



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월23일  
(11) 등록번호 10-1225525  
(24) 등록일자 2013년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 327/20 (2006.01) C07C 327/24 (2006.01)  
B41C 1/10 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7008766  
(22) 출원일자(국제) 2005년10월25일  
심사청구일자 2010년10월15일  
(85) 번역문제출일자 2007년04월17일  
(65) 공개번호 10-2007-0073788  
(43) 공개일자 2007년07월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/019959  
(87) 국제공개번호 WO 2006/046736  
국제공개일자 2006년05월04일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00311234 2004년10월26일 일본(JP)  
JP-P-2004-00311276 2004년10월26일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP08059775 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쇼와 덴코 가부시카이가이사  
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반  
9고  
(72) 발명자  
카마타 히로토시  
일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오기마치  
5-1 쇼와 덴코가부시카이가이사 나이  
오니시 미나  
일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오기마치  
5-1 쇼와 덴코가부시카이가이사 나이  
무로후시 카츠미  
일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오기마치  
5-1 쇼와 덴코가부시카이가이사 나이  
(74) 대리인  
하상구, 하영욱

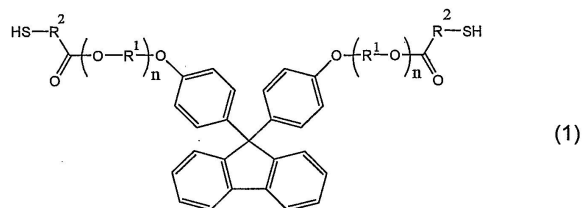
전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 티올 화합물 및 이를 사용한 감광성 조성물

(57) 요약

본 발명은 식(1)으로 나타낸 티올화합물, 상기 화합물을 제조하기 위한 방법, 및 알칼리 현상시에 세션패턴의 선 폭을 유지하는 특성, 즉 현상 레티튜드가 우수하고 고감도인 이를 사용한 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지 스트 조성물에 관한 것이다:

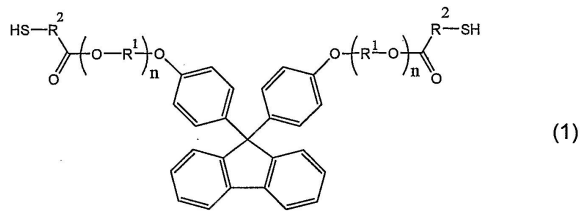


여기서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n은 명세서와 동일한 의미를 갖는다.

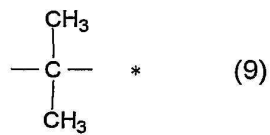
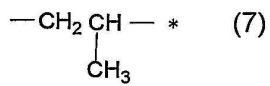
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

식(1)으로 나타낸 티올화합물:



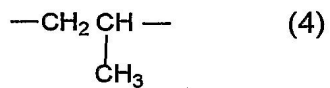
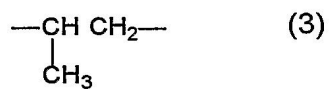
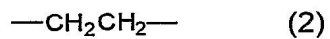
(여기서, R¹은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, R²은 하기식 (7) 또는 (9)로 나타내는 알킬렌기를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타낸다.)



(\*는 메르캅토기와의 결합위치를 나타낸다))

### 청구항 2

제1항에 있어서, R¹은 하기 식(2)~(4) 중 어느 하나로 나타낸 알킬렌기인 것을 특징으로 하는 티올화합물.

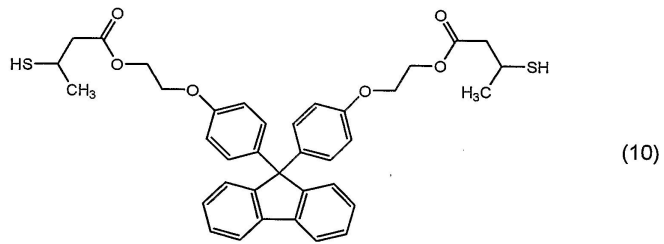


### 청구항 3

삭제

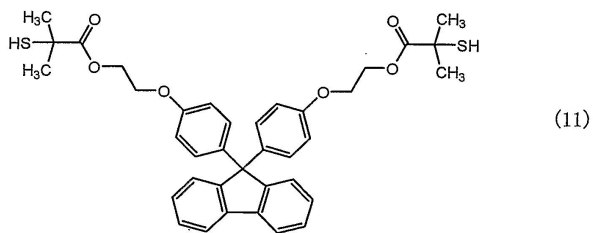
#### 청구항 4

제1항에 있어서, 하기 식(10)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 티올화합물.



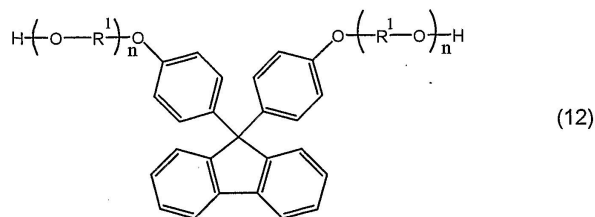
#### 청구항 5

제1항에 있어서, 하기 식(11)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 티올화합물.

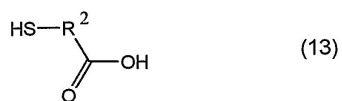


#### 청구항 6

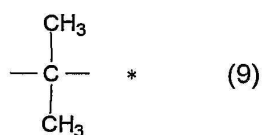
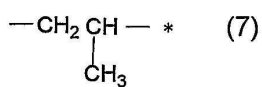
제1항에 있어서, 하기 식(12)으로 나타내는 디올 화합물과 하기 식(13)으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산 화합물사이의 에스테르화 반응에 의해 얻어진 화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물.



(여기서, R<sup>1</sup>은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타내고),



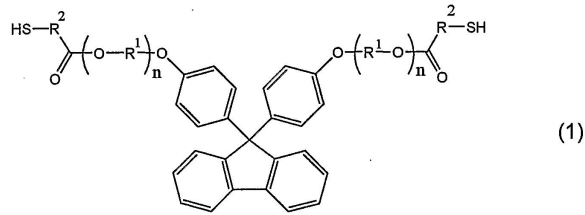
(여기서 R<sup>2</sup>은 하기식 (7) 또는 (9)로 나타내는 알킬렌기를 나타낸다.



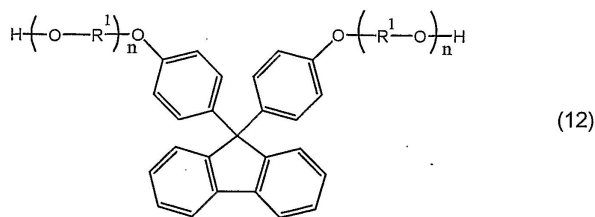
(\*는 메르캅토기와의 결합위치를 나타낸다))

### 청구항 7

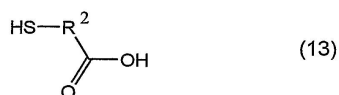
하기 식(12)으로 나타낸 디올 화합물을 하기 식(13)으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산 화합물과 에스테르화 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 하기 식(1)으로 나타낸 티올화합물의 제조방법:



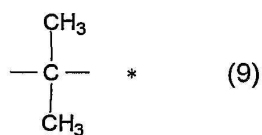
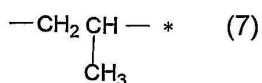
(여기서 모든 기호는 각각 상기 기재된 것과 동일한 의미를 나타낸다),



(여기서 R¹은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이고 n은 1~4의 정수이고),



(여기서, R²는 하기식 (7) 또는 (9)로 나타내는 알킬렌기를 나타낸다.



(\*는 메르캅토기와의 결합위치를 나타낸다))

### 청구항 8

(A)제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 티올화합물을 함유한 광중합 개시체계; (B)카르복실기를 함유한 바인더 수지; 및 (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

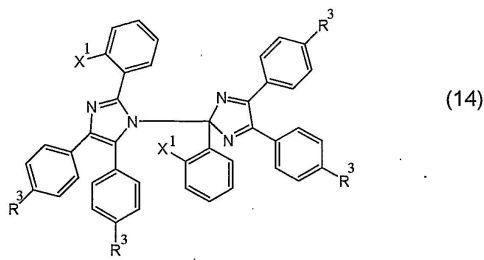
### 청구항 9

제8항에 있어서, (A)광중합 개시체계는 헥사아릴비이미다졸 화합물 및/또는 아미노아세토페논 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 헥사아릴비이미다졸 화합물은 하기 식(14)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 감광성 조성

물:



( $X^1$ 은 할로겐원자를 나타내고,  $R^3$ 은 치환기를 가져도 좋은 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다.)

#### 청구항 11

제8항에 있어서, (A)광중합개시제계는 증감제를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

#### 청구항 12

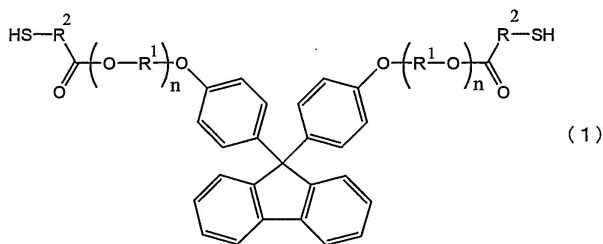
제11항에 있어서, 상기 증감제는 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물 및 케토쿠마린계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

#### 청구항 13

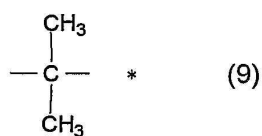
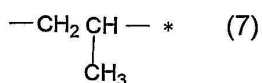
제8항에 있어서, (B)카르복실기를 함유하는 바인더 수지는 에틸렌성 불포화기를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

#### 청구항 14

(B)카르복실기를 갖는 바인더 수지; (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물; (A)식(1)으로 나타낸 티올화합물을 함유하는 광중합성 개시제계; (D)블랙 안료; 및 (E)유기용제를 함유하는 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물:



(여기서  $R^1$ 은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이고,  $R^2$ 는 하기식 (7) 또는 (9)로 나타내는 알킬렌기이고,  $n$ 은 1~4의 정수이다.



(\*는 메르캅토기와의 결합위치를 나타낸다))

#### 청구항 15

제14항에 있어서, (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지는 에틸렌성 불포화기를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

#### 청구항 16

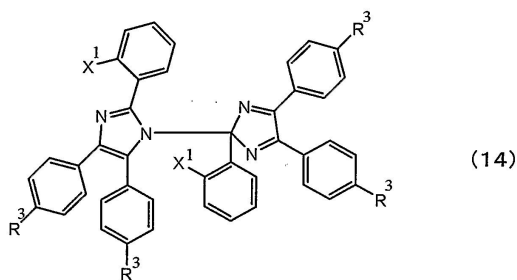
제15항에 있어서, (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지는 비스페놀형 에폭시아크릴레이트 수지인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

#### 청구항 17

제14항에 있어서, (A)광중합 개시제계는 헥사아릴비이미다졸 화합물 및/또는 아미노아세트페논 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 헥사아릴비이미다졸 화합물은 식(14)으로 나타낸 화합물인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물:



(여기서,  $X^1$ 은 할로겐원자를 나타내고,  $R^3$ 은 치환기를 가져도 좋은 알킬기 또는 치환기를 가져도 좋은 알콕시기를 나타낸다.)

#### 청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 (A)광중합 개시제계는 증감제로서 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물 및 케토쿠마린계 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

#### 청구항 20

제14항에 있어서, 상기 (D)블랙 안료는 카본 블랙 및/또는 티타늄 블랙인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

#### 청구항 21

제14항에 있어서, (E)유기용제 이외에 각 성분은 하기와 같은 각 성분의 총질량에 대한 함량의 비율로 함유되는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물:

- (A)광중합개시제계; 2~15질량%,
- (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지; 10~30질량%,
- (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물; 2~20질량%, 및
- (D)블랙안료; 40~80질량%

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 식(1)의 티올화합물은 (A)광중합 개시제계에 20~70질량% 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

## 명세서

### 기술분야

- [0001] 본 발명은 플루오렌 골격을 갖는 신규한 티올 화합물, 그 제조방법, 및 상기 화합물을 사용한 알칼리 현상가능형 컬러필터용 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 본 발명은 플루오렌 골격을 갖는 신규한 티올 화합물, 및 (A)상기 화합물을 함유한 광중합 개시제; (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지; 및 (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하고, 알칼리 현상시에 세션패턴의 선폭을 유지하는 특성이 우수하고, 고감도인, 컬러필터용 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0002] 감광성 조성물은 인쇄판, 색교정, 컬러필터, 솔더 레지스트 및 광경화 잉크 등의 각종 분야에 사용된다. 특히 최근에 환경 문제, 에너지절약, 작업 안전성, 제조가 등의 관점에서 이들 적용 등의 각종 분야에서 광경화의 주요 특징인 상온에서 경화, 빠른 경화 및 무용제 등이 주목받아서, 감광성 조성물에 대해 많은 연구, 개발이 진척되어 왔다.
- [0003] 감광성 조성물은 주로 광중합 개시제, 바인더 수지, 중합반응에 의해 경화하는 에틸렌성 불포화결합을 갖는 화합물 및 각종 첨가물로 구성되고, 상기 성분의 종류는 감광성 조성물이 적용되는 용도에 의존한다.
- [0004] 광중합 개시제로 이루어진 화합물은 감광과장 및 중합개시제 특성에 따라 선택된다. 바인더 수지, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물 및 첨가제는 소정의 경화물의 물성 및 중합성에 의해 선택된다. 이들은 감광성 조성물로 조합해서 사용된다.
- [0005] 그러나 일부 바인더 수지, 일부 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물 및 일부 첨가제는 감광성 조성물중에서 하기의 문제를 일으키는 경우가 있다. (1)광중합을 개시하기 위한 충분한 에너지를 얻지 못하고; (2)보존 안정성을 얻지 못하고; (3)그 두께때문에 소정의 경화물에 충분한 깊이까지 조사광이 도달하지 못하기 때문에, 경화가 충분히 진행되지 못하고; (4)감광성 조성물이 공기와 접하는 부분에 산소 억제가 발생되고; 및 (5)알칼리 현상시에 세션패턴의 선폭을 유지하는 특성이 열화된다.
- [0006] 이러한 문제점에 대해, 각종 대책; 예를 들면 더 큰 광에너지의 조사, 광중합 개시제 초과량 사용, 및 산소 차폐막의 설치를 행하고 있다. 또한 제조가의 감소 및 에너지 절약을 위해, 감광성이 우수한 감광성 조성물이 바람직하다.
- [0007] 이들 중에서, 컬러 텔레비전, 액정표시장치, 고체촬영소자, 카메라 등에 사용되는 컬러필터의 개발에 있어서는, 생산성의 향상 및 고선명화를 목적으로 컬러필터용 안료분산형 레지스트가 검토되고 있다. 이러한 용도로 있어서, 보다 낮은 에너지에서 경화하는 것, 보다 빨리 경화하는 것, 보다 세밀한 패턴을 형성할 수 있는 것, 및 보다 깊은 경화 심도를 갖는 것 등의 감광성 조성물에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [0008] 컬러필터는, 보통 유리 또는 플라스틱 시트 등의 투명기판의 표면에 격자상 블랙의 행렬(블랙 매트릭스)을 형성한 후, 빨강, 초록, 파랑 등의 3종 이상의 다른 색상의 패턴을 수  $\mu\text{m}$ 의 정밀도로 형성함으로써 제조된다. 이들 중에서 블랙 매트릭스는, 콘트래스트 향상과 TFT의 오작동을 억제하기 위해서 배치된다. 이 블랙 매트릭스를 형성하기 위한 레지스트(블랙 매트릭스 레지스트)는 차광성이 높아서, 본래 광경화가 하기 어려운 것이지만, 사용되는 유리 기판 사이즈의 대형화에 따라, 고감도가 요구되게 되었다. 동시에 장시간 알칼리 현상액에 노광된 후에도 세션 패턴의 선폭이 상당히 바뀌지 않는 블랙 매트릭스 레지스트, 즉 현상 레티튜드가 우수한 것이 강하게 요구되고 있다.
- [0009] 최근에 텔레비전 셋트에 액정 디스플레이가 사용되므로 우수한 색채 콘트래스트를 갖는 컬러필터가 요구되고 있다. 또한 농축된 양의 안료가 요구되고 있지만, 감도가 떨어질 수 있다. 따라서 컬러필터용 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 감도를 개선하기 위해, 다관능 티올 화합물의 사용이 제안되어 왔다(일본 특허공개 평10-253815호 공보, 일본 특허공개 평10-253816호 공보, 일본 특허공개 평10-253817, 일본 특허공개 제2004-149755호 공보 등).
- [0010] 그러나 지금까지 제안되어 온 다관능 티올 화합물은 그 염기성 골격으로 지방족 폴리를 성분을 제공해서 그 광경화물은 조성물의 감도가 향상될 수 있지만 그 열화된 내알칼리 현상성에 의해 세션 패턴의 선폭이 작아진다는 문제를 일으킬 수 있다. 즉 현상 레티튜드가 불충분하다고 하는 문제가 있었다. 특히 격자상의 패턴을 형성할

필요가 있는 블랙 매트릭스 레지스트, 세션 패턴의 선평이 작아지는 현상은, 매우 중요한 문제가 되었다.

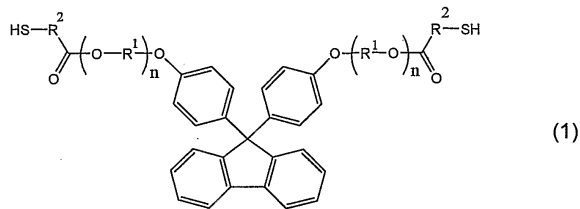
### 발명의 상세한 설명

[0011] 본 발명의 목적은 알칼리 현상시에 세션패턴의 선평유지성, 즉 현상 레티튜드가 우수한, 고감도의 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명자들은 예의검토한 결과, 플루오렌 골격을 갖는 신규한 티올 화합물을 사용한 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성했다.

[0013] 즉, 본 발명은 하기 1~13 중 어느 하나에 따른 신규한 티올화합물, 그 제조방법 및 상기 화합물을 사용한 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 관한 것이다.

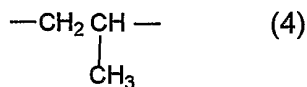
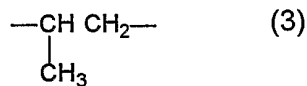
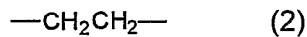
[0014] 1. 식(1)으로 나타낸 티올화합물:



[0015]

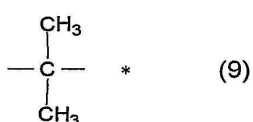
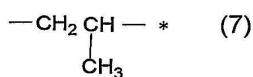
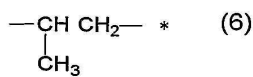
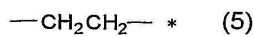
[0016] 여기서, R<sup>1</sup>은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, R<sup>2</sup>은 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0017] 2. 상기 1에 있어서, R<sup>1</sup>은 하기 식(2)~(4) 중 어느 하나로 나타낸 알킬렌기인 것을 특징으로 하는 티올화합물.



[0018]

[0019] 3. 상기 1에 있어서, R<sup>2</sup>는 하기 식(5)~(9) 중 어느 하나로 나타낸 알킬렌기인 것을 특징으로 하는 티올화합물:

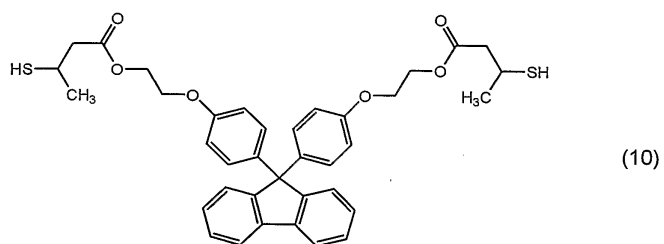


[0020]

[0021] (\*메르캅토기와의 결합위치를 나타낸다)

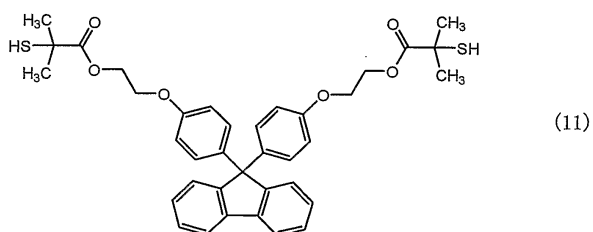


[0022] 4. 상기 1에 있어서, 하기 식(10)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 티올화합물.



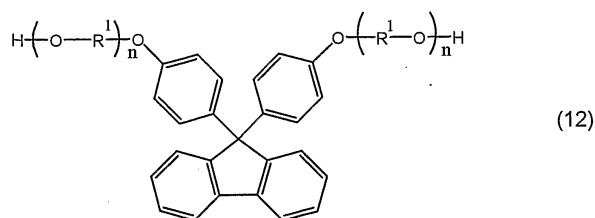
[0023]

[0024] 5. 상기 1에 있어서, 하기 식(11)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 티올화합물.



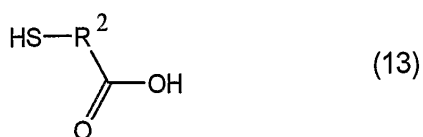
[0025]

[0026] 6. 상기 1에 있어서, 하기 식(12)으로 나타내는 디올 화합물과 하기 식(13)으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산 화합물사이의 에스테르화 반응에 의해 얻어진 화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물.



[0027]

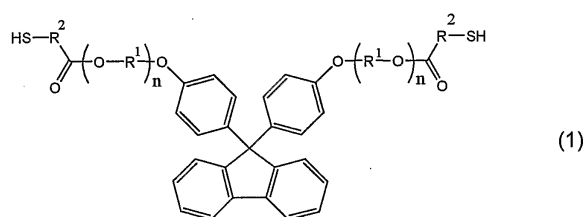
[0028] 여기서, R<sup>1</sup>은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타내고,



[0029]

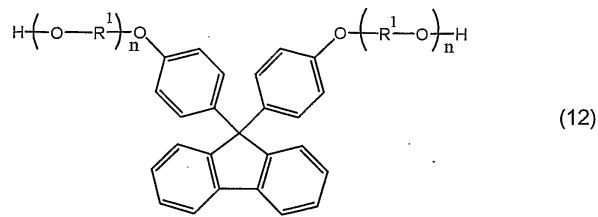
[0030] 여기서  $R^2$ 은 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타낸다.

[0031] 7. 하기 식(12)으로 나타낸 디올 화합물을 하기 식(13)으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산 화합물과 에스테르화 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 하기 식(1)으로 나타낸 티올화합물의 제조방법:



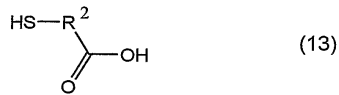
[0032]

[0033] (여기서, 모든 기호는 각각 상기 기재된 것과 동일한 의미를 나타낸다),



[0034]

[0035] 여기서, R¹은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이고 n은 1~4의 정수이고,



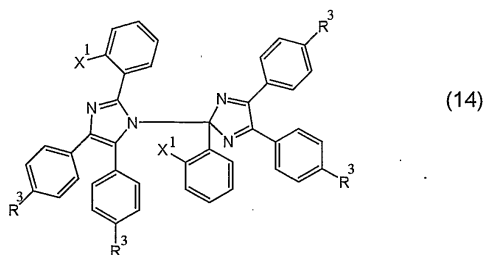
[0036]

[0037] 여기서, R²는 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타낸다.

[0038] 8. (A)상기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 티올화합물을 함유한 광중합 개시제계; (B)카르복실기를 함유한 바인더 수지; 및 (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

[0039] 9. 상기 8에 있어서, (A)광중합 개시제계는 헥사아릴비이미다졸 화합물 및/또는 아미노아세트페논 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

[0040] 10. 상기 9에 있어서, 상기 헥사아릴비이미다졸 화합물은 하기 식(14)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물:



[0041]

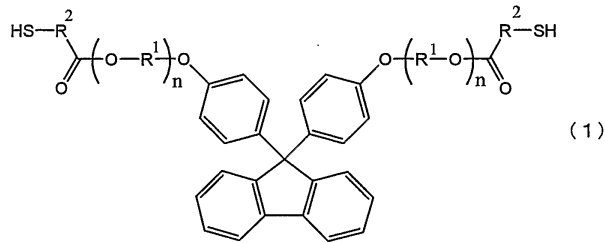
[0042] X¹은 할로젠원자를 나타내고, R³은 치환기를 가져도 좋은 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다.

[0043] 11. 상기 8에 있어서, (A)광중합개시제계는 증감제를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

[0044] 12. 상기 11에 있어서, 상기 증감제는 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물 및 케토쿠마린계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

[0045] 13. 상기 8에 있어서, (B)카르복실기를 함유하는 바인더 수지는 에틸렌성 불포화기를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

[0046] 14. (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지; (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물; (A)식(1)으로 나타낸 티올화합물을 함유하는 광중합성 개시제계; (D)블랙 안료; 및 (E)유기용제를 함유하는 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물:



[0047]

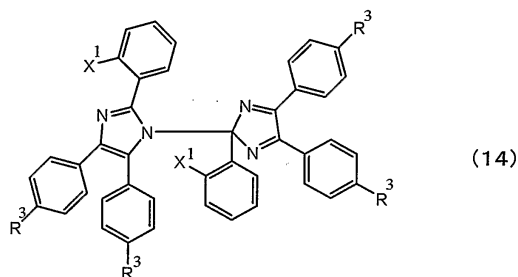
[0048] 여기서 R¹은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이고, R²는 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이고, n은 1~4의 정수이다.

[0049] 15. 상기 14에 있어서, (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지는 에틸렌성 불포화기를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

[0050] 16. 상기 15에 있어서, (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지는 비스페놀형 에폭시아크릴레이트 수지인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

[0051] 17. 상기 14에 있어서, (A)광중합 개시제계는 헥사아릴비이미다졸 화합물 및/또는 아미노아세토폰 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

[0052] 18. 상기 17에 있어서, 상기 헥사아릴비이미다졸 화합물은 식(14)으로 나타낸 화합물인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물:



[0053]

[0054] 여기서, X¹은 할로젠원자를 나타내고, R³은 치환기를 가져도 좋은 알킬기 또는 치환기를 가져도 좋은 알콕시기를 나타낸다.

[0055] 19. 상기 17 또는 18에 있어서, 상기 (A)광중합 개시제계는 증감제로서 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물 및 케토쿠마린계 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

[0056] 20. 상기 14에 있어서, 상기 (D)블랙 안료는 카본 블랙 및/또는 티타늄 블랙인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

[0057] 21. 상기 14에 있어서, (E)유기용제 이외에 각 성분은 하기와 같은 각 성분의 총질량에 대한 함량의 비율로 함유되는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물:

[0058] (A)광중합개시제계; 2~15질량%,

[0059] (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지; 10~30질량%,

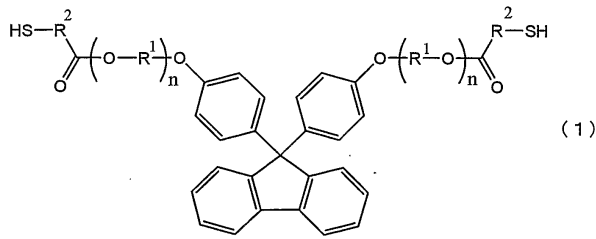
[0060] (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물; 2~20질량%, 및

[0061] (D)블랙안료; 40~80질량%

[0062] 22. 상기 21에 있어서, 식(1)의 티올화합물은 (A)광중합 개시제계에 20~70질량% 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 블랙 매트릭스 레지스트 조성물.

[0063] 1. 플루오렌 골격을 갖는 티올화합물

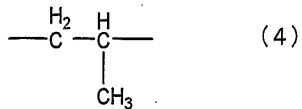
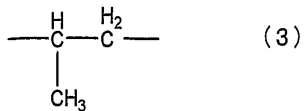
[0064] 본 발명에서 사용되는 티올화합물은 식(1)으로 나타낸 분자에 플루오렌 골격을 갖는 티올화합물이다.



[0065]

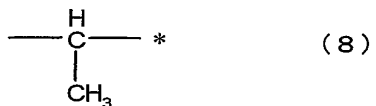
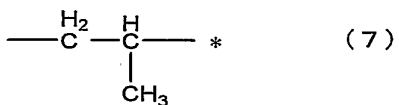
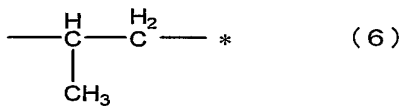
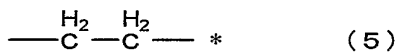
[0066] 여기서, R¹은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, R²는 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타낸다. 티올화합물의 라디칼 중합을 행하는 경우, 산소로의 라디칼중합 억제제가 현저히 감소될 수 있고 따라서 감광성 조성물의 감광성은 현저히 증가될 수 있다. 또한 본 발명에 따른 티올화합물이 고소수성을 갖는 플루오렌 골격을 함유하기 때문에 티올화합물이 노광되어 경화되는 경우, 이러한 소수성은 티올화합물의 경화정도가 어느 정도 작은 경우에도 경화물에 높은 내알칼리 현상성을 부여한다

[0067] 식(1)에서, R¹은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기인 것이 바람직하다. 탄소수가 6을 초과하면 그 분자의 소수성이 감소하기 때문에 현상 래티튜드가 감소한다. 보다 바람직하게는 식(2) 내지 (4) 중 어느 하나로 나타낸 구조를 갖는 알킬렌기이다.



[0068]

[0069] R²는 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기인 것이 바람직하다. 탄소수가 6을 초과하면 그 분자의 소수성이 감소하기 때문에 현상 래티튜드가 감소한다. R²는 식(5) 내지 (9) 중 어느 하나로 나타낸 구조를 갖는 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다:

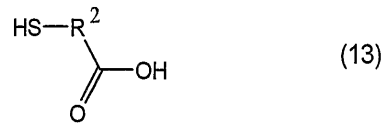


[0070]

[0071] 여기서 \*는 메르캅토기의 결합위치를 나타낸다. 상기 조성물의 보존안정성을 고려해서, 2차 또는 3차 메르캅토기인 식(7)~(9)로 나타낸 구조 중의 어느 하나로 알킬렌기를 갖는 티올화합물이 특히 바람직하다.

[0072] 식(1)에서, n은 1~4의 정수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 또는 2의 정수이다. n이 4를 초과하면, 그 분자의 소수성이 감소하기 때문에 현상 래티튜드가 감소한다.

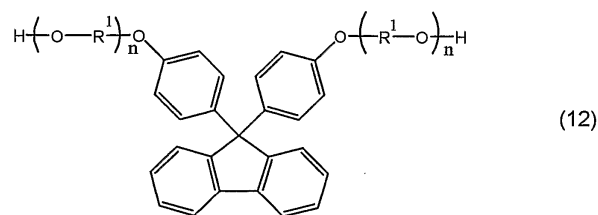
[0073] 또한, 식(1)으로 나타낸 본 발명의 티올화합물은 이러한 티올화합물을 함유한 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 고감도를 부여하기 위한 다관능 티올화합물이 바람직하다. 따라서, 하기 식(13):



[0074]

[0075] (여기서  $\text{R}^2$ 는 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타낸다)

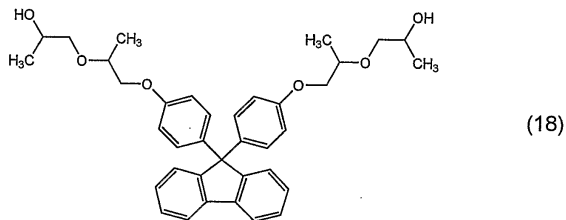
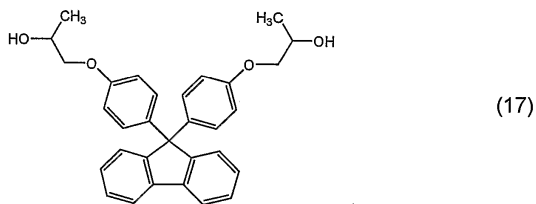
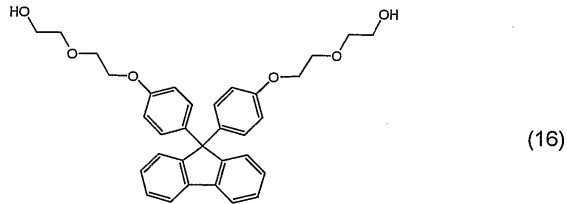
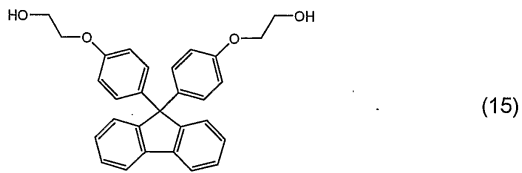
[0076] 으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산과 반응하여 에스테르를 형성하는 알콜은 각각 하기 식(12)으로 나타낸 디올, 즉 한 분자에 2개의 알콜성 하이드록실기를 각각 함유하는 플루오렌 골격을 갖는 알콜이 더 바람직하다:



[0077]

[0078] (여기서  $\text{R}^1$ 은 탄소수 2~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고 n은 1~4의 정수를 나타낸다)

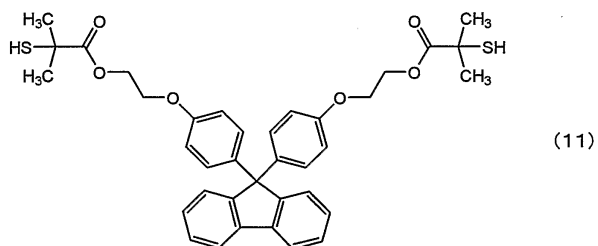
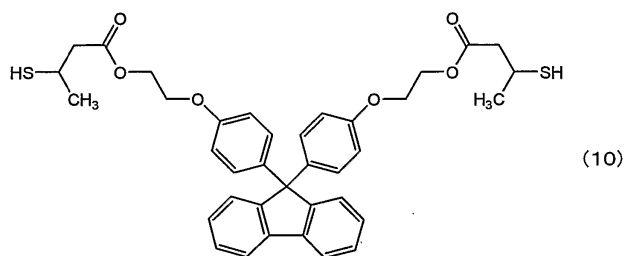
[0079] 식(12)으로 나타낸 디올 화합물의 구체예는 하기 식(15)~(18)으로 나타낸 것을 들 수 있다.



[0080]

[0081] 한편, 식(13)으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산의 예로는 티오글리콜산, 3-메르캅토 프로피온산, 2-메르캅토 프로피온산, 3-메르캅토 부티르산, 및 2-메르캅토 이소부티르산을 들 수 있다. 감광성 조성물의 보존안정성의 점에서, 2차 또는 3차 티올을 형성하는, 2-메르캅토 프로피온산, 3-메르캅토 부티르산 및 2-메르캅토 이소부티르산은 각각 메르캅토기 함유 카르복실산인 것이 특히 바람직하다.

[0082] 본 발명에서 티올화합물의 특히 바람직한 예로는 하기 식(10) 및 (11)으로 나타낸 화합물을 들 수 있다.



[0083]

[0084] 식(1)으로 나타낸 본 발명의 플루오렌 골격을 갖는 티올화합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 식(13)으로 나타낸 메르캅토기 함유 카르복실산과 식(12)으로 나타낸 플루오렌 골격을 갖는 디올 사이의 에스테르

화 반응에 의해 얻어질 수 있다. 에스테르화 반응은 공지되어 있고, 종래의 방법에 의해 반응을 행하여 에스테르를 형성해서 티올화합물을 얻을 수 있다. 에스테르화 반응의 조건은 특별히 제한되지 않고, 종래의 반응조건은 적당하게 선택될 수 있다.

[0085] 또한 플루오렌 골격을 갖는 식(1)의 티올화합물은 현상 레티튜드가 영향을 받지 않는 것이면 임의의 다른 티올화합물과 함께 사용해도 좋다.

[0086] 2. 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물

[0087] 본 발명의 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은 필수성분으로 (A)식(1)으로 나타낸 티올화합물을 함유하는 광중합 개시체계, (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지 및 (C)에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 함유하고, 안료 및 용제를 함유한 각종 첨가제중의 어느 하나를 임의로 함유해도 좋다.

[0088] 2-1. (A)광중합 개시체계

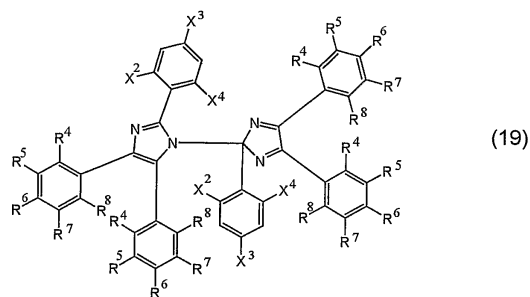
[0089] 본 발명의 감광성 조성물에 사용된 (A)광중합 개시체계는 일반적인 광중합 개시체계에 보통 사용되는 것인, 플루오렌 골격을 갖는 상기 티올화합물 이외에 성분, 예를 들면 라디칼 발생제 및 증감제를 채택해도 좋다.

[0090] (1)광라디칼 발생제

[0091] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 사용된 광라디칼 발생제는 아세토페논계 화합물, 트리아진계 화합물, 티타노센계 화합물 및 케톡심계 화합물을 함유하는 공지의 것 중의 하나일 수 있다. 감광성의 점에서, 비이미다졸계 화합물 및/또는 아미노아세토페논계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0092] (1-1)비이미다졸계 화합물 및/또는 아세토페논계 화합물

[0093] 통상의 광중합 개시체계에 통상 사용되는 것 중 어느 하나를 본 발명에 사용되는 비이미다졸계 화합물로서 사용해도 좋지만, 하기 식(19)으로 나타낸 구조를 갖는 헥사아릴비이미다졸 화합물이 바람직하다.



[0094]

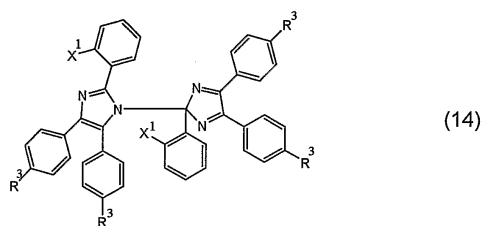
[0095] 식(19)에서  $X^2$ ,  $X^3$  및  $X^4$ 는 각각 독립적으로 할로겐원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 알콕시기를 나타낸다.

[0096] 상기  $X^2$ ,  $X^3$  및  $X^4$ 로 나타낸 할로겐원자의 예로는 염소원자, 브롬원자 및 불소원자를 들 수 있다.

[0097]  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$ 으로 나타낸 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 및 n-헥실기를 들 수 있다. 이들은 알콕시기 및 할로겐원자 등의 치환기를 가져도 좋다. 이들 중에서 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다.

[0098] 상기  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , 및  $R^8$ 로 나타낸 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기 및 n-헥실택시기를 들 수 있다. 이들은 알콕시기 및 할로겐원자 등의 치환기를 가져도 좋다. 이들 중에서 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기이다.

[0099] 이들 헥사아틸비이미다졸 화합물중에서, 하기 식(14)으로 나타낸 구조를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.



[0100]

[0101] 식에서,  $X^1$ 은 할로젠원자를 나타내고,  $R^3$ 은 치환기를 가져도 좋은 알킬기 또는 치환기를 가져도 좋은 알콕시기를 나타낸다.

[0102]  $R^3$ 의 알킬기 및 알콕시기의 구체예로는 상기 식(19)으로 나타낸 헥사아틸비이미다졸 화합물의  $R^4 \sim R^8$ 에 열거된 것과 동일한 기를 들 수 있지만, 메틸기 또는 메톡시기가 특히 바람직하다. 상기  $X^1$ 으로 나타낸 할로젠원자로서 염소원자가 특히 바람직하다.

[0103] 본 발명에 사용된 아세트페논계 화합물의 예로는 하이드록시아세트페논 화합물 및 아미노아세트페논 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 감광성의 관점에서, 아미노아세트페논 화합물이 특히 바람직하다.

[0104] 하이드록시아세트페논 화합물의 구체예는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐부탄-1-온, 1-(4-메틸페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-부틸페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-옥틸페닐)프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-메톡시페닐)-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-메틸티오펜일)-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-클로로페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-브로모페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-하이드록시-1-(4-하이드록시페닐)-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-디메틸아미노페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-카르복시페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-하이드록시시클로헥실페닐 케톤 및 2-하이드록시-1-(4-2-하이드록시에톡시)-페닐)-2-메틸프로판-1-온 등의  $\alpha$ -하이드록시아세트페논을 들 수 있다.

[0105] 아미노아세트페논 화합물의 구체예로는 2-디메틸아미노-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-디에틸아미노-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-메틸-2-모폴리노-1-페닐프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-(4-메틸페닐)프로판-1-온, 2-디메틸아미노-1-(4-에틸페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-1-(4-이소프로필페닐)-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-부틸페닐)-2-디메틸아미노-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-1-(4-메톡시페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-디메틸아미노페닐)부탄-1-온 등의  $\alpha$ -아미노아세트페논을 들 수 있다.

[0106] 다른 라디칼 발생제의 구체예로는 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤질 메틸 케탈,  $\alpha$ -할로게노아세트페논, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 안트라퀴논, 페난트렌 퀴논, 아실포스핀 옥사이드,  $\alpha$ -아실옥심 에스테르, 벤질 및 캄포 퀴논을 들 수 있다. 일본 특허공개 제2000-249822호 공보에 기재된 유기 붕소염계 화합물도 사용할 수 있다.

[0107] (2)증감제

[0108] 본 발명에서, 일반적인 광중합 개시제계에 통상 사용되는 증감제를 사용할 수 있다. 이들 중에서 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물 및 케토쿠마린계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물은 감도를 증가시킬 수 있기때문에 바람직하게 사용된다.

[0109] 이러한 증감제의 구체예로는 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐 술폰드, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 또는 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤 또는 2-클로로티옥산톤 등의 티옥산톤계 화합물; 및 3-아세틸쿠마린, 3-아세틸-7-디에틸아미노쿠마린, 3-벤조일쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3,3'-카르보닐비스쿠마린, 3,3'-카르보닐비스(7-메톡시쿠마린) 또는 3,3'-카르보닐비스(5,7-디메톡시쿠마린) 등의 케토쿠마린계 화합물을 들 수 있다. 이



들 각각을 단독으로 사용하거나 그 2종 이상을 혼합물로 사용할 수 있다.

- [0110] (A)광중합 개시제계의 각 성분의 조성비는 하기이다.
- [0111] 식(1)으로 나타낸 플루오렌 골격을 갖는 티올화합물의 함량은 20~70질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~60질량%이다. 20질량% 미만이면, 감광도 및 현상 레티튜드가 감소될 수 있다. 한편, 70질량%를 초과하면 현상성이 열화될 수 있다.
- [0112] 라디칼 발생제의 함량은 20~80질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~70질량%이다. 함량이 20질량% 미만이면 감광성이 감소될 수 있다. 한편, 80질량%를 초과하면 선풍이 포토마스크의 선풍보다 커지는 경향이 있다.
- [0113] 증감제의 함량은 5~40질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~30질량%이다. 함량이 5질량% 미만이면, 감광성이 감소될 수 있다. 한편 40질량%를 초과하면 감광성 조성물의 바닥을 향한 투광이 억제된다. 따라서 40질량%를 초과하면 레지스트의 단면적 형상이 역사다리꼴형으로 변경되는 것에 의해 해상도가 감소되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0114] 2-2. (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지
- [0115] 본 발명에 사용된 (B)바인더 수지는 측쇄에 카르복실기를 갖는 것이고, 이것은 레지스트의 막강도, 내열성, 기판접착성, 알칼리 수용액의 용해성 및 알칼리 현상성 등의 특성을 주로 결정하는 성분이다.
- [0116] (B)바인더 수지의 구체예로는 카르복실기를 갖는 아크릴산 코폴리머(AP), 카르복실기를 갖는 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지(EA) 및 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)를 들 수 있다. 유리기관의 점착성의 점에서, 바인더 수지는 카르복실기를 갖는 에폭시 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 카르복실기를 갖는 비스페놀형 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지이다. 2종 이상의 카르복실기를 갖는 바인더 수지를 조합해서 사용해도 좋다.
- [0117] (1)카르복실기를 갖는 아크릴산 코폴리머(AP)
- [0118] 카르복실기를 갖는 아크릴산 코폴리머는 공중합에 의해 얻어질 수 있다:
- [0119] (a)카르복실기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머; 및
- [0120] (b)상기 (a) 이외에 에틸렌성 불포화 모노머.
- [0121] (a) 카르복실기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머는 아크릴산 코폴리머(AP)에 알칼리 현상성을 제공하기 위해 사용된다.
- [0122] (a)카르복실기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머의 구체예는 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸 숙시네이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸 프탈레이트, (메타)아크릴로일옥시에틸 헥사하이드로프탈레이트, (메타)아크릴산 다이머, 말레산, 크로톤산, 이타콘산 및 푸마르산을 들 수 있다.
- [0123] 상기 (a) 이외에 (b)에틸렌성 불포화 모노머는 막강도 및 안료 분산성을 제어하기 위해 사용된다.
- [0124] 상기 (a) 이외에 (b)에틸렌성 불포화 모노머의 구체예로는 스티렌, α-메틸스티렌, (o, m, p-)하이드록시스티렌, 또는 비닐 아세테이트 등의 비닐 화합물; 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, tert-부틸 (메타)아크릴레이트, n-헥실 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트, 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜 에테르, 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 또는 퍼플루오로옥틸에틸 (메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트; (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메타)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메타)아크릴아미드, N-메틸 (메타)아크릴아미드, N-에틸 (메타)아크릴아미드, N-이소프로필 (메타)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐 또는 N-(메타)아크릴로일 모폴린 등의 아미드기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0125] 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 갖는 아크릴산 코폴리머는 어떤 문제없이 사용될 수 있고, 이것은 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실 메틸 (메타)아크릴레이트, 4-(2,3-에폭시프로필) 부틸 (메타)아크릴레이트 또는 아크릴글리시딜 에테르 등의 한 분자에 에폭시기 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 에폭시기를,

상기 모노머의 공중합에 의해 얻어진 아크릴산 코폴리머의 측쇄부분의 카르복실기와 반응시키거나, 아크릴산 코폴리머의 하이드록실기의 일부 또는 전부를 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 등의 한 분자에 이소시아네이트기 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 이소시아네이트기를 반응시켜서 얻어진다.

- [0126] (a)카르복실기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머와 상기 (a) 이외에 (b)에틸렌성 불포화 모노머 사이의 공중합비는 5:95~40:60인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10:90~50:50이다. 상기 (a)의 공중합비가 5 미만이면 알칼리 현상성이 감소하기 때문에 패턴형성이 어려워지게 될 수 있다. 또한 상기 (a)의 공중합비가 60을 초과하면, 광경화부의 알칼리 현상이 진행되는 경향이 있기 때문에 선풍이 거의 일정하게 유지될 수 없다.
- [0127] 카르복실기와 에틸렌성 불포화기를 갖는 아크릴산 코폴리머의 분자량은 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량에 대해 1,000~500,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3,000~200,000이다. 분자량이 1,000 미만이면, 막강도는 매우 감소될 수 있다. 한편, 분자량이 500,000을 초과하면 알칼리 현상성이 매우 감소할 수 있다.
- [0128] (2)카르복실기를 갖는 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지 (EA)
- [0129] 본 발명에 사용될 카르복실기를 갖는 적당한 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지(EA)는, 특별하게 제한되지 않지만 산무수물과, 에폭시 수지 또는 에폭시 화합물과 불포화기 함유 모노카르복실산 사이의 반응물을 반응시켜 얻어진 에폭시 (메타)아크릴레이트 화합물이다.
- [0130] 불포화기 함유 모노카르복실산과 반응될 에폭시 수지의 예로는 비스페놀A형 에폭시 수지, 수소첨가 비스페놀A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시수지, 노볼락형 에폭시수지, 페놀 노볼락형 에폭시수지, 크레졸 노볼락형 에폭시수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, N-글리시딜형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 복소환 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지 및 비페닐형 에폭시 수지를 들 수 있다. 이들 각각을 단독으로 사용하거나 그 2종 이상을 조합해서 사용한다.
- [0131] 불포화기 함유 모노카르복실산과 반응될 에폭시 화합물의 예로는 특별하게 제한되지 않지만 비스페놀A형 에폭시 화합물, 비스페놀F형 에폭시 화합물, 비스페놀S형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸노볼락형 에폭시화합물 및 지방족 에폭시 화합물 등의 에폭시 화합물을 들 수 있다. 이들 각각을 단독으로 또는 그 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0132] 에폭시 수지 또는 에폭시 화합물과 반응될 불포화기 함유 모노카르복실산의 예로는 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸 숙시네이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸 프탈레이트, (메타)아크릴로일옥시에틸 헥사하이드로프탈레이트, (메타)아크릴산 다이머,  $\beta$ -푸르푸릴 아크릴산,  $\beta$ -스티릴 아크릴산, 신남산, 크로톤산 및  $\alpha$ -시아노 신남산을 들 수 있다. 이러한 불포화기 함유 모노카르복실산의 예로는 하이드록실기 함유 아크릴레이트와 포화 또는 불포화 2염기산 무수물의 반응물로서 반에스테르(half ester) 화합물 및 불포화기 함유 모노글리시딜 에테르와 포화 또는 불포화 2염기산 무수물의 반응물로서 반에스테르 화합물을 더 들 수 있다. 불포화기 함유 모노카르복실산 각각은 단독으로 사용하거나 그 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0133] 산무수물로는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸렌도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물, 클로렌드산 무수물 또는 메틸테트라하이드로프탈산 무수물 등의 2염기산 무수물; 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물 또는 벤조페논테트라카르복실산 2무수물 등의 방향족 폴리 카르복실산 무수물; 및 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸르푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 또는 엔도비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카르복실산 무수물 등의 방향족 폴리 카르복실산 무수물을 들 수 있다. 이들 각각을 단독으로 또는 그 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0134] 이와같이 얻어진 카르복실기를 갖는 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지(EA)는, 특별히 제한되지 않지만 GPC에 의해 폴리스티렌 환산 질량평균 분자량에 대해 1,000~40,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2,000~5,000이다.
- [0135] 또한 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지(EA)의 산가(JIS K0070에 따라서 측정된 고체 산가를 의미하고, 하기 설명에 동일하게 사용된다)는 10mgKOH/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45~160mgKOH/g이고, 경화막의 알칼리 용해성 및 내알칼리성 사이에 밸런스가 양호하기 때문에 50~140mgKOH/g이 더욱 바람직하다. 산가는 10mgKOH/g미만이면 알칼리 용해성이 감소할 수 있다. 한편, 산가가 너무 크면 감광성 조성물의 구성원소의 조합

에 따라서 경화막의 내알칼리성과 같은 경화막의 특징을 저하시키는 요소가 될 수 있다.

[0136] (3)카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)

[0137] 본 발명에서 사용된 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)는 아크릴산 코폴리머(AP) 또는 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지(EA)보다 더 유연한 바인더 수지이어서 유연성 및 내굽힘성을 필요로 하는 용도에 사용된다.

[0138] 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)는 하이드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트에서 유래된 단위, 폴리에테르에서 유래된 단위 및 폴리에테르에서 유래된 단위를 함유한다. 보다 구체적으로 양단에 하이드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트에서 유래된 단위로 이루어진다. 이들 양단간에 구조는 우레탄 결합에 의해 결합된 폴리에테르에서 유래된 단위와 폴리에테르에서 유래된 단위로 이루어진 반복단위로 이루어지고, 카르복실기는 반복단위에 존재한다.

[0139] 즉, 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)의 반복구조는 식(20)으로 나타낼 수 있다.

[0140] 
$$-(\text{ORbO}-\text{OCNHRCNHCO})_n-$$
 (20)

[0141] 식(20)에서, ORbO는 폴리에테르의 탈수소 잔기를 나타내고, Rc는 폴리에테르의 탈이소시아네이트 잔기를 나타낸다.

[0142] 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)는 적어도 하이드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트 및 폴리에테르 및/또는 폴리에테르의 반응에 의해 제조될 수 있다. 여기서 적어도 폴리에테르 및 폴리에테르에서 중 하나는 카르복실기를 갖는 화합물인 것을 필요로 한다. 바람직하게는 카르복실기를 갖는 폴리에테르가 사용된다. 즉 폴리에테르 및/또는 폴리에테르로서 카르복실기를 갖는 화합물을 사용해서 카르복실기가 Rb 또는 Rc에 존재하는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)를 제조할 수 있다.

[0143] 여기서, 상기 식(20)에서, 정수 n은 1~200인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~30이다. n이 이러한 범위내에 있는 경우 경화막의 유연성은 더 우수해질 수 있다.

[0144] 또한 1종 이상의 폴리에테르 및 폴리에테르를 2종 이상 사용하는 경우, 반복단위는 복수종이어도 좋다. 복수단위의 규칙성은 목적에 따라서 완전 랜덤, 블록, 국지 등에서 적당하게 선택될 수 있다.

[0145] 하이드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트의 예로는 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 카프로락톤 또는 상기 (메타)아크릴레이트 각각의 알킬렌 옥사이드 부가물, 글리세린 모노(메타)아크릴레이트, 글리세린 디(메타)아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트-아크릴산 부가물, 트리메틸올프로판 모노(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판-알킬렌 옥사이드 부가물-디(메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 하이드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트는 단독으로 또는 그 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 이들 중에서 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트 및 하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트가 바람직하고, 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트를 사용하면 카르복실기를 함유하는 우레탄 (메타)아크릴레이트(UA) 수지의 합성을 더 용이하게 한다.

[0146] 폴리머 폴리에테르 및/또는 디하이드록시 화합물은 본 발명에 사용될 폴리에테르로서 사용될 수 있다. 폴리머 폴리에테르의 예로는 폴리에테렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리에테트라메틸렌 글리콜 등의 폴리에테르계 디올; 다가 알콜과 다염기산의 에스테르 사이의 반응에 의해 얻어진 폴리에스테르계 폴리올; 헥사메틸렌 카르보네이트 또는 펜타메틸렌 카르보네이트 등에서 유래된 단위를 구성단위로 갖는 폴리카르보네이트계 디올; 및 폴리카프로락톤 디올 또는 폴리부티로락톤 디올 등의 폴리락톤계 디올을 들 수 있다.

[0147] 또한, 카르복실기를 갖는 상기 폴리에테르로서 카르복실기를 갖는 폴리머 폴리에테르를 사용하는 경우, 예를 들면 합성 시에 (무수)트리멜리트산 등의 3가 이상의 다염기산의 공존에 의해 카르복실기가 존재하도록 합성된 폴리머 폴리에테르를 사용할 수도 있다.

[0148] 1종의 폴리머 폴리에테르를 사용해도 좋고, 또는 2종 이상의 폴리머 폴리에테르 조합해서 사용해도 좋다. 또한 이들 폴리머 폴리에테르에 대해 200~2,000의 평균분자량을 갖는 것은 경화막의 유연성이 더 우수해지기 때문에 바람직하게 사용된다.

[0149] 상기 디하이드록시 화합물로서 2개의 알콜성 하이드록실기를 갖는 분기상 또는 직쇄상 화합물이 사용될 수

있다. 그러나 카르복실기를 갖는 디하이드록시 지방족 카르복실산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 디하이드록시 화합물은 디메틸올 프로피온산 또는 디메틸올 부탄산이어도 좋다. 카르복실기를 갖는 디하이드록시 지방족 카르복실산을 사용하면 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)에 카르복실기를 더 용이하게 존재시킬 수 있다. 이들 디하이드록실 화합물 각각은 단독으로 또는 그 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 또한 디하이드록실 화합물을 폴리머 폴리올과 함께 사용해도 좋다.

[0150] 또한 카르복실기를 갖는 폴리머 폴리올을 조합해서 사용하는 경우, 또는 하기 폴리이소시아네이트로서 카르복실기를 갖는 폴리이소시아네이트를 사용하는 경우, 카르복실기를 갖지 않는 디하이드록시 화합물(예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 또는 1,4-시클로헥산디메탄올)은하이드록실 화합물로서 사용해도 좋다.

[0151] 본 발명에서 사용될 폴리이소시아네이트의 구체예로는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디페닐메틸렌 디이소시아네이트, (o,m, 또는 p)-크실렌 디이소시아네이트, 메틸렌 비스(시클로헥실 이소시아네이트), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디메틸렌 디이소시아네이트 및 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트를 들 수 있다. 폴리이소시아네이트는 단독으로 사용하거나 그 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 카르복실기를 갖는 폴리이소시아네이트는 사용할 수도 있다.

[0152] 본 발명에 사용된 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)는, 특별하게 제한되지 않지만 GPC에 의해 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량에 대해 분자량은 1,000~40,000이고, 바람직하게는 8,000~30,000이다. 카르복실기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)의 질량 평균 분자량이 1,000 미만이면, 경화막의 탄성 및 강도가 열화될 수 있다. 한편 질량 평균 분자량이 40,000 이상이면 수지가 경화되기 때문에 막의 유연성이 저하될 수 있다. 또한 우레탄 (메타)아크릴레이트 수지(UA)의 산가는 5~150mgKOH/g이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~120mgKOH/g이다. 산가가 5mgKOH/g 미만이면 레지스트 경화성 수지 조성물의 알칼리 용해성이 감소될 수 있다. 한편 150mgKOH/g을 초과하면 경화막의 내알칼리성 등이 열화될 수 있다.

[0153] 2-3. (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물

[0154] 본 발명의 감광성 조성물에 함유된 (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물은 상기 (B)바인더 수지 이외의 것이고, 감광성 조성물의 감광성을 조절하거나 감광성 조성물로 이루어진 경화물의 물성, 예를 들면 내열성 및 유연성 등을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는 (메타)아크릴레이트 에스테르가 사용된다.

[0155] (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 구체예는 알킬 (메타)아크릴레이트(예를 들면 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, tert-부틸 (메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 데실 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 또는 스테아릴 (메타)아크릴레이트);

[0156] 아크릴산 (메타)아크릴레이트(예를 들면 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 보르닐 (메타)아크릴레이트, 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐 (메타)아크릴레이트, 또는 디시클로펜테닐옥시에틸 (메타)아크릴레이트);

[0157] 방향족 (메타)아크릴레이트(예를 들면 벤질 (메타)아크릴레이트, 페닐 (메타)아크릴레이트, 페닐카르비톨 (메타)아크릴레이트, 노닐페닐 (메타)아크릴레이트, 노닐페닐카르비톨 (메타)아크릴레이트, 또는 노닐페녹시 (메타)아크릴레이트);

[0158] 하이드록실기를 갖는 (메타)아크릴레이트(예를 들면 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 부탄디올 모노(메타)아크릴레이트, 글리세롤 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 또는 글리세롤 디(메타)아크릴레이트);

[0159] 아미노기를 갖는 (메타)아크릴레이트(예를 들면 2-디메틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 또는 2-tert-부틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트);

[0160] 인원자를 갖는 메타크릴레이트(예를 들면 메타크릴옥시에틸 포스페이트, 비스-메타크릴옥시에틸 포스페이트, 또는 메타크릴옥시에틸페닐산 포스페이트);

[0161] 디(메타)크릴레이트(예를 들면, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크



릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 비스-글리시딜 (메타)아크릴레이트 또는 디메틸올 트리시클로데칸 디(메타)아크릴레이트;

[0162] 폴리 (메타)아크릴레이트(예를 들면 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트 또는 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트);

[0163] 변성 폴리에틸렌 폴리(메타)아크릴레이트(예를 들면 비스페놀S의 4몰 에틸렌 옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A의 4몰 에틸렌 옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 지방족 변성 펜타에리스리톨 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 3몰 프로필렌 옥사이드 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 또는 트리메틸올프로판의 6몰 프로필렌 옥사이드 부가물의 트리(메타)아크릴레이트);

[0164] 이소시아누르산 골격을 갖는 폴리아크릴레이트(예를 들면 비스(아크릴로일옥시에틸) 모노하이드록시에틸 이소시아누레이트, 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 또는  $\epsilon$ -카프로락톤 부가물의 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트);

[0165] 폴리에스테르 아크릴레이트(예를 들면  $\alpha$ ,  $\omega$ -디아크릴로일-(비스에틸렌글리콜)-프탈레이트 또는  $\alpha$ ,  $\omega$ -테트라아크릴로일-(비스트리메틸올프로판)-테트라하이드로프탈레이트);

[0166] 글리시딜 (메타)아크릴레이트;

[0167] 알릴 (메타)아크릴레이트;

[0168]  $\omega$ -하이드록시헥사노일옥시에틸 (메타)아크릴레이트;

[0169] 폴리카프로락톤 (메타)아크릴레이트;

[0170] (메타)아크릴로일옥시에틸 프탈레이트;

[0171] (메타)아크릴로일옥시에틸 숙시네이트;

[0172] 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트; 및

[0173] 페녹시에틸 아크릴레이트를 들 수 있다.

[0174] 또한, N-비닐 화합물(예를 들면 V-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드 또는 N-비닐아세트아미드), 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트, 우레탄 (메타)아크릴레이트, 에폭시 (메타)아크릴레이트 등을 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로서 적당하게 사용할 수 있다.

[0175] 이들 중에서 바람직한 예로는 패턴형상의 점에서 비스페놀A의 4몰 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A의 4몰 프로필렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트 또는 디메틸올 트리시클로데칸 디(메타)아크릴레이트; 및 감광도의 점에서 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트 또는 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트 등의 폴리(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0176] 2-4. 안료(D)

[0177] 본 발명의 감광성 조성물은 하기 열거된 (D)안료를 첨가해도 좋다(각각 색지수 번호를 나타냄):

[0178] 안료의 예로는:C.I.Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 55, 83, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 139, 147, 148, 153, 154, 166 또는 168; C.I.Pigment Orange 36, 43, 51, 55, 59 또는 61; C.I.Pigment Red 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228 또는 240; C.I.Pigment Violet 19, 23, 29, 30, 37, 40 또는 50; C.I.Pigment Blue 15, 15:1, 15:4, 15:6, 22, 60, 또는 64; C.I.Pigment Green 7 또는 36; C.I.Pigment Brown 23, 25 또는 26; C.I.Pigment Black 7; 및 티타늄 블랙을 들 수 있다. 각 안료를 단독으로 사용할 수 있고, 그 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.

[0179] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 사용된 (D)블랙 안료로는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 램프블랙, 흑연, 철 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 티타늄 블랙 또는 3색(적색, 녹색, 청색) 유기 안료를 혼합해서 블랙 안료로서 사용할 수 있다.

[0180] 이들 중에서, 구체적으로 카본 블랙 및 티타늄 블랙은 차광율 및 인쇄화상 특성의 점에서 바람직하다. 카본 블랙의 예로는 하기 카본 블랙 시판품을 들 수 있다:

- [0181] Mitsubishi Chemical Corporation의 제품:MA7, MA8, MA11, MA100, MA220, MA230, #52, #50, #47, #45, #2700, #2650, #2200, #1000, #990, #900.
- [0182] Degussa Japan Co.,Ltd.의 제품:Printex95, Printex90, Printex85, Printex75, Printex55, Printex45, Printex40, Printex30, Printex3, PrintexA, PrintexG, SpecialBlack4, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100.
- [0183] Cabot Corporation의 제품:Monarch460, Monarch430, Monarch280, Monarch120, Monarch800, Monarch4630, REGAL99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, BLACK PEARLS480, PEARLS130.
- [0184] Columbian Chemicals Company의 제품:Raven11, Raven15, Raven30, Raven35, Raven40, Raven410, Raven420, Raven450, Raven500, Raven780, Raven850, Raven890H, Raven1000, Raven1020, Raven1040, Raven1060, Raven1080, Raven1255.
- [0185] 티타늄 블랙의 예로는 Mitsubishi Materials Corporation의 제품인 13M-C을 들 수 있다.
- [0186] 상기 블랙안료는 조합해서 사용할 수 있다. 특히 카본 블랙과 티타늄 블랙을 조합해서 사용하면 이들 각각을 단독으로 사용하는 경우에 비해 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 차광성을 향상시킬 수 있다.
- [0187] 2-5.(E)용제
- [0188] 또한, 생성물을 사용함에 따라서, 점성, 작업성, 경화물의 특성 등을 부여하기 위해, 각종 첨가물을 본 발명의 감광성 조성물에 첨가해도 좋다. 예를 들면 (E)용제는 각 성분의 충분한 분산성, 조작성 개선 및 도포시에 접착성 또는 점성조절을 위해 첨가할 수 있다.
- [0189] 본 발명의 감광성 조성물에 사용된 (E)휘발성 용제의 구체예로는 알콜, 케톤 및 에스테르를 들 수 있다. 이러한 휘발용제의 예로는 메탄올, 에탄올, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 시클로헥산, 이소프로판, 셀로솔브 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 에틸 락테이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 메틸에틸 케톤, 아세톤 및 시클로헥사논을 들 수 있다. 이들을 각각 단독으로 하거나, 그 2종 이상을 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0190] 또한 목적에 따라서 상기 휘발성 용제를 사용하는 것이 곤란한 경우, (E)반응성 용제를 사용할 수 있다. 이러한 반응성 용제의 구체예로는 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 메틸 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트, N-아크릴로일모폴린, N-아크릴로일피페리딘, N,N-디메틸 (메타)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈 및 N-비닐아세트아미드를 들 수 있다. 이들 각각을 단독으로 사용하거나 그 2종 이상을 혼합물로 사용할 수 있다. 상기 휘발성 용제를, 필요에 따라서 반응성용제에 더 첨가할 수 있다.
- [0191] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 사용될 (E)유기용제는 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물로 이루어진 상기 성분 각각을 용해하고 분산할 수 있는 것이면 특별하게 제한되지 않는다. 그 구체예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 시클로헥산, 이소프로판, 셀로솔브 아세테이트, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 에톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시프로피오네이트, 에틸 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 에틸 락테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈을 들 수 있다. 이들 각각을 단독으로 사용하거나 그 2종 이상을 조합해서 사용된다.
- [0192] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은 임의의 유기용제를 사용하여 고형분 농도가 5~30질량%, 바람직하게는 10~25질량%가 되도록 제조하는 것이 바람직하다.
- [0193] 2-6.다른 임의의 성분
- [0194] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은 상기 필수성분 이외에 안료분산제, 점착개선포합제, 레벨링제, 현상개선포합제, 산화저해제, 열중합 억제제 등을 적당하게 첨가할 수 있다. 특히 안료분산제는 착색 조성물중에 착색재료를 미세하게 분산하고 분산된 상태를 안정화하기 위해 품질안정성이 중요하기 때문에 특정한 경우에 혼합하는

것이 바람직하다.

- [0195] 안료분산제는 안료와 바인더 수지 양쪽에 친화성을 갖는 것이고, 예를 들면 비이온성, 양이온성 및 음이온성 계면활성제 및 폴리머 분산제를 들 수 있다. 이들 중에서 폴리머 분산제가 바람직하다. 특히 염기성 관능기, 예를 들면 1차, 2차 또는 3차 아미노기 등의 질소 함유 복소환기, 피리딘, 피리미딘 또는 피라진; 또는 아미드기 또는 우레탄기 등의 관능기를 함유하는 폴리머 분산제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0196] 본 발명의 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은 형광증백제, 계면활성제, 가소제, 난연제, 항산화제, UV흡수제, 발포제, 곰팡이제거제, 대전방지제, 자성체, 도전제, 향균/살균재료, 다공질흡착제, 향료 등을 목적에 따라서 더 함유해도 좋다.
- [0197] 또한, 본 발명의 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은 보존중 중합을 방지하기 위해 열중합 억제제를 함유해도 좋다. 열중합 억제제의 구체예로는 p-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 카테콜, tert-부틸카테콜, 페노티아진 및 메토퀴논을 들 수 있다.
- [0198] 2-7. 감광성 조성물의 배합비
- [0199] 본 발명의 감광성 조성물 중 (A)광중합 개시제계의 배합비는 1~40질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~30질량%이다. 상기 배합비가 1질량% 미만이면, 감광도가 열화될 수 있다. 상기 질량비가 40질량%를 초과하면 경화물의 기계강도가 감소될 수 있다.
- [0200] (B)바인더수지와 (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 사이에 배합비((B):(C))는 질량비로 95:5~50:50이고, 바람직하게는 90:10~60:40인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85:15~70:30이다. (B)바인더 수지의 배합비가 95 이상을 초과하면, 감광도가 열화될 수 있다. 한편, (B)바인더 수지의 배합비가 50 미만이면 패턴의 선폭이 두꺼워지는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0201] 2-8. 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 배합비
- [0202] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 각 성분의 배합비는 특별하게 제한되지 않지만, (E)유기용제를 제외하고 총합량(총고형분)에 대한 각 성분의 비가 하기 범위내에 있는 것이 바람직하다.
- [0203] (A)광중합 개시제계의 함량은 2~15질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~10질량%이다. 광중합개시제계의 함량이 너무 작으면 감광도 및 현상 래티튜드가 감소할 수 있다. 함량이 너무 크면 레지스트패턴의 폭이 포토마스크의 선폭보다 크게되는 경향이 있다.
- [0204] (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지의 함량은 10~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~25질량%이다. 바인더 수지의 함량이 너무 작으면 기관과 바인더의 접착성이 감소되거나 현상 래티튜드가 감소될 수 있다. 함량이 너무 크면 차광성이 감소할 수 있다.
- [0205] (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 함량은 2~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~15질량%이다. 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 함량이 너무 작으면, 감광도가 감소될 수 있다. 함량이 너무 크면 레지스트패턴의 폭이 포토마스크의 선폭보다 커지는 경향이 있다.
- [0206] (D)블랙안료의 함량은 40~80질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45~70질량%이다. 블랙안료의 함량이 너무 작으면 차광성이 감소될 수 있다. 함량이 너무 크면 감광도 및 기관과의 접착성이 감소될 수 있다.
- [0207] 3. 감광성 조성물의 제조방법 및 용도
- [0208] 안료를 함유하는 감광성 조성물은 3롤밀, 2롤밀, 샌드밀, 애틀리터, 볼밀, 니더 및 페인트 셰이커 등의 각종 분산수단을 사용해서 제조할 수 있다. 분산시에 중합반응 등에 의해 겔의 발생을 억제하기 위해 중합 억제제를 첨가할 수 있다. 안료 분산한 후에 모노머 및 광중합 개시제를 배합할 수 있다. 또한 안료를 잘 분산하기 위해 분산제를 적당량 첨가할 수 있다. 분산제는 안료가 분산되도록 하고, 분산후에 재응집을 방지한다. 적당한 유동성 또는 차광성 및 경화물의 기계적 특성 및 물성을 얻기 위해, 바륨 술피이트, 칼슘 카르보네이트, 실리카, 티타니아, 알루미늄 또는 알루미늄 분말 등의 제질안료를 본 발명의 감광성 조성물에 첨가해도 좋다.
- [0209] 본 발명의 감광성 조성물을 유리, 알루미늄, PET막 또는 폴리에스테르막 등의 기관에 스프레이 코팅, 스핀코팅, 롤코팅, 스크린코팅, 스프레드 코팅, 딥코팅 또는 캘린더 코팅 등의 도포법에 의해 도포할 수 있다. 여기서 적당한 도포특성을 얻기위해, 레벨링제 또는 소포제로서 소량의 실리콘 또는 불소계 계면활성제를 본 발명의 감광성 조성물에 첨가할 수 있다.

- [0210] 휘발성 용제를 증발시키기 위해, 상기 도포법 중 어느 하나로 도포된 감광성 조성물은 열풍오븐 또는 핫플레이트로 일반적으로 60~100℃에서 10~30분간 조건하에서 필요에 따라서 건조된다. 건조온도가 너무 높거나 가열시간이 너무 길면 중합 또는 가교가 부분적으로 발생되어 현상액중에 비노광부의 용해성이 감소되어 바람직하지 않은 소위 번(burn)을 일으킨다. 건조는 감압하에서 행해질 수 있다.
- [0211] 본 발명의 감광성 조성물로 특정 배열의 패턴을 형성하는 방법은 2개의 형태로 대략 분류된다. 하나는 감광성 조성물을 소망의 배열로 도포한 후 광으로 조사하여 경화하는 방법이다. 다른 하나는 기관위로 평평하게 감광성 조성물을 도포하고, 광으로 감광성 조성물을 조사하여 감광성 조성물을 경화시켜서 노광부에 소망의 배열을 형성한 후, 세정, 박리, 물리적 연마, 화학적 연마 등의 수단을 사용해서 미노광부를 제거해서 잔류하는 광경화물로 패턴을 형성하는 방법이다. 본 발명의 감광성 조성물의 경우에, 후자의 패턴형성 방법에 의해 특히 적당한 패턴을 형성할 수 있다.
- [0212] 유리 및 실리콘 등의 무기재료; 알루미늄, 스테레스 스틸 및 구리 등의 금속성 재료; PET, 폴리에스테르, 폴리이미드, 에폭시 수지, 폴리에틸렌 및 폴리카르보네이트 등의 수지 재료; 및 페이퍼 등을 본 발명의 패턴형성시에 사용되는 기관으로 사용할 수 있다. 기관의 표면에 산화처리, 산처리, 플라즈마 처리, 방전처리 등을 행하여 감광성 조성물의 접착성을 개선할 수 있다. 감광성 조성물은 보통 기관표면상에 존재하기 때문에, 기관의 두께는 임의로 조절할 수 있다. 광반응에 참여하지 않는 수지층은 감광성 조성물과 기관 사이에 형성될 수 있다.
- [0213] 상기 패턴형성에 있어서, 광조사후에 감광성 조성물의 미경화부를 용해하고 제거해서 현상처리를 행하는 경우, 현상액의 용제의 예로는 N-메틸 피롤리돈, 메탄올, 에탄올, 톨루엔, 시클로헥산, 이소프로판, 셀로솔브 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 크실렌, 에틸벤젠, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 에틸 락테이트, 메틸에틸 케톤, 아세톤, 시클로헥사논, N,N-디메틸 포름아미드, 아세토니트릴 및 알칼리 수용액을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 좋고, 그 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 트리메틸아민 또는 트리에틸아민 등의 염기성 기재 또는 계면활성제를 용제에 더 첨가해도 좋다.
- [0214] 알칼리 수용액의 예로는 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드, 소듐 카르보네이트 또는 포타슘 카르보네이트 등의 무기염; 및 하이드록시테트라메틸 암모늄 또는 하이드록시테트라에틸 암모늄 등의 유기염의 수용액을 들 수 있다. 이들을 각각 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0215] 본 발명의 감광성 조성물은 특히 미세 패턴을 형성하는 현상형 레지스트에 적당하게 사용할 수 있다. 그 구체예로는 광학판 형성 레지스트, 솔더 레지스트, 에칭 레지스트, 컬러필터 레지스트, 홀로그램, 광학조각 및 UV잉크를 들 수 있다.
- [0216] 4. 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 제조방법
- [0217] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은 (B)카르복실기를 갖는 바인더 수지, (E)유기용제, (D)블랙 안료 및 임의의 안료분산제를 혼합 또는 사전혼합하고; 상기 혼합물을 분산처리를 행하고, (C)에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 및 (A)광중합 개시제계를 반응물에 더 혼합 및 용해하는 단계에 의해 제조될 수 있다.
- [0218] 분산처리를 행하는 분산기는 2롤밀 및 3롤밀 등의 롤밀; 볼밀 및 진동볼밀 등의 볼밀; 페인트 컨디셔너; 연속식 디스크형 비드밀 및 연속식 환형 비드밀 등의 비드밀 중 어느 것이어도 좋다. 이들 중에서 특히 연속식 환형 비드밀은 단시간내에 분쇄 및 분산을 행할 수 있기 때문에 바람직하고, 분산후에 입자직경의 좁은 분포를 얻고, 분쇄 및 분산 중 쉬운 온도제어에 의해 분산액의 열화를 방지할 수 있다.
- [0219] 연속식 환형 비드밀은 비드를 교반하기 위해, 비드에 그루브를 갖는 로터(회전체)가 재료의 입구와 출구를 갖는 용기(실린더체)에 삽입된다. 로터와 용기로 이루어지는 이중 실린더의 겹부에 로터의 회전에 의해 비드를 이동하여 분쇄, 전단가공 및 그라인딩을 행하고, 효율적으로 블랙안료를 분쇄 및 분산한다. 용기의 끝부분을 통해 샘플을 도입한 후 미립자를 형성한 후 주입구의 반대측으로 방출된다. 이 처리는 소망의 입자크기 분포를 얻을 때까지 반복된다. 용어 "체류시간"은 시료가 용기에 실제로 분쇄 및 분산된 기간을 칭한다.
- [0220] 이러한 연속식 환형 비드밀은, 예를 들면 Inoue Manufacturing Inc.의 제품인 SPIKE MILL(상품명) 또는 Turbo Kogyo Co.,Ltd.의 제품인 OB-MILL(상품명)이어도 좋다.
- [0221] 연속식 환형 비드밀의 바람직한 분산조건은 하기이다. 사용된 비드크기(직경)은 0.2~1.5mm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4~1.0mm이다. 비드 크기가 0.2mm미만이면, 하나의 비드 중량이 너무 작아서 하나의 비드의 분쇄 에너지가 감소하고 안료의 분쇄를 방해한다. 비드크기가 1.5mm를 초과하면 비드 사이의 충돌주기가 감소되



어 단시간내에 카본 블랙의 분쇄를 행하는 것이 곤란하게 된다. 비드의 재료에 대해, 지르코니아 및 알루미늄 등의 세라믹 및 스텐레스 스틸 등의 비중 4 이상의 것은 분쇄효율을 개선하기 때문에 바람직하다.

[0222] 로터의 주속도는 5~20m/초인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8~15m/초이다. 주속도가 5m/초 미만이면, 안료는 충분히 분쇄되어 분산될 수 없다. 주속도가 20m/초를 초과하면 안료 분산의 온도가 마찰열에 의해 지나치게 상승하고 증점 등의 변질이 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

[0223] 분산의 온도는 10~60℃의 범위내에 있고, 보다 바람직하게는 실온~50℃의 범위이다. 온도가 10℃ 미만이면 분산액이 겔로에 의해 대기중의 수분과 혼합될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 온도가 60℃를 초과하면 증점 등의 변질이 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

[0224] 체류시간은 1~30분인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~20분이다. 체류시간이 1분 미만이면 분쇄 및 분산처리가 불충분하게 될 수 있다. 체류시간이 30분을 초과하면, 분산액은 열화된 후 증점될 수 있다.

[0225] 5. 컬러필터의 제조방법

[0226] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 화합물을 사용한 컬러필터의 제조방법을 설명한다. 여기서 액정 디스플레이 장치의 컬러필터에 대해 설명하고, 블랙 매트릭스 레지스트 조성물, 화소 및 보호막 순서로 적층된다.

[0227] 본 발명의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 투명한 기관에 도포한다. 그 다음에 용제를 오븐 등에서 건조한 후, 포토마스크를 통한 노광현상에 의해 블랙 매트릭스 패턴을 형성하고 후베이킹해서 블랙 매트릭스의 형성을 완성했다.

[0228] 투명한 기관의 예로는, 특별히 제한되지 않지만 석영유리, 보로실리케이트 유리 및 실리카 도포 표면을 갖는 라임 소다 유리 등의 무기질 유리; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀, 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리술폰을 포함하는 열가소성 플라스틱의 필름 및 시트; 및 에폭시 수지 및 폴리에스테르 수지 등의 열경화성 플라스틱의 필름 또는 시트를 들 수 있다. 이러한 투명한 기관은 기관 표면의 접착성 등의 물성을 개선하기 위해 코로나 방전처리, 오존처리, 또는 실란 커플링제 및 우레탄 폴리머 등의 각종 폴리머로의 박막처리 중 어느 하나를 사전에 행해도 좋다.

[0229] 도포방법으로는 딥코팅; 롤코터, 와이어바, 플로우 코터 및 다이 코터를 사용한 것; 스프레이 코팅 및 스피너 등을 사용한 회전방법을 적당하게 사용할 수 있다.

[0230] 용제는 핫플레이트, IR 오븐 또는 순환식오븐 등의 건조장치로 건조한다. 바람직한 건조조건은 40~150℃의 온도, 10초~60분의 건조시간을 들 수 있다. 또한 용제는 진공으로 건조할 수 있다.

[0231] 노광방법은 상기 시료위에 50~200 $\mu$ m 공극(갭)을 형성하고; 그 위에 포토마스크를 두고; 화상노광을 행하는 단계를 포함한다. 노광에 사용될 수 있는 광원의 예로는 크세논 램프, 고압수은 램프, 초고압수은 램프, 금속 할라이드 램프, 중압 수은 램프 및 저압 수은 램프 등의 램프광원; 및 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저 및 질소 레이저 등의 레이저원을 들 수 있다. 특정 조사파장을 갖는 광만을 사용하는 경우, 광학필터를 사용할 수 있다.

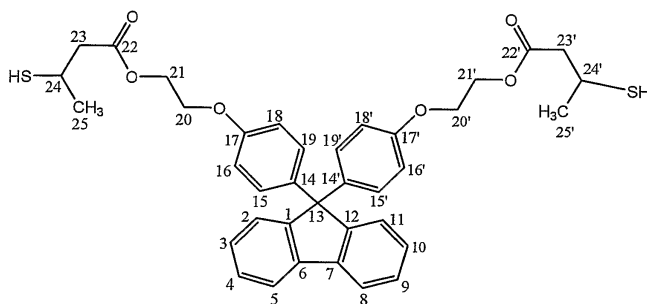
[0232] 현상처리는 현상액을 사용해서 딥핑, 샤워 또는 패들법 등에 의해 레지스트를 현상한다. 현상액은 미노광부의 레지스트막을 용해할 수 있는 용제이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 아세톤, 메틸렌 클로라이드, 트리클렌 및 시클로헥산 등의 유기용제를 사용할 수 있지만, 많은 유기용제는 환경오염, 인체에 대한 유해성 및 화재위험성을 일으킬 수 있다. 따라서 이러한 위험성이 없는 알칼리 현상액을 사용하는 것이 바람직하다. 알칼리 현상액의 예로는 소듐 카르보네이트, 포타슘 카르보네이트, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 등의 무기 알칼리제; 및 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 등의 유기알칼리제를 함유하는 수용액을 들 수 있다. 필요에 따라서 계면활성제, 수용성 유기용제, 및 하이드록실기 또는 카르복실기를 갖는 저분자 화합물을 알칼리 현상액에 첨가할 수 있다. 특히 현상성, 해상성, 스컴 등에 대한 영향을 개선하기 때문에 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0233] 현상액용 계면활성제는 각각 소듐 나프탈렌술포네이트기 또는 소듐 벤젠술포네이트기를 갖는 음이온성 계면활성제; 각각 폴리알킬렌옥시기를 갖는 비이온성 계면활성제; 및 각각 테트라알킬암모늄기를 갖는 양이온성 계면활성제를 들 수 있다. 현상방법은 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 현상은 바람직하게는 10~50℃, 보다 바람직하게는 15~45℃의 현상온도에서, 침지현상, 스프레이현상, 브러쉬 현상 또는 초음파 현상 등의 방법으로 행해진다.

- [0234] 후베이킹은 용제건조에서 사용된 것과 동일한 장치를 사용해서 150~300℃의 온도에서 1~120분간 행해진다.
- [0235] 이와같이 얻어진 블랙 매트릭스의 막두께는 0.1~1.5 $\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~1.2 $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 또한 상기 범위에서 막두께를 갖는 블랙 매트릭스의 광학밀도는 그 기능 달성하기 위해 3 이상인 것이 바람직하다.
- [0236] 이 단계에서 블랙 매트릭스 간에 약 20~200 $\mu\text{m}$ 의 개구를 갖는 블랙 매트릭스 패턴을 형성한다. 후공정에서 이 공간에서 화소가 형성된다.
- [0237] 다음에 복수색의 화소는 블랙 매트릭스의 개구에서 형성된다. 각 화소의 색은 보통 (R)빨강, (G)녹색 및 (B)청색의 3색 중 어느 것이며, 감광성 조성물은 안료 또는 염료로 착색된다. 우선, 착색된 감광성조성물을 블랙 매트릭스 패턴이 놓여진 투명한 기판위로 도포한다. 이어서 오븐 등으로 용제를 건조해서 블랙 매트릭스의 전체 표면에 제1색의 착색층을 형성한다. 일반적으로 컬러필터는 복수색의 화소를 포함해서, 그 소망하지 않는 부분은 포토리소그래피로 제거해서 소망의 제1색 화소패턴을 형성할 수 있다. 화소 막두께는 약0.5~3 $\mu\text{m}$ 이다. 이 과정을 필요로 하는 색의 화소에 대해 반복해서 복수색의 화소를 형성하여 컬러필터를 형성한다. 각 화소를 형성하는 과정에 사용된 장치 및 제제는 블랙 매트릭스의 형성에 사용된 것과 동일하지만, 서로 달라도 어떤 문제는 없다.
- [0238] 그 후에, 필요에 따라서 보호막을 적층한다. 보호막의 재료는, 특별하게 제한되지 않지만 아크릴 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 및 폴리이미드 수지를 들 수 있다.
- [0239] 또한 상기 이외에 방법으로, 투명한 기판위에 미리 패턴화소를 형성하고; 그 위에 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 도포하고; 투명한 기판면으로부터 조성물을 노광하고; 마스크로서 화소를 사용해서 화소간의 블랙 매트릭스를 형성하는 소위 백사이드 노광법 등을 사용할 수 있다.
- [0240] 최후에, 필요에 따라서 ITO 투명전극을 적층하고 임의의 종래의 방법을 사용해서 패턴닝해도 좋다.

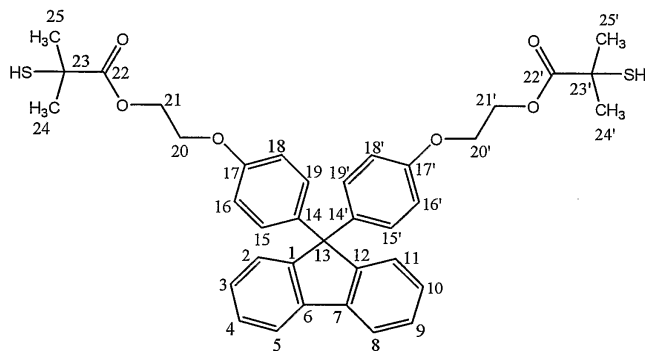
## 실시예

- [0245] 이하, 본 발명은 티올화합물, 광라디칼 발생제 및 측쇄에 카르복실기를 갖는 바인더 수지의 합성예; 블랙 안료 분산액의 조제; 및 본 발명의 감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 실시예 및 비교예를 참조하여 더 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 실시예에 의해 제한되지 않는다. 실시에서, "부"는 질량부를 의미하고, "%"는 질량%를 의미한다.
- [0246] 합성예1:9,9-비스{4-(3-메르캅토부틸옥시에톡시)페닐}플루오렌(BFMB)(식(10)의 화합물)의 합성.



- [0247]
- [0248] 9,9-비스{4-(2-하이드록시에톡시)페닐}플루오렌(Yixing Fine Chemical Co, Ltd.제품) 26.97g (61.5mmol), 3-메르캅토 부티르산(Yodo Chemical Co.,Ltd.의 제품) 15.52g (129mmol), p-톨루엔술폰산 1수화물(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 0.49g (2.6mmol), 및 톨루엔(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 20g을 100ml 체적 가지형 플라스크에 주입하고, Dean-Stark 장치 및 냉각관을 상기 플라스크에 장착했다.내용물을 교반하면서 오일배스에서 온도 140℃로 가열했다. 반응 시작 3시간후에 반응혼합물을 냉각하고, 10% 소듐 하이드로젠 카르보네이트 수용액 100ml로 반응혼합물을 중화했다. 또한 반응혼합물을 이온 교환수에서 3회 세정한 후, 무수 마그네슘 술페이트(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품)으로 탈수·건조를 행했다. 다음에 톨루엔을 증류제거하고, 고성능 액체크로마토그래피에 의한 순도가 98.2%의 BFMB 38.41g (수율97.1%)을 얻었다. 얻어진 BFMB는 고점성의 무색 투명 액체이었다. BFMB의 조성식은  $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2$ 이고, 분자량은 642.89이었다.
- [0249] 합성예 2:9,9-비스{ 4- (2-메르캅토이소부틸옥시에톡시)페닐}플루오렌(BFMI B) (식 (11)의 화합물)의

합성



[0250]

[0251]

9,9-비스{ 4- (2-하이드록시에톡시)페닐}플루오렌 10.00g (22.8mmol), 2-메르캅토 이소 부티르산(Yodo Chemical Co.,Ltd.의 제품) 5.76g (47.9mmol), p-톨루엔술폰산·1수화물(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 0.20g (1.1mmol), 톨루엔(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 10g을 50ml 체적 가지형 플라스크에 투입하고, Dean-Stark 장치 및 냉각관을 상기 플라스크에 장착했다. 내용물을 교반하면서 오일 배스에서 온도 140℃로 가열했다. 반응 시작 4시간후에 반응혼합물을 냉각하고, 10% 소듐 하이드로젠 카르보네이트 수용액 50ml로, 반응혼합물을 중화했다. 또한 반응혼합물을 이온 교환수로 3회 세정한 후, 무수 마그네슘 술페이트(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품)으로 탈수·건조를 행했다. 다음에 톨루엔을 증류제거하고, 고성능 액체크로마토그래피에 의한 순도가 90.6%의 BFMB 12.76g (수율86.8%)을 얻었다. 얻어진 BFMB은 고점도의 무색 투명의 액체이었다. BFMB의 조성식은  $C_{37}H_{38}O_6S_2$ , 분자량은 642.89이다. 얻어진 BFMB은 실리카겔에 의한 컬럼크로마토그래피로, 정제를 행했다. 실리카겔은 Wako Gel C-200을 사용하고, 용출용매로서 n-헥산/에틸 아세테이트=4/1(용적비)을 사용했다.

[0252]

정제에 의해 얻어진 BFMB의 고성능 액체크로마토그래피에 의한 순도가 98.5%이었다.

[0253]

합성에 3:에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토 부틸레이트) (EGMB)의 합성

[0254]

일본 특허공개 제2004-149755호 공보에 기재된 방법으로 EGMB를 합성했다.

[0255]

합성에 4:트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토 부틸레이트) (TPMB)의 합성

[0256]

일본 특허공개 제2004-149755호 공보에 기재된 방법으로 TPMB를 합성했다.

[0257]

합성에 5:에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토 이소부틸레이트) (EGMIB)의 합성

[0258]

일본 특허공개 제2004-149755호 공보에 기재된 방법에서 EGMIB를 합성했다.

[0259]

[분석 조건]

[0260]

합성해서 얻어진 식(1)로 나타낸 티올 화합물의 순도는, 이하에 나타내는 고성능 액체크로마토그래피로 측정했다.

[0261]

칼럼: Shodex 5C84E (Showa Denko K.K.의 제품),

[0262]

용리액조성:아세토니트릴/물=3/1(체적비), 2mM 테트라-n-부틸암모늄 퍼클로레이트,

[0263]

펌프: LC-10AD (Shimadzu Corp.의 제품),

[0264]

용리액유속:1.0ml/분,

[0265]

온도:40℃,

[0266]

검출기:UV 검출기 SPD-M10AVP (Shimadzu Corp.의 제품),

[0267]

검출 파장:210nm.

[0268]

[확인 분석]

[0269]

(1)BFMB

- [0270] ·  $^1\text{H-NMR}$
- BFMB의  $^1\text{H-NMR}$  차트는 도1에 도시되었다.  $^1\text{H-NMR}$ 은 JEOL,Ltd.의 제품인 JNM-AL400을 사용한 중수소 클로로포름에서 측정되었고, 각 화학이동의 주피크의 할당을 행했다.
- [0271]  $^1\text{H-NMR}$ :
- [0272] 1.346, 1.363ppm:25,25'의 메틸기의 수소원자,
- [0273] 1.817,1.834ppm:메르캅토기의 수소원자,
- [0274] 2.6ppm:23,23'의 메틸렌기의 수소원자,
- [0275] 3.3ppm:24,24'의 메틴기의 수소원자
- [0276] ·  $^{13}\text{C-NMR}$
- [0277] BFMB의  $^{13}\text{C-NMR}$  차트는 도2에 도시되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 은 JEOL,Ltd.의 제품인 JNM-AL400을 사용해서 중수소 클로로포름에서 측정되었고, 각 화학이동의 주피크의 할당을 행하였다.
- [0278]  $^{13}\text{C-NMR}$ :
- [0279] 24.81ppm:25,25'의 메틸기의 탄소원자,
- [0280] 31.18ppm:24,24'의 메틴기의 탄소원자,
- [0281] 45.70ppm:23,23'의메틸렌기의 탄소원자, 및
- [0282] 170.94ppm:22,22'의 카르보닐기의 탄소원자
- [0283] (2)BFMIB
- [0284] ·  $^1\text{H-NMR}$
- [0285] BFMIB의  $^1\text{H-NMR}$  차트는 도3 도시되었다.  $^1\text{H-NMR}$ 은 JEOL,LTD.의 제품인 JNM-AL400을 사용한 중수소화 클로로포름에서 측정되었고, 각 화학이동의 주피크의 할당을 행했다.
- [0286]  $^1\text{H-NMR}$ :
- [0287] 1.525, 1.552ppm:24,25,24',25'의 메틸기의 수소원자,
- [0288] 2.423ppm:메르캅토기의 수소원자,
- [0289] ·  $^{13}\text{C-NMR}$
- [0290] BFMIB의  $^{13}\text{C-NMR}$  차트는 도4에 도시되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 은 JEOL,Ltd.의 측정된 JNM-AL400을 사용해서 중수소 클로로포름에 측정되었고, 각 화학이동의 주피크의 할당을 행하였다.
- [0291]  $^{13}\text{C-NMR}$ :
- [0292] 29.20ppm:24,25,24',25'의 메틸기의 탄소원자,
- [0293] 45.08ppm:23,23'의 메틴기의 탄소원자,
- [0294] 175.05ppm:22,22'의 카르보닐기의 탄소원자
- [0295] (2)광라디칼 발생제의 합성
- [0296] 합성예 6:2,2' -비스(2-클로로 페닐)-4,4' , 5,5' -테트라키스(4-메틸페닐)-1,2' -비이미다졸(이하, MH A B I 약칭)의 합성
- [0297] 4,4' -디메틸벤질(Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.의 제품) 27.50g (115mm o l), o-클로르벤즈알데히드(Tokyo

Kasei Kogyo Co.,Ltd의 제품) 16.25g (116mm o l), 암모늄 아세테이트(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 69.45g (901mm o l), 아세트산(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 450g을 1L 체적의 가지형 플라스크에 주입하였다.

상기 내용물을 교반하면서 117℃로 5시간 반응했다. 상기 반응액을 냉각한 후, 교반하고 있는 탈이온수 2L에 천천히 투입하여 2-(2-클로로페닐)-4,5-비스(4-메틸페닐)이미다졸을 식출했다. 그 후에 2-(2-클로로페닐)-4,5-비스(4-메틸페닐)이미다졸을 여과 수세후, 메틸렌 클로라이드(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 500g에 용해하고, 2L 체적의 4구 플라스크에 주입하고, 5~10℃가 되도록 냉각했다. 이 용액에 포타슘 페리시아나이드(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품)117.6g (357mm o l), 소듐 하이드록사이드(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품)44.7g, 및 탈이온수 600g의 혼합액을 1시간 걸쳐서 교반하면서 첨가하고, 실온하에서 18시간 반응을 행했다. 상기 반응혼합물은 탈이온수로 3회 세정한 후, 무수 마그네슘 술페이트(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품) 약 50g으로 탈수 처리하였다. 그 다음에, 메틸렌 클로라이드를 감압하에서 증류제거한 결과, MHAB I의 결정이 생겼다. MHAB I는 에탄올(Junsei Chemicals Co.,Ltd.의 제품)에 의해 재결정하고, 여과, 건조한 결과 담황색결정 36.5g (수율88.7%)을 얻을 수 있었다.

[0298] (3)측쇄에 카르복실기를 갖는 바인더 수지의 합성

[0299] 합성에 7:EP-1의 합성

[0300] 에피코트1004(비스페놀A형 에폭시수지, 에폭시 당량 925; Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.의 제품) 185g, 아크릴산 14.4g, 하이드로퀴논 0.20g 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 아세테이트(Daicel Chemical Industries, Ltd.의 제품;이하, DGEA로 약기한다) 197g을 주입하고, 95℃까지 가열하였다. 상기 혼합물이 균일하게 용해한 것을 확인후, 트리페닐 포스핀 2.0g을 주입하고, 100℃까지 가열해서, 약30시간 반응시켜, 산가 0.5mg KOH/g의 반응물을 얻었다. 이것에, 테트라하이드로 무수 프탈산(New Japan Chemical Co.,Ltd.의 제품) 96.0g을 주입하고, 90℃로 가열해 약6시간 반응시켜 IR에서 산무수물의 흡수의 소실을 확인하고, 고형분 산가 119mg KOH/g, 고형분농도 60%의 에폭시아크릴레이트 수지EP-1을 얻었다.

[0301] 합성에 8:EP-2의 합성

[0302] 에피코트1004(비스페놀A형 에폭시수지, 에폭시 당량 925;Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.의 제품) 185g, 아크릴산 14.4g, 하이드로퀴논 0.20g, 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 아세테이트(DGEA) (Daicel Chemical Industries, Ltd.의 제품) 197g을 주입하고, 95℃로 가열하였다. 상기 혼합물이 균일하게 용해한 것을 확인후, 트리페닐 포스핀 2.0g을 주입하고, 100℃로 가열하고, 약30시간 반응시켜, 산가0.5mg KOH/g의 반응물을 얻었다. 이것에, 테트라하이드로 무수 프탈산(New Japan Chemical Co.,Ltd.의 제품) 70.0g을 주입하고, 90℃로 가열해 약6시간 반응시켜 적외선흡수스펙트럼(IR)에서 산무수물의 흡수의 소실을 확인하고, 고형분산가 95mg KOH/g, 고형분농도 60%의 에폭시아크릴레이트 수지EP-2을 얻었다.

[0303] 합성에 9:AP-1의 합성

[0304] 적하 깔때기, 온도계, 냉각관, 및 교반기를 장착한 4구 플라스크에 메타크릴산(MA) (Kyoisha Chemical Co.,Ltd.의 제품)37.5g, 메틸 메타크릴레이트(MMA) (Kyoisha Chemical Co.,Ltd.의 제품, 이하 MMA로 약기한다) 19.0g, n-부틸 메타크릴레이트(BMA) (Kyoisha Chemical Co.,Ltd.의 제품) 18.5g, 2-메르캅토 에탄올(Wako Pure Chemical Industry, Co.,Ltd.의 제품) 0.75g, 및 프로필렌글리콜 메틸에테르(PGM) (Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.의 제품)225.0g을 주입하고, 1시간동안 4구 플라스크내를 질소치환했다. 또한 상기 플라스크를 오일배쓰에서 90℃까지 가온하고, MA37.5g, MMA19.0g, BMA18.5g, 2-메르캅토 에탄올0.75g, PGM 225.0g, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (Wako Pure Chemical Industry, Co.,Ltd.의 제품) 3.2g의 혼합액을 1시간 걸쳐서 서서히 적하했다. 3시간 중합을 행한 후 100℃까지 가열하고, AIBN 1.0g과 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트(PMA) (Daicel Chemical Industries,Ltd.의 제품)15.0g의 혼합액을 혼합하고 또한 1.5시간중합을 행한 후 방치하여 냉각했다. 그 후 4구 플라스크내를 공기치환하고, 이어서, 상기 플라스크에 글리시딜 메타크릴레이트(GMA) (Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.의 제품)61.5질량부, 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드(TBAB)(Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.의 제품)3.6g 및 메토퀸(Junsei Chemical, Co.,Ltd.의 제품) 0.15g을 더해, 80℃로 8시간 반응을 행하고, 아크릴 공중합체의 카르복실기에 GMA를 부가시켰다. 따라서, GMA부가 아크릴 공중합체(AP-1)을 얻었다. AP-1의 고형분농도는 30.5%, 고형분산가는 116mg KOH/g, GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량은 14,000이었다.

[0305] (4)감광성 조성물에 사용된 안료분산액1의 조제



[0306] 300ml 체적 스텐레스 스틸캔에, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(이하, PMA로 약기, Daicel Chemical Industries, Ltd.의 제품) 113.5g에 Ajisper PB822(안료분산제, Ajinomoto-Fine-Techno Co.,Inc.의 제품) 1.98g을 용해한 후 EP-1 12.54g, Special Black 350(카본 블랙, Degussa Co.,Ltd.의 제품) 15.0g 및 13M-C(티타늄 블랙, Mitsubishi Materials Corporation의 제품) 15.0g을 혼합했다. 이어서 직경 0.65mm의 지르코늄 비드 200g을 반응 혼합물에 첨가하고, 페인트 컨디셔너(Asada Iron Works Co.,Ltd.의 제품)으로 3시간동안 분산처리를 행하였다. 상기 안료분산액을 기공크기 0.8 $\mu$ m의 여과지로 여과해서 블랙 안료 분산액을 조제했다.

[0307] (5)블랙 매트릭스 레지스트 조성물에 사용된 블랙 안료 분산액의 조제

[0308] 분산액2:

[0309] 시클로헥사논(CH) 1,874g, PMA 1,874g의 혼합 용제에, 분산제 Ajisper PB822(Ajinomoto-Fine-Techno Co.,Inc.의 제품) 57g을 용해한 후, EP-1(고형분: 190g) 317g을 혼합했다. 이어서, 블랙안료로서 카본 블랙 Special Black 350(SB350) (Degussa Co.,Ltd.의 제품) 439g, 티타늄 블랙 13M-C (Mitsubishi Materials Corporation의 제품) 439g을 혼합한 후, 분산기로 선혼합을 행했다. 또한 이 혼합액을 연속 애플라형 비드밀(상품명: SpikeMill, 형식: SHG-4C;Inoue Manufacturing Co.,Ltd.의 제품)로 분산을 행했다. 사용한 비드는 지름0.40mm의 지르코늄 비드이고, 용기내의 비드 충전율은 80체적%로 했다. 로터의 주속은 12m/초, 블랙 안료 분산액의 토출량은 1리터/분, 온도는 약30℃가 되도록 설정했다.블랙안료 분산액의 체류시간은 6분(운전시간:1시간)으로 설정했다.상기 방법에 의해 분산액 2을 얻었다.

[0310] 분산액 3 및 4:

[0311] 분산액 2와 같은 방법에 의해 표1에 나타내는 조성에서 분산액 3 및 4을 얻었다.

[0312] (표1)

|                      | 분산액 2 |         |               | 분산액 3 |         |               | 분산액 4 |         |               |
|----------------------|-------|---------|---------------|-------|---------|---------------|-------|---------|---------------|
|                      | 배합량   | 고형분의 조성 | 고형분의 조성 (질량%) | 배합량   | 고형분의 조성 | 고형분의 조성 (질량%) | 배합량   | 고형분의 조성 | 고형분의 조성 (질량%) |
|                      | (g)   | (g)     |               | (g)   | (g)     |               | (g)   | (g)     |               |
| 블랙 안료 분산액            |       |         |               |       |         |               |       |         |               |
| Special Black 350 *1 | 439   | 439     | 39.0          | 439   | 439     | 39.0          | 439   | 439     | 39.0          |
| 13M-C *2             | 439   | 439     | 39.0          | 439   | 439     | 39.0          | 439   | 439     | 39.0          |
| Ajisper PB822 *3     | 57    | 57      | 5.1           | 57    | 57      | 5.1           | 57    | 57      | 5.1           |
| EP-1                 | 317   | 190     | 16.9          | -     | -       | -             | -     | -       | -             |
| EP-2                 | -     | -       | -             | 317   | 190     | 16.9          | -     | -       | -             |
| AP-1                 | -     | -       | -             | -     | -       | -             | 623   | 190     | 16.9          |
| 유기용제                 |       |         |               |       |         |               |       |         |               |
| PMA *4               | 1874  | -       | -             | 1874  | -       | -             | 1721  | -       | -             |
| CH *5                | 1874  | -       | -             | 1874  | -       | -             | 1721  | -       | -             |
| 총합계                  | 5000  | 1125    | 100.0         | 5000  | 1125    | 100.0         | 5000  | 1125    | 100.0         |

[0313]

[0314] \*1:Degussa AG에 의해 제조된 카본 블랙

[0315] \*2:Mitsubishi Materials Corporation에 의해 제조된 티타늄 블랙

[0316] \*3:Ajinomoto-Fine-Techno Co.,Inc.에 의해 제조된 안료분산제

[0317] \*4:Daicel Chemical Industries, Ltd.에 의해 제조된 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트

[0318] \*5:Wako Pure Chemical Industries, Co.,Ltd.에 의해 제조된 시클로헥사논

[0319] (6)감광성 조성물의 조제

[0320] 실시예1~3 및 비교예1~3의 감광성 조성물을 표2 및 3에 열거된 조성물에 따라서 제조했다.

[0321] (7)블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 조제

[0322] 표4~6에 열거된 조성물에서 실시예 4~9 및 비교예 4~6의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 조제했다.

[0323] (8)감광성 조성물 및 블랙 매트릭스 레지스트 조성물의 평가

- [0324] [적당한 현상 시간]
- [0325] 유리 기판(크기:100×100×1mm)에 실시예 1~3, 및 비교예 1~3의 감광성 조성물 각각 및 실시예4~9 및 비교예 4~6의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 각각 도포해서 스핀도포로 막두께가 약1 $\mu$ m이 되도록 건조막을 형성한 후, 실온에서 5분간 방치후, 90℃로 3분간 용제를 건조했다. 또한 초고압수은램프를 장착한 노광 장치(상 품 명 :MultiLight ML-251A/B, Ushio Inc.의 제품)로 석영제의 포토마스크를 거쳐서 100m j / c m<sup>2</sup> 노광하고, 광경화 했다. 노광량은 자외선적산 광량계(상 품 명:U I T 150, Usio Inc.의 제품, 수광부: U V D-S365)를 이용하여 측정했다. 또한 얻어진 석영제 포토마스크에는 선/공간이 4, 6, 8, 10, 20, 50, 100 $\mu$ m의 패턴과, 선이 4, 6, 8, 10, 20, 50, 100 $\mu$ m, 스페이스가 모두 50 $\mu$ m의 패턴이 형성된 것을 사용했다.
- [0326] 노광·경화한 감광성 조성물의 피막은, 포타슘 카르보네이트를 함유하는 알칼리 현상장치인 developer 9033(Shipley Far East.,Co.Ltd.의 제품) 0.25%, 소디움 도데실벤젠술포네이트(Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.의 제품) 0.03%을 함유하는 수용액(21℃)으로, 스핀 현상 장치(A D-1200;Takizawa industries,Co.,Ltd.의 제품)의 시간을 바꾸어서 알칼리 현상을 행하였다. 그 후, 광학현미경(V H-Z250;Keyence Corp.의 제품)을 사용하고, 노광에 의해 형성된 각각의 선의 선폭을 측정했다. 적당한 현상 시간은, 포토마스크의 선이 20 $\mu$ m, 스페이스가 50 $\mu$ m의 선폭의 부분에서, 광경화해서 얻어진 선의 선폭이 거의 20 $\mu$ m이 되는 시간으로 했다.
- [0327] [해상도]
- [0328] 실시예 1~3 및 비교예 1~3의 감광성 조성물 각각 및 실시예4~9 및 비교예 4~6의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 각각 상기 적당한 현상 시간과 같은 방법으로, 용제를 건조, 노광후에, 적성현상 시간동안 알칼리 현상을 행 했다. 또한 광학현미경(V H-Z250;Keyence Corp.의 제품)을 사용하고, 선/공간의 패턴이, 노광에 의해 형성된 포토마스크와 같은 패턴으로 형성되어 있는 최소의 선폭을 측정했다. 결과는 표2~6에 나타낸다.
- [0329] [현상 래티튜드]
- [0330] 실시예 1~2 및 비교예 1~3의 감광성 조성물 각각 및 실시예4~9 및 비교예 4~6의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 각각 상기 적당한 현상 시간과 같은 방법으로, 용제를 건조, 노광후에, 적당한 현상 시간 또는 적당한 현상 시간+30초간 알칼리 현상을 행했다. 또한 광학현미경(V H-Z250;Keyence Corp.의 제품)을 사용하고, 포토마스크의 선이 4, 6, 8, 10, 20, 50 및 100 $\mu$ m으로, 공간이 모두 50 $\mu$ m의 패턴인 부분에 있어서, 최소의 선폭을 측정 했다. 결과는 표2~6에 나타낸다.
- [0331] [O D 값(광학농도)]
- [0332] 실시예 4~9, 비교예 4~6의 블랙 매트릭스 레지스트 조성물을 각각 유리 기판(크기:100×100mm)에 스핀코트하 고, 실온에서 5분간 건조후, 또한 3분간 90℃로 용제를 건조했다. 초고압수은램프로 100m j / c m<sup>2</sup> 노광한 후, 230℃, 60분간 후베이킹 하였다. 얻어진 레지스트 도포한 유리 기판을 이용하여 O D 값을 측정했다. O D 값은 공지의 O D 값의 표준판으로 550 n m에 있어서의 투과율을 측정함으로써 검량선을 작성했다. 다음에 각 실시예, 및 비교예의 레지스트 도포한 유리 기판의 550 n m에 있어서의 투과율을 측정하는 함으로써, O D 값을 산출했다. 결과는 표4~6에 나타낸다.

[0333] (표2)

|                 |                             |                | 실시예 1   |             | 실시예 2   |             | 실시예 3   |             |
|-----------------|-----------------------------|----------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
|                 |                             |                | 배합량     | 고형분<br>의 조성 | 배합량     | 고형분<br>의 조성 | 배합량     | 고형분<br>의 조성 |
|                 |                             |                | (g)     | (질량%)       | (g)     | (질량%)       | (g)     | (질량%)       |
| 광광성 조성물<br>의 성분 | 블랙 안료 분산액                   |                | 65.0    | 84.4        | 65.0    | 84.4        | 65.0    | 84.4        |
|                 | (Special Black 350)*1       |                | (6.18)  | (32.1)      | (6.18)  | (32.1)      | (6.18)  | (32.1)      |
|                 | (13M-C) *2                  |                | (6.18)  | (32.1)      | (6.18)  | (32.1)      | (6.18)  | (32.1)      |
|                 | (Aijisper PB822)*3          |                | (0.81)  | (4.2)       | (0.81)  | (4.2)       | (0.81)  | (4.2)       |
|                 | (EP-1)                      |                | (3.09)  | (16.0)      | (3.09)  | (16.0)      | (3.09)  | (16.0)      |
|                 | (PMA) *4                    |                | (46.68) | (-)         | (46.68) | (-)         | (46.68) | (-)         |
|                 | (DGEA) *5                   |                | (2.06)  | (-)         | (2.06)  | (-)         | (2.06)  | (-)         |
|                 |                             |                |         |             |         |             |         |             |
|                 | 에틸렌성 불포화기를<br>갖는 화합물        |                |         |             |         |             |         |             |
|                 | Light-Acrylate<br>BP-4EA *6 |                | 0.50    | 2.6         | 0.20    | 1.0         | 0.50    | 2.6         |
|                 | Aronix M-400 *7             |                | 0.50    | 2.6         | 0.50    | 2.6         | 0.50    | 2.6         |
|                 | 광중합 개시제계                    |                |         |             |         |             |         |             |
|                 | EMK*8                       |                | 0.30    | 1.5         | 0.30    | 1.5         | 0.30    | 1.5         |
|                 | MHABI                       |                | 1.00    | 5.2         | -       | -           | 1.00    | 5.2         |
|                 | Irgacure 907*9              |                | -       | -           | 1.00    | 5.2         | -       | -           |
|                 | 티올화합물                       |                |         |             |         |             |         |             |
|                 | BFMB                        |                | 0.70    | 3.6         | 1.00    | 5.2         | -       | -           |
|                 | BFMIB                       |                | -       | -           | -       | -           | 0.70    | 3.6         |
|                 | 유기용제                        |                |         |             |         |             |         |             |
|                 | 시클로헥사논                      |                | 31.98   | -           | 31.98   | -           | 31.98   | -           |
| 레벨링제            |                             |                |         |             |         |             |         |             |
| Megafac R08*10  |                             | 0.02           | 0.1     | 0.02        | 0.1     | 0.02        | 0.1     |             |
| 총합계             |                             | 100.0          | 100.0   | 100.0       | 100.0   | 100.0       | 100.0   |             |
| 평가항목            | 적성현상시간<br>(초)               |                | 35      |             | 25      |             | 40      |             |
|                 | 해상도<br>(선/공간 μm)            |                | 6       |             | 6       |             | 8       |             |
|                 | 현상<br>래티튜드<br>(μm)          | 적성현상시간         | 4       |             | 4       |             | 6       |             |
|                 |                             | 적성현상시간<br>+30초 | 6       |             | 6       |             | 6       |             |

[0334]

[0335] \*1:Degussa AG에 의해 제조된 카본 블랙

[0336] \*2:Mitsubishi Materials Corporation에 의해 제조된 티타늄 블랙

[0337] \*3:Ajinomoto-Fine-Techno Co.,Inc.에 의해 제조된 안료분산제

[0338] \*4:Daicel Chemical Industries, Ltd.에 의해 제조된 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트

[0339] \*5:Daicel Chemical Industries, Ltd.에 의해 제조된 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트

[0340] \*6:Kyoisha Chemical Co.,Ltd.의 제품인 비스페놀A의 4몰 E0 부가물의 디아크릴레이트

[0341] \*7:Toagosei Co.,Ltd.의 제품인 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트

[0342] \*8:Hodogaya Chemical Co.,Ltd.의 제품인 N,N-비스(디에틸아미노)벤조페논

[0343] \*9:Chiba Specialty Chemicals K.K.의 제품인 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노프로판-1-온

[0344] \*10:Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated의 제품인 플루오린 화합물



[0345] (표3)

|                 |                          | 비교예 1          |                      | 비교예 2      |                      | 비교예 3      |                      |
|-----------------|--------------------------|----------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
|                 |                          | 배합량<br>(g)     | 고형분<br>의 조성<br>(질량%) | 배합량<br>(g) | 고형분<br>의 조성<br>(질량%) | 배합량<br>(g) | 고형분<br>의 조성<br>(질량%) |
| 감광성 조성물<br>의 성분 | 블랙 안료 분산액                | 65.0           | 84.4                 | 65.0       | 84.4                 | 65.0       | 84.4                 |
|                 | (Special Black 350)      | (6.18)         | (32.1)               | (6.18)     | (32.1)               | (6.18)     | (32.1)               |
|                 | (13M-C)                  | (6.18)         | (32.1)               | (6.18)     | (32.1)               | (6.18)     | (32.1)               |
|                 | (Ajisper PB822)          | (0.81)         | (4.2)                | (0.81)     | (4.2)                | (0.81)     | (4.2)                |
|                 | (EP-1)                   | (3.09)         | (16.0)               | (3.09)     | (16.0)               | (3.09)     | (16.0)               |
|                 | (PMA)                    | (46.68)        | (-)                  | (46.68)    | (-)                  | (46.68)    | (-)                  |
|                 | (DGEA)                   | (2.06)         | (-)                  | (2.06)     | (-)                  | (2.06)     | (-)                  |
|                 |                          |                |                      |            |                      |            |                      |
|                 | 에틸렌성 불포화기를<br>갖는 화합물     |                |                      |            |                      |            |                      |
|                 | Light-Acrylate<br>BP-4EA | 0.50           | 2.6                  | 0.50       | 2.6                  | 0.50       | 2.6                  |
|                 | Aronix M-400             | 0.50           | 2.6                  | 0.50       | 2.6                  | 0.50       | 2.6                  |
|                 | 광중합 개시제계                 |                |                      |            |                      |            |                      |
|                 | EMK                      | 0.30           | 1.5                  | 0.30       | 1.5                  | 0.30       | 1.5                  |
|                 | MHABI                    | 1.00           | 5.2                  | 1.00       | 5.2                  | 1.00       | 5.2                  |
|                 | 티올화합물                    |                |                      |            |                      |            |                      |
|                 | EGMB                     | 0.70           | 3.6                  | -          | -                    | -          | -                    |
|                 | EGMIB                    | -              | -                    | 0.70       | 3.6                  | -          | -                    |
|                 | TPMB                     | -              | -                    | -          | -                    | 0.70       | 3.6                  |
|                 | 유기용제                     |                |                      |            |                      |            |                      |
|                 | 시클로헥사논                   | 31.98          | -                    | 31.98      | -                    | 31.98      | -                    |
| 평가항목            | 레벨링제                     |                |                      |            |                      |            |                      |
|                 | Megafac R08              | 0.02           | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  |
|                 | 총합계                      | 100.0          | 100.0                | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                |
|                 | 적성현상시간<br>(초)            | 25             |                      | 30         |                      | 30         |                      |
|                 | 해상도<br>(선/공간 μm)         | 6              |                      | 6          |                      | 4          |                      |
|                 | 현상<br>래티튜드<br>(μm)       | 적성현상시간         | 6                    | 6          | 4                    |            |                      |
|                 |                          | 적성현상시간<br>+30초 | 50                   | 50         | 20                   |            |                      |

[0346]

[0347] (표4)

|                                  | 실시예 4      |                      | 실시예 5      |                      | 실시예 6      |                      |
|----------------------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
|                                  | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) |
| 블랙 매트릭스<br>레지스트 조성물<br>블랙 안료 분산액 |            |                      |            |                      |            |                      |
|                                  | 70.6       | 83.6                 | 70.6       | 83.6                 | 70.6       | 83.6                 |
| (Special Black 350)              | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               |
| (13M-C)                          | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               |
| (AJISPER PB822)                  | (0.81)     | (4.3)                | (0.81)     | (4.3)                | (0.81)     | (4.3)                |
| (EP-1)                           | (2.68)     | (14.1)               | -          | (-)                  | -          | (-)                  |
| (EP-2)                           | -          | (-)                  | (2.68)     | (14.1)               | -          | (-)                  |
| (AP-1)                           | -          | (-)                  | -          | (-)                  | (2.68)     | (14.1)               |
| (PMA)                            | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  | (24.30)    | (-)                  |
| (DGEA) *6                        | (1.80)     | (-)                  | (1.80)     | (-)                  | -          | (-)                  |
| (CH)                             | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  | (24.30)    | (-)                  |
| (PGM) *7                         | -          | (-)                  | -          | (-)                  | (6.11)     | (-)                  |
| 에틸렌성 불포화기를<br>갖는 화합물             |            |                      |            |                      |            |                      |
| LIGHT-ACRYLATE<br>BP-4EA *8      | 0.54       | 2.8                  | 0.54       | 2.8                  | 0.54       | 2.8                  |
| ARONIX M-400 *9                  | 0.55       | 2.9                  | 0.55       | 2.9                  | 0.55       | 2.9                  |
| 광중합 개시제                          |            |                      |            |                      |            |                      |
| EMK *10                          | 0.30       | 1.6                  | 0.30       | 1.6                  | 0.30       | 1.6                  |
| MHABI                            | 1.00       | 5.3                  | 1.00       | 5.3                  | 1.00       | 5.3                  |
| 티올화합물                            |            |                      |            |                      |            |                      |
| BFMB                             | 0.70       | 3.7                  | 0.70       | 3.7                  | 0.70       | 3.7                  |
| BFMIB                            | -          | -                    | -          | -                    | -          | -                    |
| 유기용제                             |            |                      |            |                      |            |                      |
| CH                               | 26.29      | -                    | 26.29      | -                    | 26.29      | -                    |
| 레벨링제                             |            |                      |            |                      |            |                      |
| MEGAFAC R08 *11                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  |
| 총합계                              | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                |
| 평가항목                             |            |                      |            |                      |            |                      |
| 적성현상시간<br>(초)                    | 30         |                      | 35         |                      | 25         |                      |
| 해상도<br>(선/공간 $\mu\text{m}$ )     | 6          |                      | 6          |                      | 6          |                      |
| 현상레티튜드<br>( $\mu\text{m}$ )      |            |                      |            |                      |            |                      |
| 적성현상시간                           | 4          |                      | 4          |                      | 8          |                      |
| 적성현상시간<br>+30초                   | 6          |                      | 6          |                      | 10         |                      |
| OD 값 ( $\mu\text{m}$ )           | 5.1        |                      | 5.1        |                      | 5.3        |                      |

[0348]

[0349] \*6:Daicel Chemical Industries,Ltd.의 제품인 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트

[0350] \*7:Daicel Chemical Industries,Ltd.의 제품인 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

[0351] \*8:Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.의 제품인 비스페놀A의 4몰 EO 부가물의 디아크릴레이트

[0352] \*9:Toagosei Co.,Ltd.의 제품인 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트

[0353] \*10:Hodogaya Chemical Co.,Ltd.의 제품인 4,4'-비스(N,N-디에틸아미노)벤조페논

[0354] \*11:Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated의 제품인 플루오린 화합물

[0355] (표 5)

|                              | 실시예 7      |                      | 실시예 8      |                      | 실시예 9      |                      |
|------------------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
|                              | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) |
| 블랙 매트릭스<br>레지스트 조성물          |            |                      |            |                      |            |                      |
| 블랙 안료 분산액                    | 70.6       | 83.6                 | 70.6       | 83.6                 | 70.6       | 83.6                 |
| (Special Black 350)          | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               |
| (13M-C)                      | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               |
| (AJISPER PB822)              | (0.81)     | (4.3)                | (0.81)     | (4.3)                | (0.81)     | (4.3)                |
| (EP-1)                       | (2.68)     | (14.1)               | (2.68)     | (14.1)               | (2.68)     | (14.1)               |
| (PMA)                        | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  |
| (DGEA)                       | (1.80)     | (-)                  | (1.80)     | (-)                  | (1.80)     | (-)                  |
| (CH)                         | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  |
| 에틸렌성 불포화기를<br>갖는 화합물         |            |                      |            |                      |            |                      |
| LIGHT-ACRYLATE<br>BP-4EA     | 0.54       | 2.8                  | 0.54       | 2.8                  | -          | (-)                  |
| ARONIX<br>M-400              | 0.55       | 2.9                  | 0.55       | 2.9                  | 0.55       | 2.9                  |
| LIGHT-ACRYLATE<br>DPC-A *12  | -          | (-)                  | -          | (-)                  | 0.54       | 2.8                  |
| 광중합 개시제계                     |            |                      |            |                      |            |                      |
| EMK                          | 0.30       | 1.6                  | 0.30       | 1.6                  | 0.30       | 1.6                  |
| MHABI                        | 1.00       | 5.3                  | -          | -                    | 1.00       | 5.3                  |
| Irgacure 907<br>*13          | -          | -                    | 1.00       | 5.3                  | -          | (-)                  |
| 티올화합물                        |            |                      |            |                      |            |                      |
| BFMB                         | -          | -                    | 0.70       | 3.7                  | 0.70       | 3.7                  |
| BFMIB                        | 0.70       | 3.7                  | -          | -                    | -          | -                    |
| 유기용제                         |            |                      |            |                      |            |                      |
| CH                           | 26.29      | -                    | 26.29      | -                    | 26.29      | -                    |
| 레벨링제                         |            |                      |            |                      |            |                      |
| MEGAFAC R08                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  |
| 총합계                          | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                |
| 평가항목                         |            |                      |            |                      |            |                      |
| 적성현상시간<br>(초)                | 30         |                      | 20         |                      | 25         |                      |
| 해상도<br>(선/공간 $\mu\text{m}$ ) | 8          |                      | 6          |                      | 8          |                      |
| 현상래티튜드<br>( $\mu\text{m}$ )  |            |                      |            |                      |            |                      |
| 적성현상시간                       | 6          |                      | 4          |                      | 8          |                      |
| 적성현상시간<br>+30초               | 8          |                      | 8          |                      | 10         |                      |
| OD 값 ( $\mu\text{m}$ )       | 5.1        |                      | 5.2        |                      | 5.3        |                      |

[0356]

[0357]

\*12:Kyoisha Chemical Co.,Ltd.의 제품인 디메틸올 트리시클로 데칸디아크릴레이트

[0358]

\*13:Chiba Specialty Chemicals K.K.의 제품인 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노프로판-1-온

[0359] (표 6)

|                              | 비교예 3      |                      | 비교예 4      |                      | 비교예 5      |                      |
|------------------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
|                              | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) | 배합량<br>(g) | 고형분의<br>조성<br>(질량 %) |
| 비교의 블랙매트릭스<br>레지스트 조성물       |            |                      |            |                      |            |                      |
| 블랙 안료 분산액                    | 70.6       | 83.6                 | 70.6       | 83.6                 | 70.6       | 83.6                 |
| (Special Black 350)          | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               |
| (13M-C)                      | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               | (6.20)     | (32.6)               |
| (AJISPER PB822)              | (0.81)     | (4.3)                | (0.81)     | (4.3)                | (0.81)     | (4.3)                |
| (EP-1)                       | (2.68)     | (14.1)               | (2.68)     | (14.1)               | (2.68)     | (14.1)               |
| (PMA)                        | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  |
| (DGEA)                       | (1.80)     | (-)                  | (1.80)     | (-)                  | (1.80)     | (-)                  |
| (CH)                         | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  | (26.47)    | (-)                  |
| 에틸렌성 불포화기를<br>갖는 화합물         |            |                      |            |                      |            |                      |
| LIGHT-ACRYLATE<br>BP-4EA     | 0.54       | 2.8                  | 0.54       | 2.8                  | 0.54       | 2.8                  |
| ARONIX M-400                 | 0.55       | 2.9                  | 0.55       | 2.9                  | 0.55       | 2.9                  |
| 광중합 개시제계                     |            |                      |            |                      |            |                      |
| EMK                          | 0.30       | 1.6                  | 0.30       | 1.6                  | 0.30       | 1.6                  |
| MHABI                        | 1.00       | 5.3                  | 1.00       | 5.3                  | 1.00       | 5.3                  |
| 티올화합물                        |            |                      |            |                      |            |                      |
| EGMB                         | 0.70       | 3.7                  | -          | (-)                  | -          | (-)                  |
| TPMB                         | -          | (-)                  | 0.70       | 3.7                  | -          | (-)                  |
| EGMIB                        | -          | (-)                  | -          | (-)                  | 0.70       | 3.7                  |
| 유기용제                         |            |                      |            |                      |            |                      |
| CH                           | 26.29      | (-)                  | 26.29      | (-)                  | 26.29      | (-)                  |
| 레벨링제                         |            |                      |            |                      |            |                      |
| MEGAFAC R08                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  | 0.02       | 0.1                  |
| 총합계                          | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                | 100.0      | 100.0                |
| 평가항목                         |            |                      |            |                      |            |                      |
| 적성현상시간<br>(초)                | 20         |                      | 25         |                      | 25         |                      |
| 해상도<br>(선/공간 $\mu\text{m}$ ) | 6          |                      | 6          |                      | 6          |                      |
| 현상래티튜드<br>( $\mu\text{m}$ )  | 6          |                      | 6          |                      | 8          |                      |
| 적성현상시간<br>+30초               | 50         |                      | 20         |                      | 50         |                      |
| OD 값 ( $\mu\text{m}$ )       | 5.1        |                      | 5.3        |                      | 5.3        |                      |

[0360]

[0361] 표1에 나타낸 바와 같이 실시예 1 및 2의 플루오렌 골격을 갖는 티올 화합물을 사용한 감광성 조성물은 각각  $100\text{m j} / \text{cm}^2$  정도의 저노광량에서도 광경화할 수 있는 고감도인 동시에, 다른 티올 화합물에 비해 현상 래티튜드가 우수하다. 따라서 본 발명의 이를 사용한 티올화합물 및 감광성 조성물은 솔더 레지스트, 에칭 레지스트 및 컬러필터 레지스트 등의 알칼리 현상형 레지스트에 사용하는 것이 바람직하다.

[0362] 표4~표5에 나타낸 것처럼 실시예 4~9의 플루오렌 골격을 갖는 티올 화합물을 사용한 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은,  $100\text{m j} / \text{cm}^2$  정도의 저노광량에서도 광경화할 수 있는(고감도) 동시에, 다른 지방족 티올 화합물에 비해 현상 래티튜드의 점에서 뛰어나다. 따라서 본 발명의 플루오렌 골격을 갖는 티올 화합물은 함유하는 블랙 매트릭스 레지스트 조성물은, 대형기관용에 적합하게 사용할 수 있다.

### 산업상 이용 가능성

[0363] 본 발명의 플루오렌 골격을 갖는 신규한 티올화합물을 사용한 감광성 조성물은 고감도이고, 현상 래티튜드가 우수해서, 포토리소그래피 및 알칼리 현상의 패턴을 형성하는, 에칭 레지스트, 솔더 레지스트, 컬러필터 레지스트 등에 적당하게 사용될 수 있다.

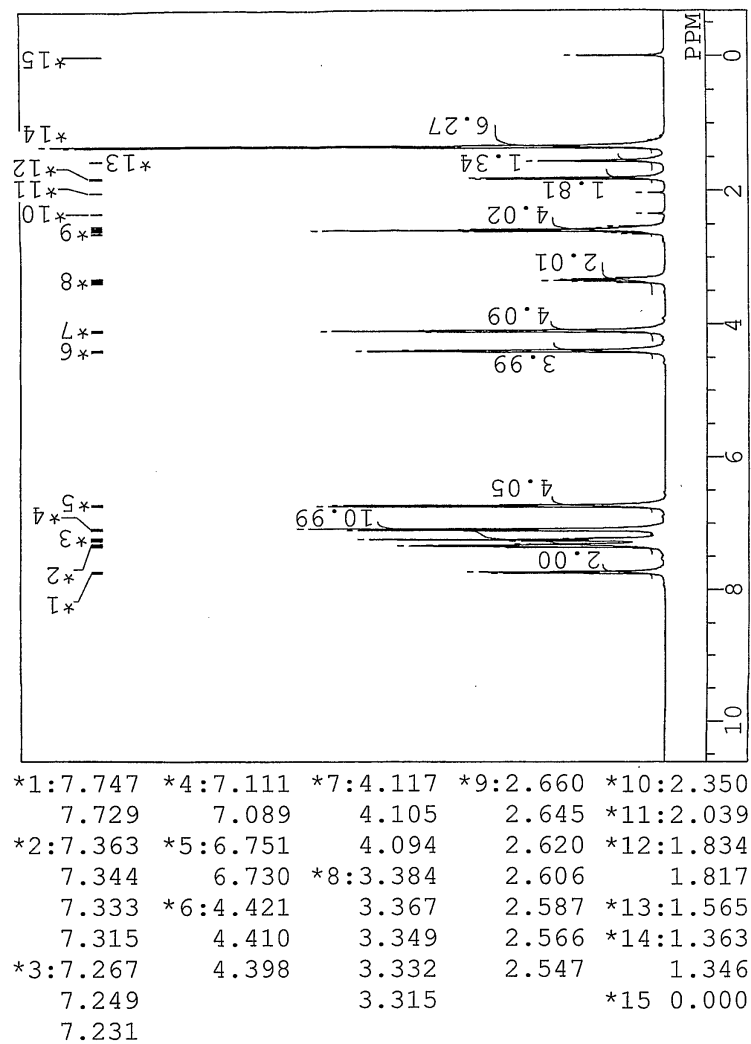
[0364] 본 발명의 플루오렌 골격을 갖는 신규한 티올화합물을 사용한 감광성 조성물은 고감도이고 현상 래티튜드가 우수해서 대형 컬러필터 기관에 적당하게 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

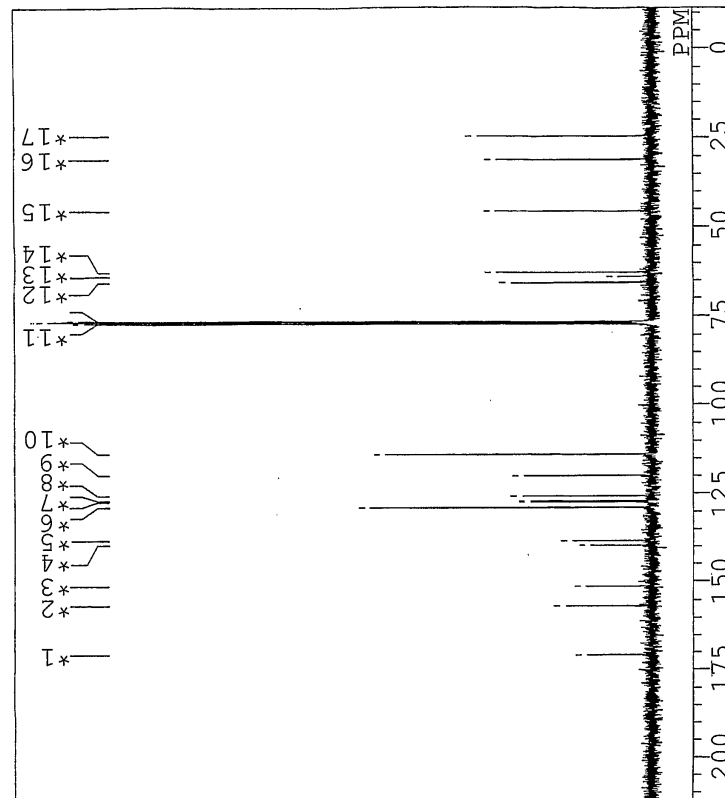
- [0241] 도1은 합성예1에서 제조된 티올(BFMB) 20 $\mu$ m의  $^1\text{H}$ -NMR 차트를 나타낸다.
- [0242] 도2는 합성예1에서 제조된 티올 (BFMB)의  $^{13}\text{C}$ -NMR 차트를 나타낸다.
- [0243] 도3은 합성예2에서 제조된 티올(BFMIB)의  $^1\text{H}$ -NMR 차트를 나타낸다.
- [0244] 도4는 합성예2에서 제조된 티올(BFMIB)의  $^{13}\text{C}$ -NMR 차트를 나타낸다.

### 도면

도면1

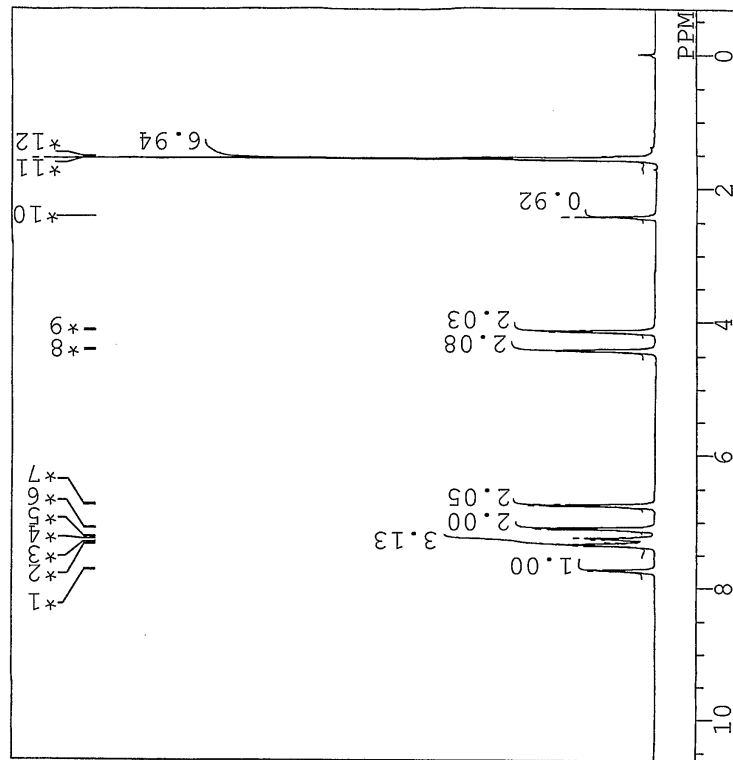


도면2



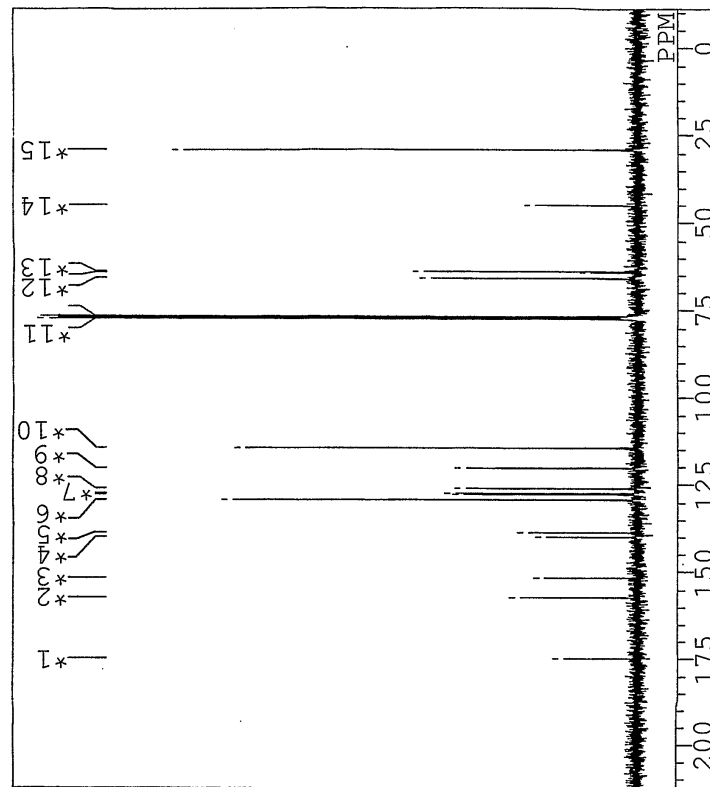
|            |             |            |
|------------|-------------|------------|
| *1:170.937 | *7 :127.619 | *12:65.781 |
| *2:157.036 | 127.305     | *13:64.156 |
| *3:151.517 | *8 :125.878 | *14:62.910 |
| *4:139.844 | *9 :120.087 | *15:45.701 |
| *5:138.566 | *10:114.172 | *16:31.248 |
| *6:129.137 | *11: 77.313 | *17:24.814 |
|            | 77.000      |            |
|            | 76.687      |            |

도면3



|          |          |           |
|----------|----------|-----------|
| *1:7.746 | *5:7.247 | *9:4.146  |
| 7.728    | 7.230    | 4.135     |
| *2:7.360 | *6:7.112 | 4.124     |
| 7.342    | 7.090    | *10:2.423 |
| 7.333    | *7:6.760 | *11:1.552 |
| *3:7.314 | 6.739    | *12:1.525 |
| *4:7.266 | *8:4.432 |           |
|          | 4.422    |           |
|          | 4.410    |           |

도면4



|            |             |             |
|------------|-------------|-------------|
| *1:175.054 | *7 :127.875 | *12: 65.996 |
| *2:157.416 | 127.562     | *13: 64.420 |
| *3:151.782 | *8 :126.143 | 64.082      |
| *4:140.109 | *9 :120.343 | *14: 45.075 |
| *5:138.839 | *10:114.585 | *15: 29.195 |
| *6:129.401 | *11: 77.578 |             |
|            | 77.265      |             |
|            | 76.943      |             |