

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2018 년 5 월 3 일 (03.05.2018)

WIPO | PCT

WO 2018/080001 A1

(51) 국제특허분류:

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/032 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/028 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/105 (2006.01)

G02B 5/22 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

H01J 61/40 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/009294

(22) 국제출원일:

2017 년 8 월 24 일 (24.08.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0140071 2016 년 10 월 26 일 (26.10.2016) KR

10-2017-0084121 2017 년 7 월 3 일 (03.07.2017) KR

(71) 출원인: 동우화인켐 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: 왕현정 (WANG, Hyun Jung); 05240 서울시 강동구 상암로 11, 104-612, Seoul (KR). 김주호 (KIM, Ju Ho); 17803 경기도 평택시 청북읍 안청로1길 91, 104-904, Gyeonggi-do (KR). 김형주 (KIM, Hyung Joo); 17937 경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-20, 102-504, Gyeonggi-do (KR). 홍성훈 (HONG, Sung Hun); 17937 경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-20, 101-704, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다래 (DARAE IP FIRM); 06235 서울시 강남구 테헤란로 132, 10층 (역삼동, 한독타워), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METAL OXIDE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND COLOR FILTER AND IMAGE DISPLAY DEVICE MANUFACTURED USING SAME

(54) 발명의 명칭: 금속산화물 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 컬러필터 및 화상 표시 장치

(57) Abstract: The present invention relates to a photosensitive resin composition comprising a blue pattern layer for preventing the deterioration in efficiency according to the viewing angle of blue pixel and reducing the manufacturing cost, and to a color filter and an image display device each comprising the photosensitive resin composition and, more specifically, to a photosensitive resin composition comprising a blue pattern layer comprising scattered particles having an average particle of 30-300 nm and containing a metal oxide without containing quantum dots, and to a color filter and an image display device each comprising the photosensitive resin composition.

(57) 요약서: 본 발명은 청색 화소의 시야각에 따른 효율 저하를 방지하고, 제조 비용을 줄이기 위한 청색 패턴층을 포함하는 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 컬러필터와 화상표시장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양자점을 포함하지 않고, 평균입자 30 내지 300 nm인 금속산화물을 포함하는 산란입자를 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 컬러필터와 화상표시장치에 관한 것이다.



WO 2018/080001 A1

명세서

발명의 명칭: 금속산화물 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 컬러필터 및 화상 표시 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 특정 산란입자를 포함하는 금속산화물 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 컬러필터 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 컬러필터는 백색광에서 적색, 녹색 및 청색의 3가지 색을 추출하여 미세한 화소단위로 가능하게 하는 박막 필름형 광학부품으로서, 한 화소의 크기가 수십에서 수백 마이크로미터 정도이다. 이러한 컬러필터는 각각의 화소 사이의 경계부분을 차광하기 위하여 투명 기판 상에 정해진 패턴으로 형성된 블랙 매트릭스 층 및 각각의 화소를 형성하기 위해 복수의 색(통상적으로 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B))의 3원색을 정해진 순서로 배열한 화소부가 차례로 적층된 구조를 취하고 있다.
- [3] 최근에는 컬러필터를 구현하는 방법 중의 하나로서, 안료 분산형의 감광성 수지를 이용한 안료 분산법이 적용되고 있으나, 광원에서 조사된 광이 컬러필터를 투과하는 과정에서 광의 일부가 컬러필터에 흡수되어 광 효율이 저하되고, 또한 색 필터에 포함되어 있는 안료의 특성으로 인하여 색재현이 저하되는 문제점이 발생하고 있다.
- [4] 특히, 컬러필터가 각종 화상표시장치를 비롯한 다양한 분야에 사용됨에 따라 우수한 패턴 특성뿐만 아니라 높은 색재현율과 함께 우수한 고휘도, 고명암비와 같은 성능이 요구되고 있는 바, 이러한 문제를 해결하기 위하여, 양자점을 포함하는 자발광 감광성 수지 조성물을 이용한 컬러필터 제조방법이 제안되었다.
- [5] 대한민국 공개특허 제2013-0000506호는 표시 장치에 관한 것으로서, 광의 파장을 변환시키는 다수 개의 파장 변환 입자들; 및 상기 광에서 소정의 파장 대의 광을 흡수하는 다수 개의 컬러 필터 입자들을 포함하는 색 변환부를 포함하는 표시장치에 관한 내용을 개시하고 있다.
- [6] 그러나, 양자점을 포함하는 컬러필터의 경우 양자점의 효율, 특히 청색 양자점의 효율이 떨어짐에 따라 컬러필터의 성능이 다소 저하될 수 있으며, 청색 양자점의 경우 고가이기 때문에 전체적인 제조비용이 상승하는 문제가 있다.
- [7] 한편, 적색 및 녹색 양자점을 포함하는 컬러필터에 있어 기존의 청색 감광성 수지조성물을 이용하여 청색 화소를 형성시킬 경우, 정면에서의 발광세기 및 색순도는 우수하지만, 측면에서의 청색광 발광세기는 저하되는 문제가 있어, 컬러필터의 휘도저하 및 색순도 저하의 문제가 있다.
- [8] 그러므로, 청색 화소의 효율의 저하를 방지하고, 제조 단가를 낮출 수 있는

감광성 수지 조성물의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

[9] [선행기술문헌]

[10] [특허문헌]

[11] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제2013-0000506호 (2013.01.03.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 청색 화소의 시야각에 따른 효율 저하를 방지하고, 제조 단가를 낮출 수 있는 금속산화물 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[13] 또한, 본 발명은 전술한 금속산화물 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터를 제공하고자 한다.

[14] 또한, 본 발명은 전술한 컬러필터; 및 청색광을 방출하는 광원;을 포함하는 화상표시장치를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 평균입경이 30 내지 300nm의 금속산화물 산란입자;를 포함하고, 단, 양자점을 포함하지 않는 것을 특징으로 한다.

[16] 또한, 본 발명은 전술한 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터를 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 전술한 컬러필터; 및 청색광을 방출하는 광원;을 포함하는 화상표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[18] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 양자점을 포함하지 않고, 특정 산란입자를 포함함으로써 제조 단가의 절감이 가능하고, 우수한 시야각을 가지는 컬러필터의 제조가 가능한 이점이 있다.

[19] 또한, 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물로 제조된 컬러필터 및 화상표시장치는 청색 양자점 대신 특정 산란입자 및 청색광을 발광하는 광원을 포함하기 때문에 우수한 색재현 특성과 높은 광효율을 확보하여 고품위의 화질의 구현이 가능함은 물론 제조 단가가 낮은 이점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[20] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[21] 본 발명에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[22] 본 발명에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [23] <청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물>
- [24] 본 발명의 한 양태는, 평균입경이 30 내지 300nm인 금속산화물을 포함하는 산란입자;를 포함하고, 단, 양자점을 포함하지 않는 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [25] 구체적으로, 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 평균입경이 30 내지 300nm인 금속산화물을 포함하는 산란입자를 포함함으로써 청색 양자점을 포함하지 않고도, 청색광을 발광하는 광원과 작용하여 청색 화소의 역할을 수행할 수 있는 패턴층의 제조가 가능하다.
- [26] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 양자점을 제외하고는, 상기 산란입자 외에도 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 결합제 수지, 용제 또는 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [27] 산란입자
- [28] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 평균입경이 30 내지 300nm인 금속산화물을 포함하는 산란입자를 포함한다.
- [29] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은 Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Mo, Cs, Ba, La, Hf, W, Tl, Pb, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ti, Sb, Sn, Zr, Nb, Ce, Ta, In 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 산화물을 포함할 수 있다.
- [30] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ITO, IZO, ATO, ZnO-Al , Nb_2O_3 , SnO , MgO 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있으며, 필요에 따라서 아크릴레이트와 같은 불포화 결합을 갖는 화합물로 표면 처리된 재질도 사용 가능하다.
- [31] 상기 산란입자는 컬러필터의 발광 세기를 극대화할 수 있도록 평균입경 및 전체 조성물 내에서 함량을 한정한다.
- [32] 본 발명에서, “평균입경”이란, 수평균 입경일 수 있으며, 예컨대 전계방출 주자전자현미경(FE-SEM) 또는 투과전자 현미경(TEM)에 의해 관찰한 상으로부터 구할 수 있다. 구체적으로, FE-SEM 또는 TEM의 관찰 화상으로부터 몇 개의 샘플을 추출하고 이들 샘플의 직경을 측정하여 산술 평균한 값으로 얻을 수 있다.
- [33] 상기 금속산화물은 평균입경이 30 내지 300nm이고, 이 경우 산란 효과가 증대되어 상기 산란 입자를 포함하는 감광성 수지 조성물이 청색 양자점을 포함하지 않는다 하더라도, 청색 광원에 의하여 청색 화소의 역할을 수행할 수 있으므로 바람직하다.
- [34] 상기 금속산화물의 평균입경이 상기 범위 미만인 경우 산란 효과가 다소 저하되어 청색 화소의 역할을 수행하기 다소 어려울 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우 상기 산란입자가 상기 청색 패턴층 형성용 감광성 수지 조성물

내에 가라앉는 현상이 발생하여 균일한 품질의 패턴층 표면을 얻기 다소 힘들 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

- [35] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 산란입자는 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량부에 대하여 통상적으로 0.1 내지 50 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산란입자가 상기 범위 내로 포함될 경우 정면 시야각 0° 기준, 시야각 -60°~+60°범위에서 우수한 발광 세기를 가지는 컬러 필터의 제조가 가능한 이점이 있다.

- [36] 상기 산란입자가 상기 범위 미만으로 포함되는 경우 정면 시야각에서의 발광세기는 우수하나, 좌우측면에서는 목적하고자 하는 발광 세기의 확보가 다소 어려울 수 있고, 상기 범위를 초과하는 경우 산란입자에 의한 차광영향으로 발광 세기 증가 효과가 미비할 뿐만 아니라 금속산화물 감광성 수지 조성물의 안정성 저하 문제가 발생할 수 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용하는 것이 좋다.

- [37] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 청색 착색제, 결합제 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제 및 용제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함할 수 있다.

- [38] 청색 착색제

- [39] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물은 청색 착색제를 더 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물이 청색 착색제를 더 포함하는 경우 상기 산란입자에 의하여 반사된 광원의 빛이, 태양광과 같은 외광에 의하여 다시 반사되는 현상을 방지하여 고품위의 화질을 구현할 수 있는 이점이 있다.

- [40] 상기 청색 착색제는 구체적으로 청색 안료를 포함할 수 있으며, 상기 청색 안료는 구체적으로 색지수(The society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트로 분류되어 있는 화합물을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 이하와 같은 색지수(C.I.) 번호의 안료를 들 수 있지만, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니다.

- [41] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 청색 착색제는 C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 15:6, 16, 21, 28, 60, 64, 76 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 청색 안료;를 포함할 수 있다.

- [42] 이 중에서도 C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, C.I. 피그먼트 블루 16으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 외광반사 억제 효과와 높은 색재현성 구현하는 효과면에서 바람직하다.

- [43] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 청색 착색제는 염료 및 자색 안료로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함할 수 있다.

- [44] 상기 자색 안료는 이에 한정되는 것은 아니나, 예컨대 C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37, 38 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 그 중에서도 C.I. 피그먼트 바이올렛 23을 사용하는 것이

- 적은 색재함량을 통해서도 고색재현성을 구현하는 면에서 바람직하다.
- [45] 상기 염료는 컬러 인덱스(The Society of Dyers and Colourists 출판)내에 염료로 분류되어 있는 화합물 또는 염색 노트(색염사)에 기재되어 있는 공지의 청색 또는 자색 염료를 들 수 있다.
- [46] 예컨대, C.I. 솔벤트 염료로서,
- [47] C.I. 솔벤트 블루 5, 35, 36, 37, 44, 45, 59, 67 및 70; 및
- [48] C.I. 솔벤트 바이올렛 8, 9, 13, 14, 36, 37, 47 및 49 등을 들 수 있다.
- [49] 그 중에서도 C.I. 솔벤트 블루 35, 36, 44, 45 및 70; 및 C.I. 솔벤트 바이올렛 13으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [50] 또한, C.I. 애시드 염료로서,
- [51] C.I.애시드 블루 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 42, 45, 51, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 96, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 150, 158, 171, 182, 192, 210, 242, 243, 256, 259, 267, 278, 280, 285, 290, 296, 315, 324:1, 335 및 340; 및
- [52] C.I.애시드 바이올렛 6B, 7, 9, 17, 19 및 66 등을 들 수 있다.
- [53] 그 중에서도 C.I. 애시드 블루 80 및 90; 및 C.I. 애시드 바이올렛 66으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [54] 또한, C.I. 다이렉트 염료로서,
- [55] C.I.다이렉트 블루 38, 44, 57, 70, 77, 80, 81, 84, 85, 86, 90, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 106, 107, 108, 109, 113, 114, 115, 117, 119, 137, 149, 150, 153, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 170, 171, 172, 173, 188, 189, 190, 192, 193, 194, 196, 198, 199, 200, 207, 209, 210, 212, 213, 214, 222, 228, 229, 237, 238, 242, 243, 244, 245, 247, 248, 250, 251, 252, 256, 257, 259, 260, 268, 274, 275 및 293; 및
- [56] C.I.다이렉트 바이올렛 47, 52, 54, 59, 60, 65, 66, 79, 80, 81, 82, 84, 89, 90, 93, 95, 96, 103 및 104 등을 들 수 있다.
- [57] 또한, C.I. 모단토 염료로서,
- [58] C.I.모단토 블루 1, 2, 3, 7, 8, 9, 12, 13, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 43, 44, 48, 49, 53, 61, 74, 77, 83 및 84;
- [59] C.I.모단토 바이올렛 1, 2, 4, 5, 7, 14, 22, 24, 30, 31, 32, 37, 40, 41, 44, 45, 47, 48, 53 및 58 등을 들 수 있다.
- [60] 상기 염료는 각각 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [61] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 청색 착색제는 상기 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [62] 상기 청색 착색제의 함량이 상기 범위 미만이면 얻고자 하는 외광 반사 억제 효과의 확보가 다소 어려울 수 있고, 이와 반대로 상기 범위를 초과할 경우 발광 세기 증대가 다소 저하될 수 있으며, 조성물의 점도 안정성 저하 문제가

발생하므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[63] 결합제 수지

[64] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 결합제 수지를 포함할 수 있다.

[65] 상기 결합제 수지는 통상적으로 광이나 열의 작용에 의한 반응성 및 알칼리 용해성을 갖는 것으로서, 산란입자의 분산매로서 작용할 수 있다. 본 발명에 따른 금속산화물 감광성 수지 조성물에 함유되는 결합제 수지는 산란입자에 대한 결합제수지로서 작용하는 것으로서, 컬러필터의 제조를 위한 현상 단계에서 사용되는 알칼리성 현상액에 용해 가능한 결합제 수지라면 한정되지 않고 사용이 가능하다.

[66] 상기 결합제 수지는 예컨대 카르복실기 함유 단량체, 및 이 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체등을 들 수 있다.

[67] 상기 카르복실기 함유 단량체로서는, 예를 들면 불포화 모노카르복실산이나, 불포화 디카르복실산, 불포화 트리카르복실산 등의 분자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 불포화 다가 카르복실산 등의 불포화 카르복실산 등을 들 수 있다. 여기서, 불포화 모노카르복실산으로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등을 들 수 있다. 불포화 디카르복실산으로서는, 예를 들면 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 등을 들 수 있다. 불포화 다가 카르복실산은 산무수물일 수도 있으며, 구체적으로는 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 불포화 다가 카르복실산은 그의 모노(2-메타크릴로일옥시알킬)에스테르일 수도 있으며, 예를 들면 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸) 등을 들 수 있다. 불포화 다가 카르복실산은 그 양말단 디카르복시 중합체의 모노(메타)아크릴레이트일 수도 있으며, 예를 들면 ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트, ω -카르복시폴리카프로락톤 모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[68] 이들 카르복실기 함유 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 카르복실기 함유 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 예를 들면 스티렌, α -메틸스티렌, o-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, p-비닐톨루엔, p-클로로스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, o-비닐벤질메틸에테르, m-비닐벤질메틸에테르, p-비닐벤질메틸에테르, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 인텐 등의 방향족 비닐 화합물; 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, i-프로필메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트,

n-부틸메타크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트,
 sec-부틸아크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸아크릴레이트,
 t-부틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트,
 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트,
 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트,
 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트,
 2-히드록시부틸메타크릴레이트, 3-히드록시부틸아크릴레이트,
 3-히드록시부틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트,
 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트,
 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트,
 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트,
 2-메톡시에틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트,
 2-페녹시에틸아크릴레이트, 2-페녹시에틸메타크릴레이트,
 메톡시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트,
 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트,
 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜아크릴레이트,
 메톡시프로필렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트,
 메톡시디프로필렌글리콜메타크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트,
 이소보르닐메타크릴레이트, 디시클로펜타디에닐아크릴레이트,
 디시클로펜타디에틸메타크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트,
 노르보르닐(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트,
 2-히드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트,
 글리세롤모노메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 에스테르류;
 2-아미노에틸아크릴레이트, 2-아미노에틸메타크릴레이트,
 2-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트,
 2-아미노프로필아크릴레이트, 2-아미노프로필메타크릴레이트,
 2-디메틸아미노프로필아크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필메타크릴레이트,
 3-아미노프로필아크릴레이트, 3-아미노프로필메타크릴레이트,
 3-디메틸아미노프로필아크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필메타크릴레이트
 등의 불포화 카르복실산 아미노알킬에스테르류; 글리시딜아크릴레이트,
 글리시딜메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 글리시딜에스테르류;
 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 벤조산 비닐 등의 카르복실산
 비닐에스테르류; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 알릴글리시딜에테르 등의
 불포화 에테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴,
 시안화 비닐리덴 등의 시안화 비닐 화합물; 아크릴아미드, 메타크릴아미드,
 α -클로로아크릴아미드, N-2-히드록시에틸아크릴아미드,
 N-2-히드록시에틸메타크릴아미드 등의 불포화 아미드류; 말레이미드,
 벤질말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 불포화

이미드류; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 지방족 공액 디엔류; 및 폴리스티렌, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리-n-부틸아크릴레이트, 폴리-n-부틸메타크릴레이트, 폴리실록산의 중합체 분자쇄의 말단에 모노아크릴로일기 또는 모노메타크릴로일기를 갖는 거대 단량체류등을 들 수 있다.

- [69] 이들 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 상기 카르복실기 함유 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체로서 노르보닐 골격을 갖는 단량체, 아다만탄골격을 갖는 단량체, 로진 골격을 갖는 단량체 등의 벌키성 단량체가 비유전 상수값을 낮추는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [70] 상기 결합제 수지는 산가가 20 내지 200(KOH mg/g)의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 산가가 상기 범위를 만족하는 경우 현상액 중의 용해성이 향상되어, 비-노출부가 쉽게 용해되고 감도가 증가하여 결과적으로 노출부의 패턴이 현상시에 남아서 잔막율(film remaining ratio)을 개선하게 되어 바람직하다. 여기서 산가란, 아크릴계 중합체 1g을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 양(mg)으로서 측정되는 값으로, 통상적으로 수산화칼륨 수용액을 사용하여 적정함으로써 구할 수 있다.
- [71] 또한, 겔 투과 크로마토그래피(GPC; 테트라히드로푸란을 용출용제로 함)로 측정된 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량(이하, 간단히 '중량평균분자량'이라고 함)이 3,000 내지 200,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000인 결합제 수지가 바람직하다. 상기 분자량이 상기 범위 내에 있는 경우 청색 패턴층의 경도가 향상되어, 잔막율이 높고 현상액 중의 비-노출부의 용해성이 탁월하고 해상도가 향상되는 경향이 있어 바람직하다.
- [72] 상기 결합제 수지의 분자량 분포[중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)]는 1.5 내지 6.0인 것이 바람직하고, 1.8 내지 4.0인 것이 보다 바람직하다. 상기 분자량 분포가 상기 범위 내인 경우 현상성이 우수하기 때문에 바람직한 이점이 있다.
- [73] 상기 결합제 수지는 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물의 고형분 전체 100 중량부에 대하여 5 내지 85 중량부, 바람직하게는 10 내지 70 중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 중량부일 수 있으며, 이 경우 현상액에의 용해성이 충분하여 비화소 부분의 기판상에 현상 잔사의 발생이 억제되고, 현상시에 노광부의 화소 부분의 막 감소가 생기기 어려워 비화소 부분의 누락성이 양호한 경향이 있으므로 바람직하다. 상기 결합제 수지가 상기 범위 미만으로 포함되는 경우 상기 산란입자에 대한 결합제 수지의 작용이 다소 미비할 수 있으며, 상기 결합제 수지가 상기 범위를 초과하여 포함되는 경우 상대적으로 현상액에서의 용해성이 다소 저하되어 패턴형성이 다소 어려울 수 있다.
- [74] 광중합성 화합물
- [75] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 광중합성 화합물을 포함할 수 있다.

- [76] 상기 광중합성 화합물은 광 및 후술하는 광중합 개시제의 작용으로 중합할 수 있는 화합물로서, 단관능 단량체, 2관능 단량체, 그 밖의 다관능 단량체 등을 들 수 있다. 단관능 단량체의 구체예로는 노닐페닐카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [77] 2관능 단량체의 구체예로는 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 비스(아크릴로일옥시에틸)에테르, 3-메틸펜탄디올디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [78] 그 밖의 다관능 단량체의 구체예로서는 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서 2관능 이상의 다관능 단량체가 바람직하게 사용된다.
- [79] 상기 광중합성 화합물은 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물의 고형분 전체 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 7 내지 45 중량부, 10 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광중합성 화합물이 상기 범위를 만족하는 경우 화소부의 강도나 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 상기 광중합성 화합물이 상기 범위 미만으로 포함되는 경우 화소부의 강도가 다소 저하될 수 있으며, 상기 광중합성 화합물이 상기 범위를 초과하여 포함되는 경우 평활성이 다소 저하될 수 있으므로 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.
- [80] 광중합 개시제
- [81] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제를 포함할 수 있다. 상기 광중합 개시제는 아세토페논계 화합물을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 아세토페논계 화합물로는 예컨대, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-히드록시-2-메틸[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온의 올리고머 등을 들 수 있고, 바람직하게는 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 등을 들 수 있다.
- [82] 또한, 상기 아세토페논계 이외의 광중합 개시제를 조합하여 사용할 수 있다.

아세트페논계 이외의 광중합 개시제는 빛을 조사함으로써 활성 라디칼을 발생하는 활성 라디칼 발생제, 증감제, 산발생제 등을 들 수 있다.

- [83] 상기 활성라디칼 발생제로는, 예를 들면, 벤조인계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티옥산톤계 화합물, 트리아진계 화합물등을 들 수 있다. 벤조인계 화합물로는, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조이소부틸에테르 등을 들 수 있다. 벤조페논계 화합물로는, 예를 들면, 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-페닐조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논 등을 들 수 있다. 티옥산톤계 화합물로는, 예를 들면, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤 등을 들 수 있다.

트리아진계 화합물로는, 예를 들면,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시나프틸)-1,3,5-트리아진,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸퓨란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(퓨란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진,
2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진
등을 들 수 있다.

- [84] 상기 활성 라디칼 발생제로는, 예를 들면,
2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,2-비스(o-클로르로페닐)-4,4',
5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 10-부틸-2-클로로아크리돈, 2-에틸안트라퀴논,
벤질, 9,10-페난트렌퀴논, 캄포르퀴논, 페닐글리옥살산메틸, 티타노센 화합물
등을 사용할 수 있다. 상기 산발생제로는 예를 들면,
4-히드록시페닐디메틸설포늄 p-톨루엔설포네이트,
4-히드록시페닐디메틸설포늄헥사플루오로안티모네이트,
4-아세톡시페닐디메틸설포늄 p-톨루엔설포네이트,
4-아세톡시페닐메틸벤질설포늄헥사 플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄
p-톨루엔설포네이트, 트리페닐설포늄헥사플루오로안티모네이트,
디페닐요오도늄 p-톨루엔설포네이트,
디페닐요오도늄헥사플루오로안티모네이트 등의 오늄염류나
니트로벤질토실레이트류, 벤조인토실레이트류 등을 들 수 있다.

- [85] 또한, 활성 라디칼 발생제로서 상기 화합물 중에는 활성 라디칼과 동시에 산을 발생하는 화합물도 있으며, 예를들면, 트리아진계 광중합 개시제는 산 발생제로서도 사용된다.

- [86] 상기 광중합 개시제는, 고형분을 기준으로 결합제수지 및 광중합성 화합물의 함계량에 대해서 중량분율로 통상 0.1 내지 40중량부, 바람직하게는 1 내지

30중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량부이다.

[87] 상기의 범위에 있으면 금속산화물 감광성 수지 조성물이 고감도화되어 이 조성물을 사용하여 형성한 화소부의 강도나, 이 화소부의 표면에서의 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[88] 나아가, 본 발명에서는 광중합 개시 조제를 사용할 수 있다. 광중합 개시 조제는 광중합 개시제와 조합하여 사용되는 경우가 있으며, 광중합 개시제에 의해 중합이 개시된 광중합성 화합물의 중합을 촉진시키기 위해 사용되는 화합물이다. 광중합 개시 조제로서는, 아민계 화합물, 알콕시안트라센계 화합물, 티옥산톤계 화합물 등을 들 수 있다.

[89] 아민계 화합물로는, 예를 들면, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트라이소프로판올아민, 4-디메틸아미노벤조산메틸, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀, 벤조산2-디메틸아미노에틸, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, N,N-디메틸파라톨루이딘, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(통칭, 미힐러즈케톤), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(에틸메틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논이 바람직하다. 알콕시안트라센계 화합물로는, 예를 들면, 9,10-디메톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디에톡시안트라센 등을 들 수 있다. 티옥산톤계 화합물로는, 예를 들면, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤 등을 들 수 있다.

[90] 이러한 광중합 개시 조제는 단독으로 또는 복수를 조합하여 사용해도 지장이 없다. 또한, 광중합 개시 조제로서 시판되는 것을 사용할 수 있으며, 시판되는 광중합 개시 조제로는, 예를 들면, 상품명 「EAB-F」 [제조원: 호도가야가가쿠고교가부시키가이샤] 등을 들 수 있다.

[91] 상기 광중합 개시 조제를 사용하는 경우, 상기 광중합 개시 조제는 상기 광중합 개시제 1 몰당 통상적으로 10 몰 이하, 바람직하게는 0.01 내지 5 몰로 사용할 수 있다. 상기 광중합 개시 조제가 상기 범위 내로 포함되는 경우 금속산화물 감광성 수지 조성물의 감도가 더욱 높아지고, 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물로 형성되는 컬러필터의 생산성이 향상될 수 있어 바람직하다.

[92] 용제

[93] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물에 포함될 수 있는 용제는 특별히 제한되지 않으며, 감광성 수지 조성물의 분야에서 통상적으로 사용되고 있는 각종 유기 용제를 사용할 수 있다.

[94] 예컨대, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르,

디에틸렌글리콜디부틸에테르 등의
 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트,
 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류,
 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트 및
 메톡시펜틸아세테이트 등의 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 벤젠,
 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 아세톤,
 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 에탄올, 프로판올,
 부탄올, 헥사놀, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류,
 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸 등의 에스테르류,
 γ -부티롤락톤 등의 환상 에스테르류 등을 들 수 있다.

- [95] 상기의 용제 중, 도포성, 건조성면에서 바람직하게는 상기 용제 중에서 비점이 100°C 내지 250°C인 유기 용제를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 3-에톡시프로피온산 에틸이나, 3-메톡시프로피온산 메틸 등의 에스테르류를 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸 등을 들 수 있다. 이들 용제는 각각 단독으로 또는 2 종류 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 역시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [96] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 용제는 비점이 100 내지 169°C인 용제 (A) 및 비점이 170 내지 250°C인 용제 (B)를 포함할 수 있다.
- [97] 본 발명에 따른 금속산화물 감광성 수지 조성물이 100 내지 169°C인 용제 (A) 및 비점이 170 내지 250°C인 용제 (B)를 포함하는 경우, 흐름특성이 우수해져 VD얼룩, 편얼룩 및 편무라가 발생하지 않아, 발광세기의 변화 없으며, 표시불량이 개선된 컬러필터를 제공할 수 있는 이점이 있다.
- [98] 비점이 100 내지 169°C인 용제 (A) 는 에테르류, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 알코올류, 에스테르류 및 아미드류 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르(약 124 내지 125°C), 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르(약 135.6°C), 메틸셀로솔브아세테이트(약 145°C), 에틸셀로솔브아세테이트(약 156°C), 톨루엔(약 110.6°C), 크실렌(약 138.4°C), 메시틸렌 (약 164.7°C), 메틸아밀케톤 (약 151°C), 메틸이소부틸케톤 (약 116.1°C), 시클로헥사논(약 155.6°C), 부탄올 (약 117.7°C), 헥산올(약 157°C), 시클로헥산올 (약 161.8°C) 및 3-에톡시프로피온산 에틸 (약 166°C)등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [99] 비점이 170 내지 250°C인 용제 (B)는 에테르류, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 알코올류, 에스테르류 및 아미드류 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종

이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 1,3-부틸렌글라이콜디아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르 (약 150-152°C), 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르(약 171°C), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(약 189°C), 메톡시부틸 아세테이트(약 172°C), 에틸렌글리콜(약 197.3°C) 및 γ -부티롤락톤(약 204°C)등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [100] 상기 용제는 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량부에 대하여 60 내지 90 중량부, 바람직하게는 70 내지 85 중량부로 포함될 수 있다. 상기 용제가 상기 범위 내로 포함되는 경우 롤 코터, 스핀 코터, 슬릿 앤드 스핀 코터, 슬릿 코터(다이 코터라고도 하는 경우가 있음), 잉크젯 등의 도포 장치로 도포했을 때 도포성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 상기 용제의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우 도포성이 다소 저하됨에 따라 공정이 다소 어려워질 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물로 형성된 컬러 필터, 구체적으로 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물로 형성된 청색 화소의 성능이 다소 저하될 수 있는 문제가 발생할 수 있다.

[101] 첨가제

- [102] 본 발명에 따른 청색 패턴층 금속산화물 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 충전제, 다른 고분자 화합물, 안료 분산제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [103] 구체적으로, 본 발명에 따른 첨가제는 UV 흡수제, 산화방지제 및 열경화제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함할 수 있다.
- [104] 상기 UV 흡수제는 패턴의 사이즈를 조절할 뿐만 아니라, 고온 공정 중 발생하는 황변을 방지하여 양자효율을 높게하는 효과를 부여할 수 있다.
- [105] 일반적으로 UV 흡수제는 감광성 수지조성물의 시디 바이어스(CD bias)가 증가되어 미세 패턴을 구현할 수 없을 때 사용하는 것으로 알려져 있다. 이 때, 시디란 패턴의 양각부분을 의미하고, 시디 바이어스는 구현하려는 마스크 패턴보다 형성된 패턴 크기가 큰 정도를 의미한다. UV 흡수제를 첨가하게 되면, UV를 일부 흡수함에 따라 회절에 의한 시디 바이어스를 저감할 수 있어, 원하는 패턴을 구현할 수 있게 된다.
- [106] 본 발명에 따른 UV 흡수제는 벤조트리아졸계, 트리아진계, 벤조페논계 UV 흡수제 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [107] 벤조트리아졸계 UV 흡수제로서는 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 옥틸 3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐]프로피오네이트, 2-에틸헥실 3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)페닐)프로피오네이트, [3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-메틸에틸)-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]-

w-[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]-1-옥소프로폭시]폴리(옥시-1,2-에테인다이일),
 (3-(3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)-1-옥소프로필)-히드록시폴리(옥소-1,2-에테인다이일),
 2-(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸,
 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디터트펜틸페놀,
 3-(2H-벤조트리아졸일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-벤진프로피온산 옥틸 에스터, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀,
 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀 등이 바람직하다.

- [108] 트리아진계 UV 흡수제로서는 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 2-(4,6-디메틸-1,3,5-트리아진-2-일)-5-((헥실)옥시)-페놀, 2-(4-(2-히드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(4-(2-히드록시-3-디데실옥시프로필)옥시)-2-히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-(3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-히드록시프로필옥시)페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,2'-[6-(2,4-다이부톡시페닐)-1,3,5-트리아진-2,4-다이일]비스(5-부톡시페놀), 6-메틸헵틸 2-{4-[4,6-디(4-비페닐일)-1,3,5-트리아진-2-일]-3-히드록시페녹시}프로파노에이트 등을 들 수 있다.
- [109] 벤조페논계 UV 흡수제로는 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 2-히드록시-4-n-옥틸옥시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [110] 상기 UV 흡수제의 함량은 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물 고형분 전체 100 중량부에 대해 0.001 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.025 내지 7 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 UV 흡수제의 함량이 상기 범위 이내일 경우에는 흡수제의 효과가 향상될 수 있으며, 광중합 개시제의 작용을 방해하지 않고 패턴을 잘 형성 할 수 있다.
- [111] 본 발명에서 사용되는 산화방지제는 포스트베이킹시 열에 의해 발생하는 라디칼 포착 효과가 우수하여 적은 함량으로 사용하더라도 충분한 효과를 기대할 수 있다.
- [112] 산화방지제는 인계 산화방지제, 황계 산화방지제 및 페놀계 산화방지제 중에서 선택되는 적어도 1종 이상이다.
- [113] 광중합 개시제에서 발생하는 라디칼에 의하여 제작 공정에서 수행되는 베이킹 공정에 의해 황변을 야기할 가능성이 있다. 인계 산화방지제, 황계 산화방지제 및 페놀계 산화방지제 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 산화방지제를 상기

광중합 개시제와 조합함으로써, 상기 인계 산화방지제, 황계 산화방지제 및 페놀계 산화방지제 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 산화방지제가 상기 광중합 개시제에 기인하는 황변 발생을 산화방지제를 사용함으로써 억제시킬 수 있다. 또한 테이퍼성과 직진성도 우수해질 수 있다.

- [114] 상기 산화방지제는 페놀계 화합물, 인계 화합물 및 황계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이들은 페놀계-인계 화합물, 페놀계-황계 화합물, 인계-황계 화합물, 또는 페놀계-인계-황계 화합물의 조합으로 사용될 수 있다.
- [115] 상기 페놀계 산화방지제의 종류는 특별히 제한되지는 않지만, 구체적인 예로는, 3,9-비스[2-〔3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시〕-1,1-디메틸에톡시]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 펜타에리트리톨·테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3'5'-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-*t*-부틸-3-메틸페놀), 트리스-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-이소시아누레이트, 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-O-크레졸, 1,6-헥산디올-비스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실 3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페놀)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스(4-히드록시벤질)벤젠 및 테트라키스[메틸렌-3-(3,5'-디-*t*-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등을 들 수 있다.
- [116] 상기 페놀계 산화방지제 중, 내열성 및 내열 변색 방지 측면에서 3,9-비스[2-〔3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시〕-1,1-디메틸에톡시]-2,4,8,10-테트라옥사사스피로[5.5]운데칸, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3'5'-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 펜타에리트리톨·테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-*t*-부틸-3-메틸페놀), 트리스-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-이소시아누레이트, 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],

2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],
N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드),
1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 및
2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-O-크레졸이 바람직하다.

[117] 시판품으로는 Irganox 1010 (BASF 제조), Sumilizer BBM-S (스미토모 화학 제조), ADK STAB AO-80 (ADEKA 제조), Sumilizer GP (스미토모 화학 제조), Irganox 1035 (BASF 제조) 등을 들 수 있다.

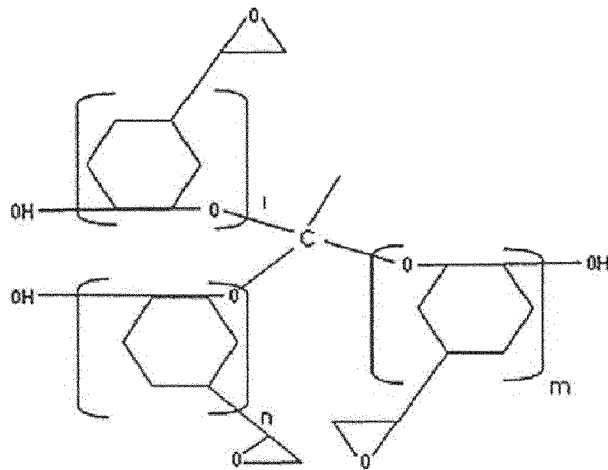
[118] 상기 인계 산화방지제의 종류는 특별히 제한되지는 않지만, 구체적인 예로는,
3,9-비스(2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로
[5.5]운데칸, 디이소데실펜타에리트리톨디포스파이트,
비스(2,4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트,
2,2'-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸-1-페닐옥시)(2-에틸헥실옥시)포스포러스,
6-[3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-*t*-부틸디벤즈[d,
f][1,3,2]디옥사포스페핀, 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트,
페닐디이소데실포스파이트,
4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페닐디트리데실)포스파이트,
옥타데실포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트,
9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드,
10-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-
옥사이드, 10-데실옥시-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드,
트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트,
시클릭네오펜탄테트라일비스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트,
시클릭네오펜탄테트라일비스(2,6-디-*t*-부틸페닐)포스파이트,
2,2-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸페닐)옥틸포스파이트,
트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트,
테트라키스(2,4-디-*t*-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'디일비스포스포나이트,
비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스테르, 포스폰산 등을 들 수
있다.

[119] 상기 인계 산화방지제 중 내열성 및 내열 변색 방지 측면에서,
2,2'-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸-1-페닐옥시)(2-에틸헥실옥시)포스포러스,
3,9-비스(2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로
[5.5]운데칸 및
6-[3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-*t*-부틸디벤즈[d,
f][1,3,2]디옥사포스페핀 등이 바람직하다.

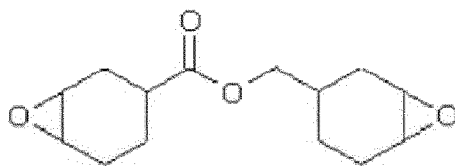
[120] 상기 황계 산화방지제의 종류는 특별히 제한되지는 않지만, 구체적인
예로는, 2,2-비스([3-(도데실티오)프로피오닐]옥시)메틸-1,3-프로판디일-비스[3-
(도데실티오)프로피오네이트], 2-메르캅토벤즈이미다졸,
디라우릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트,

디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트,
펜타에리트리틸-테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트),
2-메르캅토벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.

- [121] 상기 황계 산화 방지제 중 내열성 및 내열 변색 방지 측면에서,
2,2-비스([3(도데실티오)프로피오닐]옥시)메틸-1,3-프로판디일-비스[3-(도데실
티오)프로피오네이트], 2-메르캅토벤즈이미다졸 등이 바람직하다.
- [122] 상기 산화방지제는 본 발명의 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지
조성물 전체 고형분 총 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는
0.5 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산화방지제의 함량이 상기 범위를
만족하는 경우 발광 강도 저하 문제 해결 측면에서 유리하다.
- [123] 본 발명에 포함되는 열경화제는 도막의 심부 경화 및 기계적 강도를 높이는
역할을 한다. 본 발명의 열경화제는 다관능 지환족 에폭시 수지, 실란 변성
에폭시 수지 및 노볼락형 에폭시 수지 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [124] 상기 다관능 지환족 에폭시 수지는 디엔 화합물을 중합반응시켜 만들어지며,
일 실시예에 따르면 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함하는 지환족
에폭시 수지일 수 있다.
- [125] [화학식1]



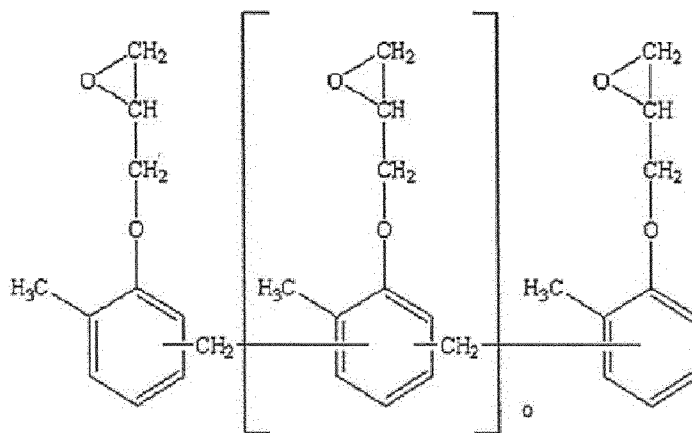
- [126] 상기 화학식 1에서 n, m 및 l은 1~20 의 정수이다.
- [127] [화학식2]



- [128] <3,4-에폭시시클로헥실-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트>
- [129] 또한 상기 노볼락 에폭시 수지는 크레졸 노볼락일 수도 있고, 일 실시형태에

따르면 하기 화학식 3의 에폭시 수지일 수 있다.

[130] [화학식3]



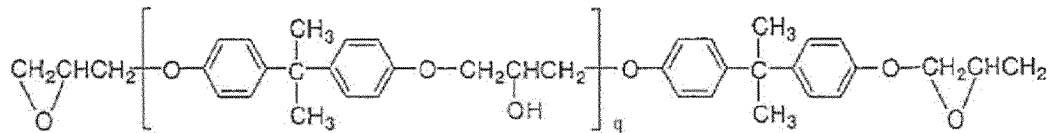
[131] 상기 화학식 3에서 o는 1~20의 정수이다.

[132] 또한, 시판되고 있는 것으로서는 오르소 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(스미에폭시 ESCN 195XL -스미토모 카가쿠 고교(주)제조) 및 지환식 에폭시 화합물 「CEL-2021」, 지환식 고품 에폭시 수지 「EHPE-3150」, 에폭시화 폴리부타디엔 「PB3600」, 가요성 지방환 에폭시 화합물 「CEL-2081」, 락톤 변성 에폭시 수지 「PCL-G」 등이 예시된다(모두 다이셀 가가꾸 고교 가부시끼가이샤). 또, 이외에는 「세록사이드2000」, 「에폴리드 GT-3000」, 「GT-4000」(모두 다이셀 가가꾸 고교 가부시끼가이샤)이 예시된다. 이들 중에서는 노볼락형 에폭시 수지인 ESCN-195XL이 가장 경화성이 뛰어나며, 지환식 에폭시 중에서는 「CEL-2021P」 및 「EHPE-3150」이 가장 경화성이 뛰어나다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합해도 되며, 이후에 나타내는 다른 종의 것과의 조합도 가능하다.

[133] 상기 실란 변성 에폭시 수지는 수산기 함유 에폭시 수지와 알콕시실란의 반응물이다. 상기 수산기 함유 에폭시 수지로는 예를 들면, 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 선형 지방족 에폭시 수지 및 지환식 에폭시 수지, 및 비페닐형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서 비스페놀형 에폭시 수지 및 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 비스페놀류와 에피크롤리드린 또는 α -메틸에피크롤리드린 등의 할로에폭시드와의 반응에 의해 얻을 수 있다. 상기 비스페놀류로는 예를 들면, 페놀 또는 2,6-디할로페놀과 포름알데히드, 아세트알데히드, 아세톤, 아세트페논, 시클로헥사논, 벤조페논 등의 알데히드류 또는 케톤류와의 반응 생성물 및 디히드록시페닐설피드의 과산에 의한 산화 생성물, 히드로퀴논끼리의 에테르화 반응 생성물 등을 들 수 있다. 이들 비스페놀형 에폭시 수지 중에서도 특히 비스페놀류로서 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀

F, 또는 이들 수소 첨가물을 사용하여 얻어진 비스페놀형 에폭시 수지가 가장 범용되며, 바람직하다. 또한, 비스페놀형 에폭시 수지는 후술하는 알콕시실란과 반응할 수 있는 수산기를 갖는다. 해당 수산기는 비스페놀형 에폭시 수지를 구성하는 모든 분자가 가질 필요는 없고, 비스페놀형 에폭시 수지 전체로서 수산기를 가지면 된다. 예를 들면 비스페놀 A 형 에폭시 수지는 하기 화학식 4로 표시되지만, m이 1 이상인 것을 포함하는가 하면, m이 0인 것을 포함하고 있을 수 있다.

[134] [화학식4]



- [135] 상기 화학식 4에서 q은 1 내지 34의 정수이다.
- [136] 이러한 비스페놀형 에폭시 수지는 예를 들면, 인 화합물을 반응시켜, 인 변성 비스페놀형 에폭시 수지로서 사용할 수도 있다.
- [137] 상기 노불락형 에폭시 수지는 예를 들면, 페놀노불락 수지, 크레졸노불락 수지에 할로에폭시드를 반응시켜 얻을 수 있다.
- [138] 상기 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지는, 예를 들면 프탈 등의 다른 염기산류와 에피클로로히드린을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [139] 상기 글리시딜 아민형 에폭시 수지는 예를 들면, 디아미노디페닐메탄, 이소시아누르산 등의 폴리아민류와 에피클로로히드린을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [140] 상기 선형 지방족 에폭시 수지 및 지환식 에폭시 수지는 예를 들면 올레핀류를 과아세트산 등의 과산으로 처리하여 얻을 수 있다.
- [141] 상기 비페닐형 에폭시 수지는 예를 들면 비페놀류와 에피클로로히드린을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [142] 수산기 함유 에폭시 수지의 에폭시 당량의 바람직한 값은 수산기 함유 에폭시 수지의 구조에 따라서 상이하다. 용도에 따라서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 통상적으로, 에폭시 당량이 과도하게 적은 수산기 함유 에폭시 수지 성분을 사용하면 보호막으로 했을 때에 기판과의 밀착성이 저하되는 경우가 있기 때문에, 수산기 함유 에폭시 수지 성분의 에폭시 당량은 180 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [143] 한편, 에폭시 당량이 과도하게 큰 수산기 함유 에폭시 수지 성분을 사용하면 후술하는 알콕시실란과의 반응시에 겔화되는 경우가 있기 때문에, 수산기 함유 에폭시 수지 성분의 에폭시 당량은 5,000 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [144] 보다 바람직한 에폭시 당량은 200 내지 400이다.
- [145] 또한, 상기 알콕시실란으로는 일반적으로 졸-겔법에 이용되는 것을 사용할 수

있다.

[146] 예를 들면, 화학식 5로 표시되는 화합물, 또는 이들의 부분 축합물 등을 예시할 수 있다.

[147] [화학식5]



[148] 화학식 5 중, p 는 0 또는 1의 정수를 나타내며, R_6 는 탄소 원자에 직접된 관능기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 6의 불포화 지방족 잔기를 나타내며, R_7 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고, 복수의 R_7 은 각각 동일하거나 상이하다.

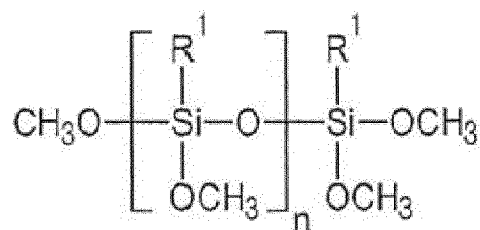
[149] 보다 구체적으로 R_6 에 대한 상기 관능기로는 예를 들면, 비닐기, 머캡토기, 에폭시기, 글리시독시기 등을 들 수 있다.

[150] 또한, "부분 축합물"이라 함은 상기 화학식 5로 표시되는 알콕시실란 중의 알콕실기의 일부를 축합하여 얻어지는 것을 의미한다. 이러한 부분 축합물은 상기알콕시실란을 산 또는 알칼리 및 물의 존재하에 가수분해함으로써 얻을 수 있다.

[151] 이러한 알콕시실란의 구체예로는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란과 같은 테트라알콕시실란류; 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n -프로필트리메톡시실란, n -프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-머캡토프로필트리메톡시실란, 3-머캡토프로필트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3,4-에폭시시클로헥실메틸트리메톡시실란, 3,4-에폭시시클로헥실메틸트리에톡시실란과 같은 트리알콕시실란류; 또는 이들의 부분 축합물 등을 들 수 있다.

[152] 이들 중에서도 하기 화학식 6으로 표시되는 테트라메톡시실란 또는 알킬트리메톡시실란의 부분 축합물이 바람직하다.

[153] [화학식6]



- [154] (식 중, R^1 은 메톡시기 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n 은 1 내지 7 정수이다)
- [155] 상기 화학식 6으로 표시되는 테트라메톡시실란 또는 알킬트리메톡시실란의 부분 축합물의 평균 분자량은 260 내지 2,000 정도인 것이 바람직하고, 260 내지 890 정도인 것이 더욱 바람직하다. 해당 테트라메톡시실란 또는 알킬트리메톡시실란의 부분 축합물은 수산기 함유 에폭시 수지 성분과의 반응에 있어서, 메탄올과 함께 미반응의 알콕시실란 성분이 증발되어 계 외부에 유출되지 않기 때문에, 반응 조작상으로도 바람직하다. 또한, 이러한 부분 축합물에는 대응하는 단량체에서 발견되는 것과 같은 독성이 없다는 점에 있어서도 바람직하다.
- [156] 상기 화학식 6에 있어서, 평균 반복 단위수의 값(n)이 11 이하가 바람직하고, 7 이하가 더욱 바람직하다. 이 값이 11을 초과하면 용해성이 악화되고 수산기 함유 에폭시 수지나 유기 용제에 불용화되기 쉽기 때문에, 수산기 함유 에폭시 수지와 반응성이 저하되는 경향이 있다.
- [157] 실란 변성 에폭시 수지는 상기 수산기 함유 에폭시 수지와 알콕시실란과의 탈알코올 축합 반응에 의해 얻어진다. 수산기 함유 에폭시 수지와 알콕시실란의 사용 비율은 얻어지는 실란 변성 에폭시 수지 중에 알콕실기가 실질적으로 잔존하는 것과 같은 비율이면 특별히 제한되지 않지만, 알콕시실란의 실리카 환산 질량/수산기 함유 에폭시 수지의 질량(질량비)를 0.01 내지 3의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [158] 단, 수산기 함유 에폭시 수지가 에폭시당량 400 정도 이상의 고분자량 수지인 경우에는 탈알코올 반응의 진행에 의해서 용액의 고점도화나 겔화를 초래하는 경우가 있기 때문에, 이하와 같이 하여 이러한 문제점을 극복할 수 있다.
- [159] ① 수산기 함유 에폭시 수지의 수산기 당량, 또는 알콕시실란의 알콕실기 당량 중 어느 한쪽이 많아지도록 상기 당량비를 1 미만 또는 1을 초과하도록 조정하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 당량비는 0.8 미만 또는 1.2 이상으로 조정하는 것이 바람직하다. 이 중 1.2 이상으로 제조하는 것이 바람직하다.
- [160] ② 탈알코올 반응을 반응 도중에 정지시키는 등의 방법에 의해 고점도화, 겔화를 방지한다. 예를 들면, 고점도화되어 온 시점에서 반응계를 환류계로 하여, 반응계에서 메탄올의 증류 제거량을 조정하거나, 반응계를 냉각하여 반응을 종료시키는 방법 등을 채용할 수 있다.
- [161] 상기 실란 변성 에폭시 수지의 제조는 예를 들면, 상기 각 성분을 넣고, 가열하여 생성되는 알코올을 증류 제거하면서 탈알코올 축합 반응함으로써 행해진다. 반응 온도는, 바람직하게는 50 내지 130°C, 보다 바람직하게는 70 내지 110°C이고, 전체 반응 시간은 바람직하게는 1 내지 15시간이다. 이 반응은 알콕시실란 자체의 중축합 반응을 방지하기 위해 실질적으로 무수 조건하에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 이 반응은 반응 시간의 단축을 위해 수산기 함유 에폭시 수지가 증발되지 않는 범위에서, 감압하에 행하는 것도 가능하다.

- [162] 또한, 상기한 탈알코올 축합 반응에 있어서는, 반응 촉진을 위해 종래 공지된 촉매 중, 옥실란환을 개환하지 않는 것을 사용할 수 있다. 이 촉매로는 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬, 아연, 알루미늄, 티탄, 코발트, 게르마늄, 주석, 납, 안티몬, 비소, 세륨, 카드뮴, 망간과 같은 금속; 이들 금속의 산화물, 유기산염, 할로겐화물, 알콕시드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히, 유기주석, 유기산 주석이 바람직하고, 구체적으로는 디부틸주석디라우레이트, 옥틸산주석 등이 유효하다.
- [163] 또한, 상기 반응은 용제 중에서 행할 수도 있다. 용제로는 수산기 함유 에폭시 수지 및 알콕시실란을 용해하고, 또한 이들과 반응하지 않는 유기 용제이면 특별히 제한은 없다. 이러한 유기 용제로는 예를 들면, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라히드로퓨란, 메틸에틸케톤 등의 비프로톤성 극성 용매를 들 수 있다.
- [164] 실란 변성 에폭시 수지로서 바람직하게 사용되는 시판품으로는 아라카와 화학공업(주) 제조 상품명: 컴포세란 E-101, E-102, E-201, E-202, E-211, E-212 등을 들 수 있다.
- [165] 상기 실란 변성 에폭시 수지는 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 고형분 100 중량부에 대해서 질량분율로 0.1~30중량부 포함된다. 상기 범위 미만으로 첨가되면 내약품성이 저하되고, 과량 첨가되면 내열성 및 현상속도에 문제점이 있다.
- [166] 본 발명에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물에 함유되는 열경화제는 컬러필터의 제조공정 중 현상후의 화소 도막의 가열처리시(통상 180~250°C 이하, 바람직한 것은 200~230°C에서 5~40분, 바람직하게는 10~35분), 바인더 수지중의 카르복실기와 반응하여 바인더 수지의 가교를 증진시켜, 도막의 경도를 향상시켜 컬러필터의 성능을 더욱 개선한다.
- [167] 본 발명에서, 열경화제는 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량에 대해 0.1~20중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 열경화제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 내약품성이 양호해 지고, 내열성 및 현상속도에 문제가 발생하지 않는다.
- [168] 상기 충전제의 구체적인 예는 유리, 실리카, 알루미나 등이 예시된다.
- [169] 상기 다른 고분자 화합물로서는 구체적으로 에폭시 수지, 말레이미드 수지 등의 경화성 수지, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 폴리플루오로알킬아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등의 열가소성 수지 등을 들 수 있다.
- [170] 상기 안료 분산제로서는 시판되는 계면 활성제를 이용할 수 있고, 예를 들면 실리콘계, 불소계, 에스테르계, 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성 등의 계면 활성제 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다.
- [171] 상기의 계면 활성제로서, 예를 들면 폴리옥시에틸렌알킬에테르류,

폴리옥시에틸렌알킬페에테르류, 폴리에틸렌글리콜 디에스테르류, 소르비탄 지방산 에스테르류, 지방산 변성 폴리에스테르류, 3급아민 변성 폴리우레탄류, 폴리에틸렌이민류 등이 있으며 이외에, 상품명으로 KP(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조), 폴리플로우(POLYFLOW)(교에이샤 가가꾸(주) 제조), 에프톱(EFTOP)(토캠 프로덕츠사 제조), 메가팩(MEGAFAC)(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), 플로라드(Flourad)(스미또모 쓰리엠(주) 제조), 아사히가드(Asahi guard), 서플(Surflon)(이상, 아사히 글라스(주) 제조), 솔스퍼스(SOLSPERSE)(제네까(주) 제조), EFKA(EFKA 케미칼스사 제조), PB 821(아지노모토(주) 제조) 등을 들 수 있다.

- [172] 상기 밀착 촉진제로서, 예를 들면 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 산화 방지제로서는 구체적으로 2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디- $\langle 81 \rangle$ t-부틸-4-메틸페놀 등을 들 수 있다.
- [173] 상기 응집 방지제로서는 구체적으로 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.
- [174] 상기 첨가제 중에서 함량이 예시되지 않은 첨가제들의 경우 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 당업자가 적절히 추가하여 사용이 가능하다. 예컨대 상기 첨가제는 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.05 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부로 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [175] 본 발명에 따른 금속산화물 감광성 수지 조성물은 예컨대 이하와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다. 산란입자를 미리 용제와 혼합하여 평균입경이 30 내지 300nm가 될 때까지 비드 밀 등을 이용하여 분산시킨다. 이때, 필요에 따라 분산제를 추가로 사용할 수 있고, 결합제 수지의 일부 또는 전부가 배합될 수도 있다. 얻어진 분산액(이하, 밀 베이스라고 하는 경우도 있음)에 결합제 수지의 나머지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 필요에 따라 사용되는 그밖의 성분과 필요에 따라 추가의 용제를 소정의 농도가 되도록 더 첨가하여 목적하는 금속산화물 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [176] <컬러필터 및 화상표시장치>
- [177] 본 발명의 또 다른 양태는 전술한 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터에 관한 것이다.
- [178] 본 발명에 따른 컬러필터는 청색 양자점 대신 전술한 청색 패턴층 형성용

금속산화물 감광성 수지 조성물로 제조되기 때문에 제조단가를 낮출 수 있고, 우수한 시야각을 가지는 이점이 있다.

- [179] 상기 컬러필터는 기판 및 상기 기판의 상부에 형성된 청색 패턴층을 포함한다.
- [180] 상기 기판은 상기 컬러필터 자체 기판일 수 있으며, 또는 디스플레이 장치 등에 컬러필터가 위치되는 부위일 수도 있는 것으로, 특별히 제한되지 않는다. 상기 기판은 유리, 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_x) 또는 고분자 기판일 수 있으며, 상기 고분자 기판은 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES) 또는 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 등일 수 있다.
- [181] 상기 청색 패턴층은 본 발명의 금속산화물 감광성 수지 조성물을 포함하는 층으로, 상기 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물을 도포하고 소정의 패턴으로 노광, 현상 및 열경화하여 형성된 층일 수 있으며, 상기 패턴층은 당업계에서 통상적으로 알려진 방법을 수행함으로써 형성할 수 있다.
- [182] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 컬러필터는 적색 패턴층 및 녹색 패턴층으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함할 수 있다.
- [183] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층은 양자점 및 산란입자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 컬러필터는 적 양자점을 포함하는 적색 패턴층 또는 녹색 양자점을 포함하는 녹색 패턴층을 포함할 수 있으며, 상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층은 산란입자를 포함할 수 있다. 상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층은 후술할 청색광을 방출하는 광원에 의하여 각각 적색광 또는 청색광을 방출할 수 있다.
- [184] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 산란입자는 평균입경이 30 내지 300nm인 금속산화물을 포함할 수 있으며, 상기 산란입자 및 금속산화물에 관한 내용은 본 발명에 따른 금속산화물 감광성 수지 조성물 내에 포함되는 산란입자 및 금속산화물에 관한 내용을 적용할 수 있다.
- [185] 본 발명에 있어서, 상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층에 포함되는 양자점의 형태, 구성 및 그 함량은 한정되지 않으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 양자점을 적용할 수 있다.
- [186] 상기와 같은 기판 및 패턴층을 포함하는 컬러필터는 각 패턴 사이에 형성된 격벽을 더 포함할 수 있으며, 블랙 매트릭스를 더 포함할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [187] 본 발명의 또 다른 양태는, 전술한 컬러필터; 및 청색광을 방출하는 광원;을 포함하는 화상표시장치에 관한 것이다. 요컨대, 본 발명에 따른 화상표시장치는 전술한 금속산화물 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터와 청색광을 방출하는 광원을 포함한다.
- [188] 본 발명의 컬러필터는 통상의 액정 표시 장치뿐만 아니라, 전계 발광 표시장치, 플라스마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치에 적용이 가능하다.
- [189] 상기 화상표시장치가 본 발명에 따른 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터와 상기

광원을 포함하는 경우 우수한 발광강도 또는 시야각을 가지는 이점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 컬러필터에 포함되는 청색 패턴층은 청 양자점을 포함하지 않기 때문에 제조단가가 낮은 화상표시장치를 제조할 수 있는 이점이 있다.

- [190] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 또한, 이하에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[191] 합성에: 결합제 수지의 합성

- [192] 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 도입관을 구비한 플라스크를 준비하고, 한편, 모노머 적하 로트로서, 벤질말레이미드 74.8g(0.20몰), 아크릴산 43.2g(0.30몰), 비닐톨루엔 118.0g(0.50몰), t-부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트 4g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 40g를 투입 후 교반 혼합하여 준비하고, 연쇄 이동제 적하조로서, n-도데칸티올 6g, PGMEA 24g를 넣고 교반 혼합한 것을 준비했다. 이후 플라스크에 PGMEA 395g를 도입하고 플라스크내 분위기를 공기에서 질소로 한 후 교반하면서 플라스크의 온도를 90°C까지 승온했다. 이어서 모노머 및 연쇄 이동제를 적하 로트로부터 적하를 개시했다. 적하는, 90°C를 유지하면서, 각각 2h 동안 진행하고 1h 후에 110°C 승온하여 3h 유지한 뒤, 가스 도입관을 도입시켜, 산소/질소=5/95(v/v) 혼합가스의 버블링을 개시했다. 이어서, 글리시딜메타크릴레이트 28.4g(0.10몰), (본 반응에 사용한 아크릴산의 카르복실기에 대하여 33몰%), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 0.4g, 트리에틸아민 0.8g를 플라스크내에 투입하여 110°C에서 8시간 반응을 계속하고, 고형분 산가가 70mgKOH/g인 결합제 수지를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량은 16,000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.3이었다.

- [193] 장치 : HLC-8120GPC(도소(주) 제조)

- [194] 칼럼 : TSK-GELG4000HXL + TSK-GELG2000HXL(직렬 접속)

- [195] 칼럼 온도 : 40°C

- [196] 이동상 용제 : 테트라히드로퓨란

- [197] 유속 : 1.0 ml/분

- [198] 주입량 : 50 μ l

- [199] 검출기 : RI

- [200] 측정 시료 농도 : 0.6 질량%(용제 = 테트라히드로퓨란)

- [201] 교정용 표준 물질 : TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40, F-4, F-1, A-2500, A-500(도소(주) 제조)

- [202] 상기에서 얻어진 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량의 비를 분자량

분포(Mw/Mn)로 하였다.

- [203] 실시예 1 내지 25 및 비교예 1 내지 5: 금속산화물 감광성 수지 조성물의 제조
- [204] 하기 표 1 내지 4에 따른 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였으며, 이 때 실시예 및 비교예에 따른 산란입자, 착색제에 관한 내용을 하기 표 5 및 6에 나타내었다.

[205] [표1]

		실시예											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
산란입자	E-1	15	-	-	-	5	10	30	-	-	0.1	60	50
	E-2	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-3	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-4	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-7	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-
	E-8	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
	E-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
결합제수지 ¹⁾		6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52	6.52
광중합성 화합물 ²⁾		4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35	4.35
광중합 개시제 ³⁾		2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29
용제 ⁴⁾		71.84	71.84	71.84	71.84	81.84	76.84	56.84	71.84	71.84	86.74	26.84	36.84

1) 합성예에 따른 결합제 수지2)
디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주)제조)3)
Irgacure-907 (BASF사 제)4) 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[206] [五二]

		실시예							
		13	14	15	16	17	18	19	20
산란입자	E-1	15	15	15	15	15	15	15	15
청색 착색제	B-1	3	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5
	B-2	-	3	-	-	1.5	-	-	-
	B-3	-	-	3	-	-	1.5	-	-
	B-4	-	-	-	3	-	-	1.5	-
	V-1	-	-	-	-	-	-		1.5
결합제 수지 ¹⁾		9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
광중합성 화합물 ²⁾		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
광중합 개시제 ³⁾		2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29
용제 ⁴⁾		63.46	63.46	63.46	63.46	63.46	63.46	63.46	63.46

1) 합성예에 따른 결합제 수지2)
디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주)제조)3)
Irgacure-907 (BASF사 제)4) 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[207] [ⅩⅢ]

		실시예				
		21	22	23	24	25
산란입자	E-1	15	15	15	15	15
청색 착색제	B-1	55	-	-	-	-
	B-2	-	55	-	-	-
	B-3	-	-	55	-	-
	B-4	-	-	-	55	-
	V-1	-	-	-	-	55
결합제수지 ¹⁾		9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
광중합성 화합물 ²⁾		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
광중합 개시제 ³⁾		2.29	2.29	2.29	2.29	2.29
용제 ⁴⁾		11.46	11.46	11.46	11.46	11.46

1) 합성예에 따른 결합제 수지2)
디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주)제조)3)
Irgacure-907 (BASF사 제)4) 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[208] [㉔4]

		비 교 예				
		1	2	3	4	5
산란입자	E-1	-	-	-	-	-
	E-2	-	-	-	-	-
	E-3	-	-	-	-	-
	E-4	-	-	-	-	-
	E-5	-	-	15	-	-
	E-6	-	-	-	15	-
	E-7	-	-	-	-	-
	E-8	-	-	-	-	-
	E-9	-	-	-	-	15
	E-10	15	-	-	-	-
	E-11	-	15	-	-	-
결합제수지 ¹⁾		6.52	6.52	6.52	6.52	6.52
광중합성 화합물 ²⁾		4.35	4.35	4.35	4.35	4.35
광중합 개시제 ³⁾		2.29	2.29	2.29	2.29	2.29
용제 ⁴⁾		71.84	71.84	71.84	71.84	71.84

1) 합성예에 따른 결합제 수지2)
디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주)제조)3)
Irgacure-907 (BASF사 제)4) 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[209] [표5]

	종류	평균입경	제품명	제조사
E-1	TiO ₂	220 nm	TR-88	훈츠만사
E-2	TiO ₂	30 nm	TTO-55(C)	이시하라
E-3	TiO ₂	130 nm	PT-401L	이시하라
E-4	TiO ₂	210 nm	CR-63	이시하라
E-5	TiO ₂	500 nm	R-960	듀폰사
E-6	TiO ₂	900 nm	R-902	듀폰사
E-7	Al ₂ O ₃	50 nm	0.05 μ m Aluminapowder	얼라이드사
E-8	Al ₂ O ₃	300 nm	0.3 μ m Aluminapowder	얼라이드사
E-9	Al ₂ O ₃	1000 nm	1.0 μ m Aluminapowder	얼라이드사
E-10	SiO ₂	2000 nm	SYLYSIA 220A	후지사
E-11	SiO ₂	fumed silica	Arosil 200	테구사

[210] [표6]

	종류	제품명	제조사
B-1	C.I.Pigment B15:6	Fastogen Blue EP-7S	DIC
B-2	C.I.Pigment B15:4	Fastogen Blue 5424	DIC
B-3	C.I.Pigment B15:3	Heliogen Blue L 7072 D	BASF
B-4	C.I.Pigment B16	Pigment Blue 16	CPMA
V-1	C.I.Pigment V23	Fastogen Super Violet 140V	DIC

[211] 컬러필터의 제조

[212] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 금속산화물 감광성 수지 조성물을 이용하여 컬러필터를 제조하였다. 즉, 상기 각각의 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅법으로 유리 기판 위에 도포한 다음, 가열판 위에 놓고 100°C의 온도에서 3 분간 유지하여 박막을 형성시켰다.

- [213] 이어서 상기 박막 위에 가로×세로 20mm×20mm 정사각형의 투과 패턴과 1 내지 100 μm 의 라인/스페이스 패턴을 갖는 시험 포토마스크를 올려놓고 시험 포토마스크와의 간격을 100 μm 로 하여 자외선을 조사하였다.
- [214] 이때, 자외선광원은 우시오 덴끼(주)제의 초고압 수은 램프(상품명 USH-250D)를 이용하여 대기 분위기하에 200 mJ/cm^2 의 노광량(365 nm)으로 광조사하였으며, 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다.
- [215] 상기에서 자외선이 조사된 박막을 pH 10.5의 KOH 수용액 현상 용액에 80 초 동안 담귀 현상하였다. 이 박막이 입혀진 유리판을 증류수를 사용하여 세척한 다음, 질소 가스를 불어서 건조하고, 150°C의 가열 오븐에서 10 분 동안 가열하여 청색화소용 컬러필터 패턴을 제조하였다. 상기에서 제조된 컬러 패턴의 필름 두께는 5.0 μm 이었다.
- [216] 실험예 1: 미세 패턴 측정
- [217] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 금속산화물 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 컬러필터 중 100 μm 로 설계된 라인/스페이스 패턴 마스크를 통해 얻어진 패턴의 크기를 OM 장비(ECLIPSE LV100POL 니콘사)를 통해 패턴 크기를 측정하였으며, 라인/스페이스 패턴 마스크의 설계값과의 차이를 하기 표 7에 나타내었다.

[218] [표7]

	미세 패턴의 차이
실시예 1	10
실시예 2	11
실시예 3	9
실시예 4	10
실시예 5	13
실시예 6	6
실시예 7	2
실시예 8	12
실시예 9	9
실시예 10	15
실시예 11	1
실시예 12	6
비교예 1	-2
비교예 2	25
비교예 3	-1
비교예 4	-5
비교예 5	-4

[219] 라인/스페이스 패턴 마스크의 설계값과 얻어진 미세 패턴의 측정값과의 차이가 $20\mu\text{m}$ 이상이면, 미세화소의 구현이 어려워지고, 마이너스 값을 나타내는 경우 공정불량을 야기하는 임계 수치를 의미한다.

[220] 상기 표 7을 참고하면, 금속산화물의 산란입자의 평균입경이 30 내지 300nm를 벗어나는 비교예 1 내지 5에 비하여 실시예 1 내지 9의 경우 미세 패턴이 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. 다만, 실시예 10 내지 12의 경우 산란 입자 함량이 5 내지 30 중량부를 벗어나면 미세화소의 형성이 다소 어려움을 확인할 수 있다.

[221] 실험예 2: 발광 강도 측정

[222] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 금속산화물 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 컬러필터 중 $20\times 20\text{ mm}$ 정사각형의 패턴으로 형성된 부분에 365 nm Tube형 4 W UV조사기(VL-4LC, VILBER LOURMAT)를 통하여 광 변환된 영역을 측정하였으며, 450 nm 영역에서의 발광 강도를 Spectrum meter(Ocean Optics사)를 이용하여 측정하여 이 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[223] [표8]

	발광 강도
실시예 1	28500
실시예 2	34800
실시예 3	30800
실시예 4	28800
실시예 5	34200
실시예 6	31300
실시예 7	26500
실시예 8	21900
실시예 9	36500
실시예 10	22400
실시예 11	15200
실시예 12	17800
실시예 13	32425
실시예 14	33322
실시예 15	31405
실시예 16	32000
실시예 17	31212
실시예 18	32632
실시예 19	30048
실시예 20	32144
실시예 21	8556
실시예 22	8523
실시예 23	8321
실시예 24	8740
실시예 25	8455
비교예 1	17700
비교예 2	28200
비교예 3	19200
비교예 4	16400

비교예 5	15300
-------	-------

- [224] 측정된 발광 강도가 높을수록 광효율이 높음을 의미하는 것으로서, 상기 표 8를 보면 금속산화물의 산란입자가 평균입경이 30 내지 300 nm를 벗어나는 비교예 1 내지 5에 비하여 실시예 1 내지 9의 경우 발광 강도가 향상되었음을 확인할 수 있었다. 다만, 실시예 10 내지 12의 경우 산란 입자 함량이 5 내지 30 중량부를 벗어나면 광효율이 다소 저하되었음을 확인할 수 있었다.
- [225] 실시예 13 내지 실시예 20을 통해서, 청색 착색제 및 자색 착색제를 첨가하더라도, 발광 강도가 높게 유지 되는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 실시예 21 내지 25의 경우, 청색 착색제의 함량이 전체 조성물 대비 50 중량부를 넘어가게 되면, 발광 강도가 크게 감소됨을 확인할 수 있었다.
- [226] 실험예 3: 시야각 측정
- [227] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 금속산화물 감광성 수지를 사용하여 제조된 컬러필터 중 20×20 mm 정사각형의 패턴으로 형성된 부분에 투광조건에서의 시야각에 따른 광 강도(Intensity)를 변각광도계(GC-5000L, Nippon Denshoku)를 사용하여 측정하였고, 하기 계산식 1을 이용하여 확산율을 산출하였으며, 이 결과를 하기 표 9에 나타내었다.
- [228] [계산식 1]
- [229] $\text{확산율}(\%) = (I70 + I20) / 2 \times I5 \times 100$
- [230] (I: 각각의 시야각에서 측정된 광 Intensity를 의미한다.)

[231] [표9]

	확산율(%)
실시예 1	84.3
실시예 2	20.5
실시예 3	43.5
실시예 4	78.9
실시예 5	41.2
실시예 6	78.1
실시예 7	82.1
실시예 8	18.7
실시예 9	34.5
실시예 10	2.1
실시예 11	8.5
실시예 12	11.2
실시예 13	75.4
실시예 14	77.8
실시예 15	76.1
실시예 16	78.4
실시예 17	77.3
실시예 18	76.8
실시예 19	76.9
실시예 20	77.3
실시예 21	10.5
실시예 22	8.9
실시예 23	9.9
실시예 24	10.1
실시예 25	8.1
비교예 1	4.5
비교예 2	2.5
비교예 3	8
비교예 4	3.5

비교예 5	2.3
-------	-----

[232] 측정된 확산율이 높을수록 시야각이 좋아짐을 의미한다. 이에 표 9을 보면, 금속산화물의 산란입자가 평균입경이 30 내지 300 nm를 벗어나는 비교예 1 내지 5에 비하여 실시예 1 내지 9의 경우 시야각이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 다만, 실시예 10 내지 12의 경우 산란 입자 함량이 5 내지 30 중량부를 벗어나면 시야각이 다소 저하되었음을 확인할 수 있었다.

[233] 실시예 13 내지 실시예 20을 통해서, 청색 착색제 또는 자색 착색제를 첨가하더라도, 시야각 향상이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 실시예 21 내지 25의 경우, 청색 착색제가 전체 조성물 대비 50 중량부를 넘어가게 되면, 시야각이 크게 감소됨을 확인할 수 있었다.

[234] 실험예 4: 외광 반사율

[235] 실시예 1, 실시예 13 내지 25에 따라 제조된 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 컬러필터 중 20×20mm 정사각형의 패턴으로 형성된 부분에 투광조건에서의 광반사율을 분광측색계 CM-3600A(코니타 미놀타社)를 사용하여 측정하여 이를 하기 표 10에 나타내었다.

[236] [표10]

	외광반사율(%)
실시예 1	9.1
실시예 13	3.3
실시예 14	3
실시예 15	2.5
실시예 16	2.9
실시예 17	3.5
실시예 18	2.2
실시예 19	2.6
실시예 20	2.7
실시예 21	1.1
실시예 22	1
실시예 23	0.9
실시예 24	0.8
실시예 25	1

[237] 표 10의 결과를 토대로, 금속산화물 감광성 수지 조성물에 청색 착색제를

도입함으로써 발광강도를 높게 유지하면서도 우수한 확산율과 외부반사율을 낮출 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 평균입경이 30 내지 300nm인 금속산화물을 포함하는 산란입자;를 포함하고, 단, 양자점을 포함하지 않는 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속산화물은 Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Mo, Cs, Ba, La, Hf, W, Tl, Pb, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ti, Sb, Sn, Zr, Nb, Ce, Ta, In 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 산화물을 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 금속산화물은 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ITO, IZO, ATO, ZnO-Al , Nb_2O_3 , SnO , MgO 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 산란입자는 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부로 포함되는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
청색 착색제를 더 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 청색 착색제는 C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 15:6, 16, 21, 28, 60, 64, 76 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 청색 안료를 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 청색 착색제는 염료 및 자색 안료로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 청색 착색제는 상기 금속산화물 감광성 수지 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부로 포함되는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
결합제 수지; 광중합성 화합물; 광중합 개시제; 용제; 및 UV 흡수제, 산화방지제 및 열경화제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제;로

이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.

- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 열경화제는 다관능 지환족 에폭시수지, 실란변성 에폭시수지 및 노볼락형 에폭시수지로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 용제는 비점이 100 내지 169°C인 용제 (A) 및 비점이 170 내지 250°C인 용제 (B)를 포함하는 것인 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 청색 패턴층 형성용 금속산화물 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 컬러필터는 적색 패턴층 및 녹색 패턴층으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함하는 것인 컬러필터.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층은 양자점 및 산란입자를 포함하는 것인 컬러필터.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 산란입자는 평균입경이 30 내지 300nm인 금속산화물을 포함하는 것인 컬러필터.
- [청구항 16] 제12항에 따른 컬러필터; 및
청색광을 방출하는 광원;을 포함하는 화상표시장치.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009294**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G03F 7/00(2006.01)i, G03F 7/032(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, G03F 7/105(2006.01)i, G02B 5/22(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i, H01J 61/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/00; C09K 11/02; G03F 7/004; G03F 7/027; G02B 5/20; H05B 33/02; H01L 51/50; H01L 33/22; G03F 7/032; G03F 7/028; G03F 7/105; G02B 5/22; G02F 1/1335; H01J 61/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: average particle size, metal oxide, scattered particle, quantum dot, blue pattern layer, photosensitive resin composition, blue coloring agent, color filter, visual display terminal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-022029 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 02 February 2015 See paragraphs [0027]-[0031], [0162]-[0163], [0175], [0191]-[0193], [0206], [0225]-[0229], [0237]; example 4; claim 1; and tables 1-2.	1-4,9-12
Y		5-8,13-16
Y	JP 2005-208336 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 04 August 2005 See paragraphs [0008]-[0010], [0095]-[0098], [0103]; examples 1-2; claim 1; and table 1.	5-8
Y	KR 10-2016-0060904 A (DONGWOO FINE-CHEM. CO., LTD.) 31 May 2016 See paragraphs [0096], [0101]-[0102], [0121]; claim 1; and table 1.	13-16
A	JP 2016-178056 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 06 October 2016 See the entire document.	1-16
A	KR 10-1325323 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 08 November 2013 See the entire document.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 DECEMBER 2017 (11.12.2017)

Date of mailing of the international search report

11 DECEMBER 2017 (11.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009294

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2015-022029 A	02/02/2015	NONE	
JP 2005-208336 A	04/08/2005	NONE	
KR 10-2016-0060904 A	31/05/2016	CN 105629661 A	01/06/2016
		JP 2016-098375 A	30/05/2016
		TW 201626104 A	16/07/2016
JP 2016-178056 A	06/10/2016	NONE	
KR 10-1325323 B1	08/11/2013	KR 10-2012-0113191 A	12/10/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/00(2006.01)i, G03F 7/032(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, G03F 7/105(2006.01)i, G02B 5/22(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i, H01J 61/40(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/00; C09K 11/02; G03F 7/004; G03F 7/027; G02B 5/20; H05B 33/02; H01L 51/50; H01L 33/22; G03F 7/032; G03F 7/028; G03F 7/105; G02B 5/22; G02F 1/1335; H01J 61/40

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 평균입경, 금속산화물, 산란입자, 양자점, 청색 패턴층, 감광성 수지 조성물, 청색 착색제, 컬러필터, 화상표시장치

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2015-022029 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 2015.02.02 단락 [0027]-[0031], [0162]-[0163], [0175], [0191]-[0193], [0206], [0225]-[0229], [0237]; 실시예 4; 청구항 1; 및 표 1-2 참조.	1-4, 9-12
Y		5-8, 13-16
Y	JP 2005-208336 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2005.08.04 단락 [0008]-[0010], [0095]-[0098], [0103]; 실시예 1-2; 청구항 1; 및 표 1 참조.	5-8
Y	KR 10-2016-0060904 A (동우 화인켐 주식회사) 2016.05.31 단락 [0096], [0101]-[0102], [0121]; 청구항 1; 및 표 1 참조.	13-16
A	JP 2016-178056 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 2016.10.06 전체 문헌 참조.	1-16
A	KR 10-1325323 B1 (한양대학교 산학협력단) 2013.11.08 전체 문헌 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 12월 11일 (11.12.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 12월 11일 (11.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



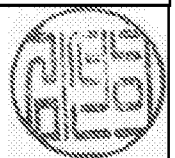
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2015-022029 A	2015/02/02	없음	
JP 2005-208336 A	2005/08/04	없음	
KR 10-2016-0060904 A	2016/05/31	CN 105629661 A JP 2016-098375 A TW 201626104 A	2016/06/01 2016/05/30 2016/07/16
JP 2016-178056 A	2016/10/06	없음	
KR 10-1325323 B1	2013/11/08	KR 10-2012-0113191 A	2012/10/12