

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 2월 9일 (09.02.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/018181 A2

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/005238
- (22) 국제출원일: 2011년 7월 15일 (15.07.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0075050 2010년 8월 3일 (03.08.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천시 서구 가좌동 472-2, 404-250 Incheon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 여태훈 (YEO, Tae-Hoon) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 김병욱 (KIM, Byung-Uk) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 윤혁민 (YOUN, Hyoc-Min) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 구기혁 (KOO, Ki-Hyuk) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 윤주표 (YUN, Joo-Pyo) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 김동명 (KIM, Dong-Myung) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 신홍대 (SHIN, Hong-Dae) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 김진선 (KIM, Jin-Sun) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 이상훈 (LEE, Sang-Hoon)

[KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 우창민 (WOO, Chang-Min) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: NEGATIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 네가티브 감광성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a negative photosensitive resin composition which is sensitive to long wavelength ultraviolet rays, and more specifically, to a negative photosensitive resin composition comprising: a) one or a mixture of copolymers selected from i) an acrylic copolymer, ii) a polyimide-based copolymer, and iii) a siloxane-based copolymer; b) a photoinitiator; and c) an acridine-based photosensitizer having a specific structure. According to the present invention, the negative photosensitive resin composition has excellent resolution, transmittance, thermochromism resistance, adhesive force and the like, particularly, has excellent sensitivity at long wavelength ultraviolet rays of 405-435 nm, and thus is appropriate for use in an exposure device for the exclusive use of GH-line or a next generation digital exposure device.

(57) 요약서: 본 발명은 장파장 UV 에 감응하는 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 a) i) 아크릴계 공중합체, ii) 폴리이미드계 공중합체, iii) 실록산계 공중합체 중 단독 또는 혼합 공중합체; b) 광개시제; c) 특정 구조의 아크리딘계 광중감제(Photosensitizer)를 포함하는 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 네가티브 감광성 수지 조성물은 해상도, 투과도, 내열변색성, 접착력 등이 우수하며, 특히 405 ~ 435nm 의 UV 장파장에서 감도가 우수하여, GH-line 전용 노광기나 차세대 디지털 노광기에서 사용하기에 적합하다.



WO 2012/018181 A2

【명세서】

【발명의 명칭】

네가티브 감광성 수지 조성물

【기술분야】

- 5 본 발명은 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 해상도, 투과도, 내열변색성, 접착력 등이 우수하며, 특히 405 ~ 435nm의 UV 장파장에서 감도가 우수하여, GH-line 전용 노광기나 차세대 디지털 노광기에서 사용하기에 적합한 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

10 【배경기술】

TFT형 액정표시소자나 집적회로소자에는 층간에 배치되는 배선의 사이를 절연하기 위한 패시베이션(Passivation) 절연막 및 게이트 절연막, 평탄화막 등 뿐만아니라, 컬럼스페이서, 오버코트 및 컬러레지스트 형성을 위해, 네가티브 감광성 수지 조성물이 주로 사용되어진다.

- 15 종래 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED 또는 O-TFT 등의 디스플레이 소자의 유기절연막 및 게이트 절연막, 컬럼스페이서, 오버코트, 평탄화막, 컬러레지스트 형성을 위한 네가티브 감광성 수지 조성물로는 바인더, 광개시제, 용매 등의 성분으로 이루어진 것을 사용하였으며, 상기 바인더로는 아크릴 수지가 주로 사용되어 왔다. 그러나
- 20 종래 네가티브 감광성 수지 조성물의 경우 주로 365nm(i-line)의 UV파장에서는 민감하게 감응하나, 405 ~ 435nm의 UV장파장에서는 감응하지 않거나 느리게 감응하여 GH-line전용 노광기나 차세대 디지털 노광기에서의 패턴형성에 문제가 있었다. 또한 추가로 티오크산톤류(thioxanthone)와 같은 광증감제를 포함한 경우도 상당히
- 25 감도가 느려서 공정에 적용하는데 문제가 있었다. 이에 405 ~ 435nm의 UV장파장에서도 감도가 우수한 네가티브 감광성 수지 조성물이 절실히 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

- 30 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명의 목적은

해상도, 투과도, 내열변색성, 접착력 등이 우수하며, 특히 405 ~ 435nm의 UV장파장에서 감도가 우수하여, GH-line 전용 노광기나 차세대 디지털 노광기에서 사용하기에 매우 적합한 네가티브 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

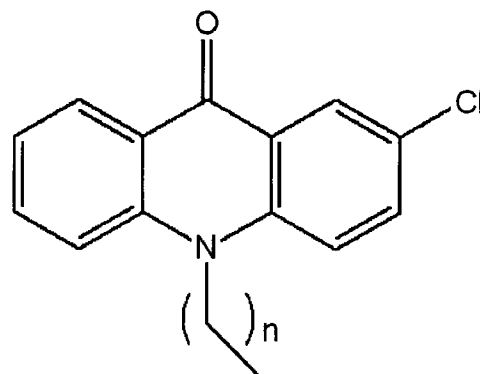
- 5 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용한 디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은

- a) 아크릴계 공중합체, 폴리이미드계 공중합체, 실록산계 공중합체,
10 또는 이들의 공중합체;
b) 광개시제; 및
c) 하기 화학식 1로 표시되는 광증감제(Photosensitizer)
를 포함하는 네가티브 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



15

(상기 화학식 1에서 n은 1-10의 정수이다.)

바람직하게는 상기 네가티브 감광성 수지 조성물은

- a) 아크릴계 공중합체, 폴리이미드계 공중합체, 실록산계 공중합체,
또는 이들의 공중합체 100 중량부;
20 b) 광개시제 0.1 내지 30 중량부; 및
c) 상기 화학식 1로 표시되는 광증감제 0.1 내지 30 중량부를
포함하는 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명은 상기 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용한 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED 또는 O-TFT 등의

디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공한다.

상기 패턴은 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED, 또는 O-TFT의 패시베이션 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는 컬러레지스트로 사용될 수 있다.

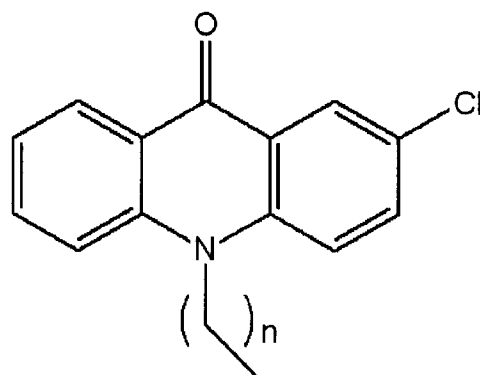
- 5 또한 본 발명은 상기 패턴 형성방법에 의하여 형성된 네가티브 감광성 수지 조성물 경화체를 포함하는 디스플레이 소자를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

- 본 발명은 액정표시소자의 유기절연막이나 집적회로소자의 층간에
10 배치되는 패시베이션 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트, 컬러레지스트 등의 다양한 분야에 사용할 수 있는 네가티브 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

- 이러한 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 a) 아크릴계 공중합체, 폴리이미드계 공중합체, 실록산계 공중합체 또는 이들의 공중합체;
15 b) 광개시제; 및 c) 하기 화학식 1로 표시되는 광증감제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 n은 1-10의 정수이다.)

- 20 본 발명의 감광성 수지 조성물에서, 상기 a) 아크릴계 공중합체, 폴리이미드계 공중합체, 실록산계 공중합체, 또는 이들의 공중합체는 그 종류가 특별히 한정되지 않으며, 이 분야에서 통상의 기술을 가진 자들에게 잘 알려진 공중합체를 사용할 수 있다.

예를 들면, 상기 아크릴계 공중합체는 아조개시제 하에 아크릴

모노머를 라디칼 중합하여 제조되며, 중량평균분자량이 3,000 내지 50,000 인 것을 사용할 수 있다. 상기 폴리이미드 공중합체는 다이아민과 다이엔하이드라이드로부터 제조되며, 중량평균분자량이 3,000 내지 50,000 인 것을 사용할 수 있다. 상기 실록산 공중합체는 실란모노머를 산 또는 염기하에서 가수분해 및 축합반응시켜 제조되며, 중량평균분자량이 3,000 내지 50,000인 것을 사용할 수 있다.

이때, 상기 중량평균분자량은 GPC를 사용하여 측정한 폴리스타이렌 환산평균분자량을 기준으로 한 것이다.

또한 본 발명에 사용되는 상기 b)의 광개시제는 트리아진계, 벤조인계, 아세토페논계, 이미다졸계, 옥심계 또는 크산톤계 등의 화합물들을 사용할 수 있다. 광개시제의 구체적인 예로, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(p-메톡시스티릴)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-4-메틸나프틸-6-트리아진, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐) 이미다졸 이량체, 2-(o-플루오르페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐 이마다졸 이량체, 2,4-디(p-메톡시페닐)-5-페닐 이미다졸 이량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체, 또는 2-(p-메틸머캅토페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체 등의 2,4,5-트리 아릴 이미다졸 이량체, [1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바조일-3-일]-1-(O-아세틸옥심), 벤조페논, p-(디에틸아미노)벤조페논, 2,2-디클로로-4-페녹시아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,2-비스-2-클로로페닐-4,5,4,5-테트라페닐-2-1,2-비이미다졸, 시바스페셜 케미칼사의 Irgacure 369, Irgacure 651, Irgacure 907, Darocur TPO, Irgacure 819) 등의 화합물을 사용할 수 있으며, 이들은 단독 또는 2 종

이상을 더 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 광개시제의 함량은 상기 a) 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부, 보다 바람직하게 0.1 내지 20 중량부로 포함하는 것이 좋다. 또한, 그 함량이 0.1 중량부 미만일 경우에는 낮은 감도로 인해
 5 잔막율이 나빠지게 된다는 문제점이 있으며, 30 중량부를 초과할 경우에는 보존안정성에 문제가 발생할 수 있으며, 높은 경화도로 인해 현상시 패턴의 접착력이 저하된다는 문제점이 있다.

특히, 본 발명에서 사용하는 상기 화학식 1의 c)의 광증감제는 특정구조를 갖는 아크리딘(acridin) 화합물로서, 405 ~ 435nm의 UV장파장에
 10 우수한 감도를 갖고, 광개시제 보다 빠른 광개시 반응을 통하여 광개시제에 에너지를 전이시켜 광개시제의 광개시 반응 속도를 도와주는 특징이 있다. 이러한 본 발명의 광증감제는 종류에 따라 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 화학식 1의 특정한 구조의 광증감제 대신 일반적인 아크리딘 화합물이나, 기존의 광증감제를 사용할 경우 감도가
 15 느리거나 패턴형성이 잘안되는 문제가 있다.

상기 광증감제는 상기 a) 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부, 보다 바람직하게 0.5 내지 20 중량부로 포함되는 것이 좋다. 이때, 그 함량이 상기의 보다 바람직한 함량일 경우에는 네가티브 감광성
 수지 조성물의 광경화 속도 향상에 있어 더욱 좋다. 또한, 그 함량이 0.1
 20 중량부 미만이면 감도가 느려지는 문제가 있고, 30 중량부를 초과하면 해상도가 떨어지는 문제가 있다.

또한 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 추가로 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 중간절연막의 평탄성과 코팅얼룩을 발생하지 않게 하여 균일한 패턴 프로파일(pattern profile)을 형성하게 한다.

상기 용매는 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르 아세테이트류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의
 30 디에틸렌글리콜류; 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르,

- 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의
 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트,
 5 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의
 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류;
 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트,
 프로필렌글리콜에틸에테르프로피오네이트,
 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트,
 10 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트 등의
 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족
 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시 4-메틸 2-펜타논 등의
 케톤류; 또는 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산부틸, 2-히드록시
 프로피온산 에틸, 2-히드록시 2-메틸프로피온산 메틸, 2-히드록시
 15 2-메틸프로피온산 에틸, 히드록시초산메틸, 히드록시초산에틸,
 히드록시초산부틸, 유산메틸, 유산에틸, 유산프로필, 유산부틸,
 3-히드록시프로피온산메틸, 3-히드록시프로피온산에틸,
 3-히드록시프로피온산프로필, 3-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시
 3-메틸부탄산 메틸, 메톡시초산메틸, 메톡시초산에틸, 메톡시초산프로필,
 20 메톡시초산부틸, 에톡시초산메틸, 에톡시초산에틸, 에톡시초산프로필,
 에톡시초산부틸, 프로폭시초산메틸, 프로폭시초산에틸, 프로폭시초산프로필,
 프로폭시초산부틸, 부톡시초산메틸, 부톡시초산에틸, 부톡시초산프로필,
 부톡시초산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸,
 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸,
 25 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산프로필,
 2-에톡시프로피온산부틸, 2-부톡시프로피온산메틸, 2-부톡시프로피온산에틸,
 2-부톡시프로피온산프로필, 2-부톡시프로피온산부틸,
 3-메톡시프로피온산메틸 3-메톡시프로피온산에틸,
 3-메톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산메틸,
 30 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산프로필,

- 3-에톡시프로피온산부틸, 3-프로폭시프로피온산메틸,
 3-프로폭시프로피온산에틸, 3-프로폭시프로피온산프로필,
 3-프로폭시프로피온산부틸, 3-부톡시프로피온산메틸,
 3-부톡시프로피온산에틸, 3-부톡시프로피온산프로필,
 5 3-부톡시프로피온산부틸 등의 에스테르류 등을 사용할 수 있으며, 이들은
 필요에 따라 1종 이상 혼합 사용이 가능하다.

특히, 상기 용매는 용해성, 각 성분과의 반응성, 및 도포막 형성이
 용이한 글리콜에테르류, 에틸렌알킬에테르아세테이트류, 및
 디에틸렌글리콜류로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택하여 사용하는
 10 것이 바람직하다.

상기 용매는 전체 네가티브 감광성 수지 조성물의 고형분 함량이 10
 내지 50 중량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하며, 상기 범위의 고형분을
 가지는 조성물은 0.1~0.2 μm 의 밀리포아필터 등으로 여과한 뒤 사용하는
 것이 좋다. 더욱 바람직하게는, 고형분 함량이 15 내지 40 중량%가 되도록
 15 용매를 포함시키는 것이 좋다. 상기 전체 네가티브 감광성 수지 조성물의
 고형분 함량이 10 중량% 미만일 경우에는 코팅두께가 얇게 되고,
 코팅평판성이 저하된다는 문제점이 있으며, 50 중량%를 초과할 경우에는
 코팅두께가 두꺼워지고, 코팅시 코팅장비에 무리를 줄 수 있다는 문제점이
 있다.

20 상기와 같은 성분으로 이루어지는 본 발명의 네가티브 감광성 수지
 조성물은 필요에 따라 d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머,
 e) 에폭시기 또는 아민기를 가지는 실리콘계 화합물 및 f) 계면활성제로
 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

또한 본 발명에 사용되는 상기 d)의 에틸렌성 불포화 결합을 가지는
 25 다관능성 모노머는 일반적으로 적어도 2 개 이상의 에틸렌계 이중 결합을
 가지는 가교성 모노머를 사용할 수 있다. 상기 d)의 다관능성 모노머의 예를
 들면, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트,
 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트,
 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트,
 30 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트,

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트,
 디펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디아크릴레이트,
 솔비톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 유도체,
 디펜타아리스리톨폴리아크릴레이트, 또는 이들의 메타크릴레이트류 등을
 5 사용할 수 있다.

상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머는 a) 공중합체
 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그
 함량이 5 중량부 미만일 경우에는 감광성 수지와 낮은 경화도로 인하여
 컨택 홀 및 패턴 구현이 어렵다는 문제점이 있으며, 50 중량부를 초과할
 10 경우에는 높은 경화도로 인해 현상시 컨택 홀 및 패턴의 해상력이
 저하된다는 문제점이 있다.

또한 본 발명에 사용되는 상기 e)의 에폭시기 또는 아민기를 가지는
 실리콘계 화합물은 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실레인,
 15 (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인,
 3,4-에폭시부틸트리메톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실레인,
 20 2-(3,4-에폭시시크로헥실)에틸트리메톡시실레인,
 2-(3,4-에폭시시크로헥실)에틸트리에톡시실레인 또는
 아미노프로필트리메톡시 실레인 등을 단독 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할
 수 있다.

상기 에폭시기 또는 아민기를 포함하는 실리콘계 화합물은 a)
 25 공중합체 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 5 중량부로 포함되는 것이
 바람직하다. 그 함량이 0.0001 중량부 미만일 경우에는 ITO 전극과 감광성
 수지와 접착력이 떨어지며, 경화 후 내열 특성이 떨어진다는 문제점이
 있으며, 5 중량부를 초과할 경우에는 현상액 내에서 비노광부의 백화현상 및
 현상 후 컨택 홀이나 패턴의 스컴(scum)이 생기게 된다는 문제점이 있다.

30 상기 f)의 계면활성제는 감광성 조성물의 도포성이나 현상성을

향상시키는 작용을 한다. 상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, F171, F172, F173(상품명: 대일본잉크사), FC430, FC431(상품명: 수미또모트리엠사), 또는 KP341(상품명: 신월화학공업사) 등을 사용할 수 있다.

5 상기 계면활성제는 상기 a) 공중합체 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 2 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 그 함량이 상기 범위내일 경우에는 네가티브 감광성 조성물의 도포성이나 현상성 향상에 있어 더욱 좋다. 이때, 그 함량이 0.0001 미만이면 코팅 균일성에 문제가 있고, 2 중량부를 초과하면 버블에 의한 결함(defect)이 생길 수 있는 문제가 있다.

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

 또한 본 발명은 상기와 같은 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용한 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED, 또는 O-TFT 등의
15 디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공한다.

 바람직하게, 기판 상에 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물을 코팅하고 프리베이크후, 노광 및 현상하는 단계를 포함하는 디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공한다.

 또한 상기 패턴은 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED,
20 또는 O-TFT의 패시베이션 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는 컬러레지스트로 사용할 수 있다.

 또한 본 발명은 상기 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED, 또는 O-TFT 등의 디스플레이 소자의 패턴 형성방법에 의하여 형성된 네가티브 감광성 수지 조성물 경화체를 포함하는 디스플레이 소자를 제공할
25 수 있다.

 이때, 상기 방법으로 형성되는 패턴의 두께 및 각 조건 등은 특별히 한정되지 않고, 통상의 소자 제작에 사용되는 범위로 설정될 수 있다. 따라서, 상기 네가티브 감광성 수지 조성물을 제외한 나머지 사항은 당업자가 공지的方法을 적절히 선택하여 적용할 수 있음은 물론이다. 보다
30 구체적으로 디스플레이 소자에 있어서, 네가티브 감광성 수지 조성물을

이용하여 패턴을 형성하는 방법의 일예는 다음과 같다.

먼저 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물을 스프레이법, 롤코터법, 회전도포법 등으로 기판 표면에 도포하고, 프리베이크에 의해 용매를 제거하여 도포막을 형성한다. 이때, 상기 프리베이크는
5 70~110 °C의 온도에서 1~15 분간 실시하는 것이 바람직하다.

그 다음, 미리 준비된 패턴에 따라 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, 엑스선 등을 상기 형성된 도포막에 조사하고, 현상액으로 현상하여 불필요한 부분을 제거함으로써 소정의 패턴을 형성한다.

상기 현상액은 알칼리 수용액을 사용하는 것이 좋으며, 구체적으로
10 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 등의 무기 알칼리류; n-프로필아민 등의 1급 아민류; 디에틸아민, n-프로필아민 등의 2급 아민류; 트리메틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에틸아민, 트리에틸아민 등의 3급 아민류; 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류; 또는 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 4급
15 암모늄염의 수용액 등을 사용할 수 있다. 이때, 상기 현상액은 알칼리성 화합물을 0.1 ~ 10 중량%의 농도로 용해시켜 사용되며, 메탄올, 에탄올 등과 같은 수용성 유기용매 및 계면활성제를 적정량 첨가할 수도 있다.

또한, 상기와 같은 현상액으로 현상한 후 초순수로 30 ~ 90 초간 세정하여 불필요한 부분을 제거하고 건조하여 패턴을 형성하고, 상기 형성된
20 패턴에 자외선 등의 빛을 조사한 후, 패턴을 오븐 등의 가열장치에 의해 150 ~ 250 °C의 온도에서 30 ~ 90 분간 가열처리하여 최종 패턴을 얻을 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 네가티브 감광성 수지 조성물은 해상도, 투과도, 내열변색성, 접착력 등이 우수하며, 특히 405 ~ 435nm의 UV장파장에서
25 감도가 우수하여, GH-line 전용 노광기나 차세대 디지털 노광기에서 사용하기에 적합하다. 또한 본 발명의 네가티브 감광성 수지 조성물은 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED, 또는 O-TFT의 패시베이션 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는
30 컬러레지스트의 형성에 사용할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

5

합성예 1 (아크릴계 공중합체 제조)

냉각기와 교반기가 구비된 플라스크에 프로필렌글리콜모노에틸아세테이트 400 중량부, 메타크릴산 30 중량부와 스티렌 30 중량부, 및 아릴메타크릴레이트 40 중량부의 혼합 용액을 투입하였다. 상기 액상 조성물을 혼합 용기에서 600 rpm으로 충분히 혼합한 뒤, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 15 중량부를 첨가하였다. 상기 중합혼합용액을 70 ℃까지 천천히 상승시켜, 이 온도로 8시간 동안 유지후 상온으로 냉각하고 중합금지제로 하이드로벤조페논을 500 ppm 첨가하여 고형분 농도가 20 중량%인 아크릴계 공중합체를 얻었다. 얻어진 아크릴계 공중합체의 중량평균분자량은 10,000이었다. 이때, 중량평균분자량은 GPC를 사용하여 측정한 폴리스타이렌 환산평균분자량이다.

합성예 2 (폴리이미드계 공중합체 제조)

냉각기와 교반기가 구비된 플라스크에 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오르프로판 50 중량부와 4,4'-(헥사플루오르-이소프로필이덴)디프탈릭 언하이드라이드 50 중량부를 넣고 상온에서 NMP 400중량부를 첨가하여 24 시간 교반하여 반응을 진행하였다. 이때 용액의 농도는 고형분이 20 중량%가 되도록 하였다. 이후, 이미드화 반응에서 생성되는 물을 제거하기 위하여, 상기 반응으로 생성된 폴리아믹산에 상기 NMP와 같은 양의 크실렌을 첨가하고 160 ℃에서 5 시간 반응하여 폴리이미드를 제조하였다. 가용성 폴리이미드(6FDA/BAPAF)를 질소 분위기하에서 DMAc에 용해시킨 후 감광성기인 메타크릴오일-클로라이드와 동당량의 트리에틸아민 (TEA)을 적하시키고 0 ℃에서 12시간 반응시켜 감광성 폴리이미드 공중합체를 제조하였다. 얻어진 폴리이미드계 공중합체의 중량평균분자량은

15,000이었다. 이때, 중량평균분자량은 GPC를 사용하여 측정한 폴리스타이렌 환산평균분자량이다.

합성에 3 (실록산계 공중합체 제조)

- 5 냉각기와 교반기가 구비된 플라스크에 반응성 실란으로 각각 페닐트리에톡시실란 40 중량부, 테트라에톡시실란 20 중량부 및 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 40 중량부를 넣고, 용매로 프로필렌글리콜모노에틸아세테이트 100 중량부를 넣고, 질소치환한 후 완만히 교반하였다. 상기 반응 용액에 추가로 초순수 40 중량부와 촉매로 옥살산을 3 중량부 투입후 다시 완만히 교반하였다. 1시간 후 상기 반응용액을 60 ℃까지 승온시켜 10 시간 동안 이 온도를 유지하여 용액 중합한 다음, 상온으로 냉각시켜 반응을 종결하였다. 이어서, 진공건조를 통하여 반응 중에 생성된 알코올류의 용매 및 잔류수분을 제거한 후, 프로필렌글리콜모노에틸아세테이트 300 중량부로 희석하여 고형분 농도가 20 중량%인 실록산계 공중합체를 제조하였다. 얻어진 실록산계 공중합체의 중량평균분자량은 5,000이었다. 이때, 중량평균분자량은 GPC를 사용하여 측정한 폴리스타이렌 환산평균분자량이다.

실시에 1

- 20 상기 합성에 1에서 제조한 아크릴계 공중합체 용액 100 중량부, 광개시제로는 [1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바조일-3-일]-1-(O-아세틸옥심) 5 중량부, 광증감제로 10-부틸-2-클로로아크리딘-9(10H)-온(10-butyl-2-chloroacridin-9(10H)-one) 3 중량부, 다관능성 모노머로 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 10 중량부 및 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 10 중량부를 혼합하였다. 25 상기 혼합물에 고형분 농도가 20 중량%가 되도록 프로필렌글리콜모노에틸아세테이트를 가하여 용해시킨 후, 0.2 μm의 밀리포아필터로 여과하여 네가티브 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 30 제조하였다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 합성예 1의 아크릴계 공중합체를 대신하여
합성예 2의 폴리이미드계 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예
5 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

실시예 3

상기 실시예 1에서 합성예 1의 아크릴계 공중합체를 대신하여
합성예 3의 실록산계 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과
10 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

실시예 4

상기 실시예 1에서 광개시제인
[1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바조일-3-일]-1-(O-아세틸옥심)을
15 대신하여 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐) 이미다졸
이랑체(HABI-1311, (주)대림화학 제조)를 사용한 것을 제외하고는, 상기
실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

실시예 5

20 상기 실시예 1에서 광개시제인
[1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바조일-3-일]-1-(O-아세틸옥심)을
대신하여 Irgacure 819 (Ciba 제조)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예
1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

실시예 6

25 상기 실시예 1에서 광증감제로
10-부틸-2-클로로아크리딘-9(10H)-온을 대신하여
10-프로필-2-클로로아크리딘-9(10H)-온을 사용한 것을 제외하고는, 상기
실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

실시예 7

상기 실시예 1에서 광증감제로 10-부틸-2-클로로아크리딘-9(10H)-온 3 중량부를 대신하여 10-부틸-2-클로로아크리딘-9(10H)-온 10 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

비교예 1

상기 실시예 1에서 광증감제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

비교예 2

상기 실시예 1에서 광증감제로 10-부틸-2-클로로아크리딘-9(10H)-온을 대신하여 2-이소프로필티오크산톤 (2-isopropylthioxanthone)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

비교예 3

상기 실시예 1에서 광증감제로 10-부틸-2-클로로아크리딘-9(10H)-온을 대신하여 2,4-디에틸티오크산톤(2,4-Diethylthioxanthone)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

실험예

상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용하여, 하기와 같은 방법으로 물성을 평가한 후, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

a) 감도 - SiNx가 증착된 글래스 기판 상에 스핀코터를 사용하여 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 네가티브 감광성

조성물 용액을 도포한 뒤, 100 °C로 2 분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹하여 4.0 μ m 막을 형성하였다.

- 상기에서 얻어진 막에 소정 패턴 마스크(pattern mask)를 사용하여 405 ~ 435nm에서의 강도가 10 mW/cm²인 자외선을 1초 간격으로 1 ~ 30초간 조사하였다. 이후, 테트라메틸 암모늄히드록시드 2.38 중량%의 수용액으로 23 °C에서 2 분간 현상한 후, 초순수로 1 분간 세정하였다.

최종 경화를 위하여 오븐속에서 220 °C로 60 분간 가열하여 패턴 막을 얻었다. SEM을 이용하여 20 μ m Line & Space CD 기준으로 잔막율이 포화(saturation)되는 노광량을 기준으로 감도를 측정하였다.

- 10 b) 해상도 - 상기 a)의 감도 측정시 형성된 패턴(Pattern)막의 최소 크기로 측정하였다.

c) Half-tone 접착력 - 상기 a)의 감도 측정시 형성된 패턴 막의 최소 잔막이 1.2 μ m 미만인 경우를 ○, 1.2 ~ 1.8 μ m인 경우를 △, 1.8 μ m 이상인 경우를 × 로 표시하였다.

- 15 d) 투과도 - 투명성의 평가는 상기 a)의 감도 측정시 형성된 패턴(Pattern)막을 분광광도계를 이용하여 패턴 막의 400 nm의 투과율을 측정하였다. 이때의 투과율이 90% 이상인 경우를 ○, 85 ~ 90%인 경우를 △, 80% 미만인 경우를 × 로 표시하였다.

- 20 e) 내열변색성 - 상기 d)의 투명성 평가시의 측정 기관에 추가로 300 °C의 오븐에서 40분 동안 경화하여 경화전, 후에 있어서의 패턴막의 400 nm투과율변화에 의해 내열변색성을 평가하였다. 이때의 변화율이 5% 미만인 경우를 ○, 5 ~ 10%인 경우를 △, 10%를 넘는 경우를 × 로 표시하였다.

【표 1】

	감도(mJ/cm ²)	해상도 (μ m)	접착력	투과도	내열변색성
실시예 1	40	3	○	○	○
실시예2	39	3	○	○	○
실시예3	41	3	○	○	○
실시예4	40	3	○	○	○
실시예5	40	3	○	○	○

실시예6	41	3	○	○	○
실시예7	35	3	○	○	○
비교예1	패턴형성안됨	패턴형성안됨	패턴형성안됨	패턴형성안됨	패턴형성안됨
비교예2	200	8	○	○	○
비교예3	200	8	○	○	○

상기 표 1을 통하여, 본 발명에 따라 화학식 1의 광증감제를 포함하여 제조한 실시예 1 내지 7은 접착력, 투과도, 내열변색성이 우수하며, 특히 감도가 35-41 mJ/cm²로 비교예 1 내지 3과 비교하여 매우
5 우수하였으며, 해상도에서 3 μ m로 우수함을 확인할 수 있었다.

이를 통하여, 본 발명의 경우는 405 ~ 435nm의 UV 장파장에서 감도가 우수하여, GH-line 전용 노광기나 차세대 디지털 노광기에서 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.

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

【특허청구범위】

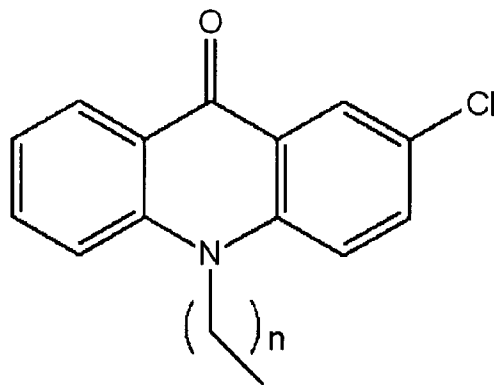
【청구항 1】

a) 아크릴계 공중합체, 폴리아미드계 공중합체, 실록산계 공중합체, 또는 이들의 공중합체;

5 b) 광개시제; 및

c) 하기 화학식 1로 표시되는 광증감제를 포함하는 네가티브 감광성 수지 조성물.

[화학식 1]



10 (상기 화학식 1에서, n은 1-10의 정수이다.)

【청구항 2】

제1항에 있어서,

a) 아크릴계 공중합체, 폴리아미드계 공중합체, 실록산계 공중합체, 또는 이들의 공중합체 100 중량부;

15 b) 광개시제 0.1 내지 30 중량부; 및

c) 하기 화학식 1로 표시되는 광증감제 0.1 내지 30 중량부를 포함하는 네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 아조개시제 하에 아크릴 모노머를 라디칼 중합하여 제조되며, 중량평균분자량이 3,000 내지 50,000인 네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 공중합체는 다이아민과 디안하이드라이드로부터 제조되며, 중량평균분자량이 3,000 내지 50,000인

네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 실록산 공중합체는 실란모노머를 산 또는 염기하에서 가수분해 및 축합반응시켜 제조되며, 중량평균분자량이 3,000
5 내지 50,000인 네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서,
상기 b)의 광개시제는
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(p-메톡시스티릴)-s-트리아진,
10 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
2,4-트리클로로메틸-6-트리아진,
2,4-트리클로로메틸-4-메틸나프틸-6-트리아진,
2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체,
2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐) 이미다졸 이량체,
15 2-(o-플루오르페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체,
2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체,
2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐 이마다졸 이량체, 2,4-디(p-메톡시
페닐)-5-페닐 이미다졸 이량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐 이미다졸
이량체, 2-(p-메틸머캅토페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체,
20 [1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바조일-3-일]-1-(O-아세틸옥심),
벤조페논, p-(디에틸아미노)벤조페논, 2,2-디클로로-4-페녹시아세토페논,
2,2-디에톡시아세토페논, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤,
2,4-디에틸티오크산톤,
2,2-비스-2-클로로페닐-4,5,4,5-테트라페닐-2-1,2-비이미다졸, Irgacure
25 369, Irgacure 651, Irgacure 907, Darocur TPO 및 Irgacure 819로
이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 조성물은 고형분 함량이 10 내지 50 중량%가
되도록 용매를 더욱 포함하는 네가티브 감광성 수지 조성물.

30 【청구항 8】

제1항에 있어서,

- 상기 조성물은 d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머, e) 에폭시기 또는 아민기를 가지는 실리콘계 화합물, 및 f) 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함하는 네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

- 상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머는 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디아크릴레이트, 솔비톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 유도체, 디펜타아리스리톨폴리아크릴레이트 및 이들의 메타크릴레이트류로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는, 네가티브 감광성 수지 조성물.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

- 상기 에폭시기 또는 아민기를 가지는 실리콘계 화합물이 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시시크로헥실)에틸트리메톡시실레인, 2-(3,4-에폭시시크로헥실)에틸트리에톡시실레인 및 아미노프로필트리메톡시실레인으로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 네가티브 감광성

수지 조성물.

【청구항 11】

기판 상에 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 네가티브 감광성 수지 조성물을 코팅하고 프리베이크후, 노광 및 현상하는 단계

5 를 포함하는 디스플레이 소자의 패턴 형성방법.

【청구항 12】

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴이 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED 또는 O-TFT의 패시베이션 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 10 오버코트 또는 컬러레지스트로 사용되는 디스플레이 소자의 패턴형성방법.

【청구항 13】

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 네가티브 감광성 수지 조성물을 이용한 패턴을 포함하는 디스플레이 소자.