



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월11일
(11) 등록번호 10-2325621
(24) 등록일자 2021년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/013 (2018.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/10 (2018.01) C08K 3/30 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) G02F 1/017 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 3/013 (2018.01)
C08J 5/18 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2020-0182997(분할)

(22) 출원일자 2020년12월24일

심사청구일자 2020년12월24일

(65) 공개번호 10-2021-0005821

(43) 공개일자 2021년01월15일

(62) 원출원 특허 10-2014-0076424

원출원일자 2014년06월23일

심사청구일자 2018년12월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-132144 2013년06월24일 일본(JP)

JP-P-2014-107796 2014년05월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003137912 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 강윤욱

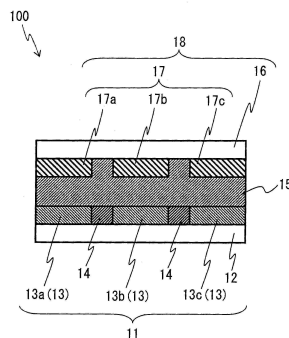
(54) 발명의 명칭 경화성 수지 조성물, 경화막, 파장 변환 필름, 발광층의 형성 방법 및 발광 표시 소자

(57) 요약

(과제) 반도체 양자 도트를 포함하고, 형광 특성이 우수한 고신뢰성의 경화막을 간편하게 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하고, 경화막을 제공하며, 발광 소자, 파장 변환 필름 및 발광층의 형성 방법을 제공한다.

(해결 수단) [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물, [B] 반도체 양자 도트 및, [C] 탄화수소계 용제를 함유하는 경화성 수지 조성물을 형성한다. 이 경화성 수지 조성물을 이용하여, 기관(12) 상에 경화막을 형성한다. 이 경화막은 파장 변환 필름이 되고, 이것을 발광층(13)으로서 이용하여, 파장 변환 기관(11)을 형성한다. 광원(17)을 구비한 광원 기관(18)과 조합하여, 발광 표시 소자(100)를 구성한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C08K 3/10 (2013.01)
C08K 3/30 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
G02F 1/017 (2013.01)
G02F 1/01791 (2021.01)
H01L 51/502 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007147665 A*
JP2009536679 A
W02012164284 A2
KR1020090046871 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

[A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물,

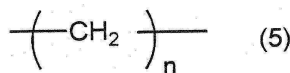
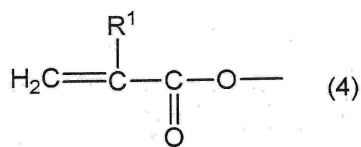
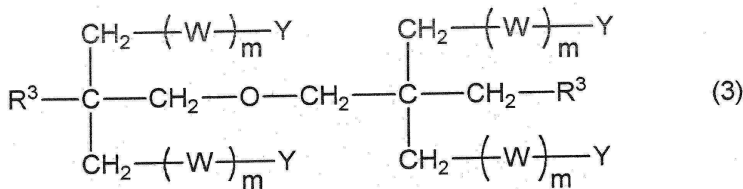
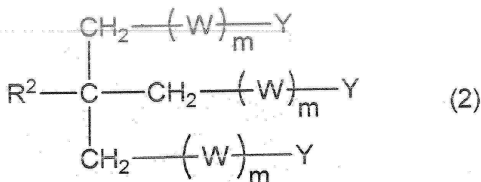
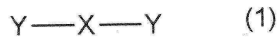
[B] 반도체 양자 도트,

[C] 탄화수소계 용제 및,

[E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체를 함유하고,

상기 [A] 화합물이, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물 및 하기식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물인

경화성 수지 조성물:



(식 (1) 중, X는 식 (5)로 나타나는 2개의 기를 나타내고, 식 (5) 중, n은 7~20의 정수를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고;

식 (2) 중, R²는 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내고;

식 (3) 중, R³은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타냄).

청구항 2

제1항에 있어서,

추가로 [D] 중합성 개시제를 함유하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 [D] 중합성 개시제가, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 함유하는 중합성 개시제인, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

[B] 반도체 양자 도트가, 2족 원소, 11족 원소, 12족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소 및 16족 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2종의 원소를 포함하는 화합물을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

[B] 반도체 양자 도트가, In을 구성 성분으로서 포함하는 화합물을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

[B] 반도체 양자 도트가, InP/ZnS 화합물, CuInS₂/ZnS 화합물, AgInS₂ 화합물, (ZnS/AgInS₂) 고용체/ZnS 화합물, Zn 도핑된 AgInS₂ 화합물 및 Si 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

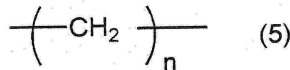
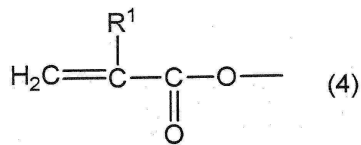
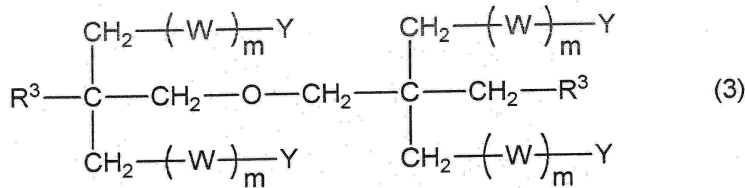
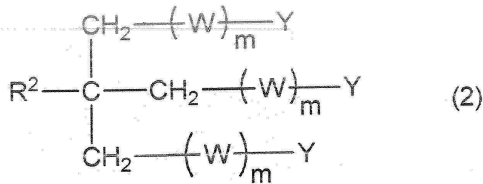
[A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물,

[B] 반도체 양자 도트 및,

[C] 탄화수소계 용제를 함유하고,

상기 [A] 화합물이, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물 및 하기식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물인

경화성 수지 조성물:



(식 (1) 중, X는 식 (5)로 나타나는 2개의 기를 나타내고, 식 (5) 중, n은 7~20의 정수를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고;

식 (2) 중, R²은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내고;

식 (3) 중, R³은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타냄).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 경화막.

청구항 9

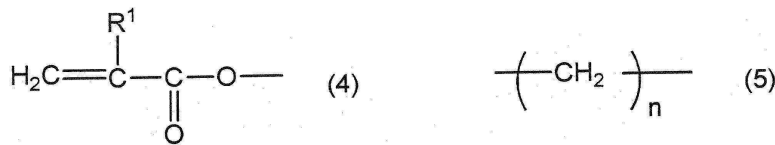
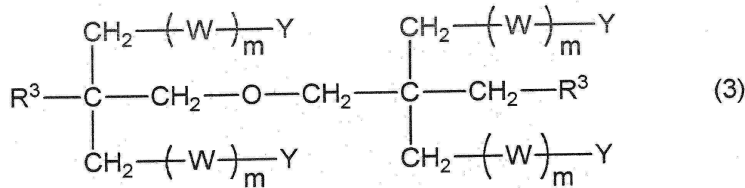
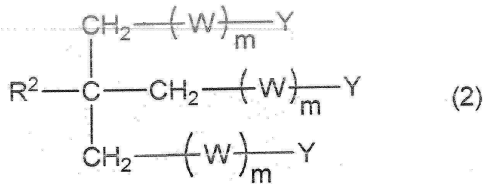
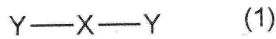
[A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물,

[B] 반도체 양자 도트 및,

[C] 탄화수소계 용제를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 파장 변환 필름이며,

상기 [A] 화합물이, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물 및 하기식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물인

과장 변환 필름:



(식 (1) 중, X는 식 (5)로 나타나는 2개의 기를 나타내고, 식 (5) 중, n은 7~20의 정수를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고;

식 (2) 중, R²은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내고;

식 (3) 중, R³은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타냄).

청구항 10

발광 소자의 발광층의 형성 방법으로서,

- (1) 경화성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
- (2) 공정 (1)에서 형성한 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- (3) 공정 (2)에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정 및,
- (4) 공정 (3)에서 현상된 도막을 노광하는 공정을 갖고,

상기 경화성 수지 조성물이, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물인 발광층의 형성 방법.

청구항 11

제8항에 기재된 경화막을 갖는, 발광 표시 소자.

청구항 12

제9항에 기재된 과장 변환 필름을 갖는, 발광 표시 소자.

청구항 13

- [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물,
- [B] 반도체 양자 도트,
- [C] 탄화수소계 용제 및,
- [E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체를 함유하는 경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 경화성 수지 조성물, 경화막, 발광 소자, 파장 변환 필름 및 발광층의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자를 가두기 위해 형성된 극소한 알갱이(도트)가, 양자 도트라고 칭해지며, 최근 주목을 끌고 있다. 1알갱이의 양자 도트의 크기는, 직경 수 나노미터로부터 수 10나노미터이며, 약 1만개의 원자로 구성되어 있다.

[0003] 양자 도트는, 태양 전지 패널의 반도체의 박막 중에 분산시키면, 에너지 변환 효율을 대폭으로 향상시킬 수 있는 점에서 태양 전지로의 적용이 검토되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1을 참조). 또한, 양자 도트의 사이즈를 바꿈(밴드 갭을 바꿈)으로써, 발광하는 형광의 색(발광 파장)을 바꾸는 것(파장 변환)을 할 수 있기 때문에, 바이오 연구에 있어서의 형광 프로브(비특허문헌 1을 참조)나, 파장 변환 재료로서의 표시 소자로의 적용(특허문헌 2 및 특허문헌 3을 참조)이 검토되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2006-216560호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2008-112154호
- (특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2009-251129호

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 가미타카, 「반도체 양자 도트, 그의 합성법과 생명 과학으로의 응용」, 생산과 기술, 제 63권, 제2호, 2011년, p58~p65

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 비특허문헌 1이나 특허문헌 1의 실시예에 나타나는 바와 같이, 대표적인 양자 도트는, II-V족의 반도체의 CdSe(셀렌화 카드뮴), CdTe(텔루르화 카드뮴) 및 PbS 등으로 이루어지는 반도체 양자 도트이다.

[0007] 그러나, 예를 들면, 주성분인 납(Pb)은, 독성으로의 우려가 잘 알려진 재료이다. 또한, 카드뮴(Cd)과 그의 화합물은, 저농도에서도 매우 강한 독성을 나타내고, 신장 기능 장애나 발암성이 우려되는 재료이다. 따라서, 보다 안전한 재료로 이루어지는 반도체 양자 도트의 형성이 요구되고 있다.

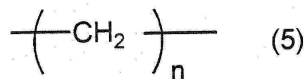
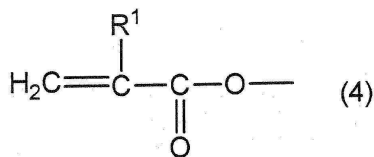
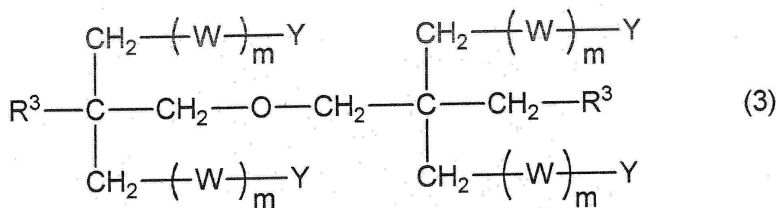
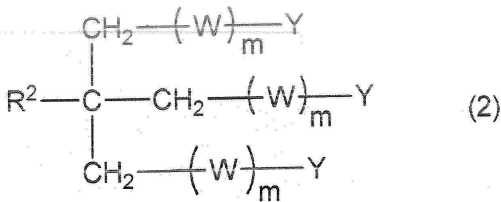
[0008] 또한, 반도체 양자 도트를 태양 전지 패널이나 표시 소자의 디스플레이 등에 적용하고자 하는 경우, 그 형광 발광을 이용하기 때문에, 입자 형태의 반도체 양자 도트로 이루어지는 막이나 층의 형성이 요구되는 경우가 있다. 즉, 형광 발광을 나타내는, 파장 변환막(파장 변환 필름) 또는 발광층의 형성이 요구되는 경우가 있다.

- [0009] 입자 형태의 반도체 양자 도트를 이용한 발광층의 형성 방법으로서, 예를 들면, 특허문헌 1의 실시예나 특허 문헌 2에 나타나는 바와 같이, 적당한 기판 상에, 직접, 반도체 양자 도트로 이루어지는 층을 형성하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이러한 형성 방법으로는, 얻어지는 발광층의 안정성이 부족하다. 특히, 반도체 양자 도트로 이루어지는 층과 기판과의 결합성에 우려가 있다.
- [0010] 그래서, 입자 형태의 반도체 양자 도트를 수지 재료 중에 혼합 또는 매입하여, 층 또는 막을 구성하는 방법이 제안되고 있다. 그러나, 반도체 양자 도트를 이용하고, 높은 분산성을 실현하여 반도체 양자 도트로서의 형광 특성을 유지하면서, 수지와 함께 층이나 막의 형성을 행하는 방법은 충분한 검토가 이루어져 있지 않다.
- [0011] 그 때문에, 반도체 양자 도트를 수지 재료와 함께 이용하고, 높은 분산성을 실현하여 반도체 양자 도트의 형광 발광 특성을 저하시키는 일 없이, 반도체 양자 도트의 층 또는 막을 형성하고, 고신뢰성의 발광층 또는 파장 변환 필름을 형성하는 기술이 요구되고 있다. 특히, 반도체 양자 도트와 함께 이용되고, 반도체 양자 도트나 수지로 이루어지는 발광층이나 파장 변환 필름의 형성에 적합한 수지 재료가 요구되고 있다.
- [0012] 그 경우, 수지 재료는, 특히, 안전한 재료로 이루어지는 반도체 양자 도트와 함께 이용되고, 발광층이나 파장 변환 필름의 형성에 적합한 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 반도체 양자 도트와 수지 재료로 이루어지는 발광층이나 파장 변환 필름은, 간편한 형성이 가능하고, 높은 생산성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 따라서, 그 반도체 양자 도트와 수지 재료로 이루어지는 발광층이나 파장 변환 필름의 형성에는, 예를 들면, 도포 등의 간편한 형성 방법을 이용할 수 있는 것이 바람직하다. 그리고, 그 발광층이나 파장 변환 필름은, 예를 들면, 반도체 양자 도트와 수지 성분을 포함하는 액상의 수지 조성물로부터, 도포 등의 방법을 이용하여 형성할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0014] 그 때문에, 반도체 양자 도트와 수지 성분을 포함하여 조제되고, 도포 등의 방법의 이용에 의해, 발광층이나 파장 변환 필름을 형성할 수 있는 수지 조성물이 요구되고 있다.
- [0015] 그리고 또한, 그 수지 조성물은, 우수한 패터닝성을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 발광층이나 파장 변환 필름을 형성하는 수지 조성물은, 예를 들면, 발광 표시 소자 등의 발광 소자의 구성에 적합하게 이용할 수 있도록, 패터닝이 가능한 것이 바람직하다. 그 경우, 패터닝된 발광층이나 파장 변환 필름의 형성은, 예를 들면, 포토리소그래피법 등의 이용이 가능하고, 간편하게 실현할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0016] 그 때문에, 포토리소그래피법 등의 공지의 패터닝 방법을 이용하여, 패터닝된 발광층이나 파장 변환 필름을 간편하게 형성할 수 있는 감방사선성의 경화성 수지 조성물이 요구되고 있다.
- [0017] 본 발명은, 이상과 같은 문제를 감안하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 반도체 양자 도트를 포함하고, 형광 특성이 우수한 고신뢰성의 경화막을 간편하게 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명의 목적은, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 형광 특성이 우수하고, 높은 신뢰성을 갖는 경화막을 제공하는 것에 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 목적은, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 발광층을 갖는 발광 소자를 제공하는 것에 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 목적은, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 형광 특성이 우수하고, 높은 신뢰성을 갖는 파장 변환 필름을 제공하는 것에 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 목적은, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용한 발광층의 형성 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0022] 본 발명의 기타 목적 및 이점은, 이하의 기재로부터 명백해질 것이다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명의 제1 태양(態樣)은,
- [0024] [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물,
- [0025] [B] 반도체 양자 도트 및,
- [0026] [C] 탄화수소계 용제

- [0027] 를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 추가로 산소 원자 함유 유기 용제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 추가로 [D] 중합성 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [D] 중합성 개시제가, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 함유하는 중합성 개시제인 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 추가로 [E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0032] 본 발명 제1 태양에 있어서, [B] 반도체 양자 도트가, 2족 원소, 11족 원소, 12족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소 및 16족 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2종의 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [B] 반도체 양자 도트가, In을 구성 성분으로서 포함하는 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [B] 반도체 양자 도트가, InP/ZnS 화합물, CuInS₂/ZnS 화합물, AgInS₂ 화합물, (ZnS/AgInS₂) 고용체(solid solution)/ZnS 화합물, Zn 도핑된 AgInS₂ 화합물 및 Si 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 상기 [A] 화합물이, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물 및 하기식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물인 것이 바람직하다:



- [0036]
- [0037] (식 (1) 중, X는 식 (5)로 나타나는 2가의 기, 또는 탄소수 5~20의 2가의 지환식 탄화수소기를 나타내고, 식 (5) 중, n은 2~20의 정수를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고;
- [0038] 식 (2) 중, R²은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4

의 정수를 나타내고;

- [0039] 식 (3) 중, R^3 은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R^1 은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타냄).
- [0040] 본 발명의 제2 태양은, 본 발명의 제1 태양의 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 것을 특징으로 하는 경화막에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명의 제3 태양은, 본 발명의 제1 태양의 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 발광층을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 소자에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명의 제4 태양은, 본 발명의 제1 태양의 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 것을 특징으로 하는 파장 변환 필름에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명의 제5 태양은, 발광 소자의 발광층의 형성 방법으로서,
- [0044] (1) 본 발명의 제1 태양의 경화성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
- [0045] (2) 공정 (1)에서 형성한 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- [0046] (3) 공정 (2)에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정 및,
- [0047] (4) 공정 (3)에서 현상된 도막을 노광하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 발광층의 형성 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명의 제1 태양에 의하면, 반도체 양자 도트를 포함하고, 형광 특성이 우수한 고신뢰성의 경화막을 간편하게 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물이 제공된다.
- [0049] 또한, 본 발명의 제2 태양에 의하면, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 형광 특성이 우수하고, 높은 신뢰성을 갖는 경화막이 제공된다.
- [0050] 또한, 본 발명의 제3 태양에 의하면, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 발광층을 갖는 발광 소자가 제공된다.
- [0051] 또한, 본 발명의 제4 태양에 의하면, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 형광 특성이 우수하고, 높은 신뢰성을 갖는 파장 변환 필름을 제공하는 것이다.
- [0052] 또한, 본 발명의 제5 태양에 의하면, 반도체 양자 도트를 포함하는 경화성 수지 조성물을 이용한, 발광 소자의 발광층의 형성 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1은 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 도막 형성 공정을 설명하는 기판의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 방사선 조사 공정을 개략적으로 설명하는 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 현상 공정을 설명하는 기판의 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 경화 공정을 설명하는 경화막 및 기판의 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 제3 실시 형태의 발광 표시 소자를 개략적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0055] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물, 즉, [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150~10000인 화합물(이하, 단순히 [A] 성분이라고도 함), [B] 반도체 양자 도트(이하, 단순히 [B] 성분이라고도 함) 및, [C] 탄

화수소계 용제(이하, 단순히 [C] 성분이라고도 함)를 함유하여 이루어지는 경화성의 수지 조성물이다.

- [0056] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, [C] 탄화수소계 용제를 함유하고, 도포 등의 간편한 막이나 층의 형성 방법에 적합한 액상의 수지 조성물이 된다.
- [0057] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, [A] 성분과 함께 [B] 반도체 양자 도트를 함유하지만, [C] 탄화수소계 용제를 함유함으로써, [B] 반도체 양자 도트의 양호한 분산 상태를 실현할 수 있다.
- [0058] [B] 반도체 양자 도트는, 높은 극성의 용제 중에서는 응집하는 경향이 있어, 양호한 분산 상태를 실현하는 것이 어렵다. [B] 반도체 양자 도트에 있어서, 응집은, 양자 도트로서의 특성을 손상시키게 된다. 그 한편으로, [B] 반도체 양자 도트는, 낮은 극성의 용제 중에서는 양호한 분산 상태를 실현하기 쉬운 경향을 갖는다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는, [C] 성분으로서 낮은 극성을 실현하는 것이 가능한 탄화수소계 용제를 함유한다. 그리고, 수지 성분으로서, [C] 탄화수소계 용제에 용해, 또는, 분산을 시키는 데에 적합한 것이 선택된다. 보다 구체적으로는, [C] 탄화수소계 용제에 용해, 또는, 분산을 시키는 데에 적합한, [A] 성분이 선택되어 함유된다.
- [0059] 그 결과, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, [B] 반도체 양자 도트의 양호한 분산 상태가 실현된 액상의 수지 조성물을 형성할 수 있다. 그리고, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 도포 등의 간편한 형성 방법을 이용하여, [B] 반도체 양자 도트의 분산된 층이나 막을 형성할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 감방사선성을 가질 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, [D] 중합성 개시제(이하, 단순히 [D] 성분이라고도 함), [E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체(이하, 단순히 [E] 성분이라고도 함)를 함유하는 것이 바람직하다. 그리고, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 그 감방사선성에 기초하여, 예를 들면, 포토리소그래피법 등을 이용한 패터닝이 가능하다.
- [0061] 또한, 본 발명에 있어서, 노광시에 있어서 조사되는 「방사선」에는, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 하전 입자선 등이 포함된다.
- [0062] 또한, 포토리소그래피법에는, 가공이나 처리를 받는 기관의 표면에, 소위 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트 막을 형성하는 공정, 빛이나 전자선을 조사하여 소정의 레지스트 패턴을 노광함으로써 레지스트 패턴 잠상을 형성하는 노광 공정, 필요에 따라서 가열 처리하는 공정, 이어서 이것을 현상하여 소망하는 미세 패턴을 형성하는 현상 공정 및, 이 미세 패턴을 마스크로 하여 기관에 대하여 에칭 등의 가공을 행하는 공정 등이 포함된다.
- [0063] 그리고, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 필요한 경우에 패터닝이 시행되어, 본 발명의 경화막을 형성한다. 본 발명의 경화막은, 수지 중에 [B] 반도체 양자 도트가 포함되어 구성된다.
- [0064] 그리고, 본 발명의 경화막은, [B] 반도체 양자 도트에 기초하는 형광 발광(과장 변환) 기능을 갖는다. 그 때문에, 여기광과 상이한 파장의 형광을 발광하는 과장 변환 필름이나 발광층으로서의 이용이 가능하다.
- [0065] 특히, 본 발명의 경화막은, 발광 소자의 발광층으로서의 이용에 적합하며, 후술하는 본 발명의 발광 소자의 구성에 이용할 수 있다.
- [0066] 이하, 본 발명의 경화성 수지 조성물, 경화막, 발광 소자, 과장 변환 필름 및, 발광층의 형성 방법에 대해서 설명한다.
- [0067] 실시 형태 1.
- [0068] <경화성 수지 조성물>
- [0069] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 전술한 바와 같이, [A] 성분, [B] 반도체 양자 도트 및, [C] 탄화수소계 용제를 필수 성분으로서 함유한다.
- [0070] [C] 탄화수소계 용제를 함유함으로써, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, [B] 반도체 양자 도트의 양호한 분산 상태가 실현된 액상의 수지 조성물을 형성할 수 있다. 그리고, 수지 성분인 [A] 성분으로서, [C] 탄화수소계 용제와 함께 이용되고, 용해 또는 분산이 가능한 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물 중에서 선택된다.
- [0071] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 도포 등의 방법을 이용하여, [B] 반도체 양자 도트를 함유하여 우수한 형광 발광(과장 변환) 기능(이하, 단순히, 형광성 또는 형광 특성 등이라고도 함)을 구비한 본 발명의 실시 형태의

경화막을 형성할 수 있다.

- [0072] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 감방사선성을 가질 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 또한, [D] 중합성 개시제를 함유하는 것이 바람직하고, 또한 추가로, [E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0073] 그리고, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 후술하는 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다.
- [0074] 이하에서, 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 함유 성분에 대해서 설명한다.
- [0075] [[A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물]
- [0076] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물을 함유한다.
- [0077] [A] 성분의 중합성기로서는, (메타)아크릴로일기, 비닐기, 옥시라닐기, 옥세타닐기를 들 수 있다. 이들 중, 특히 (메타)아크릴로일기가 바람직하다.
- [0078] [A] 성분의 중량 평균 분자량은 150 이상인데, 그것이 150 미만인 경우, 경화막으로서의 경화막 물성이 얻어지지 않는 경향이 있다. 또한, 분자량이 10000보다 큰 경우, 탄화수소계 용제에 용해되기 어려워지는 경향이 있다.
- [0079] 그리고, [A] 성분은, 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖고, 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물인 것이 바람직하다.
- [0080] 또한, 본 발명에 있어서, [A] 성분의 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량을 나타낸다.
- [0081] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 있어서, [A] 성분으로서, 다관능 아크릴레이트를 이용할 수 있다. 그 중에서도 [C] 탄화수소계 용제와 함께 이용되고, 용해 또는 분산이 가능한 다관능 아크릴레이트가 바람직하다.
- [0082] [A] 성분에 사용되는 다관능 아크릴레이트로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메타)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디(메타)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메타)아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 직쇄 알킬렌기 및 지환식 구조를 갖고, 또한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 수산기를 갖고, 또한 3개~5개의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트 화합물 등의 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0083] 다관능 아크릴레이트의 시판품으로서, 예를 들면,
- [0084] 아로닉스(Aronix)(등록상표) M-210, 동(同) M-220, 동 M-240, 동 M-270, 동 M-305, 동 M-309, 동 M-310, 동 M-315, 동 M-321, 동 M-400, 동 M-402, 동 M-405, 동 M-408, 동 M-450, 동 M-1310, 동 M-1600, 동 M-1960, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060, 동 M-8100, 동 M-8530, 동 M-8560, 동 M-9050, 동 TO-1450, 동 TO-1382(이상, 토아고세 주식회사 제조);
- [0085] KAYARAD(등록상표) DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120, 동 MAX-3510(이상, 닛폰카야쿠 주식회사 제조);
- [0086] 비스코트(Viscoat)(등록상표) 260, 동 295, 동 300, 동 310HP, 동 335HP, 동 360(이상, 오사카 유기화학공업 주식회사 제조);

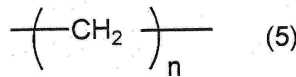
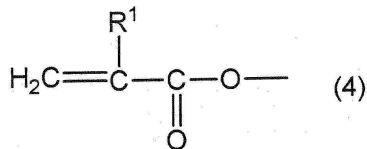
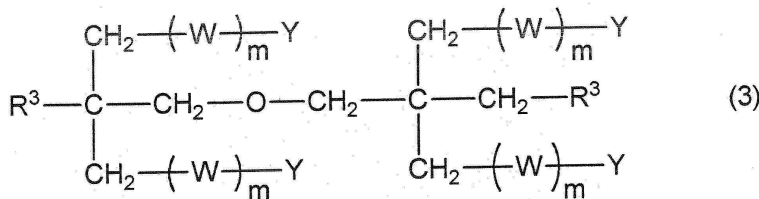
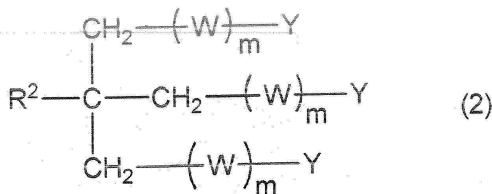
[0087] 우레탄아크릴레이트계 화합물로서,

[0088] 뉴 프론티어(NEW FRONTIER)(등록상표) R-1150(다이이치 공업제약 주식회사 제조);

[0089] KAYARAD(등록상표) DPHA-40H, 동 R-526, 동 R-167, 동 R-604, 동 R-684, 동 R-551, 동 R-712, 동 UX-2201, 동 UX-2301, 동 UX-3204, 동 UX-3301, 동 UX-4101, 동 UX-5000, 동 UX-6101, 동 UX-7101, 동 UX-8101, 동 UX-0937, 동 MU-2100, 동 MU-4001(이상, 닛폰카야쿠 주식회사 제조);

[0090] 아트레진(Art-Resin)(등록상표) UN-333, 동 UN-1255, 동 UN-6060PTM, 동 UN-7600, 동 UN-7700, 동 UN-9000PEP, 동 UN-9200A(이상, 네가미 공업 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0091] 또한, [A] 성분으로서, 특히, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물 및 하기식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물인 것이 바람직하다:



[0092]

[0093] (식 (1) 중, X는 식 (5)로 나타나는 2가의 기, 또는 탄소수 5~20의 2가의 지환식 탄화수소기를 나타내고, 식 (5) 중, n은 2~20의 정수를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고;

[0094] 식 (2) 중, R²은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타내고;

[0095] 식 (3) 중, R³은 수소 원자, 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고; Y는 식 (4)로 나타나는 기를 나타내고, R¹은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고; W는 에틸렌옥사이드기 또는 프로필렌옥사이드기를 나타내고, m은 0~4의 정수를 나타냄).

[0096] 이들 [A] 성분으로서 이용되는 식 (1), 식 (2), 식 (3)으로 나타나는 화합물 중, 특히 바람직하게 이용되는 것은 탄화수소계 용제로의 용해성이 우수한 관능기수 2~4의 다관능 아크릴레이트이며, 예를 들면 1,9-노난디올디아크릴레이트, 1,10-데칸디올디아크릴레이트, 1,12-도데칸디올디아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 다관능 아크릴레이트의 시판품으로서, 예를 들면,

- [0098] 아로닉스(등록상표) M-310, 동 M-321, 동 M-408(이상, 토아고세 주식회사 제조);
- [0099] NK에스테르(등록상표) A-NOD-N, 동 A-DOD-N, 동 A-DCP, 동 A-TMPT-3PO, 동 A-TMPT-6PO, 동 AD-TMP-L, 동 AD-TMP-4P(이상, 신나카무라 화학공업 주식회사 제조);
- [0100] 뉴 프론티어(등록상표) L-C9A, 동 TMP-3P(이상, 다이이치 공업계약 주식회사 제조);
- [0101] 비스코트(등록상표) 260, (이상, 오사카 유기화학공업 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0102] 이상의 [A] 성분은, 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되어, 용해, 또는, 분산되고, 도포 등의 간편한 형성 방법을 이용하여 층이나 막을 형성하는 액상의 수지 조성물을 형성할 수 있다.
- [0103] [[B] 반도체 양자 도트]
- [0104] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 필수 성분인 [B] 반도체 양자 도트는, Cd나 Pb를 구성 성분으로 하지 않고, 예를 들면, In(인듐)이나 Si(규소) 등을 구성 성분으로 하여 구성된, 안전한 재료로 이루어지는 반도체 양자 도트이다.
- [0105] [B] 반도체 양자 도트는, 2족 원소, 11족 원소, 12족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소 및 16족 원소로 나타나는 원소의 군으로부터 선택되는 적어도 2종 이상의 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는, 반도체 양자 도트인 것이 바람직하다.
- [0106] 그리고, 보다 구체적으로는, 사람에게 대한 안전성에 대해서 우려가 큰, 예를 들면, Pb 및 Cd 등의 원소가 제외되고, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Cu(구리), Ag(은), 금(Au), 아연(Zn), B(붕소), Al(알루미늄), Ga(갈륨), In(인듐), Tl(탈륨), C(탄소), Si(규소), Ge(게르마늄), Sn(주석), N(질소), P(인), As(비소), Sb(안티몬), Bi(비스무트), O(산소), S(황), Se(셀레늄), Te(텔루륨) 및 Po(폴로늄)군으로부터 선택되는 적어도 2종 이상의 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는, 반도체 양자 도트인 것이 바람직하다.
- [0107] 이때, [B] 반도체 양자 도트가 500nm~600nm의 파장 영역에 형광 극대를 갖는 화합물 (a) 및/또는 600nm~700nm의 파장 영역에 형광 극대를 갖는 화합물 (b)로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0108] [B] 반도체 양자 도트는, 이러한 형광 발광 특성을 갖는 화합물 (a) 및/또는 화합물 (b)로 이루짐으로써, 500nm~600nm의 파장 영역 및/또는, 600nm~700nm의 파장 영역에 형광 극대를 가질 수 있다. 그 결과, [B] 반도체 양자 도트를 함유하는 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 가시역(域)의 빛을 이용하여 화상의 표시를 행하는 발광 소자의 발광층의 구성에 적합한 경화막을 형성할 수 있다.
- [0109] 그리고 또한, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되는 [B] 반도체 양자 도트가, In을 구성 성분으로서 포함하는 화합물로 이루어지는 반도체 양자 도트인 것이 보다 바람직하다. 또한 그 외에, [B] 반도체 양자 도트로서는, Si 또는 Si 화합물을 들 수 있다.
- [0110] [B] 반도체 양자 도트로서, Si 또는 Si 화합물 중, Si가 특히 바람직하다.
- [0111] [B] 반도체 양자 도트의 성분 구성을 전술한 바와 같이 함으로써, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 안전하고, 우수한 형광 특성을 갖는 경화막을 형성할 수 있고, 나아가서는, 안전하고, 우수한 형광 특성을 갖는 파장 변환 필름이나 발광 소자의 발광층을 형성할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되는 [B] 반도체 양자 도트는, 1종의 화합물로 이루어지는 균질 구조형 및, 2종 이상의 화합물로 이루어지는 코어 셸 구조형으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조형의 반도체 양자 도트인 것이 바람직하다.
- [0113] 코어 셸 구조형의 [B] 반도체 양자 도트는, 1개의 종류의 화합물로 코어 구조를 형성하고, 다른 화합물로 코어 구조의 주위를 피복하여 구성된다. 예를 들면, 밴드 갭이 보다 큰 반도체로 코어의 반도체를 피복함으로써, 광여기(光勵起)에 의해 생성된 여기자(勵起子)(전자-정공대(正孔對))는 코어 내에 갇힌다. 그 결과, 양자 도트 표면에서의 무복사 전이의 확률이 감소하여, 발광의 양자 수율 및 [B] 반도체 양자 도트의 형광 특성의 안정성이 향상된다.
- [0114] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되는 [B] 반도체 양자 도트는, 성분 구성과 구조를 고려한 경우, 코어 셸 구조형 반도체 양자 도트인 InP/ZnS, CuInS₂/ZnS 및 (ZnS/AgInS₂) 고용체/ZnS, 그리고, 균질 구조형 반도체 양자 도트인 AgInS₂ 및 Zn 도핑된 AgInS₂로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

- [0115] 이상으로부터, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되는 [B] 반도체 양자 도트는, InP/ZnS 화합물, CuInS₂/ZnS 화합물, AgInS₂ 화합물, (ZnS/AgInS₂) 고용체/ZnS 화합물, Zn 도핑된 AgInS₂ 화합물 및 Si 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것이 바람직하다.
- [0116] 이상에서 예시한 [B] 반도체 양자 도트에 의해, 그것을 함유하는 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 안전하고, 보다 우수한 형광 특성을 갖는 경화막을 형성하고, 나아가서는, 보다 우수한 형광 특성의 파장 변환 필름이나 발광 소자의 발광층을 형성할 수 있다.
- [0117] 또한, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되는 [B] 반도체 양자 도트는, 평균 입경이 0.5nm~20nm인 것이 바람직하고, 1.0nm~10nm인 것이 보다 바람직하다. 평균 입경이 0.5nm 미만인 경우에는, [B] 반도체 양자 도트를 조제하는 것이 어렵고, 조제를 할 수 있었다고 해도, [B] 반도체 양자 도트의 형광 특성이 불안정해지는 경우가 있다. [B] 반도체 양자 도트의 평균 입경이 20nm를 초과하는 경우에는, 반도체 양자 도트의 크기에 의한 양자 가두기 효과가 얻어지지 않는 경우가 있어, 소망으로 하는 형광 특성이 얻어지지 않아, 바람직하지 않다.
- [0118] 또한, [B] 반도체 양자 도트의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 구 형상, 막대 형상, 원반 형상, 그 외의 형상이라도 좋다. 양자 도트의 입경, 형상, 분산 상태 등의 정보에 대해서는, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 얻을 수 있다.
- [0119] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 함유되는 [B] 반도체 양자 도트를 얻는 방법으로서, 배위성 유기 용제 중에서 유기 금속 화합물을 열분해하는 공지의 방법을 이용할 수 있다. 또한, 코어 셸 구조형의 반도체 양자 도트는, 반응에 의해 균질인 코어 구조를 형성한 후, 반응계 내에, 코어 표면에 셸을 형성하기 위한 전구체를 첨가하고, 셸 형성 후, 반응을 정지하여, 용제로부터 분리함으로써 얻을 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것을 이용하는 것도 가능하다.
- [0120] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 있어서의 [B] 반도체 양자 도트의 함유량으로서, 전술한 [A] 성분 100질량부에 대하여, 바람직하게는, 0.1질량부~10질량부, 보다 바람직하게는 0.2질량부~50질량부이다. [B] 반도체 양자 도트의 함유량을 전술한 범위로 함으로써, 우수한 형광 특성을 갖는 경화막을 형성하고, 그 결과, 우수한 형광 특성의 파장 변환 필름이나 발광 소자의 발광층을 형성할 수 있다. [B] 반도체 양자 도트의 함유량이, [A] 성분 100질량부에 대하여, 0.1질량부보다 적으면, 형성되는 경화막에 있어서 소망으로 하는 형광 특성을 얻을 수 없어, 파장 변환 필름이나 발광 소자의 발광층을 형성할 수 없다. 또한, [A] 성분 100질량부에 대하여, 100질량부보다 많으면, 형성되는 경화막의 안정성이 손상되어, 안정된 파장 변환 필름이나 발광 소자의 발광층을 형성할 수 없다.
- [0121] [[C] 탄화수소계 용제]
- [0122] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [C] 탄화수소계 용제를 함유한다. 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [C] 탄화수소계 용제를 함유함으로써, 액상의 수지 조성물을 형성할 수 있고, 그 한편으로, [B] 반도체 양자 도트의 응집을 억제하여, [B] 반도체 양자 도트의 분산된 경화성의 수지 조성물을 형성할 수 있다.
- [0123] 탄화수소계 용제란 탄소 원자와 수소 원자만으로 이루어지는 용제를 나타낸다. 탄화수소계 용제로서는 방향족 탄화수소 용제와 지방족 탄화수소 용제를 들 수 있다. 방향족 탄화수소 용제로서는, 톨루엔, 에틸벤젠, 아밀벤젠, 이소프로필벤젠, 자일렌, 사이클로헥실벤젠, 나프탈렌, 디메틸나프탈렌, 시멘, 테트라린, 비페닐, 메시틸렌 등을 들 수 있다. 지방족 탄화수소계 용제로서는, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 에틸사이클로헥산, p-멘탄, 테칼린, 이소옥탄, 이소도데칸, 사이클로헥센, 사이클로펜탄, 디펜텐, 이소파(Isopar) E, 이소파 G, 이소파 H, 이소파 L, 이소파 M((주)고쿠라코산 제조), 테레빈유(turpentine oil), 데카하이드로나프탈린, 피난, α-피넨, β-피넨, 리모넨, 벤진, 교와졸 C-800, 셀졸, 이소졸, 리그로인(고드 공업(주)사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0124] 또한, 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 있어서는, 전술한 [C] 탄화수소계 용제와 함께, 산소 원자 함유 유기 용제를 함유할 수 있다. 산소 함유 유기 용제란, 분자 중에 산소 원자를 포함하는 용제이다. 이 산소 원자 함유 유기 용제를 함유함으로써, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [A] 성분의 용해성 또는 분산성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0125] 이러한 산소 원자 함유 유기 용제로서는, 아세트산 에틸 등의 에스테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤계 용제, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디알킬에테르 등의 에테르계 용제, 디메틸술폰사이드

등의 용제, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용제를 들 수 있다.

- [0126] [C] 탄화수소계 용제와 혼합하여 산소 원자 함유 유기 용제를 이용하는 경우, [C] 탄화수소계 용제의 사용 비율을 100으로 했을 때에, 산소 원자 함유 유기 용제를 1질량%~50질량%의 범위에서 이용하는 것이 바람직하다. 산소 원자 함유 유기 용제의 상기 사용량이 1질량% 미만인 경우, 산소 원자 함유 유기 용제의 첨가 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 산소 원자 함유 유기 용제의 전술한 사용량이 50질량%보다 많은 경우, [B] 반도체 양자 도트의 응집의 우려가 발생하는 경우가 있다.
- [0127] [[D] 중합성 개시제]
- [0128] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 추가로 [D] 중합성 개시제를 함유할 수 있다. [D] 중합성 개시제는, 방사선에 감응하여 [A] 성분과 같은 중합성기를 갖는 화합물의 중합을 개시할 수 있는 활성종을 발생시키는 성분이다. 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [D] 중합성 개시제를 함유함으로써, 감방사선성을 높여, 패터닝성을 향상시킬 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 포토리소그래피법 등의 공지의 패터닝 방법을 이용하여, 패터닝된 발광층이나 파장 변환 필름을 간편하게 형성할 수 있다.
- [0129] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 있어서, [D] 중합성 개시제로서는, 예를 들면, 옥시메스테르 화합물, 아세토페논 화합물, 비이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 또한, [D] 중합성 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0130] 상기 옥시메스테르 화합물로서는, 예를 들면, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 1-[9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일]-옥탄-1-온 옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온 옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온 옥심-0-벤조에이트, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등의 0-아실옥심 화합물 등을 들 수 있다.
- [0131] 전술한 중에서, 옥시메스테르 화합물로서는, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)이 바람직하다.
- [0132] 상기 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면, α-아미노케톤, α-하이드록시케톤 화합물을 들 수 있다.
- [0133] 상기 α-아미노케톤 화합물로서는, 예를 들면, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온 등을 들 수 있다.
- [0134] 상기 α-하이드록시케톤 화합물로서는, 예를 들면, 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다.
- [0135] 상기 아세토페논 화합물로서는, α-아미노케톤 화합물이 바람직하고, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온이 보다 바람직하다.
- [0136] 상기 비이미다졸 화합물로서는, 예를 들면, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸이 바람직하고, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸이 보다 바람직하다.
- [0137] [D] 중합성 개시제의 함유량으로서, [A] 성분 100질량부에 대하여, 0.1질량부~40질량부가 바람직하고, 0.5질량부~20질량부가 보다 바람직하다. [D] 중합 개시제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 본 실시 형태의 경화

성 수지 조성물은, 저노광량의 경우라도 양호한 패터닝성을 나타내고, 또한, 충분한 표면 경도 및 밀착성을 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

- [0138] 또한, [D] 중합 개시제는, 탄소수 1~20의 탄화수소기를 함유하는 중합성 개시제인 것이 바람직하다. 이러한 구조를 구비한 [D] 중합 개시제로 함으로써, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 있어서, [C] 탄화수소계 용제로의 [D] 중합 개시제의 용해성을 향상시킬 수 있다.
- [0139] 이러한 탄소수 1~20의 탄화수소기를 함유하는 중합성 개시제로서는, 예를 들면, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(이르가큐어(IRUGACURE)(등록상표) 379), 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](이르가큐어(등록상표) OXE01), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(이르가큐어(등록상표) OXE02)(이상, BASF사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0140] [[E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체]
- [0141] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서의 [E] 성분인 [E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체는, 후술하는 화합물 (e1) 및 화합물 (e2)를 용제 중에서, 중합 개시제의 존재하에 라디칼 중합함으로써 제조할 수 있는 공중합체(이하, [E1] 성분이라고도 함)나, 카복실기 함유 엘라스토머(이하, [E2] 성분이라고도 함)를 들 수 있다.
- [0142] [E1] 성분 중, (e1) 에틸렌성 불포화 카본산 및/또는 에틸렌성 불포화 카본산무수물(이하, 이들을 중합하여, 불포화 카본산계 단량체 (e1)이라고 함)로서는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등의 모노카본산류; 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 이타콘산 등의 디카본산류; 상기 디카본산의 무수물류 등을 들 수 있다.
- [0143] 이들 불포화 카본산계 단량체 (e1) 중, 공중합 반응성, 얻어지는 중합체의 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수가 용이한 점에서, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등이 바람직하다.
- [0144] [E1] 성분에 있어서, 불포화 카본산계 단량체 (e1)은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0145] [E1] 성분에 있어서, 불포화 카본산계 단량체 (e1)에 유래하는 반복 단위의 함유율은, 바람직하게는 5질량%~50질량%, 더욱 바람직하게는 10질량%~40질량%, 특히 바람직하게는 15질량%~30질량%이다. 이 경우, 불포화 카본산계 단량체 (e1)에 유래하는 반복 단위의 함유율이 5질량% 미만이면, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있고, 한편 40질량%를 초과하면, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 지나치게 커질 우려가 있다.
- [0146] 또한, (e2) 기타 에틸렌성 불포화 화합물(이하, 단순히, (e2) 기타 단량체라고 함)로서는, (메타)아크릴산 알킬 에스테르류, (메타)아크릴산 지환식 에스테르류, (메타)아크릴산의 아릴에스테르, 디카보산 디알킬에스테르류, (메타)아크릴산 에폭시알킬에스테르류; 디카보닐이미드 유도체류; 공액 디엔계 화합물, 비닐 방향족 화합물 등을 들 수 있다.
- [0147] 이들의 (e2) 기타 단량체 중, 공중합 반응성 및 얻어지는 중합체의 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점에서, 아크릴산 2-메틸사이클로헥실, 메타크릴산 하이드록시에틸, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 스티렌, 메타크릴산 글리시딜, 3-(메타크릴옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 메타크릴산 테트라하이드로푸르푸릴, 1,3-부타디엔, 페닐말레이미드, 사이클로헥실말레이미드 등이 바람직하다. (e2) 기타 단량체는, 단독 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0148] [E1] 성분은, (e2) 기타 단량체로부터 유도되는 반복 단위를, 바람직하게는 50질량%~95질량%, 더욱 바람직하게는 60질량%~90질량%, 특히 바람직하게는 70질량%~85질량% 함유하고 있다. 이 경우, 반복 단위가 10질량% 미만인 경우는, [E1] 성분의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있고, 한편 70질량%를 초과하는 경우는 [E1] 성분이 알칼리 수용액에 용해되기 어려워진다.
- [0149] 상기와 같이, 본 발명에서 이용되는 [E1] 성분은, 카복실기 및/또는 카본산 무수물기 그리고 기타 에틸렌성 불포화 화합물을 갖고 있고, 알칼리 수용액에 대하여 적절한 용해성을 가짐과 동시에, 특별한 경화제를 병용하지 않아도 가열에 의해 용이하게 경화시킬 수 있다.
- [0150] [E1] 성분의 제조에 이용되는 용제로서는, 예를 들면, 알코올, 에테르, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트, 방향족 탄화수소, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.

- [0151] 이들 중, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트가 바람직하고, 그 중에서도, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 아세트산 3-메톡시부틸이 특히 바람직하다.
- [0152] 상기 용제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0153] 또한, 상기 중합에 이용되는 라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산 등의 유기 과산화물; 과산화 수소 등을 들 수 있다. 또한, 라디칼 중합 개시제로서 과산화물을 이용하는 경우에는, 그것과 환원제를 병용하여, 리닥스형 개시제로 해도 좋다.
- [0154] 이들 라디칼 중합 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0155] 또한, [E1] 성분 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜, 중합체 중에 (메타)아크릴로일옥시기를 도입할 수 있다.
- [0156] 중합체 중의 카복실기와 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등의 불포화 화합물과의 반응에 있어서는, 필요에 따라서 적당한 촉매의 존재하에 있어서, 바람직하게는 중합 금지제를 포함하는 중합체의 용액에, 에폭시기를 갖는 불포화 화합물을 투입하고, 가온하에서 소정 시간 교반한다. 상기 촉매로서는, 예를 들면, 테트라부틸암모늄브로마이드 등을 들 수 있다. 상기 중합 금지제로서는, 예를 들면, p-메톡시페놀 등을 들 수 있다. 반응 온도는, 70℃~100℃가 바람직하다. 반응 시간은, 8시간~12시간이 바람직하다.
- [0157] (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위의 함유량은, [E1] 성분 전체 성분 중 10mol%~70mol%인 것이 바람직하고, 20mol%~50mol%인 것이 보다 바람직하다.
- [0158] (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위의 함유량이 10mol%보다 적은 경우, 경화성 수지 조성물의 방사선으로의 감도가 저하되는 경향이 있고, 얻어지는 경화막의 내열성도 충분하지 않다. 또한, 70mol%보다 많이 함유하는 경우에는, 현상시의 현상 불량률의 원인이 되어, 현상 잔사가 발생하기 쉬워진다.
- [0159] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서의 [E2] 성분으로서, 카복실기 함유 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0160] [E2] 성분으로서 이용되는 카복실기 함유 엘라스토머로서는, 예를 들면, 카복실기 함유 폴리이소프렌(주식회사 쿠라레 제조, 상품명 「LIR-410」 「UC-102」 「UC-203」), 무수 말레산 변성 EEA 수지(일본 제지 주식회사 제조, 상품명 「아우로렌(AUOREN) 350S」), 무수 말레산 변성 SEBS 수지(아사히카세이 케미컬즈 주식회사 제조, 상품명 「터프텍(TUFTEC) M-1943」), 에틸렌-메타크릴산 공중합 수지(미쓰이·듀퉁 폴리케미컬 주식회사 제조, 상품명 「뉴크렐(Nucrel)」) 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 [E2] 성분으로서 이용되는 카복실기 함유 엘라스토머 중, 특히 카복실기 함유 폴리이소프렌(주식회사 쿠라레 제조, 상품명 「LIR-410」 「UC-102」 「UC-203」)이 양자 도트의 분산 안정성의 관점에서 바람직하고, 그 중에서도 「UC-102」는 패터닝의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0162] 이상의 [E] 성분에 있어서, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고 함)은, 통상, 5000~40000, 바람직하게는 5000~20000이다. 이 경우, Mw가 5000 미만이면, 얻어지는 피막의 현상성, 잔막률 등이 저하되거나, 또한 패턴 형상, 내열성 등이 손상될 우려가 있다. 한편, Mw가 20000을 초과하면, 해상도가 저하되거나, 패턴 형상이 손상될 우려가 있다.
- [0163] [E] 성분의 함유량으로서, [A] 성분 100질량부에 대하여, 20질량부~200질량부가 바람직하고, 40질량부~150질량부가 보다 바람직하다. 중합체의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 밀착성이 우수하고, 또한 저노광량에 있어서도 충분한 표면 경도를 갖는 경화막을 형성할 수 있다.
- [0164] [그 외의 임의 성분]
- [0165] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 분자량이 150~10000인 화합물, [B] 반도체 양자 도트 및, [C] 탄화수소계 용제를 필수의 성분으로서 함유함과 동시에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다. 그 외의 임의 성분으로서, 예를 들

면, 경화촉진제나 열산 발생제 등을 들 수 있다.

- [0166] 경화촉진제는, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물에 의해 형성되는 막의 경화를 촉진하는 기능을 하는 화합물이다.
- [0167] 열산 발생제는, 열을 가함으로써 수지를 경화시킬 때의 촉매로서 작용하는 산성 활성 물질을 방출할 수 있는 화합물이다.
- [0168] 또한, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라서, 계면활성제, 보존 안정제, 접착조제, 내열성 향상제 등의 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다. 이들의 각 임의 성분은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0169] [경화성 수지 조성물의 조제 방법]
- [0170] 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 분자량(중량 평균 분자량)이 150~10000인 화합물, [B] 반도체 양자 도트 및, [C] 탄화수소계 용제를 균일하게 혼합함으로써 조제된다. 또한, [D] 성분이나 [E] 성분을 함유하는 경우, [A] 성분, [B] 성분 및 [C] 성분과 함께, [D] 성분이나 [E] 성분을 균일하게 혼합함으로써 조제된다.
- [0171] 또한, 그 외의 임의 성분을 필요에 따라서 선택하고, 그들을 함유시키는 경우, [A] 성분, [B] 성분 및 [C] 성분 그리고 그 외의 임의 성분을 균일하게 혼합함으로써 조제된다. 그리고, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, [C] 탄화수소계 용제를 함유하고, 필요한 경우에, 산소 원자 함유 유기 용제도 함유하여, 기타 성분이 용해되고, 바람직하게는 용액 상태로 이용된다.
- [0172] [C] 탄화수소계 용제 및 필요한 경우에 이용되는 산소 원자 함유 유기 용제(이하, 단순히, 용제 성분이라고도 함)의 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 얻어지는 경화성 수지 조성물의 기타 성분의 용해성이나, 경화성 수지 조성물의 도포성 및 안정성 등의 관점에서, 경화성 수지 조성물의 용제 성분을 제외한 각 성분의 합계 농도가, 2질량%~50질량%가 되는 양이 바람직하고, 5질량%~40질량%가 되는 양이 보다 바람직하다. 경화성 수지 조성물의 용액을 조제하는 경우, 실제로는, 전술한 농도 범위에 있어서, 소망하는 막두께의 값 등에 따른 고형분 농도(경화성 수지 조성물 용액 중에 차지하는 용제 성분 이외의 성분)가 설정된다.
- [0173] 이와 같이 하여 조제된 용액 상태의 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 공경(孔徑) 0.5 μ m 정도의 밀리포어 필터 등을 이용하여 여과한 후에, 본 실시 형태의 경화막의 형성에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0174] 실시 형태 2.
- [0175] <경화막>
- [0176] 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막은, 기관 상에, 전술한 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 도포하고, 필요한 경우에 패터닝을 한 후, 가열 경화하여 형성된다. 이하에서, 본 실시 형태의 경화막 및 그의 형성 방법에 대해서 설명한다.
- [0177] 본 실시 형태의 경화막의 형성 방법에서는, 기관 상에 경화막이 형성되도록, 적어도 하기의 공정 (1)~공정 (4)를 하기의 순서로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0178] (1) 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 도막을 기관 상에 형성하는 도막 형성 공정.
- [0179] (2) 공정 (1)에서 형성한 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 방사선 조사 공정.
- [0180] (3) 공정 (2)에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 현상 공정.
- [0181] (4) 공정 (3)에서 현상된 도막을 노광하는 경화 공정.
- [0182] 그리고, 도 1~도 4는, 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성 방법을 설명하는 도면이다.
- [0183] 도 1은, 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 도막 형성 공정을 설명하는 기관의 단면도이다.
- [0184] 도 2는, 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 방사선 조사 공정을 개략적으로 설명하는 단면도이다.
- [0185] 도 3은, 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 현상 공정을 설명하는 기관의 단면도이다.
- [0186] 도 4는, 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서의 경화 공정을 설명하는 경화막 및 기관의 단면도

이다.

- [0187] 이하, 전술의 공정 (1)(도막 형성 공정)~공정 (4)(경화 공정)에 대해서 각각 설명한다.
- [0188] [공정 (1)]
- [0189] 본 실시 형태의 경화막의 형성 방법의 공정 (1)인 도막 형성 공정에서는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 도막(1)을 기판(2) 상에 형성한다.
- [0190] 도막(1)을 형성하는 기판(2)에는, 유리, 석영, 실리콘, 또는, 수지(예를 들면, 폴리이미드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 환상 올레핀의 개환 중합체 및 그의 수소 첨가물 등) 등으로 이루어지는 기판을 이용할 수 있다. 또한, 이들 기판에는, 소망에 따라, 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 전(前)처리를 시행해 둘 수도 있다.
- [0191] 기판(2)에 있어서, 한쪽의 면에, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물이 도포된 후, 프리베이킹을 행하고, 경화성 수지 조성물에 함유되는 용제 등의 성분이 증발하여, 도막(1)의 형성이 행해진다.
- [0192] 본 공정에 있어서의 경화성 수지 조성물의 도포 방법으로서, 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법 또는 스피너법이라고 칭해지는 경우도 있음), 슬릿 도포법(슬릿 다이 도포법), 바 도포법, 잉크젯 도포법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 이들 중, 균일한 두께의 막을 형성할 수 있는 점에서, 스프레이 코팅법 또는 슬릿 도포법이 바람직하다.
- [0193] 전술의 프리베이킹의 조건은, 경화성 수지 조성물을 구성하는 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라 상이하지만, 70℃~120℃의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 시간은, 핫 플레이트나 오븐 등의 가열 장치에 따라 상이하지만, 대략 1분간~15분간 정도이다.
- [0194] [공정 (2)]
- [0195] 이어서, 본 실시 형태의 경화막의 형성 방법의 공정 (2)인 방사선 조사 공정에서는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 공정 (1)에서 기판(2) 상에 형성된 도막(1)의 적어도 일부에 방사선(4)을 조사한다. 이때, 도막(1)의 일부에만, 방사선(4a)을 조사하려면, 예를 들면, 소망하는 형상의 형성에 대응하는 패턴의 포토마스크(3)를 개재하여 행한다. 이 포토마스크(3)를 이용함으로써, 조사된 방사선(4)의 일부가 포토마스크를 투과하여, 그 일부의 방사선(4a)이, 도막(1)에 조사된다.
- [0196] 조사에 사용되는 방사선(4)으로서, 가시광선, 자외선, 원자외선 등을 들 수 있다. 이 중 파장이 200nm~550nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 365nm의 자외선을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다.
- [0197] 방사선(4)의 조사량(노광량)은, 방사선(4)의 파장 365nm에 있어서의 강도를 조도계(OAI model 356, Optical Associates Inc. 제조)에 의해 측정된 값으로서, 10J/m²~10000J/m²로 할 수 있고, 100J/m²~5000J/m²가 바람직하고, 200J/m²~3000J/m²가 보다 바람직하다.
- [0198] [공정 (3)]
- [0199] 다음으로, 본 실시 형태의 경화막의 형성 방법의 공정 (3)인 현상 공정에서는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 방사선 조사 후의 도 2의 도막(1)을 현상하여 불필요한 부분을 제거하고, 소정의 형상으로 패턴닝된 도막(1a)을 얻는다.
- [0200] 현상에 사용되는 현상액으로서, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아 등의 무기 알칼리나, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 4급 암모늄염이나, 콜린, 1,8-디아자바이사이클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자바이사이클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물의 수용액을 사용할 수 있다. 전술의 알칼리성 화합물의 수용액에는, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, 계면활성제를 그것만으로, 또는, 전술의 수용성 유기 용제의 첨가와 함께, 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0201] 현상 방법은, 퍼들법, 디핑법, 샤워법, 스프레이법 등 중 어느 것이라도 좋고, 현상 시간은, 상온에서 5초간~300초간으로 할 수 있고, 바람직하게는 상온에서 10초간~180초간 정도이다. 현상 처리에 이어서, 예를 들면, 유수 세정을 30초간~90초간 행한 후, 압축 공기나 압축 질소로 풍건함으로써, 소망하는 패턴이 얻어진다.
- [0202] [공정 (4)]

- [0203] 다음으로, 본 실시 형태의 경화막의 형성 방법의 공정 (4)인 경화 공정에서는, 도 3에 나타난 패터닝된 도막 (1a)을, 노광 장치를 이용한 노광에 의해 경화(포스트 노광이라고도 함)한다. 이에 따라, 도 4에 나타내는 바와 같이, 기관(2) 상에 형성된, 본 실시 형태의 경화막(5)이 얻어진다. 경화막(5)은, 전술한 바와 같이, 소망하는 형상이 되도록 패터닝되어 있다.
- [0204] 본 실시 형태의 경화막(5)의 형성에는, 전술한 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 이용하고 있고, 본 공정에서는, 그 도막의 일부에 방사선을 조사한다. 구체적으로는, 공정 (1)에서 형성되고, 공정 (2) 및 공정 (3)에서 패터닝된 도막에 대하여, 소정의 방사선을 조사한다. 이때에 이용되는 방사선으로서는, 예를 들면, 자외선, 원자외선, X선, 하전 입자선 등을 들 수 있다.
- [0205] 전술의 자외선으로서는, 예를 들면, g선(파장 436nm), i선(파장 365nm) 등을 들 수 있다. 원자외선으로서는, 예를 들면, KrF 엑시머 레이저광 등을 들 수 있다. X선으로서는, 예를 들면, 싱크로트론 방사선 등을 들 수 있다. 하전 입자선으로서는, 예를 들면, 전자선 등을 들 수 있다. 이들 방사선 중, 자외선의 사용이 바람직하고, 자외선 중에서도 g선, h선 및 i선 중 적어도 한쪽을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다. 방사선의 노광량으로서는, 0.1J/m²~30000J/m²가 바람직하다.
- [0206] 이상의 공정 (1)~공정 (4)를 포함하는 경화막의 형성 방법에 의해 형성된 본 실시 형태의 경화막은, 수지 중에 [B] 반도체 양자 도트를 포함하여 구성되고, [B] 반도체 양자 도트에 기초하는 형광 발광(파장 변환) 기능을 갖는다. 그 때문에, 여기광과 상이한 파장의 형광을 발광하는 파장 변환 필름으로서 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태의 파장 변환 필름은, 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 이용하여, 전술한 제2 실시 형태의 경화막의 형성 방법에 따라 형성할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 파장 변환 필름은, [B] 반도체 양자 도트에 기초하는 형광 발광(파장 변환) 기능을 갖는다.
- [0207] 또한, 본 실시 형태의 경화막을 발광층으로서 이용하여, 발광 소자를 제공하는 것도 가능하다. 그 경우, 본 발명의 실시 형태의 발광 소자의 발광층은, 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 이용하여, 전술한 본 실시 형태의 경화막의 형성 방법에 따라, 동일하게 형성할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 발광 소자의 발광층은, [B] 반도체 양자 도트에 기초하는 형광 발광(파장 변환) 기능을 갖는다.
- [0208] 특히, 본 실시 형태의 경화막은, 후술하는 바와 같이, 발광 소자의 예인 발광 표시 소자의 발광층으로서의 이용에 적합하고, 발광 표시 소자의 구성에 이용할 수 있다.
- [0209] 그 때문에, 경화막은 빛의 이용 효율을 높일 수 있도록, 그것을 구성하는 수지에 있어서, 두께 0.1mm에서의 전체 광선 투과율(JIS K7105)이, 바람직하게는 75%~95%이며, 보다 바람직하게는 78%~95%이며, 더욱 바람직하게는 80%~95%이다. 전체 광선 투과율이 이러한 범위이면, 얻어지는 경화막은 우수한 광 이용 효율의 파장 변환 필름이나 발광 소자의 발광층을 구성할 수 있다.
- [0210] 실시 형태 3.
- [0211] <발광 표시 소자 및 그 발광층>
- [0212] 본 발명에 있어서는, 전술한 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막을 이용하여, 파장 변환 필름이나 발광층으로서 사용함으로써, 조명 장치나 발광 표시 소자 등의 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 제3 실시 형태인 발광 표시 소자는, 본 발명의 발광 소자의 일례이다. 본 발명의 제3 실시 형태인 발광 표시 소자는, 전술한 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막을 발광층으로 하는 파장 변환 기관을 이용하여 구성된다.
- [0214] 도 5는, 본 발명의 실시 형태의 발광 표시 소자를 개략적으로 나타내는 단면도이다.
- [0215] 본 발명의 제1 실시 형태의 발광 표시 소자(100)는, 기관(12) 상에 발광층(13)(13a, 13b, 13c)과 블랙 매트릭스(14)를 형성하여 구성된 파장 변환 기관(11)과, 파장 변환 기관(11) 상에 접촉제층(15)을 개재하여 접합된 광원 기관(18)을 갖는다.
- [0216] 기관(12)은, 유리, 석영, 또는, 투명 수지(예를 들면, 투명 폴리이미드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르 필름, 환상 올레핀계 수지 필름 등) 등으로 이루어진다.
- [0217] 파장 변환 기관(11)의 발광층(13)은, 전술한 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막을 이용하여 이루어지는 것이다. 즉, 발광층(13)은, 전술한 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 이용하고, 패터닝하여 형성된다.

- [0218] 발광층의 형성 방법에 대해서는, 그들이 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막을 이용하여 이루어지는 것인 점에서, 전술한 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성 방법과 동일해진다.
- [0219] 즉, 기관(12) 상에 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막이 형성되고, 그들이 발광층(13)이 되어 발광 표시 소자(100)의 과장 변환 기관(11)을 구성한다. 따라서, 발광층(13)의 형성 방법은, 전술한 것과 동일한 하기 공정(1)~공정(4)를 이 순서로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0220] (1) 본 발명의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 도막을 기관 상에 형성하는 도막 형성 공정.
- [0221] (2) 공정(1)에서 형성한 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 방사선 조사 공정.
- [0222] (3) 공정(2)에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 현상 공정.
- [0223] (4) 공정(3)에서 현상된 도막을 노광하는 경화 공정.
- [0224] 그리고, 발광층(13)을 형성하기 위한 (1) 공정~(4) 공정의 각각은, 본 발명의 제2 실시 형태의 경화막의 형성에 있어서, 도 1~도 4를 이용하여 설명했던 바와 같다. 따라서, 그의 상세는 생략하지만, 도 4에 대해서 나타나는 소망하는 형상이 되도록 패터닝된 경화막(5)이, 도 5의 과장 변환 기관(11)의 발광층(13)이 된다.
- [0225] 과장 변환 기관(11)은, 발광층(13)의 각각이, 함유하는 반도체 양자 도트를 이용하고, 광원 기관(18)의 여기 광원(17)으로부터의 여기광을 과장 변환하여, 소망으로 하는 과장의 형광을 발광한다.
- [0226] 그리고, 과장 변환 기관(11)에서는, 발광층(13)의 발광층(13a)과 발광층(13b)과 발광층(13c)이, 각각, 상이한 반도체 양자 도트를 포함하여 구성되어, 상이한 형광을 발광할 수 있다.
- [0227] 예를 들면, 과장 변환 기관(11)은, 발광층(13a)이 여기광을 적색의 빛으로 변환하고, 발광층(13b)이 여기광을 녹색의 빛으로 변환하고, 발광층(13c)이 여기광을 청색의 빛으로 변환하도록 구성할 수 있다.
- [0228] 그 경우, 발광층(13a, 13b, 13c)은, 각각이 소망으로 하는 형광 특성을 갖도록, 함유하는 반도체 양자 도트의 선택이 이루어진다. 그 때문에, 과장 변환 기관(11)의 발광층(13a, 13b, 13c)의 형성에 있어서는, 상이한 발광 특성의 반도체 양자 도트를 포함하는, 예를 들면, 3종의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물이 준비된다.
- [0229] 그리고, 그 3종의 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 각각 이용하여, 전술한 공정(1)~공정(4)를 포함하는 발광층(13)의 형성 방법을 반복하여, 발광층(13a), 발광층(13b) 및 발광층(13c)을 순차 형성한다. 그리고, 기관(12) 상에 발광층(13)을 형성하여, 과장 변환 기관(11)을 얻는다.
- [0230] 과장 변환 기관(11)의 발광층(13)의 두께는, 100nm~100 μ m 정도가 바람직하고, 1 μ m~100 μ m가 보다 바람직하다. 그 두께가 100nm 미만이면, 여기광을 충분히 흡수할 수 없고, 광 변환 효율이 저하되기 때문에 발광 표시 소자의 휘도를 충분히 확보할 수 없다는 문제가 발생한다. 또한, 여기광의 흡수를 높여, 발광 표시 소자의 휘도를 충분히 확보하기 위해서는, 막두께로서, 1 μ m 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0231] 기관(12) 상의 각 발광층(13)의 사이에는, 블랙 매트릭스(14)가 배치되어 있다. 블랙 매트릭스(14)는, 공지의 차광성의 재료를 이용하고, 공지의 방법에 따라 패터닝하여 형성할 수 있다. 또한, 블랙 매트릭스(14)는, 과장 변환 기관(11)에 있어서, 필수의 구성 요소가 아니라, 과장 변환 기관(11)은, 블랙 매트릭스(14)를 형성하지 않는 구성으로 하는 것도 가능하다.
- [0232] 접착제층(15)은, 후술하는 과장의 자외광 또는 청색광을 투과하는 공지의 접착제를 이용하여 형성된다. 또한, 접착제층(15)은, 도 5에 나타내는 바와 같이, 기관(12) 상에 발광층(13a, 13b, 13c)의 전체면을 피복하도록 형성할 필요는 없고, 과장 변환 기관(11)의 주위에만 형성하는 것도 가능하다.
- [0233] 광원 기관(18)은, 기관(16)과, 기관(16)의 과장 변환 기관(11)측에 배치된 광원(17)을 구비하고 있다. 광원(17)으로부터는 각각, 여기광으로서 자외광 또는 청색광이 출사된다.
- [0234] 광원(17)으로서, 공지의 구조의 자외 발광 유기 EL 소자 및 청색 발광 유기 EL 소자 등의 사용이 가능하며, 특별히 한정되는 것이 아니고, 공지의 재료, 공지의 제조 방법으로 제작하는 것이 가능하다. 여기에서, 자외광 으로서는, 주(主)발광 피크가 360nm~435nm인 발광이 바람직하고, 청색광 으로서는, 주발광 피크가 435nm~480nm인 발광이 바람직하다. 광원(17)은, 각각의 출사광이 대향하는 발광층(13)을 조사하도록, 지향성을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0235] 본 실시 형태의 발광 표시 소자(100)는, 광원(17)의 하나인 광원(17a)으로부터의 여기광을, 대향하는 과장 변환

기관(11)의 발광층(13a)의 반도체 양자 도트에 의해 파장 변환한다. 마찬가지로, 광원(17b)으로부터의 여기광을, 대향하는 파장 변환 기관(11)의 발광층(13b)의 반도체 양자 도트에 의해 파장 변환하고, 또한, 광원(17c)으로부터의 여기광을, 대향하는 파장 변환 기관(11)의 발광층(13c)의 반도체 양자 도트에 의해 파장 변환한다. 이와 같이 하여, 광원(17)으로부터의 여기광이, 각각 소망으로 하는 파장의 가시광선에 변환되어 표시에 이용되고 있다.

[0236] 또한, 파장 변환 기관(11)에 있어서는, 후술하는 바와 같이, 발광층(13c)에 있어서 여기광을 청색광으로 변환한다. 이때, 파장 변환 기관(11)은, 발광층(13c)을 대신하여, 수지 중에 광산 산란 입자를 분산하여 구성된 광산란층을 이용하는 것도 가능하다. 이렇게 함으로써, 여기광이 청색광인 경우, 그 여기광을 파장 변환하는 일 없이, 그대로의 파장 특성으로 사용할 수 있다.

[0237] 발광 표시 소자(100)의 파장 변환 기관(11)은, 전술한 바와 같이, 각각 반도체 양자 도트와 수지로 이루어지는 발광층(13a)과 발광층(13b)과 발광층(13c)이, 기관(12) 위에 패터닝되어 형성된 것이다. 발광층(13a, 13b, 13c)은, 반도체 양자 도트를 포함하는, 제1 실시 형태의 경화성 수지 조성물로 각각 형성된다.

[0238] 발광 표시 소자(100)에 있어서는, 발광층(13a)이 형성된 부분이, 적색 표시를 행하는 서브 화소를 구성한다. 즉, 파장 변환 기관(11)의 발광층(13a)은, 광원 기관(18)의 대향하는 광원(17a)으로부터의 여기광을 적색으로 변환한다. 또한, 발광층(13b)이 형성된 부분이, 녹색 표시를 행하는 서브 화소를 구성한다. 즉, 발광층(13b)은, 광원 기관(18)의 대향하는 광원(17b)으로부터의 여기광을 녹색으로 변환한다. 또한, 발광층(13c)이 형성된 부분이, 청색 표시를 행하는 서브 화소를 구성한다. 즉, 발광층(13c)은, 광원 기관(18)의 대향하는 광원(17c)으로부터의 여기광을 청색으로 변환한다.

[0239] 그리고, 발광 표시 소자(100)는, 발광층(13a)을 구비한 서브 화소, 발광층(13b)을 구비한 서브 화소 및 발광층(13c)을 구비한 서브 화소의 3종에 의해, 화상을 구성하는 최소 단위가 되는 1개의 화소를 구성한다.

[0240] 이상의 구성을 갖는 본 실시 형태의 발광 표시 소자(100)는, 발광층(13a)을 구비한 서브 화소, 발광층(13b)을 구비한 서브 화소 및 발광층(13c)을 구비한 서브 화소마다, 적색, 녹색 또는 청색의 빛의 발광이 제어된다. 그리고, 3종의 서브 화소로 이루어지는 1개의 화소마다, 적색, 녹색 및 청색의 빛의 발광이 제어되어, 풀 컬러의 표시가 행해진다.

[0241] 또한, 본 발명의 실시 형태의 발광 표시 소자(100)에 있어서는, 발광층(13)과 기관(12)과의 사이에, 컬러 필터를 형성하는 것이 가능하다. 즉, 발광층(13a)과 기관(12)과의 사이에 적색의 컬러 필터를 형성하고, 발광층(13b)과 기관(12)과의 사이에 녹색의 컬러 필터를 형성하고, 발광층(13c)과 기관(12)과의 사이에 적색의 컬러 필터를 형성할 수 있다.

[0242] 본 발명의 제3 실시 형태의 발광 표시 소자(100)는, 컬러 필터를 형성함으로써, 표시의 색 순도를 높일 수 있다. 여기에서, 컬러 필터로서는, 액정 표시 소자용 등으로서 공지된 것을 공지의 방법으로 형성하여 이용할 수 있다.

[0243] (실시예)

[0244] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0245] < [B] 반도체 양자 도트 ([B] 성분) >

[0246] 본 실시예에서 이용한 반도체 양자 도트를 다음에 나타낸다.

[0247] 반도체 양자 도트 A: InP/ZnS 코어 쉘형 양자 도트

[0248] 반도체 양자 도트 B: InCuS₂/ZnS 코어 쉘형 양자 도트

[0249] 반도체 양자 도트 C: Si 양자 도트

[0250] 그리고, 하기 실시예에서 이용한 반도체 양자 도트 A: InP/ZnS 코어 쉘형 양자 도트, 반도체 양자 도트 B: InCuS₂/ZnS 코어 쉘형 양자 도트, 반도체 양자 도트 C: Si 양자 도트는, 일반적으로 알려져 있는 방법으로 합성할 수 있다.

[0251] 예를 들면, 반도체 양자 도트 A: InP/ZnS 코어 쉘형 양자 도트에 관해서는 기술문헌 「Journal of American

Chemical Society. 2007, 129, 15432-15433」에, 반도체 양자 도트 B: InCuS₂/ZnS 코어 쉘형 양자 도트에 관해서는 기술문헌 「Journal of American Chemical Society. 2009, 131, 5691-5697」 및 기술문헌 「Chemistry of Materials. 2009, 21, 2422-2429」에, 반도체 양자 도트 C: Si 양자 도트에 관해서는 기술문헌 「Journal of American Chemical Society. 2010, 132, 248-253」에 기재되어 있는 방법을 참조하여 합성할 수 있다.

[0252] 이상의 [B] 반도체 양자 도트와 함께, [A] 1분자 중에 2개 이상의 중합성기를 갖는 중량 평균 분자량이 150 이상 10000 이하인 화합물 ([A] 성분) 및 [C] 탄화수소계 용제 ([C] 성분)을 이용하고, 추가로, [D] 중합성 개시제 ([D] 성분), [E] 카복실기를 갖는 중량 평균 분자량이 5000 이상 40000 이하인 중합체 ([E] 성분)인 전술의 [E1] 성분, [E2] 성분을 이용하여, 실시예의 경화성 수지 조성물을 조제했다. 이어서, 그것을 이용하여 실시예의 경화막을 형성하고, 그 평가를 행했다.

[0253] < [E1] 성분의 합성에 >

[0254] 냉각관과 교반기를 구비한 플라스크에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 150질량부를 투입하여 질소 치환했다. 80℃로 가열하여, 동 온도에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50질량부, 메타크릴산 20질량부, 벤질메타크릴레이트 5질량부, 스티렌 10질량부, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 13질량부, 2-에틸헥실메타크릴레이트 40질량부, N-페닐말레이미드 12질량부 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 6질량부의 혼합 용액을 2시간에 걸쳐 적하하고, 이 온도를 보존유지하여 1시간 중합했다. 그 후, 반응 용액의 온도를 90℃로 승온시키고, 추가로 1시간 중합함으로써, 수지 용액(고형분 농도=33질량%)을 얻었다. 얻어진 수지는, Mw=11100, Mn=6000, Mw/Mn=1.85였다. 이것을 카복실기 함유 수지 용액 (E-1)로 한다.

[0255] 실시예 1

[0256] [경화성 수지 조성물 (β-I)의 조제]

[0257] [E2] 성분으로서 카복실기 함유 폴리이소프렌(주식회사 쿠라레 제조, 상품명 「UC-102」)을 함유하는 용액을, 중합체 30질량부(고형분)에 상당하는 양 및, [D] 성분으로서 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](BASF사 제조 이르기큐어(등록상표) OXE01) 10질량부, [A] 성분으로서 1,9-노난디올디아크릴레이트(신나카무라 화학공업 주식회사 제조 NK에스테르(등록상표) A-NOD-N) 70질량부를 혼합하고, [C] 성분으로서 p-벤탄에 용해시키고, [B] 성분으로서 반도체 양자 도트 A를 10질량부 혼합하여, 경화성 수지 조성물 (β-I)을 조제했다.

[0258] 실시예 2

[0259] [경화성 수지 조성물 (β-II)의 조제]

[0260] [E2] 성분으로서 카복실기 함유 폴리이소프렌(주식회사 쿠라레 제조, 상품명 「UC-203」) 20질량부 및, [D] 성분으로서 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](BASF사 제조 이르기큐어(등록상표) OXE01) 10질량부, [A] 성분으로서 1,10-데칸디올디아크릴레이트(신나카무라 화학공업 주식회사 제조 NK에스테르(등록상표) A-DOD-N) 80질량부를 혼합하고, [C] 성분으로서 피난에 용해시키고, [B] 성분으로서 반도체 양자 도트 A를 10질량부 혼합하여, 경화성 수지 조성물 (β-II)를 조제했다.

[0261] 실시예 3

[0262] [경화성 수지 조성물 (β-III)의 조제]

[0263] [E2] 성분으로서 카복실기 함유 폴리이소프렌(주식회사 쿠라레 제조, 상품명 「UC-102」) 30질량부 및, [D] 성분으로서 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(BASF사 제조 이르기큐어(등록상표) 379) 10질량부, [A] 성분으로서 1,9-노난디올디아크릴레이트(신나카무라 화학공업 주식회사 제조 NK에스테르(등록상표) A-NOD-N) 50질량부, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 20질량부(토아고세 주식회사 제조 아로닉스(등록상표) M-321)를 혼합하고, [C] 성분으로서 데칸에 용해시키고, [B] 성분으로서 반도체 양자 도트 C를 10질량부 혼합하여, 경화성 수지 조성물 (β-III)을 조제했다.

[0264] 실시예 4

[0265] [경화성 수지 조성물 (β-IV)의 조제]

[0266] [E2] 성분으로서 카복실기 함유 폴리이소프렌(주식회사 쿠라레 제조, 상품명 「UC-102」) 40질량부 및, [D] 성분으로서 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](BASF사 제조 이르기큐어(등록상표) OXE01)

10질량부, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(BASF사 제조 이르가큐어(등록상표) OXE02) 5질량부, [A] 성분으로서 1,9-노난디올디아크릴레이트(신나카무라 화학공업 주식회사 제조 NK에스테르(등록상표) A-NOD-N) 60질량부를 혼합하고, [C] 성분으로서 피난에 용해시키고, [B] 성분으로서 반도체 양자 도트 B를 10질량부 혼합하여, 경화성 수지 조성물 (β -IV)를 조제했다.

- [0267] 실시예 5
- [0268] [경화성 수지 조성물 (β -V)의 조제]
- [0269] [E1] 성분으로서 카복실기 함유 수지 용액 (E-1) 90질량부에 [C] 성분으로서 p-멘탄 40질량부를 첨가하여 용해시킨 후, [B] 성분으로서 반도체 양자 도트 A를 10질량부 혼합하여 균일한 용액을 제작하고, [D] 성분으로서 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(BASF사 제조 이르가큐어(등록상표) 907) 5질량부, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](BASF사 제조 이르가큐어(등록상표) OXE01) 5질량부, [A] 성분으로서 트리사이클로데칸디메탄올디아크릴레이트(신나카무라 화학공업 주식회사 제조 NK에스테르(등록상표) A-DCP) 20질량부, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트(토아고세 주식회사 제조 아로닉스(등록상표) M-408) 10질량부를 혼합하여, 경화성 수지 조성물 (β -V)를 조제했다.
- [0270] 실시예 6
- [0271] [경화성 수지 조성물 (β -I)을 이용한 경화막의 형성]
- [0272] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 1에서 조제한 경화성 수지 조성물 (β -I)을 스피너에 의해 도포한 후, 80°C의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 도막을 형성했다.
- [0273] 다음으로, 소정의 패턴을 구비한 포토마스크를 개재하고, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 700J/m²로 하여 방사선 조사를 행했다. 이어서, 0.04질량%의 수산화 칼륨 수용액으로 23°C, 80초간 현상을 행했다.
- [0274] 다음으로, 얻어진 패턴에, 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 10000J/m²로 하여 방사선 조사를 행하여, 소정의 형상으로 패터닝된 경화막을 형성했다.
- [0275] 다음으로, 패터닝된 경화막의 가장자리 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 현상 잔사가 없고, 패턴의 직선 부분이 직선 형상으로 형성되어 있는 경우에 패터닝성 양호라고 판단했다.
- [0276] 그 결과, 경화성 수지 조성물 (β -I)을 이용하고, 패터닝하여 형성된 경화막의 패터닝성은 양호했다.
- [0277] 실시예 7
- [0278] [경화성 수지 조성물 (β -II)를 이용한 경화막의 형성]
- [0279] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 2에서 조제한 경화성 수지 조성물 (β -II)를 스피너에 의해 도포한 후, 80°C의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 도막을 형성했다.
- [0280] 다음으로, 소정의 패턴을 구비한 포토마스크를 개재하고, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 1000J/m²로 하여 방사선 조사를 행하고, 0.04질량%의 수산화 칼륨 수용액으로 23°C, 80초간 현상을 행했다.
- [0281] 다음으로, 얻어진 패턴에, 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 10000J/m²로 하여 방사선 조사를 행하여, 소정의 형상으로 패터닝된 경화막을 형성했다.
- [0282] 다음으로, 패터닝된 경화막의 단 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 현상 잔사가 없고, 패턴의 직선 부분이 직선 형상으로 형성되어 있는 경우에 패터닝성 양호라고 판단했다.
- [0283] 그 결과, 경화성 수지 조성물 (β -II)를 이용하고, 패터닝하여 형성된 경화막의 패터닝성은 양호했다.
- [0284] 실시예 8
- [0285] [경화성 수지 조성물 (β -III)을 이용한 경화막의 형성]
- [0286] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 3에서 조제한 경화성 수지 조성물 (β -III)을 스피너에 의해 도포한 후, 80°C의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 도막을 형성했다.
- [0287] 다음으로, 소정의 패턴을 구비한 포토마스크를 개재하고, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 800J/m²로 하여 방사선 조사를 행하고, 0.04질량%의 수산화 칼륨 수용액으로 23°C, 80초간 현상을 행했다.

- [0288] 다음으로, 얻어진 패턴에, 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 10000J/m²로 하여 방사선 조사를 행하여, 소정의 형상으로 패터닝된 경화막을 형성했다.
- [0289] 다음으로, 패터닝된 경화막의 단 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 현상 잔사가 없고, 패턴의 직선 부분이 직선 형상으로 형성되어 있는 경우에 패터닝성 양호라고 판단했다.
- [0290] 그 결과, 경화성 수지 조성물 (β-III)을 이용하고, 패터닝하여 형성된 경화막의 패터닝성은 양호했다.
- [0291] 실시예 9
- [0292] [경화성 수지 조성물 (β-IV)를 이용한 경화막의 형성]
- [0293] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 4에서 조제한 경화성 수지 조성물 (β-IV)를 스피너에 의해 도포한 후, 80℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 도막을 형성했다.
- [0294] 다음으로, 소정의 패턴을 구비한 포토마스크를 개재하고, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 800J/m²로 하여 방사선 조사를 행하고, 0.04질량%의 수산화 칼륨 수용액으로 23℃, 80초간 현상을 행했다.
- [0295] 다음으로, 얻어진 패턴에, 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 10000J/m²로 하여 방사선 조사를 행하여, 소정의 형상으로 패터닝된 경화막을 형성했다.
- [0296] 다음으로, 패터닝된 경화막의 가장자리 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 현상 잔사가 없고, 패턴의 직선 부분이 직선 형상으로 형성되어 있는 경우에 패터닝성 양호라고 판단했다.
- [0297] 그 결과, 경화성 수지 조성물 (β-IV)를 이용하고, 패터닝하여 형성된 경화막의 패터닝성은 양호했다.
- [0298] 실시예 10
- [0299] [경화성 수지 조성물 (β-V)를 이용한 경화막의 형성]
- [0300] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 5에서 조제한 경화성 수지 조성물 (β-V)를 스피너에 의해 도포한 후, 80℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 도막을 형성했다.
- [0301] 다음으로, 소정의 패턴을 구비한 포토마스크를 개재하고, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 800J/m²로 하여 방사선 조사를 행하고, 0.04질량%의 수산화 칼륨 수용액으로 23℃, 80초간 현상을 행했다.
- [0302] 다음으로, 얻어진 패턴에, 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 10000J/m²로 하여 방사선 조사를 행하여, 소정의 형상으로 패터닝된 경화막을 형성했다.
- [0303] 다음으로, 패터닝된 경화막의 단 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 현상 잔사가 없고, 패턴의 직선 부분이 직선 형상으로 형성되어 있는 경우에 패터닝성 양호라고 판단했다.
- [0304] 그 결과, 경화성 수지 조성물 (β-V)를 이용하고, 패터닝하여 형성된 경화막의 패터닝성은 양호했다.
- [0305] 실시예 11
- [0306] [경화 수축성의 평가]
- [0307] 실시예 6의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로 10000J/m²의 노광 처리를 행하고, 이 노광 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코사)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 경화 수축성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 경화 수축성은 양호라고 판단했다.
- [0308] 마찬가지로 실시예 7의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로 10000J/m²의 노광 처리를 행하고, 이 노광 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코사)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 경화 수축성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 경화 수축성은 양호라고 판단했다.
- [0309] 마찬가지로 실시예 8의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로 10000J/m²의 노광 처리를 행하고, 이 노광 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코사)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 경화 수축성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 경화 수축성은 양호라고 판단했다.

- [0310] 마찬가지로 실시예 9의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로 10000J/m²의 노광 처리를 행하고, 이 노광 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코사)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 경화 수축성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 경화 수축성은 양호라고 판단했다.
- [0311] 마찬가지로 실시예 10의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로 10000J/m²의 노광 처리를 행하고, 이 노광 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코사)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 경화 수축성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 경화 수축성은 양호라고 판단했다.
- [0312] 실시예 12
- [0313] [내광성의 평가]
- [0314] 실시예 6의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오사)를 이용하여, 130mW의 조도로 800000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0315] 마찬가지로, 실시예 7의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오사)를 이용하여, 130mW의 조도로 800000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0316] 마찬가지로, 실시예 8의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오사)를 이용하여, 130mW의 조도로 800000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0317] 마찬가지로, 실시예 9의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오사)를 이용하여, 130mW의 조도로 800000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0318] 마찬가지로, 실시예 10의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오사)를 이용하여, 130mW의 조도로 800000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0319] 실시예 13
- [0320] [형광 특성의 평가]
- [0321] 실시예 6의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, 절대 PL 양자 수율 측정 장치(C11347-01, 하마마츠 포토닉스사)를 이용하여, 25℃에서의 형광 양자 수율을 조사했다. 형광 양자 수율은 37%이며, 형광 특성은 양호라고 판단했다.
- [0322] 마찬가지로, 실시예 7의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, 절대 PL 양자 수율 측정 장치(C11347-01, 하마마츠 포토닉스사)를 이용하여, 25℃에서의 형광 양자 수율을 조사했다. 형광 양자 수율은 39%이며, 형광 특성은 양호라고 판단했다.
- [0323] 마찬가지로, 실시예 8의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, 절대 PL 양자 수율 측정 장치(C11347-01, 하마마츠 포토닉스사)를 이용하여, 25℃에서의 형광 양자 수율을 조사했다. 형광 양자 수율은 38%이며, 형광 특성은 양호라고 판단했다.
- [0324] 마찬가지로, 실시예 9의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, 절대 PL 양자 수율 측정 장치(C11347-01, 하마마츠 포토닉스사)를 이용하여, 25℃에서의 형광 양자 수율을 조사했다. 형광 양자 수율은 35%이며, 형광 특성은 양호라고 판단했다.
- [0325] 마찬가지로, 실시예 10의 형성 방법에 의한 경화막에 대해서, 추가로, 절대 PL 양자 수율 측정 장치(C11347-01, 하마마츠 포토닉스사)를 이용하여, 25℃에서의 형광 양자 수율을 조사했다. 형광 양자 수율은 36%이며, 형광 특성은 양호라고 판단했다.

산업상 이용가능성

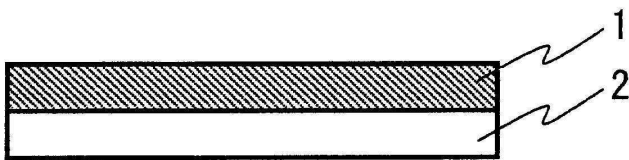
[0326] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 경화막은, 내광성 등의 신뢰성이 우수하고, 또한, 패터닝도 용이하며, 파장 변환층 또는 파장 변환 필름으로서, 표시 소자나 그것을 이용한 전자 기기 외에, LED 및 태양 전지의 분야에서도 이용할 수 있다.

부호의 설명

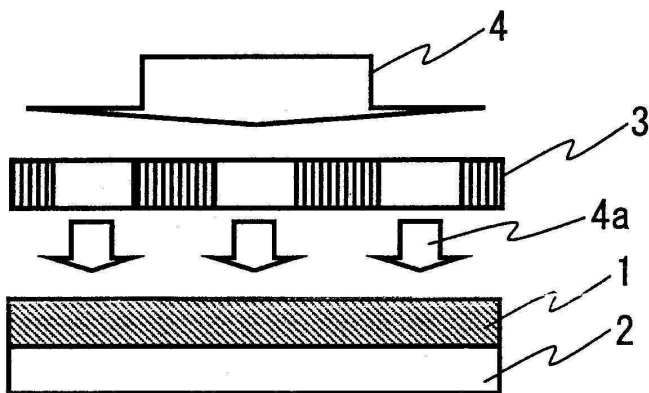
- [0327] 1, 1a : 도막
 2, 12, 16 : 기판
 3 : 포토마스크
 4, 4a : 방사선
 5 : 경화막
 11 : 파장 변환 기판
 13, 13a, 13b, 13c : 발광층
 14 : 블랙 매트릭스
 15 : 접착제층
 17, 17a, 17b, 17c : 광원
 18 : 광원 기판
 100 : 발광 표시 소자

도면

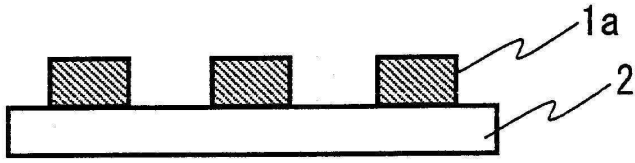
도면1



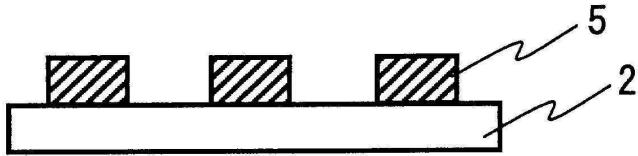
도면2



도면3



도면4



도면5

