKA Polymer 401, EFKA Polymer 450 (모두 Morishita & Co., Ltd. 제조), Disperse Aid 6, Disperse Aid 8, Disperse Aid 15 및 Disperse Aid 9100 (San Nopco Ltd. 제조) 와 같은 폴리머 분산제; SOLSPERSE 3000, SOLSPERSE 5000, SOLSPERSE 9000, SOLSPERSE 12000, SOLSPERSE 13240, SOLSPERSE 13940, SOLSPERSE 17000, SOLSPERSE 24000, SOLSPERSE 26000 및 SOLSPERSE 28000 (Zeneca, Inc. 제조) 와 같은 각종 SOLSPERSE 분산제; Adeka Pluronic L31, Adeka Pluronic F38, Adeka Pluronic L42, Adeka Pluronic L44, Adeka Pluronic L61, Adeka Pluronic L64, Adeka Pluronic F68, Adeka Pluronic L72, Adeka Pluronic P95, Adeka Pluronic F77, Adeka Pluronic P84, Adeka Pluronic F87, Adeka Pluronic P94, Adeka Pluronic L101, Adeka Pluronic P103, Adeka Pluronic F108, Adeka Pluronic L121, Adeka Pluronic P-123 (모두 ADEKA Corp. 제조), 그리고 IONET S-20 (Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제조) 을 포함한다.

<124> <알칼리 가용성 수지>

<125> 본 발명에 사용되는 경화성 조성물은 적어도 하나의 알칼리 가용성 수지를 함유한다. 알칼리 가용성 수지는 특별히 한정되지 않지만, 유기 용매에 가용성이고 약 알칼리성 수용액으로 현상될 수 있는 선형 유기 고분자량 폴리머가 바람직하다.

<126> 선형 유기 고분자량 폴리머의 예로는, JP-A-59-44615, JP-B-54-34327 ("본 명세서에 사용된 용어 "JP-B" 는 "일본 특허 공고 공보"를 의미함), JP-B-58-12577, JP-B-54-25957, JP-A-59-53836 및 JP-A-59-71048에 기재된, 메타크릴산 코폴리머, 아크릴산 코폴리머, 이타콘산 코폴리머, 크로톤산 코폴리머, 말레산 코폴리머 및 부분 에스테르화 말레산 코폴리머와 같이, 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머; 및 유사하게 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체를 포함한다. 이를 이외에도, 예컨대, 산 무수물이 첨가된 히드록실기 함유 폴리머가 또한 유용하다.

<127> 이들 폴리머 중에서, 벤질 (메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 코폴리머 및 벤질 (메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/다른 모노머를 포함하는 다성분 코폴리머가 바람직하다. 추가적으로, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리비닐 알콜과 같은 수용성 폴리머가 또한 유용하다. 게다가, 경화 필름의 강도의 관점에서, 알콜 가용성 나일론, 및 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로 히드린의 폴리에테르가 또한 유용하다. 이들 폴리머들은 임의의 양으로 혼합되어 사용될 수도 있다.

- <128> 다른 예로는, JP-A-7-140654에 기재된, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트/폴리스티렌 마이크로모노머/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 매크로모노머/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로모노머/메틸 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머, 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로모노머/벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머를 포함한다.
- <129> 본 발명에 바람직한 알칼리 가용성 수지는 특히 측쇄에 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 수지이다. 또한, 노광 후의 양호한 현상성 및 양호한 코팅성을 유지하는 관점에서, 산가가 30 내지 200 인 알칼리 가용성 수지가 바람직하다.
- <130> 상술한 바와 같이, 알칼리 가용성 수지의 대부분은 일반적으로 그 공중합성 모노머에 불포화 카르복실산을 사용한 아크릴 코폴리머이다. 그 중에서도, 측쇄에 폴리알킬렌 옥사이드쇄를 가진 아크릴 코폴리머가, 경화성 조성물로부터 제작된 코팅용액의 액 특성이 개선되어 코팅 배관 내의 액 남음의 문제를 거의 야기하지 않고, 또한 박막이고 균일한 두께의 코팅 필름이 얻어지기 쉽다는 점에서, 바람직하다. 특히, 넓고 큰 면적의 기판 상으로의 코팅에 적합한 슬릿 코팅에 의해 고 수율로 양호한 코팅 필름을 획득할 수 있다.
- <131> 경화성 조성물 중에서의 알칼리 가용성 수지의 총량은, 전체 고형분에 대해서 5 내지 80 질량%가 바람직하고, 20 내지 60 질량%가 더욱 바람직하다. 상기 총량이 5 질량% 이상이면, 충분히 높은 필름 강도가 얻어지고, 80 질량% 이하이면, 산 성분이 지나치게 많아지지 않기 때문에 용해성을 제어하기 쉽고, 또는 상대적으로 증가된 안료량으로 인해 충분히 높은 이미지 농도를 획득할 수 있다.
- <132> 또한, 본 발명에 사용되는 경화성 조성물의 가교 효율을 향상시키기 위해, 알칼리 가용성 수지는 중합성을 측쇄에 가질 수도 있고, 예컨대, 알릴기, (메타)아크릴기 또는 알릴옥시알킬기를 측쇄에 함유하는 폴리머가 유용하다. 이러한 중합성을 함유하는 폴리머의 예를 이하에 나타내지만, 그 폴리머는 그것에 한정되지 않고, COOH기, OH기 또는 암모늄기와 같은 알칼리 가용성기와 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 것이라면 충분할 수도 있다.
- <133> 사용 가능한 폴리머의 구체예로는, -OH기와 반응하는 에폭시 고리를 갖는 탄소-탄소 불포화 결합기 함유 화합물 (예컨대, 글리시딜 아크릴레이트와 같은 화합물) 과, 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 같은 -OH기 함유 모노머, 메타크릴산과 같은 -COOH 기 함유 모노머 및 아크릴 화합물 또는 비닐계 화합물과 같이 이들 모노머들과 공중합 가능한 모노머의 코폴리머를 반응시킴으로써 획득된 화합물을 포함한다. 또한, -OH 기와의 반응시에, 에폭시 고리 대신에, 산 무수물, 이소시아네이트기 또는 아크릴로일기를 갖는 화합물을 사용할 수도 있다. 게다가, JP-A-6-102669 및 JP-A-6-1938에 기재된, 에폭시 고리 함유 화합물을 아크릴산과 같은 불포화 카르복실산과 반응시킨 후, 상기 획득된 화합물을 포화 또는 불포화 다염기 산 무수물과 반응시킴으로써 획득되는 반응물이 또한 사용될 수도 있다. -COOH 기와 같은 알칼리 가용성기와 탄소-탄소 불포화기를 둘다 가지는 화합물의 예로는, DIANAL NR 시리즈 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 제조); Photomer 6173 (-COOH 기 함유 폴리우레탄 아크릴 올리고머, Diamond Shamrock Co., Ltd. 제조); VISCOAT R-264 및 KS RESIST 106 (Osaka Organic Chemical Industry Ltd. 제조); CYCLOMER P 시리즈 및 PLACCEL CF200 시리즈 (둘다 Daicel Chemical Industries, Ltd. 제조); 그리고 Ebecryl 3800 (Daicel-UCB Company Ltd. 제조) 을 포함한다.
- <134> <감광성 중합 성분>
- <135> 본 발명의 경화성 조성물은 적어도 1 종류의 감광성 중합 성분을 함유한다. 감광성 중합 성분은 적어도 하나의 부가 중합성 에틸렌성 불포화기를 가지며 상압하에서 100 °C 이상의 비점을 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 4관능 이상의 아크릴레이트 화합물이 더욱 바람직하다.
- <136> "적어도 하나의 부가 중합성 에틸렌성 불포화기를 가지며 상압하에서 100 °C 이상의 비점을 갖는 화합물"의 예로는, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트 및 페녹시에틸(메타)아크릴레이트와 같은 단관능 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 그리고 다관능 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 (예컨대, 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메타)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 (메타)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 헥산디올 (메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(아크릴로일옥시프로일) 에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸) 이소시아누레이트, 글리세린 및 트리메틸올에탄과 같이, 다관능 알콜에 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 부가한 후 그 부가물을 (메타)아크릴레이트화함으로써 획득된 화합물; 웬타에리트리톨 또는 디웬타에리트리톨을 폴리(메타)아크릴레이트화함으로써 획득된 화합물;

JP-B-48-41708, JP-B-50-6034 및 JP-A-51-37193에 기재된 우레탄 아크릴레이트류; JP-A-48-64183, JP-B-49-43191 및 JP-B-52-30490에 기재된 폴리에스테르 아크릴레이트류; 그리고 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응물인 에폭시 아크릴레이트류)를 포함한다. 게다가, Journal of the Adhesion Society of Japan, Vol. 20, No. 7, 300 내지 308 페이지의 광 경화형 모노머 또는 올리고머로서 설명한 것들을 또한 사용할 수도 있다.

<137> 다관능 알콜에 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 부가한 후 그 부가물을 (메타)아크릴레이트화함으로써 획득된 화합물로서는, JP-A-10-62986에 기재된 그 구체예뿐만 아니라 일반식 (1) 및 (2)로 나타낸 것들도 또한 감광성 중합 성분으로서 사용될 수도 있다.

<138> 이 중에서도, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 및 이러한 (메타)아크릴레이트의 아크릴로일기가 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜 잔기를 통해 결합된 구조가 바람직하다.

<139> 또한, 올리고머 타입이 적절히 사용될 수도 있고, 3 내지 20 개 (바람직하게는 3 내지 10 개)의 모노머 반복단위를 갖는 아크릴 올리고머가 바람직하다.

<140> 감광성 중합 성분으로서 아크릴 올리고머를 사용하는 경우, 그것의 높은 노광 감도로 인해 중합 강도가 증가되고, 현상액에 의한 현상시에 패턴의 박리를 거의 일으키지 않고, 적절한 현상 시간으로서 보다 긴 시간이 허용되는, 즉, 현상 래티튜드 (development latitude)를 넓힐 수 있다.

<141> 상술한 감광성 중합 성분 중 하나를 단독으로 사용할 수도 있고, 그 중 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

<광중합 개시제>

<143> 본 발명의 경화성 조성물은 적어도 1 종류의 광중합 개시제를 함유한다. 광중합 개시제의 예로는, 할로메틸 옥사디아졸 및 할로메틸-s-트리아진과 같은 활성 할로겐 화합물, 3-아릴-치환 쿠마린 화합물, 그리고 적어도 1 종류의 로핀 (lophine) 이량체를 포함한다. 특히, 할로메틸-s-트리아진계 화합물이 바람직하다. 이하, 이들 화합물에 대해 상세히 설명한다.

<144> 할로메틸옥사디아졸 및 할로메틸-s-트리아진과 같은 활성 할로겐 화합물 중에서, 할로메틸옥사디아졸 화합물의 예로는 2-할로메틸-5-비닐-1,3,4-옥사디아졸 화합물을 포함한다. 그 구체예로는, 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-시아노스티릴)-1,3,4-옥사디아졸 및 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸을 포함한다.

<145> 할로메틸-s-트리아진계 화합물의 예로는, JP-B-59-1281에 기재된 비닐-할로메틸-s-트리아진 화합물; 그리고 JP-A-53-133428에 기재된 2-(나프트-1-일)-4,6-비스-할로메틸-s-트리아진 화합물 및 4-(p-아미노페닐)-2,6-디-할로메틸-s-트리아진 화합물을 포함한다.

<146> 비닐-할로메틸-s-트리아진 화합물의 구체예로는, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸아미노페닐-1,3-부타디에닐)-s-트리아진 및 2-트리클로로메틸-4-아미노-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진을 포함한다.

<147> 2-(나프트-1-일)-4,6-비스-할로메틸-s-트리아진 화합물의 구체예로는, 2-(나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-에톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-부톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-메톡시에틸)-나프트-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-에톡시에틸)-나프트-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-부톡시에틸)-나프트-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(2-메톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-5-메틸-나프트-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(5-메톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-나프트-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4,7-디메톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-에톡시-나프트-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 및 2-(4,5-디메톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진을 포함한다.

<148> 4-(p-아미노페닐)-2,6-디-할로메틸-s-트리아진 화합물의 구체예로는, 4-[p-N,N-디-(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-메틸-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)-아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-메틸-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N-클로로에틸-아미노페닐]-2,6-디

(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N,N-디(페닐)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(p-N-클로로에틸카르보닐아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N-(p-메톡시페닐)카르보닐아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진,

<149> 4-[m-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-클로로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-플루오로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-클로로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-플루오로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-브로모-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-클로로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진,

<150> 4-[o-플루오로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-브로모-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-클로로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-브로모-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-클로로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-플루오로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-브로모-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진,

<151> 4-(o-클로로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-플루오로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-브로모-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-클로로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-플루오로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-브로모-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 및 4-(o-플루오로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진을 포함한다.

<152> 광중합 개시제와 조합하여 증감제를 사용할 수도 있다. 그 구체예로는, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 9-플루오레논, 2-클로로-9-플루오레논, 2-메틸-9-플루오레논, 9-안트론, 2-브로모-9-안트론, 2-에틸-9-안트론, 9,10-안트라퀴논, 2-에틸-9,10-안트라퀴논, 2-tert-부틸-9,10-안트라퀴논, 2,6-디클로로-9,10-안트라퀴논, 크산톤, 2-메틸크산톤, 2-메톡시크산톤, 2-메톡시크산톤, 티오크산톤, 벤질, 디벤잘아세톤, p-(디메틸아미노)페닐 스티릴 케톤, p-(디메틸아미노)페닐-p-메틸 스티릴 케톤, 벤조페논, p-(디메틸아미노)벤조페논 (또는 미힐러의 케톤), p-(디에틸아미노)벤조페논 및 벤즈안트론을 포함하며, JP-B-51-48516에 기재된 벤조티아졸계 화합물을 더 포함한다.

<153> 광중합 개시제로서의 3-아릴-치환 쿠마린 화합물에 대해, {(s-트리아진-2-일)아미노}-3-아릴쿠마린 화합물이 바람직하다.

<154> 광중합 개시제로서의 로핀 이량체는, 2개의 로핀 잔기를 포함하는 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 이량체를 의미하며, 그 구체예로는, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(p-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 및 2-(p-메톡시메르캅토페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체를 포함한다.

<155> 또한, 본 발명에서는, 상술한 광중합 개시제 이외에 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 그 예로는, 미국 특허 2,367,660에 기재된 비시닐 폴리케톤 알도닐 화합물, 미국 특허 2,367,661 및 2,367,670에 기재된 α -카르보닐 화합물, 미국 특허 2,448,828에 기재된 아크릴로인 에테르, 미국 특허 2,722,512에 기재된 α -탄화수소-치환 방향족 아크릴로인 화합물, 미국 특허 3,046,127 및 2,951,758에 기재된 다향 퀴논 화합물, 미국 특허 3,549,367에 기재된 트리알릴이미다졸 이량체/p-아미노페닐 케톤의 조합, 그리고 JP-B-51-48516에 기재된 벤조티아졸계 화합물/트리할로메틸-s-트리아진 화합물을 포함한다. 또한, ADEKA Corp. 제조의 ADEKA OPTOMER SP-150, ADEKA OPTOMER SP-151, ADEKA OPTOMER SP-170, ADEKA OPTOMER SP-171, ADEKA OPTOMER N-1717, ADEKA OPTOMER N1414 등을 광중합 개시제로서 사용할 수도 있다.

- <156> 경화성 조성물 중에서의 광중합 개시제의 함유량은, 그 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1 내지 10.0 질량%가 바람직하고, 0.5 내지 5.0 질량%가 더욱 바람직하다. 이 함유량이 0.1 질량% 이상이면, 중합이 확실히 용이하게 진행하며, 이 함유량이 10.0 질량% 이하이면, 충분히 높은 필름 강도를 획득할 수 있다.
- <157> <용매>
- <158> 본 발명의 경화성 조성물은 일반적으로 용매 (본 명세서에서는 때때로 "유기 용매"라고도 함)를 사용하여 제작된다. 용매는 각 성분의 용해성 및 경화성 조성물의 코팅성을 만족한다면 기본적으로 특별히 한정되지 않지만, 용매는 특히 착색제 및 수지 성분의 용해성, 코팅성 및 안전성을 고려하여 선택되는 것이 바람직하다.
- <159> 용매의 바람직한 예로는, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 아밀 포르메이트, 이소아밀 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 부틸 프로피오네이트, 이소프로필 부티레이트, 에틸 부티레이트, 부틸 옥시아세테이트, 알킬 에스테르류, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 옥시아세테이트, 에틸 옥시아세테이트, 부틸 옥시아세테이트, 메틸 메톡시아세테이트, 에틸 메톡시아세테이트, 부틸 메톡시아세테이트, 메틸 에톡시아세테이트 및 에틸 에톡시아세테이트와 같은 에스테르류;
- <160> 메틸 3-옥시프로피오네이트 및 에틸 3-옥시프로피오네이트와 같은 3-옥시프로피온산 알킬 에스테르류, 예컨대, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트; 메틸 2-옥시프로피오네이트, 에틸 2-옥시프로피오네이트 및 프로필 2-옥시프로피오네이트와 같은 2-옥시프로피온산 알킬 에스테르류, 예컨대, 메틸 2-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-메톡시프로피오네이트, 프로필 2-메톡시프로피오네이트, 메틸 2-에톡시프로피오네이트, 에틸 2-에톡시프로피오네이트, 메틸 2-옥시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-옥시-2-메틸프로피오네이트, 메틸 2-메톡시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-메톡시-2-메틸프로피오네이트; 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸 2-옥소부타노에이트, 및 에틸 2-옥소부타노에이트;
- <161> 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 및 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트와 같은 에테르류;
- <162> 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 및 3-헵타논과 같은 케톤류; 그리고 톨루엔 및 크릴렌과 같은 방향족 탄화수소류를 포함한다.
- <163> 이들 중에서도, 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 락테이트, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 부틸 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 2-헵타논, 시클로헥사논, 에틸 카르비톨 아세테이트, 부틸 카르비톨 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트가 바람직하다. 이들 용매 중 하나를 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 그들 중 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- <164> <각종 첨가제>
- <165> 본 발명의 경화성 조성물에는, 필요에 따라, 충전제, 상기 서술한 것 이외의 폴리머 화합물, 계면활성제, 밀착 촉진제, 산화방지제, 자외선 흡수제 및 응집 방지제와 같은 각종 첨가제를 배합할 수도 있다.
- <166> 이들 첨가제의 구체예로는, 유리 및 알루미나와 같은 충전제; 이타콘산 코폴리머, 크로톤산 코폴리머, 말레산 코폴리머, 부분 에스테르화 말레산 코폴리머, 산성 셀룰로오스 유도체, 산 무수물이 첨가된 히드록실기 함유 폴리머, 알콜 가용성 나일론, 및 비스페놀 A와 에피클로로히드린으로부터 형성된 폐녹시 수지와 같은 알칼리 가용성 수지; 비이온계, 양이온계 또는 음이온계 계면활성제, 구체적으로, 프탈로시아닌 유도체 (예컨대, EFKA-745, Morishita & Co., Ltd. 제조), 유기실록산 폴리머 KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조), (메타)아크릴 산계 폴리머 Polyflow No.75, Polyflow No.90 및 Polyflow No.95 (Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 제조), 및 W001 (Yusho Co., Ltd. 제조) 와 같은 양이온계 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트, 및 소르비탄 지방산 에스테르와 같은 비이온계 계면활성제 (예컨대, Pluronic L10, Pluronic L31, Pluronic L61, Pluronic L62, Pluronic 10R5, Pluronic 17R2, Pluronic 25R2, Tetronic 304, Tetronic 701, Tetronic 704, Tetronic 901, Tetronic 904 및

Tetronic 150R1, 모두 BASF 제조), Eftop EF301, Eftop EF303, Eftop EF352 (모두 Shin Akita Kasei Co., Ltd. 제조), MEGAFACE F-141, MEGAFACE F-142, MEGAFACE F-143 및 MEGAFACE F-144 (모두 DIC Corporation 제조) 와 같은 불소 함유 계면활성제, 그리고 W004, W005 및 W017 (Yusho Co., Ltd. 제조) 와 같은 음이온계 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA Polymer 100, EFKA Polymer 400, EFKA Polymer 401, EFKA Polymer 450 (모두 Morishita & Co., Ltd. 제조), Disperse Aid 6, Disperse Aid 8, Disperse Aid 15 및 Disperse Aid 9100 (San Nopco Ltd. 제조) 와 같은 폴리머 분산제; SOLSPERSE 3000, SOLSPERSE 5000, SOLSPERSE 9000, SOLSPERSE 12000, SOLSPERSE 13240, SOLSPERSE 13940, SOLSPERSE 17000, SOLSPERSE 24000, SOLSPERSE 26000 및 SOLSPERSE 28000 (Zeneca, Inc. 제조) 와 같은 각종 SOLSPERSE 분산제; Adeka Pluronic L31, Adeka Pluronic F38, Adeka Pluronic L42, Adeka Pluronic L44, Adeka Pluronic L61, Adeka Pluronic L64, Adeka Pluronic F68, Adeka Pluronic L72, Adeka Pluronic P95, Adeka Pluronic F77, Adeka Pluronic P84, Adeka Pluronic F87, Adeka Pluronic P94, Adeka Pluronic L101, Adeka Pluronic P103, Adeka Pluronic F108, Adeka Pluronic L121, Adeka Pluronic P-123 (모두 ADEKA Corp. 제조), 그리고 IONET S-20 (Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제조);

<167> 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필-트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시-시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸-디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 및 3-메르캅토-프로필트리메톡시실란과 같은 밀착 촉진체; 2,2-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 및 2,6-디-tert-부틸페놀과 같은 산화방지제; 2-(3-tert-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 및 알록시벤조페논과 같은 자외선 흡수제; 그리고 폴리아크릴산나트륨과 같은 응집 방지제를 포함한다.

<168> 게다가, 비-이미지 영역의 알칼리 용해성을 촉진하고 본 발명의 경화성 조성물의 현상성을 더욱 향상시킬 경우, 상기 조성물에 유기 카르복실산, 바람직하게는 분자량 1,000 이하의 저분자량 유기 카르복실산을 첨가할 수도 있다. 그 구체예로는, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프로산, 디에틸아세트산, 에난트산, 및 카프릴산과 같은 지방족 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라인산, 세바신산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산 및 시트라콘산과 같은 지방족 디카르복실산; 트리카르발릴산, 아코니트산 및 캄포론산과 같은 지방족 트리카르복실산; 벤조산, 톨루엔산, 쿠민산, 헤멜리트산 및 메시틸렌산과 같은 방향족 모노카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메신산, 멜로판산 및 피로멜리트산과 같은 방향족 폴리카르복실산; 그리고 페닐아세트산, 히드라트로프산, 히드로신남산, 만넬산, 페닐숙신산, 아트로프산, 신남산, 메틸신나메이트, 벤질 신나메이트, 신나밀리덴 아세트산, 쿠마린산 및 운벨산과 같은 그외 카르복실산을 포함한다.

<169> 이를 첨가제 이외에도, 본 발명의 경화성 조성물에 열 중합 방지제를 첨가하는 것이 바람직하며, 그 유용한 예로는, 히드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-tert-부틸-p-크레솔, 피로갈룰, tert-부틸-케이트콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 및 2-메르캅토벤즈이미다졸을 포함한다.

<170> <광 산란 입자>

<171> 본 발명에 사용되는 경화성 조성물을 구성하는 광 산란 입자의 종류는 한정되지 않으며, 유기 미립자 또는 무기 미립자일 수도 있다. 유기 미립자의 예로는, 폴리메틸 메타크릴레이트 비드, 아크릴-스티렌 코폴리머 비드, 멜라민 비드, 폴리카보네이트 비드, 스티렌 비드, 가교된 폴리스티렌 비드, 폴리비닐 클로라이드 비드, 및 벤조구아나민-멜라민 포름알데히드 비드를 포함한다. 무기 미립자의 예로는, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 및 Sb_2O_3 을 포함한다. 광 산란 입자는 평균 입자 직경이 50 내지 300 nm 인 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 미립자인 것이 바람직하고, 이러한 구성으로 인해, 투광성 수지가 광 산란성을 가지는 고 굴절률층이 되기 때문이다.

<172> 본 발명에 사용되는 경화성 조성물의 경화물은 1.6 이상의 굴절률을 가지는 것이 바람직하며, 이 경우, 유기 EL 발광층에서의 전반사의 양이 절반 이하가 된다.

<173> 또한, 경화성 조성물은 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 무기 미립자를 함유하는 것이 바람직하고, 이러한 구성으로 인해, 투광성 수지 층이 고 굴절률층이 되기 때문이다.

<174> 경화성 조성물에 있어서, 광 산란 입자의 굴절률은 1.55 이하가 바람직하고, 이러한 구성으로 인해, 충분한 산

란량을 획득할 수 있기 때문이다.

<175> 게다가, 경화성 조성물에 있어서, 광 산란 입자의 평균 직경이 0.1 내지 2.0 μm 가 바람직하고, 이러한 구성으로 인해, 산란량이 충분히 획득될 수 있고 광 산란의 지향성이 거의 등방 산란이 되기 때문이다. 지향성을 등방 산란에 가깝게 함으로써, 더욱 많은 광을 추출할 수 있다.

<176> 본 발명의 경화성 조성물은, 일반적으로 광 산란 입자, 착색제, 알칼리 가용성 수지, 감광성 중합 성분, 광중합 개시제, 및, 필요에 따라, 각종 첨가제를 용매와 혼합하고, 각종 혼합기 또는 분산기를 사용하여 그 배합물을 혼합 분산함으로써 제작될 수 있다.

<177> 예컨대, 다음과 같이 경화성 조성물을 적절히 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에 사용되는 경화성 조성물의 제작시에, 표면 개질제 또는 분산제, 알칼리 가용성 수지 및 용매를 착색제와 혼합하고, 그 혼합물을 혼련/분산시킨다. 혼련/분산을 위해 사용되는 장치는, 2 개의 률밀, 3 개의 률밀, 볼밀, 디스퍼, 니더, 호모지나이저, 블렌더 등이 있고, 강한 전단력을 가하면서 분산을 수행한다. 이러한 혼련된 분산물에, 감광성 중합 성분 및 광중합 개시제를 첨가하고, 필요에 따라, 용매, 분산제, 알칼리 가용성 수지, 광 산란 입자 및 그외 성분들을 더 첨가한다. 이들 성분에 대해, 주로 샌드 그라인더, 펀 밀, 슬릿 밀, 초음파 분산기 등을 주로 사용하고, 입자 직경 0.1 내지 10mm를 갖는 유리, 지르코니아 등으로 이루어진 비드를 분산 매체로서 사용하여 미 분산시킨다. 또한, 혼련/분산 처리를 생략할 수도 있다. 이 경우, 착색제, 분산제 또는 표면 처리제, 알칼리 가용성 수지 및 용매에 미 분산 처리를 수행하였다.

<178> 또한, 혼련/분산의 상세에 대해서는 T.C. Patton, Paint Flow and Pigment Dispersion, John Wiley and Sons (1964) 등에 기재되어 있다.

<179> <컬러 필터의 제작 방법>

<180> 본 발명에 사용되는 컬러 필터는, 투명 기판 또는 배리어층 상에 상술한 경화성 조성물을 코팅하고 마스크 패턴을 통해 그 코팅을 자외선 경화함으로써 제작될 수 있고, 이로써 RGB 색의 각각의 패턴을 형성한다. 또한, 패턴은 각각의 픽셀에 대한 잉크젯법을 사용하여 형성될 수도 있다. 이하에서, 기판 상에, 유기 EL의 상부 전극 상에, 또는 유기 EL의 배리어층 상에 경화성 조성물을 코팅함으로써 컬러 필터를 제작하는 방법에 대해 상세하게 설명한다.

<181> 본 발명에 사용되는 컬러 필터는 착색제 조성이 다른 적어도 3 종류의 경화성 조성물을 사용하여 제작된다. 이들 3 종류의 경화성 조성을 중에서, 임의의 하나의 경화성 조성을 기판 상에 코팅하고, 마스크를 통해 노광하고, 현상하여 제 1 색의 픽셀을 형성한다. 제 1 색의 픽셀의 형성 이후에, 이들 착색된 경화성 조성을로부터 선택된, 제 1 색의 픽셀과는 색 및 색상이 상이한 다른 하나의 경화성 조성을 기판 상에 코팅하고, 마스크를 통해 노광하고, 현상하여 제 2 색의 픽셀을 형성한다. 또한, 제 2 색의 픽셀의 형성 이후에, 이들 착색된 경화성 조성을로부터 선택된, 제 1 색 및 제 2 색과는 색 및 색상이 상이한 다른 하나의 경화성 조성을 기판 상에 코팅하고, 마스크를 통해 노광하고, 현상하여 제 3 색의 픽셀을 형성함으로써, 컬러 필터를 획득한다. 또한, 컬러 필터는, 제 1 색 내지 제 3 색 (예컨대, 녹색, 적색 및 청색)에 추가하여 픽셀을 더 형성함으로써 4 색 이상을 가지도록 구성될 수도 있다.

<182> 즉, 본 발명에 사용되는 적어도 3 종류의 경화성 조성을 원하는 색 순서로 사용하여, 스판 코팅, 캐스트 코팅 또는 률 코팅과 같은 코팅법에 의해 기판 상에 경화성 조성을 코팅하고, 코팅을 건조하여 감방사선성층을 형성하고, 소정의 마스크 패턴을 통해 층을 노광하고, 그리고 노광후의 층을 현상액으로 현상하여 원하는 패턴의 픽셀을 형성하는 단계를, 착색된 조성을 수에 따라 적어도 3 번 반복함으로써, 컬러 필터를 획득할 수 있다. 이때, 필요에 따라, 형성된 픽셀을 가열 및/또는 노광에 의해 경화하는 단계를 제공할 수도 있다. 이러한 노광은 방사선을 조사함으로써 수행될 수도 있다. 여기에 사용되는 방사선으로는 g-선, h-선 또는 i-선과 같은 자외선이 바람직하다.

<183> 컬러 필터를 구성하는 기판의 예로는, 액정 표시 장치 등에 사용되는 소다 유리, 파이렉스 (Pyrex) (R) 유리, 석영 유리, 및 이러한 유리에 투명한 도전성 필름을 부착함으로써 획득된 것들을 포함한다. 또한, 컬러 필터는 이러한 기판 상에 저 굴절률층을 미리 형성한 후에 구성될 수도 있다. 게다가, 컬러 필터는 유기 EL 장치를 구성하는 상부 전극 또는 배리어층 상에 직접 구성될 수도 있다. 몇몇 경우, 각각의 픽셀을 격리하기 위한 블랙 스트라이프들이 기판 상에 형성된다.

<184> 현상액에 대해, 본 발명에 사용되는 경화성 조성을 미경화부를 용해시키고 경화부를 용해시키지 않는 것이라면 임의의 현상액을 사용할 수도 있다. 구체적으로, 각종 유기 용매 또는 알칼리성 수용액의 조합을 사용할

수도 있다. 유기 용매의 예로는 본 발명에 사용되는 경화성 조성물의 제작시에 사용되는 상술한 용매를 포함한다.

<185> 알칼리성 수용액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 콜린, 피롤 또는 피페리딘과 같은 알칼리성 화합물을, 농도가 0.001 내지 10 질량%, 바람직하게는 0.01 내지 1 질량%가 되도록 용해시킨 알칼리성 수용액이 적합하다. 또한, 이러한 알칼리성 수용액을 포함하는 현상액을 사용하는 경우, 일반적으로 현상후 코팅을 물로 세정한다.

<186> <<유기 일렉트로루미네센스 표시 장치>>

<187> 본 발명의 발광 표시 장치는, 1 쌍의 전극들, 즉 애노드와 캐소드 사이에 발광층, 또는 발광층을 포함하는 복수의 유기 화합물 박막이 형성되어 있는 표시 장치로서, 발광층 이외에 홀 주입층, 홀 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층, 보호층 등을 가질 수도 있고, 또한 이들 층들은 각각 다른 기능을 가질 수도 있다. 각 층의 형성을 위해, 다양한 재료를 사용할 수 있다.

<188> 애노드는 홀 주입층, 홀 수송층, 발광층 등에 홀을 공급하며, 애노드에 사용 가능한 재료로는, 금속, 합금, 금속 산화물, 도전성 화합물, 이들의 혼합물 등이 있고, 바람직하게는 일 함수가 4 eV 이상인 재료이다. 그 구체예로는, 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐 및 산화 인듐 주석 (ITO) 과 같은 도전성 금속 산화물, 금, 은, 크롬 및 니켈과 같은 금속, 이러한 금속과 이러한 도전성 금속 산화물의 혼합물 또는 적층물, 요오드화 구리 및 황화 구리와 같은 무기 도전성 물질, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리피롤과 같은 유기 도전성 재료, 그리고 이러한 재료와 ITO의 적층물을 포함한다. 도전성 금속 산화물이 바람직하고, 생산성, 고 도전성, 투명성 등의 관점에서 ITO가 더욱 바람직하다. 애노드의 필름 두께는 재료에 따라 적절히 선택될 수도 있지만, 통상, 그 필름 두께는 10 nm 내지 5 μm 가 바람직하고, 50 nm 내지 1 μm 가 더욱 바람직하고, 100 nm 내지 500 nm가 더욱 더 바람직하다.

<189> 애노드는 통상, 소다 석회 유리, 무알칼리 유리, 투명 수지 기판 등의 위에 형성된 층으로서 사용된다. 유리를 사용하는 경우, 유리로부터 용출되는 이온을 감소시키기 위해, 그 재료는 무알칼리 유리인 것이 바람직하다. 또한, 소다 석회 유리를 사용하는 경우, 거기에 실리카와 같은 배리어 코트를 적용한 후에 사용하는 것이 바람직하다. 기판의 두께는 기계적 강도를 유지하는데 충분히 크다면 특별히 제한되지 않지만, 유리를 사용하는 경우, 그 두께는 통상 0.2 mm 이상이고, 0.7 mm 이상이 바람직하다.

<190> 또한, 상기 투명 수지 기판으로서 배리어 필름을 사용할 수도 있다. 배리어 필름이란 플라스틱 지지체 상에 가스 불투과성 배리어층을 제공함으로써 제조된 필름이다. 배리어 필름의 예로는, 산화 규소 또는 산화 알루미늄을 중착한 것 (JP-B-53-12953 (본 명세서에 사용된 용어 "JP-B"는 "일본 특허 공고 공보"를 의미함) 및 JP-A-58-217344 참조), 유기-무기 하이브리드 코팅층을 제공한 것 (JP-A-2000-323273 및 JP-A-2004-25732 참조), 무기 층형상 화합물을 제공한 것 (JP-A-2001-205743 참조), 무기 재료를 적층한 것 (JP-A-2003-206361 및 JP-A-2006-263989 참조), 유기층과 무기층을 교대로 적층한 것 (JP-A-2007-30387, 미국 특허 6,413,645, 그리고 Affinito 등, Thin Solid Films, 290-291 페이지 (1996) 참조), 또는 유기층과 무기층을 연속적으로 적층한 것 (미국 특허 2004-46497 참조)을 포함한다.

<191> 애노드의 제조시에, 재료에 따라 다양한 방법이 채용된다. 예컨대, ITO의 경우, 필름 형성방법의 예로는, 전자빔법, 스퍼터링법, 저항 가열 중착법, 화학반응법 (예컨대, 줄-겔법), 그리고 산화 인듐 주석의 분산물을 코팅하는 방법을 포함한다. 애노드에 세정 또는 그외의 처리를 실시할 경우, 표시 장치의 구동 전압을 낮추거나 또는 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 예컨대, ITO의 경우, UV-오존 처리 등이 효과적이다.

<192> 캐소드는 전자 주입층, 전자 수송층, 발광층 등에 전자를 공급하며, 그 재료는, 전자 주입층, 전자 수송층 또는 발광층과 같은 음극에 인접하는 층과의 밀착성, 이온화 포텐셜, 안정성 등을 고려하여 선택된다. 캐소드 재료로는, 금속, 합금, 금속 산화물, 도전성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 재료의 구체예로는, 알칼리 금속 (예컨대, Li, Na, K) 또는 그것의 불화물, 알칼리 토류금속 (예컨대, Mg, Ca) 또는 그것의 불화물, 금, 은, 납, 알루미늄, 나트륨과 칼륨의 합금 또는 혼합 금속, 리튬과 알루미늄의 합금 또는 혼합 금속, 마그네슘과 은의 합금 또는 혼합 금속, 그리고 인듐 및 이테르븀과 같은 희토류 금속을 포함한다. 이 중에서도, 일 함수가 4 eV 이하인 재료가 바람직하고, 알루미늄, 리튬과 알루미늄의 합금 또는 혼합 금속, 그리고 마그네슘과 은의 합금 또는 혼합 금속이 더욱 바람직하다. 캐소드의 필름 두께는 재료에 따라 적절히 선택될 수도 있지만, 통상, 필름 두께는 10 nm 내지 5 μm 가 바람직하고, 50 nm 내지 1 μm 가 더욱 바람직하고, 100 nm 내지 1

μm 가 더욱 더 바람직하다. 캐소드의 제조 방법의 예로는, 전자빔법, 스퍼터링법, 저항 가열 증착법 및 코팅법을 포함하고, 단일 금속 성분을 증착할 수도 있고 또는 2 성분 이상을 동시에 증착할 수도 있다. 게다가, 복수의 금속을 동시에 증착하여 합금 전극을 또한 형성할 수도 있고, 또는 미리 제작된 합금을 증착할 수도 있다.

<193> 애노드 및 캐소드의 시트 저항은 낮은 편이 바람직하고, 수 백 Ω/sq 이하가 바람직하다.

<194> 캐소드 상에 상술한 배리어 필름을 라미네이트함으로써 뿐만 아니라 디스플레이 표면에 보호층을 형성함으로써도 가스의 침입을 방지할 수 있다.

<195> 발광층의 재료는, 전계 인가시에, 애노드, 홀 주입층 또는 홀 수송층으로부터 홀을 주입하는 동시에, 캐소드, 전자 주입층 또는 전자 수송층으로부터 전자를 주입하는 기능, 주입된 전하를 이동시키는 기능, 또는 홀과 전자의 재결합을 위한 부위를 제공하여 발광시키는 기능을 갖는 층을 형성할 수 있다면 임의의 재료일 수도 있다.

발광층이 본 발명의 화합물을 함유하는 것이 바람직하지만, 또한 본 발명의 화합물 이외의 발광 재료를 사용할 수도 있다. 그 예로는, 벤즈옥사졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 스티릴벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 폐릴렌 유도체, 폐리논 유도체, 옥사디아졸 유도체, 알다진 유도체, 피라리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 쿠나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 스티릴아민 유도체, 방향족 디메틸리딘 화합물 또는 8-퀴놀리놀 유도체; 그리고 폴리티오펜, 폴리페닐렌 및 폴리페닐렌비닐렌과 같은 폴리머 화합물을 포함한다. 발광층의 필름 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 1 nm 내지 5 μm 가 바람직하고, 5 nm 내지 1 μm 가 더욱 바람직하고, 10 내지 500 nm가 더욱 더 바람직하다.

<196> 발광층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 그 방법의 예로는 저항 가열 증착법, 전자빔법, 스퍼터링법, 분자 적층법, 코팅법 (스핀 코팅, 캐스팅, 딥 코팅), 및 LB 법을 포함한다. 저항 가열 증착법 및 코팅법이 바람직하다.

<197> 홀 주입층 및 홀 수송층의 재료는, 애노드로부터 홀을 주입하는 기능, 홀을 수송하는 기능, 그리고 캐소드로부터 주입된 전자를 블로킹하는 기능 중 어느 하나를 가진다면 충분할 수도 있다. 그 구체예로는, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 폐닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노-치환 칼콘 (chalcone) 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 3차 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리딘계 화합물, 포르피린계 화합물, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐-카르바졸) 유도체, 아닐린계 코폴리머, 그리고 티오펜 올리고머 및 폴리티오펜과 같은 도전성 폴리머 또는 올리고머를 포함한다. 홀 주입층 및 홀 수송층의 필름 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 1 nm 내지 5 μm 가 바람직하고, 5 nm 내지 1 μm 가 더욱 바람직하고, 10 내지 500 nm가 더욱 더 바람직하다. 홀 주입층 및 홀 수송층은 각각 상술한 재료들 중 1 종류 또는 2 종류 이상을 포함하는 단층 구조일 수도 있고, 또는 동일 조성 또는 다른 조성을 갖는 복수 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있다.

<198> 홀 주입층 및 홀 수송층의 형성 방법으로는, 진공 증착법, LB 법, 또는 상술한 홀 주입/수송 재료를 용매에 용해 또는 분산시켜 획득된 용액을 코팅하는 방법 (예컨대, 스핀 코팅, 캐스팅, 딥 코팅) 이 사용된다. 코팅 법의 경우, 그 재료가 수지 성분과 함께 용해 또는 분산될 수 있고, 수지 성분의 예로는, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리부틸 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리솔폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리부타디엔, 폴리(N-비닐카르바졸), 탄화수소 수지, 케톤 수지, 폐녹시 수지, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 비닐 아세테이트, ABS 수지, 폴리우레탄, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지 및 실리콘 수지를 포함한다.

<199> 전자 주입층 및 전자 수송층의 재료는, 캐소드로부터 전자를 주입하는 기능, 전자를 수송하는 기능, 그리고 애노드로부터 주입된 홀을 블로킹하는 기능 중 어느 하나를 가진다면 충분할 수도 있다. 그 재료의 구체예로는, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란 디옥사이드 유도체, 카르보디이미드 유도체, 플루오레닐리텐메탄 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 복소환식 테트라카르복실산 무수물 (예컨대, 나프탈렌페닐렌), 프탈로시아닌 유도체 또는 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 치물, 그리고 메탈 프탈로시아닌, 벤즈옥사졸 또는 벤조티아졸을 배위자 (ligand)로 하는 금속 치물에 의해 대표되는 각종 금속 치물을 포함한다. 전자 주입층 및 전자 수송층의 필름 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 1 nm 내지 5 μm 가 바람직하고, 5 nm 내지 1 μm 가 더욱 바람직하고,

10 내지 500 nm가 더욱 더 바람직하다. 전자 주입층 및 전자 수송층은 각각 상술한 재료들 중 1 종류 또는 2 종류 이상을 포함하는 단층 구조일 수도 있고, 또는 동일 조성 또는 다른 조성을 갖는 복수 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있다.

<200> 전자 주입층 및 전자 수송층의 형성 방법의 예로는, 진공 증착법, LB 법, 및 상술한 전자 주입/수송 재료를 용매에 용해 또는 분산시켜 획득된 용액을 코팅하는 방법 (예컨대, 스펀 코팅, 캐스팅, 딥 코팅) 을 포함한다.

코팅법의 경우, 그 재료가 수지 성분과 함께 용해 또는 분산될 수 있고, 수지 성분에 관해서는, 예컨대, 훌 주입/수송 층에 대해 상기 서술한 것들을 적용할 수 있다.

<201> 보호층의 재료는, 물 및 산소와 같은 소자 열화-촉진 재료가 장치 내에 들어가는 것을 방지하는 기능을 가진다면 충분할 수도 있다. 그 재료의 구체예로는, In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti 및 Ni 와 같은 금속, MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃ 및 TiO₂ 와 같은 금속 산화물, SiN₂ 와 같은 금속 질화물, SiON 과 같은 금속 산질화물, MgF₂, LiF, AlF₃ 및 CaF₂ 와 같은 금속 불화물, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리디클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌과 디클로로디플루오로에틸렌의 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌과 적어도 하나의 코모노머를 함유하는 모노머 혼합물을 공중합시켜 획득된 코폴리머, 공중합 주쇄에 고리형 구조를 갖는 불소함유 코폴리머, 흡수(吸水)율 1 % 이상의 흡수성 물질, 그리고 흡수율 0.1 % 이하의 방습(防濕)성 물질을 포함한다.

<202> 또한, 보호층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으며, 적용 가능한 방법의 예로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE (molecular beam epitaxy; 분자빔 에피택시) 법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법 (고주파 여기 이온 플레이팅법), 플라즈마 CVD법, 레이저 CVD법, 열 CVD법, 가스 소스 CVD법, 및 코팅법을 포함한다.

<203> <광 확산 필름의 라미네이트 방법>

<204> 본 발명의 광 확산 필름 또는 컬러 필터를 유기 디스플레이 내에 제공하는 방법으로는, 접착제 또는 접착제를 사용하여 유기 EL의 광 추출층 전극 또는 배리어층 상에 직접 광 확산 필름 또는 컬러 필터를 라미네이트하는 방법을 포함한다. 즉, 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치의 일 실시형태에 있어서, 산란 부재가 상부 전극 상에 직접 라미네이트된다.

<205> 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치의 다른 실시형태에 있어서, 산란 부재가 배리어층을 개재하여 상부 전극 상에 또는 배리어층 상에 직접 라미네이트된다.

<206> 산란 부재가 광 확산 필름인 경우, 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치의 바람직한 실시형태로는, 상부 전극 상에 또는 상기 상부 전극 상에 제공된 배리어층 상에 접착층을 통해 광 확산 필름이 라미네이트되어 있는 실시형태를 포함한다.

<접착제>

<208> 접착제로 이루어진 접착층의 굴절률은 유기층의 굴절률과 동등 이상인 것이 바람직하다. 그 굴절률이 지나치게 크면, 계면에서의 반사로 인해 효율이 저하된다. 그러므로, 유기층과의 굴절률의 차이는 0.2 이하인 것이 바람직하다. 즉, 접착층의 굴절률은, 유기 EL 발광층에서의 전반사의 양이 절반 이하로 되기 때문에, 1.6 이상이 바람직하고, 1.60 내지 2.00이 더욱 바람직하다. 계면에서의 반사를 억제하기 위한 다른 방법으로는, 접착층에 굴절률 그라데이션을 생성하여 접착제와 그 접착제의 양단의 재료를 굴절률의 불연속성 없이 접합하는 방법을 사용할 수도 있다.

<209> 접착제는 가열 또는 가압 하에서 유동하는 접착제인 것이 바람직하고, 200 °C 이하의 가열 또는 1 kgf/cm² 이상의 가압 하에서 유동성을 나타내는 접착제인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 접착제를 사용함으로써, 투명 기판과 같은 부재를 피착체 (adherend), 즉 디스플레이 또는 플라스틱판에 접착제를 유동시켜 접착할 수 있다.

접착제가 유동 가능하므로, 광학 필름을, 라미네이트 또는 프레싱에 의해, 특히 프레싱에 의해, 심지어 곡면이나 복잡한 형상을 갖는 피착체에도 용이하게 접착할 수 있다. 이를 위해서는, 접착제의 연화 온도는 200 °C 이하인 것이 바람직하다. 광학 필름의 용도를 고려하여, 사용 환경이 통상 80 °C 미만의 온도이므로, 접착층의 연화 온도는 80 °C 이상이 바람직하고, 가공성의 관점에서 80 내지 120 °C가 가장 바람직하다. 연화 점은 점도가 10¹² 포이즈 이하 (10¹³ Pa · s 이하) 가 되는 온도를 나타내며, 접착제는 통상 상술한 온도에서 대

략 1 내지 10 초의 시간 내에 유동화된다.

<210> 가열 또는 가압 하에서 유동하는 접착제로는, 이하의 열가소성 수지가 주로 대표적이다. 사용 가능한 접착제의 예로는, 천연 고무 (굴절률 $n=1.52$), 폴리이소프렌 ($n=1.521$), 폴리-1,2-부타디엔 ($n=1.50$), 폴리이소부텐 ($n=1.505$ 내지 1.51), 폴리부텐 ($n=1.513$), 폴리-2-헵틸-1,3-부타디엔 ($n=1.50$), 폴리-2-tert-부틸-1,3-부타디엔 ($n=1.506$) 및 폴리-1,3-부타디엔 ($n=1.515$) 와 같은 (디)엔류, 폴리옥시에틸렌 ($n=1.456$), 폴리옥시프로필렌 ($n=1.450$), 폴리비닐 에틸 에테르 ($n=1.454$), 폴리비닐 헥실 에테르 ($n=1.459$) 및 폴리비닐 부틸 에테르 ($n=1.456$) 와 같은 폴리에테르류, 폴리비닐 아세테이트 ($n=1.467$) 및 폴리비닐 프로피오네이트 ($n=1.467$) 와 같은 폴리에스테르류, 폴리우레탄 ($n=1.5$ 내지 1.6), 에틸 셀룰로오스 ($n=1.479$), 폴리비닐 클로라이드 ($n=1.54$ 내지 1.55), 폴리아크릴로니트릴 ($n=1.52$), 폴리메타크릴로니트릴 ($n=1.52$), 폴리술폰 ($n=1.633$), 폴리술파드 ($n=1.6$), 폐녹시 수지 ($n=1.5$ 내지 1.6), 그리고 폴리에틸 아크릴레이트 ($n=1.469$), 폴리부틸 아크릴레이트 ($n=1.466$), 폴리-2-에틸헥실 아크릴레이트 ($n=1.463$), 폴리-tert-부틸 아크릴레이트 ($n=1.464$), 폴리-3-에톡시프로필 아크릴레이트 ($n=1.465$), 폴리옥시카르보닐 테트라메틸렌 ($n=1.465$), 폴리메틸 아크릴레이트 ($n=1.472$ 내지 1.480), 폴리이소프로필 메타크릴레이트 ($n=1.473$), 폴리도데실 메타크릴레이트 ($n=1.474$), 폴리테트라데실 메타크릴레이트 ($n=1.475$), 폴리-n-프로필 메타크릴레이트 ($n=1.484$), 폴리-3,3,5-트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트 ($n=1.484$), 폴리에틸 메타크릴레이트 ($n=1.485$), 폴리-2-니트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트 ($n=1.487$), 폴리-1,1-디에틸프로필 메타크릴레이트 ($n=1.489$) 및 폴리메틸 메타크릴레이트 ($n=1.489$) 와 같은 폴리(메타)아크릴산 에스테르류를 포함한다. 필요에 따라, 이들 아크릴 폴리머들 중 2 종 이상을 공중합하거나 배합할 수도 있다. 게다가, 에폭시 아크릴레이트 ($n=1.48$ 내지 1.60), 우레탄 아크릴레이트 ($n=1.5$ 내지 1.6), 폴리에테르 아크릴레이트 ($n=1.48$ 내지 1.49) 및 폴리에스테르 아크릴레이트 ($n=1.48$ 내지 1.54) 와 같이, 아크릴 수지와 아크릴 이외의 폴리머가 공중합된 수지를 또한 사용할 수도 있다. 특히, 접착성의 관점에서 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 및 폴리에테르 아크릴레이트가 우수하다. 에폭시 아크릴레이트의 예로는, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 알릴 알콜 디글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르, 아디프산 디글리시딜 에스테르, 프탈산 디글리시딜 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 글리세린 트리글리시딜 에테르, 웬타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르, 및 소르비톨 테트라글리시딜 에테르의 (메타)아크릴산 부가물을 포함한다. 에폭시 아크릴레이트와 같이, 그 문자내에 히드록시기를 갖는 폴리머가 접착성을 향상시키는데 유효하다. 필요에 따라, 이들 공중합된 수지를 중 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 접착제가 되는 폴리머의 연화점은, 취급성의 관점에서 200°C 이하가 바람직하고, 150°C 이하가 더욱 바람직하다. 광학산 필름의 용도를 고려하면, 사용 환경이 통상 80°C 이하이므로, 접착층의 연화 온도는, 가공성의 관점에서 80 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 가 가장 바람직하다. 한편, 사용되는 폴리머의 질량 평균 분자량 (겔 투과 크로마토그래피에 의해 표준 폴리스티렌의 접량선을 사용하여 측정된 질량 평균 분자량; 이하 동일)은 500 이상이 바람직하다. 분자량이 500 이상이면, 접착제 조성물의 응집력이 충분히 발현되어, 퍼착제에 대한 밀착성이 확실히 획득될 수 있다. 본 발명에 사용되는 접착제에는, 필요에 따라, 희석제, 가소제, 산화방지제, 충전제, 착색제, 자외선 흡수제 및 접착부여제와 같은 첨가제를 배합할 수도 있다. 접착층의 두께는 5 내지 $80 \mu\text{m}$ 가 바람직하고, 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.

<211> 접착제의 재료로는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 테트라히드록시페닐메탄형 에폭시 수지, 노불락형 에폭시 수지, 레조르신형 에폭시 수지, 폴리알콜·폴리글리콜형 에폭시 수지, 폴리올레핀형 에폭시 수지, 그리고 지환식 또는 할로겐화 비스페놀과 같은 에폭시 수지를 사용할 수도 있다 (모두 굴절률이 1.55 내지 1.60). 에폭시 수지 이외의 재료의 예로는, 천연 고무 (굴절률 $n=1.52$), 폴리이소프렌 ($n=1.521$), 폴리-1,2-부타디엔 ($n=1.50$), 폴리이소부텐 ($n=1.505$ 내지 1.51), 폴리부텐 ($n=1.5125$), 폴리-2-헵틸-1,3-부타디엔 ($n=1.50$), 폴리-2-tert-부틸-1,3-부타디엔 ($n=1.506$) 및 폴리-1,3-부타디엔 ($n=1.515$) 와 같은 (디)엔류, 폴리옥시에틸렌 ($n=1.4563$), 폴리옥시프로필렌 ($n=1.4495$), 폴리비닐 에틸 에테르 ($n=1.454$), 폴리비닐 헥실 에테르 ($n=1.4591$) 및 폴리비닐 부틸 에테르 ($n=1.4563$) 와 같은 폴리에테르류, 폴리비닐 아세테이트 ($n=1.4665$) 및 폴리비닐 프로피오네이트 ($n=1.4665$) 와 같은 폴리에스테르류, 폴리우레탄 ($n=1.5$ 내지 1.6), 에틸 셀룰로오스 ($n=1.479$), 폴리비닐 클로라이드 ($n=1.54$ 내지 1.55), 폴리아크릴로니트릴 ($n=1.52$), 폴리메타크릴로니트릴 ($n=1.52$), 폴리술폰 ($n=1.633$), 폴리술파드 ($n=1.6$) 그리고 폐녹시 수지 ($n=1.5$ 내지 1.6)를 포함한다. 이들 재료는 적당한 가시광 투과율을 가진다.

<212> 이들 수지 이외에도, 폴리에틸 아크릴레이트 ($n=1.4685$), 폴리부틸 아크릴레이트 ($n=1.466$), 폴리-2-에틸헥실 아크릴레이트 ($n=1.463$), 폴리-tert-부틸 아크릴레이트 ($n=1.4638$), 폴리-3-에톡시프로필 아크릴레이트 ($n=1.465$), 폴리옥시카르보닐 테트라메타크릴레이트 ($n=1.465$), 폴리메틸 아크릴레이트 ($n=1.472$ 내지 1.480),

폴리이소프로필 메타크릴레이트 ($n=1.4728$), 폴리도데실 메타크릴레이트 ($n=1.474$), 폴리테트라데실 메타크릴레이트 ($n=1.4746$), 폴리- n -프로필 메타크릴레이트 ($n=1.484$), 폴리-3,3,5-트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트 ($n=1.484$), 폴리에틸 메타크릴레이트 ($n=1.485$), 폴리-2-니트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트 ($n=1.4868$), 폴리테트라카르바닐 메타크릴레이트 ($n=1.4889$), 폴리-1,1-디에틸프로필 메타크릴레이트 ($n=1.4889$) 및 폴리메틸 메타크릴레이트 ($n=1.4893$) 와 같은 폴리(메타)아크릴산 에스테르류를 사용할 수도 있다. 필요에 따라, 이들 아크릴 폴리머들 중 2 종 이상을 공중합 또는 배합할 수도 있다.

<213> 게다가, 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트 및 폴리에스테르 아크릴레이트와 같이, 아크릴 수지와 아크릴 이외의 폴리머가 공중합된 수지를 또한 사용할 수도 있다. 특히, 접착성의 관점에서 에폭시 아크릴레이트 및 폴리에테르 아크릴레이트가 우수하다. 에폭시 아크릴레이트의 예로는, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 알릴 알콜 디글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르, 아디프산 디글리시딜 에스테르, 프탈산 디글리시딜 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 글리세린 트리글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨 테트라글리시딜 에테르, 및 소르비톨 테트라글리시딜 에테르의 (메타)아크릴산 부가물을 포함한다. 에폭시 아크릴레이트는 그 분자내에 히드록시기를 가지므로, 접착성을 향상시키는데 유효하다. 필요에 따라, 이들 공중합된 수지들 중 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 접착제의 주요 성분이 되는 폴리머의 질량 평균 분자량은 1,000 이상이다. 분자량이 1,000 이상이면, 그 조성물의 응집력이 충분히 발현되어서 피착체에 대한 밀착성이 확실히 획득될 수 있다.

<214> 이들 재료 이외에, 접착제는, 예컨대, 고 굴절률을 갖는 모노머 및/또는 고 굴절률을 갖는 금속 산화물 초미립자를 함유할 수도 있다. 고 굴절률을 갖는 모노머의 예로는, 비스(4-메타크릴로일티오페닐)술피드, 비닐나프탈렌, 비닐페닐 술피드 및 4-메타크릴록시페닐-4'-메톡시페닐 티오에테르를 포함한다. 고 굴절률을 갖는 금속 산화물 초미립자로서는, 지르코늄, 티탄, 알루미늄, 인듐, 아연, 주석 및 안티모니로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나 금속의 산화물을 포함하는, 입자 직경 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하인 미립자를 함유하는 것이 바람직하다. 고 굴절률을 갖는 금속 산화물 초미립자로는, Al, Zr, Zn, Ti, In 및 Sn으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물 초미립자가 바람직하고, 그 구체예로는, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , Sb_2O_3 및 ITO를 포함한다. 특히, 접착층은 ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 및 ZnO 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 무기 미립자를 함유하는 것이 바람직하며, 이 경우, 접착층이 고 굴절률층이 된다. 이들 중에서도, ZrO_2 가 더욱 바람직하다. 고 굴절률을 갖는 모노머 또는 금속 산화물 초미립자의 첨가량은, 투광성 수지 (31)의 전체 질량에 대하여 10 내지 90 질량%가 바람직하고, 20 내지 80 질량%가 더욱 바람직하다.

<215> 또한, 접착제에는 경화제 (가교제)를 사용할 수도 있고, 사용 가능한 가교제의 예로는, 트리에틸렌테트라민, 크실렌디아민 및 디아미노디페닐메탄과 같은 아민류, 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 도데실숙신산 무수물, 피로멜리트산 무수물 및 벤조페논테트라카르복실산 무수물과 같은 산 무수물, 디아미노디페닐술폰, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 폴리아미드 수지, 디시안디아미드, 그리고 에틸메틸이미다졸을 포함한다. 이들 가교제들 중 하나를 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 그 중 2 종 이상을 혼합물로서 사용할 수도 있다. 가교제의 첨가량은 상술한 폴리머의 100 질량부에 대해 0.1 내지 50 질량부, 바람직하게는 1 내지 30 질량부의 범위에서 선택되는 것이 바람직하다. 첨가량이 0.1 질량부 미만이면, 경화가 불충분해지고, 50 질량부를 초과하면, 과잉 가교가 발생되어 접착성에 악영향을 미친다. 본 발명에 사용되는 접착제의 수지 조성물에는, 필요에 따라, 희석제, 가소제, 산화방지제, 충전제, 착색제 및 점착부여제와 같은 첨가제를 배합할 수도 있다. 접착제의 수지 조성물을, 투명 플라스틱 기판의 표면에 도전성 재료로 그린 기하학 패턴이 제공된 구성 재료의 기판의 일부 또는 전체를 커버하기 위해 코팅하고, 용매의 건조 및 가열 경화를 거친 후, 본 발명에 따른 접착 필름을 획득한다. 전자과 실드성 및 투명성을 갖는 이 접착 필름을, 상기 접착 필름의 접착제에 의해 CRT, PDP, 액정 및 EL과 같은 디스플레이에 직접 라미네이트하거나, 또는 아크릴판이나 유리판과 같은 판 또는 시트에 라미네이트한 후 디스플레이에 사용된다.

<216> 접착제는, 투명한 것이 바람직하다. 구체적으로, 전체 광 투과율은 70 % 이상이 바람직하고, 80 % 이상이 더욱 바람직하고, 85 내지 92 %가 가장 바람직하다. 게다가, 접착제는 낮은 헤이즈 레벨을 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로, 헤이즈 레벨은 0 내지 3%가 바람직하고, 0 내지 1.5%가 더욱 바람직하다. 본 발명에 사용되는 접착제는, 디스플레이 본래의 표시색을 변화시키지 않기 위해 무색인 것이 바람직하다. 그러나, 수지 자체가 유색이더라도, 접착제의 두께가 얇은 경우에는, 그 접착제가 실질적으로는 무색인 것으로 간주

할 수 있다. 또한, 의도적으로 접착제를 착색한 경우, 투과율 및 헤이즈 레벨은 상기 범위내에 있지 않다.

<217> 상술한 특성을 갖는 접착제의 예로는, 아크릴 수지, α -올레핀 수지, 비닐 아세테이트계 수지, 아크릴 코폴리머 계 수지, 우레탄계 수지, 애폭시계 수지, 염화비닐리텐계 수지, 염화비닐계 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트계 수지, 폴리아미드계 수지 및 폴리에스테르계 수지를 포함한다. 이들 중, 아크릴 수지가 바람직하다. 동일 수지를 사용하는 경우에도, 중합법에 의해 접착제를 합성할 때, 가교체의 첨가량을 감소시키거나, 접착부여제를 첨가하거나, 또는 분자의 말단기를 변경하는 것과 같은 방법에 의해, 접착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 동일 접착제를 사용하는 경우에도, 접착제가 밀착되는 면을 개질함으로써, 즉, 투명 플라스틱 필름 또는 유리판의 표면 개질을 행함으로써, 밀착성을 향상시킬 수 있다. 표면 개질 방법의 예로는, 코로나 방전 처리 및 플라즈마 글로 처리와 같은 물리적 방법, 그리고 밀착성을 향상시키기 위해 하지층 (under layer) 을 형성하는 방법을 포함한다.

<218> 투명성, 무색성 및 취급성의 관점에서, 접착제의 두께는 대략 1 내지 50 μm 가 바람직하다. 구체적으로, 그 두께는 대략 1 내지 20 μm 이다. 디스플레이 자체의 표시색을 변화시키지 않고 투명성이 상기 범위내에 있는 경우, 접착제의 두께는 상술한 범위를 초과할 수도 있다.

[실시예]

<220> <광 확산 필름의 제조>

<221> (광 확산층용 코팅용액 (1)의 제작)

광 확산층을 구성하는 투광성 수지로서의 지르코니아 초미립자 분산물 함유 하드코트 코팅용액 (DESOLITE KZ-7114A, JSR 제조) (지르코니아 초미립자의 평균 입자 직경: 0.05 μm) 100 질량부 및 중합성 모노머 (중합성 화합물) (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조) 57 질량부를 교반 혼합하고, 이 혼합물을 메틸 에틸 케톤/메틸 이소부틸 케톤 (20/80 질량비)의 용액에 용해하였다. 이 용액에 광 산란 입자로서 폴리메틸 메타크릴레이트계 비드 (MX150, Soken Chemical & Engineering Co., Ltd. 제조, 입자 직경 1.5 μm , 굴절률 1.49) 17 질량부를 혼합하고, 메틸 에틸 케톤/메틸 이소부틸 케톤 (20/80 질량비)에 의해 고형분 50%로 조절하였다. 여기서, 입자를 혼합하지 않은 상태에서의 투광성 수지의 굴절률을 측정하기 위해, 입자를 혼합하지 않은 코팅용액을 별도로 코팅하고, 자외선 경화시켜 코팅 필름을 형성하였다. 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.61이었다.

<223> (광 확산층용 코팅용액 (2) 내지 (4)의 제작)

광 확산층을 구성하는 투광성 수지로서의 지르코니아 초미립자 분산물 함유 하드코트 코팅용액 (DESOLITE KZ-7114A, JSR 제조) (지르코니아 초미립자의 평균 입자 직경: 0.05 μm) 100 질량부 및 중합성 모노머 (중합성 화합물) (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조) 57 질량부를 교반 혼합하고, 이 혼합물을 메틸 에틸 케톤/메틸 이소부틸 케톤 (20/80 질량비)의 용액에 용해하였다. 획득된 용액에 광 산란 입자로서 아몰퍼스 실리카계 비드 17 질량부를 혼합하고, 메틸 에틸 케톤/메틸 이소부틸 케톤 (20/80 질량비)에 의해 고형분 50%로 조절하였다. 이때, 3 종류의 아몰퍼스 실리카계 비드, Nippon Shokubai Co., Ltd. 제조의 KE-P10, KE-P30 및 KE-P50를 사용하여, 3 종류의 광 확산층용 코팅용액 (2) 내지 (4)을 제작하였다. 아몰퍼스 실리카계 비드 KE-P10, KE-P30 및 KE-P50은 각각 입자 직경 0.1 μm , 0.3 μm 및 0.5 μm 를 가지며, 모두 굴절률이 1.43이었다.

여기서, 입자를 혼합하지 않은 상태에서의 투광성 수지의 굴절률을 측정하기 위해, 입자를 혼합하지 않은 코팅용액을 별도로 코팅하고, 자외선 경화시켜 코팅 필름을 형성하였다. 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.61이었다.

<225> (광 확산층용 코팅용액 (5)의 제작)

광 확산층을 구성하는 투광성 수지로서의 지르코니아 초미립자 분산물 함유 하드코트 코팅용액 (DESOLITE KZ-7114A, JSR 제조) 200 질량부 및 중합성 모노머 (중합성 화합물) (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조) 57 질량부를 교반 혼합하고, 이 혼합물을 메틸 에틸 케톤/메틸 이소부틸 케톤 (20/80 질량비)의 용액에 용해하였다. 획득된 용액을 고형분 50%로 조절하였다. 여기서, 광 산란 입자로서 사용되는 지르코니아 초미립자의 평균 입자 직경은 0.05 μm 이고, 굴절률은 2.18이었다. 투광성 수지의 굴절률을 측정하기 위해, 상기 제작된 코팅용액을 코팅하고 자외선 경화시켜 코팅 필름을 형성하였다. 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.70이었다.

<227> (저 굴절률층용 코팅용액의 제작)

<228> 굴절률 1.42를 갖는 열 가교성 불소 함유 폴리머 (JN-7228, JSR Corp. 제조) 93 질량부에, MEK-ST (평균 입자

직경 10 내지 20 nm 및 고형분 농도 30 질량부를 갖는 SiO_2 줄의 메틸 에틸 케톤 (MEK) 분산물, Nissan Chemical Industries, Ltd. 제조) 8 질량부, 및 메틸 에틸 케톤 100 질량부를 첨가하여 교반한 후, 그 배합물을 포어 사이즈 1 μm 인 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 저 굴절률충용 코팅용액을 제작하였다.

<229> <광 확산 필름 1>

트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TD-80U, FUJIFILM Corporation 제조) 상에, 상기 제작된 광 확산충용 코팅용액 (1) 을, 1.5 μm 의 폴리메틸 메타크릴레이트계 비드의 코팅량이 0.4 g/m^2 이 되도록 코팅하고, 용매 건조 후, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조)를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 광 확산 필름 1을 제조하였다. 이 필름에서의 광 확산층의 건조 두께는 3.0 μm 이었다. 필름의 헤이즈값은 65 % 이었다.

<231> <광 확산 필름 2>

트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TD-80U, FUJIFILM Corporation 제조) 상에, 상기 제작된 저굴절률충용 코팅용액을 바코터에 의해 코팅한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하고, 또한 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 열 가교하여, 두께 3.0 μm 의 저 굴절률층을 형성하였다. 그후, 저 굴절률층 상에 상기 제작된 광 확산충용 코팅용액 (1) 을, 1.5 μm 의 폴리메틸 메타크릴레이트계 비드의 코팅량이 0.4 g/m^2 이 되도록 코팅하고, 용매 건조 후, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조)를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 광 확산 필름 2를 제조하였다. 이 필름에서의 광 확산층의 건조 두께는 3.0 μm 이었다. 필름의 헤이즈값은 65 % 이었다.

<233> <광 확산 필름 a 내지 c>

트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TD-80U, FUJIFILM Corporation 제조) 상에, 상기 제작된 광 확산충용 코팅용액 (2) 내지 (4) 를, 각각 아몰퍼스 실리카계 비드의 코팅량이 0.4 g/m^2 이 되도록 코팅하였다. 용매 건조 후, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조)를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 광 확산 필름 a 내지 c를 제조하였다. 이들 필름에서의 광 확산층의 건조 두께는 3.0 μm 이었다. 필름의 헤이즈값은 a: 15 %, b: 65 % 및 c: 65 % 이었다.

<235> <광 확산 필름 d 내지 f>

트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TD-80U, FUJIFILM Corporation 제조) 상에, 상기 제작된 저굴절률충용 코팅용액을 바코터에 의해 코팅한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하고, 또한 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 열 가교하여, 두께 3.0 μm 의 저 굴절률층을 형성하였다. 그후, 저 굴절률층 상에 상기 제작된 광 확산충용 코팅용액 (2) 내지 (4) 를, 각각 아몰퍼스 실리카계 비드의 코팅량이 0.4 g/m^2 이 되도록 코팅하고, 용매 건조 후, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조)를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 광 확산 필름 d 내지 f를 제조하였다. 이들 필름에서의 광 확산층의 건조 두께는 3.0 μm 이었다. 필름의 헤이즈값은 d: 15 %, e: 65 % 및 f: 65 % 이었다.

<237> <광 확산 필름 g>

트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TD-80U, FUJIFILM Corporation 제조) 상에, 상기 제작된 광 확산충용 코팅용액 (5) 를, 두께 6 μm 가 되도록 코팅하고, 용매 건조 후, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조)를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 지르코니아 미립자를 함유하는 광 확산 필름 g를 제조하였다. 이 필름에서의 광 확산층의 건조 두께는 3.0 μm 이었다. 필름의 헤이즈값은 10 % 이었다.

<239> <광 확산 필름 h>

트리아세틸 셀룰로오스 필름 (TD-80U, FUJIFILM Corporation 제조) 상에, 상기 제작된 저굴절률충용 코팅용액을 바코터에 의해 코팅한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하고, 또한 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 열 가교하여, 두께 3.0 μm 의 저 굴절률층을 형성하였다. 그후, 저 굴절률층 상에 상기 제작된 광 확산충용 코팅용액 (5) 를, 두께 6 μm 로 코팅하고, 용매 건조 후, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조)를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 지르코니아 미립자를 함유하는 광 확산 필름 h를 제조하였다. 이 필름에서의 광 확산층의 건조 두께는 3.0 μm 이었다. 필름의 헤이즈값은 10 % 이었다.

- <241> <컬러 필터>
- <242> 하기 3색의 경화성 조성물을 각각 하루 주야에 걸쳐서 분산시켰다.
- <243> (녹색)
- <244> 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머 80 질량부
- <245> (중량 평균 분자량: 30,000, 산가: 120)
- <246> 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 500 질량부
- <247> 구리 프탈로시아닌 안료 33 질량부
- <248> C.I.Pigment Yellow 185 67 질량부
- <249> (적색)
- <250> 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머 80 질량부
- <251> (중량 평균 분자량: 30,000, 산가: 120)
- <252> 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 500 질량부
- <253> Pigment Red 254 50 질량부
- <254> Pigment Red PR177 50 질량부
- <255> (청색)
- <256> 벤질 메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머 80 질량부
- <257> (중량 평균 분자량: 30,000, 산가: 120)
- <258> 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 500 질량부
- <259> Pigment Blue 15:6 95 질량부
- <260> Pigment Violet 23 5 질량부
- <261> 그후, 하기 성분을 첨가하였다.
- <262> 디펜타에리트리톨 혼화아크릴레이트 (DPHA) 80 질량부
- <263> TiO₂ (티타니아 미립자, 100 질량부
- <264> 평균 입자 직경 (평균 직경): 150nm, 굴절률: 2.54)
- <265> 4-[o-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐)아미노페닐] 5 질량부
- <266> -2,6-디(트리클로로메틸)-S-트리아진
- <267> 7-[{4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일} 2 질량부
- <268> 아미노]-3-페닐쿠마린
- <269> 히드로퀴논 모노메틸 에테르 0.01 질량부
- <270> 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 500 질량부
- <271> 상술한 성분을 균일하게 혼합하여, 획득된 혼합물을 포어 사이즈 5 μm 의 필터로 여과하였다. 이러한 방식으로, 본 발명에 따른 3 색의 경화성 조성물을 획득하였다. 이들 성분 중에서, 녹색의 경화성 조성물을 컬러 필터 제조용 유리 기판 상에 스판코터에 의해 건조 두께가 2.0 μm 가 되도록 코팅한 후, 120 °C에서 2 분간 건조함으로써, 녹색의 균일한 코팅필름을 형성하였다.
- <272> 그후, 노광장치를 사용하여 300 mJ/cm^2 의 노광량으로, 100 μm 의 마스크를 통해 365 nm 파장의 광을 코팅필름에 조사하고, 조사 후에, 코팅필름을 10% CD (Fujifilm Arch Co., Ltd. 제조)에 의해 26 °C에서 60 초간 현상한 후, 흐르는 물로 20초간 린스하고, 에어나이프 (air knife)로 건조하고, 또한 220 °C에서 60 분간 열처리를 행

하여 녹색의 패턴이미지 (녹색 픽셀) 를 형성하였다. 적색 및 청색의 경화성 조성물을 사용하여, 상기 조작 을 동일한 방식으로 동일한 유리 기판에 대해 수행하여, 적색의 패턴이미지 (적색 픽셀) 및 청색의 패턴이미지 (청색 픽셀) 를 순차적으로 형성함으로써, 본 발명에 따른 컬러 필터를 획득하였다. 녹색 픽셀, 적색 픽셀 및 청색 픽셀 (경화성 조성물의 경화물) 은, 각각 광이 투과할 수 있는 파장 550 nm, 630 nm, 450 nm에서 굴절률 1.80, 1.78 및 1.82이었다.

<273> <접착제>

아크릴산 에스테르 폴리머를 포함하는 투명 접착제 90 질량부에 산화지르코늄 초미립자 10 질량부를 도입하여, 굴절률 1.61을 갖는 투명 접착제를 획득하였다.

<275> <<다색 유기 EL 표시 장치의 제작>>

이하, 본 발명의 탑-에미션 방식의 (top-emission type) 유기 EL 표시 장치를 설명한다.

먼저, 절연 기판 상에 베퍼층을 개재하여 TFT를 형성한다. 그후, 전체 면 상에 SiN 필름을 포함하는 층간 절연 필름 층을 퇴적하고, 통상의 포토에칭 공정을 이용하여 소스 영역 및 드레인 영역에 이르는 콘택트 홀들을 각각 형성한다.

후속하여, 전체 면 상에 Al/Ti/Al 다층 구조를 갖는 도전층을 퇴적한 후, 통상의 포토에칭 공정을 이용하여 패터닝함으로써, TFT 부 위에도 연장되도록 소스 전극을 형성함과 동시에, 드레인 전극을 형성한다.

<279> 부수적으로, 소스 전극은 공통 소스라인으로부터 4 개의 분기라인 (branch line) 으로 분기하고 있다.

그후, 예컨대, 스판 코팅법을 이용하여 전체 면 상에 감광성 수지를 코팅하여 층간 절연 필름을 형성하고, 층간 절연 필름을 소정의 마스크를 통해 노광시킨 후, 소정의 현상액을 사용하여 현상함으로써, 소스 전극의 분기라인에 대응되는 콘택트 홀을 형성한다.

<281> 게다가, 예컨대, 스퍼터링법에 의해 Al 필름을 전체 면 상에 퇴적한 후, 통상의 포토에칭 공정을 이용하여 소정의 구성으로 패터닝함으로써, 콘택트 홀을 통해 소스 전극의 분기라인에 접속되는 분할된 하부 전극을 형성한다.

<282> 후속하여, 픽셀 개구의 바닥부에 노출되는 분할된 하부 전극을 덮는 유기 EL 층을 마스크 증착법에 의해 형성하고, 재차 마스크 증착법을 이용하여 유기 EL 층을 덮는, 두께가, 예컨대, 10 nm 인 Al 필름과 두께가, 예컨대, 30 nm 인 ITO 필름을 순차적으로 퇴적하여 공통 상부 전극을 형성하며, 여기서 각각의 분할된 하부 전극에 대응되는 영역이 각각 분할된 픽셀부가 된다.

<283> 그후, 전체 면 상에 CVD법에 의해 SiN 필름 및 SiON 필름을 순차적으로 퇴적하여 두께가 5 μm 인 배리어층을 형성하고, 배리어층에 투명 기판으로서 유리판을 더 라미네이트한다.

<284> 도 4는 유기 EL 장치 (100) 의 개략적인 기본 구성을 나타낸다. TFT 기판 (110) 상에 하부 전극 (120) 을 형성하고, 그 위에 유기 EL 층 (130), 상부 전극 (140), 배리어층 (150) 및 투명 기판 (160) 이 순차적으로 형성된다.

<285> <실시예 1>

<286> 실시예 1의 실시형태 101 를 도 5에 나타낸다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하여 접착층 (170) 을 제공하고, 그 위에 광 확산 필름 1 (도면 중에서 10) 을 광 확산층이 접착층 (170) 에 접촉하도록 라미네이트한다. 또한, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다.

<287> <실시예 2>

<288> 실시예 2의 실시형태 102 를 도 6에 나타낸다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하여 접착층 (170) 을 제공하고, 그 위에 광 확산 필름 2 (도면 중에서 11) 를 광 확산층이 접착층 (170) 에 접촉하도록 라미네이트한다. 또한, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다.

<289> <실시예 3>

<290> 실시예 3에서, 유리 기판 상에 상기 형성된 컬러 필터의 색 재료면을, 상기 ZrO_2 함유 접착층 (두께 10 μm) 을 개재하여 유기 EL 표시 장치의 배리어층에 라미네이트하였다.

<291> <실시예 4 내지 6>

<292> 실시예 4 내지 6의 실시형태 101 를 도 5에 나타낸다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하여 접착층 (170) 을 제공하고, 그 위에 광 확산 필름 (도면 중에서 10) 을 광 확산층이 접착층 (170) 에 접촉하도록 라미네이트한다. 또한, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다. 실시예 4 내지 6은 각각 광 확산 필름 a 내지 c에 대응한다.

<293> <실시예 7 내지 9>

<294> 실시예 7 내지 9의 실시형태 102 를 도 6에 나타낸다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하여 접착층 (170) 을 제공하고, 그 위에 광 확산 필름 (도면 중에서 11) 을 광 확산층이 접착층 (170) 에 접촉하도록 라미네이트한다. 또한, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다. 실시예 7 내지 9는 각각 광 확산 필름 d 내지 f에 대응한다.

<295> <실시예 10>

<296> 실시예 10의 실시형태 101 를 도 5에 나타낸다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하여 접착층 (170) 을 제공하고, 그 위에 광 확산 필름 (도면 중에서 10) 을 광 확산층이 접착층 (170) 에 접촉하도록 라미네이트한다. 또한, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다. 실시예 10은 광 확산 필름 g에 대응한다.

<297> <실시예 11>

<298> 실시예 11의 실시형태 102 를 도 6에 나타낸다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하여 접착층 (170) 을 제공하고, 그 위에 광 확산 필름 (도면 중에서 11) 을 광 확산층이 접착층 (170) 에 접촉하도록 라미네이트한다. 또한, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다. 실시예 11은 광 확산 필름 h에 대응한다.

<299> <비교예 1>

<300> 도 4에 나타낸 유기 EL 장치의 기본 구성을 비교예 1에 사용한다. 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하고, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트한다.

<301> <비교예 2>

<302> 도 4의 배리어층 (150) 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하고, 그 위에 두께 0.7 mm의 투명 기판 (160) 을 라미네이트하였다. 또한, 그 위에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하고, 그 위에 광 확산 필름 1을 광 확산층이 접착제에 접촉하도록 라미네이트하였다.

<303> <비교예 3>

<304> 디펜타에리트리톨 혼합물 { "DPHA", Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조} 100 질량부를 메틸 이소부틸 케톤 100 질량부로 희석하였다. 또한, 중합 개시제 {"IRGACURE 184", Ciba Specialty Chemicals K.K. 제조} 5 질량부를 첨가하고, 그 배합물을 혼합 교반하였다. 후속하여, 불소 함유 표면 개질제 (FP-149) 0.1 질량부 및 실란 커플링제 {"KBM-5103", Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조} 20 질량부를 첨가하였다. 획득된 용액을 코팅한 후 그 코팅을 자외선 경화시킴으로써 획득된 코팅 필름의 굴절률은 1.520이었다. 광 확산층용 코팅용액의 용액 조성을, 광 산란 입자로서 평균 입자 직경 300 nm를 갖는 TiO_2 25 질량부를 함유하도록 조제하여 스판코팅용액을 제작하였다. 이

스판코팅용액을, 도 4에서의 배리어층 (150) 상에 두께 1.5 μm 로 스판코팅하고, 용매 건조 후에, 160 W/cm^2 의 공랭식 메탈 할라이드 램프 (Eye Graphics Co., Ltd. 제조) 를 사용하여, 조도 400 mW/cm^2 및 조사량 300 mJ/cm^2 의 자외선을 조사함으로써 코팅층을 경화시켜 광 확산층을 형성하였다. 또한, 광 확산층 상에 상기 제작된 접착제를 두께 10 μm 로 코팅하고, 그 위에 투명 기판 (160) 을 라미네이트하였다.

<305> 이상, 본 발명의 제작 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 이들 실시예에서의 조건 및 구성에 한정되지 않으며, 각종 변경 또는 변형이 가능하다. 예컨대, 각 실시예의 유기 EL층을 구성하는 재료 및 층 구조는 단지 설명을 위해 주어진 것이며, 유기층의 재료는 발광색에 따라 공지된 유기 EL 재료로부터 적절히 선택될 수 있다.

<306> 유기 EL 표시 장치에 이미지를 표시하고, 하기 3 개의 기준에 따라 휘도를 감각적으로 평가하였다.

- <307> A : 밝음
- <308> B : 약간 어두움
- <309> C : 어두움
- <310> 또한, 유기 EL 표시 장치에 이미지를 표시하고, 하기 3 개의 기준에 따라 이미지 블러링을 감각적으로 평가하였다.
- <311> A : 이미지 블러링이 전혀 인식되지 않음
- <312> B : 이미지가 약간 블러링됨
- <313> C : 이미지 블러링이 인식됨
- <314> 휘도가 향상되었고 이미지 블러링이 인식되지 않았다는 관점에서, 완성된 디스플레이가 양호한지 또는 불량한지를 하기 2 개의 기준에 따라 평가하였다.
- <315> A : 휘도 A 또는 B 그리고 이미지 블러링 A 또는 B
- <316> B : 휘도 또는 이미지 블러링 중 어느 것이 C
- <317> 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 4 내지 11의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

	휘도	이미지 블러링	판정
비교예 1	C	A	B
비교예 2	A	C	B
비교예 3	C	A	B
실시예 1	B	A	A
실시예 2	A	A	A
실시예 3	A	A	A

표 2

	광 산란 입자	입자 직경 (μm)	휘도	이미지 블러링	판정
실시예 4	아몰퍼스 실리카계 비드	0.1	B	A	A
실시예 5	아몰퍼스 실리카계 비드	0.3	B	A	A
실시예 6	아몰퍼스 실리카계 비드	0.5	B	A	A
실시예 7	아몰퍼스 실리카계 비드	0.1	A	A	A
실시예 8	아몰퍼스 실리카계 비드	0.3	A	A	A
실시예 9	아몰퍼스 실리카계 비드	0.5	A	A	A
실시예 10	지르코니아(ZrO_2)	0.05	B	A	A
실시예 11	지르코니아(ZrO_2)	0.05	A	A	A

- <320> 실시예 10 및 11에서, ZrO_2 이외에 굴절률 1.8 이상을 갖는 광 산란 입자를 사용하더라도, 동일한 효과를 획득하였다.
- <321> 배경기술에서 설명한 바와 같이, 자기 발광 표시 장치의 광 추출 효율이 낮은 원인은, 표시 장치의 내부에서 발생된 광이 굴절률이 다른 인접층과의 계면에 큰 각도로 입사할 경우, 그 광이 전반사되어 모두 표시 장치의 내

부를 전체적으로 도파하여 외부로 추출될 수 없다는 것에 있다.

<322> 한편, 투명 수지 조성물 및 상기 수지 조성물과는 굴절률이 상이한 광 산란 입자로 이루어진 광 산란층을 갖는 산란 부재를 유기 EL 표시 장치에 도입함으로써, 광을 외부로 추출할 수 있게 된다. 이것은 전반사에 의해 충을 도파하고 있는 광의 이동 방향을 광 산란의 작용에 의해 구부림으로써, 외부로의 광 추출을 실현할 수 있다.

<323> 이때, 투명 수지 조성물의 굴절률을 유기 발광층의 굴절률의 동등 이상으로 설정함으로써, 유기 발광층을 포함하는 고 굴절률층의 내부를 도파하는 광을 추출할 수 있다.

<324> 또한, 광 산란층이 상부 전극 바로 위에 형성되도록 산란 부재를 도입할 경우, 발광점과 산란층 간의 거리를 가깝게 할 수 있고, 광 산란에 의해 이미지의 해상도가 열화되는 것을 방지할 수 있다. 게다가, 광 추출 효율을 더욱 높이기 위해서는, 광 산란의 발생 횟수를 증가시키는 것이 바람직하다. 이 때문에, 유기 발광층을 포함하는 고 굴절률층에서의 전반사의 발생 횟수를 증가시키는 것이 바람직하고, 이것은 유기 발광층을 포함하는 고 굴절률층을 박층화함으로써 실현될 수 있다.

<325> 추가적으로, 유기 발광층을 포함하는 고 굴절률층과 접촉하는 층을 저 굴절률을 가지도록 설정함으로써 광 추출 효율을 더욱 더 향상시킬 수 있다.

<326> 또한, 광 산란층을 갖는 산란 부재를 미리 형성할 경우, 광 산란층을 유기 EL 표시 장치에 도입하는 가공을 용이하게 할 수 있다. 게다가, 광 산란층을 갖는 산란 부재의 사전 형성은 산란층에 임의의 산란 특성을 부여하는 것을 용이하게 한다.

<327> 이러한 효과로 인해, 본 발명의 유기 EL에 최적인 산란 부재를 획득할 수 있다. 따라서, 본 발명에 사용되는 산란 부재, 광 확산 필름 또는 컬러 필터 그리고 이러한 부재를 라미네이트하는 방법은 가공 적합성 및 광학 특성의 둘다의 관점에서 유용하다.

<328> 본 출원에 있어서 외국 우선권의 이점을 주장하는 각각의 및 모든 외국 특히 출원의 전체 개시내용은 충분히 설명한 바와 같이 본 명세서에 참조로서 통합되어 있다.

도면의 간단한 설명

<329> 도 1은 자기 발광 표시 장치에 있어서의 광 추출 효율 저하의 원인을 설명하기 위한 도면.

<330> 도 2는 본 발명에 따른 투명 기재 필름 및 광 확산층을 포함하는 광 확산 필름의 단면도.

<331> 도 3은 본 발명에 따른 투명 기재 필름, 저 굴절률층 및 광 확산층을 포함하는 광 확산 필름의 단면도.

<332> 도 4는 본 발명에 따른 유기 EL 표시 장치의 기본 구성을 나타내는 개략도.

<333> 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1, 4 내지 6 및 10의 구성을 나타내는 도면.

<334> 도 6은 본 발명에 따른 실시예 2, 7 내지 9 및 11의 구성을 나타내는 도면.

<335> * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

<336> 1 : TFT 기판

<337> 2 : 배면 전극

<338> 3 : 유기층

<339> 4 : 투명 전극

<340> 5 : 투명 기판

<341> 10 : 광 확산 필름 1

<342> 11 : 광 확산 필름 2

<343> 20 : 투명 기재 필름

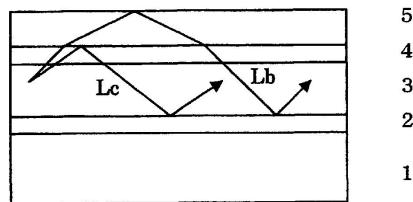
<344> 30 : 광 확산층

<345> 31 : 투광성 수지

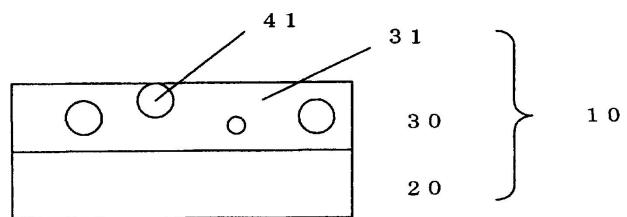
- <346> 41 : 광 산란 입자
- <347> 50 : 저 굴절률층
- <348> 100 : 유기 EL 표시 장치의 기본 구성
- <349> 101 : 실시예 1의 장치 구성
- <350> 102 : 실시예 2의 장치 구성
- <351> 110 : TFT 기판
- <352> 120 : 하부 전극
- <353> 130 : 유기 EL층
- <354> 140 : 상부 전극
- <355> 150 : 배리어층
- <356> 160 : 투명 기판
- <357> 170 : 접착층

도면

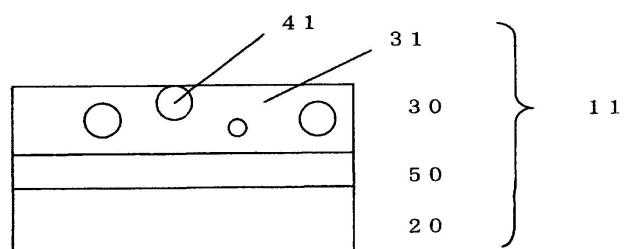
도면1



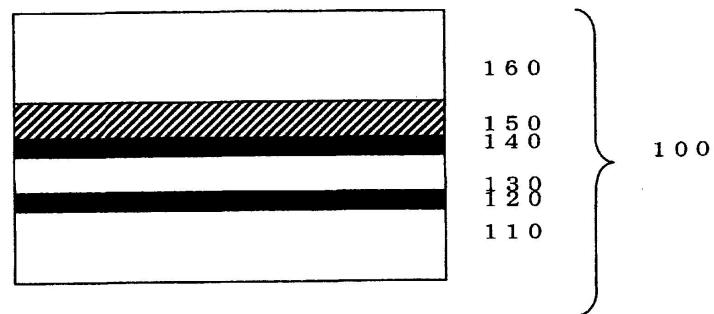
도면2



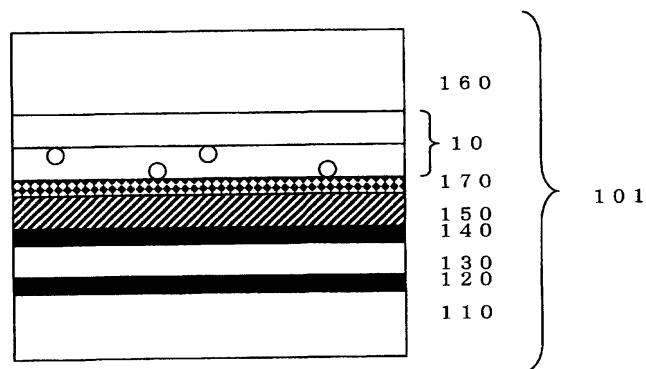
도면3



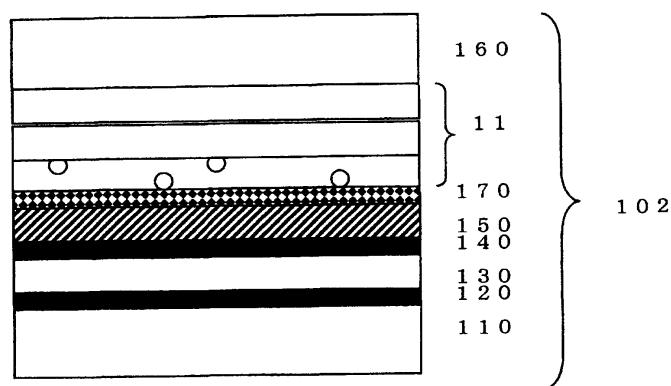
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	具有散射构件的有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	KR1020090019753A	公开(公告)日	2009-02-25
申请号	KR1020080082109	申请日	2008-08-21
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	SANETO RYUJI 사네토류지 YANAI YUJIRO 야나이유지로 SAITO YUKITO 사이토유키토		
发明人	사네토류지 야나이유지로 사이토유키토		
IPC分类号	H05B33/22 H01L51/50		
CPC分类号	H01L22/12 H01L27/322 H01L31/022483 H01L51/442 H01L51/5012 H01L51/5268		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2007215278 2007-08-21 JP 2008211813 2008-08-20 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光显示装置还可以包括：基底电极：有机电致发光层：和有机电致发光显示装置是上电极，或者，上电极上的产卵构件依次包括上电极。有机电致发光显示装置和产卵构件。

