



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098169
 (43) 공개일자 2018년09월03일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02F 1/1368 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G02F 1/133514 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0022014
(22) 출원일자 2018년02월23일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2017-033662 2017년02월24일 일본(JP) | (71) 출원인
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(72) 발명자
오노 유키
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 나이
콘노 타카시
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 16 항

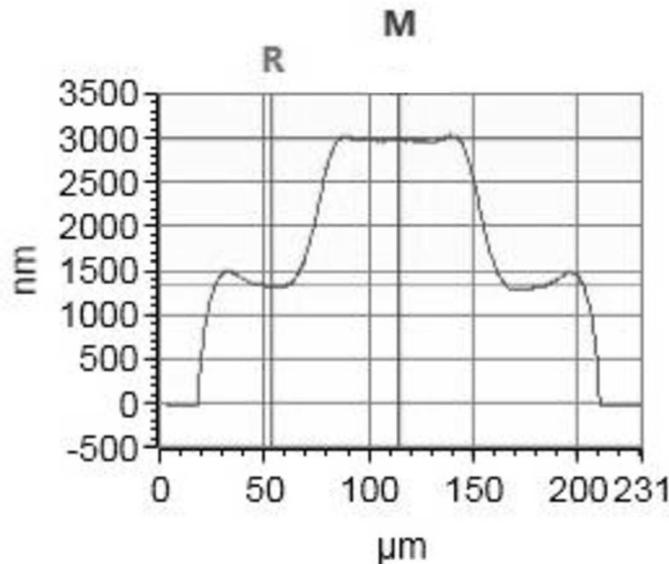
(54) 발명의 명칭 차광막용 감광성 수지 조성물, 차광막, 액정표시장치, 스페이서 기능을 갖는 차광막의 제조방법, 및 액정표시장치의 제조방법

(57) 요약

(과제) 차광성 및 절연성이 높고, 또한 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도가 우수한 차광막의 형성이 가능하고, 또한 스페이서 기능을 갖는 차광막을 형성할 때에 ΔH의 단차 형성이 가능해서 보다 수직에 가까운 패턴 형상을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(해결 수단) 본 발명은 (A)~(E) 성분을 필수 성분으로서 포함하는 것을 특징으로 하는 차광막용 감광성 수지 조성물이다.

(A) (메타)아크릴산 에스테르 화합물로부터 유래하는 유닛과, (메타)아크릴로일기 및 디 또는 트리카르복실산 잔기를 갖는 유닛을 포함하고, 중량 평균 분자량 3000~50000, 산가 30~200mg/KOH의 중합체인 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지,

(B) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 모노머

(C) 광중합 개시제

(D) 흑색 유기 안료, 혼색 유기 안료 또는 차광제인 차광 성분

(E) 용제

(52) CPC특허분류

G02F 1/133516 (2013.01)

G02F 1/1368 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

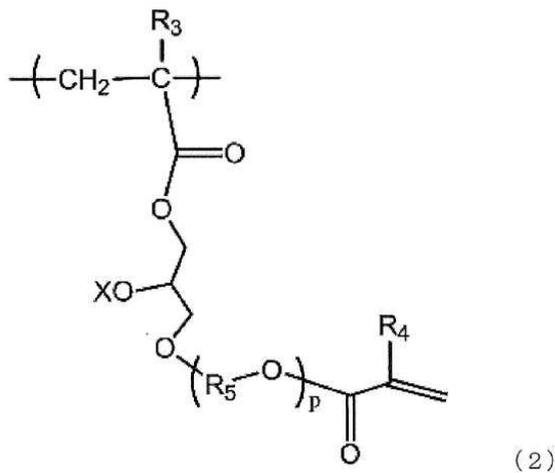
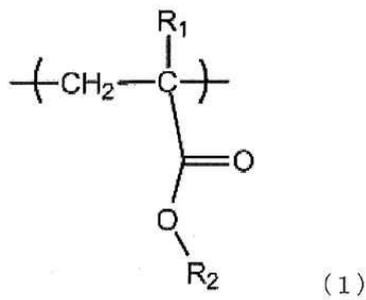
명세서

청구범위

청구항 1

(A)~(E) 성분을 필수 성분으로서 포함하는 것을 특징으로 하는 차광막용 감광성 수지 조성물.

(A) 일반식(1)으로 표시되는 유닛을 5~90몰%, 일반식(2)으로 표시되는 유닛을 10~95몰% 포함하고(일반식(1)으로 표시되는 유닛과 일반식(2)으로 표시되는 유닛의 합계를 100몰%라고 함), 중량 평균 분자량 3000~50000, 산가 30~200mg/KOH의 중합체인 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지,



[단, R₁, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R₂는 탄소수 1~20개의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 내부에 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 우레탄 결합을 포함하고 있어도 좋다. 또한, R₂는 일반식(1)으로 표시되는 유닛 중 40몰% 이상이 디시클로펜타닐기 또는 디시클로헥텐틸기이다. R₅는 탄소수 2~10개의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. p는 0 또는 1의 수를 나타낸다. X는 수소원자 또는 -OC-Y-(COOH)_q(단, Y는 2가 또는 3가 카르복실산 잔기를 나타내고, q는 1~2의 수를 나타낸다. 또한, X는 중합체 1분자 중에 2종 이상 포함된다.]

(B) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 모노머,

(C) 광중합 개시제,

(D) 흑색 유기 안료, 혼색 유기 안료 및 차광제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 차광 성분, 및

(E) 용제

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지가 일반식(1) 및 일반식(2)의 유닛에 추가해서, 페닐기에 치환기를 갖고 있어도 좋은 스티렌으로부터 유래하는 유닛 및/또는 모노말레이미드 화합물로부터 유래하는 유닛을 포함하는 공중합체인 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(D) 차광 성분으로서, 흑색 유기 안료 및/또는 혼색 유기 안료를 포함하고, 상기 흑색 유기 안료 및/또는 혼색 유기 안료의 평균 2차 입경이 20~500nm인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

(B) 성분을 (A) 성분 100질량부에 대해서 5~400질량부,

(C) 성분을 (A) 성분과 (B) 성분의 합계량 100질량부에 대해서 0.1~30질량부, 광경화 후에 고형분으로 되는 (B) 성분을 포함하고 (E) 성분을 제외한 성분을 고형분이라고 할 때, (D) 성분을 고형분의 합계량 중 5~80질량 % 각각 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

광학 농도(OD)가 0.5/ μm 이상 3/ μm 이하인 차광막이며, 전압 10V 인가시의 체적 저항률이 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 또한 유전율이 2~10인 차광막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 있어서, 하기 (i)~(iii) 중 적어도 하나를 만족시키는 차광막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

(i) 파괴 강도가 200mN 이상인 것

(ii) 탄성 복원율이 30% 이상인 것

(iii) 압축률이 40% 이하인 것

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 차광막.

청구항 8

제 7 항에 기재된 차광막을 블랙 컬럼 스페이서(BCS)로서 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

박막 트랜지스터(TFT)를 더 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물을 블랙 매트릭스로서 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

박막 트랜지스터(TFT)를 더 갖고, 상기 블랙 매트릭스는 상기 박막 트랜지스터(TFT)가 형성된 어레이 기판에 대향하는 기판과 액정 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

박막 트랜지스터(TFT)를 더 갖고, 상기 블랙 매트릭스는 상기 박막 트랜지스터(TFT)가 형성된 어레이 기판과 액정 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 광조사에 의해 상기 감광성 수지 조성물을 경화시키는 기판 상에 형성된 차광막의 제조방법이고, 차광막으로서의 광학 농도를 0.5/μm 이상 3/μm 미만으로 하기 위한 막두께(H1)와 스페이서 기능을 담당하는 차광막의 막두께(H2)에 대해서 H2가 1~7μm일 때, ΔH=H2-H1이 0.1~6.9인 막두께(H1)와 막두께(H2)의 차광막을 동시에 형성하는 것을 특징으로 하는 스페이서 기능을 갖는 차광막의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

단일 차광막 중에, 상기 막두께(H1)가 되는 부분과, 상기 막두께(H2)가 되는 부분이 포함되는 차광막을 1회의 노광으로 형성하는 차광막의 제조방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 기재된 방법으로 제조된 차광막을 블랙 컬럼 스페이서(BCS)로 하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 액정표시장치는 박막 트랜지스터(TFT)를 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 차광막용 감광성 수지 조성물 및 이것을 경화한 차광막에 관한 것으로서, 상세하게는 액정표시장치의 블랙 매트릭스, 또는 액정표시장치에 있어서 스페이서 기능과 블랙 매트릭스 기능을 겸비한 블랙 컬럼 스페이서를 포토리소그래피법에 의해 형성하는 것이 가능한 감광성 수지 조성물 및 그 경화막에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 경화시켜서 얻은 블랙 매트릭스 또는 블랙 컬럼 스페이서를 사용하는 액정표시장치에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 감광성 수지 조성물을 사용한 차광막 및 액정표시장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수년, 액정 텔레비전, 액정 모니터, 컬러 액정 휴대전화 등 모든 분야에서 컬러 액정표시장치(LCD)가 사용되어 왔었다. 이 중에서, LCD의 고성능화를 위해서 시야각, 콘트라스트, 응답 속도 등의 특성 향상을 목표로 하는 개선이 활발하게 행해지고 있고, 현재 많이 사용되고 있는 박막 트랜지스터(TFT)-LCD에 있어서도 여러가지 패널 구조가 개발되어 있다. TFT-LCD에 대해서는 종래의 TFT를 형성한 어레이 기판과 컬러필터 기판을 각각 제조하고, 양 기판을 스페이서로 일정한 간격으로 유지한 상태에서 접합시키는 방법이 주로 채용되어 왔지만, 저비용화, 수율 향상을 목표로 하는 LCD 제조 프로세스도 개발되어 오고 있다. 예를 들면, 어레이 기판의 TFT 상에 직접 컬러필터를 형성하고 대향 기판으로서는 유리 기판을 접합하는 제조 프로세스가 개발되어 있다. 이렇게 하여 형성되는 구조는 컬러필터 온 TFT(COT) 등이라고 부르고 있다. 이 COT에 있어서도, TFT 상에 형성하는 컬러필터층의 적(R), 녹(G), 청(B) 등의 각 화소의 경계가 되는 블랙 매트릭스를 RGB 화소의 형성 전에 형성하는 방법이나, RGB 화소를 형성한 후에 형성하는 방법, 또는 대향 유리 기판 상에 형성하는 방법 등, 여러가지

LCD 패널 구조가 검토되고 있다.

[0003] LCD의 성능에 영향을 미치는 1개의 인자인 액정층의 두께(종래법이면, 어레이 기판과 컬러필터(CF) 기판의 간격)를 일정하게 유지하는 기능을 담당하는 스페이서에 대해서는, 종래 일정 입경의 볼 스페이서를 끼운다고 하는 방법이 취해지고 있었다. 그러나, 이 방법에서는 볼 스페이서의 분산 상태가 불균일하게 되었으므로 화소마다의 광의 투과량이 일정하지 않게 된다고 하는 문제가 있다. 이 문제에 대해서, 포토리소그래피법에 의해 컬럼 스페이서를 형성하는 방법이 채용되고 있다. 그러나, 포토리소그래피법으로 형성되는 컬럼 스페이서는 투명한 것이 많고, 이러한 컬럼 스페이서에는 경사 방향으로부터 입사하는 광이 TFT의 전기 특성에 영향을 미쳐서 표시 품질을 열화시킨다고 하는 문제가 있다. 이러한 문제에 대해서, 포토리소그래피법에 의해 형성한 스페이서 기능을 갖는 차광막인 차광성 컬럼 스페이서를 적용한 LCD 패널 구조가 제안되어 있다(특허문헌 1). COT에 있어서도, 컬럼 스페이서를 블랙 매트릭스와 동일한 재료로 형성한다고 하는, 소위 블랙 컬럼 스페이서(BCS)를 형성하는 방법도 검토되어 오고 있다(예를 들면, 특허문헌 2).

[0004] 이 차광성 컬럼 스페이서는 스페이서로서 기능하기 때문에 2~7 μ m 정도의 막두께가 필요하다. 또한, TFT가 형성되어 있는 개소와 그 밖의 개소에서 높이가 다른 차광성 컬럼 스페이서가 동시에 형성될 수 있는 것이 필요하다. 또한, 차광성 컬럼 스페이서에는 스페이서 기능으로서 탄성률, 변형량, 탄성 복원을 등이 적정한 범위인 것도 요구되고 있다(특허문헌 3). 또한, 차광성 컬럼 스페이서에는 스페이서에 차광성 성분(착색제)을 첨가하는 것에 의한 경화성 성분의 감소나, 착색제 중의 불순물 등의 영향에 의한 전기 특성의 손실 등을 개선하는 것도 요구되고 있다(특허문헌 4).

[0005] 또한, 실제로 LCD 패널 메이커가 BCS를 적용하고자 하는 경우, 패널의 설계에 따라 필요로 되는 BCS 형상에는 여러가지 형상이 있다. 예를 들면, 단면 형상이 사다리꼴 또는 직사각형인 BCS를 사용하는 설계(특허문헌 5)가 있고, 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상이 되는 BCS를 사용하는 설계(특허문헌 6) 등도 있다. 조합 형상으로 하는 이유로서는 차광막 기능만으로 좋은 부분과 스페이서 기능을 겸비하는 부분을 일괄 형성하기 위해서이다. 이러한 단면 형상을 일괄 형성하기 위해서 사용하는 차광막용 감광성 수지 조성물에 대한 요구도 나오고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평 08-234212호 공보
- (특허문헌 0002) 미국 특허출원 공개 제 2009/0303407호 명세서
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2009-031778호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공개 제 2013/062011호
- (특허문헌 0005) 한국 공개 특허출원공개 제10-2013-62123호 공보
- (특허문헌 0006) 한국 공개 특허출원공개 제10-2008-34545호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 4에서는 혼색 유기 안료가 사용되고 있지만, 차광성 컬럼 스페이서의 광학 농도는 표시되어 있지 않다. 혼색 유기 안료는 카본블랙 등의 무기안료에 비해서 저 유전율화에 효과적이지만, 차광성이 낮은 것이 많다. 또한, 스페이서는 높이가 다른 스페이서를 동시에 형성하는 것이 필요하기 때문에, 차광성 컬럼 스페이서에는 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도 등의 기계 특성도 더욱 요구된다. 이러한 스페이서의 형상이나 기계 특성은 차광 성분의 영향을 크게 받기 때문에, 차광막용 감광성 수지 조성물의 설계를 곤란하게 하고 있다. 그 때문에, 카본블랙이나 혼색 유기 안료 등을 사용한 스페이서의 형상이나 기계 특성은 아직 충분하다고는 말할 수 없어서, 새로운 개량이 필요하다.

[0008] 또한, 상기한 바와 같이, 차광성 컬럼 스페이서는 1~7 μ m 정도의 막두께로 제조된다. 최근의 액정표시소자의 소형화에 따라, 차광성 컬럼 스페이서에도 막두께가 1~7 μ m 정도이어도 미세한 스페이서 형상을 형성할 수 있는

것이 소망되고 있다. 또한, 블랙 매트릭스와 스페이서의 기능을 구비한 상태에서, 액정층을 사이에 두는 2매의 기판(어레이 기판과 CF 기판, COT 기판과 차광성 스페이서를 구비한 유리 기판, 차광성 스페이서를 구비한 COT 기판과 유리 기판 등 각종 조합이 있음)을 정밀도 좋게 접합시키는, 즉 얼라이먼트 정밀도를 높이기 위해서, 차광성 스페이서의 높이를 2종류 형성할(ΔH의 단차 형성) 필요성이 있고, 또한 유리 기판(또는 COT 기판)으로부터의 기립이 가능한 한 수직인 차광성 스페이서를 형성한다고 하는 패터닝 특성에 대한 요구도 많아서, 모든 요구 특성을 만족시키는 것은 곤란한 상황이다.

[0009] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 차광성 및 절연성이 높고, 또한 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도가 우수한 차광막의 형성이 가능하고, 또한 스페이서 기능을 갖는 차광막을 형성할 때에, ΔH의 단차 형성이 가능해서 보다 수직에 가까운 패턴 형상을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물 및 이것을 이용하여 형성되는 차광막 및 상기 차광막을 구성 요소로 하는 액정표시장치를 제공하는 것에 있다.

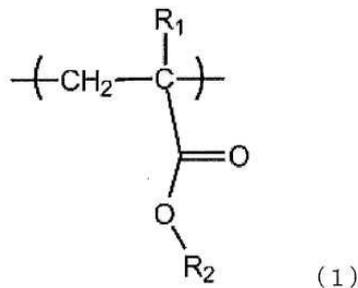
[0010] 더욱이는, 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상이 되는 BCS를 일괄 형성하는 것이 가능한 감광성 수지 조성물 및 이것을 이용하여 형성되는 차광막 및 상기 차광막을 구성 요소로 하는 액정 표시장치를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

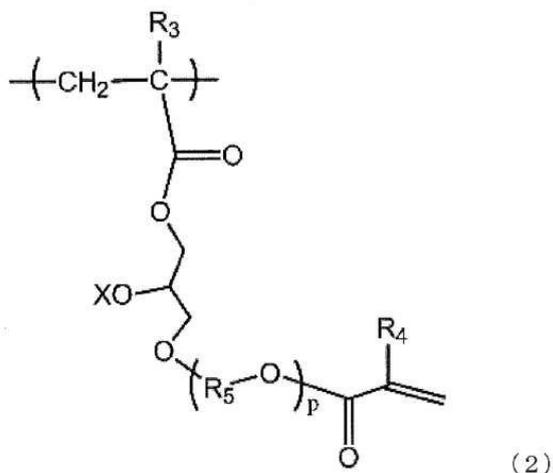
[0011] 본 발명자들은 상기한 바와 같은 차광막용 감광성 수지 조성물에 있어서의 과제를 해결하고자 검토를 행한 결과, 특정 착색제가 목적의 차광막용 감광성 수지 조성물의 차광 성분으로서 적합한 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

[0012] (1) 본 발명은 (A)~(E) 성분을 필수 성분으로서 포함하는 것을 특징으로 하는 차광막용 감광성 수지 조성물이다.

[0013] (A) 일반식(1)으로 표시되는 유닛을 5~90몰%, 일반식(2)으로 표시되는 유닛을 10~95몰% 포함하고(일반식(1)으로 표시되는 유닛과 일반식(2)으로 표시되는 유닛의 합계를 100몰%이라고 함), 중량 평균 분자량 3000~50000, 산가 30~200mg/KOH의 중합체인 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지,



[0014]



[0015]

[0016] [단, R₁, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R₂는 탄소수 1~20개의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 내부에 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 우레탄 결합을 포함하고 있어도 좋다.

또한, R₂는 일반식(1)으로 표시되는 유닛 중 40몰% 이상이 디시클로펜타닐기 또는 디시클로펜테닐기이다. R₅는 탄소수 2~10개의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. p는 0 또는 1의 수를 나타낸다. X는 수소원자 또는 -OC-Y-(COOH)_q(단, Y는 2가 또는 3가 카르복실산 잔기를 나타내고, q는 1~2의 수를 나타낸다.)를 나타낸다. 또한, X는 중합체 1분자 중에 2종 이상 포함된다.]

- [0017] (B) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 모노머,
- [0018] (C) 광중합 개시제,
- [0019] (D) 흑색 유기 안료, 혼색 유기 안료 및 차광제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 차광 성분, 및
- [0020] (E) 용제
- [0021] (2) 본 발명은 또한 (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지가 일반식(1) 및 일반식(2)의 유닛에 추가해서, 페닐기에 치환기를 갖고 있어도 좋은 스티렌으로부터 유래하는 유닛 및/또는 모노말레이미드 화합물로부터 유래하는 유닛을 포함하는 광중합체인, (1)에 기재된 감광성 수지 조성물이다.
- [0022] (3) 본 발명은 또한 (D) 차광 성분으로서 흑색 유기 안료 및/또는 혼색 유기 안료를 포함하고, 상기 흑색 유기 안료 및/또는 혼색 유기 안료의 평균 2차 입경이 20~500nm인 것을 특징으로 하는, (1) 또는 (2)에 기재된 감광성 수지 조성물이다.
- [0023] (4) 본 발명은 또한 (B) 성분을 (A) 성분 100질량부에 대해서 5~400질량부, (C) 성분을 (A) 성분과 (B) 성분의 합계량 100질량부에 대해서 0.1~30질량부, 광경화 후에 고형분으로 되는 (B) 성분을 포함하고 (E) 성분을 제외한 성분을 고형분이라고 할 때, (D) 성분을 고형분의 합계량 중 5~80질량% 각각 포함하는 것을 특징으로 하는, (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물이다.
- [0024] (5) 본 발명은 또한 광학 농도(OD)가 0.5/μm 이상 3/μm 이하인 차광막으로서, 전압 10V 인가시의 체적 저항률이 1×10⁹ Ω·cm 이상, 또한 유전율이 2~10인 차광막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는, (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물이다.
- [0025] (6) 본 발명은 또한 미소 경도계에 의한 부하-제하 시험에 있어서, 하기 (i)~(iii) 중 적어도 하나를 만족시키는 차광막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는, (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물이다.
- [0026] (i) 파괴 강도가 200mN 이상인 것
- [0027] (ii) 탄성 복원율이 30% 이상인 것
- [0028] (iii) 압축률이 40% 이하인 것
- [0029] (7) 본 발명은 또한 (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 차광막이다.
- [0030] (8) 본 발명은 또한 (7)에 기재된 차광막을 블랙 컬럼 스페이서(BCS)로서 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치이다.
- [0031] (9) 본 발명은 또한 박막 트랜지스터(TFT)를 더 갖는 것을 특징으로 하는 (8)에 기재된 액정표시장치이다.
- [0032] (10) 본 발명은 또한 (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물을 블랙 매트릭스로서 갖는 것을 특징으로 하는 액정표시장치이다.
- [0033] (11) 본 발명은 또한 박막 트랜지스터(TFT)를 더 갖고, 상기 블랙 매트릭스는 상기 박막 트랜지스터(TFT)가 형성된 어레이 기판에 대향하는 기판과 액정 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 (10)에 기재된 액정표시장치이다.
- [0034] (12) 본 발명은 또한 박막 트랜지스터(TFT)를 더 갖고, 상기 블랙 매트릭스는 상기 박막 트랜지스터(TFT)가 형성된 어레이 기판과 액정 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 (10)에 기재된 액정표시장치이다.
- [0035] (13) 본 발명은 또한 (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 광조사에 의해 상기 감광성 수지 조성물을 경화시키는 기판 상에 형성된 차광막의 제조방법이고, 차광막으로서의 광학 농도를 0.5/μm 이상 3/μm 미만으로 하기 위한 막두께(H1)와, 스페이서 기능을 담당하는 차광막의 막두께(H2)에 대해서, H2가 1~7μm일 때 ΔH=H2-H1이 0.1~6.9인 막두께(H1)와 막두께(H2)의 차광막을 동시에 형성하는 것을 특징으로

하는 스페이서 기능을 갖는 차광막의 제조방법이다.

- [0036] (14) 본 발명은 또한 단일 차광막 중에, 상기 막두께(H1)로 되는 부분과 상기 막두께(H2)로 되는 부분이 포함되는 차광막을 1회의 노광으로 형성하는 (13)에 기재된 차광막의 제조방법이다.
- [0037] (15) 본 발명은 또한 (13) 또는 (14)에 기재된 방법으로 제조된 차광막을 블랙 컬럼 스페이서(BCS)로 하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 제조방법이다.
- [0038] (16) 본 발명은 또한 상기 액정표시장치는 박막 트랜지스터(TFT)를 갖는 것을 특징으로 하는 (15)에 기재된 제조방법이다.

발명의 효과

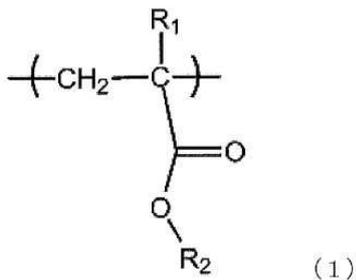
- [0039] 본 발명에 관한 차광막용 감광성 수지 조성물은 차광성, 절연성을 유지한 채 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 관한 차광막용 감광성 수지 조성물은 막두께가 1~7 μ m 정도이어도 미세한 스페이서 형상을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

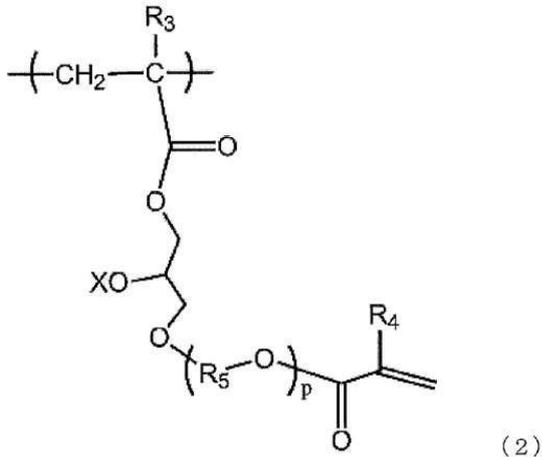
- [0040] 도 1은 실시예 8의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이다.
- 도 2는 실시예 9의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이다.
- 도 3은 비교예 3의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이다.
- 도 4는 비교예 4의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

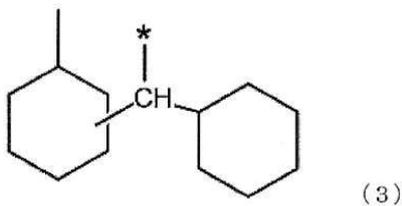
- [0041] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0042] 본 발명의 일 형태는 각각 이하에 상세히 설명하는 (A) 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지, (B) 광중합성 모노머, (C) 광중합 개시제, (D) 차광 성분, (E) 용제를 필수 성분으로서 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0043] (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는 일반식(1)으로 표시되는 유닛과 일반식(2)으로 표시되는 유닛을 포함하는 중합체이다.



[0044]



- [0045]
- [0046] 일반식(1) 및 (2)에 있어서, R₁, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R₂는 탄소수 1~20개의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 내부에 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 우레탄 결합을 포함하고 있어도 좋다. 또한, R₂는 일반식(1)으로 표시되는 유닛 중 40몰% 이상이 디시클로펜타닐기 또는 디시클로펜테닐기이다.
- [0047] R₅는 탄소수 2~10개의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. p는 0 또는 1의 수를 나타낸다. X는 수소원자 또는 -OC-Y-(COOH)_q(단, Y는 2가 또는 3가 카르복실산 잔기를 나타내고, q는 1~2의 수를 나타낸다. 또한 X는 중합체 1분자 중에 2종 이상 포함된다).
- [0048] R₂로 표시되는 탄화수소기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기 등의 포화 직쇄상 탄화수소기, 비닐기, 알릴기, 에틸닐기 등의 불포화 직쇄상 탄화수소기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 디시클로헥실기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 아다만틸기, 하기 일반식(3)으로 표시되는 치환기(*은 일반식(1)의 에스테르 부위와의 결합 부분을 나타냄) 등의 환상 지방족 탄화수소기, 페닐기, 톨릴기, 메시틸기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 벤질기, 2-페닐에틸기, 2-페닐비닐기, 데카히드로나프틸기 등의 방향환을 갖는 탄화수소기, 메톡시에틸기, 2-(메톡시메톡시)에틸기, 이소아밀기 등의 지방족 에테르류, 2-(에톡시카르보닐아미노)에틸기 등의 지방족 우레탄류 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, R₂로 표시되는 탄화수소기는 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기를 포함하는 것이 필수이다. 일반식(1)으로 표시되는 유닛은 R₂가 다른 복수의 유닛을 포함해도 좋다.



- [0049]
- [0050] R₅로 표시되는 탄화수소기로서는, 예를 들면 에틸렌기, 1,2-프로필렌기, 1,4-부틸렌기, 1,6-헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. R₅로 표시되는 탄화수소기는 바람직하게는 에틸렌기, 1,2-프로필렌기 또는 1,4-부틸렌기이다. 일반식(2)으로 표시되는 유닛은 R₅가 다른 복수의 유닛을 포함해도 좋다.
- [0051] X가 -OC-Y-(COOH)_q(단, Y는 2가 또는 3가 카르복실산 잔기를 나타내고, q는 1~2의 수를 나타낸다.)의 구조는 공중합체 중의 히드록실기에 대해서, 2가 카르복실산, 3가 카르복실산 또는 그들의 산 1무수물을 반응시킴으로써 형성된다. 2가 또는 3가의 카르복실산 잔기란, COOH기가 2 또는 3개 결합한 카르복실산 화합물에 있어서, COOH기를 제외한 부분을 나타낸다. 여기에서 사용되는 2가 또는 3가 카르복실산으로서, 예를 들면 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 클로렌드산, 트리멜리트산 등의 2가 또는 3가

의 카르복실산을 들 수 있고, 그들의 산 1무수물도 바람직하게 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 테트라히드로 무수프탈산, 무수숙신산, 또는 무수트리멜리트산이다.

[0052] 일반식(1)으로 표시되는 유닛과 일반식(2)으로 표시되는 유닛의 비율은 일반식(1)으로 표시되는 유닛과 일반식(2)으로 표시되는 유닛의 합계를 100몰%라고 했을 때에, 일반식(1)으로 표시되는 유닛이 5~90몰%, 바람직하게는 20~70몰%가 되는 양으로 하면 좋다. 또한, 일반식(2)으로 표시되는 유닛이 10~95몰%, 바람직하게는 30~80몰%가 되는 양으로 하면 좋다.

[0053] (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는 일반식(1)으로 표시되는 유닛, 일반식(2)으로 표시되는 유닛 이외에 기타 유닛을 포함해도 좋다. 예를 들면 (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는 페닐기에 치환기를 가져도 좋은 스티렌 또는 모노말레이미드 등으로부터 유래하는 유닛을 더 포함해도 좋다. 스티렌이 페닐기에 가질 수 있는 치환기로서는 탄소수 1~10개의 알킬기 등을 들 수 있다. 모노말레이미드로서는, 예를 들면 N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 등을 들 수 있다.

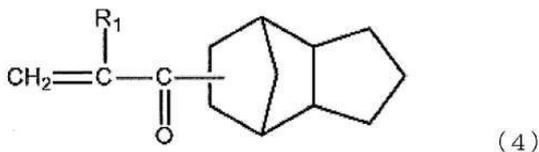
[0054] 이들 중, 스티렌 및 N-페닐말레이미드가 바람직하다.

[0055] 상술한 기타 유닛의 비율은 중합체 전체를 100몰%라고 했을 때에, 20~50몰%로 할 수 있다.

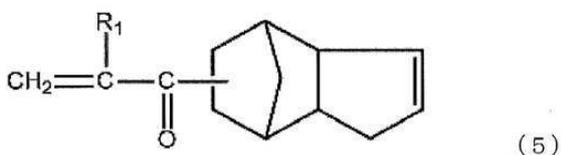
[0056] 또한, (A)의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는 1종만을 사용해도, 중합 비율이 다른 2종 이상의 중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0057] (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 제 1 스텝으로서 R₂로서 상술한 관능기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르류와 글리시딜 (메타)아크릴레이트 등의 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 용제 중에서 라디칼 공중합시켜 공중합체를 얻은 후, 제 2 스텝으로서 공중합체 중의 글리시딜기에 (메타)아크릴산(알킬렌옥사이드 변성한 것을 포함함) 등의 모노카르복실산 화합물을 반응시키고, 그것에 계속해서 제 3 스텝으로서 제 2 스텝에서 생성한 히드록실기에 디카르복실산 화합물, 트리카르복실산 화합물 또는 이들 카르복실산 화합물의 산 1무수물을 반응시키는 방법이 있다.

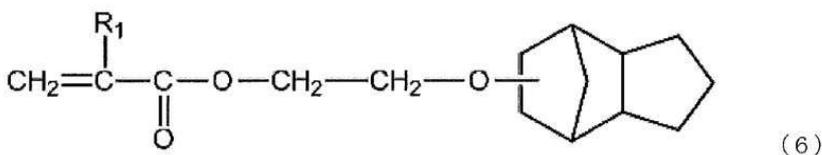
[0058] 제 1 스텝에서 사용하는 일반식(1)의 유닛이 되는 (메타)아크릴산 에스테르류로서는 우선 R₂로서 본 발명에서는 필수인 디시클로펜타닐기 또는 디시클로펜테닐기를 도입하기 위한 (메타)아크릴산 에스테르류로서, 식(4)의 디시클로펜타닐 (메타)아크릴레이트, 식(5)의 디시클로펜테닐 (메타)아크릴레이트, 식(6)의 에틸렌글리콜 변성의 디시클로펜타닐 (메타)아크릴레이트, 식(7)의 에틸렌글리콜 변성의 디시클로펜테닐 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들 중 2종류 이상을 병용할 수도 있다.



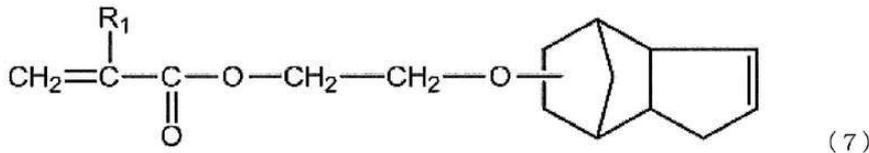
[0059]



[0060]



[0061]



- [0062]
- [0063] 또한, 일반식(4)~(7) 중의 R₁은 일반식(1) 중의 R₁과 마찬가지로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- [0064] 그 밖의 일반식(1)의 유닛이 되는 (메타)아크릴산 에스테르류로서는 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산-n-프로필, (메타)아크릴산-iso-프로필, (메타)아크릴산-n-부틸, (메타)아크릴산-sec-부틸, (메타)아크릴산-tert-부틸, (메타)아크릴산 펜틸, (메타)아크릴산 네오펜틸, (메타)아크릴산 이소아밀, (메타)아크릴산 헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 도데실, (메타)아크릴산 시클로펜틸, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 2-메틸시클로헥실, (메타)아크릴산 디시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐, (메타)아크릴산 아다만틸, (메타)아크릴산 프로파르길, (메타)아크릴산 페닐, (메타)아크릴산 나프틸, (메타)아크릴산 안트라세닐, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 페네틸, (메타)아크릴산 크레실, (메타)아크릴산 트리페닐메틸, (메타)아크릴산 쿠밀 등의 탄소수 1~20개의 탄화수소를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르류를 들 수 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.
- [0065] 상기 (메타)아크릴산 에스테르류의 사용량은 디시클로펜타닐기 또는 디시클로펜테닐기를 도입하기 위한 (메타)아크릴산 에스테르류가 (메타)아크릴산 에스테르류 전체에 대해서 40몰% 이상이 되도록 조정하면 좋다.
- [0066] 또한, 상기 (메타)아크릴산 에스테르류 및 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물의 사용량은 공중합체 중의 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유래하는 유닛이 5~90몰%, 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물로부터 유래하는 유닛이 10~95몰%가 되도록 조정하면 좋다.
- [0067] 제 3 스텝에서 사용하는 디카르복실산 화합물, 트리카르복실산 화합물 또는 이들 카르복실산 화합물의 산 1무수물의 예로서는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 클로렌드산, 트리멜리트산, 및 그들의 산 1무수물이며, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서, 테트라히드로무수프탈산, 무수숙신산, 무수트리멜리트산을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0068] 제 1 스텝의 라디칼 중합에 있어서는, 아조 화합물이나 과산화물 등의 공지의 라디칼 중합개시제를 사용할 수 있고, 공지의 연쇄 이동제나 중합 금지제 등을 이용해서 중합도를 제어해도 좋다. 반응 온도는 사용하는 라디칼 중합개시제의 반감기 온도를 고려하여 적당하게 설정할 수 있다.
- [0069] 제 2 스텝의 부가 반응은, 예를 들면 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 2,6-이소부틸페놀, 트리시디메틸아미노메틸페놀 등의 촉매의 존재 하, 공기를 블로잉하면서 90~120℃로 가열, 교반해서 반응시키는 방법이 있다.
- [0070] 제 3 스텝은, 예를 들면 트리에틸아민, 브롬화 테트라에틸암모늄, 트리페닐포스핀 등의 촉매의 존재 하, 90~130℃에서 가열하고, 교반해서 반응시키는 방법이 있다.
- [0071] (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조방법의 다른 방법으로서, 제 1 스텝으로서 상기 (메타)아크릴산 에스테르류와 (메타)아크릴산 등의 중합성 불포화기 함유 모노카르복실산 화합물을 용제 중에서 라디칼 공중합시키고, 제 2 스텝으로서 공중합체 중의 카르복실기에 글리시딜 (메타)아크릴레이트 등의 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르류를 반응시키고, 제 3 스텝으로서 제 2 스텝에서 생성한 히드록실기에 상술한 디카르복실산 화합물, 트리카르복실산 화합물 또는 그들 카르복실산 화합물의 산 1무수물을 반응시킨다고 하는 방법도 있다.
- [0072] 또한, (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지가 상술한 스티렌 또는 모노말레이미드 등의 기타 유닛을 가질 때에는 어느 방법에 있어서도 제 1 스텝에 있어서 상기 스티렌 또는 모노말레이미드 등을 공중합시키면 좋다.
- [0073] (A)의 알칼리 가용성 수지의 겔투과 크로마토그래피(GPC) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(M_w)은 통상 3000~50000이며, 4000~20000인 것이 바람직하다. 본 발명의 유닛 구성의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지에 있어서는 중량 평균 분자량이 3000 미만일 경우에는 알칼리 현상시의 패턴의 밀착성이 저하할 우려가 있고, 중량 평균 분자량이 50000을 초과하는 경우에는 현상성이 현저하게 저하할 우려가 있다.
- [0074] 또한, (A)의 알칼리 가용성 수지의 산가의 바람직한 범위는 30~200mgKOH/g이며, 50~150mgKOH/g인 것이 보다

바람직하다. 본 발명의 유닛 구성의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지에 있어서는 이 값이 30mgKOH/g보다 작으면 알칼리 현상시에 잔사가 남기 쉬워지고, 200mgKOH/g을 초과하면 알칼리 현상액의 침투가 지나치게 빨라져서 박리 현상이 일어나므로, 모두 바람직하지 않다. 산가는 일반식(2)으로 표시되는 유닛에 있어서 X 중에 존재하는 카르복실기의 양에 의해 조정 가능하다.

[0075] 본 발명에 있어서, (A)의 중량 평균 분자량은 샘플링한 용액을 테트라히드로푸란에 용해시켜서 Tosho Inc. 제의 HLC-8220GPC로 분자량 분포 측정을 행하고, 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 산출한 값을 사용한다. 또한, A 성분의 산가는 샘플링한 용액을 디옥산에 용해시켜서 0.1규정의 수산화칼륨 수용액으로 중화 적정하고, 당량점으로부터 샘플 용액의 고형분 환산의 산가를 산출한 값을 사용한다.

[0076] 다음에, (B) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 모노머로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 글리세롤 (메타)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 또는 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 소르비톨 헥사 (메타)아크릴레이트, 포스파겐의 알킬렌옥사이드 변성 헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르류, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 다가알콜류, 페놀노블락 등의 다가 페놀류의 비닐벤질에테르 화합물, 디비닐벤젠 등의 디비닐 화합물류의 부가 중합체 등을 들 수 있다. 이들 (B) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 모노머는 1종류의 화합물만을 이용해도 좋고, 복수를 조합시켜서 사용해도 좋다. 또한, (B) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합성 모노머는 유리 카르복실기를 갖지 않는다. 3관능 이상이 보다 바람직하다.

[0077] (B) 성분의 배합 비율은 (A) 성분 100질량부에 대해서 5~400질량부인 것이 좋고, 바람직하게는 10~150질량부인 것이 좋다. (B) 성분의 배합 비율이 (A) 성분 100질량부에 대해서 400질량부보다 많으면, 광경화 후의 경화물이 부서지기 쉬워지고, 또한 미노광부에 있어서 도막의 산가가 낮기 때문에 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하하여, 패턴 엷지가 갈쭉갈쭉하여 샤프하게 되지 않는다고 하는 문제가 생긴다. 한편, (B) 성분의 배합 비율이 (A) 성분 100질량부에 대해서 5질량부보다 적으면, 수지에 차지하는 광반응성 관능기의 비율이 적어서 가교구조의 형성이 충분하지 않고, 또한 수지 성분에 있어서의 산가가 높기 때문에, 노광부에 있어서의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아지기 때문에, 형성된 패턴이 목표로 하는 선폭보다 가늘어지거나, 패턴의 결락이 생기기 쉬워진다고 하는 문제가 생길 우려가 있다.

[0078] 또한, (C) 성분의 광중합 개시제로서는, 예를 들면 아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, p-디메틸아세토페논, p-디메틸아미노프로피오페논, 디클로로아세토페논, 트리클로로아세토페논, p-tert-부틸아세토페논 등의 아세토페논류, 벤조페논, 2-클로로벤조페논, p,p'-비스디메틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류, 벤질, 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인 이소부틸에테르 등의 벤조인 에테르류, 2-(o-클로로페닐)-4,5-페닐비미다졸, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)비미다졸, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐비미다졸, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐비미다졸, 2,4,5-트리아릴비미다졸 등의 비미다졸계 화합물류, 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-시아노스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸 등의 할로메틸디아졸 화합물류, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(3,4,5-트리메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메틸티오스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진 등의 할로메틸-s-트리아진계 화합물류, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 1-(4-페닐술파닐페닐)부탄-1,2-디온-2-옥심-0-벤조에이트, 1-(4-메틸술파닐페닐)부탄-1,2-디온-2-옥심-0-아세테이트, 1-(4-메틸술파닐페닐)부탄-1-온옥심-0-아세테이트, 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 메탄온, (9-에틸-6-니트로-9H-카르바졸-3-일)[4-(2-메톡시-1-메틸에톡시)-2-메틸페닐]-, 0-아세틸옥심, 메탄온, (2-메틸페닐)(7-니트로-9,9-디프로필-9H-플루오렌-2-일)-, 아세틸옥심, 에탄온, 1-[7-(2-메틸벤조일)-9,9-디프로필-9H-플루오렌-2-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에탄온, 1-(9,9-디부틸-7-니트로-9H-플루오렌-2-일)-, 1-0-아세틸옥심 등의 0-아실옥심계 화합물류, 벤질디메틸케탈, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤 등의 황

화합물, 2-에틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논 등의 안트라퀴논류, 아조비스이소부틸니트릴, 벤조일 피옥사이드, 쿠멘 피옥사이드 등의 유기 과산화물, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 2-메르캅토벤조티아졸 등의 티올 화합물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 고감도의 차광막용 감광성 수지 조성물을 얻기 쉬운 관점으로부터, 0-아실옥심계 화합물류를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 (C) 광중합 시제는 1종류의 화합물만을 사용해도 좋고, 복수를 조합시켜서 사용해도 좋다. 또한, 본 발명에서 말하는 광중합 개시제란, 증감제를 포함하는 의미에서 사용된다.

[0079] 이들 광중합 개시제나 증감제는 그 1종만을 단독으로 사용할 수 있는 것 외에, 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수도 있다. 또한, 그것 자체에서는 광중합 개시제나 증감제로서 작용하지 않지만, 조합하여 사용함으로써 광중합 개시제나 증감제의 능력을 증대시킬 수 있는 화합물을 첨가할 수도 있다. 그러한 화합물로서는, 예를 들면 벤조페논과 조합시켜서 사용하면 효과가 있는 트리에탄올아민, 트리에틸아민 등의 제 3 급 아민을 들 수 있다.

[0080] (C) 성분의 광중합 개시제의 사용량은 (A) 성분과 (B) 성분의 합계 100질량부를 기준으로 해서 0.1~30질량부인 것이 좋고, 바람직하게는 1~25질량부인 것이 좋다. (C) 성분의 배합 비율이 0.1질량부 미만일 경우에는 광중합의 속도가 늦어져서 감도가 저하하고, 한편 30질량부를 초과할 경우에는 감도가 지나치게 강해서, 패턴 선폭이 패턴 마스크에 비해서 굵어진 상태가 되어, 마스크에 대해서 충실한 선폭을 재현할 수 없거나 또는 패턴 엷지가 갈쭈갈쭈하여 샤프하게 되지 않는다고 하는 문제가 생길 우려가 있다.

[0081] (D) 성분은 흑색 유기 안료, 혼색 유기 안료 및 차광재에서 선택되는 차광 성분이며, 절연성, 내열성, 내광성 및 내용제성이 우수한 것이 좋다. 여기에서, 흑색 유기 안료로서는, 예를 들면 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 락탐 블랙 등을 들 수 있다. 혼색 유기 안료로서는 적색, 청색, 녹색, 자색, 황색, 시아닌, 마젠타 등에서 선택되는 2종 이상의 안료를 혼합해서 유사 흑색화된 것을 들 수 있다. 차광재로서는 산화크롬, 산화철, 티탄 블랙 등을 들 수 있다. 이들 (D) 차광 성분은 1종류의 화합물만을 이용하여도 좋고, 복수를 조합시켜서 사용해도 좋다.

[0082] 본 발명에서 사용하는 유기 안료로서는 공지의 화합물을 특별히 제한 없이 사용할 수 있지만, 미립화 가공이 된 BET법에 의한 비표면적이 50m²/g 이상인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 아조 안료, 축합 아조 안료, 아조메틴 안료, 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌리논 안료, 이소인돌린 안료, 디옥사진 안료, 트렌 안료, 페릴렌 안료, 페리논 안료, 퀴노프탈론 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 티오인디고 안료 등을 들 수 있고, 구체적으로는 이하와 같은 C. I명의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0083] C. I. 피그먼트·레드 2, 3, 4, 5, 9, 12, 14, 22, 23, 31, 38, 112, 122, 144, 146, 147, 149, 166, 168, 170, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 202, 207, 208, 209, 210, 213, 214, 220, 221, 242, 247, 253, 254, 255, 256, 257, 262, 264, 266, 272, 279 등;

[0084] C. I. 피그먼트·오렌지 5, 13, 16, 34, 36, 38, 43, 61, 62, 64, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 81 등;

[0085] C. I. 피그먼트·옐로우 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 55, 73, 74, 81, 83, 93, 95, 97, 109, 110, 111, 117, 120, 126, 127, 128, 129, 130, 136, 138, 139, 150, 151, 153, 154, 155, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 185, 191, 194, 199, 213, 214 등;

[0086] C. I. 피그먼트·그린 7, 36, 58 등;

[0087] C. I. 피그먼트·블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 60, 80 등;

[0088] C. I. 피그먼트·바이올렛 19, 23, 37 등.

[0089] 또한, (E) 성분의 용제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 3-메톡시-1-부탄올, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 3-히드록시-2-부탄올, 디아세톤알콜 등의 알콜류, α-또는 β-테르피네올 등의 테르펜류 등, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, N-메틸-2-피롤리돈 등의 케톤류, 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류, 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸, 3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메톡시-3-부틸 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트, 카르비톨 아세테이트, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등의 에스테르류 등을 들 수 있고, 이들

을 이용하여 용해, 혼합시킴으로써 균일한 용액상의 조성물로 할 수 있다. 이들 용제는 도포성 등의 필요 특성으로 하기 위해서 2종류 이상을 사용해도 좋다.

[0090] 그리고, (D) 차광 성분은 바람직하게는 미리 용제에 (F) 분산제와 함께 분산시켜서 차광성 분산액으로 한 후에, 차광막용 감광성 수지 조성물로서 배합하는 것이 좋다. 여기에서, 분산시키는 용제는 (E) 성분의 일부가 되기 때문에, 상기 (E) 성분으로 열거한 것이면 사용할 수 있지만, 예를 들면 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트 등이 적합하게 사용된다.

[0091] 차광성 분산액을 형성하는 (D)의 차광 성분의 배합 비율에 대해서는 본 발명의 차광막용 감광성 수지 조성물의 전 고형분에 대해서 5~80질량%의 범위에서 사용되는 것이 좋다. 또한, 상기 고형분이란, 조성물 중 (E) 성분을 제외한 성분을 의미한다. 상기 고형분에는 광경화 후에 고형분이 되는 (B) 성분도 포함된다. 5질량% 보다 적으면, 소망의 차광성으로 설정할 수 없게 된다. 80질량%를 초과하면, 본래의 바인더가 되는 감광성 수지의 함유량이 감소하기 때문에, 현상 특성을 손상시킴과 아울러 막 형성능이 손상된다고 하는 바람직하지 않은 문제가 생긴다.

[0092] 이 차광성 분산액에 있어서의 차광 성분의 레이저 회절·산란식 입자 지름 분포계로 측정된 평균 입경(이하 「평균 2차 입경」이라고 함)은 이하와 같이 되도록 하는 것이 바람직하다. 흑색 유기 안료 및/또는 혼색 유기 안료, 및/또는 단색의 유기 안료를 사용할 경우에는 분산 입자의 평균 2차 입경이 20~500nm인 것이 좋다. 또한, 이들 차광성 분산액을 배합해서 조제한 차광막용 감광성 수지 조성물에 있어서도 이들 차광 성분은 동일한 평균 2차 입경을 갖는 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 차광성 분산액에는 차광 성분을 안정적으로 분산시키기 위해서 (F) 분산제를 사용하지만, 이 목적으로는 각종 고분자 분산제 등의 공지의 분산제를 사용할 수 있다. 분산제의 예로서는 종래 안료 분산에 사용되고 있는 공지의 화합물(분산제, 분산 습윤제, 분산 촉진제 등의 명칭으로 시판되어 있는 화합물 등)을 특별히 제한 없이 사용할 수 있지만, 예를 들면 양이온성 고분자계 분산제, 음이온성 고분자계 분산제, 비이온성 고분자계 분산제, 안료 유도체형 분산제(분산 조제) 등을 열거할 수 있다. 특히, 안료에의 흡착점으로서 이미다졸릴기, 피롤릴기, 피리딜 기, 1급, 2급 또는 3급의 아미노기 등의 양이온성 관능기를 갖고, 아민가가 1~100mgKOH/g, 수 평균 분자량이 1000~10만의 범위에 있는 양이온성 고분자계 분산제가 적합하다. 이 (F) 분산제의 배합량은 차광 성분에 대해서 1~30질량%, 바람직하게는 2~25질량%인 것이 바람직하다.

[0094] 또한, 차광성 분산액을 조제할 때에, 상기 (F) 분산제에 추가해서 (A) 성분의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 일부를 공분산시킴으로써, 차광막용 감광성 수지 조성물로 했을 때, 노광 감도를 고감도로 유지하기 쉽게 해서 현상시의 밀착성이 양호하고 잔사의 문제도 발생하기 어려운 감광성 수지 조성물로 할 수 있다. (A) 성분의 배합량은 차광성 분산액 중 2~20질량%인 것이 바람직하고, 5~15질량%인 것이 보다 바람직하다. (A) 성분이 2질량% 미만이면, 감도 향상, 밀착성 향상, 잔사 저감이라고 한 공분산시킨 효과를 얻을 수 없다. 또한, 20질량% 이상이면, 특히 차광제의 함유량이 클 때에 차광성 분산액의 점도가 높고, 균일하게 분산시키는 것이 곤란하거나 또는 매우 시간을 요하는 것으로 되어, 균일하게 차광 성분이 분산된 도막을 얻기 위한 감광성 수지 조성물을 얻는 것이 어려워진다.

[0095] 이렇게 하여 얻어진 차광성 분산액은 (A) 성분(차광성 분산액을 조제할 때에 (A) 성분을 공분산시킨 경우에는 나머지의 (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분, 및 나머지의 (E) 성분과 혼합함으로써 차광막용 감광성 수지 조성물로 할 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 필요에 따라서 경화 촉진제, 열중합 금지제 및 산화방지제, 가소제, 충전제, 용제, 레벨링제, 소포제, 커플링제, 계면활성제 등의 (H) 첨가제를 배합할 수 있다. 열중합 금지제 및 산화방지제로서는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸에테르, 피로갈롤, tert-부틸카테콜, 페노티아진, 힌더드 페놀계 화합물 등을 들 수 있고, 가소제로서는 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 인산 트리크레실 등을 들 수 있고, 충전제로서는 글라스파이버, 실리카, 마이카, 알루미늄 등을 들 수 있고, 소포제나 레벨링제로서는 실리콘계, 불소계, 아크릴계의 화합물을 들 수 있다. 또한, 계면활성제로서는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등을 들 수 있고, 커플링제로서는 3-(글리시딜옥시)프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제를 들 수 있다.

[0097] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 열에 의해 중합 또는 경화하는 기타 수지 성분을 병용해도 좋다. 기타 수지 성분으로서 (G) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지 또는 에폭시 화합물이 바람직하고, 3,3',5,5'-테트라

메틸-4,4'-비페놀형 에폭시 수지, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀 플루오렌형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, 2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물, 에폭시실리콘 수지 등을 들 수 있다. 이들 추가 성분은 1종류의 화합물만을 이용해도 좋고, 복수를 조합시켜서 사용해도 좋다.

- [0098] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기 (A)~(E) 성분을 주성분으로서 함유한다. 상기 고형분 중에 (A)~(D) 성분이 합계로 70질량%, 바람직하게는 80질량% 이상 포함되는 것이 바람직하다. (E) 용제의 양은 목표로 하는 점도에 따라 변화되지만, 감광성 수지 조성물 중에 60~90질량%의 범위에서 포함되도록 하는 것이 좋다.
- [0099] 본 발명에 있어서의 차광막용 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 스페이서 기능을 갖는 차광막을 형성하기 위한 감광성 수지 조성물로서 우수한 것이다. 스페이서 기능을 갖는 차광막의 형성 방법으로서의 이하와 같은 포토리소그래피법이 있다. 우선, 본 발명에 있어서의 차광막용 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하고, 이어서 용매를 건조시킨(프리베이킹) 후, 이렇게 하여 얻어진 피막 상에 포토마스크를 대고 자외선을 조사해서 노광부를 경화시키고, 또한 알칼리 수용액을 이용하여 미노광부를 용출시키는 현상을 행해서 패턴을 형성하고, 또한 후건조로서 포스트베이킹(열소성)을 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0100] 상기 기재는 투명 기판이어도 좋고, RGB 등의 화소를 형성한 후에, 화소 상 또는 화소 상의 평탄화막 상 또는 화소 상의 평탄막 상에 제막한 배향막 등의 투명 기판 이외의 기재이어도 좋다. 또한, 상기 기판은 TFT가 형성된 어레이 기판이어도 좋다.
- [0101] 어떤 기재 상에 스페이서 기능을 갖는 차광막을 형성할지는 액정표시장치의 설계에 따라 달라진다. 예를 들면, 차광막을 BCS로 할 경우, 블랙 매트릭스로서 기능하는 영역을 TFT 상에 설치할 때에는 상기 기판으로서 어레이 기판을 사용하면 좋다. 또한, 상기 블랙 매트릭스로서 기능하는 영역을 액정표시장치에 있어서 TFT가 형성된 기판과는 대향하는 기판에 설치할 때나, TFT를 갖지 않는 액정표시장치를 제조할 때에는 상기 기판으로서 유리 등의 투명 기판을 사용할 수 있다.
- [0102] 감광성 수지 조성물을 도포하는 투명 기판으로서의 유리 기판 외에 투명 필름(예를 들면, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰 등) 상에 ITO나 금 등의 투명 전극이 증착 또는 패터닝된 것 등을 예시할 수 있다. 투명 기판 상에 감광성 수지 조성물의 용액을 도포하는 방법으로서의 공지의 용액 침지법, 스프레이법 이외에, 롤러 코터기, 랜드 코터기, 슬릿 코터기나 스피너기를 사용하는 방법 등 어느 방법도 채용할 수 있다. 이들 방법에 의해, 소망의 두께로 도포한 후, 용제를 제거(프리베이킹)함으로써, 피막이 형성된다. 프리베이킹은 오븐, 핫플레이트 등에 의해 가열함으로써 행해진다. 프리베이킹에 있어서의 가열 온도 및 가열 시간은 사용하는 용제에 따라 적당하게 선택되고, 예를 들면 60~110℃의 온도에서 1~3분간 행해진다.
- [0103] 프리베이킹 후에 행해지는 노광은 자외선 노광 장치에 의해 행해지고, 포토마스크를 통해서 노광함으로써 패턴에 대응한 부분의 레지스트만을 감광시킨다. 노광 장치 및 그 노광 조사 조건은 적당히 선택되고, 초고압 수은 등, 고압 수은램프, 메탈할라이드 램프, 원자외선등 등의 광원을 이용하여 노광을 행하여, 도막 중의 감광성 수지 조성물을 광경화시킨다. 이때, 하프톤 마스크 등을 이용하여 노광량이 다른 영역을 형성함으로써, 높이가 다른 영역(후술하는 막두께(H1)의 영역과 막두께(H2)의 영역 등)을 동시에 형성할 수 있다.
- [0104] 노광 후의 알칼리 현상은 노광되지 않은 부분의 레지스트를 제거할 목적으로 행해지고, 이 현상에 의해 소망의 패턴이 형성된다. 이 알칼리 현상에 적합한 현상액으로서, 예를 들면 알칼리 금속이나 알칼리 토류금속의 탄산염의 수용액, 알칼리 금속의 수산화물의 수용액 등을 들 수 있지만, 특히 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬 등의 탄산염을 0.05~3질량% 함유하는 약 알칼리성 수용액을 이용하여 23~28℃의 온도에서 현상하는 것이 좋고, 시판의 현상기나 초음파 세정기 등을 이용하여 미세한 화상을 정밀하게 형성할 수 있다.
- [0105] 현상 후, 바람직하게는 180~250℃의 온도 및 20~60분의 조건에서 열처리(포스트베이킹)가 행해진다. 이 포스트베이킹은 패터닝된 차광막과 기판의 밀착성을 높이기 위해서 등의 목적으로 행해진다. 이것은 프리베이킹과 마찬가지로 오븐, 핫플레이트 등에 의해 가열함으로써 행해진다. 본 발명의 패터닝된 차광막은 이상의 포토리소그래피법에 의한 각 공정을 거쳐서 형성된다.
- [0106] 상기 방법에 의하면, 광학 농도가 0.5/μm~3/μm, 바람직하게는 1.5/μm~2.5/μm의 차광막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 방법에 의하면, 전압 10V 인가시의 체적 저항률이 1×10⁹Ω·cm 이상, 바람직하게는 1×10¹²Ω·cm 이상의 차광막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 방법에 의하면, 유전율이 2~10, 바람직하게는 2~8, 더 바람직하게는 3~6의 차광막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 방법에 의하면, 기계적 특성 시험에 있어서, 파괴 강도가 200mN 이상, 및/또는 탄성 복원율이 30% 이상, 및/또는 압축률이 40% 이하를 충족시키는 차광막을 형성할 수 있다.

다. 상기 방법으로 형성된 차광막은 액정표시장치의 컬럼 스페이서로서 사용할 수 있고, 바람직하게는 블랙 컬럼 스페이서로서 사용할 수 있다.

[0107] 상기 차광막 또는 경화막이 형성된 기판은 액정층을 사이에 두고 다른 기판과 접합시켜서 액정표시장치(LCD)로 할 수 있다. 이때, TFT가 형성된 어레이 기판에 상기 차광막 또는 경화막을 형성하고, 적(R), 녹(G), 청(B) 등의 컬러 레지스트를 도포하고 노광, 현상 및 베이킹해서 각 색의 컬러필터를 더 형성한 것을 투명 기판과 접합 시킴으로써, COT 또한 BOA(Black Matrix on Array)의 액정표시장치로 할 수 있다. 또한, 투명 기판에 상기 차광막 또는 경화막을 형성하고, 컬러필터가 TFT 상에 형성된 COT 기판과 접합시켜도 COT의 액정표시장치로 할 수 있다. 한편으로, 투명 기판에 상기 차광막 또는 경화막 및 컬러필터를 형성하고, TFT 기판과 접합시켜도 좋다. 이들 중, BOA의 액정표시장치에는 저 유전율인 상기 차광막 또는 경화막을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0108] 또한, 상기 방법에 의하면, 차광막으로서의 광학 농도를 $0.5/\mu\text{m}$ 이상 $3/\mu\text{m}$ 미만으로 하기 위한 막두께(H1)와, 스페이서 기능을 담당하는 차광막의 막두께(H2)에 대해서 H2가 $1\sim 7\mu\text{m}$ 일 때, $\Delta H=H2-H1$ 이 $0.1\sim 6.9$ 인 막두께(H1)의 차광막과 막두께(H2)의 차광막을 동시에 형성할 수 있다. 보다 바람직한 범위는 H2가 $2\sim 5\mu\text{m}$, ΔH 는 $0.1\sim 4.9$ 이며, 또한 바람직한 범위는 H2가 $2\sim 4\mu\text{m}$, ΔH 는 $0.1\sim 2.9$ 이다. 상기 방법으로 형성된 경화막은 액정표시장치의 컬럼 스페이서로서 사용할 수 있고, 바람직하게는 블랙 컬럼 스페이서로서 사용할 수 있다. 상기 ΔH 가 상기 범위인 경화막에 의하면, 높이에 차가 있는 블랙 컬럼 스페이서를 동일한 재료로부터 한 번에 형성할 수 있기 때문에, 액정표시장치의 제조를 보다 효율적으로 행할 수 있다. 이때, 예를 들면 막두께(H2)의 경화막을 스페이서로서 기능시키고, 막두께(H1)의 경화막을 블랙 매트릭스로서 기능시킬 수도 있다.

[0109] 또한, 상기 방법에 의하면, 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상이고, 보다 큰 폭을 갖는 사다리꼴 또는 직사각형의 상변에, 보다 작은 폭을 갖는 사다리꼴 또는 직사각형의 하변으로서 상기 상변보다 짧은 길이를 갖는 하변이 접한 형상이도록 단차부를 갖는 블랙 컬럼 스페이서도 동일한 재료로부터 한 번에 형성할 수 있기 때문에, 액정표시장치의 제조를 보다 효율적으로 행할 수 있다. 바꿔 말하면, 상기 방법에 의하면, 동일한 블랙 컬럼 스페이서 중에, 막두께(H1)의 부분과 막두께(H2)의 부분이 동일한 차광막 내에 동시에 포함되도록 블랙 컬럼 스페이서도 동일한 재료로부터 1회의 노광으로 한 번에 형성할 수 있기 때문에, 액정표시장치의 제조를 보다 효율적으로 행할 수 있다. 또한, 상기 조합 형상은 블랙 컬럼 스페이서의 저면으로부터 일정한 높이로 절단했을 때의 절단면보다 높은 부분의 형상이 「단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상」이면 좋고, 실제의 저면은 하지가 되는 TFT의 표면이 단차부나 함몰부로 되어 있을 때 등은 상기 TFT의 표면 형상에 맞춰서 간극 없이 단차부를 피복 또는 함몰부를 메우는 형상으로 되어 있어도 좋다.

[0110] 또한, 상기 높이에 차가 있는 블랙 컬럼 스페이서나, 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상인 블랙 컬럼 스페이서를 형성할 때에는 차광 성분으로서의 흑색 유기 안료를 사용하는 것이 바람직하고, 특히는 고흡분 중에 20~50질량%의 흑색 유기 안료를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 흑색 유기 안료의 일부로서 카본블랙 등의 무기 흑색 안료를 이용하여 광학 농도를 보다 높인 블랙 컬럼 스페이서를 일괄 형성하는 것도 가능하지만, 이때의 무기 흑색 안료의 비율은 흑색 유기 안료와 무기 흑색 안료의 합계량 중 10~20질량%의 범위가 바람직하다. 이때 사용하는 카본블랙은 블랙 컬럼 스페이서의 절연성을 높이고, 동일한 양을 첨가했을 때의 유전율을 저하시키는 관점으로부터, 수지로 피복된 카본블랙인 것이 바람직하다.

[0111] 상기 차광막 또는 경화막을 갖는 액정표시장치는 박막 트랜지스터가 설치된 TFT-LCD인 것이 바람직하다.

[0112] 상기 차광막 또는 경화막을 갖는 액정표시장치는 차광성 및 절연성이 높고, 또한 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도가 우수한 스페이서 기능을 갖고, 또한 막두께가 $1\sim 7\mu\text{m}$ 정도이어도 미세한 스페이서 형상을 형성할 수 있다.

[0113] **실시예**

[0114] 이하, 실시예 및 비교예에 의거하여, 본 발명의 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0115] 우선, 본 발명의 (A) 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 합성예를 나타낸다. 합성예에 있어서의 수지의 평가는 이하와 같이 행했다.

[0116] [고형분 농도]

[0117] 합성예 중에서 얻어진 수지 용액 1g을 유리 필터[중량: $W_0(g)$]에 함침시켜서 칭량하고[$W_1(g)$], 160°C 에서 2hr

가열한 후의 중량[W₂(g)]으로부터 다음 식으로부터 구했다.

[0118] 고형분 농도(중량%) = $100 \times (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0)$.

[0119] [산가]

[0120] 수지 용액을 디옥산에 용해시키고, 전위차 적정 장치[Hiranuma Sangyo Co Ltd. 제, 상품명 COM-1600]을 사용해서 1/10N-KOH 수용액으로 적정해서 구했다.

[0121] [분자량]

[0122] 겔투과 크로마토그래피(GPC)[Tosho Inc. 제, 상품명 HLC-8220GPC, 용매: 테트라히드로푸란, 컬럼: TSKgelSuperH-2000(2개) + TSKgelSuperH-3000(1개) + TSKgelSuperH-4000(1개) + TSKgelSuper-H5000(1개)[Tosho Inc. 제], 온도: 40℃, 속도: 0.6ml/min]로 측정하고, 표준 폴리스티렌[Tosho Inc. 제, PS-올리고머 키트] 환산치로서 중량 평균 분자량(M_w)을 구했다.

[0123] [평균 2차 입경 측정]

[0124] 차광성 분산액을 용제(본 실시예에서는 PGMEA)로 희석해서 차광 성분의 농도가 0.1질량% 정도인 용액에 대해서, 레이저 회절·산란법의 입도 분포계(Nikkiso Co, Ltd. 제, 마이크로 트랙 MT-3000)를 사용하여, 평균 2차 입경을 측정했다.

[0125] 또한, 합성에 및 비교 합성예에서 사용하는 약호는 다음과 같다.

[0126] BzMA: 벤질 메타크릴레이트

[0127] DCPMA: 디시클로펜타닐 메타크릴레이트

[0128] GMA: 글리시딜 메타크릴레이트

[0129] St: 스티렌

[0130] MMA: 메틸 메타크릴레이트

[0131] MAA: 메타크릴산

[0132] AA: 아크릴산

[0133] THPA: 테트라히드로 무수프탈산

[0134] SA: 무수숙신산

[0135] AIBN: 아조비스이소부티로니트릴

[0136] TDMAMP: 트리스디메틸아미노메틸페놀

[0137] HQ: 하이드로퀴논

[0138] TPP: 트리페닐페놀

[0139] DTBPC: 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸

[0140] TEA: 트리에틸아민

[0141] PGMEA: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트

[0142] [합성예 1]

[0143] 환류 냉각기 장착 1L의 4구 플라스크 중에 PGMEA 300g을 넣고, 플라스크에 내를 질소 치환한 후 120℃로 승온했다. 이 플라스크 중에 모노머 혼합물(BzMA 52.9g(0.30mol), DCPMA 77.1g(0.35mol), GMA 49.8g(0.35mol)에 AIBN 10g을 용해한 혼합물)을 적하 깔대기로부터 2시간에 걸쳐서 적하하고, 또한 120℃에서 2시간 교반하여, 공중합체 용액을 얻었다.

[0144] 이어서, 플라스크에 내를 공기로 치환한 후, 얻어진 공중합체 용액에 AA 24.0g(글리시딜기의 95%), TDMAMP 0.8g 및 HQ 0.15g을 첨가하고, 120℃의 가열 하에서 6hr 교반하여, 중합성 불포화기 함유 공중합체 용액을 얻었다. 또한, 얻어진 중합성 불포화기 함유 공중합체 용액에 THPA 45.7g(AA 첨가 몰수의 90%), TEA 0.5g을 첨가하고,

120℃에서 4시간 반응시켜, 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 공중합체 수지 용액 (A)-1을 얻었다. 수지 용액의 고형분 농도는 47질량%이며, 산가(고형분 환산)는 62mgKOH/g이며, GPC 분석에 의한 M_w 는 8200이었다.

- [0145] [합성에 2]
- [0146] 환류 냉각기 장착 1L의 4구 플라스크 중에 PGMEA 300g을 넣고, 플라스크계 내를 질소 치환한 후 120℃로 승온했다. 이 플라스크 중에 모노머 혼합물(BzMA 35.2g(0.20mol), DCPMA 77.1g(0.35mol), GMA 49.8g(0.35mol), St 10.4g(0.10mol)에 AIBN 10g을 용해한 혼합물)을 적하 깔대기로부터 2시간에 걸쳐서 적하하고, 또한 120℃에서 2시간 교반하여, 공중합체 용액을 얻었다.
- [0147] 이어서, 플라스크계 내를 공기로 치환한 후, 얻어진 공중합체 용액에 AA 24.0g(글리시딜기의 95%), TDMAMP 0.8g 및 HQ 0.15g을 첨가하고, 120℃의 가열 하에서 6hr 교반하여, 중합성 불포화기 함유 공중합체 용액을 얻었다.
- [0148] 또한, 얻어진 중합성 불포화기 함유 공중합체 용액에 THPA 45.7g(AA 첨가 몰수의 90%), TEA 0.5g을 첨가하고 120℃에서 4시간 반응시켜, 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 공중합체 수지 용액 (A)-2를 얻었다. 수지 용액의 고형분 농도는 46질량%이며, 산가(고형분 환산)는 68mgKOH/g이며, GPC 분석에 의한 M_w 는 7900이었다.
- [0149] [합성에 3]
- [0150] 환류 냉각기 장착 1L의 4구 플라스크 중에 PGMEA 300g을 넣고, 플라스크계 내를 질소치환한 후 120℃로 승온했다. 이 플라스크 중에 모노머 혼합물(DCPMA 77.1g(0.35mol), GMA 49.8g(0.35mol), St 31.2g(0.30mol)에 AIBN 10g을 용해한 혼합물)을 적하 깔대기로부터 2시간에 걸쳐서 적하하고, 또한 120℃에서 2시간 교반하여, 공중합체 용액을 얻었다.
- [0151] 이어서, 플라스크계 내를 공기로 치환한 후, 얻어진 공중합체 용액에 AA 24.0g(글리시딜기의 95%), TDMAMP 0.8g 및 HQ 0.15g을 첨가하고, 120℃의 가열 하에서 6hr 교반하여, 중합성 불포화기 함유 공중합체 용액을 얻었다.
- [0152] 또한, 얻어진 중합성 불포화기 함유 공중합체 용액에 SA 30.0g(AA 첨가 몰수의 90%), TEA 0.5g을 첨가하고 120℃에서 4시간 반응시켜, 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 공중합체 수지 용액 (A)-3을 얻었다. 수지 용액의 고형분 농도는 46질량%이며, 산가(고형분 환산)는 76mgKOH/g이며, GPC 분석에 의한 M_w 는 5300이었다.
- [0153] [비교 합성에 1]
- [0154] 환류 냉각기 장착 1L의 4구 플라스크 중에 PGMEA 370g을 넣고, 플라스크계 내를 질소 치환한 후 90℃로 승온했다. 이 플라스크 중에 모노머 혼합물(BzMA 38.8g(0.22mol), MMA 38.4g(0.38mol), MAA 51.7g(0.60mol)에 AIBN 6g을 용해한 혼합물)을 적하 깔대기로부터 2시간에 걸쳐서 적하하고, 또한 90℃에서 8시간 교반하여, 공중합체 용액을 얻었다.
- [0155] 이어서, 플라스크계 내를 공기로 치환한 후, 얻어진 공중합체 용액에 GMA 39.2g(카르복실기의 50%), TPP 1.4g 및 DTBPC 0.06g을 첨가하고, 90℃의 가열 하에서 6hr 교반하여, 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 공중합체 수지 용액 (A)-4를 얻었다. 수지 용액의 고형분 농도는 32질량%이며, 산가(고형분 환산)는 110mgKOH/g이며, GPC 분석에 의한 M_w 는 18100이었다.
- [0156] (중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지)
- [0157] (A)-1 성분: 상기 합성에 1에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 용액
- [0158] (A)-2 성분: 상기 합성에 2에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 용액
- [0159] (A)-3 성분: 상기 합성에 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 용액
- [0160] (A)-4 성분: 상기 비교 합성에 1에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 용액
- [0161] (광중합성 모노머)
- [0162] (B): 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트와 디펜타에리스리톨펜타 아크릴레이트의 혼합물(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제, 상품명 DPHA)
- [0163] (광중합 개시제)
- [0164] (C): 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸 옥심)(BASF Japan Ltd. 제, 상품명

Irgacure OXE02)

- [0165] (차광성 분산 안료)
- [0166] (D)-1: 흑색 안료(락탐 블랙 BASF Corp. 제 Irgaphor S0100CF) 15.0질량%, 고분자 분산제 4.5질량%의 PGMEA 분산액(고형분 19.5%, 흑색 안료의 평균 2차 입경 241nm)
- [0167] (D)-2: C. I. 피그먼트·오렌지 64(BASF Corp. 제) 7.0질량%, C. I. 피그먼트·바이올렛 23(Clariant 제) 3.0질량%, C. I. 피그먼트·블루 15:6(Clariant 제) 7.0질량%, 고분자 분산제 농도 4.0질량%, 술폰화 아조계 분산조제 2.0질량%, 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 2.0질량%의 PGMEA 분산액(고형분 25.0%)
- [0168] (D)-3: 카본블랙 20.0질량%, 고분자 분산제 농도 5.0질량%의 PGMEA 분산액(고형분 25.0%, 카본블랙의 평균 2차 입경 162nm)
- [0169] (D)-4: 수지 피복 카본블랙 25.0질량%, 고분자 분산제 농도 5.0질량%의 PGMEA 분산액(고형분 30.0%, 카본블랙의 평균 2차 입경 90nm)
- [0170] (용제)
- [0171] (E)-1: PGMEA
- [0172] (E)-2: 3-메톡시-3-메틸부틸아세테이트
- [0173] (계면활성제)
- [0174] (H): BYK-330(BYK-Chemie GmbH 제)의 PGMEA 용액(고형분 1.0%)
- [0175] 상기 배합 성분을 표 1에 나타내는 비율로 배합하여, 실시예 1~7 및 비교예 1~2의 감광성 수지 조성물을 조제했다. 또한, 표 1 중의 수치는 전부 배합량(g)을 나타낸다. 또한, 용제의 칸 중의 (E)-1은 불포화기 함유 수지 용액(중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지 용액) 중의 PGMEA((E)-1과 동일), 및 차광성 분산액 중의 PGMEA((E)-1과 동일)를 포함하지 않는 양이다.

표 1

배합 성분	실시에 (배합량 g)							비교예 (배합량 g)	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
중합성 불포화기 함유 알킬리 가용성 수지 용액	(A)-1	7.5	5.9					13.4	
	(A)-2			7.7	6.0				
	(A)-3					8.2	6.4	14.4	
	(A)-4								8.6
광중합성 모노머	(B)	1.2	0.9	1.2	0.9	1.2	0.9	2.1	2.1
	(C)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
차광성 분산액	(D)-1	39.9		39.9		39.9		21.7	
	(D)-2		35.2		35.2		35.2		35.2
	(D)-3							16.3	
용제	(E)-1	23.9	30.5	23.7	30.4	23.2	30.0	34.3	40.7
	(E)-2	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7
계면활성제	(H)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
고형분 중의 안료 함유량 (%)	46	46	46	46	46	46	25	25	46

[0176]

[0177] [평가]

[0178] 실시예 1~7 및 비교예 1~2의 차광막용 감광성 수지 조성물을 사용하여 이하에 기재하는 평가를 행했다. 이들 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0179] <현상 특성>

[0180] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 두께 1.2mm의 유리 기판 상에 스펀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.0 μ m가 되도록 도포하고, 90 $^{\circ}$ C에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 포토마스크를 밀착시키고, 파장 365nm의 조도 30mW/cm 2 의 초고압 수은램프로 100mJ/cm 2 의 자외선을 조사하여, 감광 부분의 광경화 반응을 행했다.

[0181] 다음에, 이 노광 후의 유리 기판을 0.05% 수산화칼륨 수용액을 이용하여, 24 $^{\circ}$ C, 0.1MPa의 압력에서 60초간 현상하여, 도막의 미노광부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열 경화 처리를 행하

여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다. 얻어진 경화막 패턴의 세션 형성을 광학 현미경으로 확인하고, 이하의 3단계로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

- [0182] ○: L/S가 10 μ m/10 μ m 이상인 패턴이 잔사 없이 형성되어 있는 것
- [0183] △: L/S가 30 μ m/30 μ m 이상인 패턴이 잔사 없이 형성되어 있는 것
- [0184] ×: L/S가 50 μ m/50 μ m 미만인 패턴이 형성되어 있지 않거나, 패턴의 트레일링이나 잔사가 두드러진 것
- [0185] <광학 농도>
- [0186] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 두께 1.2mm의 유리 기판 상에 스핀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 1.1 μ m가 되도록 도포하고, 90℃에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230℃에서 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다. 다음에, 얻어진 경화막의 광학 농도는 맥베스 투과 농도계를 이용하여 측정하고, 단위 막두께당 광학 농도로 평가했다.
- [0187] <체적 저항률>
- [0188] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 Cr 증착된 두께 1.2mm의 유리 기판 상의 전극을 제외한 부분에 스핀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.5 μ m가 되도록 도포하고, 90℃에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230℃, 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다. 그 후, 경화막 상에 알루미늄 전극을 형성해서 체적 저항률 측정용 기판을 작성했다. 다음에, 일렉트로미터(Keithley Instruments, Inc. 제, 「6517A 형」)를 이용하여, 인가 전압 1V~10V에 있어서의 체적 저항률을 측정했다. 1V 스텝으로 각 인가 전압에서 60초씩 전압 유지하는 조건에서 측정하고, 10V 인가시의 체적 저항률을 표 2에 나타냈다.
- [0189] <유전율>
- [0190] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 Cr 증착된 두께 1.2mm의 유리 기판 상의 전극을 제외한 부분에 스핀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.5 μ m가 되도록 도포하고, 90℃에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230℃, 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다. 그 후, 경화막 상에 알루미늄 전극을 형성해서 유전율 측정용 기판을 작성했다. 다음에, 일렉트로미터(Keithley Instruments, Inc. 제, 「6517A 형」)를 이용하여, 주파수 1Hz~100000Hz에 있어서의 전기 용량을 측정하고, 전기 용량으로부터 유전율을 산출했다. 산출한 유전율을 표 2에 나타냈다.
- [0191] <스페이서의 하프톤(HT) 특성>
- [0192] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 두께 1.2mm의 유리 기판 상에 스핀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.0 μ m가 되도록 도포하고, 90℃에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 도트 패턴을 갖는 포토마스크를 밀착시키고, 파장 365nm의 조도 30mW/cm²의 초고압 수은램프로 5mJ/cm² 또는 100mJ/cm²의 자외선을 조사하여, 감광 부분의 광경화 반응을 행했다.
- [0193] 다음에, 이 노광 후의 유리 기판을 0.05% 수산화칼륨 수용액을 이용하여, 24℃, 0.1MPa의 압력으로 60초간 현상하여, 도막의 미노광부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230℃에서 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다.
- [0194] 스페이서의 하프톤 특성은 노광량이 5mJ/cm²에 있어서의 차광막의 막두께(H1) 및 100mJ/cm²에 있어서의 스페이서의 막두께(H2)의 차(Δ H)를 산출하고, 이하의 4단계로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0195] ○: Δ H가 1.0 μ m~2.0 μ m인 경우
- [0196] △: Δ H가 0.1 μ m~2.9 μ m인 경우
- [0197] ×: Δ H가 0.1 μ m 미만 또는 2.9 μ m보다 큰 경우
- [0198] <스페이서의 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도>
- [0199] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 두께 1.2mm의 유리 기판 상에 스핀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.0 μ m가 되도록 도포하고, 90℃에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 도트 패턴을 갖는 포토마스크를 밀착시키고, 파장 365nm의 조도 30mW/cm²의 초고압 수은램프로 100mJ/cm²의 자외선을 조사하여, 감광 부분의 광경화 반응을 행했다.

- [0200] 다음에, 이 노광후의 유리 기판을 0.05% 수산화칼륨 수용액을 이용하여, 24℃, 0.1MPa의 압력에서 60초간 현상하여, 도막의 미노광부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230℃에서 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다.
- [0201] 얻어진 경화막 패턴의 스페이서 특성은 초미소 경도계(Fisher Instruments 제, Fisher Scope HM2000Xyp)를 이용하여 평가했다. 부하 속도 5.0mN/초로 100 μ m × 100 μ m의 평면 압자를 압입하고, 50mN까지의 하중을 부하한 후, 제하 속도 5.0mN/초로 제하하여 변위량 곡선을 작성했다. 압축률은 부하 시의 하중 50mN에서의 변위량을 L1로 해서, 하기식으로부터 산출했다.
- [0202] 압축률(%) = L1/스페이서의 높이 × 100
- [0203] 탄성 회복률은 부하시의 하중 50mN에서의 변위량을 L1로 하고, 제하시의 변위량을 L2로 해서, 하기식으로부터 산출했다.
- [0204] 탄성 회복률(%) = (L1-L2)/L1 × 100
- [0205] 파괴 강도는 초미소 경도계(Fisher Instruments 제, Fisher Scope HM2000Xyp)를 이용하여 평가했다. 부하 속도 5.0mN/초로 100 μ m × 100 μ m의 평면 압자를 압입하고, 300mN까지의 하중을 부하해서 스페이서가 파괴되었을 때의 하중을 측정하고, 이하의 4단계로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0206] ○: 파괴 강도가 300mN 이상인 경우
- [0207] △: 파괴 강도가 200mN 이하인 경우
- [0208] ×: 파괴 강도가 100mN 이하인 경우
- [0209] <스페이서의 형상>
- [0210] 상기에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 두께 1.2mm의 유리 기판 상에 스핀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.0 μ m가 되도록 도포하고, 90℃에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 도트 패턴을 갖는 포토마스크를 밀착시키고, 파장 365nm의 조도 30mW/cm²의 초고압 수은램프로 100mJ/cm²의 자외선을 조사하여, 감광 부분의 광경화 반응을 행했다.
- [0211] 다음에, 이 노광 후의 유리 기판을 0.05% 수산화칼륨 수용액을 이용하여, 24℃, 0.1MPa의 압력으로 60초간 현상하여, 도막의 미노광부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230℃에서 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다.
- [0212] 스페이서의 형상은 주사형 전자현미경을 이용하여 스페이서 단부의 내각(테이퍼각)으로 평가했다. 테이퍼각이 70° 이상 90° 이하인 경우에는 ◎, 50° 이상 70° 미만인 경우에는 ○, 50° 이하인 경우에는 △, 90° 이상인 경우에는 ×라고 했다.

표 2

	실시에							비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
현상 특성	○	○	○	○	○	○	○	○	○
광학 농도	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	1.05	1.80	2.01
체적 저항률	2.1E+14	1.8E+14	2.5E+14	1.5E+14	2.5E+14	2.1E+14	7.8E+14	3.1E+13	1.5E+14
유전율	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	3.9	9.2	4.2
스페이서의 HT 특성	○	○	○	○	○	○	○	×	△
압축률	15	16	16	14	16	16	15	32	15
탄성 회복률	46	45	43	42	45	47	48	26	42
파괴 강도	○	○	○	○	○	○	○	○	○
스페이서의 형상	○	○	○	○	○	○	○	×	×

[0213]

[0214]

실시에 1~7과 비교예 1~2의 결과로부터, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 경화물은 블랙 컬럼 스페이서로 하면, 차광성(광학 농도) 및 절연성(체적 저항률)이 높고, 압축률, 탄성 회복률, 파괴 강도가 우수한 스페이서 기능을 갖는 차광막의 형성이 가능하고, 또한 ΔH의 단차 형성이 가능해서 보다 수직에 가까운 패턴 형상을 형성할 수 있다.

[0215]

다음에, 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상이 되도록, 노광, 현상에 의한 패턴 형성이 가능한지의 여부를 확인하기 위해서, 실시예 8, 9 및 비교예 3, 4의 감광성 수지 조성물을 표 3과 같이 배합하여, 감광성 수지 조성물을 얻었다.

표 3

배합 성분		실시에(배합량 g)		비교예(배합량 g)	
		8	9	3	4
중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지 용액	(A)-1				
	(A)-2	13.6	13.6		
	(A)-3				
	(A)-4			25.6	31.3
광중합성 모노머	(B)	2.1	2.1	2.7	2.5
광중합 개시제	(C)	0.3	0.3	0.7	0.8
차광성 분산액	(D)-1	35.0	30.0	21.0	
	(D)-2				
	(D)-3				
	(D)-4		4.2		12.6
용제	(E)-1	14.3	15.1	15.3	23.0
	(E)-2	33.6	33.6	33.6	28.7
계면활성제	(H)	1.1	1.1	1.1	1.1
합계		100.0	100.0	100.0	100.0
안료 함유량	(%)	35	35	21	21

[0216]

[0217]

실시에 1~7 및 비교예 1, 2의 감광성 수지 조성물과 스페이서의 형상 이외에는 동일한 평가를 실시예 8, 9 및 비교예 3, 4의 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시하고, 표 4에 평가 결과를 정리했다. 그리고, 스페이서의 형상에 대해서는 이하에 나타내는 별도의 평가 방법에 의해 형성한 패턴의 단면 상세 형상을 관찰했다.

표 4

	실시에		비교예	
	8	9	3	4
현상 특성	○	○	○	○
광학 농도	1.47	1.53	1.25	1.74
체적 저항률	4.4E+14	1.2E+14	2.4E+14	1.2E+14
유전율	4.1	4.0	4.0	3.9
스페이서의 HT 특성	○	○	×	△
압축률	11	13	17	15
탄성 회복률	46	45	50	44
파괴 강도	○	○	○	○

[0218]

[0219]

<스페이서의 단면 상세 형상>

[0220]

실시에 8, 9 및 비교예 3, 4에서 얻어진 각 감광성 수지 조성물을 두께 1.2mm의 유리 기판 상에 스펀코터를 이용하여 열경화 처리 후의 막두께가 3.0 μ m가 되도록 도포하고, 90 $^{\circ}$ C에서 1분간 프리베이킹했다. 그 후, 전체 광선 투과율이 20% 및 100%로 다른 라인 패턴을 갖는 포토마스크(하프톤 마스크)를 막면으로부터 200 μ m의 간격을 두고 고정시키고, 파장 365nm의 조도 30mW/cm²의 초고압 수은램프로 100mJ/cm²의 자외선을 조사하여, 감광 부분의 광경화 반응을 행했다. 포토마스크는 마스크 개구의 중앙으로부터 좌우 25 μ m의 영역이 전체 선투과율 100%,

그 외측의 중앙으로부터 25 μm ~100 μm 의 영역이 전체 선투과율 20%가 되는 하프톤 마스크였다.

[0221] 다음에, 이 노광 후의 유리 기판을 0.05% 수산화칼륨 수용액을 이용하여, 24 $^{\circ}\text{C}$, 0.1MPa의 압력으로 180초간 현상하여, 도막의 미노광부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 이용하여 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물의 경화막을 얻었다.

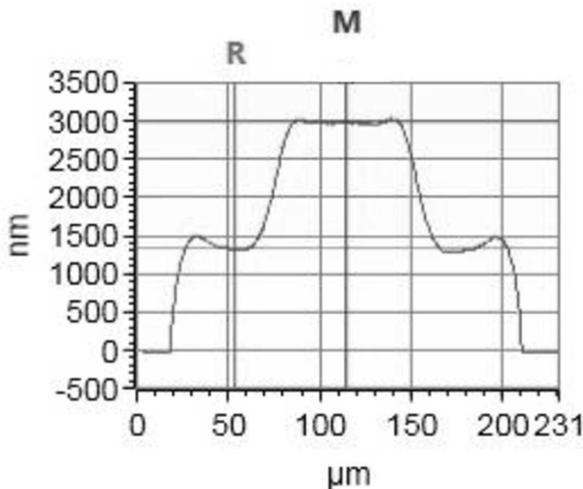
[0222] 스페이서의 단면 형상은 3차원 백색광 간섭형 광학 현미경(Bruker Corp. 제, Contour GT-K)을 이용하여 백색형 수직 주사 간섭 측정모드(VSI)에서 패턴의 높이 프로파일을 취득하고, 2차원 플롯 처리된 것을 단면 형상으로서 얻었다. 도 1~도 4에 상기 2차원 플롯 처리된 단면 형상을 나타낸다. 도 1은 실시예 8의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이며, 도 2는 실시예 9의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이며, 도 3은 비교예 3의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이며, 도 4는 비교예 4의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한 패턴의 높이 프로파일이다. 도 1~도 4는 횡축에 마스크 개구로부터의 거리를, 종축에 막두께를 나타낸다. 또한, M으로 나타내는 선은 마스크 개구의 중앙을 나타낸다. R로 나타내는 선은 전체 선투과율 20%의 영역의 중앙부를 나타낸다. R로 나타내는 선은 마스크 개구의 중앙에 대해서 양측에 나타나지만, 도 1~도 4에서는 편측만을 나타낸다.

[0223] 도 1 및 도 2에 나타나 있는 바와 같이, 본원발명의 감광성 수지 조성물을 사용하고, 하프톤 마스크에 의한 노광 현상을 행함으로써, 도 1, 2에 나타나 있는 바와 같이 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상이 되는 BCS를 일괄 형성할 수 있었다.

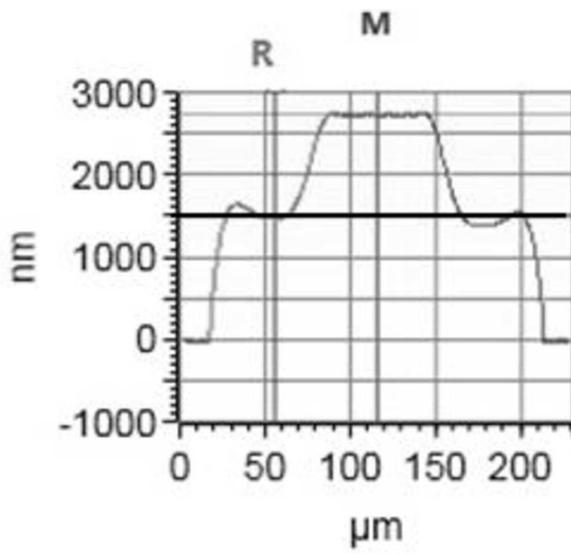
[0224] 도 3 및 도 4에 나타나 있는 바와 같이, 본원발명의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지 이외의 수지를 사용한 비교예 3, 4에서는 단면 형상이 저변의 길이가 다른 사다리꼴 또는 직사각형의 조합 형상이 되는 BCS를 일괄 형성할 수 없고, 사다리꼴 또는 직사각형의 단면 형상의 패턴이거나 반원 형상의 단면 형상의 패턴밖에 얻어지지 않았다.

도면

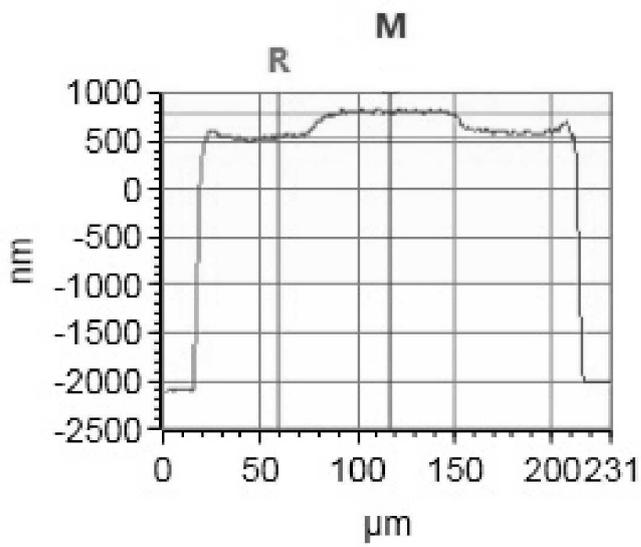
도면1



도면2



도면3



도면4

