

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-523737

(P2018-523737A)

(43) 公表日 平成30年8月23日(2018.8.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 59/20 (2006.01)</b>	CO8G 59/20	3K107
<b>CO8G 59/68 (2006.01)</b>	CO8G 59/68	4J036
<b>HO1L 51/50 (2006.01)</b>	HO5B 33/14	A
<b>HO5B 33/04 (2006.01)</b>	HO5B 33/04	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2018-506276 (P2018-506276)	(71) 出願人	514278061
(86) (22) 出願日	平成28年8月1日 (2016.8.1)		サムスン エスディアイ カンパニー, リ
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月6日 (2018.2.6)		ミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/008430		SAMSUNG SDI CO., LTD
(87) 国際公開番号	W02017/039159		.
(87) 国際公開日	平成29年3月9日 (2017.3.9)		大韓民国, 17084, キョンギード, ヨ
(31) 優先権主張番号	10-2015-0122991		ンイン-シ, キフン-ク, コンセ-ロ 1
(32) 優先日	平成27年8月31日 (2015.8.31)		50-20
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		150-20, Gongse-ro, G
		(74) 代理人	110000671
			八田国際特許業務法人

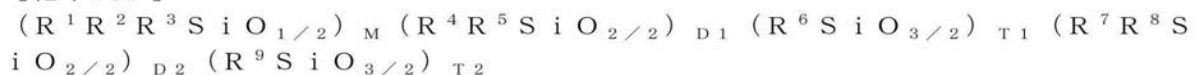
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温硬化組成物、それから形成された硬化膜、および前記硬化膜を有する電子装置

(57) 【要約】

(A) 下記化学式 1 で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物：

[化学式 1]



(化学式 1 において、 $R^1 \sim R^9$  は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の  $C1 \sim C6$  の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の  $C6 \sim C20$  の 1 価の脂環族炭化水素基、置換もしくは非置換の  $C6 \sim C20$  の 1 価の芳香族炭化水素基、およびエポキシ-置換された 1 価の有機基から独立して選択される有機基であるが、 $R^1 \sim R^6$  のうちの少なくとも 1 つは、エポキシ-置換された 1 価の有機基であり、 $0 < M < 1$ 、 $0 < D1 < 1$ 、 $0 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 1$ 、 $0 < T2 < 1$  であり、 $M + D1 + T1 + D2 + T2 = 1$  であり、前記  $M$ 、 $D1$ 、 $T1$ 、 $D2$ 、および  $T2$  で表した構造単位は、それぞれ異なる 1 種以上の構造単位を含んでもよい)；および

(B) スルホニウム系陽イオンとボレート系陰イオンの塩であるエポキシ開環反応陽イオン熱開始剤を含み、

前記化学式 1 で表される化合物が数平均分子量  $100 \sim 1,000$  の範囲のシロキサン化合物と、数平均分子量  $1,000 \sim 10,000$  の範囲のシロキサン化合物との組み合わせである低温硬化組成物、前記組成物を硬化させて得られる硬化膜、および前記硬化膜を含む電子装置を提供する。

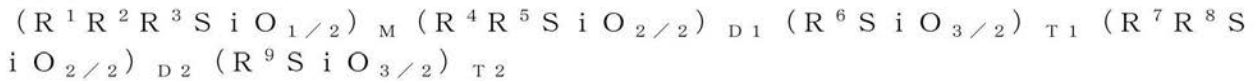
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 下記化学式 1 で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物：

## 【化 1】

[化学式 1]



(化学式 1 において、 $R^1 \sim R^9$  は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の  $C1 \sim C6$  の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の  $C6 \sim C20$  の 1 価の脂環族炭化水素基、置換もしくは非置換の  $C6 \sim C20$  の 1 価の芳香族炭化水素基、およびエポキシ-置換された 1 価の有機基から独立して選択される有機基であるが、 $R^1 \sim R^6$  のうちの少なくとも 1 つは、エポキシ-置換された 1 価の有機基であり、 $0 < M < 1$ 、 $0 < D1 < 1$ 、 $0 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 1$ 、 $0 < T2 < 1$  であり、 $M + D1 + T1 + D2 + T2 = 1$  であり、前記  $M$ 、 $D1$ 、 $T1$ 、 $D2$ 、および  $T2$  で表した構造単位は、それぞれ異なる 1 種以上の構造単位を含んでもよい)；および

(B) スルホニウム系陽イオンとボレート系陰イオンの塩であるエポキシ開環反応陽イオン熱開始剤を含み、

前記化学式 1 で表される化合物が数平均分子量  $100 \sim 1,000$  の範囲のシロキサン化合物と、数平均分子量  $1,000 \sim 10,000$  の範囲のシロキサン化合物との組み合わせである、低温硬化組成物。

## 【請求項 2】

前記化学式 1 で表される化合物は、数平均分子量  $100 \sim 1,000$  の範囲のシロキサン化合物 20 重量%以下と、数平均分子量  $1,000 \sim 10,000$  の範囲のシロキサン化合物 80 重量%以上との混合物である、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

## 【請求項 3】

前記化学式 1 で表される化合物のシロキサン単位の約 35 モル%  $\sim$  100 モル%は、エポキシ-置換された有機基を有するものである、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

## 【請求項 4】

前記化学式 1 で表される化合物において  $0 < M < 0.3$ 、 $0 < D1 < 0.7$ 、 $0 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 0.7$ 、 $0 < T2 < 0.7$  である、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

## 【請求項 5】

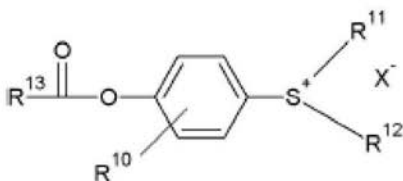
前記エポキシ-置換された 1 価の有機基は、エポキシ-置換された 1 価の脂肪族有機基、エポキシ-置換された 1 価の脂環族有機基、エポキシ-置換された 1 価の芳香族有機基であり、前記エポキシ-置換された 1 価の脂肪族有機基は、グリシジルエーテル基またはオキセタニルエーテル基を含むものである、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

## 【請求項 6】

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、下記化学式 2 で表される、請求項 1 に記載の低温硬化組成物：

## 【化 2】

[化学式 2]



前記化学式 2 において、

$R^{10} \sim R^{13}$  は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換の  $C1 \sim C10$  のアルキル基、置換もしくは非置換の  $C6 \sim C20$  のアリール基、置換もしくは非置換の  $C2 \sim C20$  のヘテロアリール基、またはこれらの組み合わせから選択され、

10

20

30

40

50

X<sup>-</sup> は、ボレート系陰イオンである。

【請求項 7】

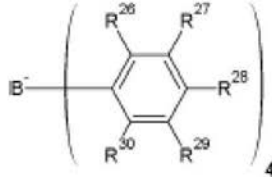
前記化学式 2 の R<sup>10</sup> ~ R<sup>13</sup> は、それぞれ独立して、水素、C1 ~ C4 のアルキル基、または C1 ~ C4 のアルキル基で置換もしくは非置換の C6 ~ C10 のアリール基である、請求項 6 に記載の低温硬化組成物。

【請求項 8】

前記ボレート系陰イオンは、下記化学式 3 で表される、請求項 6 に記載の低温硬化組成物：

【化 3】

[化学式 3]



前記化学式 3 において、R<sup>26</sup> ~ R<sup>30</sup> は、それぞれ独立して、F、Cl、Br、または I である。

【請求項 9】

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、前記組成物内に約 0.01 重量% ~ 約 5 重量% で含まれる、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

【請求項 10】

前記組成物は、溶媒をさらに含む、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

【請求項 11】

前記組成物は、重合禁止剤をさらに含む、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

【請求項 12】

前記組成物は、100 以下の温度で硬化する、請求項 1 に記載の低温硬化組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の組成物を硬化させて得られる硬化膜。

【請求項 14】

前記硬化膜は、有機発光ダイオード (OLED) 素子のオーバーコート層である、請求項 13 に記載の硬化膜。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の硬化膜を有する電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

低温硬化組成物、それから形成された硬化膜、および前記硬化膜を有する素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) パネルの場合、光を照らすバックライトユニットおよび色を実現するためのカラーフィルタによって柔軟性 (Flexibility) の実現に限界がある。反面、有機発光ダイオード (OLED) 装置は、電流を印加すると自ら発光するので、多くの種類のディスプレイのうち、フレキシブルディスプレイで実現する上で最適なディスプレイとして注目されている。フレキシブルディスプレイで実現されるには、基板自体が壊れやすいガラスでない、壊れない素材のフィルムでなければならない。

【0003】

一方、OLED 素子または TFT 上には、平坦化のためのタッチスクリーンパネル (TSP: Touch Screen Panel) または透明接着層 (OCA: Optic

10

20

30

40

50

ally Clear Adhesive)などのオーバーコート(overcoat)層が使用されるが、これらオーバーコート層の厚さの減少、平坦化の向上、およびTFT内部回路とタッチセンサとの間のノイズおよびタッチ感度の低減などが重要である。

【0004】

SNR(Signal to Noise Ratio)を低くするためには有機絶縁効果がなければならず、印刷時、一定の厚さに平坦化が均等に行われなければならない。オーバーコート層の厚さの均一性が良くなければ、部分ごとに絶縁効果が異なり得、化学気相蒸着(CVD:Chemical vapor deposition)などの次期工程に影響を与えて工程歩留まりを減少させることがある。

【0005】

また、OLED素子上に蒸着される層の場合、高輝度のためには透過度が高くなければならず、オーバーコート層自体が有機絶縁層の役割を果たすため、誘電率が低い絶縁効果がなければならない。さらに、コーティング後、一定硬度以上の物理的特性を有してこそ、CVD工程時に発生し得るヘイズ(haze)、低硬度などの問題点を改善することができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一実施形態は、低い温度で硬化して高い機械的強度を有し、高い透過率、低い誘電率、および優れた耐薬品性を有し、アウトガス発生も少ない低温硬化組成物を提供する。

【0007】

他の実施形態は、前記組成物を硬化させて得られる硬化膜を提供する。

【0008】

さらに他の実施形態は、前記硬化膜を含む電子装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

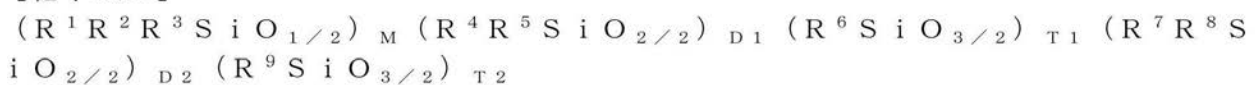
【0009】

一実施形態は、(A)下記化学式1で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物：

【0010】

【化1】

[化学式1]



【0011】

(化学式1において、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC1~C6の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換のC6~C20の1価の脂環族炭化水素基、置換もしくは非置換のC6~C20の1価の芳香族炭化水素基、およびエポキシ-置換された1価の有機基から独立して選択される有機基であるが、 $R^1 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つは、エポキシ-置換された1価の有機基であり、 $0 < M < 1$ 、 $0 < D1 < 1$ 、 $0 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 1$ 、 $0 < T2 < 1$ であり、 $M + D1 + T1 + D2 + T2 = 1$ であり、前記M、D1、T1、D2、およびT2で表した構造単位は、それぞれ異なる1種以上の構造単位を含んでもよい)；および

(B)スルホニウム系陽イオンとボレート系陰イオンの塩であるエポキシ開環反応陽イオン熱開始剤を含み、

前記化学式1で表される化合物が数平均分子量100~1,000の範囲のシロキサン化合物と、数平均分子量1,000~10,000の範囲のシロキサン化合物との組み合わせである、低温硬化組成物を提供する。

【0012】

前記化学式1で表される化合物は、数平均分子量100~1,000の範囲のシロキサン化合物20重量%以下と、数平均分子量1,000~10,000の範囲のシロキサン化合物80重量%以上との混合物である。

10

20

30

40

50

## 【0013】

前記化学式1で表される化合物のシロキサン単位の約35モル%～100モル%は、エポキシ-置換された有機基を有することができる。

## 【0014】

前記化学式1で表される化合物において0 M 0.3、0 D1 < 0.7、0.3 T1 1、0 D2 < 0.7、0 T2 < 0.7であってもよい。

## 【0015】

前記エポキシ-置換された1価の有機基は、エポキシ-置換された1価の脂肪族有機基、エポキシ-置換された1価の脂環族有機基、エポキシ-置換された1価の芳香族有機基であってもよい。

10

## 【0016】

前記エポキシ-置換された1価の脂肪族有機基は、グリシジルエーテル基またはオキセタンエーテル基を含むものであってもよい。

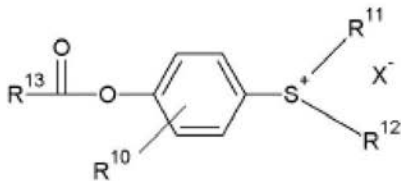
## 【0017】

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、下記化学式2で表される：

## 【0018】

## 【化2】

[化学式2]



20

## 【0019】

前記化学式2において、

R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換のC1～C10のアルキル基、置換もしくは非置換のC6～C20のアリール基、置換もしくは非置換のC2～C20のヘテロアリール基、またはこれらの組み合わせから選択され、

X<sup>-</sup>は、ボレート系陰イオンである。

## 【0020】

前記化学式2において、

R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は、それぞれ独立して、水素、C1～C4のアルキル基、またはC1～C4のアルキル基で置換もしくは非置換のC6～C10のアリール基であってもよい。

30

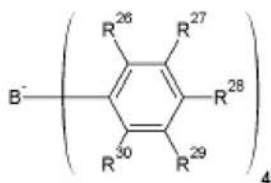
## 【0021】

前記ボレート系陰イオンは、下記化学式3で表される：

## 【0022】

## 【化3】

[化学式3]



40

## 【0023】

前記化学式3において、

R<sup>26</sup>～R<sup>30</sup>は、それぞれ独立して、F、Cl、Br、またはIである。

## 【0024】

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、前記組成物内に約0.01重量%～約5重量%で含まれる。

## 【0025】

50

前記組成物は、溶媒をさらに含んでもよい。

【0026】

前記組成物は、重合禁止剤をさらに含んでもよい。

【0027】

前記組成物は、100 以下の温度で硬化してもよい。

【0028】

他の実施形態では、前記組成物を硬化させて得られる硬化膜を提供する。

【0029】

前記硬化膜は、有機発光ダイオード(OLED)素子のオーバーコート層であってもよい。

10

【0030】

さらに他の実施形態では、前記硬化膜を有する電子装置を提供する。

【発明の効果】

【0031】

前記実施形態による低温硬化組成物は、100 以下の温度で硬化して高い機械的強度を有し、高い透過率、低い誘電率、および優れた耐薬品性を有し、アウトガス発生量も少なく、柔軟性ディスプレイのオーバーコート層に有用に使用できる。また、前記組成物は、低温で速硬化することによって工程時間の短縮効果も得られる。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。ただし、これは例として提示されるものであり、これによって本発明が制限されず、本発明は後述する請求範囲の範疇によってのみ定義される。

20

【0033】

本明細書において、特別な言及がない限り、「置換」とは、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、C1~C20のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、アジド基、アミジノ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、カルボニル基、カルバミル基、チオール基、エステル基、カルボキシ基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸やその塩、C1~C20のアルキル基、C2~C20のアルケニル基、C2~C20のアルキニル基、C6~C20のアリール基、C3~C20のシクロアルキル基、C3~C20のシクロアルケニル基、C3~C20のシクロアルキニル基、C2~C20のヘテロシクロアルキル基、C2~C20のヘテロシクロアルケニル基、C2~C20のヘテロシクロアルキニル基、C3~C20のヘテロアリール基、またはこれらの組み合わせの置換基で置換されていることを意味する。

30

【0034】

また、本明細書において、特別な言及がない限り、「ヘテロ」とは、化学式内にN、O、S、およびPのうちの少なくとも1つのヘテロ原子が少なくとも1つ含まれていることを意味する。

【0035】

さらに、本明細書において、特別な言及がない限り、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」と「メタクリレート」の両方とも可能であることを意味し、「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の両方とも可能であることを意味する。

40

【0036】

本明細書において、特別な言及がない限り、「組み合わせ」とは、混合または共重合を意味する。

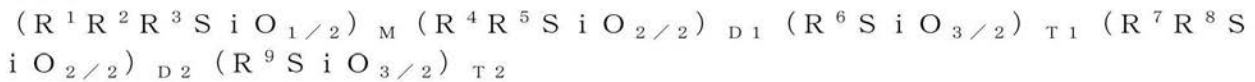
【0037】

一実施形態は、(A)下記化学式1で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物：

【0038】

## 【化4】

## [化学式1]



## 【0039】

(化学式1において、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC1～C6の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換のC6～C20の1価の脂環族炭化水素基、置換もしくは非置換のC6～C20の1価の芳香族炭化水素基、およびエポキシ-置換された1価の有機基から独立して選択される有機基であるが、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは、エポキシ-置換された1価の有機基であり、 $0 < M < 1$ 、 $0 < D1 < 1$ 、 $0 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 1$ 、 $0 < T2 < 1$ であり、 $M + D1 + T1 + D2 + T2 = 1$ であり、前記M、D1、T1、D2、およびT2で表した構造単位は、それぞれ異なる1種以上の構造単位を含んでもよい)；および

(B)スルホニウム系陽イオンとボレート系陰イオンの塩であるエポキシ開環反応陽イオン熱開始剤を含み、

前記化学式1で表される化合物が数平均分子量100～1,000の範囲のシロキサン化合物と、数平均分子量1,000～10,000の範囲のシロキサン化合物との組み合わせである、低温硬化組成物を提供する。

## 【0040】

TFTE-LCDや集積回路素子には、層間に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜を使用している。層間絶縁膜は、一連の工程、例えば、感光性樹脂組成物の塗布、プリベーク、露光、現像およびポストベーク工程を経て製造される。

## 【0041】

従来、ネガティブ層間絶縁膜は、バインダー、反応性不飽和化合物、光重合開始剤、溶媒などの成分で構成されており、前記バインダーは、オレフィン系不飽和化合物を含むことで層間絶縁膜の耐熱性を管理してきた。しかし、既存のオレフィン系不飽和化合物は、硬化温度が150℃以上で、100℃以下の低温硬化が不可でフレキシブルディスプレイ製造工程に適用することができなかった。したがって、既存の有機膜より非常に低い温度で硬化可能でありながらも、容易に合成可能で需給が容易なバインダー、および硬化システムの開発に対する要求があった。

## 【0042】

エポキシ基を導入したアクリル系共重合体やエポキシシリコーン組成物自体で低温硬化物性を実現しようとする試みがあった。しかし、エポキシ基を導入したアクリル系共重合体は、低温で所望するだけの硬度を確保することが難しい。また、シリコーン組成物の場合、アルケンと水素との間の反応である水素ケイ素化反応によるエチレン鎖を形成して機械的強度などの特性を改善しようとしたが、100℃以下で熱硬化時に未硬化率が高く表面硬度が低くなり、ヘイズ現象が発生する。さらに、エポキシ触媒を用いたエポキシ開環重合の場合にも、100℃以下で熱硬化時に硬化が完全に行われず表面硬度が低くなり、透過度低下の問題が発生する。表面硬度が低ければ、CVD後のヘイズ現象が発生するので、別の反応メカニズムが要求された。

## 【0043】

本願発明者らは、置換基としてエポキシ-置換された有機基を含む互いに異なる分子量のシロキサン化合物をブレンドし、これに、低い温度、例えば、100℃以下でエポキシ開環反応を起こす陽イオン熱開始剤を添加して硬化することによって、低い温度で硬化しながら高い機械的強度を有し、同時に高い透過率と低い誘電率を有し、優れた耐薬品性および耐エッチング性を有し、アウトガス発生量も少なく、ヘイズも発生しない硬化膜が得られることを発見して、本発明を完成した。このように得られた硬化膜は、OLED素子などのオーバーコート層に適用され、フレキシブルディスプレイの製作に有用に使用できる。

## 【0044】

10

20

30

40

50

前記組成物は、適切な粘度などを実現するために、溶媒をさらにもよい。

【0045】

また、保管安定性のために、重合禁止剤をさらにもよい。

【0046】

以下、前記実施形態による低温硬化組成物の各成分について詳細に説明する。

【0047】

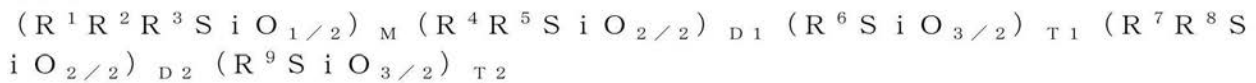
(A) エポキシ基含有シロキサン化合物

一実施形態による低温硬化組成物は、下記化学式1で表されるエポキシ-置換された1価の有機基を含むシロキサン化合物を含む：

【0048】

【化5】

[化学式1]



【0049】

前記化学式1において、

$R^1 \sim R^9$  は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC1～C6の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換のC6～C20の1価の脂環族炭化水素基、置換もしくは非置換のC6～C20の1価の芳香族炭化水素基、およびエポキシ-置換された1価の有機基から独立して選択される有機基であるが、 $R^1 \sim R^6$  のうちの少なくとも1つは、エポキシ-置換された1価の有機基であり、 $0 < M < 1$ 、 $0 < D1 < 1$ 、 $0 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 1$ 、 $0 < T2 < 1$ であり、 $M + D1 + T1 + D2 + T2 = 1$ であり、前記M、D1、T1、D2、およびT2で表した構造単位は、それぞれ異なる1種以上の構造単位をさらにもよい。

【0050】

特に、前記化学式1で表される化合物は、数平均分子量が100～1,000の範囲のシロキサン化合物と、数平均分子量が1,000～10,000の範囲のシロキサン化合物との混合物を含む。

【0051】

例えば、前記化学式1で表される化合物は、数平均分子量が100～1,000の範囲のシロキサン化合物20重量%以下と、数平均分子量が1,000～10,000の範囲のシロキサン化合物80重量%以上との組み合わせを含む。

【0052】

一実施例において、前記化学式1で表される化合物は、数平均分子量が100～1,000の範囲のシロキサン化合物15重量%以下、例えば、1.0重量%～12重量%、例えば、1.5重量%～8.5重量%と、数平均分子量が1,000～10,000の範囲のシロキサン化合物85重量%以上、例えば、88重量%～99重量%、例えば、91.5重量%～98.5重量%との組み合わせを含むことができる。

【0053】

数平均分子量が100～1,000の範囲のシロキサン化合物と、数平均分子量が1,000～10,000の範囲のシロキサン化合物とをそれぞれ前記範囲内に含むことによって、前記実施形態による組成物は、後述するエポキシ開環反応熱開始剤によって低い温度、例えば、100℃以下の温度で硬化して十分な表面硬度および機械的強度を提供することができる。

【0054】

数平均分子量が1,000～10,000の範囲のシロキサン化合物は、反応性が非常に高く、前記範囲を超えて含まれる場合、保管安定性などの問題を引き起こすことがある。また、造液後、攪拌する時の温度でも反応が起こるなどの問題が発生することがある。

前記化学式1で表される化合物のシロキサン単位の約35モル%～100モル%は、エポ

10

20

30

40

50



キシ - 置換された有機基を有することができる。

【 0 0 5 5 】

前記化学式 1 で表される化合物のシロキサン単位が前記範囲でエポキシ - 置換された有機基を有する場合、前記実施形態による組成物は、後述するエポキシ開環反応熱開始剤によって低い温度、例えば、100 以下の温度で硬化して十分な表面硬度および機械的強度を提供することができる。

【 0 0 5 6 】

エポキシ - 置換された有機基の含有量が前記化学式 1 で表される化合物のシロキサン単位の 35 重量%未満で存在する場合、前記実施形態による組成物は、エポキシ開環反応によって開環して他のシロキサン化合物と架橋結合するエポキシ基の比率が低く、硬化後、十分な表面硬度および機械的強度を有する硬化膜を提供することができない。

10

【 0 0 5 7 】

前記化学式 1 で表される化合物において  $0 < M < 0.3$ 、 $0 < D1 < 0.7$ 、 $0.3 < T1 < 1$ 、 $0 < D2 < 0.7$ 、 $0 < T2 < 0.7$  であってもよい。

【 0 0 5 8 】

一実施例において、前記化学式 1 で表される化合物は、 $M = 0$ 、 $D1 = 0$ 、 $0.3 < T1 < 1$ 、 $D2 = 0$ 、 $0 < T2 < 0.7$  であってもよく、例えば、 $M = 0$ 、 $D1 = 0$ 、 $0.5 < T1 < 1$ 、 $D2 = 0$ 、 $0 < T2 < 0.5$  であってもよい。

【 0 0 5 9 】

前記エポキシ - 置換された 1 価の有機基は、エポキシ - 置換された 1 価の脂肪族有機基、エポキシ - 置換された 1 価の脂環族有機基、エポキシ - 置換された 1 価の芳香族有機基であってもよい。

20

【 0 0 6 0 】

一実施例において、前記エポキシ - 置換された 1 価の有機基は、エポキシ - 置換された 1 価の脂肪族有機基であってもよく、前記エポキシ - 置換された 1 価の脂肪族有機基は、グリシジルエーテル基またはオキセタニルエーテル基を含むものであってもよい。例えば、前記グリシジルエーテル基を含むエポキシ - 置換された 1 価の脂肪族有機基は、3 - グリシドキシ - プロピル基であってもよい。

【 0 0 6 1 】

化学式 1 で表される化合物は、例えば、 $R^1 R^2 R^3 Si Z^1$  で表現されるモノマー、 $R^4 R^5 Si Z^2 Z^3$  で表現されるモノマー、 $R^6 Si Z^4 Z^5 Z^6$  で表現されるモノマー、 $R^7 R^8 Si Z^7 Z^8$  で表現されるモノマー、および  $R^9 Si Z^9 Z^{10} Z^{11}$  で表現されるモノマーから選択された少なくとも 1 つを加水分解および縮重合して得ることができる。ここで、 $R^1 \sim R^9$  の定義は、前述した通りであり、 $Z^1 \sim Z^{11}$  は、それぞれ独立して、C1 ~ C6 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、カルボキシル基、またはこれらの組み合わせである。

30

【 0 0 6 2 】

化学式 1 で表される化合物を製造するための前記加水分解および縮重合反応は、当該技術分野における通常の知識を有する技術者によく知られている一般的な方法を利用することができる。例えば、前記モノマーの混合物に溶媒、水、および必要に応じて触媒を添加し、50 ~ 150、例えば、90 ~ 130 の温度で 0.5 時間 ~ 50 時間程度攪拌することを含む。また、攪拌中に、必要に応じて、蒸留によって加水分解副生成物（メタノールなどのアルコール）や縮合副生成物の蒸留、除去を行うこともできる。

40

【 0 0 6 3 】

前記反応溶媒としては特別な制限はないが、化学式 1 の化合物を含む前記実施形態による低温硬化組成物に含まれる溶媒と同一の溶媒を使用することができる。

【 0 0 6 4 】

前記溶媒の添加量は、前記モノマーの合計重量 100 重量部に対して 10 ~ 1000 重量部を使用することができる。また、加水分解反応に使用する水の添加量は、加水分解性基 1 モルに対して 0.5 モル ~ 4.5 モルの範囲で使用することができる。

50

必要に応じて添加される触媒に特別な制限はないが、酸触媒、塩基触媒などを使用することができる。触媒の添加量は、前記モノマーの合計重量100重量部に対して0.001~10重量部の範囲で使用することができる。

【0065】

(B) エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、スルホニウム系陽イオンとボレート系陰イオンの塩であって、100以下の温度、例えば、75以上90以下の温度でエポキシ開環反応を開始することができ、これによって、前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤を含む一実施形態による組成物は、低温、例えば、90以下、例えば、80以下の温度で硬化可能である。

10

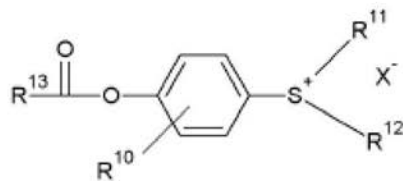
【0066】

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、下記化学式2で表される：

【0067】

【化6】

[化学式2]



20

【0068】

前記化学式2において、

R<sup>10</sup> ~ R<sup>13</sup> は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換のC1 ~ C10のアルキル基、置換もしくは非置換のC6 ~ C20のアリール基、置換もしくは非置換のC2 ~ C20のヘテロアリール基、またはこれらの組み合わせから選択され、X<sup>-</sup> は、ボレート系陰イオンである。

【0069】

前記化学式2において、

R<sup>10</sup> ~ R<sup>13</sup> は、それぞれ独立して、水素、C1 ~ C4のアルキル基、またはC1 ~ C4のアルキル基で置換もしくは非置換のC6 ~ C10のアリール基であってもよい。一実施例において、R<sup>10</sup> は、水素またはC1 ~ C4のアルキル基であってもよく、R<sup>11</sup> およびR<sup>12</sup> のうちの1つは、C1 ~ C4のアルキル基を表し、他の1つは、C1 ~ C4のアルキル基、C6 ~ C20のアリールアルキル基、またはC1 ~ C4のアルキル基で置換もしくは非置換のナフチル基を表し、R<sup>13</sup> は、C1 ~ C4のアルキル基、例えば、メチル基を表す。

30

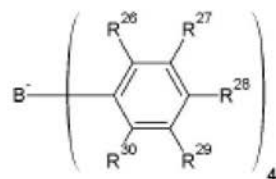
【0070】

前記ボレート系陰イオンは、下記化学式3で表される：

【0071】

【化7】

[化学式3]



40

【0072】

前記化学式3において、

R<sup>26</sup> ~ R<sup>30</sup> は、それぞれ独立して、F、Cl、Br、またはIである。

【0073】

一実施例において、R<sup>26</sup> ~ R<sup>30</sup> は、すべてFである。

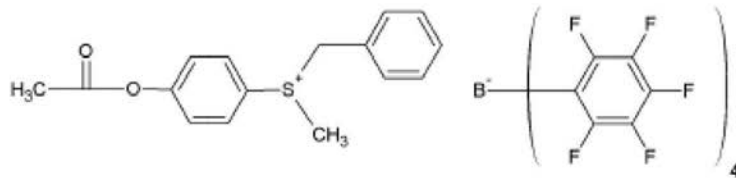
50

例えば、前記エポキシ開環反応熱開始剤は、下記化学式 4 で表される 4 - アセトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム・テトラキス(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)ボレート、または 4 - アセトキシフェニルメチル(2 - メチルベンジル)スルホニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - アセトキシフェニル 3 - メチルフェニルベンジルメチルスルホニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを使用することができ、これらに制限されない。

【0074】

【化 8】

[化学式 4]



10

【0075】

前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、前記実施形態による組成物内に約 0.01 重量% ~ 約 5 重量%、例えば、約 0.05 重量% ~ 約 4 重量%、例えば、約 0.1 重量% ~ 約 3 重量% 含まれる。

【0076】

前記範囲で使用されることによって、前記エポキシ開環反応陽イオン熱開始剤は、前記化学式 1 で表される化合物に置換されたエポキシ基が 100 以下で開環して他のシロキサン化合物と縮合反応を起こすようにし、したがって、100 以下の低い温度で十分な表面硬度を有する硬化膜を製造できるようにする。これにより、前記実施形態による組成物、およびそれから得られる硬化膜は、OLED 素子などの上部でオーバーコート層を形成してフレキシブルディスプレイの製造に有用に使用できる。

20

【0077】

(C) 溶媒

一実施形態による低温硬化組成物は、粘度などを調節するために、溶媒をさらに含んでもよい。溶媒は、前記化学式 1 で表される化合物、および前記エポキシ開環反応熱開始剤との相溶性を有するものの、これらと反応しない物質を使用することができる。

30

【0078】

前記溶媒の例としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；ジクロロエチルエーテル、n - ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルフェニルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート類；メチルエチルカルビトール、ジエチルカルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのカルビトール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、メチル - n - アミルケトン、2 - ヘプタノンなどのケトン類；N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアニリド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセチルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、ε - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロ

40

50

ピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの溶媒が挙げられる。

【0079】

これらのうち、好適には、相溶性および反応性を考慮して、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのカルピトール類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類を使用することができる。

【0080】

溶媒は、前記化学式1で表される化合物100重量部に対して約10重量部～約10,000重量部の範囲で使用することができ、前記組成物を下部基材上にコーティングするのに適切な粘度を実現可能な範囲内で当該技術分野における通常の知識を有する技術者が適切な含有量で前記実施形態による組成物に含めて使用することができる。

【0081】

(D)重合禁止剤およびその他の添加剤

一実施形態による低温硬化組成物は、重合禁止剤をさらに含んでもよい。

【0082】

前記化学式1で表されるシロキサン化合物は、常温で重合反応性が高い方であり、したがって、常温または10以下で冷蔵保管時にも重合反応によって化合物の分子量が次第に大きくなり得る。これを防止して化合物の保管安定性を実現するために、一実施形態による組成物は、重合禁止剤をさらに含んでもよい。

【0083】

重合禁止剤としては、前記エポキシ開環反応熱開始剤と構造が類似しており、架橋される温度が熱開始剤より高いスルホニウム系化合物を用いることができる。例えば、(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム・メチルスルフェート(塩)、4-(メチルチオ)フェノールなどを使用することができる。

【0084】

重合禁止剤を使用する場合、全体組成物の重量を基準として、約3重量%以下、例えば、約1重量%以下、例えば、約0.5重量%以下、例えば、約0.1重量%以下、例えば、約0.05重量%以下、例えば、約0.03重量%以下、例えば、約0.02重量%以下のように少量で使用することができる。

【0085】

重合禁止剤のほか、前記実施形態による組成物は、下記記載のような追加の添加剤をさらに含んでもよい。

【0086】

例えば、前記組成物は、マロン酸；3-アミノ-1,2-プロパンジオール；ビニル基または(メタ)アクリルオキシ基を含むシラン系カップリング剤；フッ素系界面活性剤；またはこれらの組み合わせをさらに含んでもよい。

【0087】

例えば、低温硬化組成物の下部基板との密着性を改善するために、ビニル基、カルボキシル基、メタクリルオキシ基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン系カップリング剤をさらに含んでもよい。

【0088】

シラン系カップリング剤の例としては、トリメトキシシリル安息香酸、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられ、これらを単独または2種以上混合して使用することができる。

【0089】

10

20

30

40

50

シラン系カップリング剤は、前記低温硬化組成物100重量部に対して0.01重量部～10重量部含まれる。シラン系カップリング剤が前記範囲内に含まれる場合、密着性、保存性などに優れることができる。

【0090】

また、前記実施形態による組成物は、必要に応じて、コーティング性の向上および欠点生成防止効果のために、界面活性剤、例えば、フッ素系界面活性剤をさらに含んでもよい。

前記フッ素系界面活性剤としては、BM Chemie社のBM-1000（登録商標）、BM-1100（登録商標）等；大日本インキ化学工業（株）社のメガファックF142D（登録商標）、同F172（登録商標）、同F173（登録商標）、同F183（登録商標）等；住友スリーエム（株）社のフロラードFC-135（登録商標）、同FC-170C（登録商標）、同FC-430（登録商標）、同FC-431（登録商標）等；旭硝子（株）社のサーフロンS-112（登録商標）、同S-113（登録商標）、同S-131（登録商標）、同S-141（登録商標）、同S-145（登録商標）等；東レシリコン（株）社のSH-28PA（登録商標）、同-190（登録商標）、同-193（登録商標）、SZ-6032（登録商標）、SF-8428（登録商標）等の名前で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。

10

【0091】

前記界面活性剤は、前記組成物100重量部に対して0.001重量部～5重量部使用できる。界面活性剤が前記範囲内に含まれる場合、コーティング均一性が確保され、シミが発生せず、ガラス基板に対する湿潤性（wetting）に優れている。

20

【0092】

また、前記低温硬化組成物は、物性を阻害しない範囲内で酸化防止剤、安定剤などのその他の添加剤が一定量添加されてもよい。

【0093】

前記低温硬化組成物は、ネガティブ型感光性樹脂組成物であってもよい。

【0094】

前記低温硬化組成物は、100以下、例えば、90以下、例えば、75以上90以下の低温で硬化が可能である。

【0095】

他の実施形態は、前述した低温硬化組成物を用いて製造された硬化膜を提供する。

30

【0096】

前記硬化膜は、前記実施形態による組成物を、所定の前処理を施した基板、例えば、OLED素子上に、スピンまたはスリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション法などの方法を用いて、所望の厚さ、例えば1μm～30μmの厚さに塗布し、70～90の温度で1分～1時間加熱して、前記化学式1で表される化合物のエポキシ基の開環反応を開始し、連続して前記組成物を前記温度で加熱することによって、低い温度範囲で高い表面硬度を有するように硬化させることによって製造される。

【0097】

このように製造された硬化膜は、低い温度で硬化するにもかかわらず、高い表面硬度、およびそれによる高い機械的強度を有し、また、耐薬品性と耐エッチング性に優れ、また、後述する実施例から分かるように、高い光透過率と低い誘電率を有し、アウトガス発生量も少なく、CVD後のヘイズも発生しない。

40

【0098】

以下、本発明の実施例を記載する。下記の実施例は本発明を説明するためのものに過ぎず、本発明が下記の実施例によって限定されるものではない。

【実施例】

【0099】

製造例：シロキサン化合物の合成

合成例1：エポキシ基含有シロキサン化合物の製造

50

水とトルエンを混合した混合溶媒 1 kg を 3 口フラスコに投入した後、23 に維持しつつ、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (glycidoxypopyltrimethoxysilane) 300 g を 2 時間かけて攪拌した。攪拌が完了した後、90 で 3 時間加熱しながら縮重合反応を実施した。次に、室温に冷却した後、水層を除去してトルエンに溶解した高分子溶液を製造した。次に、得られた高分子溶液を水で洗浄して反応副産物を除去した。前記高分子溶液を減圧蒸留してトルエンを除去し、数平均分子量 2198 g/mole の下記化学式 5 で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物を得た。前記数平均分子量は Waters 社 Empower GPC の RI detector で測定した。

【0100】

【化9】

[化学式5]

$(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{1.0}$  (数平均分子量: 2198 g/mole)

【0101】

合成例 2 : エポキシ基含有シロキサン化合物の製造

水とトルエンを混合した混合溶媒 1 kg を 3 口フラスコに投入した後、23 に維持し、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (glycidoxypopyltrimethoxysilane) 300 g を 2 時間かけて攪拌した。攪拌が完了した後、90 で 3 時間加熱しながら縮重合反応を実施した。次に、室温に冷却した後、水層を除去してトルエンに溶解した高分子溶液を製造した。次に、得られた高分子溶液を水で洗浄して反応副産物を除去した。前記高分子溶液を減圧蒸留してトルエンを除去し、数平均分子量 721 g/mole の下記化学式 6 で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物を得た。前記数平均分子量は Waters 社 Empower GPC の RI detector で測定した。

【0102】

【化10】

[化学式6]

$(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{1.0}$  (数平均分子量: 721 g/mole)

【0103】

合成例 3 : エポキシ基含有シロキサン化合物の製造

水とトルエンを混合した混合溶媒 1 kg を 3 口フラスコに投入した後、23 に維持しつつ、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (glycidoxypopyltrimethoxysilane) 350 g とメチルトリメトキシシラン (Methyltrimethoxysilane) 25 g を混合して、2 時間かけて攪拌した。攪拌が完了した後、90 で 3 時間加熱しながら縮重合反応を実施した。次に、室温に冷却した後、水層を除去してトルエンに溶解した高分子溶液を製造した。次に、得られた高分子溶液を水で洗浄して反応副産物を除去した。前記高分子溶液を減圧蒸留してトルエンを除去し、数平均分子量 2781 g/mole の下記化学式 7 で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物を得た。前記数平均分子量は Waters 社 Empower GPC の RI detector で測定した。

【0104】

【化11】

[化学式7]

$(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.9} (\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_{0.1}$  (数平均分子量: 2781 g/mole)

【0105】

合成例 4 : エポキシ基含有シロキサン化合物の製造

水とトルエンを混合した混合溶媒 1 kg を 3 口フラスコに投入した後、23 に維持し

10

20

30

40

50

、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (glycidoxypolytrimethoxysilane) 350 g とメチルトリメトキシシラン (Methyltrimethoxysilane) 25 g を混合して、2時間かけて攪拌した。攪拌が完了した後、90 で3時間加熱しながら縮重合反応を実施した。次に、室温に冷却した後、水層を除去してトルエンに溶解した高分子溶液を製造した。次に、得られた高分子溶液を水で洗浄して反応副産物を除去した。前記高分子溶液を減圧蒸留してトルエンを除去し、数平均分子量 4133 g/mole の下記化学式 8 で表されるエポキシ基含有シロキサン化合物を得た。前記数平均分子量は Waters 社 Empower GPC の RI detector で測定した。

【0106】

【化12】

[化学式8]

$(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.9} (\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_{0.1}$  (数平均分子量: 4133 g/mole)

【0107】

比較合成例 1 : アルケニル基含有シロキサン化合物の製造

水とトルエンを混合した混合溶媒 1 kg を 3口フラスコに投入した後、23 に維持しつつ、フェニルメチルジメトキシシラン 82 g、およびフェニルトリメトキシシラン 214 g を混合して、2時間かけて攪拌した。攪拌が完了した後、90 で3時間加熱しながら縮重合反応を実施した。次に、ジビニルテトラメチルジシロキサン 44 g を入れて、5時間末端置換 (End-cap) 反応を実施した。室温に冷却した後、水層を除去してトルエンに溶解した高分子溶液を製造した。次に、得られた高分子溶液を水で洗浄して反応副産物を除去した。前記高分子溶液を減圧蒸留してトルエンを除去し、数平均分子量 3218 g/mole の下記化学式 9 で表されるアルケニル基含有シロキサン化合物を得た。前記数平均分子量は Waters 社 Empower GPC の RI detector で測定した。

【0108】

【化13】

[化学式9]

$(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.15} (\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.25} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}$  (数平均分子量: 3218 g/mole)

【0109】

比較合成例 2 : 水素含有シロキサン化合物の製造

水とトルエンを混合した混合溶媒 1 kg を 3口フラスコに投入した後、17 に維持しつつ、テトラメチルジシロキサン 200 g を混合して、1時間かけて攪拌した。攪拌が完了した後、ジフェニルジクロロシラン 250 g を5時間かけて滴下した。次に、室温状態で水層を除去してトルエンに溶解した高分子溶液を製造した。次に、得られた溶液を水で洗浄して反応副産物を除去した。前記高分子溶液を減圧蒸留してトルエンを除去し、数平均分子量 332 g/mole の下記化学式 10 で表される水素含有シロキサン化合物を得た。前記数平均分子量は Waters 社 Empower GPC の RI detector で測定した。

【0110】

【化14】

[化学式10]

$(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.67} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.33}$  (数平均分子量: 332 g/mole)

【0111】

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 5 : 硬化組成物の製造および評価

合成例 1 と合成例 2 によるシロキサン化合物を下記表 1 に記載した比率で混合し、これに、陽イオン開環反応熱開始剤として、それぞれ、4 - アセトキシフェニルベンジルメチ

10

20

30

40

50

ルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.2重量%(実施例1)、4-アセトキシフェニルメチル(2-メチルベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.2重量%(実施例2)、および4-アセトキシフェニル3-メチルフェニルベンジルメチルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.2重量%(実施例3)を混合して、実施例1~実施例3による硬化組成物を製造する。

#### 【0112】

また、合成例2~合成例4によるシロキサン化合物を表1に記載した比率で混合し、これに、エポキシ開環反応熱開始剤として、[(4-アセチロキシ)フェニル]メチル(フェニルメチル)スルホニウム・テトラキス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ボレート([4-acetyloxy)phenyl]methyl(phenylmethyl)sulfonium・Tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)borate)をそれぞれ0.15重量%(実施例4)、0.5重量%(実施例5)、0.15重量%(実施例6)、および1.0重量%(実施例7)混合し、また、重合禁止剤のS-ME(Sanshin chemical製品)を0.015重量%ずつ混合して、実施例4~実施例7による硬化組成物を製造する。

10

#### 【0113】

比較合成例1と比較合成例2によるシロキサン化合物を表1に記載した比率で混合し、これに、水素ケイ素化触媒Pt-CS2.0(Unicore製品)3ppmを混合して、比較例1による硬化組成物を製造する。

20

#### 【0114】

また、前記合成例2と合成例3によるシロキサン化合物を表1に記載した比率で混合するが、これに、エポキシ触媒のO,O-ジエチルエステルホスホロジチオ酸(O,O-diethyl ester phosphorodithioic acid)、およびテトラブチルホスホニウム(Tetrabutyl phosphonium)1.5重量%を混合して、比較例2による硬化組成物を製造する。

#### 【0115】

さらに、前記合成例1と合成例2によるシロキサン化合物を表1に記載した比率で混合するが、これに、陽イオン熱開始剤として、4-アセトキシフェニル(メチル)2-ナフチルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.2重量%(比較例3)、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.2重量%(比較例4)、および4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート0.2重量%(比較例5)を混合して、比較例3~比較例5による硬化組成物を製造する。

30

#### 【0116】

具体的には、前記硬化組成物を製造する方法は、前記合成例1~合成例4、または比較合成例1と比較合成例2で製造したシロキサン化合物の組み合わせを、それぞれ下記表1に記載された組み合わせおよび量でフラスコに入れた後、これに、エポキシ開環反応熱開始剤、エポキシ触媒、水素ケイ素化触媒、または追加的に重合禁止剤を添加して混合することによって製造される。

40

#### 【0117】

製造された硬化組成物のコーティング性を評価するために、前記製造された硬化組成物をスクリーン印刷(Screen printing)装備を用いてガラス基板上にそれぞれ塗布した後、85のオープンにて1時間硬化して、厚さ10μmの硬化膜を得る。このように製造された硬化膜に対して、それぞれ下記の方法を用いて、硬度、透過度、ヘイズ、誘電定数、耐薬品性、およびアウトガシングを測定し、結果を下記表1に示す。

#### 【0118】

1) 硬度: 前記硬化膜を常温で十分に冷やした後、ASTM D3363試験規格により、鉛筆硬度試験器Shinto Scientific社のHEIDON装備でJISK5600方法により測定した。6B~9Hの範囲で、常温で鉛筆硬度を測定する。

50



## 【0119】

2) 透過度：UV透過度装置（SHIMADZU社のUV-1800装置）を用いて280nmから800nmまでの透過率を測定した後、450nmにおける透過率を代表値として記載する。

## 【0120】

3) CVD後のヘイズ：前記製造された硬化膜上にSiNx3000をCVD（Chemical Vapor Deposition）方式により形成する。以降、表面をhaze meter器（Nippon denshoku社のhazemeter NDH2000装置）を用いてhaze index値を測定した。

## 【0121】

4) 誘電定数：誘電定数は、ガラス基板でない、クロム（Cr）基板上に前記硬化組成物らをそれぞれ塗布し、85℃で1時間硬化して10μmの厚さのコーティング層を得、その上にアルミニウム層を蒸着して100kHzで測定する。

## 【0122】

測定は、WAYNE KERR ELECTRONICS社のPrecision Impedance Analyzer（Model：4294A、HP）試験片あたり任意の電極3EAを選定して各周波数領域ごとに測定した後、平均キャパシタンス（Capacitance）値を算出し、下記式により各周波数ごとの誘電率（ $\epsilon_r$ 、Dielectric constant）値を算出する。

## 【0123】

## 【数1】

$$\epsilon_r = C / \epsilon_0 \times t / A$$

## 【0124】

ここで、

$\epsilon_r$ ：誘電率（Dielectric constant）、

$\epsilon_0$ ：真空の誘電率、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  [F/cm]

t：厚さ（cm）、 $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-4}$  cm

A：面積（ $\text{cm}^2$ ）である。

## 【0125】

5) 耐薬品性：前記硬化膜の初期厚さ（10μm）を測定した後、NMP溶媒に60分、3分間静置させた後、超純水で30秒間洗浄した後、圧縮空気で吹いて乾燥した。以降、厚さを再測定して膜の厚さ変化の比率により耐薬品性を確認する。この時、厚さは、Alpha-step、Surface profiler KLA tencorを用いて測定する。

## 【0126】

6) アウトガシング：前記製造された硬化膜を横1cm、縦5cmの大きさにそれぞれ9枚ずつ確保した後、Headspace GC装置（Dong-il SHIMAZU社）で100℃、60分間気体を捕集して定量分析を進行させる。

## 【0127】

10

20

30

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
比較合成例 1	-	-	-	-	-	-	-	75.0	-	-	-	-
比較合成例 2	-	-	-	-	-	-	-	25.0	-	-	-	-
水素ケイ素化触媒 Pt	-	-	-	-	-	-	-	3 ppm	-	-	-	-
合成例 1	94.8	94.8	94.8	-	-	-	-	-	-	94.8	94.8	94.8
合成例 2	5.0	5.0	5.0	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	5.0	5.0	5.0
合成例 3	-	-	-	98.3	98.0	-	97.5	-	97.0	-	-	-
合成例 4	-	-	-	-	-	98.3	-	-	-	-	-	-
エポキシ開環反応開始剤	0.2	0.2	0.2	0.15	0.5	0.15	1.0	-	-	0.2	0.2	0.2
エポキシ触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
重合禁止剤	-	-	-	0.015	0.015	0.015	0.015	-	-	-	-	-
硬度 (Pencil hardness, 1kg)	4H	6H	4H	3H	3H	3H	3H	< 6B	< 6B	2H	H	H
透過度 (450nm, %)	99.6	99.8	99.6	99.6	99.7	99.7	99.7	99.3	99.4	99.3	99.6	99.5
CVD 後の Haze meter	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	> 30	> 30	1.8	2.0	1.5
誘電定数 ( $\epsilon'$ )	4.15	3.50	3.81	4.12	4.25	3.71	3.53	3.13	5.68	4.31	4.26	4.03
耐薬品性 (膜厚さ減少, %)	0.2	0.1	0.4	0.4	0.6	0.8	1.5	0.5	6.3	5.8	17.4	7.6
アウトガシング (%)	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	2.0	0.6	2.0	2.4	7.5	5.1

## 【0128】

前記表 1 から、本実施例により分子量が異なる 2 種類のエポキシ置換基を含有するシロキサン化合物を使用し、これに、スルホニウムイオンとボレートイオンの塩である特定のエポキシ開環反応熱開始剤を含む組成物を使用することによって、低い温度、例えば、100 以下の温度、例えば、90 以下の温度で前記シロキサン化合物のエポキシ基の開環反応が起こり、それによって、低い温度で硬化しながらも、前記エポキシ開環反応熱開始剤を含まない組成物から硬化した硬化膜に比べて高い表面硬度および耐薬品性を有し、透過度および CVD 後のヘイズ特性にも優れ、アウトガス発生量が少なく、誘電率が低い優れた硬化膜が得られることが分かる。

## 【0129】

10

20

30

40

50


以上、本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の様々な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/008430**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08G 77/04(2006.01); C08G 59/30(2006.01); C08L 83/04(2006.01); C08L 63/00(2006.01); C09D 183/04(2006.01); C09D 163/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 77/04; C08G 59/00; G03F 7/26; G03F 7/029; C08L 83/06; B32B 27/08; C08G 77/06; C09D 183/06; C08G 59/30; C08L 83/04; C08L 63/00; C09D 183/04; C09D 163/00; H01L 51/50  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: epoxy, siloxane, sulfonium, borate, cold cure, cured film, OLED, overcoat layer		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008-0051553 A1 (FURUTA, P. T. et al.) 28 February 2008 See abstract; paragraphs [0002]-[0004], [0018], [0023]-[0026], [0033], [0039]; and claims 1-10.	1-13
A		14,15
A	KR 10-2014-0004568 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 January 2014 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2013-0069574 A (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS(SWITZERLAND) GMBH.) 26 June 2013 See the entire document.	1-15
A	US 2004-0214018 A1 (FRANCES, J. -M. et al.) 28 October 2004 See the entire document.	1-15
A	US 6127092 A (SCHON, L. et al.) 03 October 2000 See the entire document.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 SEPTEMBER 2016 (24.10.2016)		24 SEPTEMBER 2016 (24.10.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seons-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/008430**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2008-0051553 A1	28/02/2008	US 8048981 B2	01/11/2011
KR 10-2014-0004568 A	13/01/2014	CN 104411787 A	11/03/2015
		EP 2860230 A1	15/04/2015
		KR 10-1464550 B1	04/12/2014
		US 2013-0331476 A1	12/12/2013
		US 2015-0093585 A1	02/04/2015
		WO 2013-187699 A1	19/12/2013
KR 10-2013-0089574 A	26/06/2013	CA 2798076 A1	03/11/2011
		CN 102971382 A	13/03/2013
		CN 102971382 B	08/07/2015
		EP 2563862 A1	06/03/2013
		JP 2013-525551 A	20/06/2013
		JP 5736033 B2	17/06/2015
		US 2013-0203882 A1	08/08/2013
		WO 2011-134686 A1	03/11/2011
US 2004-0214018 A1	28/10/2004	EP 1401975 A1	31/03/2004
		FR 2825367 A1	06/12/2002
		FR 2825367 B1	30/09/2005
		US 7109251 B2	19/09/2006
		WO 02-096998 A1	05/12/2002
US 6127092 A	03/10/2000	EP 0889360 A1	07/01/1999
		EP 0889360 B1	30/01/2002
		JP 11-021307 A	26/01/1999

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2016/008430

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08G 77/04(2006.01)i, C08G 59/30(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i, C09D 183/04(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 77/04; C08G 59/00; G03F 7/26; G03F 7/029; C08L 83/06; B32B 27/08; C08G 77/06; C09D 183/06; C08G 59/30; C08L 83/04; C08L 63/00; C09D 183/04; C09D 163/00; H01L 51/50 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 에폭시, 실록산, 셀로늄, 보레이트, 저온 경화, 정화막, OLED, 오버코트층		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2008-0051553 A1 (FURUTA, P. T. 등) 2008.02.28 요약; 단락 [0002]-[0004], [0018], [0023]-[0026], [0033], [0039]; 및 청구항 1-10 참조.	1-13
A		14,15
A	KR 10-2014-0004568 A (한국과학기술원) 2014.01.13 문헌 전체 참조.	1-15
A	KR 10-2013-0069574 A (훈츠만 어드밴스트 머티리얼스(스위처랜드) 게엠베하) 2013.06.26 문헌 전체 참조.	1-15
A	US 2004-0214018 A1 (FRANCES, J.-M. 등) 2004.10.28 문헌 전체 참조.	1-15
A	US 6127092 A (SCHON, L. 등) 2000.10.03 문헌 전체 참조.	1-15
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 10월 24일 (24.10.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 10월 24일 (24.10.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2016/008430**

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2008-0051553 A1	2008/02/28	US 8048981 B2	2011/11/01
KR 10-2014-0004568 A	2014/01/13	CN 104411787 A	2015/03/11
		EP 2860230 A1	2015/04/15
		KR 10-1464550 B1	2014/12/04
		US 2013-0331476 A1	2013/12/12
		US 2015-0093585 A1	2015/04/02
KR 10-2013-0069574 A	2013/06/26	WO 2013-187699 A1	2013/12/19
		CA 2796076 A1	2011/11/03
		CN 102971382 A	2013/03/13
		CN 102971382 B	2015/07/08
		EP 2563862 A1	2013/03/06
		JP 2013-525551 A	2013/06/20
US 2004-0214018 A1	2004/10/28	JP 5736033 B2	2015/06/17
		US 2013-0203882 A1	2013/08/08
		WO 2011-134686 A1	2011/11/03
		EP 1401975 A1	2004/03/31
		FR 2825367 A1	2002/12/06
US 6127092 A	2000/10/03	FR 2825367 B1	2005/09/30
		US 7109251 B2	2006/09/19
		WO 02-096998 A1	2002/12/05
		EP 0889360 A1	1999/01/07
		EP 0889360 B1	2002/01/30
		JP 11-021307 A	1999/01/26

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 ソン, ドリ

大韓民国, キョンギ - ド, スウォン - シ, ヨントン - ク, サムスン - ロ, 1 3 0

(72)発明者 キム, ウ ハン

大韓民国, キョンギ - ド, スウォン - シ, ヨントン - ク, サムスン - ロ, 1 3 0

(72)発明者 シン, ドンジュ

大韓民国, キョンギ - ド, スウォン - シ, ヨントン - ク, サムスン - ロ, 1 3 0

(72)発明者 ユ, ホン ジョン

大韓民国, キョンギ - ド, スウォン - シ, ヨントン - ク, サムスン - ロ, 1 3 0

(72)発明者 イ, ジホ

大韓民国, キョンギ - ド, スウォン - シ, ヨントン - ク, サムスン - ロ, 1 3 0

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC31 CC45 EE49 EE55

4J036 AJ21 AK17 GA03 GA06 JA15