

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 4 일 (04.10.2018) **WIPO | PCT**

WO 2018/182135 A1

- (51) 국제특허분류: *G03F 7/027* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
G03F 7/105 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01) 공개:
G03F 7/028 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013933

(22) 국제출원일: 2017 년 11 월 30 일 (30.11.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0041479 2017 년 3 월 31 일 (31.03.2017) KR

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

(72) 발명자: 이유진 (**LEE, Yu-Jin**); 10249 경기도 고양시 일산서구 탄현로 80, 904동 1306호, Gyeonggi-do (KR). 김형주 (**KIM, Hyung-Joo**); 17937 경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-20, 102동 504호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 한양특허법인 (**HANYANG PATENT FIRM**); 06296 서울시 강남구 논현로38길 12, 한양빌딩, 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

(54) Title: BLUE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, COLOR FILTER PRODUCED BY USING SAME, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

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

(57) Abstract: The present invention relates to a blue photosensitive resin composition, a color filter produced by using same, and an image display device, the blue photosensitive resin composition comprising scattering particles, a blue coloring, a cardo-based binder resin as a binder resin, a photoinitiator, a photopolymerizable compound and a solvent, wherein the photopolymerizable compound comprises a photopolymerizable compound comprising an alkylene oxide.

(57) 요약서: 본 발명은, 산란입자, 청색 착색제, 바인더 수지로써 카도계 바인더 수지, 광개시제, 광중합성 화합물, 및 용제를 포함하는 청색 감광성 수지 조성물로서, 상기 광중합성 화합물은 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 컬러필터 및 화상 표시 장치에 대한 것이다.



WO 2018/182135 A1

명세서

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

기술분야

- [1] 본 발명은 청색 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] 이러한 문제점을 해결하기 위해 양자점을 포함하는 자발광 감광성 수지 조성물을 이용한 컬러필터 제조방법이 제안되었다.
- [5] 구체적으로 대한민국 공개특허 제2007-0094679호는 양자점(Quantum Dot)들로 형성된 컬러필터층을 가져 색 재현성을 높일 수 있다고 제시하고 있고, 대한민국 공개특허 제2009-0036373호는 기존의 컬러필터를 양자점 형광체로 이루어진 발광층으로 대체함으로써 발광 효율을 향상시켜 표시품질을 개선할 수 있다고 제시하고 있다.
- [6] 그러나, 현재까지 컬러필터를 제조하기 위해 개발된 감광성 수지조성물은 공정상 사용하기 충분한 현상속도 제어, 미세패턴 형성, 우수한 광효율 및 시야각 확보 등의 요건을 충분히 만족시키지 못하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은, 현상속도를 제어하고, 미세패턴의 잔사를 없애 공정상의 잔사로 말미암아 나타나는 문제를 해결하고, 표시불량 문제가 개선되며, 우수한 광효율 및 시야각 확보가 가능한 컬러필터, 특히 자발광 컬러필터 구현이 가능한 청색 감광성 수지 조성물, 이를 이용하여 제조된 컬러필터 및 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은, 산란입자, 청색 착색제, 바인더 수지로써 카도게 바인더 수지, 광개시제, 광중합성 화합물, 열경화제 및 용제를 포함하는 청색 감광성 수지 조성물로서, 상기 광중합성 화합물은 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 청색 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [9] 또한 본 발명은 상술한 청색 감광성 수지 조성물로 이루어진 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터를 제공한다.
- [10] 또한 본 발명은 상기 컬러필터; 및 청색광을 방출하는 광원;을 포함하는 화상표시장치를 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명은 상기 청색 감광성 수지 조성물에 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함하여, 현상속도를 제어하고, 패턴의 잔사를 없애 공정상의 잔사로 말미암아 나타나는 문제를 해결하고, 표시불량 문제가 개선되며, 레지스트 미현상의 문제가 개선된 컬러필터를 제공한다. 또한, 테이퍼 조절을 통하여 우수한 시야각을 갖는 고품질 화질의 자발광 컬러필터를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물은 산란입자, 청색 착색제, 바인더 수지로써 카도게 바인더 수지, 광개시제, 광중합성 화합물 및 용제를 포함할 수 있으며, 특히, 상기 광중합성 화합물은 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함함으로써, 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터는 현상속도를 제어하고, 패턴의 잔사를 없애 공정상의 잔사로 말미암아 나타나는 문제를 해결할 수 있다. 또한, 표시불량 문제가 개선되며, 레지스트 미현상의 문제가 개선된 컬러필터, 특히 자발광 컬러필터를 제공할 수 있다. 또한, 우수한 시야각을 갖는 고품질 화질의 컬러필터, 특히 자발광 컬러필터 및 이를 포함하는 화상표시 장치를 제공할 수 있다.
- [13]
- [14] 이하, 본 발명의 구성을 상세히 설명한다.
- [15] 산란입자
- [16] 본 발명의 산란입자는 평균입경이 10 내지 1000 nm의 평균입경을 가지는 금속 산화물 일 수 있으며, 평균입경이 30 내지 500 nm범위 일 경우 보다 바람직 하다. 이때 평균 입경이 상기 범위 미만일 경우, 입사된 빛의 충분한 산란 효과를 기대할 수 없고, 평균 입경이 상기 범위 초과일 경우에는 조성물 내에 가라 앉거나 균일한 품질의 자발광층 표면을 얻을 수 없다.
- [17] 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 선택된 1종의 금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 보다 구체적으로 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ZnO , Nb_2O_3 , SnO , 및 MgO 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 일 수 있다. 필요한 경우 아크릴레이트 등의 불포화 결합을 갖는 화합물로 표면 처리된 재질도 사용 가능하다.

[18] 상기 산란입자는 컬러필터의 발광 세기를 충분히 향상시킬 수 있도록 평균입경 및 전체 조성물 내의 함량을 필요에 따라 적절히 조절 할 수 있다.

[19] 또한, 상기 산란입자는 청색 감광성 수지 중의 고형분 총 중량에 대하여 0.1 내지 50중량%으로 포함 될 수 있으며, 바람직하기로 5 내지 35 중량%로 사용할 수 있다. 산란입자가 상기 바람직한 범위 내에 있으면, 발광세기의 증가 효과를 얻을 수 있고, 조성물의 안정성을 확보할 수 있다.

[20] 청색 착색제

[21] 본 발명의 청색 착색제에 있어서, 청색 안료로는 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. 청색 안료는 구체적으로 예를 들어, C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4, 15:6, 16, 21, 28, 및 76 등을 들 수 있으며, C.I. 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 16으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[22]

[23] 본 발명의 청색 착색제는 청색 염료를 더 포함할 수 있으며, 청색 염료로는 컬러 인덱스(The Society of Dyers and Colourists 출판)내에 염료로 분류되어 있는 화합물 또는 염색 노트(색염사)에 기재되어 있는 공지의 염료를 들 수 있다.

[24] 상기 추가로 사용할 수 있는 염료를 구체적으로 예를 들면,

[25] C.I. 솔벤트 염료로서,

[26] C.I. 솔벤트 블루 5, 35, 36, 37, 44, 45, 59, 67 및 70 등을 들 수 있으며, C.I. 솔벤트 블루 35, 36, 44, 45 및 70 중 1종 이상을 포함함이 보다 바람직하다.

[27] 또한, C.I. 애시드 염료로서,

[28] 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 340등을 들 수 있으며, 그 중에서도 C.I. 애시드 블루 80 및 90중 1종이상을 포함함이 보다 바람직하다.

[29] 또한, C.I. 다이렉트 염료로서,

[30] 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 293등을 들 수 있다.

[31] 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 84등을 들 수 있다.

[32] 상기 청색 염료는 각각 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[33] 본 발명의 청색 착색제는 추가 착색제로서, 자색 착색제를 더 포함할 수 있다. 자색착색제는 자색 안료 및 자색 염료 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 자색 안료는 구체적으로, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37 및 38등을 들 수 있으며, 그 중에서도 C.I. 피그먼트 바이올렛 23을 포함함이 보다 바람직 하다.

[34] 자색염료는 구체적으로, C.I. 솔벤트 바이올렛, C.I.애시드 바이올렛, C.I.애시드 바이올렛, C.I.모단토 바이올렛 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[35]

[36] 구체적으로 상기 C.I. 솔벤트 바이올렛은 C.I. 솔벤트 바이올렛 8, 9, 13, 14, 36, 37, 47 및 49 등을 들 수 있으며, C.I. 솔벤트 바이올렛 13을 포함함이 보다 바람직 하다. C.I.애시드 바이올렛으로는 C.I. 애시드 바이올렛 6B, 7, 9, 17, 19 및 66 등을 들 수 있으며, C.I. 애시드 바이올렛 66을 포함함이 보다 바람직하다. C.I.다이렉트 바이올렛으로는 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.

[37] 또한, 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.

[38] 상기 청색 착색제는 청색 감광성 수지 중의 고형분 총 중량에 대하여 0.1 내지 50중량%를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 30중량%고 사용할 수 있다. 청색 착색제의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 외광 반사를 억제하고, 색의 발광 세기를 효과적으로 나타낼 수 있으며, 점도의 안정성을 확보할 수 있다.

[39] 본 발명에서는 청색 양자점을 포함하지 않음에도 청색 착색제 및 산란입자를 포함함으로써, 컬러필터, 특히 자발광 컬러필터의 청색 화소의 효율의 저하를 방지할 수 있다.

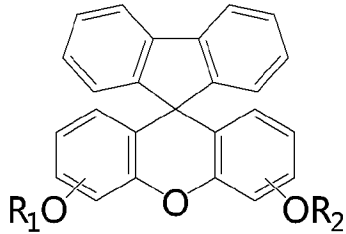
[40] 바인더 수지

[41] 본 발명의 바인더 수지는, 카도게 바인더 수지를 포함한다. 상기 카도게 바인더 수지는 광이나 열의 작용에 의한 반응성 및 알칼리 용해성을 갖고, 착색재료의 분산매로서 작용한다. 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 카도게 바인더 수지는 산란입자에 대한 결합제수지로서 작용하고, 컬러필터의 제조를 위한 현상 단계에서 사용된 알칼리성 현상액에 용해 가능한 수지라면 제한되지 않는다.

[42] 본 발명의 카도게 바인더 수지는 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[43] [화학식 1-1]

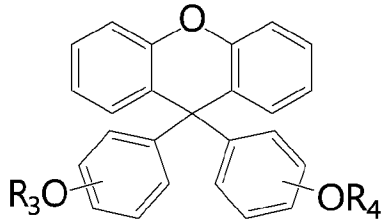
[44]



[45]

[화학식 1-2]

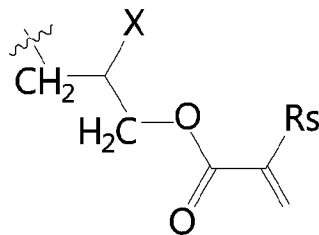
[46]



[47]

상기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2 에서,

[48]

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로,

이며;

[49]

X는 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 수산기이고;

[50]

R₅는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 이다.

[51]

본 발명에서 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물로 합성되고, 화학식 1-2로 표시되는 화합물은 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 이용하여 합성될 수 있다.

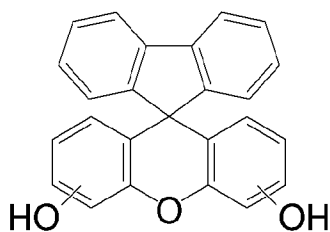
[52]

본 발명에서 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물로 합성되고, 화학식 1-2로 표시되는 화합물은 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 이용하여 합성될 수 있다.

[53]

[화학식 2-1]

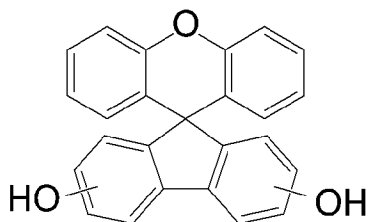
[54]



[55]

[화학식 2-2]

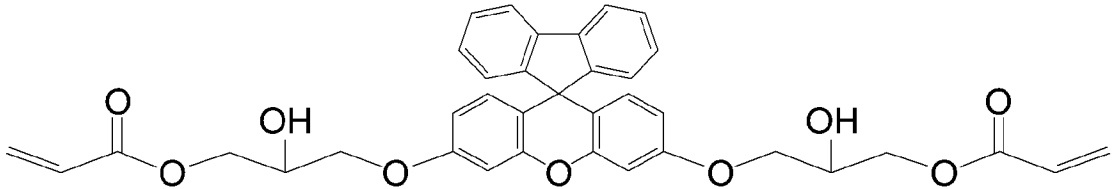
[56]



[57] 구체적으로, 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물은 화학식 1-1-1 및 화학식 1-1-2로 표시되는 화합물 중 하나 이상이고, 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물은 화학식 1-2-1 및 화학식 1-2-2로 표시되는 화합물 중 하나 이상일 수 있다.

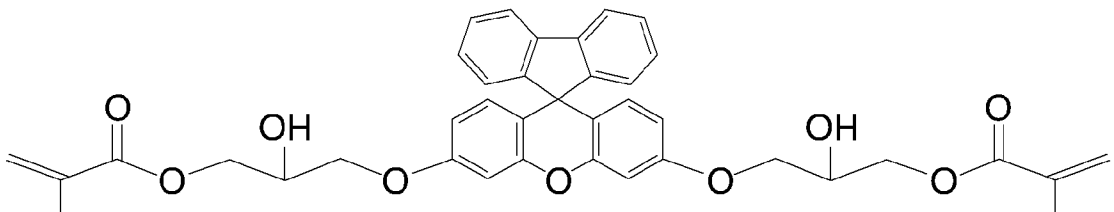
[58] [화학식 1-1-1]

[59]



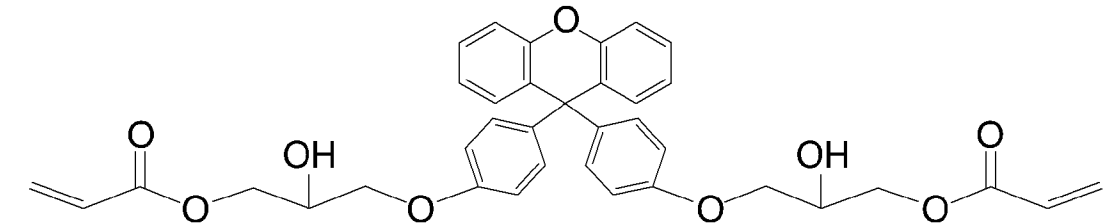
[60] [화학식 1-1-2]

[61]



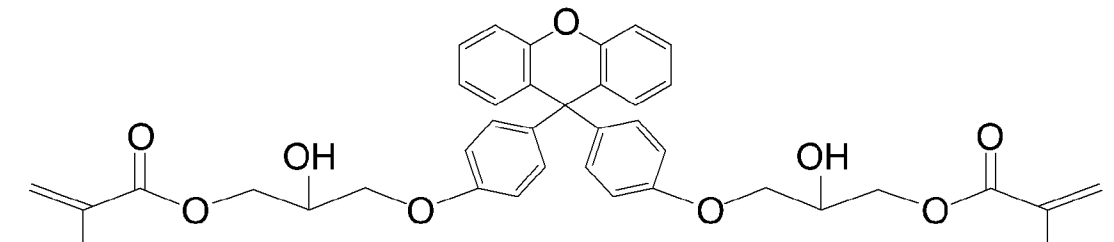
[62] [화학식 1-2-1]

[63]



[64] [화학식 1-2-2]

[65]



[66] 상기 카도게 바인더 수지는 9,9-비스(3-시나믹 디에스테르)플루오렌(9,9-bis(3-cinnamic diester)fluorene), 9,9-비스(3-시나모일, 4-하이드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(3-cinnamoil, 4-hydroxyphenyl)fluorene), 9,9-비스(글리시딜 메타크릴레이트 에테르)플루오렌(9,9-bis(glycidyl methacrylate ether)fluorene), 9,9-비스(3,4-디하이드록시페닐)플루오렌 디시나믹 에스테르(9,9-bis(3,4-dihydroxyphenyl)fluorene dicinnamic ester), 3,6-디글리시딜 메타크릴레이트 에테르 스피로(플루오렌-9,9-잔텐)(3,6-diglycidyl methacrylate ether spiro(fluorene-9,9-xantene)), 9,9-비스(3-알릴, 4-하이드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(3-allyl, 4-hydroxyphenyl)fluorene), 9,9-비스(4-알릴록시페닐)플루오렌(9,9-bis(4-allyloxyphenyl)fluorene) 및

9,9-비스(3,4-메타크릴릭 디에스테르)플루오렌(9,9-bis(3,4-methacrylic diester)fluorine)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종과 산무수화합물로서 무수말레인산, 무수숙신산, 무수이타콘산, 무수프탈산, 무수테트라히드로프탈산, 무수헥사히드로프탈산, 무수메틸렌도 메틸렌테트라히드로프탈산, 무수클로로렌드산, 무수메틸테트라히드로프탈산으로 이루어진 군 또는 산2무수물로서 무수피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복시산2무수물, 바이페닐테트라카르복시산2무수물, 바이테닐에테르테트라카르복시산2무수물 등의 방향족다가카르복시산무수물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종과 반응을 시켜 제조할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[67]

[68]

본 발명은 바인더 수지로써 아크릴계 알칼리 가용성 수지가 더 포함될 수 있다. 상기 아크릴계 알칼리 가용성 수지는 예를 들면 카르복실기 함유 단량체, 및 이 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체등을 들 수 있다. 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 모노카르복실산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등을 들 수 있다. 불포화 디카르복실산으로서, 예를 들면 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 등을 들 수 있다. 불포화 다가 카르복실산은 산무수물일 수도 있으며, 구체적으로는 말레인산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 불포화 다가 카르복실산은 그의 모노(2-메타크릴일옥시알킬)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. 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. 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.

[69] 본 발명의 카도계 바인더 수지 및/또는 아크릴계 알칼리 가용성 수지로는 산가가 20 내지 200(KOH mg/g)의 범위가 바람직하다. 산가가 상기 범위에 있으면, 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 값이며, 통상적으로 수산화칼륨 수용액을 사용하여 적정함으로써 구할 수 있다. 또한, 겔 투과 크로마토그래피(GPC; 테트라히드로푸란을 용출용제로 함)로 측정된 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(이하, 간단히 '중량평균분자량'이라고 한다)인 2,000 내지 200,000, 바람직하게는 3,000 내지 100,000인 카도계 바인더 수지 또는 아크릴계 알칼리 가용성 수지가 바람직하다. 분자량이 상기 범위에 있으면, 코팅 필름의 경도가 향상되어, 잔막율이 높고, 현상액 중의 비-노출부의 용해성이 탁월하고 해상도가 향상되는 경향이 있어 바람직하다.

[70] 카도계 바인더 수지 및/또는 아크릴계 알칼리 가용성 수지의 분자량 분포[중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)]는 1.0 내지 6.0 인 것이 바람직하고, 1.5 내지 6.0인 것이 보다 바람직하다. 분자량분포[중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)]가 1.5 내지 6.0이면 현상성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[71] 본 발명의 바인더 수지는 청색 감광성 수지 중의 고형분 총 중량에 대하여 5 내지 85중량%, 바람직하게는 5 내지 60중량%를 사용할 수 있다. 바인더 수지의 함유량이 상기의 범위 내에 있으면 현상액에의 용해성이 충분하여 비화소 부분의 기판상에 현상 잔사가 발생하기 어렵고, 현상시에 노광부의 화소 부분의 막 감소가 생기기 어려워 비화소 부분의 누락성이 양호한 경향이 있으므로 바람직하다.

[72] 광중합성 화합물

[73] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 포함되는 광중합성 화합물은 광 및 후술하는 광중합 개시제의 작용으로 중합 가능한 화합물로서, 구체적으로 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 들 수 있다. 상기

에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드가 부가된 광중합성 화합물을 포함할 경우 현상속도를 제어하고, 패턴의 잔사를 없애, 공정상의 잔사로 말미암아 나타날 수 있는 여러 문제들을 해결할 수 있어, 표시불량을 개선할 수 있으며, 레지스트 미현상을 없앨 수 있고, 테이퍼 조절등을 통해, 우수한 시야각을 형성하여, 고품질 화질의 소자를 제조할 수 있다.

- [74] 상기 알킬렌옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물로서는, 알킬렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨(메타)아크릴레이트 화합물, 알킬렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨(메타)아크릴레이트 화합물, 알킬렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판(메타)아크릴레이트 화합물, 및 알킬렌옥사이드 변성 글리세린(메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있으며, 보다 구체적으로 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 변성 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 에톡시레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 에톡시레이티드 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 프로폭시레이티드 펜타에리스리톨 폴리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 에톡시레이티드 글리세린 트리아크릴레이트 등을 들 수 있다. 에톡시레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 에톡시레이티드 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 프로폭시레이티드 펜타에리스리톨 폴리아크릴레이트를 포함함이 보다 바람직하다.

- [75] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물은 알킬렌 옥사이드를 포함하지 않는 통상의 광중합성 화합물을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함하지 않는 단관능 단량체, 2관능 단량체, 그 밖의 다관능 단량체를 사용하는 광중합성 화합물을 들 수 있다.

- [76] 단관능 단량체의 구체예로는 노닐페닐카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다. 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. 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. 상기 광중합성 화합물은 청색 감광성 수지 중의 고형분 총 중량에 대하여 5 내지 50중량%를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 30중량%로 사용할 수 있다. 광중합성 화합물이 상기 범위이면 광감도의 저감이 없어, 필름의 강도가 충분하고, 현상시 패턴의 소실이 없어, 미세패턴부에서도 패턴의 구축이 양호하며, 레지스트의 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[77] 광개시제

[78] 본 발명에서 사용되는 광중합 개시제는 감광성 수지 조성물의 라디칼 반응을 개시시켜, 경화를 일으키고, 감도를 향상시키는 역할을 하며, 아세토페논계 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 아세토페논계 화합물로는, 예를 들면, 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-메틸티오페닐)-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. 또한, 상기 아세토페논계 이외의 광중합 개시제를 조합하여 사용할 수 있다. 아세토페논계 이외의 광중합 개시제는 빛을 조사함으로써 활성 라디칼을 발생하는 활성 라디칼 발생제, 증감제, 산발생제 등을 들 수 있다. 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. 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, 페닐글리옥실산메틸, 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. 또한, 활성 라디칼 발생제로서 상기 화합물 중에는 활성 라디칼과 동시에 산을 발생하는 화합물도 있으며, 예를들면, 트리아진계 광중합 개시제는 산 발생제로서도 사용된다.

- [79] 상기 광개시제는 청색 감광성 수지 중의 고형분 총 중량에 대하여 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 0.3 내지 20중량% 포함될 수 있다. 상기의 범위에 있으면 청색 감광성 수지 조성물이 고감도화되어 이 조성물을 사용하여 형성한 화소부의 강도나, 이 화소부의 표면에서의 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [80] 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.
- [81] 아민계 화합물로는, 예를 들면, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, 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. 이러한 광중합 개시제(D)는 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.

- [82] 이들 광중합 개시 조제를 사용하는 경우, 이의 사용량은 광중합 개시제 1몰당 통상적으로 10몰 이하, 바람직하게는 0.01~5몰이 바람직하다. 상기의 범위에 있으면 청색 감광성 수지 조성물의 감도가 더 높아지고, 이 조성물을 사용하여 형성되는 컬러필터의 생산성이 향상되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[83] 용제

- [84] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 용제는 특별히 제한되지 않으며 청색 감광성 수지 조성물의 분야에서 사용되고 있는 각종 유기 용제를 사용할 수 있다. 그의 구체예로서는 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 등의 에틸렌글리콜 모노알킬 에테르류, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜 알킬에테르 아세테이트류, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸 아세테이트 및 메톡시펜틸 아세테이트 등의 알킬렌글리콜알킬에테르 아세테이트류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논등의 케톤류, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥사놀, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸 등의 에스테르류, -부티롤락톤 등의 환상 에스테르류 등을 들 수 있다. 상기의 용제 중, 도포성, 건조성면에서 바람직하게는 상기 용제 중에서 비점이 100 내지 200인 유기 용제를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 3-에톡시프로피온산 에틸이나, 3-메톡시프로피온산 메틸 등의 에스테르류를 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸 등을 들 수 있다. 이들 용제는 각각 단독으로 또는 2종류 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [85] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물 중의 용제의 함유량은 그것을 포함하는 청색 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여 60 내지 90질량%, 바람직하게는 60 내지 85 질량% 포함될 수 있다. 용제의 함유량이 상기 범위이면 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.

[86]

[87] 첨가제

[88] 본 발명에 따른 청색 패턴층 청색 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.

[89] 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.

[90] 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.

[91] 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)(토켄 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.

[92] 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.

[93] 상기 자외선 흡수제로서는 구체적으로 2-(3-*tert*-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-5-클로로벤조티리아졸, 알콕시벤조페논 등을 들 수 있다.

- [94] 상기 응집 방지제로서는 구체적으로 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.
- [95] 상기 첨가제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 당업자가 적절히 추가하여 사용이 가능하다. 예컨대 상기 첨가제는 상기 청색 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.
- [96]
- [97] 본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물은 예컨대 이하와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다. 산란입자를 미리 용제와 혼합하여 평균입경이 30 내지 500nm가 될 때까지 비드 밀 등을 이용하여 분산시킨다. 이때, 필요에 따라 분산제를 추가로 사용할 수 있고, 바인더 수지의 일부 또는 전부가 배합될 수도 있다. 얻어진 분산액(이하, 밀 베이스라고 하는 경우도 있음)에 바인더 수지의 나머지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 필요에 따라 사용되는 그밖의 성분과 필요에 따라 추가의 용제를 소정의 농도가 되도록 더 첨가하여 목적하는 청색 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [98] <컬러필터 및 화상표시장치>
- [99] 본 발명의 또 다른 양태는 전술한 청색 패턴층 형성용 청색 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터에 관한 것이다.
- [100] 본 발명에 따른 컬러필터는 청색 양자점 대신 전술한 청색 패턴층 형성용 청색 감광성 수지 조성물로 제조되기 때문에 제조단가를 낮출 수 있고, 우수한 시야각을 확보할 수 있는 이점이 있다.
- [101] 또한, 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함함으로써, 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터는 현상속도를 제어하고, 패턴의 잔사를 없애 공정상의 잔사로 말미암아 나타나는 문제를 해결하고, 표시불량 문제가 개선되며, 레지스트 미현상의 문제가 개선된 컬러필터, 특히 자발광 컬러필터 구현이 가능 할 수 있다.
- [102] 상기 컬러필터는 기판 및 상기 기판의 상부에 형성된 청색 패턴층을 포함한다.
- [103] 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.
- [104] 상기 청색 패턴층은 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물을 포함하는 층으로, 상기 청색 패턴층 형성용 청색 감광성 수지 조성물을 도포하고 소정의 패턴으로 노광, 현상 및 열경화하여 형성된 층일 수 있으며, 상기 패턴층은 당업계에서 통상적으로 알려진 방법을 수행함으로써 형성할 수 있다.
- [105] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 컬러필터는 적색 패턴층 및 녹색

패턴층으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함할 수 있다.

- [106] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층은 양자점 및/또는 산란입자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 컬러필터는 적 양자점을 포함하는 적색 패턴층 또는 녹 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.
- [107] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층에 포함되는 산란입자는 평균입경이 30 내지 500nm인 금속산화물을 포함할 수 있으며, 상기 산란입자 및 금속산화물에 관한 내용은 본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물 내에 포함되는 산란입자 및 금속산화물에 관한 내용을 적용할 수 있다.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] 본 발명에 있어서, 상기 컬러필터는 자발광 컬러필터일 수 있다.
- [111] 본 발명의 또 다른 양태는, 전술한 컬러필터; 및 청색광을 방출하는 광원;을 포함하는 화상표시장치에 관한 것이다. 요컨대, 본 발명에 따른 화상표시장치는 전술한 청색 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터와 청색광을 방출하는 광원을 포함한다.
- [112] 본 발명의 컬러필터는 통상의 액정 표시 장치뿐만 아니라, 전계 발광 표시장치, 플라즈마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치에 적용이 가능하다.
- [113] 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.

[114]

발명의 실시를 위한 형태

- [115] 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.

[116]

[117] 합성예: 바인더 수지의 합성

[118] 제조예 1: 아크릴계 알칼리 가용성 수지

[119] 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-부틸퍼옥시-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 110에서 8시간 반응을 계속하고, 고형분 산가가 70mgKOH/g인 수지 A를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량은 16,000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.3이었다.

[120]

[121] 제조예 2: 화학식 1-1-1의 화합물의 합성

[122] 3000ml 삼구 라운드 플라스크에

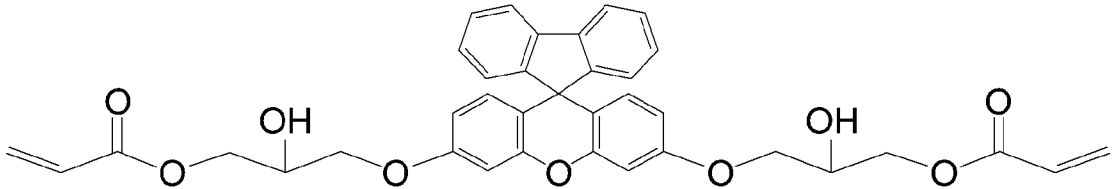
3',6'-디하이드록시스피로(플루오렌-9,9-잔텐)(3',6'-dihydroxyspiro(fluorene-9,9-xanthen)) 364.4g과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.4159g을 혼합하고, 에피클로로히드린 2359g을 넣고 90°C로 가열하여 반응시켰다. 액체크로마토그래피로 분석하여 3,6-디하이드록시스피로(플루오렌-9,9-잔텐)이 완전히 소진되면 30°C로 냉각하여 50% NaOH 수용액(3당량)을 천천히 첨가하였다. 액체 크로마토그래피로 분석하여 에피클로로히드린이 완전히 소진되었으면, 디클로로메탄으로 추출한 후 3회 수세한 후 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 디클로로메탄을 감압 증류하고 디클로로메탄과 메탄올 혼합비 50:50을 사용하여 재결정하였다.

[123] 이렇게 합성된 에폭시 화합물 1당량과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.004당량, 2,6-디이소부틸페놀 0.001당량, 아크릴산 2.2당량을 혼합한 후 용매 프로피렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 24.89g을 넣어 혼합하였다. 이 반응 용액에 공기를 25ml/min으로 불어넣으면서 온도를 90~100°C로 가열 용해하였다. 반응 용액이 백탁한 상태에서 온도를 120까지 가열하여 완전히 용해시켰다. 용액이

투명해지고 점도가 높아지면 산가를 측정하여 산가가 1.0mgKOH/g미만이 될 때까지 교반하였다. 산가가 목표(0.8)에 이를 때까지 11시간이 필요했다. 반응 종결 후 반응기의 온도를 실온으로 내려 무색 투명한 화학식 1-1-1의 화합물을 얻었다.

[124] [화학식 1-1-1]

[125]



[126] 제조예 3 : 화학식 1-1-2의 화합물의 합성

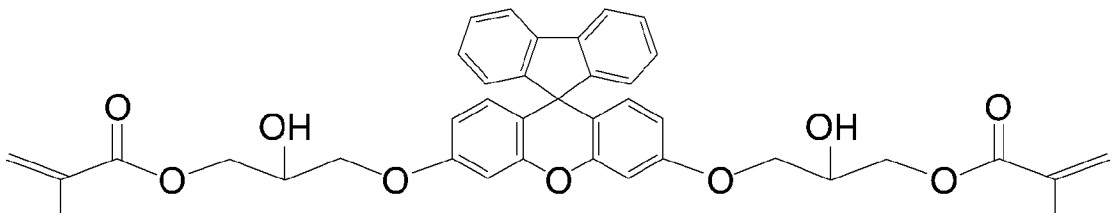
[127] 3000ml 삼구 라운드 플라스크에 화학식 2-1의

3',6'-디하이드록시스피로(플루오렌-9,9-잔텐)(3',6'-dihydroxyspiro(fluorene-9,9-xanthene) 364.4g과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.4159g을 혼합하고, 에피클로로히드린 2359g을 넣고 90°C로 가열하여 반응시켰다. 액체크로마토그래피로 분석하여 3,6-디하이드록시스피로(플루오렌-9,9-잔텐)이 완전히 소진되면 30°C로 냉각하여 50% NaOH 수용액(3당량)을 천천히 첨가하였다. 액체크로마토그래피로 분석하여 에피클로로히드린이 완전히 소진되었으면, 디클로로메탄으로 추출한 후 3회 수세한 후 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 디클로로메탄을 감압 증류하고 디클로로메탄과 메탄올 혼합비 50:50을 사용하여 재결정하였다.

[128] 이렇게 합성된 에폭시 화합물 1당량과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.004당량, 2,6-디이소부틸페놀 0.001당량, 메타아크릴산 2.2당량을 혼합한 후 용매 프로피렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 24.89g을 넣어 혼합하였다. 이 반응 용액에 공기를 25ml/min으로 불어넣으면서 온도를 90~100°C로 가열 용해하였다. 반응 용액이 백탁한 상태에서 온도를 120°C까지 가열하여 완전히 용해시켰다. 용액이 투명해지고 점도가 높아지면 산가를 측정하여 산가가 1.0mgKOH/g미만이 될 때까지 교반하였다. 산가가 목표(0.8)에 이를 때까지 11시간이 필요했다. 반응 종결 후 반응기의 온도를 실온으로 내려 무색 투명한 화학식 1-1-2의 화합물을 얻었다.

[129] [화학식 1-1-2]

[130]



[131] 제조예 4 : 화학식 1-2-1의 화합물의 합성

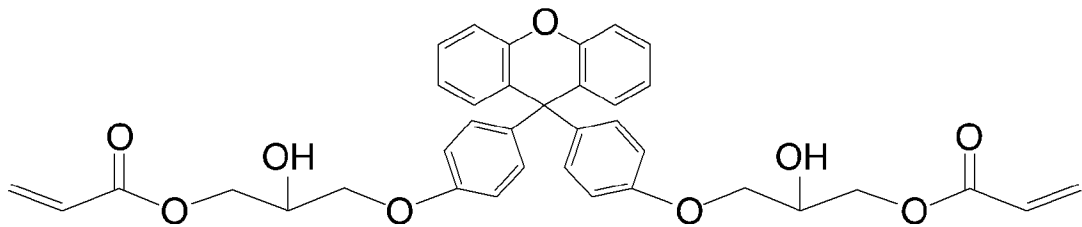
[132] 3000ml 삼구 라운드 플라스크에

4,4'-(9H-잔텐-9,9-디일)디페놀(4,4'-(9H-xanthene-9,9-diyl)diphenol)364.4g과

t-부틸암모늄 브로마이드 0.4159g을 혼합하고, 에피클로로히드린 2359g을 넣고 90로 가열하여 반응시켰다. 액체크로마토그래피로 분석하여 4,4'-(9H-잔텐-9,9-디일)디페놀 (4,4'-(9Hxanthene-9,9-diyl)diphenol)이 완전히 소진되면 30°C로 냉각하여 50% NaOH 수용액 (3당량)을 천천히 첨가하였다. 액체 크로마토그래피로 분석하여 에피클로로히드린이 완전히 소진되었으면, 디클로로메탄으로 추출한 후 3회 수세한 후 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 디클로로메탄을 감압 증류하고 디클로로메탄과 메탄올 혼합비 50:50을 사용하여 재결정하였다. 이렇게 합성된 에폭시 화합물 1당량과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.004당량, 2,6-디이소부틸페놀 0.001당량, 아크릴산 2.2당량을 혼합한 후 용매 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 24.89g을 넣어 혼합하였다. 이 반응 용액에 공기를 25ml/min으로 불어넣으면서 온도를 90~100°C로 가열 용해하였다. 반응 용액이 백탁한 상태에서 온도를 120°C까지 가열하여 완전히 용해시켰다. 용액이 투명해지고 점도가 높아지면 산가를 측정하여 산가가 1.0mgKOH/g미만이 될 때까지 교반하였다. 산가가 목표(0.8)에 이를 때까지 11시간이 필요했다. 반응 종결 후 반응기의 온도를 실온으로 내려 무색 투명한 화학식 1-2-1의 화합물을 얻었다.

[133] [화학식 1-2-1]

[134]



[135] 제조예 5: 화학식 1-2-2의 화합물의 합성

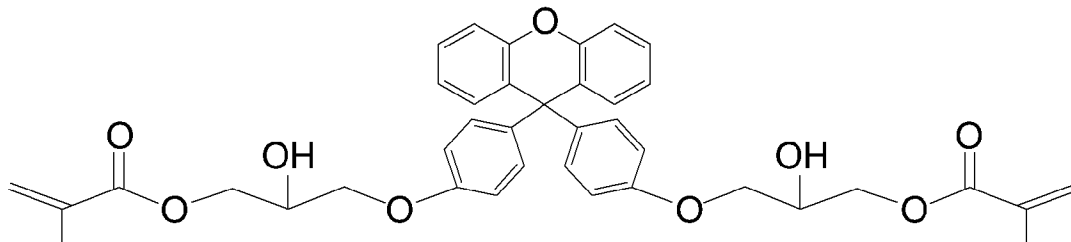
[136] 3000ml 삼구 라운드 플라스크에

4,4'-(9H-잔텐-9,9-디일)디페놀(4,4'-(9H-xanthene-9,9-diyl)diphenol)364.4g과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.4159g을 혼합하고, 에피클로로히드린 2359g을 넣고 90°C로 가열하여 반응시켰다. 액체크로마토그래피로 분석하여 4,4'-(9H-잔텐-9,9-디일)디페놀 (4,4'-(9Hxanthene-9,9-diyl)diphenol)이 완전히 소진되면 30°C로 냉각하여 50% NaOH 수용액 (3당량)을 천천히 첨가하였다. 액체 크로마토그래피로 분석하여 에피클로로히드린이 완전히 소진되었으면, 디클로로메탄으로 추출한 후 3회 수세한 후 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 디클로로메탄을 감압 증류하고 디클로로메탄과 메탄올 혼합비 50:50을 사용하여 재결정하였다. 이렇게 합성된 에폭시 화합물 1당량과 t-부틸암모늄 브로마이드 0.004당량, 2,6-디이소부틸페놀 0.001당량, 메타아크릴산 2.2당량을 혼합한 후 용매 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 24.89g을 넣어 혼합하였다. 이 반응 용액에 공기를 25ml/min으로 불어넣으면서 온도를 90~100°C로 가열 용해하였다. 반응 용액이 백탁한 상태에서 온도를 120°C까지 가열하여 완전히 용해시켰다.

용액이 투명해지고 점도가 높아지면 산가를 측정하여 산가가 1.0mgKOH/g미만이 될 때까지 교반하였다. 산가가 목표(0.8)에 이를 때까지 11시간이 필요했다. 반응 종결 후 반응기의 온도를 실온으로 내려 무색 투명한 화학식 1-2-2의 화합물을 얻었다.

[137] [화학식 1-2-2]

[138]



[139] **제조예 6 : 카도계 바인더 수지의 합성(A-1)**

[140] 제조예 2의 화학식 1-1-1의 화합물 307.0g에

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600g을 첨가하여 용해한 후, 비페닐테트라카르복실산 2무수물 78g 및 브롬화테트라에틸암모늄 1g을 혼합하고 서서히 승온시켜 110~115°C 에서 4시간 동안 반응시켰다. 산 무수물기의 소실을 확인한 후, 1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 38.0g을 혼합하여 90°C 에서 6시간 동안 반응시켜 카도계 바인더 수지로 중합하였다. 무수물의 소실은 IR 스펙트럼에 의해 확인하였다.중량평균분자량: 3500

[141] **제조예 7: 카도계 바인더 수지의 합성(A-2)**

[142] 제조예 3의 화학식 1-1-2의 화합물 307.0g에

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600g을 첨가하여 용해한 후, 비페닐테트라카르복실산 2무수물 78g 및 브롬화테트라에틸암모늄 1g을 혼합하고 서서히 승온시켜 110~115°C 에서 4시간 동안 반응시켰다. 산 무수물기의 소실을 확인한 후, 1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 38.0g을 혼합하여 90°C 에서 6시간 동안 반응시켜 카도계 바인더 수지로 중합하였다. 무수물의 소실은 IR 스펙트럼에 의해 확인하였다.중량평균분자량: 3800

[143] **제조예 8 : 카도계 바인더 수지의 합성(A-3)**

[144] 제조예 4의 화학식 1-2-1의 화합물 307.0g에

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600g을 첨가하여 용해한 후, 페닐테트라카르복실산 2무수물 78g 및 브롬화테트라에틸암모늄 1g을 혼합하고 서서히 승온시켜 110~115°C 에서 4시간 동안 반응시켰다. 산 무수물기의 소실을 확인한 후, 1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 38.0g을 혼합하여 90°C 에서 6시간 동안 반응시켜 카도계 바인더 수지로 중합하였다. 무수물의 소실은 IR 스펙트럼에 의해 확인하였다.중량평균분자량: 4500

[145] **제조예 9 : 카도계 바인더 수지의 합성(A-4)**

[146] 제조예 5의 화학식 1-2-2의 화합물 307.0g에

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600g을 첨가하여 용해한 후,

페닐테트라카르복실산 2무수물 78g 및 브롬화테트라에틸암모늄 1g을 혼합하고 서서히 승온시켜 110~115°C 에서 4시간 동안 반응시켰다. 산 무수물기의 소실을 확인한 후, 1,2,3,6-테트라히드로무수프탈산 38.0g을 혼합하여 90°C 에서 6시간 동안 반응시켜 카도게 바인더 수지로 중합하였다. 무수물의 소실은 IR 스펙트럼에 의해 확인하였다. 중량평균분자량: 4900

[147] 장치: HLC-8120GPC(도소(주) 제조)

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

[149] 칼럼 온도: 40°C

[150] 이동상 용제: 테트라히드로퓨란

[151] 유속: 1.0 ml/분

[152] 주입량: 50 μ l

[153] 검출기: RI

[154] 측정 시료 농도: 0.6 중량%(용제 = 테트라히드로퓨란)

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

[156] 상기에서 얻어진 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량의 비를 분자량 분포(M_w/M_n)로 하였다.

[157]

[158] 실시예 1 내지 9 비교예 1 내지 7: 청색 감광성 수지 조성물의 제조

[159] 하기 표 1 내지 3의 구성에 따라, 실시예 1 내지 9 비교예 1 내지 3의 청색 감광성 수지 조성물을 제조하였다. (표 1은 산란입자를 나타내고, 표 2는 실시예의 및 비교예의 조성물의 구성 및 함량을 나타낸다.)

[160] [표 1]

[161]

	종류	평균입경	제품명	제조사
E-1	TiO ₂	130 nm	PT-401L	이시하라
E-2	TiO ₂	210 nm	CR-63	이시하라
E-3	Al ₂ O ₃	50 nm	0.05um Aluminapowder	얼라이드사
E-4	Al ₂ O ₃	300 nm	0.3um Aluminapowder	얼라이드사

[162] [표 2]

[163]

구분 [단위 : g]		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
청색 착색제 ⁰⁾		3	3	3	3	3	3	3	3
산란 입자	E-1	12							12
	E-2		12					12	
	E-3			12		12			
	E-4				12				
바인더수지 ¹⁾	A-1	15					15		
	A-2		15						
	A-3			15					
	A-4				15	10			15
	A-5					5		15	
광중합성 화합물 ²⁾	C-1	6				4			
	C-2		4		5		6		
	C-3			7				4	
	C-4				1				7
개시제 ³⁾		1.3	2	1.7	2.5	1.5	2	1.6	1.4
용제 ⁴⁾		62.7	64	61.3	61.5	64.5	74	64.4	61.6

⁰⁾ 착색제 : C.I 피그먼트 블루 15 : 6

¹⁾ 바인더 수지 : A-1 내지 A-5

A-1 : 제조예 A-1, A-2 : 제조예 A-2, A-3 : 제조예 A-3,

A-4 : 제조예 A-4, A-5 : 모노(2-메타크릴로일옥시알킬)에스테르

²⁾ 광중합성 화합물(C) :

C-1 : 에톡시레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트,

C-2 : 에톡시레이티드 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트,

C-3 : 프로폭시레이티드 펜타에리스리톨 폴리아크릴레이트등을

C-4 : 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA ; 닛본 카야쿠 (주) 제조)

³⁾ 개시제(D) : Irgacure-907 (BASF사 제조)

⁴⁾ 용제(E) : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[164]

[165] 컬러필터의 제조

[166] 상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 금속산화물 감광성 수지조성물을 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.

[167] 이어서 상기 박막 위에 가로x세로 20mm x 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.

[168] 이때, 자외선광원은 우시오 덴끼(주)제의 초고압 수은 램프(상품명 USH-250D)를 이용하여 대기 분위기하에 200 mJ/cm²의 노광량(365 nm)으로 광조사하였으며, 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다.

[169] 상기에서 자외선이 조사된 박막을 pH 10.5의 KOH 수용액 현상 용액에 80 초 동안 담궈 현상하였다. 이 박막이 입혀진 유리판을 증류수를 사용하여 세척한 다음, 질소 가스를 불어서 건조하고, 150 °C의 가열 오븐에서 10 분 동안 가열하여 컬러필터 패턴을 제조하였다. 상기에서 제조된 컬러 패턴의 필름 두께는 5.0 μm 이었다.

[170]

[171] **실험예 1: 컬러필터의 현상속도, 감도, 패턴안정성, 테이퍼 선폭 및 형태 실험**

[172] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 청색 감광성 수지 조성물로 제조된 컬러필터를 대상으로 하기 표 3과 같이 평가 하였다. 각 실험에 대한 평가기준은 하기와 같다.

[173] 현상속도(sec): 현상<Spray Developer HPMJ 방식>시 비노광부가 현상액에 최초로 용해되는데 걸리는 시간

[174] 감도: 감도 마스크 미세 패턴(1~60)의 뜯김이 없는 박막을 형성한 정도(수치가 낮을수록 감도가 우수)

[175] 패턴 안정성: 저노광량(20~100mJ)에서의 패턴 마스크의 노광후의 패턴의 오류 정도

[176] ○: 패턴상 오류 없음

[177] X: 패턴상 오류 3개 이상

[178] ○, X는 3차원 표면 형상기의 광학현미경을 통한 확인 결과.

[179] 테이퍼 선폭(μm): 패턴 마스크의 100 μm 패턴의 노광후 선폭.

[180]

[181] [표 3]

[182]

구분	실시예					비교예		
	1	2	3	4	5	1	2	3
현상속도	15	13	17	14	13	15	박리	>60
감도	53	57	45	55	57	63	박리	50
패턴안정성	O	O	O	O	O	X	X	X
테이퍼 선폭	102	100	103	101	100	패턴 불량	박리	패턴 불량

[183] 현상속도가 60초 이상을 넘어가게 되면, 주어진 공정 시간안에 제조가

불가하고, 30초이상을 넘어가게 되면, 패턴 표면의 거칠기가 균일하지 않게 되며, Uniformity 또한 감소될 수 있다. 본원발명의 실시예 1 내지 5는 현상속도가 30초 미만이고, 감도가 60이하로 우수하였으며, 패턴안정성 및 테이퍼 선폭 모두 우수한 효과를 가짐을 확인하였다. 반면, 비교예 1의 경우, 산란입자가 포함되지 않아, 패턴 안정성이 불안하며, 패턴의 불균형을 일으켰다. 비교예 2의 경우, 아크릴 수지만으로 결합하게 되면, 산란입자와 청색 착색제를 카도게 바인더 수지만큼 강하게 지지하지 못하여, 박리가 되었으며, 비교예 3의 경우, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함하지 않는 광중합성 화합물의 경우, 현상속도가 현저히 떨어졌으며, 긴 현상속도에 의해, 패턴 안정성과 패턴의 불균형이 일어남을 확인 하였다.

[184]

[185] 실험예 2 : 미세 패턴 측정

[186] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 금속산화물 감광성 수지를 사용하여 제조된 컬러필터 중 100 μm 로 설계된 라인/스페이스 패턴 마스크를 통해 얻어진, 패턴의 크기를 OM장비(ECLIPSE LV100POL 니콘사)를 통해 패턴 크기를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

[187] [표 4]

[188]

구분	미세 패턴
실시예 1	18
실시예 2	15
실시예 3	19
실시예 4	17
실시예 5	15
비교예 1	패턴 불량
비교예 2	박리
비교예 3	패턴 불량

[189] 라인/스페이스 패턴 마스크의 설계값과 얻어진 미세 패턴의 측정값과의 차이가 20 μm 이상이면, 미세화소의 구현이 어려워진다.

[190] 이에 표 4에서 확인 할 수 있듯이, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드가 부가된 광중합성 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 4의 경우 20 μm 미만의 미세패턴을 형성하였음을 확인하였다. 반면 비교예 1 내지 3의 경우 미세패턴이 불량하게 형성되거나, 박리되어 패턴 형성 여부를 확일 할 수 없음을 확인하였다.

[191]

[192] 실험예 3 : 발광 강도 측정

[193] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 금속산화물 감광성 수지를 사용하여 제조된 컬러필터 중 20 x 20 mm 정사각형의 패턴으로 형성된 부분에 365 nm Tube형 4 W UV조사기(VL-4LC, VILBER LOURMAT)를 통하여 광 변환된 영역을 측정하였으며, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3은 450 nm영역에서의 발광 강도를 Spectrum meter(Ocean Optics사)를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 하기 표 5에 기재하였다.

[194]

[195] [표 5]

[196]

구분	발광 강도 (mW/cm ²)
실시예 1	3.46
실시예 2	3.65
실시예 3	3.23
실시예 4	3.53
실시예 5	3.67
비교예 1	1.53
비교예 2	박리
비교예 3	1.22

[197] 측정된 발광 강도가 높을수록 광효율이 높음을 의미한다. 이에 표 6을 보면, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드가 부가된 광중합성 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 5의 경우, 발광 강도가 3 이상으로 우수하게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우 광효율이 2 이하로 저하되었음을 확인할 수 있었다.

[198] **실험예 4 : 시야각 측정**

[199] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 금속산화물 감광성 수지를 사용하여 제조된 컬러필터 중 20 x 20 mm 정사각형의 패턴으로 형성된 부분에 투광조건에서의 시야각에 따른 광 Intensity를 변각광도계(GC-5000L, Nippon Denshoku)를 사용하여 측정하였고, 하기 식 1을 이용하여 확산율을 산출하였다.

[200] [식 1]

[201] $\text{확산율} = (B_{70} + B_{20}) / 2 \times B_5 \times 100$

[202] ($B_0 = I_0 / \cos\theta$)

[203] I는 각 각도에서 측정된 광 Intensity를 의미하고, B_{70} , B_{20} , B_5 70도, 20도, 5도에서 측정한 것을 의미한다.

[204] [표 6]

[205]

	확산율
실시예 1	88.3
실시예 2	91.3
실시예 3	85.7
실시예 4	89.1
실시예 5	90.6
비교예 1	20.6
비교예 2	박리
비교예 3	30.7

[206] 측정된 확산율이 높을수록 시야각이 좋아짐을 의미한다. 이에 표 7을 보면, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드가 부가된 광중합성 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 5는 확산율이 85이상으로, 시야각이 매우 우수하게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1 및 3의 경우 확산율이 실시예1 내지 5와 대비하여 현저히 떨어졌으며, 시야각이 저하되거나, 박리되어 확산율을 측정할 수 없음을 확인할 수 있었다.

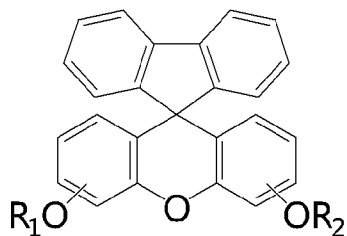
[207]

산업상 이용가능성

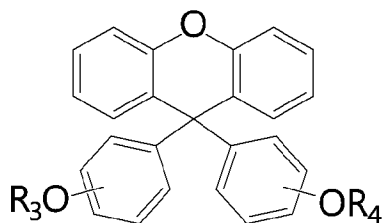
[208] 본 발명은 상기 청색 감광성 수지 조성물에 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함하여, 현상속도를 제어하고, 패턴의 잔사를 없애 공정상의 잔사로 말미암아 나타나는 문제를 해결하고, 표시불량 문제가 개선되며, 레지스트 미현상의 문제가 개선된 컬러필터를 제공한다. 또한, 테이퍼 조절을 통하여 우수한 시야각을 갖는 고품질 화질의 자발광 컬러필터를 제공할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 산란입자, 청색 착색제, 광개시제, 바인더 수지로써 카도게 바인더 수지 및 광중합성 화합물로써 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함하는 청색 감광성 수지 조성물로서,
상기 광중합성 화합물은 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 산란입자는 평균입경이 10 내지 1000nm인 금속산화물을 포함하는, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 산란입자는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , ZnO , Nb_2O_3 , SnO 및 MgO 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 청색 감광성 수지 조성물은 자색 착색제를 더 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 청색 감광성 수지 조성물은 알킬렌 옥사이드가 포함되지 않은 광중합성 화합물을 더 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 청색 착색제는 청색 안료 및 청색 염료 중 하나 이상을 포함하는, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 카도게 바인더 수지는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물:
- [화학식 1-1]



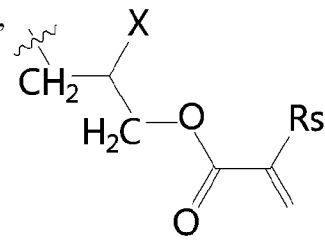
[화학식 1-2]



(상기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2 에서,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로,

이며;



X는 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 수산기이고;

R_s 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 이다.).

[청구항 8]

청구항 1에 있어서,

상기 카도게 바인더 수지는 수지는 9,9-비스(3-시나믹

디에스테르)플루오렌(9,9-bis(3-cinnamic diester)fluorene),

9,9-비스(3-시나모일, 4-하이드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(3-cinnamoyl,

4-hydroxyphenyl)fluorene), 9,9-비스(글리시딜 메타크릴레이트

에테르)플루오렌(9,9-bis(glycidyl methacrylate ether)fluorene),

9,9-비스(3,4-디하이드록시페닐)플루오렌 디시나믹

에스테르(9,9-bis(3,4-dihydroxyphenyl)fluorene dicinnamic ester),

3,6-디글리시딜 메타크릴레이트 에테르

스피로(플루오렌-9,9-잔텐)(3,6-diglycidyl methacrylate ether

spiro(fluorene-9,9-xantene)), 9,9-비스(3-알릴,

4-하이드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(3-allyl, 4-hydroxyphenyl)fluorene),

9,9-비스(4-알릴록시페닐)플루오렌(9,9-bis(4-allyloxyphenyl)fluorene) 및

9,9-비스(3,4-메타크릴릭 디에스테르)플루오렌(9,9-bis(3,4-methacrylic

diester)fluorene)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,

청색 감광성 수지 조성물.

[청구항 9]

청구항 1에 있어서,

상기 청색 감광성 수지 조성물은 바인더 수지로써 아크릴 계 알칼리

가용성 수지를 더 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물.

[청구항 10]

청구항 1에 있어서,

상기 알킬렌 옥사이드를 포함하는 광중합성 화합물은 에틸렌옥사이드

변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성

디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성

펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성

펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드 변성

펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 에톡시레이티드 펜타에리스리톨

테트라아크릴레이트, 에톡시레이티드 디펜타에리스리톨

헥사아크릴레이트, 프로폭시레이티드 펜타에리스리톨

폴리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 디펜타에리스리톨

헥사아크릴레이트 및 에톡시레이티드 글리세린 트리아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 청색 감광성 수지 조성물.

- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 청색 감광성 수지 중의 고형분 총 중량에 대하여 산란입자 0.1 내지 50중량%; 청색 착색제 0.1 내지 50중량%; 바인더 수지 5 내지 85중량%; 광중합성 화합물 5 내지 50중량%; 광개시제 0.1 내지 30중량%; 및 상기 벤조트리아졸계, 트리아진계 및 벤조페논계 중 하나 이상을 포함하는 UV 흡수제 0.001 내지 10 중량%를 포함하고, 상기 청색 감광성 수지 조성물 총 중량에 대하여 용제 60 내지 90중량% 포함하는 것인, 청색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 12] 청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 청색 감광성 수지 조성물로 이루어진 청색 패턴층을 포함하는 컬러필터.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,
상기 컬러필터는 적색 패턴층 및 녹색 패턴층으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함하는 것인 컬러필터.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 적색 패턴층 또는 녹색 패턴층은 양자점을 포함하는 것인 컬러필터.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 컬러필터는 자발광 컬러필터인 것을 특징으로 하는 컬러필터.
- [청구항 16] 청구항 12에 따른 컬러필터; 및
청색광을 방출하는 광원; 을 포함하는 화상표시장치.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/105(2006.01)i, G03F 7/033(2006.01)i, G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i, G02B 5/20(2006.01)i, G02F 1/1335(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 7/027; G03F 7/028; G03F 7/004; G02B 5/20; G02F 1/13; G02F 1/1335; G03F 7/032; G03F 7/105; G03F 7/033

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), STN (Registry, CAplus), Google & Keywords: photosensitization, blue, color filter, photopolymerization, alkylene oxide, cardo based binder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0113885 A (DONGWOO FINE-CHEM. CO., LTD.) 04 October 2016 See claims 1, 2, 4, 6-8; paragraphs [0158], [0160], [0169], [0171], [0172], [0174], [0175], [0185], [0192], [0193].	1-16
Y	KR 10-2017-0011208 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 02 February 2017 See claim 1; paragraphs [0045], [0046], [0074], [0075], [0080], [0081], [0083], [0085].	1-16
Y	KR 10-2016-0024628 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 07 March 2016 See claims 1, 3; paragraph [0038].	7,8
A	JP 2006-243559 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 14 September 2006 See the entire document.	1-16
A	KR 10-2013-0039949 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 23 April 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

15 MARCH 2018 (15.03.2018)

Date of mailing of the international search report

15 MARCH 2018 (15.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2017/013933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0113885 A	04/10/2016	CN 105974738 A KR 10-2016-0109444 A TW 201632591 A	28/09/2016 21/09/2016 16/09/2016
KR 10-2017-0011208 A	02/02/2017	NONE	
KR 10-2016-0024628 A	07/03/2016	NONE	
JP 2006-243559 A	14/09/2006	JP 4549891 B2	22/09/2010
KR 10-2013-0039949 A	23/04/2013	CN 103890658 A CN 103890658 B TW 201321802 A WO 2013-055150 A2 WO 2013-055150 A3	25/06/2014 05/12/2017 01/06/2013 18/04/2013 04/07/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/105(2006.01)i, G03F 7/033(2006.01)i, G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i, G02B 5/20(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/027; G03F 7/028; G03F 7/004; G02B 5/20; G02F 1/13; G02F 1/1335; G03F 7/032; G03F 7/105; G03F 7/033

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), STN(Registry, CAplus), Google & 키워드:광광, 청색, 컬러필터, 광증합, 알킬렌 옥사이드, 카도게 바인더

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0113885 A (동우 화인켐 주식회사) 2016.10.04 청구항 1, 2, 4, 6-8; 단락 [0158], [0160], [0169], [0171], [0172], [0174], [0175], [0185], [0192], [0193] 참조.	1-16
Y	KR 10-2017-0011208 A (동우 화인켐 주식회사) 2017.02.02 청구항 1; 단락 [0045], [0046], [0074], [0075], [0080], [0081], [0083], [0085] 참조.	1-16
Y	KR 10-2016-0024628 A (동우 화인켐 주식회사) 2016.03.07 청구항 1, 3; 단락 [0038] 참조.	7, 8
A	JP 2006-243559 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2006.09.14 전문 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0039949 A (주식회사 동진세미켐) 2013.04.23 전문 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

2018년 03월 15일 (15.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 15일 (15.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장기정

전화번호 +82-42-481-8364



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0113885 A	2016/10/04	CN 105974738 A KR 10-2016-0109444 A TW 201632591 A	2016/09/28 2016/09/21 2016/09/16
KR 10-2017-0011208 A	2017/02/02	없음	
KR 10-2016-0024628 A	2016/03/07	없음	
JP 2006-243559 A	2006/09/14	JP 4549891 B2	2010/09/22
KR 10-2013-0039949 A	2013/04/23	CN 103890658 A CN 103890658 B TW 201321802 A WO 2013-055150 A2 WO 2013-055150 A3	2014/06/25 2017/12/05 2013/06/01 2013/04/18 2013/07/04