



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월18일
(11) 등록번호 10-1959408
(24) 등록일자 2019년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0157080
(22) 출원일자 2014년11월12일
심사청구일자 2015년12월28일
(65) 공개번호 10-2016-0056597
(43) 공개일자 2016년05월20일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003004550 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
이진영
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
이범진
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 표시장치 절연막 및 이를 포함하는 유기 발광 장치

(57) 요약

140℃ 내지 300℃의 온도에서 변색되는 무기 화합물을 포함하며, 500nm 내지 800nm에서의 투과도가 60% 이하인 표시장치 절연막이 제공된다.

(72) 발명자

강진희

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김대운

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김상수

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이종화

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

황인철

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040082945 A*

KR1020090113387 A*

KR1020100064214 A*

KR100913879 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

140℃ 내지 300℃의 온도에서 비가역적으로 변색되는 무기 화합물을 포함하며,
상기 무기 화합물은 NH_4VO_3 , $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합을 포함하고,
500nm 내지 800nm에서의 투과도가 60% 이하인 표시장치 절연막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 표시장치 절연막은 500nm 내지 580nm에서의 투과도가 50% 이하인 표시장치 절연막.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 무기 화합물의 입경은 10nm 내지 300nm인 표시장치 절연막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 표시장치 절연막은 상기 무기 화합물을 0.01g 내지 0.25g 포함하는 표시장치 절연막.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 표시장치 절연막은 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포, 노광, 현상 및 경화시켜 제조되며,
상기 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지, 감광성 디아조퀴논 화합물, 상기 무기 화합물 및 용매를 포함하는 표시장치 절연막.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 감광성 수지 조성물은,
상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부;
상기 감광성 디아조퀴논 화합물 10 내지 50 중량부;
상기 무기 화합물이 분산된 분산액 1 내지 20 중량부; 및
상기 용매 200 중량부 내지 900 중량부

를 포함하는 표시장치 절연막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은 에폭시 화합물, 실란 커플링제, 계면 활성제 또는 이들의 조합을 더 포함하는 표시장치 절연막.

청구항 9

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 표시장치 절연막을 포함하는 유기 발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 표시장치 절연막 및 이를 포함하는 유기 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(OLED)는 구조적인 차이에 기인하여 액정표시장치(LCD) 대비 반사율 및 색감이 떨어지며, 특히 외광 반사로 인한 흑색 색감 저하에 따른 개선의 필요성이 시급해지고 있다.

[0003] 기존에는 흑색 색감을 개선시키기 위해 카본 블랙 또는 유기안료 등을 포함한 블랙 매트릭스를 사용하였다.

[0004] 그러나, 카본 블랙을 포함할 경우 유전율을 증가시켜 유기 발광 소자에서 절연막으로서의 성능을 저하시키며, 현상 후 패터닝에 카본 블랙이 파티클 형태의 잔여물로 남아 패터닝 불량의 원인이 되며, 감도 및 해상도 또한 저하시키는 영향이 있어, 유기 발광 소자에 적용하기에는 어려움이 있다. 또한, 유기 안료는 열에 취약하여 250℃ 내지 300℃의 경화온도에서 분해될 가능성이 크고, 이에 따른 아웃가스량 증가를 야기시킨다.

[0005] 따라서, 유기 발광 장치에 사용되는 절연막 형성용 조성물에 대한 연구가 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예는 표시장치 절연막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 다른 일 구현예는 상기 표시장치 절연막을 포함하는 유기 발광 장치를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예는 140℃ 내지 300℃의 온도에서 변색되는 무기 화합물을 포함하며, 500nm 내지 800nm에서의 투과도가 60% 이하인 표시장치 절연막을 제공한다.

[0009] 상기 표시장치 절연막은 500nm 내지 580nm에서의 투과도가 50% 이하일 수 있다.

[0010] 상기 무기 화합물의 입경은 10nm 내지 300nm일 수 있다.

[0011] 상기 무기 화합물은 NH_4VO_3 , $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 표시장치 절연막은 상기 무기 화합물을 0.01g 내지 0.25g 포함할 수 있다.

- [0013] 상기 표시장치 절연막은 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포, 노광, 현상 및 경화시켜 제조되며, 상기 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지, 감광성 디아조퀴논 화합물, 상기 무기 화합물 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 무기 화합물은 분산액 내에 분산된 형태로 포함될 수 있다.
- [0015] 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부, 상기 감광성 디아조퀴논 화합물 10 내지 50 중량부, 상기 무기 화합물이 분산된 분산액 1 내지 20 중량부 및 상기 용매 200 중량부 내지 900 중량부를 포함할 수 있다.
- [0016] 다른 구현예는 상기 표시장치 절연막을 포함하는 유기 발광 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 일 구현예에 따른 표시장치 절연막은 온도에 따라 변색을 일으키는 무기 화합물을 포함하여, 절연막의 고유 물성을 저해하지 않으면서도, 경화 후 검정색으로 변색되어 외광 반사를 낮출 수 있어, 검정색 색감 저하 문제를 개선시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0019] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환" 내지 "치환된"이란, 본 발명의 작용기 중의 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기(NH_2 , $\text{NH}(\text{R}^{200})$) 또는 $\text{N}(\text{R}^{201})(\text{R}^{202})$ 이고, 여기서 R^{200} , R^{201} 및 R^{202} 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기임), 아미디노기, 하이드라진기, 하이드라존기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 지환족 유기기, 치환 또는 비치환된 아릴기 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0020] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "알킬기"란 C1 내지 C20 알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C15 알킬기를 의미하고, "사이클로알킬기"란 C3 내지 C20 사이클로알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C3 내지 C18 사이클로알킬기를 의미하고, "알콕시기"란 C1 내지 C20 알콕시기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C18 알콕시기를 의미하고, "아릴기"란 C6 내지 C20 아릴기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C18 아릴기를 의미하고, "알케닐기"란 C2 내지 C20 알케닐기를 의미하고, 구체적으로는 C2 내지 C18 알케닐기를 의미하고, "알킬렌기"란 C1 내지 C20 알킬렌기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C18 알킬렌기를 의미하고, "아릴렌기"란 C6 내지 C20 아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C16 아릴렌기를 의미한다.
- [0021] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "지방족 유기기"란 C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알킬닐기, C1 내지 C20 알킬렌기, C2 내지 C20 알케닐렌기 또는 C2 내지 C20 알킬닐렌기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C15 알킬기, C2 내지 C15 알케닐기, C2 내지 C15 알킬닐기, C1 내지 C15 알킬렌기, C2 내지 C15 알케닐렌기 또는 C2 내지 C15 알킬닐렌기를 의미하고, "지환족 유기기"란 C3 내지 C20 사이클로알킬기, C3 내지 C20 사이클로알케닐기, C3 내지 C20 사이클로알킬닐기, C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, C3 내지 C20 사이클로알케닐렌기 또는 C3 내지 C20 사이클로알킬닐렌기를 의미하고, 구체적으로는 C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C3 내지 C15 사이클로알킬닐기, C3 내지 C15 사이클로알킬렌기, C3 내지 C15 사이클로알케닐렌기 또는 C3 내지 C15 사이클로알킬닐렌기를 의미하고, "방향족 유기기"란 C6 내지 C20 아릴기 또는 C6 내지 C20 아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C16 아릴기 또는 C6 내지 C16 아릴렌기를 의미하고, "헤테로 고리기"란 O, S, N, P, Si, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 C2 내지 C20 사이클로알킬기, C2 내지 C20 사이클로알케닐기, C2 내지 C20 사이클로알킬닐기, C2 내지 C20 사이클로알케닐렌기, C2 내지 C20 사이클로알킬닐렌기, C2 내지 C20 헤테로아릴기 또는 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 C2 내지 C15 사이클로알킬기, C2 내지 C15 사이클로알킬렌기, C2 내지

C15 사이클로알케닐기, C2 내지 C15 사이클로알케닐렌기, C2 내지 C15 사이클로알킬닐기, C2 내지 C15 사이클로알킬렌기, C2 내지 C15 헤테로아릴기 또는 C2 내지 C15 헤테로아릴렌기를 의미한다.

[0022] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "조합"이란 혼합 또는 공중합을 의미한다. 또한 "공중합"이란 블록 공중합 내지 랜덤 공중합을 의미하고, "공중합체"란 블록 공중합체 내지 랜덤 공중합체를 의미한다.

[0023] 본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학 결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.

[0024] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

[0025] 일 구현예는 140℃ 내지 300℃의 온도에서 변색되는 무기 화합물을 포함하며, 500nm 내지 800nm에서의 투과도가 60% 이하인 표시장치 절연막을 제공한다.

[0026] 상기 무기 화합물은 140℃ 또는 150℃ 이상의 온도로 경화하기 전에는 무색을 띠기 때문에, 자외선, 가시광선 등을 투과시켜 노광 효율을 향상시키고, 140℃ 또는 150℃ 이상의 온도, 예컨대 150℃ 내지 270℃의 온도, 예컨대 230℃ 내지 250℃의 온도로 가열한 후에는 흑색으로 변색되어 자외선, 가시광선 등을 흡수해 투과도를 감소시킨다.

[0027] 즉, 상기 무기 화합물은 특정 온도에서만 비가역적으로 변색을 일으키기 때문에, 이를 포함하는 감광성 수지 조성물을 노광 및 현상시켜 표시장치 절연막을 제조할 경우 감도, 해상도 및 현상성을 감소시키지 않으면서, 경화 후에만 흑색으로 변색되어 모든 UV-vis 영역대에서의 투과도를 감소시키고, 그 결과 외광 반사를 낮추는데 큰 효과가 있다. 나아가, 140℃ 내지 300℃의 온도, 예컨대 150℃ 내지 250℃의 온도에서 선택적으로 변색으로 일으키기 때문에 저온 경화에도 적용 가능하며, 유기안료를 사용하는 경우와 비교해서도 아웃가스 발생량을 현저하게 줄일 수 있다.

[0028] 상기 표시장치 절연막은 500nm 내지 800nm, 예컨대 500nm 내지 580nm에서의 투과도가 50% 이하일 수 있다.

[0029] 상기 무기 화합물의 입경은 10nm 내지 300nm, 예컨대 50nm 내지 100nm 일 수 있다. 상기 무기 화합물의 입경이 상기 범위 내일 경우, 분산액 내에서의 무기 화합물의 분산성이 우수하고, 마이크로 패턴을 구현하는데 지장이 없게 되어 표시장치 절연막 제조 시 우수한 안정성, 현상성 및 패턴성을 얻을 수 있다.

[0030] 상기 무기 화합물은 무기 안료일 수 있다. 예컨대 상기 무기 화합물은 NH_4VO_3 , $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 표시장치 절연막은 상기 무기 화합물을 0.01g 내지 0.25g 포함할 수 있다. 상기 무기 화합물이 상기 범위로 포함될 경우, UV투과를 감소시켜 표시장치의 외광반사 개선 효과가 있다.

[0032] 상기 표시장치 절연막은 알칼리 가용성 수지, 감광성 디아조퀴논 화합물, 140℃ 내지 300℃의 온도에서 변색되는 무기 화합물 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포, 노광, 현상 및 경화하는 방법을 통해 제조될 수 있다.

[0033] 이하 상기 표시장치 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 대해 구체적으로 설명한다.

[0034] 무기 화합물

[0035] 상기 무기 화합물은 분산액 내에 분산된 형태로 포함될 수 있다. 상기 분산액은 후술하는 용매일 수 있다.

[0036] 상기 무기 화합물은 상기 분산액 100 중량%에 대해 1 중량% 내지 50 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 40 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 30 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 20 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0037] 상기 무기 화합물이 분산된 분산액은 분산제를 더 포함할 수 있다. 상기 분산제로는 비이온성, 음이온성 또는 양이온성 분산제가 모두 사용 가능하며, 예를 들면 폴리알킬렌글리콜 및 이의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가알콜 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가물, 알코올알킬렌옥사이드 부가물, 술폰산 에스테르, 술폰산염, 카르복시산 에스테르, 카르복시산염, 알킬아미드알킬렌옥사이드 부가물, 알킬물민 등이 사용될 수 있다. 이들 분산제는 1

종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0038] 상기 분산제는 상기 표시장치 절연막 형성용 조성물의 총량에 대하여 0.01 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 분산제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 표시장치 절연막 형성용 조성물의 분산성이 우수해짐에 따라, 우수한 안정성, 현상성 및 패턴성을 얻을 수 있다.

[0039] 상기 무기 화합물이 분산된 분산액은 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 20 중량부, 예컨대 2 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 무기 화합물이 분산된 분산액이 상기 범위 내로 포함될 경우, UV투과를 감소시켜 표시장치의 외광반사 개선 효과가 있다.

[0040] 기타 무기 화합물에 대한 내용은 전술한 바와 같다.

[0041] 알칼리 가용성 수지

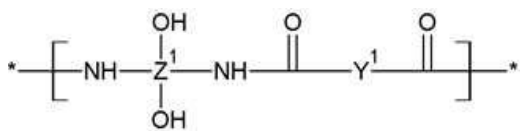
[0042] 상기 표시장치 절연막 형성용 조성물은 알칼리 가용성 수지를 포함한다.

[0043] 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리이미드 전구체 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0044] 상기 폴리이미드 전구체는 카르복실산을 포함하는데, 상기 카르복실산은 알칼리 수용액에 대한 용해도가 너무 커서 원하는 패턴을 얻기가 어렵다. 따라서, 상기 알칼리 가용성 수지는, 예컨대 폴리벤조옥사졸 전구체일 수 있다.

[0045] 상기 폴리벤조옥사졸 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] 상기 화학식 1에서,

[0049] Z^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기이고,

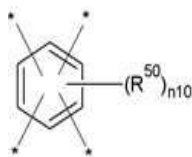
[0050] Y^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 유기기, 치환 또는 비치환된 2가 내지 6가의 C1 내지 C30 지방족 유기기 또는 치환 또는 비치환된 2가 내지 6가의 C3 내지 C30 지환족 유기기이다.

[0051] 상기 화학식 1에서, Z^1 은 방향족 유기기로서 방향족 디아민으로부터 유도되는 잔기일 수 있다.

[0052] 상기 방향족 디아민의 예로는 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시비페닐, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)프로판, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)술폰, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시-6-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시-2-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시-6-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시-2-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시-5-펜타플루오로에틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2-(3-아미노-4-히드록시-5-펜타플루오로에틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2-(3-히드록시-4-아미노-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2-(3-히드록시-4-아미노-6-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2-(3-히드록시-4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-2-트리플루오로메틸페닐)-2-(3-히드록시-4-아미노-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판 및 2-(3-아미노-4-히드록시-6-트리플루오로메틸페닐)-2-(3-히드록시-4-아미노-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

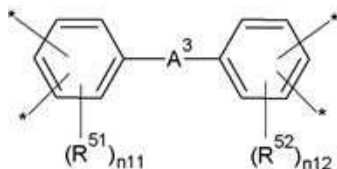
[0053] 상기 Z^1 의 예로는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 작용기를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] [화학식 2]



[0055]

[0056] [화학식 3]



[0057]

[0058] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[0059] A^3 은 단일결합, O, CO, CR⁴⁷R⁴⁸, SO₂, S, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 R⁴⁷ 및 R⁴⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기일 수 있고,

[0060] R⁵⁰ 내지 R⁵²는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 카르복실기, 히드록시기 또는 티올기일 수 있고,

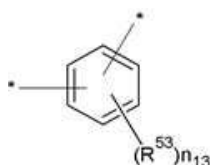
[0061] n10은 0 내지 2의 정수일 수 있고, n11 및 n12는 각각 0 내지 3의 정수일 수 있다.

[0062] 상기 화학식 1에서, Y¹은 방향족 유기기, 2가 내지 6가의 지방족 유기기 또는 2가 내지 6가의 지환족 유기기로, 디카르복실산의 잔기 또는 디카르복실산 유도체의 잔기일 수 있다. 구체적으로는 Y¹은 방향족 유기기 또는 2가 내지 6가의 지환족 유기기일 수 있다.

[0063] 상기 디카르복시산 유도체의 구체적인 예로는 4,4'-옥시디벤조일클로라이드, 디페닐옥시디카르보닐디클로라이드, 비스(페닐카르보닐클로라이드)술폰, 비스(페닐카르보닐클로라이드)에테르, 비스(페닐카르보닐클로라이드)페논, 프탈로일디클로라이드, 테레프탈로일디클로라이드, 이소프탈로일디클로라이드, 디카르보닐디클로라이드, 디페닐옥시디카르복실레이트디벤조트리아졸 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

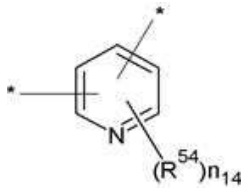
[0064] 상기 Y¹의 예로는 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되는 작용기를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] [화학식 4]



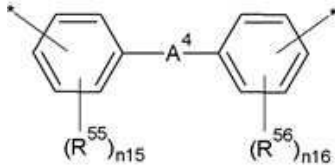
[0066]

[0067] [화학식 5]



[0068]

[0069] [화학식 6]



[0070]

[0071] (상기 화학식 4 내지 화학식 6에서,

[0072] R^{53} 내지 R^{56} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기일 수 있고,

[0073] $n13$ 내지 $n16$ 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수일 수 있고,

[0074] A^4 는 단일결합, O, $CR^{47}R^{48}$, CO, CONH, S 또는 SO_2 일 수 있고, 상기 R^{47} 및 R^{48} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기일 수 있다.

[0075] 상기 알칼리 가용성 수지는 3,000 g/mol 내지 300,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 알칼리 가용성 수지의 중량평균 분자량이 상기 범위인 경우, 현상 시 비노광부에서 충분한 잔막율을 얻을 수 있고, 효율적으로 패터닝을 할 수 있다.

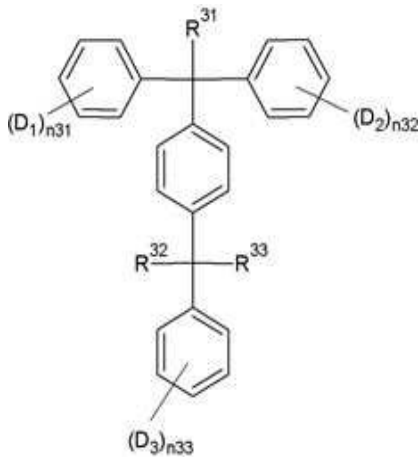
[0076] 상기 알칼리 가용성 수지, 예컨대 폴리벤조옥사졸 전구체는 말단의 어느 한쪽 또는 양쪽에, 반응성 말단봉쇄 단량체로부터 유도된 열중합성 관능기를 가질 수 있다. 상기 반응성 말단봉쇄 단량체는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 모노아민류, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 모노엔하이드라이드류 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다. 상기 모노아민류는 톨루이딘, 디메틸아닐린, 에틸아닐린, 아미노페놀, 아미노벤질알콜, 아미노인단(aminoindan), 아미노아세톤페논 또는 이들의 조합 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 감광성 디아조퀴논 화합물

[0078] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물로는 1,2-벤조퀴논디아지드 구조 또는 1,2-나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0079] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물의 대표적인 예로는 하기 화학식 7 및 화학식 9 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] [화학식 7]



[0081]

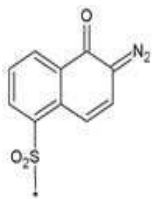
[0082] 상기 화학식 7에서,

[0083] R^{31} 내지 R^{33} 은 각각 독립적으로, 수소, 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고, 예컨대 CH_3 일 수 있고,

[0084] D_1 내지 D_3 는 각각 독립적으로, OQ이고, 상기 Q는 수소, 또는 하기 화학식 8a 또는 화학식 8b일 수 있으며, 이 때 Q는 동시에 수소일 수는 없고,

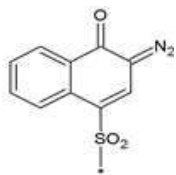
[0085] n_{31} 내지 n_{33} 은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[0086] [화학식 8a]



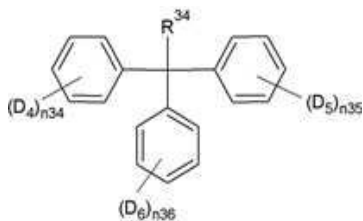
[0087]

[0088] [화학식 8b]



[0089]

[0090] [화학식 9]



[0091]

[0092] 상기 화학식 9에서,

[0093] R^{34} 는 수소 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

[0094] D_4 내지 D_6 는 OQ이고, 상기 Q는 상기 화학식 7에 정의된 것과 동일하고,

[0095] n_{34} 내지 n_{36} 은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

네이트, 프로필렌글리콜에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트류; 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르 등의 디프로필렌글리콜알킬에테르류; 부틸렌글리콜모노메틸에테르, 부틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 부틸렌글리콜모노메틸에테르류; 디부틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸렌 글리콜디에틸에테르 등의 디부톤렌글리콜알킬에테르류; 또는 감마부티로락톤 등을 사용할 수 있다.

[0115] 상기 용매는 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 100 중량부 내지 1500 중량부, 예컨대 200 중량부 내지 900 중량부로 포함될 수 있다. 용매가 상기 범위로 포함될 경우, 인쇄성이 양호하고, 코팅 평탄성이 향상될 수 있다.

[0116] 기타 첨가제

[0117] 일 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물은 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0118] 기타 첨가제로는 막 두께의 얼룩을 막거나, 현상성을 개선하기 위해 적당한 계면활성제 또는 레벨링제를 첨가제로 더욱 사용할 수도 있다. 또한 기관과의 접착력을 증진시키기 위한 접착력 증진제로 실란 커플링제를 첨가제로 더욱 사용할 수도 있다. 또한, 상기 기타 첨가제를 2종 이상 사용할 수도 있다.

[0119] 상기 계면활성제는 실록산계 계면활성제 또는 불소 원자를 가지는 계면활성제를 포함하며, 계면활성제는 감광성 수지 조성물 총량에 대해 0.005 중량부 내지 0.3 중량부로 포함될 수 있다. 계면활성제가 감광성 수지 조성물 총량에 대해 0.005 중량부 미만으로 포함될 경우 막의 균일도가 떨어지고, 얼룩이 쉽게 발생하고, 기관 끝 부분에 코팅된 감광성 수지액이 기관 안으로 말리는 현상이 발생한다. 또한 계면활성제가 감광성 수지 조성물 총량에 대해 0.3 중량부 초과로 포함될 경우 조성물의 코팅 시에 코팅면이 뿌옇게 변하는 백화현상이 발생하게 되고, 현상 시에는 백화현상이 더욱 심해지게 된다. 이것은 코팅 표면이 극단적으로 소수성으로 변하여, 수분 등이 코팅면에 부착되어 산란을 일으키기 때문이다.

[0120] 상기 실록산계 계면활성제는, 코팅막에 얼룩 발생을 억제하고, 코팅(coating) 특성을 향상시키는 효과가 크며, 또한 상기 불소 원자를 가지는 계면활성제는 코팅막의 핀(pin) 흔적 얼룩 및 버나드셀 발생 등을 억제하는 효과가 크다.

[0121] 상기 실록산계 계면활성제는 예컨대, 독일 BYK社의 BYK 시리즈가 있으며, 상기 불소 원자를 가지는 계면활성제는 예컨대, 대일본 잉크(ink) 공업社의 "메가 페이스(Mega Face) 시리즈" 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0122] 한편, 접착력 증진제로서 실란 커플링제를 사용할 경우 기관과의 밀착력을 향상시킬 수 있다. 상기 실란 커플링제는 예컨대, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐 트리클로로실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란; 또는 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디 에톡시실란; 트리메톡시[3-(페닐아미노)프로필]실란 등의 탄소-탄소 불포화 결합 함유 실란 화합물, 메틸트리메톡시실란 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0123] 또 다른 일 구현예는 상기 표시장치 절연막을 포함하는 디스플레이 소자를 제공한다. 상기 디스플레이 소자는 예컨대, 액정 표시 장치(LCD) 또는 유기 발광 장치(OLED) 일 수 있으며, 구체적으로는 유기 발광 장치(OLED)일 수 있다.

[0124] 실시예

[0125] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0126] (알칼리 가용성 수지 합성)

[0127] [합성예 1] 알칼리 가용성 수지의 합성

[0128] 교반기, 온도조절 장치, 질소가스주입 장치, 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2-비스(3-아미노-4-하드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 12.4 g 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 125g을 넣어 용해시킨다.

[0129] 고체가 완전 용해되면 촉매로서 피리딘을 4.2 g 투입하고 온도를 0℃ 내지 5℃로 유지하면서 4,4'-옥시디벤조일 클로라이드 9.4 g을 NMP 100g에 넣어 용해시킨 용액을 장착된 4구 플라스크에 30분간 천천히 적하시킨다. 적하가 완료된 후 1시간 동안 0℃ 내지 5℃에서 반응을 수행하고, 상온으로 온도를 올려 1시간 동안 반응을 시킨다.

[0130] 여기에 5-노보렌-2,3-디카르복시엔하이드라이드를 1.1g 을 투입하고 70℃에서 24시간 동안 교반한 후, 반응을 종료한다. 반응혼합물은 물/메탄올 = 10/1(용적비)의 용액에 투입하여 침전물을 생성시키고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 80℃ 온도의 진공 하에서 24 시간 이상 건조하여 폴리벤조옥사졸 전구체(a)를 얻는다.

[0131] [합성예 2] 알칼리 가용성 수지의 합성

[0132] 5-노보렌-2,3-디카르복시엔하이드라이드를 말레익엔하이드라이드로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리벤조옥사졸 전구체(b)를 얻는다.

[0133] [합성예 3] 알칼리 가용성 수지의 합성

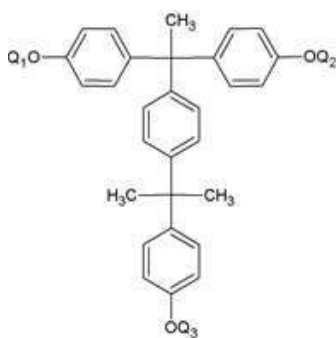
[0134] 5-노보렌-2,3-디카르복시엔하이드라이드를 아코니틱엔하이드라이드로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리벤조옥사졸 전구체(c)를 얻는다.

[0135] (표시장치 절연막 형성용 감광성 수지 조성물 제조)

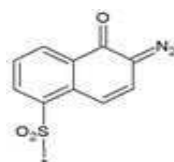
[0136] [실시예 1]

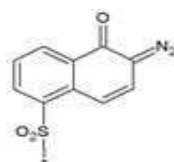
[0137] 합성예 1에서 제조한 폴리벤조옥사졸 전구체(a) 10g을 γ-부티로락톤(GBL) 35g에 용해시킨 후, 하기 화학식 A로 표시되는 감광성 디아조퀴논 화합물 2.9g 및 비가역성 변색 무기안료(Ni(HCOO)₂·H₂O) 분산액 0.3g을 넣고 용해한 후 0.45μm의 플루오르수지제 필터로 여과하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0138] [화학식 A]



[0139]



[0140] (상기 화학식 A에서, Q₁, Q₂ 및 Q₃ 중, 일부는  로 치환되어 있고, 나머지는 수소이다. 단, Q₁, Q₂, Q₃ 중 적어도 하나는 수소이다.)

[0141] [실시예 2]

[0142] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 0.4g으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장

치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0143] [실시예 3]

[0144] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 0.5g으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0145] [실시예 4]

[0146] 합성예 1에서 제조한 알칼리 가용성 수지(a)를 합성예 2에서 제조한 알칼리 가용성 수지(b)로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0147] [실시예 5]

[0148] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 0.4g으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0149] [실시예 6]

[0150] 합성예 1에서 제조한 알칼리 가용성 수지(a)를 합성예 3에서 제조한 알칼리 가용성 수지(c)로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0151] [실시예 7]

[0152] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 0.4g으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0153] [비교예 1]

[0154] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 포함하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0155] [비교예 2]

[0156] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 포함하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0157] [비교예 3]

[0158] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 카본블랙 분산액(CF Pattern Black CI-M-400, 사카타 잉크社)으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0159] [비교예 4]

[0160] 비가역성 변색 무기안료 분산액을 유기흑색안료 분산액(Irgaphor[®] Black S 0100 CF, BASF社)으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 표시장치 절연막 형성용 조성물을 얻는다.

[0161] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 비교예 4에 따른 표시장치 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 조성을 정리하면, 하기 표 1과 같다.

표 1

[0162] (단위: g)

구분	알칼리 가용성 수지	감광성 디아조퀴논 화합물	변색 무기안료 분산액	카본블랙 분산액	유기흑색안료 분산액
실시예 1	(a) 10	2.9	0.3	-	-
실시예 2	(a) 10	2.9	0.4	-	-
실시예 3	(a) 10	2.9	0.5	-	-
실시예 4	(b) 10	2.9	0.3	-	-
실시예 5	(b) 10	2.9	0.4	-	-
실시예 6	(c) 10	2.9	0.3	-	-
실시예 7	(c) 10	2.9	0.4	-	-
비교예 1	(a) 10	2.9	-	-	-
비교예 2	(b) 10	2.9	-	-	-
비교예 3	(a) 10	2.9	-	0.3	-
비교예 4	(a) 10	2.9	-	-	0.3

[0163] (평가)

[0164] 도막 및 패턴 형성

[0165] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 비교예 4에 따라 제조된 표시장치 절연막 형성용 조성물을 스핀코터를 이용해 ITO Glass에 도포하여 코팅한 후, 핫플레이트 상에서 120℃로 2 분간 가열하여 표시장치 절연막 형성용 조성물이 도포된 도막을 형성한다.

[0166] 상기 도막에 다양한 크기의 패턴이 새겨진 마스크를 사용하여 일본 Nikon社의 I-line stepper(NSR i10C)로 노광한 후, 상온에서 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 40초, 2 퍼들(puddle)을 통해 노광부를 용해 제거한 후, 순수로 30초간 세척하였다. 이어서, 얻어진 패턴을 전기로를 이용하여 산소 농도 1000ppm 이하에서, 250℃로 30분 동안 경화시켜 패턴을 얻는다.

[0167] 감도 측정

[0168] 감도는 노광 및 현상 후 10 μm L/S 패턴이 1 대 1의 선폭으로 형성되는 노광시간을 구하여 이를 최적 노광 시간으로 한다. 해상도는 상기 최적 노광 시간에 있어서의 최소의 패턴 치수를 해상도로 하여 측정한다.

[0169] 잔사 및 잔여물 평가

[0170] 상기 제조된 표시장치 절연막 형성용 조성물을 이용하여 형성된 패턴의 잔사 수준을 광학현미경으로 확인한다. 잔사 평가 기준은 다음과 같다.

[0171] <잔사 평가 기준>

[0172] ○: 현상 잔여물이 관찰된 경우

[0173] X : 현상 잔여물이 관찰되지 않은 경우

[0174] (4) 투과도의 평가.

[0175] 경화 전/후의 투과도는 분광기(Otsuka Electronics Co.,Ltd.,Japan제품의 'MCPD2000')를 사용하여 측정된다.

[0176] 테이퍼 앵글의 평가

[0177] 가열 처리 후의 내열성 수지 코팅막으로 형성된 20μm 패턴 라인의 단면을 주사형 전자 현미경(Hitachi 社의 'S-

4800')으로 관찰하여, 테이퍼 앵글을 측정한다.

[0178] 상기 평가에 대한 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0179]

구분	감도 (mJ/cm^2)	잔여물 유무	경화 후 투과도(%)	테이퍼 앵글($^\circ$)
실시예 1	102	×	47	40
실시예 2	105	×	42	43
실시예 3	107	×	31	45
실시예 4	111	×	49	41
실시예 5	115	×	37	43
실시예 6	81	×	48	35
실시예 7	85	×	37	36
비교예 1	100	×	80	40
비교예 2	110	×	78	40
비교예 3	251	○	35	43
비교예 4	225	×	50	45

[0180] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 7에 따른 표시장치 절연막 형성용 조성물을 사용하여 제조된 표시장치 절연막은 비교예 1 내지 비교예 4에 따른 표시장치 절연막 형성용 조성물을 사용하여 제조된 표시장치 절연막에 비해, 감도가 우수하고, 잔여물 발생이 없으며, 경화 후 투과도가 낮아 외광 반사 개선 효과가 우수함을 알 수 있고, 따라서 유기 발광 장치 등의 절연막으로 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

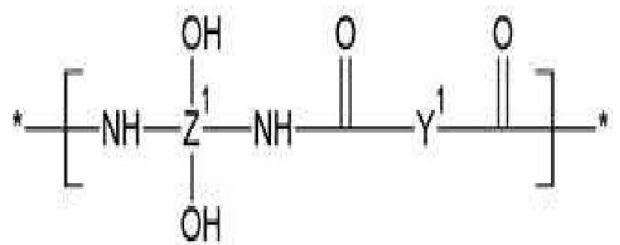
[0181] 이상 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

专利名称(译)	显示器件绝缘膜和包括其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101959408B1	公开(公告)日	2019-03-18
申请号	KR1020140157080	申请日	2014-11-12
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	이진영 이범진 강진희 김대운 김상수 이종화 황인철		
发明人	이진영 이범진 강진희 김대운 김상수 이종화 황인철		
IPC分类号	H01L51/52 H01L27/32		
CPC分类号	H01L27/3258 H01L51/5253 H01L51/5281 H01L51/5284 H01L2251/301		
审查员(译)	Jeongmyeong周		
其他公开文献	KR1020160056597A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种显示装置绝缘膜，该绝缘膜包括在140°C至300°C的温度下会变色并且在500nm至800nm下具有60%以下的透射率的无机化合物。

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,