



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월28일
(11) 등록번호 10-1004604
(24) 등록일자 2010년12월22일

(51) Int. Cl.
G03F 7/028 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0054035
(22) 출원일자 2008년06월10일
심사청구일자 2008년06월10일
(65) 공개번호 10-2008-0110493
(43) 공개일자 2008년12월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-00157315 2007년06월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP18003377 A*
KR1020060103877 A*
JP2005010604 A
JP2006171781 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요 잉키 세이조 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고
(72) 발명자
요시자와, 도시하루
일본 도쿄도 주오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도요
잉키 세이조가부시끼가이샤 내
우에노, 신지
일본 도쿄도 주오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도요
잉키 세이조가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 6 항

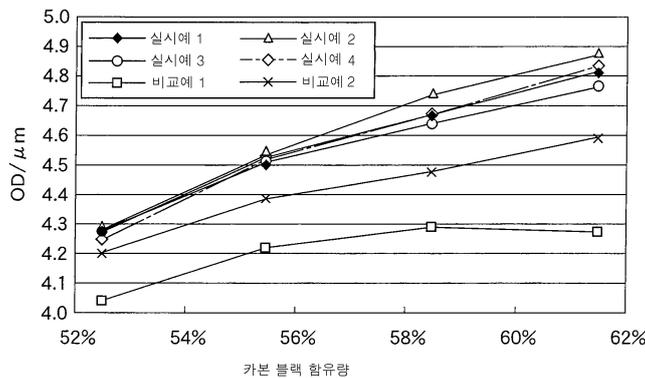
심사관 : 김광철

(54) 감광성 흑색 조성물 및 컬러 필터

(57) 요약

감광성 흑색 조성물은 (a) 카본 블랙, (b) 분산제, (c) 색소 유도체, (d) 광중합 개시제 및 (e) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유한다. 카본 블랙 (a)는 15~25nm의 평균 1차 입자 지름, 100~180m²/g의 비표면적, 55cm³/100g 이하의 프탈산 디부틸 흡수량을 갖는다. 분산제 (b)는 인산 에스테르계 안료 분산제 또는 특정한 산성 분산제로 이루어진다. 색소 유도체 (c)는 특정한 염기성 색소 유도체로 이루어진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

기리타니, 야스하루

일본 도쿄도 주오쿠 교바시 2초메 3반 13고 도요
잉키 세이조가부시끼가이샤 내

이케다, 신고

일본 도쿄도 주오쿠 교바시 2초메 3반 13고 도요
잉키 세이조가부시끼가이샤 내

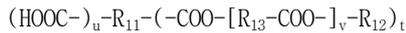
특허청구의 범위

청구항 1

(a) 카본 블랙, (b) 분산제, (c) 색소 유도체, (d) 광중합 개시제 및 (e) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 흑색 조성물로서,

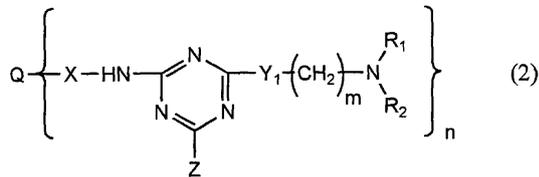
카본 블랙 (a)는 15~25nm의 평균 1차 입자 지름, 100~180m²/g의 비표면적 및 55cm³/100g 이하의 프탈산 디부틸(DBP) 흡수량을 가지며,

분산제 (b)는 인산 에스테르계 안료 분산제 또는 하기 화학식 (1):

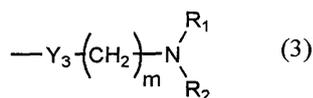


(화학식 (1)에 있어서, R₁₁은 4가의 테트라카르복실산 화합물 잔기, R₁₂는 모노알코올 잔기, R₁₃은 락톤 잔기, u는 2 또는 3, v는 1~50의 정수, t는 (4-u)를 나타낸다.)로 표시되는 산성 분산제이고,

색소 유도체 (c)는 하기 화학식 (2):



(화학식 (2)에 있어서, Q는 유기 색소 잔기를 나타내고; X는 직접 결합, -CONH-Y₂-, -SO₂NH-Y₂- 또는 -CH₂NHCOCH₂NH-Y₂-를 나타내고, 여기서, Y₂는 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타내고; Y₁은 -NH- 또는 -O-을 나타내고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고, 또는 R₁과 R₂는 서로 결합하여 적어도 질소 원자를 포함하는 헤테로환을 형성할 수도 있고; m은 1~6의 정수를 나타내고; n은 1~4의 정수를 나타내고; Z는 n이 1인 경우에는 수산기, 알콕시기, 화학식 (3):



(화학식 (3)에 있어서, Y₃은 -NH- 또는 -O-를 나타내고; R₁, R₂ 및 m은 상기와 같다.)로 표시되는 치환기 또는 -NH-X-Q(여기서, Q 및 X는 상기와 같다.)를 나타내고, n이 2~4인 경우에는 수산기, 알콕시기 또는 상기 화학식 (3)으로 표시되는 치환기를 나타낸다.)으로 표시되는 염기성 색소 유도체이고,

광중합 개시제 (d)는 옥심계 광중합 개시제 및 보레이트계 광중합 개시제로부터 선택되는 적어도 1종의 광중합 개시제인 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 분산제 (b)의 중량(P)에 대한 에틸렌성 불포화 화합물(e)의 중량(M)의 비율(M/P)이 0.10~0.70인 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 수지 (f)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 분산제 (b)와 수지 (f)의 합계 중량(P)에 대한 에틸렌성 불포화 화합물(e)의 중량(M)의 비율(M/P)이 0.10~0.70인 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

청구항 5

투명 기관 상에 제 1 항에 기재된 감광성 흑색 조성물을 이용하여 형성된 블랙 매트릭스를 구비하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

청구항 6

투명 기관 상에 제 3 항에 기재된 감광성 흑색 조성물을 이용하여 형성된 블랙 매트릭스를 구비하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 장치 또는 촬상관 소자 등에 사용되는 컬러 필터를 구성하는 블랙 매트릭스의 형성에 사용되는 감광성 흑색 조성물 및 상기 감광성 흑색 조성물로 형성된 블랙 매트릭스를 구비하는 컬러 필터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 컬러 필터에 있어서는, 레드(R), 그린(G), 블루(B)의 필터 세그먼트 사이에 블랙 매트릭스(이하, "BM"이라고 약칭할 수 있음.)라 불리는 격자형의 흑색 패턴을 형성하는 것이 일반적이다. 이 BM의 기능은, 백라이트로부터의 빛을 차단하여 콘트라스트를 향상시키는 것, 인접하는 RGB 화소의 혼색을 방지하는 것이다.

[0003] BM의 형성법으로는 크롬 등의 금속을 이용하여 증착법, 스퍼터링법 등으로 기관 상에 금속 박막을 형성한 후, 포트리소그래피와 식각에 의해 금속 박막을 미세 패터닝하는 방법(금속 BM법) 및 카본 블랙 등의 흑색 성분을 감광성 재료에 분산시킨 감광성 흑색 조성물을 이용하여 포트리소그래피법으로 형성하는 방법(수지 BM법)이 개발된 바 있다.

[0004] 그러나, 금속 BM법은 제조 공정이 복잡하기 때문에 제조 비용이 매우 비쌌뿐만 아니라, 증착법이나 스퍼터링법을 채용하기 때문에 장치 비용의 관점에서, 또는 기술적 관점에서 금속 BM을 대형의 기관 상에 형성하기가 어렵다. 이에 더하여, 일반적으로 사용되는 크롬은 폐기 처리의 과정에서 환경 문제를 발생시킬 가능성이 있다.

[0005] 저비용화의 관점, 기술적 관점, 나아가서는 환경 문제의 관점에서 최근에는 금속 BM 대신에 수지 BM이 착안되고 있다. 그러나, 수지 BM에 있어서는 금속 BM에 비하여 차광성(광학 농도(OD))이 낮다는 문제가 있다. 즉, 금속 BM에서는 일반적으로 막두께 0.1~0.2 μm 로 원하는 차광성을 얻을 수 있는 데 반해, 수지 BM으로 금속 BM과 동등한 차광성을 발현시키기 위해서는 막두께를 보다 두껍게 설정하여야 한다. 컬러 필터를 제작할 때에는 빛샘을 없애기 위하여 BM과 인접하는 RGB층을 서로 중첩하여 형성하는데, 차광성이 낮은 수지 BM에서는 BM과 RGB층이 중첩되는 부분의 단차가 커지고, 이 단차 부분이 액정 배향을 흐트러뜨려 표시 품질을 저하시킨다는 문제가 발생한다. 더욱이, 최근의 고휘도 백라이트의 채용에 의해 빛샘이 발생하지 않도록 차광막인 BM에 대하여 보다 높은 차광성이 요구되고 있다.

[0006] 이러한 배경에서, 수지 BM에는 높은 차광성, 즉 단위 막두께 당 높은 OD값이 지금까지 이상으로 요구되고 있다.

[0007] 따라서, 블랙 매트릭스의 차광성을 향상시킬 목적에서, 감광성 조성물 중에 포함되는 카본 블랙 등의 차광 성분의 함유량을 종래보다 훨씬 많이 하는 시도가 이루어지고 있다. 그러나, 이 방법에 있어서는, 분산제, 수지 등의 분산 안정화 성분의 함유량이 줄어들어 차광 성분의 분산체의 불안정화가 일어나기 쉬워져서 광학 농도(OD)의 저하를 초래하게 된다. 최근에는 보다 높은 차광성(OD/ μm =4.5 이상), 양호한 패턴 형상을 실현하기 위하여, 나아가서는 패턴 선폭 10 μm 이하의 고정밀화에 대응하기 위하여 보다 작은 입자 지름의 카본 블랙을 이용하게 되었으나, 이러한 카본 블랙으로는 비표면적이 크기 때문에 분산체로서의 분산성의 확보가 어려워지고, 감광성 흑색 조성물로 한 경우에 이 문제가 현저하게 드러난다. 이러한 문제를 회피하고, 높은 차광성을 양립시키기 위해서는 차광 성분의 분산체에 있어서 분산 안정화에 기여하는 성분이 일정한 함유량에서 보다 효율적으로 분산 안정화를 도모할 수 있도록 배합한 후에, 동시에 차광 성분이 일정한 함유량에서 보다 높은 차광성을 가질 것이 요구된다. 현재까지도 차광성을 향상시킬 목적에서 차광 성분인 카본 블랙과 분산제, 색소 유도체를 사용한 방법으로 제안되어 왔으나, 양호한 패턴 형상을 유지한 채 보다 높은 차광성을 달성하려면 아직 불충분

하였다.

[0008] 예컨대 일본 특허 공개 평 11-80584호 공보에서는 고차광성을 달성하기 위하여 큰 입자 지름의 카본 블랙과 작은 입자 지름의 카본 블랙을 병용하는 것이 제안된 바 있다. 그러나, 이 방법에서는, 작은 입자 지름의 카본 블랙의 분산이 어려운 데다가, 패턴 형상이 큰 입자 지름의 카본 블랙에 의해 결정되기 때문에 고정밀화에 대응할 수 없다. 또한 일본 특허 공개 2005-10604호 공보에는 특정한 색소 유도체를 이용한 감광성 흑색 조성물이 개시되어 있는데, 이는 고정밀화에 적합한 카본 블랙의 분산성의 확보, 감광성 흑색 조성물의 패턴 형상 및 고차광성을 동시에 만족시킨다는 점에서 아직 불충분하다.

[0009] 카본 블랙을 이용한 분산체에 있어서는, 일반적으로 카본 블랙의 스트럭처(1차 응집체)가 클수록 분산이 용이하다고 하므로, 스트럭처가 큰 카본 블랙이 즐겨 사용되는 경향이 있다. 그러나, 도막 중에서는 이 스트럭처에 의한 구조가 도막 형성시의 카본 블랙의 충전성을 방해하여 카본 블랙 이외의 공공이 많은 도막이 된다. 특히 카본 블랙의 함유량이 증가하면 스트럭처가 카본 블랙의 충전성에 주는 영향은 커진다. 그 결과 동일한 함유량이라 하더라도 카본 블랙의 종류와 분산성에 의해 충전성이 변하여 차광성이 달라지는 결과를 준다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 동일한 차광 성분의 함유량에 있어서 종래보다 높은 차광성(OD/ μm =4.5 이상)을 나타내고, 양호한 패턴 형상을 주며, 게다가 블랙 매트릭스의 고정밀화에 적합한 감광성 흑색 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한 본 발명의 다른 목적은 차광성이 높고, 고정밀화가 가능한 블랙 매트릭스를 구비한 컬러 필터를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명의 제1 측면에 따르면, (a) 카본 블랙, (b) 분산제, (c) 색소 유도체, (d) 광중합 개시제 및 (e) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 흑색 조성물로서,

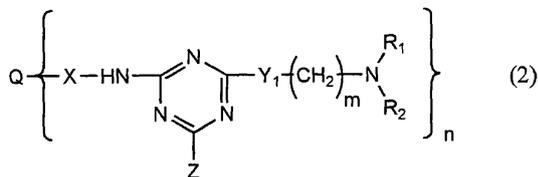
[0012] 카본 블랙 (a)는 15~25nm의 평균 1차 입자 지름, 100~180m²/g의 비표면적 및 55cm³/100g 이하의 프탈산 디부틸(DBP) 흡수량을 가지며,

[0013] 분산제 (b)는 인산 에스테르계 안료 분산제 또는 하기 화학식 (1):



[0015] (화학식 (1)에 있어서, R₁₁은 4가의 테트라카르복실산 화합물 잔기, R₁₂는 모노알코올 잔기, R₁₃은 락톤 잔기, u는 2 또는 3, v는 1~50의 정수, t는 (4-u)를 나타낸다.)로 표시되는 산성 분산제이고,

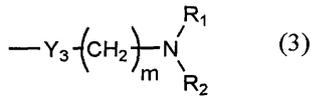
[0016] 색소 유도체 (c)는 하기 화학식 (2):



[0017]

[0018] (화학식 (2)에 있어서, Q는 유기 색소 잔기를 나타내고; X는 직접 결합, -CONH-Y₂-, -SO₂NH-Y₂- 또는 -CH₂NHCOCH₂NH-Y₂-를 나타내고, 여기서, Y₂는 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타내고; Y₁은 -NH- 또는 -O-을 나타내고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고, 또는 R₁과 R₂는 서로 결합하여 적어도 질소 원자를 포함하는 헤테로환을 형성할 수도 있고; m은 1~6의 정수를 나타내고; n은 1~4의 정수를 나타내고; Z는 n이 1인 경우에는 수산기, 알콕시기,

[0019] 화학식 (3):



[0020]

[0021] (화학식 (3)에 있어서, Y₃은 -NH- 또는 -O-를 나타내고; R₁, R₂ 및 m은 상기와 같다.)로 표시되는 치환기 또는 -NH-X-Q(여기서, Q 및 X는 상기와 같다.)를 나타내고, n이 2~4인 경우에는 수산기, 알콕시기 또는 상기 화학식 (3)으로 표시되는 치환기를 나타낸다.)으로 표시되는 염기성 색소 유도체인 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물이 제공된다.

[0022] 또한, 본 발명의 제2 측면에 따르면, 투명 기판 상에 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 흑색 조성물을 이용하여 형성된 블랙 매트릭스를 구비하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터가 제공된다.

효과

[0023] 본 발명의 감광성 흑색 조성물은 동일한 차광 성분(카본 블랙)의 함유량에 있어서 종래보다 높은 차광성을 나타내고, 양호한 패턴 형상을 주며, 게다가 블랙 매트릭스의 고정밀화에 적합하다. 따라서 본 발명의 감광성 흑색 조성물을 사용함으로써 차광성이 높고, 정밀한 블랙 매트릭스를 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 먼저, 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 대하여 설명한다.

[0025] 본 발명의 감광 흑색성 조성물은, (a) 카본 블랙, (b) 분산제, (c) 색소 유도체, (d) 광중합 개시제, (e) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유한다.

[0026] 본 발명의 감광성 흑색 조성물은, 차광 성분으로서 카본 블랙 (a)를 사용한다.

[0027] 카본 블랙 (a)로는 평균 1차 입자 지름이 15~25nm, 비표면적이 100~180m²/g, 프탈산 디부틸(DBP)의 흡수량이 55cm³/100g 이하인 카본 블랙을 사용하는 것이 필요하다. 또한, 이하의 기술에 있어서, 프탈산 디부틸(DBP)의 흡수량을 단순히 흡유량이라고 한다.

[0028] 평균 1차 입자 지름이 15nm 미만인 카본 블랙을 단독으로 사용한 감광성 흑색 조성물에서는 단위 체적 당 카본 블랙 입자 수가 다수가 되어 차광성의 관점에서 유리한데, 그러한 미세한 카본 블랙은 안정적으로 분산시키기가 어렵고, 현상후의 유리 기판에 흑색 조성물의 일부가 남는 잔사(또는 바탕때(scumming)라고도 불림)라는 현상을 일으키는 경우가 있다.

[0029] 한편, 평균 1차 입자 지름이 25nm를 초과하는 카본 블랙은 안정적으로 분산시킬 수 있으나, 그러한 큰 카본 블랙을 포함하는 감광성 흑색 조성물은 차광성 및 블랙 매트릭스의 패턴 형상, 특히 직선성이 불충분하다.

[0030] 또한 비표면적이 100m²/g 미만인 카본 블랙을 사용하는 경우에는 블랙 매트릭스의 패턴 형상의 열화나 밀착성의 저하를 일으키기 쉽고, 180m²/g보다 큰 카본 블랙을 사용하는 경우에는 카본 블랙의 안정 분산이 어려워진다.

[0031] 앞에서 설명한 바와 같이, 카본 블랙의 스트러처가 크면 충전성이 저하하므로, 보다 높은 차광성을 달성하기 위해서는 카본 블랙의 흡유량은 55cm³/100g 이하인 것이 필요하다.

[0032] 본 발명에서 규정된 카본 블랙을 사용함으로써 OD가 높아지는 이유로서, 입자 지름이 작은 것에 더하여, 스트러처가 작고 구형에 가까운 것이 최밀 충전에 가까운 구조를 취할 수 있기 때문이라고 생각된다. 더욱이, 본 발명에서 사용하는 카본 블랙은 흡유량이 적고, 분산제의 흡수를 억제할 수 있으므로, 사용하는 분산제의 양을 적게 할 수 있고, 그 만큼 카본 블랙 농도를 보다 높게 할 수 있다. 일반적으로 스트러처가 작은 카본 블랙은 응집력이 크기 때문에 분산이 어려우나, 본 발명의 색소 유도체와 분산제와의 조합에 있어서는 카본 블랙의 표면 작용기와 친화성이 높은 유기 색소 잔기부가 시너지스트(synergist)로서 작용하며, 이 색소 유도체의 아미노기에 카르복실산 또는 인산기를 갖는 분산제가 강고하게 흡착됨으로써 효율적으로 안정적인 분산 입자로 할 수 있다. 더욱이 본 발명에서 사용하는 분산제는 분자량이 비교적 작기 때문에 카본 블랙의 입자 지름에 대하여 적

절한 두께의 흡착층을 형성함으로써 높은 분산성과 도막 형성시의 높은 충전성을 확보하는 것이 가능해진 것으로 생각된다. 본 발명 이외의 예컨대 고분자량 타입의 분산제에서는 입체 장애의 점에서 유리하지만, 카본 블랙의 입자 지름에 대하여 흡착층이 너무 두껍기 때문에 충전성을 저해하는 요인이 될 가능성이 있다.

[0033] 평균 1차 입자 지름이 15~25nm, 비표면적이 100~180m²/g, 흡유량이 55cm³/100g 이하인 카본 블랙으로는 예컨대 CABOT제의 BLACK PEARLS L, 미쓰비시 가가쿠 제조의 MA8, MCF88, #(1000, 45, 45L), DEGUSSA 제조의 Special Black 550, Printex 75, Printex 55, 컬럼비안 카본 제조의 RAVEN 1250, 1200 등을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는 미쓰비시 가가쿠 제조의 #45, #45L, DEGUSSA 제조의 Printex 55를 사용할 수 있다.

[0034] 카본 블랙 (a)는 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 40~65중량%, 보다 바람직하게는 50~60중량%의 양으로 사용할 수 있다. 카본 블랙의 양이 40중량%보다 적으면 높은 차광성은 얻을 수 없고, 65중량%보다 많으면 분산 안정성을 유지하기가 어려워진다.

[0035] 본 발명의 감광성 흑색 조성물은 분산제 (b)로서 인산 에스테르계 안료 분산제 또는 하기 화학식 (1)로 표시되는 분산제를 포함한다.

[0036] 화학식 (1):



[0038] 화학식 (1)에 있어서, R₁₁은 4가의 테트라카르복실산 화합물 잔기, R₁₂는 모노알코올 잔기, R₁₃은 락톤 잔기, u는 2 또는 3, v는 1~50의 정수, t는 (4-u)를 나타낸다.

[0039] 인산 에스테르계 안료 분산제로는 BYK-Chemie 제조의 Disperbyk-111, 110 등을 들 수 있는데, 특별히 이들에 한정되지 않는다.

[0040] 화학식 (1)로 표시되는 분산제는 화학식 (1)로 표시한 구조를 가지면 어떠한 제조 방법을 이용하여 합성하여도 무방하나, 모노알코올을 개시제로 하여 락톤을 개환 중합시켜 편 말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르를 제조하는 제1 공정과, 얻어진 편 말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르와 테트라카르복실산 2무수물을 반응시키는 제2 공정을 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0041] 모노알코올로는 알코올성 수산기를 하나 갖는 화합물이면 어떠한 화합물이라도 무방하다. 예시하면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 이소펜탄올, 1-헥산올, 시클로헥산올, 4-메틸-2-펜탄올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 이소옥탄올, 2-에틸헥산올, 1-노난올, 이소노난올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-미리스틸알코올, 세틸알코올, 1-스테아릴알코올, 이소스테아릴알코올, 2-옥틸데칸올, 2-옥틸도데칸올, 2-헥실데칸올, 베헤닐알코올, 올레일알코올 등의 지방족 모노알코올, 벤질알코올 등의 방향족 모노알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 디에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노헥실에테르, 디프로필렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노헥실에테르, 트리에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노헥실에테르, 트리프로필렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노프로필에테르, 테트라에틸렌글리콜모노부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 테트라프로필렌글리콜모노메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜모노에틸에테르, 테트라프로필렌글리콜모노프로필에테르, 테트라프로필렌글리콜모노부틸에테르, 테트라프로필렌글리콜모노헥실에테르, 테트라프로필렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르, 테트라디에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알킬렌글리콜모노알킬에테르를 들 수 있다.

[0042] 또한, 모노알코올로서 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노알코올을 사용할 수도 있다.

- [0043] 에틸렌성 불포화 이중 결합의 예로는 비닐기, (메타)아크릴로일기를 들 수 있는데, 바람직한 것은 (메타)아크릴로일기이다. 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노알코올은 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가질 수도 있고, 복수의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가질 수도 있다. 또한 서로 다른 종류의 에틸렌성 불포화 이중 결합기를 가질 수도 있다.
- [0044] 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노알코올에는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개, 2개, 또는 3개 이상 갖는 것이 포함된다. 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 1개인 모노알코올로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 에틸2-(히드록시메틸)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 2개인 모노알코올로는 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 3개인 모노알코올로는 펜타에리스리톨트리아크릴레이트를 들 수 있고, 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 5개인 모노알코올로는 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0045] 이 중, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트는 각각 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트와의 혼합물로서 얻어지므로, HPLC(고속 액체 크로마토그래피)법이나 수산기기의 측정에 의해 모노알코올체의 비율을 결정할 필요가 있다.
- [0046] 또한, 다른 불포화 모노알코올로서 알릴알코올, 올레일알코올 등의 알케닐알코올, 프로파길알코올 등의 알키닐알코올 등도 들 수 있다.
- [0047] 상기 중 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수가 2개 이상인 것을 사용하면, 감광성 흑색 조성물의 경화성이 뛰어나므로 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수는 2개 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 예시한 지방족 모노알코올, 방향족 모노알코올, 알킬렌글리콜모노알킬에테르 및 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노알코올의 수산기를 개시기로 하여 알킬렌옥사이드를 부가 중합하여 얻어지는 편말단에 수산기를 갖는 폴리알킬렌글리콜도 모노알코올의 범위에 들어간다. 또한 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 예컨대 페놀, 쿠밀페놀 등에 알킬렌옥사이드를 부가 중합하여 얻어지는 편말단에 수산기를 갖는 폴리알킬렌글리콜도 본 발명의 모노알코올의 범위에 들어간다. 부가되는 알킬렌옥사이드로는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 1,2-, 1,4-, 2,3- 또는 1,3-부틸렌옥사이드를 예시할 수 있고, 이들의 2종 이상을 병용할 수도 있다. 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 병용할 때의 결합 형식은 랜덤 및/또는 블록의 어느 것일 수도 있다. 알킬렌옥사이드의 부가수는 1분자 중 통상 1~300, 바람직하게는 2~250, 특히 바람직하게는 5~100이다.
- [0049] 알킬렌옥사이드의 부가는 공지의 방법, 예컨대 알칼리 촉매의 존재 하, 100~200℃의 온도에서 행할 수 있다. 편말단에 수산기를 갖는 폴리알킬렌글리콜의 시판품으로는 닛폰 유시사 제조 유니옥스(UNIOX) 시리즈, 닛폰 유시사 제조 블렘머(BLEMMER) 시리즈 등이 있다. 구체적으로 예시하면, 유니옥스 M-400, M-550, M-2000, 블렘머 PE-90, PE-200, PE-350, AE-90, AE-200, AE-400, PP-1000, PP-500, PP-800, AP-150, AP-400, AP-550, AP-800, 50PEP-300, 70PEP-350B, AEP 시리즈, 55PET-400, 30PET-800, 55PET-800, AET 시리즈, 30PPT-800, 50PPT-800, 70PPT-800, APT 시리즈, 10PPB-500B, 10APB-500B 등이 있다.
- [0050] 또한 다른 작용기를 갖는 알코올로서 글리세린카보네이트, 3-에틸3-히드록시메틸옥세탄 등도 들 수 있다.
- [0051] 본 발명의 모노알코올은 상기 예시에 한정되지 않으며, 알코올성 수산기를 하나 갖는 화합물이면 어떠한 화합물도 사용할 수 있고, 또한 단독으로 사용하여도 2종류 이상을 병용하여 사용하여도 무방하다.
- [0052] 상기한 모노알코올 중 예컨대 4-메틸-2-펜탄올, 이소펜탄올, 이소옥탄올, 2-에틸헥산올, 이소노난올, 이소스테아릴알코올, 2-옥틸데칸올, 2-옥틸도데칸올, 2-헥실데칸올 등의 분기 지방족 모노알코올, 또는 편말단에 수산기를 갖는 폴리알킬렌글리콜을 사용함으로써 결정성이 저하하여 실온에서 액상이 되는 화학식 (1)의 분산제가 생성되므로 작업성이 향상되고, 또한 상기 화학식 (1)로 표시되는 수치 이외의 수치와의 상용성도 뛰어나다.
- [0053] 상기 제1 공정에 있어서, 편말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르는 모노알코올을 개시제로 하여 락톤을 개환 중합함으로써 얻을 수 있다. 본 발명에서 사용되는 락톤은 구체적으로는 β-부티로락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, δ-발레로락톤, δ-카프로락톤, ε-카프로락톤, 알킬 치환된 ε-카프로락톤을 들 수 있고, 이 중 δ-발레로락톤, ε-카프로락톤, 알킬 치환된 ε-카프로락톤을 사용하는 것이 개환 중합성의 점에서 바람직하다.

- [0054] 본 발명의 락톤은 상기 예시에 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 또한 단독으로 사용하여도 2종류 이상을 병용하여 사용하여도 무방하다. 2종류 이상의 락톤을 병용하여 사용함으로써 결정성이 저하하여 실온에서 액상이 되는 화학식 (1)의 분산제가 생성되므로 작업성이 향상되고, 또한 상기 화학식 (1)로 표시되는 수지 이외의 수지와 상용성도 뛰어나다.
- [0055] 락톤의 개환 중합은 공지의 방법에 의해 행할 수 있다. 예컨대 탈수관, 콘덴서를 접속한 반응기에 모노알코올, 락톤, 중합 촉매를 주입하고, 질소 기류 하에서 개환 중합을 행할 수 있다. 저비점의 모노알코올을 사용하는 경우에는 오토클레이브를 이용하여 가압 하에서 반응시킬 수 있다. 또한 모노알코올로서 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노알코올을 사용하는 경우에는 중합 금지제를 첨가하고, 건조 공기 흐름 하에서 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0056] 모노알코올 1몰에 대한 락톤의 부가 몰수는 1~50몰, 바람직하게는 3~20몰, 가장 바람직하게는 4~16몰이다. 부가 몰수가 1몰보다 적거나 50몰보다 크면 감광성 흑색 조성물의 안정성 효과를 얻을 수 없다.
- [0057] 상기 중합 촉매로는 예컨대 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄요다이드, 테트라부틸암모늄요다이드, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리메틸암모늄브로마이드, 벤질트리메틸암모늄요다이드 등의 4차 암모늄염, 테트라메틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라메틸포스포늄브로마이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라메틸포스포늄요다이드, 테트라부틸포스포늄요다이드, 벤질트리메틸포스포늄클로라이드, 벤질트리메틸포스포늄브로마이드, 벤질트리메틸포스포늄요다이드, 테트라페닐포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄요다이드 등의 4차 포스포늄염 외, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물, 아세트산 칼륨, 아세트산 나트륨, 벤조산 칼륨, 벤조산 나트륨 등의 유기 카르복실산염, 나트륨알콜레이트, 칼륨알콜레이트 등의 알칼리 금속 알콜레이트 외, 3차 아민류, 유기 주석 화합물, 유기 알루미늄 화합물, 유기 티타네이트 화합물 및 염화아연 등의 아연 화합물 등을 들 수 있다. 중합 촉매의 사용량은 0.1ppm~3000ppm, 바람직하게는 1ppm~1000ppm이다. 중합 촉매의 양이 3000ppm 이상이 되면 얻어지는 수지(화학식 (1)의 분산제)의 착색이 심해져 제품의 안정성에 악영향을 준다. 반대로, 촉매의 사용량이 0.1ppm 이하에서는 락톤의 개환 중합 속도가 매우 느려지므로 바람직하지 않다.
- [0058] 상기 개환 중합 반응은 무용제로 행할 수 있고, 또는 적당한 탈수 유기 용매 중에서 행할 수도 있다. 개환 중합 반응에 사용한 용매는 반응 종료후 증류 등의 조작에 의해 제거하거나 그대로 제품의 일부로서 사용할 수도 있다.
- [0059] 개환 중합 반응은 100℃~220℃, 바람직하게는 110℃~210℃의 온도에서 행한다. 반응 온도가 100℃ 미만에서는 반응 속도가 너무 느리고, 210℃를 초과하면 락톤의 부가 반응 이외의 부반응, 예컨대 락톤 부가체의 락톤 모노머에의 분해, 환형의 락톤 다이머나 트리머의 생성 등이 일어나기 쉽다.
- [0060] 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노알코올을 사용하는 경우에 사용되는 중합 금지제로는 히드로퀴논, 메틸히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, p-벤조퀴논, 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀, 페노티아진 등이 바람직하고, 이들을 단독 또는 병용으로 0.01~6중량%, 바람직하게는 0.05~1.0중량%의 범위에서 사용한다.
- [0061] 상기 제2 공정에서는 제1 공정에서 얻어진 편말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르의 수산기와 테트라카르복실산 2무수물을 반응시킨다. 사용하는 테트라카르복실산 2무수물에는 지방족 테트라카르복실산 2무수물 및 방향족 테트라카르복실산 2무수물이 포함된다.
- [0062] 지방족 테트라카르복실산 2무수물로는 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 2무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보난-2-아세트산 2무수물, 2,3,4,5-테트라히드رو푸란테트라카르복실산 2무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드روف랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 2무수물, 비시클로[2,2,2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 2무수물 등을 들 수 있다.
- [0063] 방향족 테트라카르복실산 2무수물로는 피로멜리트산 2무수물, 에틸렌글리콜 디 무수 트리멜리트산 에스테르, 프로필렌글리콜 디 무수 트리멜리트산 에스테르, 부틸렌글리콜 디 무수 트리멜리트산 에스테르, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복실산 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 2무수물, 4,4'-비스(3,4-

디카르복시페녹시)디페닐술폰 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 2무수물, 3,3',4,4'-피플루오로이소프로필렌디프탈산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥사이드 2무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 2무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산) 2무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 2무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 2무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 2산무수물, 9,9-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]플루오렌 2산무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌 숙신산 2무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-6-메틸-1-나프탈렌 숙신산 2무수물 등을 들 수 있다.

[0064] 본 발명에서 사용되는 테트라카르복실산 2무수물은 상기에 예시한 화합물에 한정되지 않으며, 카르복실산 무수물을 2개 가지면 어떠한 구조를 하고 있어도 무방하다. 이들은 단독으로 사용하여도 병용하여도 무방하다. 더욱이, 본 발명에 바람직하게 사용되는 것은 카본 블랙 분산체의 저점도화의 관점에서 방향족 테트라카르복실산 2무수물이며, 더욱 바람직하게는 방향족 환을 2개 이상 갖는 테트라카르복실산 2무수물이다.

[0065] 제2 공정에서는 편말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르와 테트라카르복실산 무수물은 편말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르의 수산기의 몰수를 <H>, 테트라카르복실산 무수물의 무수환의 몰수를 <N>이라 하였을 때, $0.5 < H > / < N > < 1.2$ 의 비율로 반응시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $0.7 < H > / < N > < 1.1$, 가장 바람직하게는 $< H > / < N > = 1$ 의 비율로 반응시킨다. $< H > / < N > < 1$ 로 반응시키는 경우에는 잔존하는 산무수물을 필요량의 물로 가수분해하여 사용할 수도 있다.

[0066] 제2 공정에는 촉매를 사용하여도 무방하다. 촉매로는, 3차 아민계 화합물로서 예컨대 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, N,N-디메틸벤질아민, N-메틸모르포린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4-3.0]-5-노넨 등을 들 수 있다.

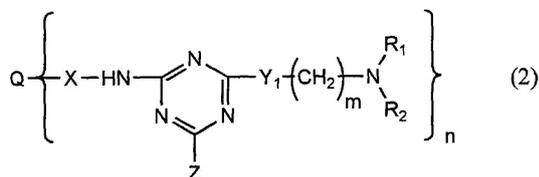
[0067] 제1 공정, 제2 공정 모두 무용제로 행할 수도 있고, 적당한 탈수 유기 용매를 사용할 수도 있다. 반응에 사용한 용매는 반응 종료후 증류 등의 조작에 의해 제거하거나 그대로 제품의 일부로서 사용할 수도 있다.

[0068] 제2 공정에 있어서 반응은 80℃~180℃, 바람직하게는 90℃~160℃의 범위의 온도에서 행한다. 반응 온도가 80℃ 이하에서는 반응 속도가 느리고, 180℃ 이상에서는 하프에스테르된 것이 다시 환형 무수물을 생성하여 반응이 잘 종료되지 않는 경우가 있다.

[0069] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 있어서 분산제 (b)의 함유량은 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 0.01~30중량%, 보다 바람직하게는 0.1~30중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~20중량%이다. 분산제 (b)의 함유량이 0.01중량%보다 적으면 유리체의 밀착성이나 감광성 흑색 조성물의 안정 효과가 불충분해지고, 30중량%를 초과하면 유리체의 밀착성이나 감광성 흑색 조성물의 안정 효과가 악화되는 경우가 있다.

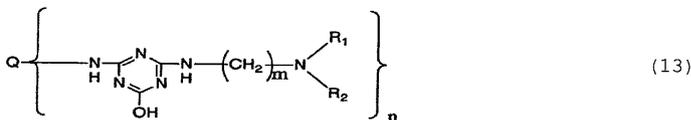
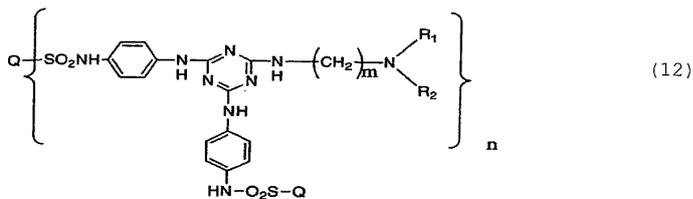
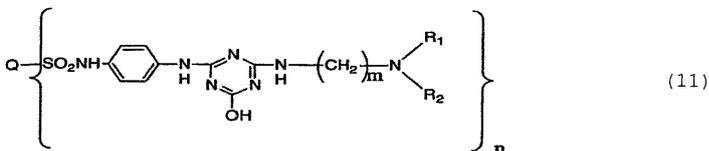
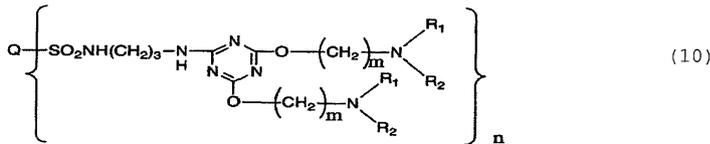
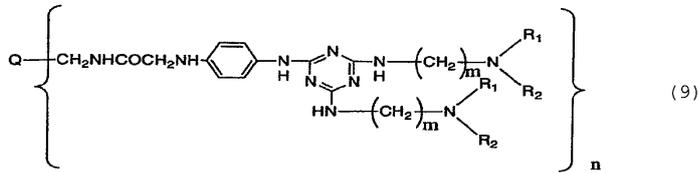
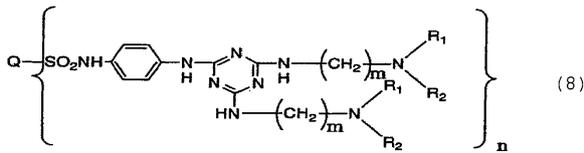
[0070] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 함유되는 색소 유도체 (c)는 유기 색소에 치환기를 도입한 화합물이며, 유기 색소에는 일반적으로 색소라고는 불리지 않는 나프탈렌계 등의 담황색의 방향족 다환 화합물도 포함된다. 색소 유도체로는 하기 화학식 (2)로 표시되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0071] 화학식 (2):



[0072] 화학식 (2)에 있어서, 기호 및 첨자는 이하의 의미를 갖는다:

[0074] Q는 유기 색소 잔기를 나타낸다. 유기 색소로는 예컨대 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 퀴나크리돈퀴논계, 이소인돌리논계, 퀴노프탈론계, 디케토포롤로피롤계, 페릴렌계, 페리논계, 인디고계, 티오인디고계, 디옥사진계, 안트라퀴논계, 피란트론계, 안트라트론계, 플라바트론계, 인단트론계, 금속 착체계 등의 축합 다환계 유기 안료, 벤즈이미다졸론계, 불용성 아조계, 축합 아조계, 용성 아조계 등의 다른 유기 안료 또는 염료를 들 수 있다.



[0085]

[0086]

색소 유도체 (c)는 1종을 단독으로 사용할 수도 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 색소 유도체 (c)는 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 0.05~20중량%, 보다 바람직하게는 0.5~10중량%의 양으로 사용할 수 있다. 색소 유도체의 함유량이 0.05중량%보다 적은 경우에는 카본 블랙을 분산시키는 효과가 충분히 발휘되지 않고, 20중량%보다 많은 경우에는 카본 블랙의 분산이 불안정해지는 경향이 있다.

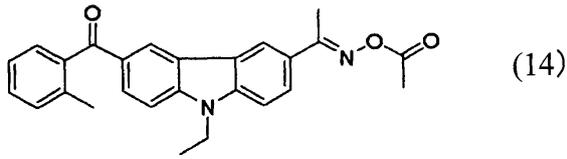
[0087]

광중합 개시제 (d)로는 예컨대 아세토페논계 광중합 개시제, 벤조인계 광중합 개시제, 벤조페논계 광중합 개시제, 티오크산톤계 광중합 개시제, 트리아진계 광중합 개시제, 카르바졸계 광중합 개시제, 이미다졸계 광중합 개시제, 옥심계 광중합 개시제, 보레이트계 광중합 개시제, 포스핀계 광중합 개시제, 퀴논계 광중합 개시제, 티타노센계 광중합 개시제 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 특히 광경화성의 관점에서 옥심계 광중합 개시제, 이미다졸계 광중합 개시제, 보레이트계 광중합 개시제로부터 선택되는 적어도 1종의 광중합 개시제가 바람직하고, 옥심계 광중합 개시제가 특히 바람직하다.

[0088]

상기 옥심계 광중합 개시제로는 하기 화학식 (14)로 표시되는 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)이나 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-, 2-(0-벤조일옥심)], 0-(아세틸)-N-(1-페닐-2-옥소-2-(4'-메톡시-나프틸)에틸리덴)히드록실아민 등을 들 수 있다.

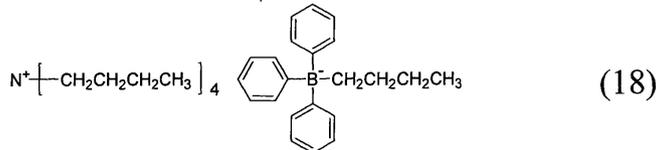
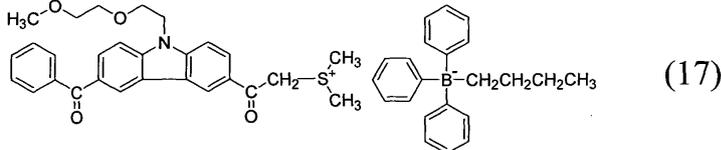
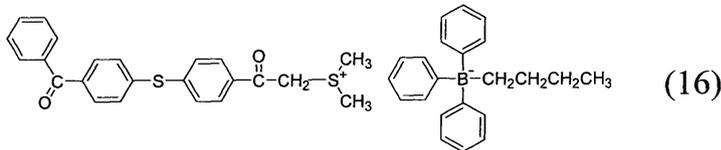
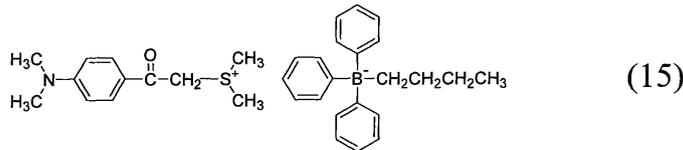
[0089] 화학식 (14):



[0090]

[0091] 상기 이미다졸계 광중합 개시제로는 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,5,4',5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸을 들 수 있다.

[0092] 상기 보레이트계 광중합 개시제로는 하기 화학식 (15)~(18)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0093]

[0094] 상기 아세토페논계 광중합 개시제로는 4-페녹시디클로로아세토페논, 4-t-부틸디클로로아세토페논, 디에톡시아세토페논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르포리노페닐)-부탄-1-온 등을 들 수 있다.

[0095] 상기 벤조인계 광중합 개시제로는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤질디메틸케탈 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 벤조페논계 광중합 개시제로는 벤조페논, 벤조일 벤조산, 벤조일 벤조산 메틸, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 티오크산톤계 광중합 개시제로는 티오크산톤, 2-클로르티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-다이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0098] 상기 트리아진계 광중합 개시제로는 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-피페로닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-스티릴-s-트리아진, 2-(나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(피페로닐)-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진 등을 들 수 있다.

- [0099] 상기 포스핀계 광중합 개시제로는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0100] 상기 퀴논계 광중합 개시제로는 9,10-페난트렌퀴논, 캄페퀴논, 에틸안트라퀴논 등을 들 수 있다.
- [0101] 상기 광중합 개시제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 광중합 개시제 (d)는 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 0.5~50중량%, 보다 바람직하게는 2~20중량%의 양으로 사용할 수 있다.
- [0102] 또한 광중합 개시제 (d)의 중량 (I)과 에틸렌성 불포화 화합물 (e)의 중량 (M)과의 비율 (I/M)는 0.10~1.00인 것이 바람직하고, 0.15~0.80인 것이 보다 바람직하며, 0.20~0.60인 것이 특히 바람직하다. I/M이 0.10 미만이면 저감도가 되고, I/M이 1.00을 초과하면 블랙 매트릭스의 패턴 형상의 직선성 불량, 단면 형상 불량이나 마스크 패턴 폭에 대하여 현상후의 패턴폭이 굵어지는 등의 문제가 발생한다.
- [0103] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에는 증감제를 함유시킬 수도 있다. 증감제로는 예컨대 α -아실옥시에스테르, 아실포스핀옥사이드, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 9,10-페난트렌퀴논, 캄페퀴논, 에틸안트라퀴논, 4,4'-디에틸이소프탈로페논, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸페옥시카르보닐)벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논 등을 들 수 있다. 상기 증감제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 증감제는 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 0.1~5중량%, 보다 바람직하게는 0.5~3중량%의 양으로 사용할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 함유되는 에틸렌성 불포화 화합물 (e)는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물이며, 모노머, 올리고머, 감광성 수지를 포함한다.
- [0105] 상기 모노머로는 예컨대 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한 올리고머로는 에폭시(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 에스테르(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0106] 상기 감광성 수지로는 화학식 (1)로 표시되는 분산제 (b) 또는 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 사용 가능한 후술하는 수지 (f) 이외의 수지에 공지의 방법으로 에틸렌성 불포화 이중 결합을 도입한 감광성 수지를 사용할 수 있다. 예컨대 수산기, 카복실기, 아미노기 등의 반응성 치환기를 갖는 선형 고분자에 이소시아네이트기, 알데히드기, 에폭시기 등의 반응성 치환기를 갖는 (메타)아크릴 화합물이나 신남산을 반응시켜 (메타)아크릴로일기, 스티릴기 등의 광 가교성기를 상기 선형 고분자에 도입한 수지가 사용된다. 또한 스티렌-무수 말레산 공중합물이나 α -올레핀-무수 말레산 공중합물 등의 산무수물을 포함하는 선형 고분자를 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 (메타)아크릴 화합물에 의해 하프에스테르화한 것을 사용할 수 있다.
- [0107] 에틸렌성 불포화 화합물 (e)는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다.
- [0108] 에틸렌성 불포화 화합물 (e)는 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 5~30중량%, 광 경화성, 현상성의 관점에서 보다 바람직하게는 7~28중량%, 특히 바람직하게는 10~25중량%의 양으로 사용할 수 있다. 에틸렌성 불포화 화합물의 함유량이 30중량%보다 많은 경우에는 블랙 매트릭스의 패턴 형상의 직선성 불량, 단면 형상 불량을 발생시키는 경향이 있고, 5중량%보다 적은 경우에는 저감도가 되어 광 경화성이 불충분해지는 경향이 있다.
- [0109] 더욱이, 본 발명의 감광성 흑색 조성물에는 분산제 (b) 이외의 수지 (f)를 함유시킬 수 있다. 수지 (f)로는 예컨대 부티랄 수지, 스티렌-말레산 공중합체, 염소화 폴리에틸렌, 염소화 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 염화비닐-아세트산 비닐 공중합체, 폴리아세트산 비닐, 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴계 수지, 알키드 수지, 폴리스티렌, 폴리이미드 수지, 고무계 수지, 환화 고무계 수지, 셀룰로오스류, 폴리에틸렌, 폴리부타디엔, 폴리이미드 수지 등의 열가소성 수지, 에폭시 수지, 벤조구아나민 수지, 로진 변성 말레산 수지, 로진 변성 푸마르산 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 페놀 수지 등의 열경화성 수지를 사용할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 있어서, 분산제 (b) 및 수지 (f)의 총 중량 (P)에 대한 에틸렌성 불포화 화합물의 중량 (M)의 비율 (M/P)은 0.10~0.70인 것이 바람직하고, 0.15~0.65인 것이 보다 바람직하며, 0.20~0.60인 것이 특히 바람직하다. M/P이 0.10 미만이면 저감도가 되고, M/P이 0.70을 초과하면 블랙 매트릭스의 패턴 형상의 직선성 불량, 단면 형상 불량 또는 점착성(tackiness) 등이 발생한다.

- [0111] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에는 연쇄 이동제로서의 작용을 하는 다작용 티올을 함유시킬 수 있다.
- [0112] 다작용 티올은 티올기를 2개 이상 갖는 화합물이면 되며, 예컨대 헥산디티올, 데칸디티올, 1,4-부탄디올비스티오프로피오네이트, 1,4-부탄디올비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트), 펜타에리스리톨테트라키스티오글리콜레이트, 펜타에리스리톨테트라키스티오프로피오네이트, 트리머캅토프로피온산 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 1,4-디메틸머캅토벤젠, 2,4,6-트리머캅토-s-트리아진, 2-(N,N-디부틸아미노)-4,6-디머캅토-s-트리아진, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토이소부티레이트) 등을 들 수 있다. 이들 다작용 티올은 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0113] 이들 다작용 티올 중 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토이소부티레이트)를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0114] 또한 이들 다작용 티올은 상기 광중합 개시제 중 특히 이미다졸계 광중합 개시제와 조합하면 감도가 증가하고 광 경화성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0115] 다작용 티올은 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 중량을 기준(100중량%)으로 하여 바람직하게는 0.1~30중량%, 보다 바람직하게는 1~20중량%의 양으로 사용할 수 있다. 0.1중량% 미만에서는 다작용 티올의 첨가 효과가 불충분하고, 30중량%를 초과하면 감도가 너무 높아 해상도가 저하하거나 감광성 흑색 조성물의 안정성이 저하한다.
- [0116] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에는 카본 블랙을 충분히 분산시키고, 원하는 막두께의 블랙 매트릭스를 형성하기 위하여 용제를 함유시킬 수 있다. 용제로는 예컨대 시클로헥산온, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸벤젠, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 크실렌, 에틸셀로솔브, 메틸-n아밀케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 아세트산 에틸, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 이소부틸케톤, 석유계 용제 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0117] 용제는 감광성 흑색 조성물의 전체 고형분 100중량부에 대하여 바람직하게는 150~3500중량부, 보다 바람직하게는 250~2000중량부의 양으로 사용할 수 있다.
- [0118] 또한 본 발명의 감광성 흑색 조성물에는 도공성 향상, 감도의 향상, 밀착성의 향상 등을 목적으로 하여 계면 활성제, 실란 커플링제, 가교제 등 다른 첨가제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0119] 감광성 흑색 조성물은 카본 블랙, 색소 유도제, 에틸렌성 불포화 화합물, 광 중합 개시제, 수지, 용제 및 필요에 따라 기타 첨가제를 혼합하고, 3개 롤 밀, 2개 롤 밀, 샌드 밀, 니더, 애트라이터(attritor), 마이크로스 등의 각종 분산 장치를 이용하여 분산함으로써 제조할 수 있다.
- [0120] 감광성 흑색 조성물은 원심 분리, 소결 필터, 멤브레인 필터 등의 수단으로 5 μ m 이상의 조대 입자, 바람직하게는 1 μ m 이상의 조대 입자, 더욱 바람직하게는 0.5 μ m 이상의 조대 입자 및 혼입된 먼지의 제거를 행하는 것이 바람직하다.
- [0121] 다음 본 발명의 컬러 필터에 대하여 설명한다.
- [0122] 본 발명의 컬러 필터는 투명 기판 상에 본 발명의 감광성 흑색 조성물을 사용하여 형성된 블랙 매트릭스와, 흑 이외의 적어도 2색의 필터 세그먼트를 구비하는 것이다. 필터 세그먼트의 색은 청색, 녹색, 적색, 시안, 옐로, 마젠타, 오렌지색, 보라색 등으로부터 2~6색 정도 선택된다. 동색계의 색으로 농도가 다른 필터 세그먼트가 형성되어 있을 수도 있다.
- [0123] 블랙 매트릭스는 유리판 등의 투명 기판 상에 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 롤 코팅 등의 도포 방법에 의해 본 발명의 감광성 흑색 조성물을 도포한 후, 포토마스크를 통하여 조성물 도포면 측으로부터 활성 에너지를 조사하고, 용제 또는 알칼리 현상액에 침지하거나 스프레이 등에 의해 현상액을 분무하여 미조사부, 즉 미경화부를 제거하여 현상을 행함으로써 형성할 수 있다.
- [0124] 감광성 흑색 조성물의 도포 막두께는 0.2~5 μ m(건조시)의 범위인 것이 바람직하고, 도공성과 차광성의 밸런스를 잡기가 용이한 0.5~2 μ m의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0125] 또한 블랙 매트릭스의 건조 막두께 1 μ m 당 광학 농도(OD)는 고차광성의 관점에서 4.0 이상인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 4.2 이상, 더욱 바람직하게는 4.5 이상이다. 광학 농도는 높을수록 바람직한데, 활성 에너

지선이 자외선, 가시광인 경우에 경화 도막을 얻기가 어려워지므로 대략 4.0 이상 4.9 이하가 바람직하다.

- [0126] 알칼리 현상액으로는 탄산 나트륨, 수산화나트륨 등의 수용액이 사용되며, 디메틸벤질아민, 트리에탄올아민 등의 유기 알칼리를 사용할 수도 있다. 또한 현상액에는 소포제나 계면 활성제를 첨가할 수도 있다.
- [0127] 또한, 활성 에너지선에 의한 노광 감도를 높이기 위하여, 감광성 흑색 조성물을 도포 건조후, 수용성 또는 알칼리 가용성 수지, 예컨대 폴리비닐알코올이나 수용성 아크릴 수지 등을 도포 건조하고 산소에 의한 중합 저해를 방지하는 막을 형성한 후, 조성물 도포면 측으로부터 활성 에너지선을 조사할 수도 있다.
- [0128] 활성 에너지선으로는 전자선, 자외선, 400~500nm의 가시광을 사용할 수 있다. 조성물 도포면 측으로부터 조사하는 전자선의 선원에는 열전자 방사총, 전계 방사총 등을 사용할 수 있다. 또한 자외선 및 400~500nm의 가시광의 선원(광원)에는 예컨대 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드등, 갈륨등, 크세논등, 카본 아크등 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 점광원인 것, 휘도가 안정적인 것에서 초고압 수은 램프, 크세논 수은 램프가 사용되는 경우가 많다. 조성물 도포면 측으로부터 조사하는 활성 에너지선 양은 5~1000mJ의 범위에서 적당히 설정할 수 있는데, 공정상 관리하기 쉬운 20~300mJ의 범위인 것이 바람직하다.
- [0129] 각 색 필터 세그먼트의 형성법으로는 그라비아 오프셋 인쇄법, 물없는 오프셋 인쇄법, 실크 스크린 인쇄법, 용제 현상형 또는 알칼리 현상형 착색 레지스트를 이용하는 포트리스그래피법, 콜로이드 입자의 전기 영동에 의해 착색제를 투명 도전막 상에 전착 형성하는 전착법, 전사 베이스 시트의 표면에 미리 형성한 필터 세그먼트층을 블랙 매트릭스 기판 상에 전사시키는 전사법 등을 들 수 있다.
- [0130] 인쇄법은 인쇄와 건조를 반복하는 것만으로 패턴화를 할 수 있기 때문에 컬러 필터의 제조법으로는 저비용이며 양산성이 뛰어나다. 더욱이, 인쇄 기술의 발전에 의해 높은 치수 정밀도 및 평활도를 갖는 미세 패턴의 인쇄를 행할 수 있다. 인쇄법에 의해 컬러 필터를 제조하는 경우에는 인쇄기 상에서의 잉크의 유동성의 제어가 중요하며, 분산제나 체질 안료에 의한 잉크 점도의 조절을 행할 수도 있다.
- [0131] 용제 현상형 또는 알칼리 현상형 착색 레지스트를 이용하는 포트리스그래피법은 블랙 매트릭스를 형성한 투명 기판 상에 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 물 코팅 등의 도포 방법에 의해 착색 레지스트를 도포하고, 이어서 포토마스크를 통하여 자외선 노광을 행하고, 미노광부를 용제 또는 알칼리 현상액으로 씻어내어 원하는 패턴을 형성한 후, 동일한 조작을 다른 색에 대하여 반복하여 컬러 필터를 제조하는 방법이다. 이 제조법은 상기 인쇄법보다 정밀도가 높은 컬러 필터를 제조할 수 있다.
- [0132] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 설명하는데, 본 발명은 이에 의해 한정되지 않는다. 또한, 실시예 및 비교예 중 "부" 및 "%"는 "중량부" 및 "중량%"를 각각 나타낸다.
- [0133] [화학식 (1)로 표시되는 분산제의 용액 1의 조제]
- [0134] 가스 도입관, 온도계, 콘덴서, 교반기를 구비한 반응 용기에 1-도데칸올 62.6부, ε-카프로락톤 287.4부, 촉매로서 모노부틸 주석(IV) 옥사이드 0.1부를 주입하고, 질소 가스로 치환하고, 120℃에서 4시간 가열, 교반하였다. 고흡분 측정에 의해 98%가 반응한 것을 확인한 후, 무수 피로멜리트산 36.6부를 가하고, 120℃에서 2시간 반응시켰다. 산가의 측정으로 98% 이상의 산무수물이 하프에스테르화되어 있는 것을 확인한 후에 반응을 종료하여 분산제를 얻었다. 얻어진 분산제는 상온에서 백색 고흡이며, 산가는 49mgKOH/g이었다. 이 분산제를 비휘발분이 30%가 되도록 시클로헥산온을 첨가하여 분산제 용액 1을 조제하였다.
- [0135] [수지 용액 1의 조제]
- [0136] 반응 용기에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 370부를 넣고, 용기에 질소 가스를 주입하면서 80℃로 가열하여 동 온도에서 하기 모노머 및 열중합 개시제의 혼합물을 1시간동안 적하하면서 중합 반응을 행하였다.
- [0137] <혼합물의 조성>
- [0138] 메타크릴산 20.0부
- [0139] 메틸메타크릴레이트 10.0부
- [0140] n-부틸메타크릴레이트 35.0부
- [0141] 2-히드록시에틸메타크릴레이트 15.0부
- [0142] 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 4.0부

[0143] 파라쿠밀페놀에틸렌옥사이드 변성 아크릴레이트 20.0부

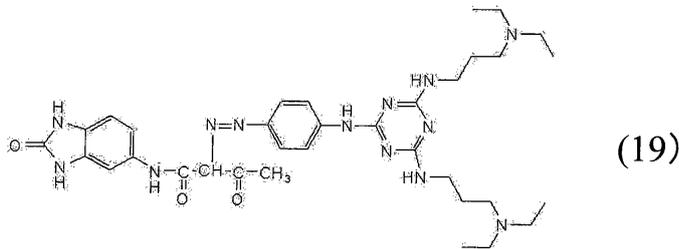
[0144] (도아 고세이사 제조 "아로닉스(ARONIX) M-110")

[0145] 혼합물의 적하 종료후, 80℃에서 3시간 반응을 더 행한 후, 아조비스이소부티로니트릴 1.0부를 시클로헥산온 50부에 용해시킨 용액을 첨가하고, 80℃에서 1시간 더 반응을 계속하여 아크릴 수지의 용액을 얻었다. 아크릴 수지의 중량 평균 분자량(겔 침투 크로마토그래피로 측정)은 약 40000이었다. 실온까지 냉각한 후, 수지 용액 약 2g을 샘플링하여 180℃, 20분 가열 건조하여 비휘발분을 측정하고, 그 측정값을 기초로 앞서 합성한 수지 용액에 비휘발분이 30%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 첨가하여 수지 용액 1을 조제하였다.

[0146] [카본 블랙 분산체 A의 조제]

[0147] 카본 블랙 #45(미쓰비시 가가쿠 제조; 평균 1차 입자 지름 24nm, 비표면적 120m²/g, 흡유량 53cm³/100g)를 100부, 하기 화학식 (19)로 표시되는 염기성 색소 유도체를 4부, 분산제 용액 1을 14부, 수지 용액 1을 56부 혼합하고, 시클로헥산온으로 희석하여 최종 고형분을 20%로 하였다. 이 혼합물을 직경 0.8mm의 글래스 비즈를 이용하여 페인트 셰이커로 2시간 분산 처리에 사용함으로써 카본 블랙 분산체 A를 조제하였다.

[0148] 화학식 (19):



[0149]

[0150] [카본 블랙 분산체 B의 조제]

[0151] 카본 블랙으로서 카본 블랙 #45 대신 카본 블랙 #45L(미쓰비시 가가쿠 제조; 평균 1차 입자 지름 24nm, 비표면적 125m²/g, 흡유량 45cm³/100g)을 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 B를 조제하였다.

[0152] [카본 블랙 분산체 C의 조제]

[0153] 카본 블랙으로서 카본 블랙 #45 대신 Printex 55(데구사 제조; 평균 1차 입자 지름 25nm, 비표면적 110m²/g, 흡유량 44cm³/100g)를 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 C를 조제하였다.

[0154] [카본 블랙 분산체 D의 조제]

[0155] 분산제로서 분산제 용액 1 대신 인산 에스테르계 안료 분산제 Disperbyk-111(BYK Chemie 제조) 14.2부를 이용하여 시클로헥산온으로 최종 고형분 20%로 희석한 분산제 용액을 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 D를 조제하였다.

[0156] [카본 블랙 분산체 E의 조제]

[0157] 카본 블랙으로서 카본 블랙 #45 대신 카본 블랙 #47(미쓰비시 가가쿠 제조; 평균 1차 입자 지름 23nm, 비표면적 132m²/g, 흡유량 64cm³/100g) 100부를 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 E를 조제하였다.

[0158] [카본 블랙 분산체 F의 조제]

[0159] 카본 블랙으로서 카본 블랙 #45 대신 REGAL250R(CABOT 제조; 평균 1차 입자 지름 35nm, 비표면적 50m²/g, 흡유량 46cm³/100g) 100부를 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 F를 조제하였다.

- [0160] [카본 블랙 분산체 G의 조제]
- [0161] 분산제로서 분산제 용액 1 대신 염기성 콤팩트 안료 분산제 Solisperse 28000(닛폰 루브리콜 제조) 14.2부를 시클로헥산으로 최종 고형분 20%로 희석한 분산제 용액을 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 G를 조제하였다.
- [0162] [카본 블랙 분산체 H의 조제]
- [0163] 색소 유도체로서 화학식 (19)의 염기성 색소 유도체 대신 산성 색소 유도체 Solisperse 5000(일본 루브리콜 제조)을 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 H를 조제하였다.
- [0164] [카본 블랙 분산체 I의 조제]
- [0165] 분산제로서 분산제 용액 1 대신 수지 용액 1을 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 I를 조제하였다.
- [0166] [카본 블랙 분산체 J의 조제]
- [0167] 화학식 (19)의 염기성 색소 유도체 대신 카본 블랙 #45를 사용한 것 이외에는 카본 블랙 분산체 A의 조제와 동일한 조작을 행하여 카본 블랙 분산체 J를 조제하였다.
- [0168] 얻어진 카본 블랙 분산체 A~F의 점도는 25°C 20rpm에 있어서 모두 15mPa·s 정도 이하이었으나, 카본 블랙 분산체 G~J는 겔화되었기 때문에 그 후의 평가는 행하지 않았다.
- [0169] <감광성 흑색 조성물의 조제>
- [0170] 실시예 1a~1d
- [0171] 카본 블랙 분산체 A에 대하여 표 1에 나타난 배합 조성으로 혼합물을 균일해지도록 교반 혼합한 후, 2µm의 필터로 여과하여 카본 블랙의 함유량이 서로 다른 감광성 흑색 조성물을 얻었다(실시예 1a~1d).

표 1

	실시예 1a	실시예 1b	실시예 1c	실시예 1d
카본 블랙 분산체 양(중량%)	A 62.34	A 65.91	A 69.47	A 73.03
수지 용액 1	12.29	10.49	8.69	6.89
광중합 개시제 a)	0.76	0.76	0.76	0.76
에틸렌성 불포화 화합물 b)	2.08	1.91	1.74	1.56
용제 c)	22.53	20.94	19.35	17.76
합계	100.00	100.00	100.00	100.00
카본 블랙 함유량(중량%)	52.5	55.5	58.5	61.5
M/P	0.36	0.36	0.35	0.35
I/M	0.37	0.40	0.44	0.49

- [0172] ,
- [0173] 주:
- [0174] a) 광중합 개시제: 화학식 (14)로 표시되는 옥심계 광중합 개시제 (에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(o-아세틸옥심); 시바 스페셜티 케미컬사 제조 "이카큐어 OXE02")
- [0175] b) 에틸렌성 불포화 화합물: 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA)
- [0176] c) 용제: 시클로헥산온

[0177] 실시예 2a~2d, 3a~3d, 4a~4d 및 비교예 1a~1d, 2a~2d

[0178] 카본 블랙 분산체 A 대신 표 2에 나타난 카본 블랙 분산체를 사용한 것 이외에는 실시예 1a~1d와 동일한 방법으로 각각 대응하는 감광성 흑색 조성물을 얻었다.

표 2

카본 블랙 분산체	A	실시예 1a	실시예 1b	실시예 1c	실시예 1d
	B	실시예 2a	실시예 2b	실시예 2c	실시예 2d
	C	실시예 3a	실시예 3b	실시예 3c	실시예 3d
	D	실시예 4a	실시예 4b	실시예 4c	실시예 4d
	E	비교예 1a	비교예 1b	비교예 1c	비교예 1d
	F	비교예 2a	비교예 2b	비교예 2c	비교예 2d
카본 블랙 함유량 [중량%]		52.5	55.5	58.5	61.5

[0179]

[0180] 얻어진 감광성 흑색 조성물에 대하여 차광성(단위 막두께 당 OD값)을 하기의 방법으로 평가하였다. 얻어진 결과를 도 1에 도시하였다. 또한 패턴 형상의 확인을 카본 함유량 58.5%인 실시예, 비교예의 각 c 시료에 대하여 하기의 방법으로 평가하고, 그 시료의 OD값과 맞춘 결과를 표 3에 나타내었다.

[0181] [차광성(단위 막두께 당 광학 농도(OD/ μm))]

[0182] 감광성 흑색 조성물을 스핀 코팅법에 의해 10cm×10cm의 유리 기관에 도공한 후, 70℃에서 15분의 건조에 의해 건조 막두께 약 1 μm 의 도막을 만들고, 노광 공정은 행하지 않고 230℃에서 1시간 가열한 후, 막두께를 측정하였다. 이와 같이 하여 얻어진 감광성 흑색 조성물 도공 기관의 광학 농도(OD)를 맥베쓰 농도계(GretagMacbeth D200-II)에 의해 측정하고, 측정 광학 농도(OD)를 측정 막두께로 나누어 단위 막두께 당 광학 농도(OD/ μm)를 구하였다.

[0183] [패턴 형상]

[0184] 블랙 매트릭스의 패턴 형상의 평가는 [차광성] 평가와 동일한 방법으로 도막을 만들었다. 그 후 초고압 수은 램프를 이용하여 포토 마스크를 통하여 노광량 120~200mJ/cm²의 자외선을 노광하였다. 탄산 나트륨 수용액을 이용하여 스프레이 현상한 후, 이온 교환수로 세정함으로써 미노광 부분을 제거하였다. 또한, 포토마스크로는 10 μm 의 마스크 패턴을 사용하고, 스트라이프형의 블랙 매트릭스 패턴을 형성하였다. 만들어진 패턴 형상을 광학 현미경 또는 전자선 주사 현미경으로 관찰하고, 직선성을 관찰하였다. 직선 부분에 톱니 무늬가 관찰되지 않는 경우에는 패턴 형상 ○, 직선 부분의 일부에 톱니 무늬가 관찰되는 경우에는 패턴 형상 △, 직선 부분의 전체에 걸쳐 톱니 무늬가 다수 관찰되는 경우에는 패턴 형상 ×로서 평가하였다.

표 3

	OD/ μm	패턴 형상
실시예 1c	4.68	○
실시예 2c	4.75	○
실시예 3c	4.65	○
실시예 4c	4.67	○
비교예 1c	4.30	○
비교예 2c	4.48	×

[0185]

[0186]

표 3으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~4에서 얻어진 감광성 흑색 조성물은 보다 높은 차광성 ($\text{OD}/\mu\text{m}=4.5$ 이상)과 고정밀함에 적합한 패턴 형상을 양립시킬 수 있다는 점에서 비교예 1, 2에서 얻어진 감광성 흑색 조성물보다 뛰어나다.

도면의 간단한 설명

[0187]

도 1은 실시예 및 비교예의 감광성 흑색 조성물 도막 중의 카본 블랙 함유량과 차광성(단위 막두께 당 광학 농도($\text{OD}/\mu\text{m}$))의 관계를 보인 그래프.

도면

도면1

