

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 1월 6일 (06.01.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/002247 A2

(51) 국제특허분류:

G03F 7/028 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2010/004288

(22) 국제출원일:

2010년 7월 1일 (01.07.2010)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2009-0060147 2009년 7월 2일 (02.07.2009) KR
10-2009-0060148 2009년 7월 2일 (02.07.2009) KR
10-2009-0060149 2009년 7월 2일 (02.07.2009) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **동우화인켄 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 전라북도 익산시 신흥동 740-30 호, 570-140 Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이상행 (LEE, Sang Haeng)** [KR/KR]; 대전시 유성구 지족동 SK 허브 612 호, 305-330 Daejeon (KR). **이승노 (LEE, Seung No)** [KR/KR]; 경기도 광명시 하안동 651 20/8 주공아파트 406 동 1506 호, 423-753 Gyeonggi-do (KR). **온정훈 (ON, Jeung Hoon)** [KR/KR]; 대전시 유성구 지족동 가나파로스빌 2 차 101 동 508 호, 305-330 Daejeon (KR). **전지민 (CHUN, Ji Min)** [KR/KR]; 전라북도 전주시 완산구 서신동 295-3, 560-820 Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: **서만규 (SUH, Man Kyu)** 등; 서울시 강남구 역삼 2 동 708-8 세방빌딩 본관 8 층, 135-919 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

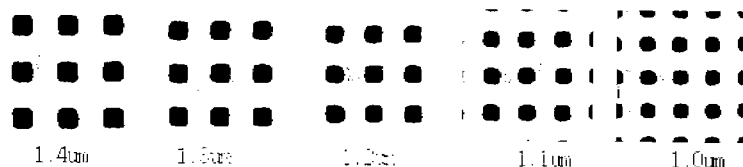
공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: COLORED PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR PREPARATION OF COLOR FILTER OF SOLID-STATE IMAGE SENSING DEVICE USING 300 NM OR LESS ULTRASHORT WAVE EXPOSURE EQUIPMENT, COLOR FILTER USING SAME, AND SOLID-STATE IMAGE SENSING DEVICE CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 300NM 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물, 이를 이용한 컬러 필터 및 이를 포함하는 고체 활상 소자

[Fig. 7]



(57) Abstract: The present invention relates to a colored photosensitive resin composition comprising a colorant, a binder resin, a photopolymerizable compound, a photopolymerization initiator and a solvent, and provides a colored photosensitive resin composition for the preparation of a color filter of a solid-state image sensing device using 300 nm or less ultrashort wave exposure equipment, wherein the photopolymerization initiator comprises a compound reacting at 300 nm or less. A color filter having ultrafine colored patterns can be prepared by using the colored photosensitive resin composition. Therefore, the color filter can be usefully applied to a solid-state image sensing device.

(57) 요약서: 본 발명은 착색제, 바인더수지, 광중합성 화합물, 광중합개시제 및 용매를 포함하는 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 광중합개시제가 300nm 이하에서 반응하는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다. 상기 착색 감광성 수지 조성물은 초미세화된 착색 패턴이 구현된 컬러 필터를 제조할 수 있으며, 따라서 상기 컬러필터는 고체 활상 소자에 유용하게 적용될 수 있다.



WO 2011/002247 A2

명세서

발명의 명칭: 300NM 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물, 이를 이용한 컬러 필터 및 이를 포함하는 고체 촬상 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물, 이를 이용한 컬러 필터 및 이를 포함하는 고체 촬상 소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 잘 알려진 바와 같이, 컬러 이미지를 구현하기 위한 촬상 소자는 외부로부터의 빛을 받아 광전하를 생성 및 축적하는 광감지부분 상부에 컬러 필터가 구비되어 있다. 상기 컬러 필터는 레드(Red), 그린(Green) 및 블루(Blue)의 3가지 컬러의 착색 패턴으로 이루어지거나, 옐로우(Yellow), 마젠타(Magenta) 및 시안(Cyan)의 3가지 컬러의 착색 패턴으로 이루어진다.
- [4] 상기 컬러필터 각각의 착색 패턴은 안료 또는 염료를 포함하는 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된다. 상기 착색 감광성 수지 조성물을 이용한 착색패턴 가공은 통상적으로 리소그래피 공정에서 통상 수행된다. 상기 착색패턴 제조에 사용되는 리소그래피 공정용 광원의 파장은 일반적으로 g-선(파장 436nm)이나 i-선(파장 365nm) 파장이 사용된다.
- [5] 한편, 최근 들어 디지털카메라 등의 고체 촬상소자는 고화소화 및 화질의 개선을 위해 화소 사이즈가 기존 4~5um에서 2um이하로 작아짐을 요구함에 따라 착색 패턴 역시 초미세화와 정사각형을 가질 것이 요구되고 있다.
- [6] 상기 요구를 해소하기 위해 염료를 포함하는 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 착색패턴을 형성하거나, 미리 형성된 패턴에 염료를 착색시켜 착색패턴을 형성시키는 등의 연구가 있어왔다. 그러나 염료는 내열성, 내광성 등이 약하기 때문에 신뢰성에 있어서 문제가 발생되고 있다. 또한 기존의 착색패턴 형성에 사용되는 공정용 광원의 파장인 463~365nm로는 구현할 수 있는 패턴의 사이즈가 한계 해상도에 도달했다고 할 수 있다.
- [7] 그에 따라 본 발명자들은 300nm 이하의 초단파장의 노광기를 이용하여 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 착색패턴 사이즈를 초미세화시키고자 하는 연구를 진행하였으나, 통상의 착색 감광성 수지 조성물은 300nm 이하의 초단파장에서 경화가 잘 이루어지지 않는다는 문제점이 있었다. 뿐만 아니라 300nm 이하의 초단파장에서 경화가 이루어진다 하더라도 감도와 해상도가 떨어지는 문제점이 있었다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 300nm 이하의 초단파장 노광기를 사용하여 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 제조시 고해상도의 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능하도록 한 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [10] 또한 본 발명은 적은 양의 광중합개시제를 사용하여도 고감도 특성을 나타내어 적은 노광량으로도 고해상도의 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능하도록 한 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는데 다른 목적이 있다.
- [11] 또한 본 발명은 고감도 특성을 나타내어 적은 노광량으로도 라인 특성이 우수한 고해상도의 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능한 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.
- [12] 또한 본 발명은 상기 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 고해상도의 초미세화된 착색 패턴을 갖는 컬러 필터를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.
- [13] 또한 본 발명은 상기 컬러 필터를 포함하는 고체 촬상 소자를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

[14]

과제 해결 수단

- [15] 상기 기술한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 착색제, 바인더수지, 광중합성 화합물, 광중합개시제 및 용매를 포함하는 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 광중합개시제는 300nm 이하에서 반응하는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [16] 상기 광중합개시제는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 및 트리아진계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 더욱 바람직하게 상기 광중합개시제는 아세토페논계 및 벤조페논계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 상기 광중합개시제가 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 및 트리아진계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 경우 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 5~20중량% 함유되는 것이 바람직하다.
- [17] 상기 광중합개시제는 옥시메스테르계 광중합개시제일 수 있다.
- [18] 상기 광중합개시제가 옥시메스테르계 광중합개시제인 경우 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 1~20중량% 함유되는 것이 바람직하다.

- [19] 상기 광중합개시제는 옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하며, 상기 옥심에스테르계 광중합개시제 이외의 다른 광중합개시제를 더 포함하여 이루어진 것일 수 있다.
- [20] 상기 다른 광중합개시제는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 트리아진계 또는 벤조인계 광중합개시제에서 선택되는 활성라디칼 발생제, 증감제 및 산발생제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [21] 이때, 상기 옥심에스테르계 광중합개시제는 그를 포함하는 광중합개시제 전체량에 대하여 중량 분율로 1~99중량% 포함되는 것이 좋으며, 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 1~50중량% 함유되는 것이 바람직하다.
- [22] 상기 300nm 이하의 초단파장 노광기는 KrF 스캐너 노광기(248nm)인 것이 바람직하다.
- [23] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 기판상에 상기 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물을 코팅한 후 300nm 이하의 초단파장 노광기를 사용하여 소정의 패턴으로 노광 및 현상하여 형성되는 착색 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러 필터를 제공한다.
- [24] 이때, 상기 노광기는 KrF 스캐너 노광기((248nm)인 것이 바람직하다.
- [25] 상기 노광시의 노광량은 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하로 하여서 된 것이 바람직하다.
- [26] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상기 컬러 필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자를 제공한다.

[27]

발명의 효과

- [28] 상기한 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물은 300nm이하의 초단파장에서 반응하는 광중합개시제를 포함하여 이루어짐에 따라 컬러필터를 제조하는 과정에서 300nm이하의 초단파장 노광기를 사용하여 노광시 고해상도의 미세한 착색 패턴을 구현할 수 있다.
- [29] 특히, 상기 광중합개시제로 300nm이하의 초단파장에서 반응하는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 및 트리아진계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 경우에는 기존의 착색 감광성 수지 조성물의 함량에 비하여 과량 사용하여 컬러필터를 제조하는 과정에서 300nm이하의 초단파장 노광기를 사용하여 노광시 고해상도의 미세한 착색 패턴을 구현할 수 있다.
- [30] 또한, 상기 광중합개시제로서 300nm이하의 초단파장에서 반응하는 옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하는 경우 적은 양의 광중합개시제를 사용하여도 고감도 특성을 나타내어 적은 노광량으로도 고해상도의 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능하다.

- [31] 또한 상기 광중합개시제로 300nm이하의 초단파장에서 반응하는 옥심에스테르계 광중합개시제와 이외의 다른 광중합개시제를 포함하는 경우 극소 노광량으로도 라인 특성이 우수한 고해상도의 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능하다.
- [32] 상기 착색 패턴은 1.4 μ m이하, 특히 1.0 μ m이하의 미세한 크기를 갖도록 할 수 있다. 그에 따라 상기 컬러 필터는 고체 촬상 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1 내지 도 5은 각각 실시예 1 내지 5에서 제조된 착색패턴의 SEM사진을 나타낸 것이다.
- [35] 도 6은 본 발명의 실시예 6 내지 9에 따른 옥심에스테르계 광중합개시제의 함량별 적정노광량을 나타낸 그래프이다.
- [36] 도 7 및 도 8은 각각 실시예 10 및 11의 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 한계 해상도 실험을 한 결과를 나타낸 착색패턴의 SEM사진이다.

[37]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[39]

- [40] 본 발명에 따른 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물(이하 간단히 "착색 감광성 수지 조성물"이라고도 한다)은 착색제(A), 바인더수지(B), 광중합성 화합물(C), 광중합개시제(D) 및 용매(E)를 포함하여 이루어진다.

[41]

[42] 착색제(A)

- [43] 상기 착색제는 유기 또는 무기 안료가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 내열성 및 발생성을 고려하여 유기 안료가 사용될 수 있다. 안료 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [44] 필요한 경우, 유기 안료는 로진 처리, 산성기 또는 염기성기가 도입되어 있는 안료 유도체를 사용하는 표면 처리, 중합체 화합물 등을 사용하는 안료의 표면에 대한 그래프트 처리, 황산 미세 입자화 방법 등에 의한 미세 입자화 처리, 또는 불순물을 제거하기 위해 유기 용제 또는 물 등에 의한 세정 처리를 실시할 수 있다.

- [45] 상기 안료로서는 구체적으로 컬러 인덱스(The Society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트(pigment)로 분류되어 있는 화합물을 들 수 있다.상기 안료로는 구체적으로 컬러 인덱스(Color Index : The Society of Dyers and Colourists에 의해 출판됨)에서 안료로서 분류된 화합물을 사용할 수 있다.

- [46] 사용될 수 있는 안료의 구체적인 예로는,

- [47] C.I. Pigment Yellow (안료 황색) 1호, C.I. 안료 황색 12, C.I. 안료 황색 13호, C.I. 안료 황색 14호, C.I. 안료 황색 15호, C.I. 안료 황색 16호, C.I. 안료 황색 17호, C.I. 안료 황색 20호, C.I. 안료 황색 24호, C.I. 안료 황색 31호, C.I. 안료 황색 53호, C.I. 안료 황색 83호, C.I. 안료 황색 86호, C.I. 안료 황색 93호, C.I. 안료 황색 94호, C.I. 안료 황색 109호, C.I. 안료 황색 110호, C.I. 안료 황색 117호, C.I. 안료 황색 125호, C.I. 안료 황색 128호, C.I. 안료 황색 137호, C.I. 안료 황색 138호, C.I. 안료 황색 139호, C.I. 안료 황색 147호, C.I. 안료 황색 148호, C.I. 안료 황색 150호, C.I. 안료 황색 153호, C.I. 안료 황색 154호, C.I. 안료 황색 166호, C.I. 안료 황색 173호,
- [48] C.I. Pigment Orange (안료 오렌지색) 13호, C.I. 안료 오렌지색 31호, C.I. 안료 오렌지색 36호, C.I. 안료 오렌지색 38호, C.I. 안료 오렌지색 40호, C.I. 안료 오렌지색 42호, C.I. 안료 오렌지색 43호, C.I. 안료 오렌지색 51호, C.I. 안료 오렌지색 55호, C.I. 안료 오렌지색 59호, C.I. 안료 오렌지색 61호, C.I. 안료 오렌지색 64호, C.I. 안료 오렌지색 65호, C.I. 안료 오렌지색 71호, C.I. 안료 오렌지색 73호,
- [49] C.I. Pigment Red (안료 적색) 9호, C.I. 안료 적색 97호, C.I. 안료 적색 105호, C.I. 안료 적색 122호, C.I. 안료 적색 123호, C.I. 안료 적색 144호, C.I. 안료 적색 149호, C.I. 안료 적색 166호, C.I. 안료 적색 168호, C.I. 안료 적색 176호, C.I. 안료 적색 177호, C.I. 안료 적색 180호, C.I. 안료 적색 192호, C.I. 안료 적색 215호, C.I. 안료 적색 216호, C.I. 안료 적색 224호, C.I. 안료 적색 242호, C.I. 안료 적색 254호, C.I. 안료 적색 264호, C.I. 안료 적색 265호,
- [50] C.I. Pigment Blue (안료 청색) 15호, C.I. 안료 청색 15:3호, C.I. 안료 청색 15:4호, C.I. 안료 청색 15:6호, C.I. 안료 청색 60호, C.I.
- [51] Pigment Violet (안료 자주색) 1호, C.I. 안료 자주색 19호, C.I. 안료 자주색 23호, C.I. 안료 자주색 29호, C.I. 안료 자주색 32호, C.I. 안료 자주색 36호, C.I. 안료 자주색 38호,
- [52] C.I. Pigment Green (안료 녹색) 7호, C.I. 안료 녹색 36호,
- [53] C.I. Pigment Brown (안료 갈색) 23호, C.I. 안료 갈색 25호 등을 들 수 있다.
- [54] 상기 착색제의 사용량은 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대해서 중량 분율로 5중량% 내지 60중량%, 바람직하게는 10중량% 내지 50중량% 이다. 상기 착색제의 사용량이 상기의 기준으로 상기의 범위에 포함될 경우 컬러 필터가 제조되었을 때 착색 패턴의 컬러 농도가 충분하며, 기계적 강도가 충분한 착색 패턴을 형성할 수 있게 된다.
- [55] 이때, 상기 착색제는 미리 용제와 혼합하여 착색제의 평균 입경이 $0.2\mu\text{m}$ 이하가 될 때까지 비드 밀 등을 이용하여 분산시킨 분산액(이하 밀 베이스라고 하는 경우도 있음) 형태로 사용할 수 있다. 상기 분산액에는 분산과정에서 안료 분산제를 추가로 첨가하여 분산시키거나, 또한 바인더 수지의 일부 또는 전부를 배합하여 분산시킬 수 있다.

- [56] 상기 분산액이 착색제와 용제로 이루어지는 경우 상기 착색제는 분산액 전체 100중량부에 대하여 보통 5 내지 60중량부, 바람직하게는 10중량부 내지 40중량부 함유되는 것이 좋다.
- [57] 또한 상기 분산액에 안료분산제가 추가로 첨가되는 경우 상기 안료 분산제로는, 예를 들면 폴리에스테르계 중합체 분산제, 아크릴계 중합체 분산제, 폴리우레탄계 중합체 분산제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 등을 사용할 수 있으며, 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [58] 특히 상기 안료 분산제로는 시판되는 계면 활성제를 이용할 수 있고, 예를 상기의 계면 활성제로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리에틸렌글리콜디에스테르류, 소르비탄지방산에스테르류, 지방산변성폴리에스테르류, 3급아민변성폴리우레탄류, 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), 서플론(Surflon)(이상, 아사히 글라스(주) 제조), 솔스퍼스(SOLSPERSE)(제네까(주) 제조), EFKA(EFKA 케미칼스사 제조), PB 821(아지노모토(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [59] 상기 안료 분산제는 착색제 1중량부를 기준으로 0.01 내지 1중량부, 바람직하게는 0.05중량부 내지 0.5중량부 함유되는 것이 착색제의 분산을 고려할 때 바람직하다.
- [60] 본 발명에서 착색 감광성 조성물 중의 고형분이란 용제를 제거한 성분의 합계를 의미한다.
- [61]
- [62] 바인더 수지(B)
- [63] 상기 바인더 수지는 착색제에 대한 결합제 수지로서의 작용을 하는 것으로서 현상단계에서 사용되는 알칼리성 현상액에 용해 가능한 중합체라면 모두 사용할 수 있다.
- [64] 상기 바인더 수지는 예를 들면 카르복실기 함유 단량체 및 상기 카르복실기 함유단량체와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체를 들 수 있다.
- [65] 상기 카르복실기 함유 단량체로는, 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.
- [66] 여기서, 불포화 모노카르복실산으로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등을 들 수 있다.
- [67] 상기 불포화 디카르복실산으로서는, 예를 들면 말레산, 푸마르산, 이타콘산,

시트라콘산, 메사콘산 등을 들 수 있다.

[68] 상기 불포화 다가 카르복실산은 산무수물일 수도 있으며, 구체적으로는 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 등을 들 수 있다.

[69] 또한, 상기 불포화 다가 카르복실산은 그의 모노(2-메타크릴로일옥시알킬)에스테르일 수도 있으며, 예를 들면 숙신산모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산모노(2-메타크릴로일옥시에틸), 프탈산모노(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산모노(2-메타크릴로일옥시에틸) 등을 들 수 있다.

[70] 상기 불포화 다가 카르복실산은 그 양말단 디카르복시 중합체의 모노(메타)아크릴레이트일 수도 있으며, 예를 들면 ω -카르복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, ω -카르복시폴리카프로락톤모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[71] 이들 카르복실기 함유 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[72] 상기 카르복실기 함유 단량체와 공중합이 가능한 다른 단량체는 탄소-탄소 불포화 결합을 갖고 있는 단량체로서, 그 구체적인 예로는 방향족 비닐 화합물, 에컨대 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 등, 불포화 카르복실레이트 화합물, 에컨대 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등, 불포화 아미노알킬 카르복실레이트 화합물, 에컨대 아미노에틸아크릴레이트 등, 불포화 글리시딜 카르복실레이트 화합물, 에컨대 글리시딜메타크릴레이트 등, 비닐 카르복실레이트 화합물, 에컨대 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트 등, 비닐 시아나이드 화합물, 에컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴 등, 불포화 옥세탄 카르복실레이트 화합물, 에컨대 3-메틸-3-아크릴옥시메틸옥세탄, 3-메틸-3-메타크릴옥시메틸옥세탄, 3-에틸-3-아크릴옥시메틸옥세탄, 3-에틸-3-메타크릴옥시메틸옥세탄, 3-메틸-3-아크릴옥시에틸옥세탄, 3-메틸-3-메타크릴옥시에틸옥세탄, 3-메틸-3-아크릴옥시에틸옥세탄 및 3-메틸-3-메타크릴옥시에틸옥세탄 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[73] 상기 공중합체의 예로는 3-에틸-3-메타크릴옥시메틸옥세탄/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 3-에틸-3-메타크릴옥시메틸옥세탄/벤질메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌 공중합체, 3-에틸-3-메타크릴옥시메틸옥세탄/메틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 3-에틸-3-메타크릴옥시메틸옥세탄/메틸메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌 공중합체 등을 들 수 있다.

- [74] 상기 공중합체로 된 바인더 수지에서 카르복실기를 갖는 단량체 단위의 함유량은 중량분율로 5중량% 내지 50중량%인 것이 바람직하고, 10중량% 내지 40중량%인 것이 보다 바람직하다. 상기 카르복실기 함유 단량체 단위의 함유량이 상기 범위내이면 형상액에 대한 용해성이 양호하고, 현상시 착색 패턴이 정확하게 형성되기 때문에 바람직하다.
- [75] 또한 상기 바인더 수지는 산가가 20 내지 200(mgKOH/g)의 범위인 것이 바람직하다. 산가가 상기 범위에 있으면, 현상액 중의 용해성이 향상되어 비노광부가 쉽게 용해되게 된다. 여기서 산가란, 아크릴계 중합체 1g을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 양(mg)으로서 측정되는 값이며, 통상적으로 수산화칼륨 수용액을 사용하여 적정함으로써 구할 수 있다.
- [76] 상기 바인더 수지는 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용하여 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 측정한 중량 평균 분자량(MW)이 5000 내지 400000, 또는 10000 내지 300000인 것이 바람직하다. 분자량이 상기 범위에 있으면, 착색 패턴의 표면 경도가 향상되고, 비노광부의 용해성이 탁월해지고 해상도가 향상되므로 바람직하다.
- [77] 상기 바인더 수지는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량분율로 5중량% 내지 85중량%, 바람직하게는 20중량% 내지 70중량% 함유되는 것이 좋다. 바인더 수지가 상기 기준으로 상기 함량 범위 내에 있을 경우 패턴의 형성이 가능하고, 해상도 및 잔막물이 향상된다.
- [78]
- [79] 광중합성 화합물(C)
- [80] 상기 광중합성 화합물은 광 조사에 의해 광중합개시제로부터 발생하는 활성 라디칼이나 산 등에 의해 중합될 수 있는 화합물이며, 예를 들면 중합 가능한 탄소-탄소 불포화 결합을 갖고 있는 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 화합물은 단관능 광중합성 화합물, 이관능 광중합성 화합물 또는 3관능 이상의 다관능 광중합성 화합물일 수 있다.
- [81] 상기 단관능의 광중합성 화합물의 예로는 노닐페닐카비톨아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-에틸헥실카비톨아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [82] 상기 2관능성의 광중합성 화합물의 예로는 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 비스페놀 A의 비스(아크릴로일옥시에틸)에테르, 3-메틸펜탄디올디아크릴레이트, 3-메틸펜탄디올디메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [83] 3관능 이상의 다관능 광중합성 화합물의 예로는 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[84] 상기에서 예시한 광중합성 화합물은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 광중합성 화합물중에서 이관능 이상의 광중합성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[85] 상기 광중합성 화합물의 사용량은 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량분율로 0.1 내지 70중량%, 바람직하게는 1 내지 60중량%이다. 상기 광중합성 화합물이 상기의 기준으로 상기 범위내로 함유될 경우 착색 패턴의 강도나 평활성이 양호하게 된다.

[86]

[87] 광중합개시제(D)

[88] 상기 광중합개시제는 그 사용되는 것에 따라서 초미세화된 착색패턴을 구현하기 위한 함량이 달라질 수 있을 뿐만 아니라 구현되는 초미세화된 착색 패턴의 물리적 특성을 개선할 수 있다. 이에 대하여 이하에서 좀더 상세하게 설명하기로 한다.

[89] 상기 광중합개시제로서는, 300nm 이하의 초단파장에 반응하여 활성 라디칼을 발생시키거나 산을 발생시켜 바인더 수지와 광중합성 화합물을 중합시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다.

[90] 바람직하게 상기 광중합개시제는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 및 트리아진계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게 상기 광중합개시제는 아세토페논계 및 벤조페논계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[91] 상기 아세토페논계 광중합개시제의 예로는 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-2-메틸-1-[2-(2-히드록시에톡시)페닐]프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐 케톤, 2-메틸-2-모르폴리노-1-(4-메틸티오페닐)프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 및 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온의 올리고머 등을 들 수 있다.

[92] 상기 벤조페논계 광중합개시제의 예로는 벤조페논, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논 등을 들 수 있다.

- [93] 상기 티오크산톤 광중합개시제의 예로는 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [94] 상기 트리아진계 광중합개시제의 예로는
 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-피페로닐-1,3,5-트리아진,
 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진,
 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진,
 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(푸란-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.
- [95] 광중합개시제로 상기와 같이 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 및 트리아진계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용하는 경우 상기 광중합개시제는 통상의 착색 감광성 수지 조성물에 사용되는 함량보다 과량으로 사용하여야만 충분히 미세화된 착색 패턴을 얻을 수 있다. 바람직하게 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 5~20중량%, 더욱 바람직하게는 10~20중량% 함유될 수 있다. 상기 광중합개시제가 상기의 기준으로 5중량% 미만일 경우 300nm 이하의 파장에서의 감도가 떨어져 우수한 해상도의 초미세화된 착색 패턴을 얻을 수 없다는 문제점이 있으며, 20중량%를 초과할 경우 해상도가 떨어지는 문제점이 있으므로, 상기 범위내에서 광중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [96]
- [97] 상기 광중합개시제는 옥심에스테르계 광중합개시제일 수 있다.
- [98] 상기 옥심에스테르계 광중합개시제로는 구체적으로
 1-(4-페닐티오페닐)-1,2-옥탄디온-2-(O-벤조일옥심)),
 1-(4-메틸술폰아닐-페닐)-부탄-1,2-부탄-2-옥심-O-아세테이트,
 1-(4-메틸술폰아닐-페닐)-부탄-1-온옥심-O-아세테이트,
 히드록시이미노-(4-메틸술폰아닐-페닐)-초산에틸에스테르-O-아세테이트,
 히드록시이미노-(4-메틸술폰아닐-페닐)-초산에틸에스테르-O-벤조에이트,
 에타논-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4테트라히드로피라닐옥시벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심) 등을 들 수 있다.
- [99] 상기 예시된 옥심에스테르계 광중합개시제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [100] 상기 광중합개시제로는 옥심에스테르계 광중합개시제를 사용하게 되면 적은 양으로도 300nm 이하의 초단파장에 고감도로 반응하게 되며, 그에 따라 적은

노광량으로도 초미세화된 착색 패턴의 구현이 가능하게 된다.

- [101] 상기 광중합개시제가 옥심에스테르계 광중합개시제인 경우 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 1~20중량% 함유되는 것이 바람직하다. 상기 옥심에스테르계 광중합개시제가 상기의 기준으로 1중량% 미만일 경우 300nm 이하의 파장에서의 감도가 떨어져 우수한 해상도의 초미세화된 착색 패턴을 얻을 수 없다는 문제점이 있으며, 20중량%를 초과할 경우 더 이상 개선되는 고감도 특성을 얻을 수 없다는 문제점이 있으므로, 상기 범위내에서 광중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다
- [102]
- [103] 상기 광중합개시제는 옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하며, 상기 옥심에스테르계 광중합개시제 이외의 다른 광중합개시제를 더 포함하여 이루어진 것일 수 있다.
- [104] 상기 다른 광중합개시제는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 트리아진계 또는 벤조인계 광중합개시제에서 선택되는 활성라디칼 발생제, 증감제 및 산발생제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [105] 상기에서 옥심에스테르계, 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 트리아진계 광중합개시제는 전술한 바와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [106] 상기 벤조인계 광중합개시제의 예로는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등을 들 수 있다.
- [107] 상기 증감제로의 예로는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 10-부틸-2-클로로아크리돈, 2-에틸안트라퀴논, 벤질, 9,10-페난트렌퀴논, 캄포퀴논, 메틸페닐글리옥살레이트, 티타노센 화합물 등을 사용할 수도 있다.
- [108] 상기 산 발생제의 예로는 오늄염, 예컨대
4-히드록시페닐디메틸설포늄p-톨루엔설포네이트,
4-히드록시페닐디메틸설포늄헥사플루오로안티모네이트,
4-아세톡시페닐디메틸설포늄p-톨루엔설포네이트,
4-아세톡시페닐·메틸·벤질설포늄헥사플루오로안티모네이트,
트리페닐설포늄p-톨루엔설포네이트,
트리페닐설포늄헥사플루오로안티모네이트,
디페닐요오도늄p-톨루엔설포네이트,
디페닐요오도늄헥사플루오로안티모네이트 등, 니트로벤질 토실레이트, 벤조인 토실레이트 등을 들 수 있다.
- [109] 상기 언급한 화합물 중에는 활성 라디칼 발생제로서 활성 라디칼을 발생시키는 것과 함께 산을 발생시키는 화합물도 있다. 예를 들면, 트리아진계

광중합개시제는 산 발생제로서 사용된다.

[110] 상기에서 예시한 광중합개시제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[111] 상기 광중합개시제로 옥시메스테르계 광중합개시제와 상기 옥시메스테르계 광중합개시제 이외의 다른 광중합개시제를 혼합하여 사용하는 경우 라인 특성이 우수한 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능하게 된다.

[112] 상기 광중합개시제로 옥시메스테르계 광중합개시제와 상기 옥시메스테르계 광중합개시제 이외의 다른 광중합개시제를 혼합하여 사용하는 경우 상기 옥시메스테르계 광중합개시제는 그를 포함하는 광중합개시제 전체량에 대하여 중량 분율로 1~99중량% 포함되는 것이 바람직하다. 상기 옥시메스테르계 광중합개시제가 상기의 기준으로 1중량% 미만일 경우 감도가 떨어져 우수한 해상도의 초미세화된 착색 패턴을 얻을 수 없다는 문제점이 있으며, 99중량%를 초과할 경우 해상도가 떨어지는 문제점이 있으므로, 상기 범위내에서 옥시메스테르계 광중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 아울러 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 1~50중량% 함유된다. 광중합개시제가 상기의 기준으로 1중량% 미만일 경우 300nm 이하의 파장에서의 감도가 떨어져 우수한 해상도의 초미세화된 착색 패턴을 얻을 수 없다는 문제점이 있으며, 50중량%를 초과할 경우 해상도가 떨어지는 문제점이 있으므로, 상기 범위내에서 광중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

[113]

[114] 본 발명에 따른 광중합개시제는 광중합성 화합물의 중합을 증진시키기 위해 광중합 개시 보조제를 함께 사용할 수 있다.

[115] 상기 광중합 개시 보조제로서는, 예를 들면 아민계 광중합 개시 보조제, 알콕시안트라센계 광중합 개시 보조제 등을 들 수 있다.

[116] 상기 아민계 광중합 개시 보조제의 예로는 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 메틸4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸4-디메틸아미노벤조에이트, 이소아밀4-디메틸아미노벤조에이트, 2-디메틸아미노에틸벤조에이트, 2-에틸헥실4-디메틸아미노벤조에이트, N,N-디메틸p-톨루이딘, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(일반명: 마이클러스(Michler's) 케톤), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(에틸메틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있다.

[117] 상기 알콕시안트라센계 광중합 개시 보조제의 예로는 9,10-디메톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디에톡시안트라센 등을 들 수 있다.

[118] 이러한 광중합 개시 보조제를 사용하는 경우, 이것의 사용량은 광중합개시제 1 몰 당 보통 10 몰 이하, 바람직하게는 0.01 몰 내지 5 몰이다. 상기 광중합 개시 보조제가 상기와 같은 함량으로 사용되는 경우에는 착색 감광성 수지 조성물의

감도가 더 높아져 컬러 필터의 생산성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[119]

[120] 용제(E)

[121] 상기 용제는 특별히 제한되지 않으며 착색 감광성 수지 조성물의 분야에서 사용되고 있는 각종 유기 용제를 사용할 수 있다.

[122] 상기 용제의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜모노알킬에테르, 에컨대 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 에컨대 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르 등, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 에컨대 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등, 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트, 에컨대 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트 등, 방향족 탄화수소, 에컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등, 케톤, 에컨대 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등, 알콜, 에컨대 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등, 고리형 에스테르, 에컨대 γ -부티롤락톤 등을 들 수 있다. 이들 용제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[123] 상기 용제는 그것을 포함하는 착색 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여 중량분율로 50중량% 내지 90중량%, 바람직하게는 60중량% 내지 85중량% 함유되는 것이 바람직하다. 용제의 함량이 상기의 기준으로 50중량% 내지 90중량% 포함될 경우 도포성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[124]

[125] 첨가제(F)

[126] 상기 착색 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[127] 상기 첨가제로서는, 예를 들면 충전제, 바인더 수지 이외의 다른 고분자, 밀착성 증진제, 향산화제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 유기산, 유기 아미노 화합물, 경화제 등을 들 수 있다.

[128] 상기 충전제의 예로는 구체적으로 유리, 실리카, 알루미나 등을 들 수 있다.

[129] 상기 다른 고분자의 예로는 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 폴리플루오로알킬아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[130] 상기 밀착성 증진제의 예로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란,

N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란,
 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란,
 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란,
 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,
 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란,
 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[131] 상기 항산화제의 예로는 2,2-티오비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 2,6-디-*t*-부틸페놀 등을 들 수 있다.

[132] 상기 자외선 흡수제의 예로는 2-(3-*t*-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논 등을 들 수 있다.

[133] 상기 응집 방지제의 예로는 나트륨 폴리아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[134] 상기 유기산의 예로는 지방족 모노카르복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프론산, 디에틸아세트산, 에난트산(enanthic acid), 카프릴산 등, 지방족 디카르복실산, 예컨대 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수메르산, 아젤라산(azelaic acid), 세바크산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시클로헥산디카르복실산, 이타콘산, 시트라콘산, 말레산, 푸말산, 메자콘산 등, 지방족 트리카르복실산, 예컨대 트리카르복실산, 아코니트산, 캄포론산 등, 방향족 모노카르복실산, 예컨대 벤조산, 톨루산, 쿠멘산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등, 방향족 디카르복실산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 등, 방향족 폴리카르복실산, 예컨대 트리멜리트산, 트리메스산, 멜로판산, 피로멜리트산 등, 그리고 다른 산을 들 수 있다.

[135] 상기 유기 아미노 화합물의 예로는 모노(시클로)알킬아민, 예컨대 *n*-프로필아민, *i*-프로필아민, *n*-부틸아민, *i*-부틸아민, *s*-부틸아민, *t*-부틸아민, *n*-펜틸아민, *n*-헥실아민, *n*-헵틸아민, *n*-옥틸아민, *n*-노닐아민, *n*-데실아민, *n*-운데실아민, *n*-도데실아민, 시클로헥실아민, 2-메틸시클로헥실아민, 3-메틸시클로헥실아민, 4-메틸시클로헥실아민 등, 디(시클로)알킬아민, 예컨대 메틸에틸아민, 디에틸아민, 메틸*n*-프로필아민, 에틸*n*-프로필아민, 디*n*-프로필아민, 디*i*-프로필아민, 디*n*-부틸아민, 디*i*-부틸아민, 디*s*-부틸아민, 디*t*-부틸아민, 디*n*-펜틸아민, 디*n*-헥실아민, 메틸시클로헥실아민, 에틸시클로헥실아민, 디시클로헥실아민 등, 트리(시클로)알킬아민, 예컨대 디메틸에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리에틸아민, 디메틸*n*-프로필아민, 디에틸*n*-프로필아민, 메틸디*n*-프로필아민, 에틸디*n*-프로필아민, 트리*n*-프로필아민, 트리*i*-프로필아민, 트리*n*-부틸아민, 트리*i*-부틸아민, 트리*s*-부틸아민, 트리*t*-부틸아민, 트리*n*-펜틸아민, 트리*n*-헥실아민, 디메틸시클로헥실아민, 디에틸시클로헥실아민, 메틸디시클로헥실아민,

에틸디시클로헥실아민, 트리스이클로헥실아민 등, 모노(시클로)알칸올아민, 예컨대 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올, 6-아미노-1-헥산올, 4-아미노-1-시클로헥산올 등, 디(시클로)알칸올아민, 예컨대 디에탄올아민, 디n-프로판올아민, 디i-프로판올아민, 디 n-부탄올아민, 디i-부탄올아민, 디n-펜탄올아민, 디n-헥산올아민, 디(4-시클로헥산올)아민 등, 트리(시클로)알칸올아민, 예컨대 트리에탄올아민, 트리n-프로판올아민, 트리i-프로판올아민, 트리n-부탄올아민, 트리i-부탄올아민, 트리n-펜탄올아민, 트리n-헥산올아민, 트리(4-시클로헥산올)아민 등, 아미노(시클로)알칸디올, 예컨대 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-1,3-프로판디올, 4-아미노-1,2-부탄디올, 4-아미노-1,3-부탄디올, 4-아미노-1,2-시클로헥산디올, 4-아미노-1,3-시클로헥산디올, 3-디메틸아미노-1,2-프로판디올, 3-디에틸아미노-1,2-프로판디올, 2-디메틸아미노-1,3-프로판디올, 2-디에틸아미노-1,3-프로판디올 등, 아미노기 함유 시클로알칸메탄올, 예컨대 1-아미노시클로펜탄온메탄올, 4-아미노시클로펜탄온메탄올, 1-아미노시클로헥산온메탄올, 4-아미노시클로헥산온메탄올, 4-디메틸아미노시클로펜탄메탄올, 4-디에틸아미노시클로펜탄메탄올, 4-디메틸아미노시클로헥산메탄올, 4-디에틸아미노시클로헥산메탄올 등, 아미노카르복실산, 예컨대 β -알라닌, 2-아미노부티르산, 3-아미노부티르산, 4-아미노부티르산, 2-아미노이소부티르산, 3-아미노이소부티르산, 2-아미노발레르산, 5-아미노발레르산, 6-아미노카프론산, 1-아미노시클로프로판카르복실산, 1-아미노시클로헥산카르복실산, 4-아미노시클로헥산카르복실산 등, 방향족 아민, 예컨대 아닐린, o-메틸아닐린, m-메틸아닐린, p-메틸아닐린, p-에틸아닐린, p-n-프로필아닐린, p-i-프로필아닐린, p-n-부틸아닐린, p-t-부틸아닐린, 1-나프틸아민, 2-나프틸아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, p-메틸-N,N-디메틸아닐린 등, 아미노벤질알콜, 예컨대 o-아미노벤질알콜, m-아미노벤질알콜, p-아미노벤질알콜, p-디메틸아미노벤질알콜, p-디에틸아미노벤질알콜 등, 아미노페놀, 예컨대 o-아미노페놀, m-아미노페놀, p-아미노페놀, p-디메틸아미노페놀, p-디에틸아미노페놀 등, 아미노벤조산, 예컨대 m-아미노벤조산, p-아미노벤조산, p-디메틸아미노벤조산, p-디에틸아미노벤조산 등, 그리고 다른 산을 들 수 있다.

[136] 상기 경화제는 패턴화에 있어서 현상 후 가열 처리에 의해 착색 패턴을 경화시켜 그것의 기계적 강도를 향상시키는 목적으로 사용될 수 있다.

[137] 상기 경화제로서는, 예를 들면 가열에 의해 바인더 중합체 내의 카르복실기와 반응하여 바인더 수지를 가교 결합시킬 수 있는 화합물을 들 수 있으며, 착색 패턴은 바인더 중합체를 가교 결합시킴으로써 경화된다. 또한, 가열에 의해 단독 중합될 수 있는 화합물도 사용할 수 있고, 색화소 등은 단독 중합에 의해

경화된다. 그러한 화합물로서는, 예를 들면 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물 등을 들 수 있다.

- [138] 상기 에폭시 화합물의 예로는 에폭시 수지, 에컨대 비스페놀 A계 에폭시 수지, 수소화 비스페놀 A계 에폭시 수지, 비스페놀 F계 에폭시 수지, 수소화 비스페놀 F계 에폭시 수지, 노볼락계 에폭시 수지, 다른 방향족계 에폭시 수지, 지환족계 에폭시 수지, 복소환족계 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르계 수지, 글리시딜아민계 수지, 에폭시화 오일 등, 이들 에폭시 수지의 브롬화 유도체; 에폭시 수지 및 이것의 브롬화 유도체를 제외한 다른 지방족계, 지환족계 또는 방향족계 에폭시 화합물; 부타디엔의 (공)중합체의 에폭시화 물질, 이소프렌의 (공)중합체의 에폭시화 물질, 글리시딜(메타)아크릴레이트의 (공)중합체, 트리글리시딜이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [139] 상기 옥세탄 화합물의 예로는 카르보네이트비스옥세탄, 크실렌비스옥세탄, 아디페이트비스옥세탄, 테레프탈레이트비스옥세탄, 시클로헥산디카르복실산비스옥세탄 등을 들 수 있다.
- [140] 상기 경화제를 착색 감광성 수지 조성물에 포함시킬 경우 에폭시 화합물 내의 에폭시기 및 옥세탄 화합물 내의 옥세탄 골격의 개환 중합을 일으킬 수 있는 화합물을 함께 사용할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면 다가 카르복실산, 다가 카르복실산 무수물, 산 발생제 등을 들 수 있으며, 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [141] 상기 다가 카르복실산의 예로는 방향족계 다가 카르복실산, 에컨대 프탈산, 3,4-디메틸프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 트리메틸리트산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 등, 지방족계 다가 카르복실산, 에컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 말레산, 푸말산, 이타콘산 등, 지환족계 다가 카르복실산, 에컨대 헥사히드로프탈산, 3,4-디메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 헥사히드로테레프탈산, 1,2,4-시클로펜탄트리카르복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산, 시클로펜탄테트라카르복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 등을 들 수 있다.
- [142] 상기 다가 카르복실산 무수물의 예로는 방향족계 다가 카르복실산 무수물, 에컨대 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물 등, 지방족계 다가 카르복실산 무수물, 에컨대 이타콘산 무수물, 숙신산 무수물, 시트라콘산 무수물, 도데세닐숙신산 무수물, 트리카르발릴산 무수물, 말레산 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 이무수물 등, 지환족계 다가 카르복실산 무수물, 에컨대 헥사히드로프탈산 무수물, 3,4-디메틸테트라히드로프탈산 무수물, 1,2,4-시클로펜탄트리카르복실산 무수물, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산 무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물,

1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 힘산무수물(hymic anhydride), 나드산 무수물 등, 에스테르기 함유 카르복실산 무수물, 에컨대 에틸렌글리콜비스트리멜리트산, 글리세린트리스트리멜리트산 무수물 등을 들 수 있다.

[143]

[144] 상기한 조성을 갖는 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 이하와 같은 방법에 의해 제조할 수 있다. 착색제(A)를 용제(E)와 혼합하여 착색 재료의 평균 입경이 $0.2\mu\text{m}$ 이하 정도가 될 때까지 비드 밀 등을 이용하여 분산시킨다. 이때, 필요에 따라 안료 분산제가 사용되고, 또한 바인더 수지(B)의 일부 또는 전부가 배합될 수도 있다. 얻어진 분산액(이하, 밀 베이스라고 하는 경우도 있음)에 바인더 수지(B)의 잔량, 광중합성 화합물(C) 및 광중합개시제(D), 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분, 필요에 따라 추가의 용제(E)를 첨가하여 충분히 혼합하면 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[145]

[146] 본 발명에 따른 상술한 조성을 갖는 착색 감광성 수지 조성물은 이용하여 제조되는 컬러필터를 제공한다.

[147] 이하에서는 상기 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 컬러 필터를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[148] 본 발명에 따른 컬러 필터의 제조방법은 상기한 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물을 기판상에 코팅하여 도막을 형성하는 도막형성단계와, 마스크를 이용하여 상기 도막의 착색패턴이 형성될 영역에 초단파장 노광기로 300nm 이하의 초단파장 레이저를 조사하여 노광하는 노광단계 및 상기 노광단계에서의 비노광된 도막 영역을 제거하여 착색패턴을 형성시키는 현상단계를 포함한다.

[149] 상기 도막형성단계는 착색 감광성 수지 조성물을 기판상에 코팅하여 도막을 형성하는 것으로서, 상기 기판은 유리판, 실리콘 웨이퍼 및 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES)나 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 등의 플라스틱 기재의 판 등일 수 있으며, 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니다.

[150] 상기 코팅은 롤 코터, 스핀 코터, 슬릿 앤드 스핀 코터, 슬릿 코터('다이 코터'라고도 함), 잉크젯 등의 도포 장치를 이용하여 실시할 수 있다.

[151] 상기 코팅시의 두께는 제한 없이 다양한 두께로 형성가능하나, $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 로 코팅하는 것이 바람직하며, 상기 코팅 두께는 전면에 걸쳐 균일한 두께가 되도록 하는 것이 중요하다. 상기 코팅시의 두께가 상기의 범위로 포함될 경우 도막의 표면 평활성이 우수해지고, 경화가 빨라 생산속도의 향상을 도모할 수 있다.

[152] 착색 감광성 수지 조성물의 코팅이 완료되면 예비 건조를 통해 용제 등의 휘발성분을 제거하여 도막을 얻게 된다. 상기 예비건조는 100 내지 120°C 에서 1 내지 30 분간 실시할 수 있다. 상기 범위내에서 예비건조가 이루어질 경우 용제

등의 휘발성분이 빠르게 제거되어 양호한 건조 도막을 얻을 수 있게 된다.

[153]

[154] 상기 노광단계는 마스크를 이용하여 상기 도막의 착색 패턴이 형성될 영역에 초단파장 노광기로 300nm이하의 초단파장 레이저를 조사하여 노광하는 단계이다.

[155] 300nm이하의 파장을 갖는 레이저는 주로 알려진 KrF(248nm) 스캐너를 이용할 수 있다. KrF 스캐너는 불화크립톤 소스를 사용하여 발진된 레이저가 248nm의 파장대를 갖는 노광기이다.

[156] 마스크를 이용하여 전술한 도막형성단계에서 형성된 도막의 착색 패턴이 형성될 영역에 노광을 실시하면 마스크에 의해 빛이 투과된 부분에만 광중합개시제에 의해 가교 및 광경화가 일어나게 된다.

[157] 상기 노광은 반드시 제한되지는 않지만 노광량은 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 바람직하게는 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 더욱 바람직하게는 $50\sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 인 것이 좋다. 상기 노광량이 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 을 초과할 경우 노광공정상의 지연으로 인한 전체 공정시간의 증가와 노광기 내부의 렌즈에 변형(distortion)으로 인한 노광기의 수명을 단축시킬 수 있다는 단점이 있다.

[158]

[159] 상기 현상단계는 상기 노광단계에서의 비노광된 도막 영역을 제거하여 착색 패턴을 형성시키는 단계이다.

[160] 상기 현상단계에서 비노광된 도막 영역을 제거하기 위해서 사용되는 현상액은 당해분야에서 일반적으로 사용되는 것을 적용할 수 있으며, 통상 알칼리성 화합물과 계면활성제를 포함하는 수용액이다.

[161] 상기 현상액에 포함되는 알칼리성 화합물은 무기 및 유기 알칼리성 화합물 중 어느 것을 사용하여도 무방하다. 무기 알칼리성 화합물의 구체적인 예로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 인산수소이나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소이암모늄, 인산이수소암모늄, 인산이수소칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 붕산나트륨, 붕산칼륨, 암모니아 등을 들 수 있다. 또한, 유기 알칼리성 화합물의 구체적인 예로는, 테트라메틸암모늄히드록시드, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄히드록시드, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노이소프로필아민, 디이소프로필아민, 에탄올아민 등을 들 수 있다. 이들 무기 및 유기 알칼리성 화합물은 각각 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[162] 상기 현상액 중의 알칼리성 화합물의 농도는 0.01 내지 10중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03 내지 5중량%인 것이다.

[163] 상기 현상액에 포함되는 계면 활성제로는 비이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제 또는 양이온계 계면활성제 중 어느 것을 사용하여도 무방하다. 비이온계 계면활성제의 구체적인 예로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르,

폴리옥시에틸렌아릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 그 밖의 폴리옥시에틸렌 유도체, 옥시에틸렌-옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민 등을 들 수 있다. 음이온계 계면활성제의 구체적인 예로는, 라우릴알콜황산에스테르나트륨, 올레일알콜황산에스테르나트륨 등의 고급 알콜 황산에스테르염류; 라우릴황산나트륨, 라우릴황산암모늄 등의 알킬황산염류; 도데실벤젠술포산나트륨, 도데실나프탈렌술포산나트륨 등의 알킬아릴술포산염류 등을 들 수 있다. 양이온계 계면활성제의 구체적인 예로는, 스테아릴아민염산염, 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 등의 아민염, 또는 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제는 각각 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[164] 상기 현상액 중의 계면활성제의 농도는 0.01 내지 10중량%일 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 8중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5중량%이다.

[165] 현상단계 이후 필요에 따라서 착색 패턴이 형성된 컬러 필터는 150 내지 230°C에서 1분 내지 60분 정도의 후 열처리를 실시할 수도 있다. 상기 후 열처리는 패턴상의 잔류 솔벤트를 완전히 제거함과 아울러 구현된 패턴을 단단히 경화시키기 위함이다.

[166]

[167] 본 발명에서는 상술한 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 제조방법에 의해 제조되는 컬러 필터를 제공한다.

[168] 상기 컬러 필터는 그 제조과정에서 초단판장 노광기를 사용함에 따라 미세화된 착색 패턴을 갖는다. 특히 본 발명에 의해 얻어지는 착색 패턴은 현재 상용화되는 2.2 μm 보다도 현저하게 미세한 1.5 μm 이하, 특히 1.0 μm 이하가 가능하며, 그에 따라 상기 미세화된 착색 패턴을 갖는 컬러 필터는 고체 촬상 소자에 유용하게 적용될 수 있다.

[169]

[170] 본 발명에서는 상기 컬러 필터를 포함하는 고체촬상 소자를 제공한다. 상기 고체 촬상 소자는 본 발명에 따른 컬러 필터를 구비한 것을 제외하고는 본 발명의 기술분야에서 당업자에게 알려진 구성을 채택할 수 있다.

[171]

[172] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 물론 아니다. 아울러 이하의 실시예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량% 또는 중량부를 의미한다.

[173]

[174] <실시예 1>

[175] 감광성수지 조성물은 용제를 제외한 성분의 전체 고형분 함량 100%를 기준으로 착색제 C.I.피그먼트 레드 254 28.5% 및 C.I.피그먼트 옐로우 139 9.5%, 폴리에스테르계 분산제 6.44%로 구성된 밀베이스를 수득한 후, 23°C에서 교반 하에 상기 밀베이스에 바인더 수지(중량평균분자량이 22,000, 산가가 80mgKOH/g, 메타크릴산과 벤질메타크릴레이트의 공중합체) 25.15%, 광중합성 화합물(디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주) 제조)) 12.58%과 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(미원상사(주) 제조) 12.58%, 광개시제로서 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 (Irgacure 184; Ciba Specialty Chemical사 제조) 5%, 밀착성 증진제인 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란 0.25%에 용제인 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 첨가(고형분:용제의 중량비율이 2:8이 되도록)한 후 혼합하여 착색 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[176] <실시에 2 내지 4>

[177] 각 성분의 함량을 표 1에 기재한 양으로 한 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 실시하여 착색 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[178] <실시에 5>

[179] 실시에 3의 광개시제를

2-벤질-1-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온(Irgacure 369; Ciba Specialty Chemical사 제조)로 한 것을 제외하고는 실시에 3과 동일하게 실시하여 착색 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[180] 표 1

[181]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5
(A-4)	28.50	28.50	28.50	28.50	28.50
(A-2)	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
(A-3)	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44
(B)	25.15	22.66	20.18	17.68	20.18
(C-1)	12.58	11.34	10.09	8.85	10.09
(C-2)	12.58	11.34	10.09	8.85	10.09
(D)	5.00	10.00	15.00	20.00	15.00
(F-1)	0.25	0.22	0.20	0.18	0.20

[182] 상기 표 1에서 사용된 성분 각각은

[183] (A-4) C.I.피그먼트 레드 254

[184] (A-2) C.I.피그먼트 옐로우 139

[185] (A-3) 폴리에스테르계 분산제

[186] (B) 메타크릴산과 벤질메타크릴레이트와의 공중합체

[187] (C-1) 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

[188] (C-2) 펜타에리트리톨트리아크릴레이트

[189] (D) 1-히드록시 시클로헥실 페닐케톤

[190] (F-1) 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란을 나타낸다.

[191] <실험예 1>

[192] 23°C의 청정실에서 4인치 크기의 Si-wafer의 표면 상에, 상기 실시예 1 내지 5에서 얻은 착색 감광성 조성물을 스핀 코팅법에 의해서 도포한 후, 90°C에서 90초간 건조시켜 휘발 성분을 휘발시켜서 착색 감광성 조성물 층을 형성하였다. 23°C로 냉각시킨 후, 형성된 착색 감광성 조성물 층에 KrF 스캐너 노광기(248nm)를 이용하여 노광을 실시하였다. 포토마스크로는, 도트(dot)의 형태로 색화소를 형성하기 위한 포토마스크(마스크 사이즈 1.5um)를 사용하였다. 이어서, 현상액(수산화테트라메틸암모늄 0.2 중량부를 포함하는 수용액)에 23°C에서 퍼들을 이용하여 60초간 현상하고, 순수한 물로 세정한 후, 220°C에서 180초간 후가열하여 착색 화소를 형성하였다.

[193] 이렇게 얻어진 착색 패턴을 SEM(Scanning Electron Microscopy)를 통해 1.5um 사이즈의 패턴 모양을 확인하였으며, 그 결과를 각각 도 1 내지 도 5에 나타내었다. 이때, 도 1은 실시예 1, 도 2는 실시예 2, 도 3은 실시예 3, 도 4는 실시예 4 및 도 5는 실시예 5의 결과를 나타낸다.

[194] 도 1 내지 도 5에서 보는 바와 같이 광중합개시제로 아세토페논계 또는 벤조페논계를 사용하면서 그 함량을 본 발명의 바람직한 범위내로 첨가한 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 착색패턴을 형성한 실시예 1 내지 5의 경우 각각의 착색 패턴들은 미세한 패턴과 LER(라인 에지 거칠기)가 거의 없고 현상잔류물성 스컴 및 패턴의 탑로스가 거의 없는 정사각형의 우수한 패턴이 형성됨을 알 수 있었다. 단,상기의 아세토페논계 또는 벤조페논계를 사용할 경우에는 200mJ/cm²이상의 노광량을 필요로 한다.

[195]

[196] <실시예 6>

[197] 감광성수지 조성물은 용제를 제외한 성분의 전체고형분 100%를 기준으로 착색제로 C.I. 피그먼트 그린 36 23.8% 및 C.I. 피그먼트 옐로우 139 10.2%, 폴리에스테르계 분산제 5.14%로 구성된 밀베이스를 수득한 후, 23°C에서 교반 하에 상기 밀베이스에 바인더 수지(중량평균분자량이 30,000, 산가가 70mgKOH/g, 메타크릴산과 벤질메타크릴레이트의 공중합체) 35.55%, 광중합성 화합물(디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주) 제조)) 17.77%와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(미원상사(주) 제조) 5.92%, 광개시제로서 에타논-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4테트라히드로피라닐옥시벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심)(Irgacure OXE02; Ciba Specialty Chemical사 제조) 1%, 밀착성 증진제인 2-(3,4에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란 0.31%, 산화방지제인 히드로퀴논모노메틸에테르 0.31%에 용제인 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 첨가(고형분:용제의 중량비율이 2:8이 되도록)한 후 혼합하여 착색 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[198] <실시예 7 내지 9>

[199] 각 성분의 함량을 표 2에 기재한 양으로 한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 착색 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[200] 표 2

[201]

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
(A-1)	23.8	23.8	23.8	23.8
(A-2)	10.2	10.2	10.2	10.2
(A-3)	5.14	5.14	5.14	5.14
(B)	35.55	33.16	30.2	27.22
(C-1)	17.77	16.59	15.1	13.62
(C-2)	5.92	5.53	5.04	4.54
(D)	1	5	10	15
(F-1)	0.31	0.29	0.26	0.24
(F-2)	0.31	0.29	0.26	0.24

[202] 상기 표 2에서 사용된 성분 각각은

[203] (A-1) C.I. 피그먼트 그린 36

[204] (A-2) C.I. 피그먼트 옐로우 139

[205] (A-3) 폴리에스테르계 분산제

[206] (B) 메타크릴산과 벤질메타크릴레이트와의 공중합체

[207] (C-2) 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

[208] (C-2) 펜타에리트리톨트리아크릴레이트

[209] (D)

에탄논-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4테트라히드로피라닐옥시벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심)

[210] (F-1) 2-(3,4에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란

[211] (F-2) 히드로퀴논 모노메틸에테르를 나타낸다.

[212] <실험예 2>

[213] 23°C의 청정실에서 4인치 크기의 Si-wafer의 표면 상에, 상기 실시예 6 내지 9에서 얻은 착색 감광성 조성물을 스핀 코팅법에 의해서 도포한 후, 90°C에서 90초간 건조시켜 휘발 성분을 휘발시켜서 착색 감광성 조성물 층을 형성하였다. 23°C로 냉각시킨 후, 형성된 착색 감광성 조성물 층에 KrF 스캐너 노광기((248nm)를 이용하여 노광을 실시하였다. 포토마스크로는, 도트(dot)의 형태로 색화소를 형성하기 위한 포토마스크를 사용하였다.

[214] 이어서, 현상액(수산화테트라메틸암모늄 0.2 중량부를 포함하는 수용액)에 23°C에서 퍼들을 이용하여 60초간 현상하고, 순수한 물로 세정한 후, 220°C에서 180초간 후가열하여 착색 화소를 형성하였다.

[215] 상기에서 얻어진 착색 패턴을 SEM(Scanning Electron Microscopy)를 통해 마스크사이즈 1.5um에서 실제 구현된 패턴사이즈가 1.5um가 될 때의 노광량(Eop-Energy of Optimization)을 측정하였으며, 그 결과를 표 3 및 도 6에

나타내었다.

[216] 표 3

[217]

	적정 노광량_Eop(mj/cm ²)
실시에 6	172
실시에 7	106
실시에 8	82
실시에 9	35

[218] 상기 표 3 및 도 6에서 보는 바와 같이 광중합개시제로 옥심에스테르계 광중합개시제를 사용한 실시예 6 내지 9의 착색 감광성 수지 조성물은 적은 양으로도 가교시간 및 노광량을 줄여 고감도화를 할 수 있음을 알 수 있다. 단, 옥심에스테르계 광중합개시제만을 사용할 경우에는 300nm이하 파장에서도 미세화된 패턴을 얻을 수 있으나, 1.4 μ m 픽셀 사이즈기준으로 하여 볼 때 1.3 μ m부터 각 픽셀의 정렬이 다소 흐트러질 수 있다.

[219]

[220] <실시에 10>

[221] 착색 감광성수지 조성물은 용제를 제외한 성분의 전체 고형분 100%를 기준으로 착색제 C.I.피그먼트 레드 254 28.5% 및 C.I.피그먼트 옐로우 139 9.5%, 폴리에스테르계 분산제 6.44%로 구성된 밀베이스를 수득한 후, 23°C에서 교반 하에 상기 밀베이스에 바인더 수지(중량평균분자량이 20,000, 산가가 120mgKOH/g인 메타크릴산과 벤질메타크릴레이트의 공중합체) 26%, 광중합성 화합물(디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트(TOAGOSEI (주) 제조)) 8.67%과 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(미원상사(주) 제조) 8.67%, 광중합개시제로서 에타논-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4테트라히드로피라닐옥시벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심)(Irgacure OXE02; Ciba Specialty Chemical사 제조) 10%, 1-히드록시 시클로헥실 페닐케톤 (Irgacure 184; Ciba Specialty Chemical사 제조) 2%, 밀착성 증진제인 2-(3,4에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란 0.22%에 용제인 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 첨가(고형분:용제의 중량비율이 2:8이 되도록)한 후 혼합하여 착색 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[222] <실시에 11>

[223] 광중합개시제를 1-히드록시 시클로헥실 페닐케톤 (Irgacure 184; Ciba Specialty Chemical사 제조) 대신에 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진 (TAZ-TMS; Midori kagaku사 제조) 2%를 첨가한 것을 제외하고 실시예 10과 동일하게 착색 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[224] <실험예 3>

[225] 23°C의 청정실에서 4인치 크기의 Si-wafer의 표면 상에, 상기 실시예 10 및

11에서 얻은 착색 감광성 조성물을 스핀 코팅법에 의해서 도포한 후, 90°C에서 90초간 건조시켜 휘발 성분을 휘발시켜서 착색 감광성 조성물 층을 형성하였다. 23°C로 냉각시킨 후, 형성된 착색 감광성 조성물 층에 KrF 스캐너 노광기(248nm)를 이용하여 노광을 실시하였다. 포토마스크로는, 도트(dot)의 형태로 색화소를 형성하기 위한 포토마스크를 사용하였다. 이어서, 현상액(수산화테트라메틸암모늄 0.2 중량부를 포함하는 수용액)에 23°C에서 퍼들을 이용하여 60초간 현상하고, 순수한 물로 세정한 후, 220°C에서 180초간 후가열하여 착색 화소를 형성하였다.

[226] 상기에서 얻어진 착색 패턴을 SEM (Scanning Electron Microscopy)를 통해 마스크 사이즈와 실제 구현된 패턴 사이즈가 같을 때의 노광량(Eop-Energy of Optimization)을 적정 노광량으로 하여 1.4um부터 1.0um까지의 결과를 각각 도 7 내지 도 8에 나타내었다. 여기서 도 7은 실시예 10, 도 8은 실시예 11의 결과를 나타낸다.

[227] 도 7 및 도 8에서 보는 바와 같이 광중합개시제로 옥심에스테르계 광중합개시제와 다른 광중합개시제를 혼합 사용한 실시예 10 및 11의 경우 각각의 착색 패턴들은 미세한 패턴과 LER(라인 에지 거칠기)가 거의 없고 현상잔류물성 스컴 및 패턴의 탑로스가 거의 없는 정사각형의 우수한 패턴을 형성할 수 있었고 그때의 적정노광량(Eop)는 90mJ/cm²이었다. 특히 실시예 10의 경우 1.0um에서도 양호한 착색패턴을 구현할 수 있었다.

[228] 따라서 광중합개시제로 옥심에스테르계와 그외의 다른 광중합개시제를 혼합하여 사용하는 경우 200mJ/cm² 이하의 극소 노광량으로도 라인 특성이 우수한 고해상도의 초미세화된 착색 패턴의 형성이 가능함을 알 수 있다.

[229]

[230]

청구범위

- [청구항 1] 착색제, 바인더수지, 광중합성 화합물, 광중합개시제 및 용매를 포함하는 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 광중합개시제는 300nm 이하에서 반응하는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 광중합개시제는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계 및 트리아진계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 5~20중량% 함유되는 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 광중합개시제는 아세토페논계 및 벤조페논계 광중합개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 광중합개시제는 옥심에스테르계인 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서, 상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량 분율로 1~20중량% 함유되는 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 광중합개시제는 옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하며, 상기 옥심에스테르계 광중합개시제 이외의 다른 광중합개시제를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 활상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 다른 광중합개시제는 아세토페논계, 벤조페논계, 티오크산톤계, 트리아진계 또는 벤조인계 광중합개시제에서 선택되는 활성라디칼 발생제, 증감제 및 산발생제로 이루어진

군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.

[청구항 8]

청구항 6에 있어서,

상기 옥심에스테르계 광중합개시제는 그를 포함하는

광중합개시제 전체 량에 대하여 중량 분율로 1~99중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.

[청구항 9]

청구항 6에 있어서,

상기 광중합개시제는 착색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에

대하여 중량 분율로 1~50중량% 함유되는 것을 특징으로 하는

300nm 이하의 초단파장 노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.

[청구항 10]

청구항 1에 있어서,

상기 300nm 이하의 초단파장 노광기는 KrF 스캐너

노광기(248nm)인 것을 특징으로 하는 300nm 이하의 초단파장

노광기를 이용한 고체 촬상 소자의 컬러 필터 제조용 착색 감광성 수지 조성물.

[청구항 11]

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 착색 감광성 수지 조성물을

기판상에 코팅한 후 300nm 이하의 초단파장 노광기를 사용하여

소정의 패턴으로 노광 및 현상하여서 된 착색 패턴을 포함하는

것을 특징으로 하는 컬러 필터.

[청구항 12]

청구항 11에 있어서,

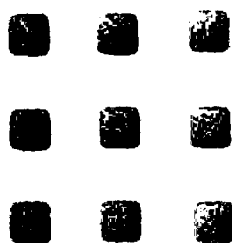
상기 노광기는 KrF 스캐너 노광기((248nm)인 것을 특징으로 하는

컬러필터.

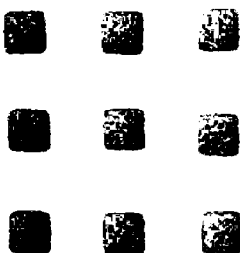
[청구항 13]

청구항 11의 컬러 필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자.

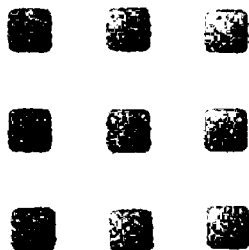
[Fig. 1]



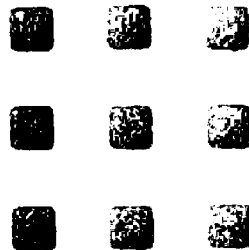
[Fig. 2]



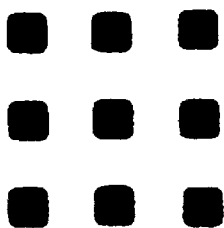
[Fig. 3]



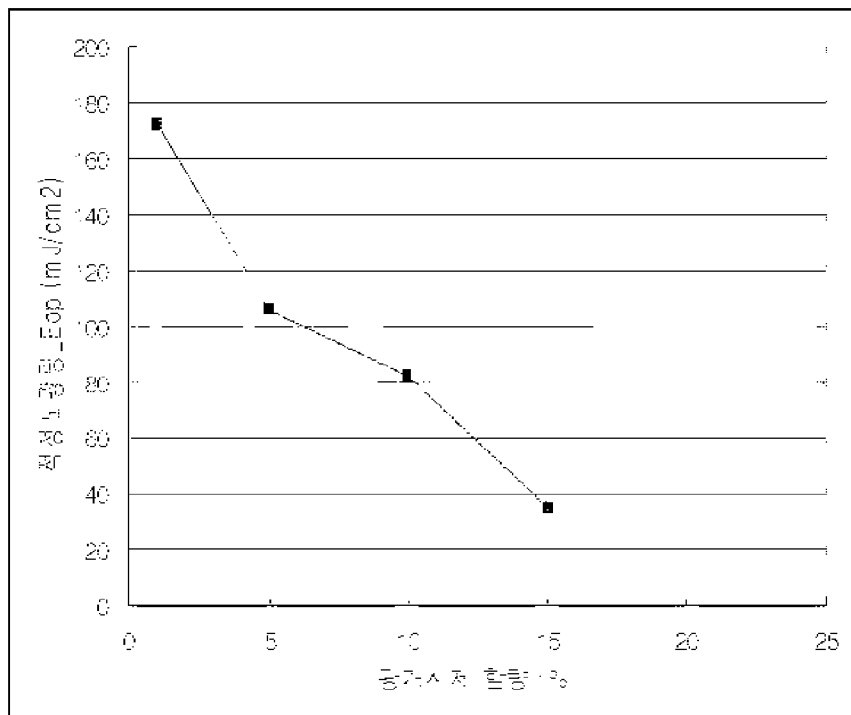
[Fig. 4]



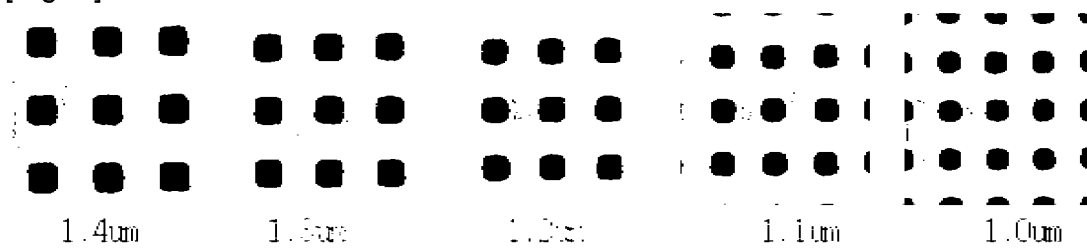
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]

