

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 5월 19일 (19.05.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/076652 A1

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/028 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/012191
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 12일 (12.11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0157328 2014년 11월 12일 (12.11.2014) KR
10-2015-0158807 2015년 11월 12일 (12.11.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPORATION) [KR/KR]; 03129 서울시 종로구 종로 33길 31, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 오천림 (OH, Chun-Rim); 01484 서울시 도봉구 해동로 49, 332동 104호, Seoul (KR). 김학준 (KIM, Hak-Jun); 34055 대전시 유성구 대덕대로 730, 기숙사 414호, Daejeon (KR). 최정식 (CHOI, Jung-Sik); 34048 대전시 유성구 엑스포로 501, 108동 1306호, Daejeon (KR). 김태운 (KIM, Tae-Oon); 04111 서울시 마포구 서강대길 40, 102동 1602호, Seoul (KR). 안정민 (AHN, Jung-Min); 48056 부산시 해운대구 해운대로 161번길 12, 106동 1103호, Busan (KR). 이견표 (LEE, Ky-un-Phyo); 34022 대전시 유성구 배울1로 13, 210동 1102호, Daejeon (KR). 조용일 (CHO, Yong-Il); 35248 대전시 서구 둔산로 155, 106동 209호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: BLACK MATRIX PHOTORESIST COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL

(54) 발명의 명칭 : 액정디스플레이 패널용 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a black material photoresist composition for a liquid crystal display panel, wherein the composition has no influence on the transmittance of the liquid crystal display panel due to the use of an excellent photopolymerization initiator, suppresses the reduction in the reflectance of a black matrix thin film and the inhibition of generation of color difference, and is advantageous in forming patterns due to favorable deep-section curing. Specifically, an oxime ester fluorene derivative compound used as a photopolymerization initiator in the present invention is represented by chemical formula 1 described in the specification.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 광중합 개시제의 사용으로 액정디스플레이 패널의 투과율에 영향을 미치지 않으며 블랙 매트릭스 박막의 반사율의 감소 효과와 색차 발생의 저해 현상을 억제하고 아울러 심부 경화가 유리하여 패턴 형성에 유리한 점 등을 지니는 액정디스플레이 패널용 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 광중합 개시제로 사용한 옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물은 본 명세서 내에 기재된 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.



WO 2016/076652 A1

명세서

발명의 명칭: 액정디스플레이 패널용 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 액정 디스플레이에 사용되는 차광용 감광성 수지 조성물인 블랙매트릭스에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 액정디스플레이에 사용되는 블랙매트릭스를 포토리소그래피법을 사용하여 제조하는데 사용될 수 있는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2014년 11월 12일에 출원된 한국특허출원 제10-2014-0157328호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2015년 11월 12일에 출원된 한국특허출원 제10-2015-0158807호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [4] 일반적으로 블랙 매트릭스 포토레지스트 조성물은 컬러필터, 액정 표시장치, 유기 전계 발광 소자, 디스플레이 패널 등의 표시 소자에 포함되는 컬러 필터의 제조에 필수적인 재료이다. 액정표시장치의 컬러필터에는 R(적색), G(녹색), B(청색)간의 혼색을 방지하기 위하여 사용이 되거나, 터치패널장치에서는 X, Y 금속 전극을 가리기 위한 베젤용으로 사용되기도 한다.
- [5] 디스플레이용 액정표시 장치에서는 최근 UD(Ultra Definition)이상의 고해상도 및 240Hz이상의 고속구동에 사용하기 위한 소자로 LTPS(Low Temperature Poly-Silicon)과 산화물 박막 트랜지스터가 활발히 연구되고 있다.
- [6] 일반적으로 산화물 박막 트랜지스터는 광에 의해 반도체의 성질이 변하기 때문에 차광층을 도입하여 전술한 문제점을 최소화한다. 상기 차광층은 차광층 형성 후 PE-CVD 등 후속공정이 고온에서 진행되기 때문에 주로 금속 차광층을 사용하고 있으나, 금속 차광층은 반사도가 높아 소스, 드레인 전극과 차광층 사이로 광이 반사되어 들어오게 되고 소스, 드레인 전극 사이에 기생 전압이 발생하여 소자의 동작에 저항을 가하는 요소로 동작하게 되고 데이터 라인의 부하가 증가하게 되는 문제점이 있다.
- [7] 특히, OLED 및 투명 디스플레이에서는 상, 하부 금속배선의 반사에 의해 명암비가 현저히 저하되는 특성을 없애기 위해 차광층을 도입하기도 한다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] [특허문헌]
- [10] (특허문헌 1) [특허문헌 1] KR 2007-0131523 (2007.12.14)
- [11] (특허문헌 2) [특허문헌 2] KR 2009-0131415 (2009.12.28)

[12] (특허문헌 3) [특허문헌 3] JP 2011-247437 (2011.11.11)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

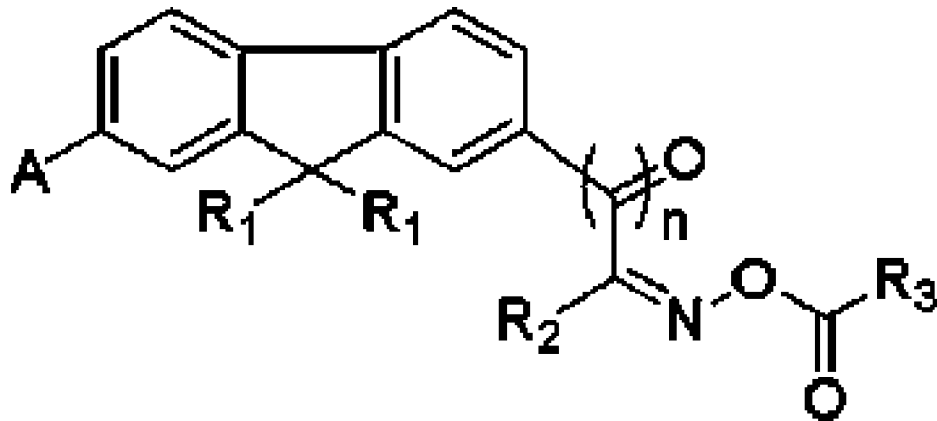
[13] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 반사율의 감소 효과와 색차 발생의 저해 현상을 억제하고 아울러 심부 경화가 유리하여 패턴 형성 및 현상공정의 공정성에 유리한 액정디스플레이 패널용 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

[14] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물을 광중합 개시제로 사용하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[15] [화학식 1]

[16]



[17] 상기 화학식 1에서,

[18] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)사이클로알킬이고;

[19] A는 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬, (C3-C20)사이클로알킬, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이고;

[20] n은 0 또는 1이다.

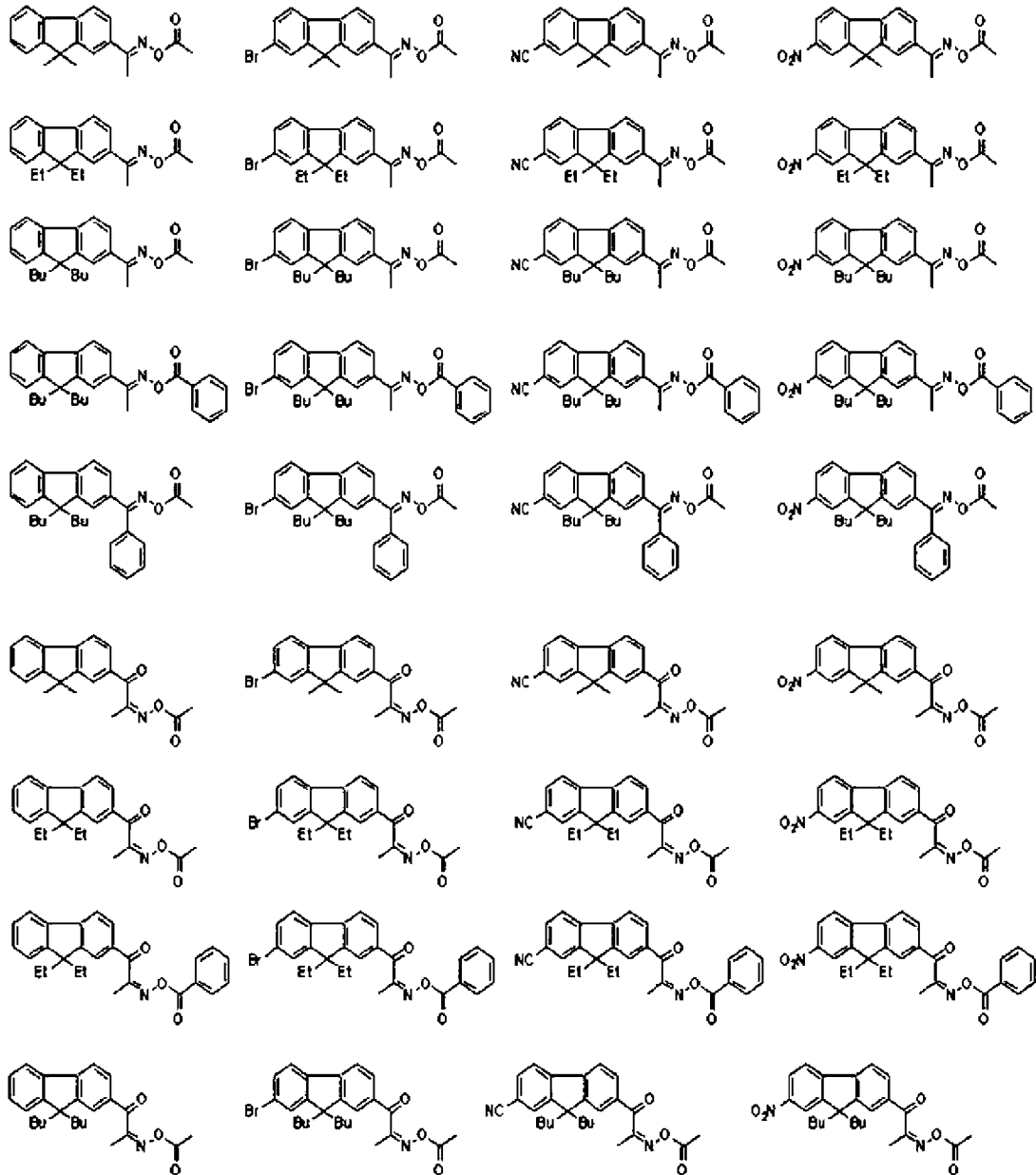
[21] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「사이클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이

단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 「히드록시알킬」은 상기에서 정의된 알킬기에 히드록시기가 결합된 OH-알킬을 의미하며,

「히드록시알콕시알킬」은 상기 히드록시알킬기에 알콕시기가 결합된 히드록시알킬-O-알킬을 의미한다.

- [22] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 '(C1-C20)알킬'기는 바람직하게는 (C1-C10)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C6)알킬이다. '(C6-C20)아릴'기는 바람직하게는 (C6-C18)아릴이다. '(C1-C20)알콕시'기는 바람직하게는 (C1-C10)알콕시이고, 더 바람직하게는 (C1-C4)알콕시이다. '(C6-C20)아릴(C1-C20)알킬'기는 바람직하게는 (C6-C18)아릴(C1-C10)알킬이고, 더 바람직하게는 (C6-C18)아릴(C1-C6)알킬이다. '히드록시(C1-C20)알킬'기는 바람직하게는 히드록시(C1-C10)알킬이고, 더 바람직하게는 히드록시(C1-C6)알킬이다. '히드록시(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬'기는 바람직하게는 히드록시(C1-C10)알콕시(C1-C10)알킬이고, 더 바람직하게는 히드록시(C1-C4)알콕시(C1-C6)알킬이다. '(C3-C20)사이클로알킬'기는 바람직하게는 (C3-C10)사이클로알킬이다.
- [23] 보다 구체적으로 상기 R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 브로모, 클로로, 아이오도, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, *n*-프로필옥시, *i*-프로필옥시, *n*-부톡시, *i*-부톡시, *t*-부톡시, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시*n*-프로필, 히드록시*n*-부틸, 히드록시*i*-부틸, 히드록시*n*-펜틸, 히드록시*i*-펜틸, 히드록시*n*-헥실, 히드록시*i*-헥실, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시에톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 히드록시에톡시펜틸 또는 히드록시에톡시헥실이고;
- [24] A는 수소, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *t*-부틸, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, 프로판옥시, 부톡시, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 히드록시부틸, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시에톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.
- [25] 본 발명에 따른 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[26]



[27] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물은 광중합 개시제로서 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물에 포함된다.

[28] 본 발명의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물, 바인더 수지, 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물 및 착색제 등을 포함하며, 반사율의 감소 효과와 색차 발생의 저해 현상을 억제하고 아울러 심부 경화가 유리하여 패턴 형성에 유리한 점 등의 박막 물성이 뛰어나다.

[29] 본 발명의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물에 있어서 바인더 수지로는 아크릴 중합체 또는 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체인 아크릴계 수지, 카도계 수지, 실리콘계 수지 또는 이들의 혼합 수지를 사용할 수 있다.

- [30] 바인더 수지는 패턴 특성 조절과 내열성 및 내화학적 등의 박막 물성을 부여하기 위하여 그 함량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 포토레지스트 조성물 100 중량%에 대하여 3 내지 50 중량%를 사용할 수 있다. 상기 바인더 수지의 중량평균 분자량은 2,000 내지 300,000이고, 분산도는 1.0 내지 10.0인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 중량평균 분자량 4,000 내지 100,000인 것을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [31] 상기 아크릴 중합체는 하기 단량체들을 포함하는 단량체들의 공중합체로서, 이러한 단량체의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트 및 헥사데실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산무수물, 말레익산모노알킬 에스터, 모노알킬 이타코네이트, 모노알킬 푸말레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, 3-메틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 3-에틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, *N*-메틸말레이미드, *N*-에틸말레이미드, *N*-프로필말레이미드, *N*-부틸말레이미드, *N*-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴 아미드, *N*-메틸(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.
- [32] 상기 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체는 카르복실산을 함유한 아크릴 공중합체에 에폭시 수지를 부가반응한 공중합체로서 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산모노알킬 에스터 등의 카르복실산을 함유한 아크릴 모노머와 메틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, *N*-메틸말레이미드, *N*-에틸말레이미드, *N*-프로필말레이미드, *N*-부틸말레이미드, *N*-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴 아미드, *N*-메틸(메타)아크릴아미드 등의 모노머 2종 이상을 공중합하여 얻은 카르복실산을 함유한 아크릴 공중합체에 글리시딜아크릴레이트,

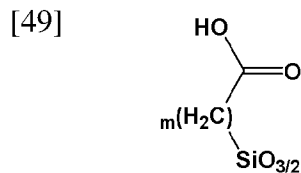
글리시딜메타 아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타) 아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타) 아크릴레이트 등의 에폭시 수지를 40 내지 180 °C의 온도에서 부가반응하여 얻어진 바인더 수지를 사용할 수 있다.

- [33] 상기 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체의 또 다른 예로는 에폭시기를 함유한 아크릴 공중합체에 카르복실산을 부가반응한 공중합체로 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실 메틸(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기를 함유한 아크릴 모노머와 메틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, *N*-메틸말레이미드, *N*-에틸말레이미드, *N*-프로필말레이미드, *N*-부틸말레이미드, *N*-시클로헥실 말레이미드, (메타)아크릴아미드, *N*-메틸(메타)아크릴아미드 등의 모노머 2종 또는 2종 이상을 공중합 하여 얻은 에폭시기를 함유한 아크릴 공중합체에 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산모노알킬 에스터 등의 카르복실산을 함유한 아크릴 모노머와 40 내지 180 °C의 온도에서 부가 반응하여 얻어진 바인더 수지를 사용할 수 있다.
- [34] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더 수지로 카도계 수지를 사용할 수 있으며, 상기 카도계 수지는 주쇄 중 플루오렌기를 포함하는 아크릴계 바인더 수지를 일컫는 것으로 특별히 구조적으로 한정하지 않는다.
- [35] 또한, 상기 실리콘계 수지로는 실록산 수지를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 실리콘계 수지는 한국등록특허 제10-1537771호에 개시된 실록산 수지를 사용할 수 있으며, 제조방법 또한 상기 특허에 기재된 방법으로 제조될 수 있다. 상기 실록산 수지는 KOH 적정시 10 ~ 200 mgKOH/g수지 범위의 산가를 가질 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에서 사용 가능한 실록산 수지로는 하기 화학식 2로 표시되는 중합단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 중합단위를 포함하는 실록산 수지일 수 있다.
- [37] [화학식 2]
- [38] $X-R_4-SiO_{3/2}$
- [39] 상기 화학식 2에서,
- [40] R_4 는 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 아릴기로 치환된 전체 탄소수 7 내지 20의 알킬렌기, 알킬기로 치환된 전체 탄소수 7 내지 20의 아릴렌기, 또는 알킬렌기와 아릴렌기가 연결된 전체

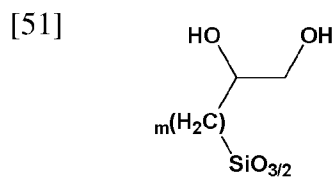
탄소수 7 내지 20의 기이고

- [41] X는 하이드록시, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 무수물 유도체, 이미드, 이미드 유도체, 아마이드, 아마이드 유도체, 아민 또는 머캡토이며,
- [42] [화학식 3]
- [43] $R_4SiO_{(4-n)/2}$
- [44] 상기 화학식 3에서,
- [45] R_4 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 2 내지 10의 불포화 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실옥시기이고, 분자내 복수의 R_2 는 서로 동일하거나 다르며, n 은 0 내지 3인 정수이며, $n=3$ 인 중합단위는 n 이 3이 아닌 다른 중합단위와 병용될 수 있다.
- [46] 상기 실록산 수지는 화학식 1의 중합단위와 화학식 2의 중합단위를 합한 100몰% 기준으로 화학식 1의 중합단위 5 내지 40몰%와 화학식 2의 중합단위 95 내지 60몰%로 구성될 수 있다.
- [47] 상기 실록산 수지의 구체적인 예로 하기 화학식 4 내지 17로 표시되는 제1 중합단위와 하기 열거한 제2 중합단위를 포함하여 구성되는 실록산 수지를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

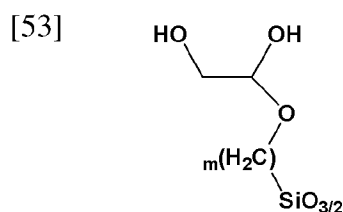
[48] [화학식 4]



[50] [화학식 5]

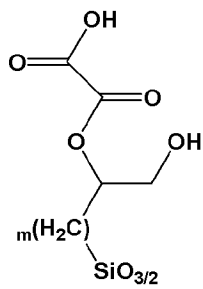


[52] [화학식 6]



[54] [화학식 7]

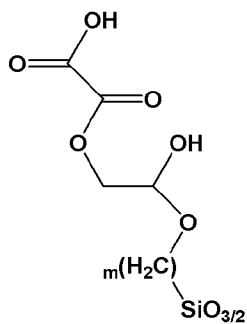
[55]



[56]

[화·학·식 8]

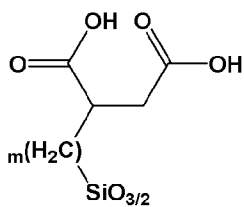
[57]



[58]

[화·학·식 9]

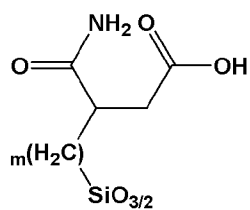
[59]



[60]

[화·학·식 10]

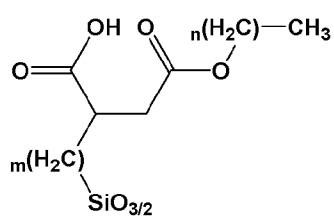
[61]



[62]

[화·학·식 11]

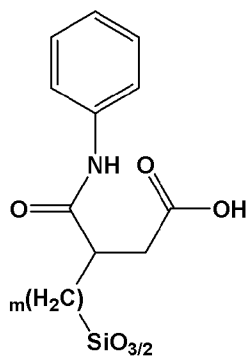
[63]



[64]

[화·학·식 12]

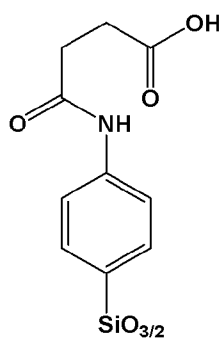
[65]



[66]

[화·학·식 13]

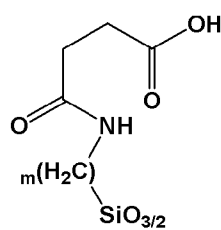
[67]



[68]

[화·학·식 14]

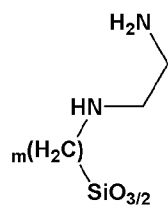
[69]



[70]

[화·학·식 15]

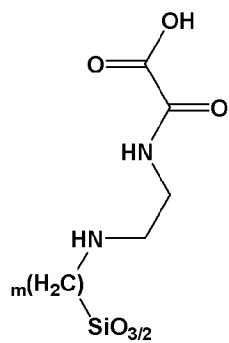
[71]



[72]

[화·학·식 16]

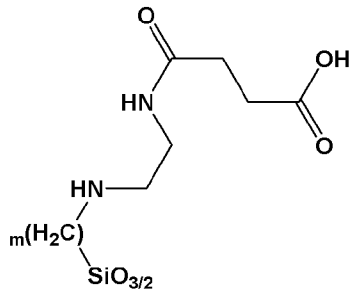
[73]



[74]

[화·학·식 17]

[75]



[76] (상기 식 각각에서, m과 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수일 수 있다.)

[77] 또한, 상기 제2 중합단위를 형성시키는 단량체로는 테트라알콕시 실란, 트리알콕시 실란, 메틸 트리알콕시 실란, 에틸 트리알콕시 실란, n-프로필 트리알콕시 실란, 이소프로필 트리알콕시 실란, n-부틸 트리알콕시 실란, tert-부틸 트리알콕시 실란, 페닐 트리알콕시 실란, 나프타 트리알콕시 실란, 비닐 트리알콕시 실란, 메타아크릴옥시메틸 트리알콕시 실란, 2-메타아크릴옥시에틸 트리알콕시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필 트리알콕시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필 메틸디알콕시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필 에틸디알콕시 실란, 아크릴옥시메틸 트리알콕시 실란, 2-아크릴옥시에틸 트리알콕시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리알콕시 실란, 3-아크릴옥시프로필 메틸디알콕시 실란, 3-아크릴옥시프로필 에틸디알콕시 실란, 3-글리시딜옥시프로필 트리알콕시 실란, 2-에폭시시클로헥실에틸 트리알콕시 실란, 3-에폭시시클로헥실프로필 트리알콕시 실란, 디메틸 알콕시 실란, 디에틸 디알콕시 실란, 디프로필 디알콕시 실란, 디페닐 디알콕시 실란, 디페닐 실란디올 및 페닐메틸 디알콕시실란 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 1종 이상을 사용될 수 있다. 여기서 알콕시는 탄소수 1 내지 7의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 지방족 또는 방향족 알콕시이고, 가수분해가 가능한 할로젠화합물 일 수 있다.

[78] 본 발명의 블랙메트릭스 포토레지스트 조성물에 있어서 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물은 패턴 형성시 광반응에 의하여 가교되어 패턴을 형성하는 역할을 하며 고온 가열시 가교되어 내화학성 및 내열성을 부여한다. 상기 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물은 상기 바인더 수지 100 중량부를 기준으로 1 내지 200 중량부, 바람직하게는 10 내지 150 중량부, 더 바람직하게는 50 내지 120 중량부로 함유할 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 가교도가 지나치게 높아지는 문제가 방지되어 적절한 패턴의 연성이 유지될 수 있다.

[79] 상기 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물은 구체적으로 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴 레이트, 라우릴(메타) 아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산의 알킬에스테르, 글리시딜(메타)아크릴레이트,

에틸렌옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리에틸렌
 글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌
 옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리에틸렌 글리콜디(메타)아크릴레이트,
 프로필렌옥사이드기의 수가 2 내지 14인 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A
 디글리시딜에테르아크릴산 부가물, 디히드록시 에틸(메타)아크릴레이트의
 프탈산디에스테르, 디히드록시에틸(메타)아크릴레이트의 톨루엔
 디이소시아네이트 부가물, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라
 (메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트,
 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨
 트리(메타)아크릴레이트와 같이 다가 알콜과 α ,디불포화 카르복시산을
 에스테르화하여 얻어지는 화합물,
 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르아크릴산 부가물과 같이 다가 글리시딜
 화합물의 아크릴산 부가물 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종
 이상 함께 사용할 수 있다.

- [80] 또한, 본 발명의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물에서 광중합 개시제로
 포함되는 화학식 1의 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물의 첨가량은
 블랙매트릭스의 반사율을 최소화하고 색차 발생을 억제하고 아울러 심부
 경화가 원활하게 이루어지기 위한 함량으로서 에틸렌성 불포화결합을 갖는
 중합성 화합물 100 중량부 기준으로 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.02
 내지 25 중량부, 0.5 내지 10 중량부일 수 있다.
- [81] 상기 광중합 개시제 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 광경화도가
 확보되어 노광부와 비노광부의 현상성 차이로 인해 패턴의 형성이 더욱
 용이하고, 과도한 상부경화로 인한 T 모양의 패턴이 형성되는 것이 방지되어
 원하는 바의 패턴형상을 얻을 수 있다.
- [82] 본 발명 포토레지스트 조성물의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의
 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물 이외에 추가 광중합 개시제로
 티옥산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계
 화합물, 티올계 화합물, 및 화학식 1로 표시되는 화합물 이외의 O-아실옥심계
 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 더 포함할 수
 있다.
- [83] 상기 티옥산톤계 화합물로서는, 예를 들면, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤,
 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤,
 2,4-디클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤,
 2,4-디이소프로필티옥산톤 등을 사용할 수 있다. 상기 아세토페논계
 화합물로서는, 예를 들면,
 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온,

2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온,
 2-(4-메틸벤질)-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 등을 사용할 수 있다. 상기 비이미다졸계 화합물로서는, 예를 들면,
 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸,
 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸,
 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등이 있다. 상기 트리아진계 화합물로서는, 예를 들면,
 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-[2-(푸란-2-일)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-(4-에톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진,
 2-(4-n-부톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등을 사용할 수 있다.

- [84] 상기 O-아실옥심계 화합물로서는, 예를 들면,
 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(O-벤조일옥심),
 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심),
 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-X2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)메톡시벤조일-9H-카르바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심) 등을 사용할 수 있다.

- [85] 본 발명의 포토레지스트 조성물에서 광중합 개시제로 사용되는 상기 화학식 1의 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물 이외의 추가 광중합 개시제는 에틸렌성 불포화결합을 갖는 중합성 화합물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 10 중량부를 사용할 수 있다.

- [86] 또한, 본 발명의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 접착보조제로 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물을 더 포함할 수 있다. 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물에서 실리콘계 화합물은 ITO 전극과 포토레지스트 조성물과의 접착력을 향상시키며, 경화 후 내열 특성을 증대시킬 수 있다. 상기 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물로는
 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시 실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)메틸디에톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)디메틸메톡시실레인, (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시시클로

헥실)에틸트리메톡시실레인, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실레인 및 아미노프로필트리메톡시 실레인 등이 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물의 함량은 바인더 수지 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 20 중량부일 수 있다.

- [87] 또한, 본 발명의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 광증감제, 열중합 금지제, 소포제, 레벨링제 등의 상용성이 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [88] 또한, 본 발명의 착색제로는 바람직하게는 차광성을 발현하는 카본블랙, 티탄블랙, 아세킬렌블랙, 아닐린블랙, 퍼릴렌블랙, 티탄산스트론튬, 산화크롬 및 세리아 중에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다. 상기 착색제의 함량은 바인더 수지 100 중량부 기준으로 1 내지 300 중량부, 바람직하게는 3 내지 200 중량부, 더 바람직하게는 5 내지 150 중량부일 수 있다.
- [89] 상기 착색제의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 차광의 효과가 개선되고, 더불어, 패턴형성을 위한 공정특성 및 전기적 특성도 향상될 수 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물은 용매를 가하여 기판 위에 스핀 코팅한 후 마스크를 이용하여 자외선을 조사하여 알칼리 현상액으로 현상하는 방법을 통하여 패턴을 형성할 수 있다. 상기 용매의 함량은 바인더 수지 100 중량부 기준으로 10 내지 3,000 중량부, 바람직하게는 20 내지 1,000 중량부, 더 바람직하게는 30 내지 500 중량부일 수 있다.
- [91] 상기 용매로는 바인더 수지, 광중합 개시제 및 기타 화합물과의 상용성을 고려하여 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜 메틸에테르프로피오네이트(PGMEP), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜 프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌 글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸 케톤, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드(DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드(DMAc), *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸 에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 용매를 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [92] 또한, 본 발명의 블랙 매트릭스 형성용 레지스트로 적용하기 위해 포함되는 색제로는 카본블랙, 티탄 블랙, 아닐린 블랙 및 C.I.피그먼트 블랙 7 등을 들 수

있다.

발명의 효과

- [93] 본 발명은 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물은 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물을 광중합 개시제로 사용함으로써 블랙매트릭스 박막의 반사율의 감소 효과와 색차 발생의 저해 현상을 억제하고 아울러 심부 경화가 유리하여 패턴 형성에 유리한 점 등을 지니는 박막 제조 시 유용하게 사용할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [94] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 실시예 및 비교 예를 들어 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

- [95] <바인더 수지의 제조>

- [96] 1) 바인더 수지 1의 제조

- [97] 500 mL 중합용기에 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate ; PGMEA) 200 mL과 AIBN 1.5 g을 첨가한 후, 메타아크릴산, 글리시딜메타아크릴산, 메틸메타아크릴산 및 디시클로펜타닐아크릴산을 각각 20:20:40:20의 몰비로 아크릴 모노머의 고형분을 40 중량%로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70 °C에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 아크릴 중합체인 바인더 수지 1을 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 평균 분자량은 25,000, 분산도는 1.9로 확인되었다.

- [98] 2) 바인더 수지 2의 제조

- [99] 500 mL 중합용기에 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 200 mL과 AIBN 1.0 g을 첨가한 후, 메타아크릴산, 스티렌, 메틸메타아크릴산 및 시클로헥실 메타아크릴산을 각각 40:20:20:20의 몰비로 아크릴 모노머의 고형분을 40 중량 %로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70 °C에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 공중합체를 합성하였다. 이 반응기에 *N,N*-디메틸아닐린 0.3 g과 글리시딜메타아크릴산 20 몰비를 첨가한 후 100 °C에서 10시간 동안 교반하여 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체인 바인더 수지 2를 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 평균 분자량은 20,000, 분산도는 2.0로 확인되었다.

- [100] 3) 바인더 수지 3의 제조

- [101] 500 mL 중합용기에 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 200 mL과 AIBN 1.0 g을 첨가한 후, 글리시딜메타아크릴산, 스티렌, 메틸메타아크릴산 및 시클로헥실메타아크릴산을 각각 40:20:20:20의 몰비로 아크릴 모노머의

고형분을 40 중량%로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70 °C에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 공중합체를 합성하였다. 이 반응기에 *N,N*-디메틸아닐린 0.3 g과 전체 단량체의 고형분 100몰에 대하여 아크릴산 20 몰비를 첨가한 후 100 °C에서 10시간 동안 교반하여 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체인 바인더 수지 3을 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 평균 분자량은 18,000, 분산도는 1.8로 확인되었다.

[102] 4) 바인더 수지 4의 제조

[103] 500 mL 중합용기에 메틸 3-(트리에톡시실릴)프로피오네이트(methyl 3-(triethoxysilyl)propionate) 62.5g(0.05 mole), 바이시클로 헵타닐 트리에톡시 실란 51.6g(0.04 mole), 메틸 트리메톡시 실란 6.8g(0.01 mole), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 200 g을 정량하고, 상기 용액을 교반하며, 35%염산 수용액 10.4g(0.02 mole)과 물 47.2g, 테트라하이드로퓨란 50g 혼합액을 적하한다. 적하 종료 후, 반응온도를 85 °C로 승온하고, 승온된 온도에서 6시간 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 적정량 증발 제거하고, 에테르, 물을 첨가하여 추출한 뒤 유기상을 회수하고, 잔류알콜 및 용매를 증발 제거하여 실록산 수지 54g을 얻었다. 얻어진 실록산 수지를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 125.5g에 용해시킨다. 얻은 실록산 수지의 중량평균분자량은 6,000 이었다..

[104] 5) 바인더 수지 5

[105] 카도게 바인더 수지는 CAP-01(제조사:미원)을 사용하였다.

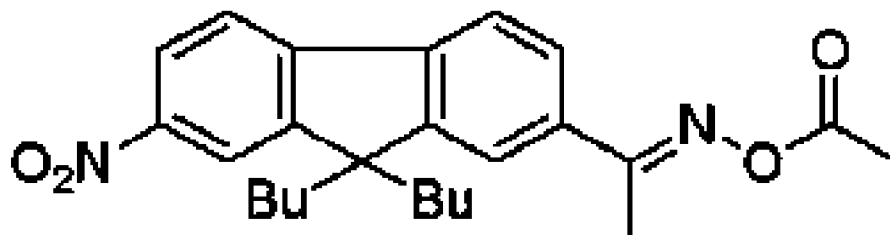
[106]

[107] 실시예 1 내지 17: 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물의 제조

[108] 자외선 차단막과 교반기가 설치되어 있는 반응 혼합조에 하기 표 1에 기재된 성분과 함량에 따라 바인더 수지 1 내지 5를 20 중량%, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 10 중량%, 광중합 개시제로서 화합물 1, 2, 3, 4를 0.5 중량%, 고형분 25 중량%로 PGMEA에 분산된 카본블랙 50 중량% 및 레벨링제로 FC-430(3M사), 0.1중량%)을 순차적으로 첨가하고 상온에서 교반한 다음, 용매로 PGMEA를 조성물이 총 100 중량%가 되도록 가하여 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

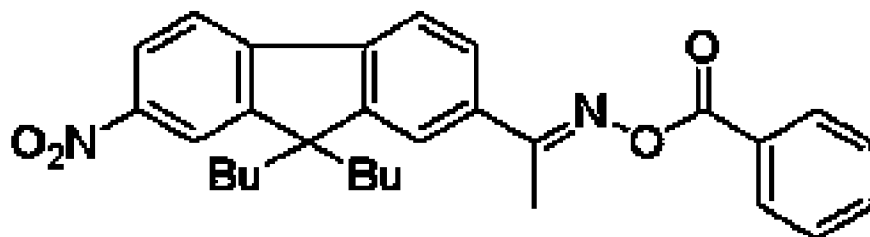
[109] [화합물 1]

[110]



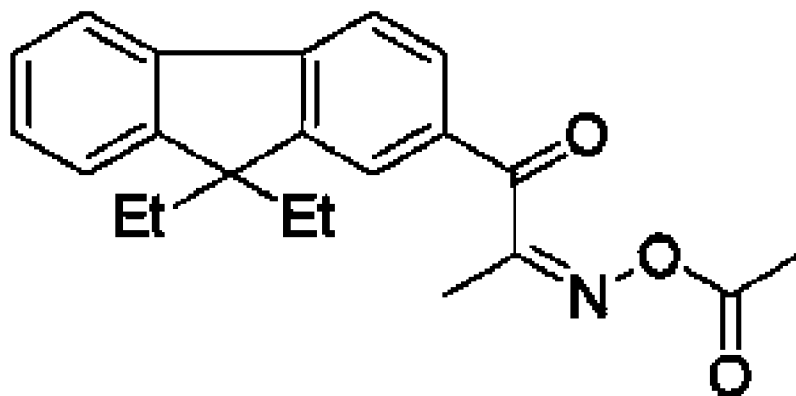
[111] [화합물 2]

[112]



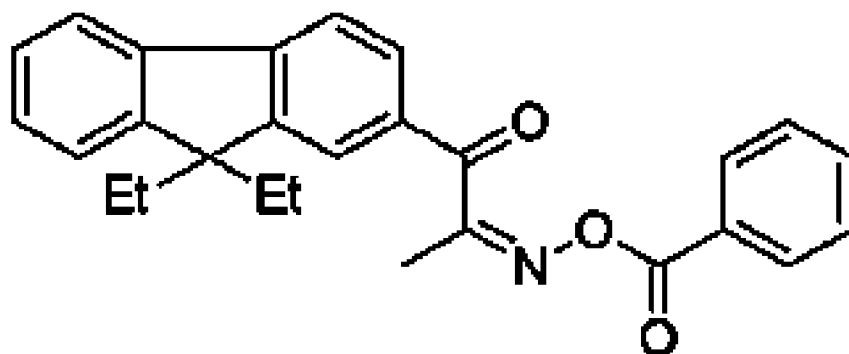
[113] [화합물 3]

[114]



[115] [화합물 4]

[116]

[117] 실시예 18 내지 20: 용해도 평가용 포토레지스트 조성물의 제조

[118] 광중합 개시제로서 화합물 1의 함량을 1.0, 2.0, 3.0 중량% 첨가하고, 용해도 확인을 위해 카본블랙은 첨가하지 않은 상태로 다른 성분 및 교반 방법은 실시예 2와 동일한 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[119] [Table 1]

실시예	바인더 수지(20 중량%)	중합성 화합물(10 중량%)	광중합 개시제(중량%)
1	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 1(0.5)
2	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 2(0.5)
3	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 3(0.5)
4	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 4(0.5)
5	바인더 2	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 1(0.5)
6	바인더 2	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 2(0.5)
7	바인더 2	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 3(0.5)
8	바인더 2	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 4(0.5)
9	바인더 3	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 1(0.5)
10	바인더 3	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 2(0.5)
11	바인더 3	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 3(0.5)
12	바인더 3	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 4(0.5)
13	바인더 4	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 1(0.5)
14	바인더 4	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 2(0.5)
15	바인더 4	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 3(0.5)

16	바인더 4	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 4(0.5)
17	바인더 5	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 2(0.5)
18	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 1(1.0)
19	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 2(2.0)
20	바인더 1	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트	화합물 3(3.0)

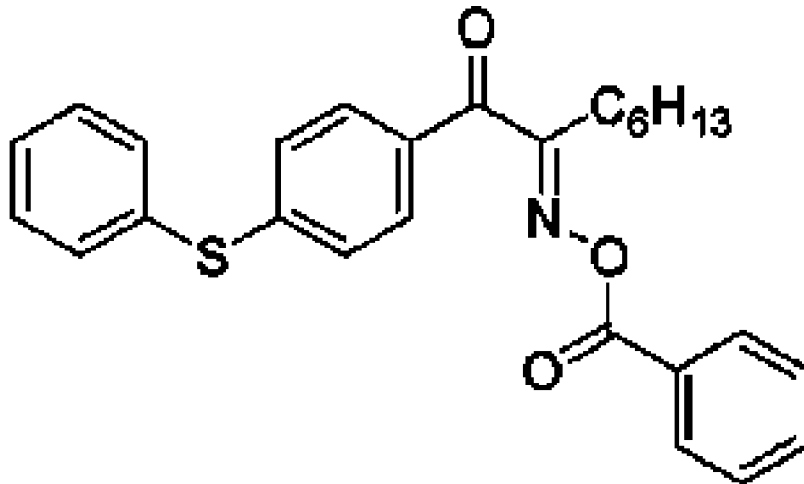
[120]

[121] 비교예 1 내지 3: 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물의 제조

[122] 광중합 개시제로 각각 하기 화합물 5, 6, 및 7을 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 비교예 1 내지 3의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

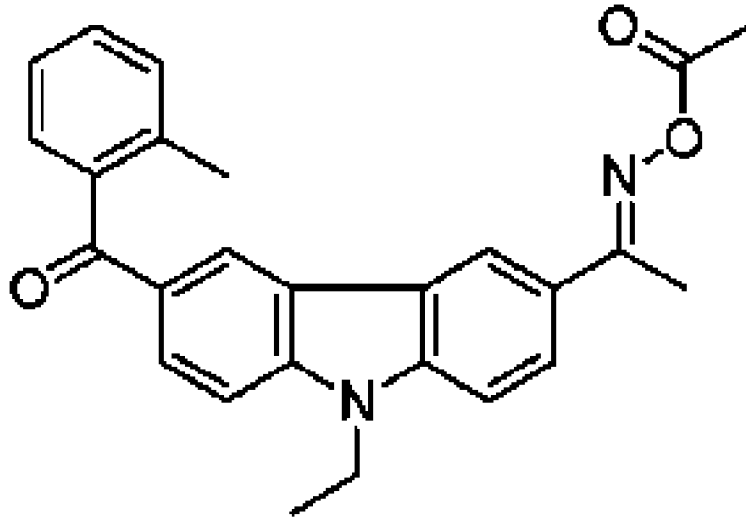
[123] [화합물 5]

[124]



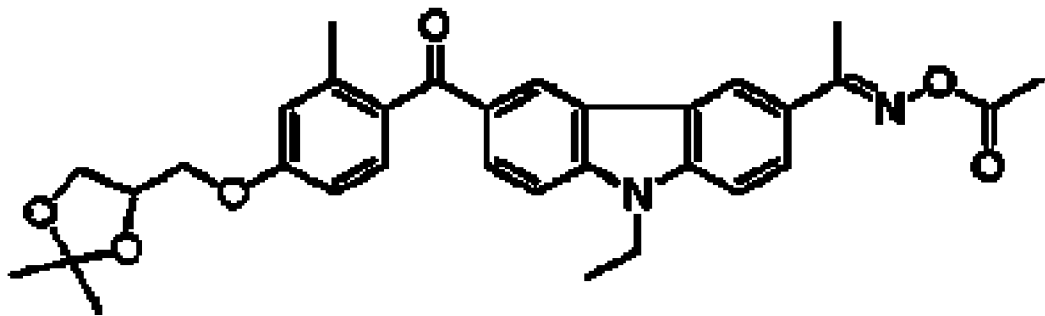
[125] [화합물 6]

[126]



[127] [화합물 7]

[128]

[129] 비교예 4 내지 6: 용해도 평가용 포토레지스트 조성물의 제조

[130] 광중합 개시제로 상기 화합물 6을 각각 1.0 중량%, 2.0 중량%, 3.0 중량% 사용하고 용해도 확인을 위해 카본블랙은 첨가하지 않은 상태로 다른 성분 및 교반 방법은 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[131]

[132] [물성 평가]

[133] 상기 실시예 1 내지 17 및 비교예 1 내지 3의 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물의 평가는 유리 기판 위에서 실시하였으며, 포토레지스트 조성물의 감도, 패턴 특성, 면저항 등의 성능을 측정하여 그 평가 결과를 하기 표 2에 나타냈다.

[134] 1) 감도

[135] 유리 기판 위에 포토레지스트를 스핀 코팅하여 100 °C에서 90초 동안 전열처리 후 약 1.9 μ m두께의 도막을 형성하였다. 포토마스크를 이용하여 노광 값을 150 μ m하여 고압 수은 램프로 20 mJ/cm²부터 10 mJ/cm²씩 증가시켜가면서 형성되는 패턴의 C.D.(Critical demension)를 측정하였다. 노광한 후 0.04% KOH 수용액에서 현상하였다. 그 후에 순수로 세정하고 건조시켜 230 °C의 컨벡션 오븐에서 30분간 포스트베이킹(postbake)을 하여 블랙매트릭스 패턴을

형성하였다. 감도는 패턴의 C.D.(Critical demension) 의 크기가 포화되는 노광량을 각 샘플의 감도로 표시 하였다.

[136] 2) 표면경화도

[137] 상기 감도 평가에서 결정된 노광량에서 노광, 현상 후, 블랙매트릭스 표면에 발생한 핀홀의 개수가 10mm X 10mm 내에 0~3개 미만은 ○, 3~7개 미만은 △, 7개 이상은 X로 판정하였다.

[138] 3) 현상공정 특성

[139] 상기 감도 평가에서 결정된 노광량에서 노광 후, 현상을 실시하여 비노광부의 현상시간을 BT, 노광부 패턴 10 μ m의 peeling시간을 BP로 하여 현상공정 범위 (BP-BT)를 판정하였다.

[140] 4) 반사율

[141] 블랙매트릭스 조성물을 기판 위에 스핀 코터를 이용하여 도포한 후, 프리 베이크(prebake), 노광 및 포스트 베이크(postbake) 등의 공정을 거쳐 형성된 블랙매트릭스의 반사율을 측정하였다.

[142] 5) 용해도

[143] 상기 실시예 18 내지 20 및 비교예 4 내지 6에서 제조한 용해도 조성물의 평가는 조성물을 투명한 유리 용기에서 배합 후, 상온조건에서 48 시간 방치 후 조성물의 혼탁 정도에 따라 용해성 우수는 ◎, 용해성 양호는 ○, 용해성 불량은 X로 용해도 판정을 하였고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 여기에서 혼탁은 광중합 개시제 함량이 과량으로 함유되어 있을 경우 용해도 저하로 인하여 석출물이 발생하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

[144] [Table 2]

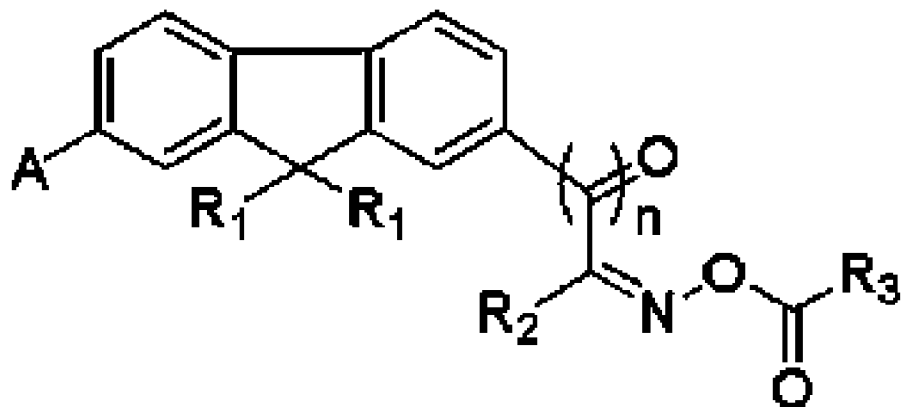
실시예	감도	표면경화도	현상공정범위(초)	반사율(%)	용해도
1	60	○	80	6.5	-
2	80	○	60	6.7	-
3	90	△	40	6.5	-
4	120	△	30	6.7	-
5	40	○	110	6.4	-
6	60	○	70	6.4	-
7	60	○	70	6.5	-
8	80	△	50	6.3	-
9	40	○	110	6.4	-
10	60	○	70	6.3	-
11	60	○	70	6.4	-
12	80	△	50	6.5	-
13	60	○	100	5.8	-
14	80	○	80	5.9	-
15	90	○	80	6.1	-
16	120	△	60	6.0	-
17	60	○	100	5.9	-
18	< 40	○	100	-	⊙
19	< 40	○	120	-	⊙
20	< 40	○	120	-	⊙
비교예 1	150	X	10	7.4	-
비교예 2	70	△	70	7.8	-
비교예 3	80	△	70	7.2	-
비교예 4	< 40	○	80	-	○
비교예 5	< 40	○	90	-	X
비교예 6	< 40	○	100	-	X

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물을 광중합 개시제로 포함하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)사이클로알킬이고;

A는 수소, (C1-C20)알킬, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알킬, 히드록시(C1-C20)알콕시(C1-C20)알킬, (C3-C20)사이클로알킬, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이고;

n은 0 또는 1이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 브로모, 클로로, 아이오도, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 티페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, *n*-프로필옥시, *i*-프로필옥시, *n*-부톡시, *i*-부톡시, *t*-부톡시, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시*n*-프로필, 히드록시*n*-부틸, 히드록시*i*-부틸, 히드록시*n*-펜틸, 히드록시*i*-펜틸, 히드록시*n*-헥실, 히드록시*i*-헥실, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시에톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 히드록시에톡시펜틸 또는 히드록시에톡시헥실인 것을 특징으로

- 하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 조성물은 바인더 수지, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물, 상기 화학식 1의 광중합 개시제 및 착색제를 포함하는 것을 특징으로 하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 바인더 수지는 아크릴계 수지, 카도계 수지 및 실리콘계 수지 중 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 착색제는 카본블랙, 티탄블랙, 아세킬렌블랙, 아닐린블랙, 퍼릴렌블랙, 티탄산스트론튬, 산화크롬 및 세리아 중에서 선택되는 적어도 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 착색제의 함량은 바인더 수지 100 중량부 기준으로 1 내지 300 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 조성물은 티옥산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 티올계 화합물, 및 화학식 1로 표시되는 화합물 이외의 O-아실옥심계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 추가 광중합 개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 블랙매트릭스 포토레지스트 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012191**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i, G09F 9/00(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 7/028; C07C 251/66; C07D 209/88; G03F 7/031; G03F 7/004; C07D 209/82; C07C 323/47; C08F 2/48; C07D 209/86; G03F 7/027; G09F 9/00

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: oximester fluorene derivative, photopolymerization initiator, black matrix photoresist, binder, carbon black, reflectivity, color difference, liquid crystal display

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1435652 B1 (SAMYANG CORPORATION et al.) 28 August 2014 See abstract; paragraphs [0002], [0018]-[0031], [0215], [0216]; claims 1, 4-7.	1-7
A	KR 10-2013-0124215 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 13 November 2013 See abstract; paragraphs [0117]-[0125]; claims 1-5, 7.	1-7
A	US 2001-0012596 A1 (KUNIMOTO, K. et al.) 09 August 2001 See abstract; paragraph [0097]; compound 41 of table 1; claims 1-17.	1-7
A	KR 10-2013-0115272 A (BASF SE.) 21 October 2013 See abstract; claims 1-4, 6, 7, 10, 14, 17, 18.	1-7
A	US 8133656 B2 (SAWAMOTO, D. et al.) 13 March 2012 See abstract; column 1, line 50-column 2, line 51; compound 20 of column 8; claims 1-6.	1-7



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

24 MARCH 2016 (24.03.2016)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2016 (28.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/012191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1435652 B1	28/08/2014	WO 2015-108386 A1	23/07/2015
KR 10-2013-0124215 A	13/11/2013	CN 104661997 A	27/05/2015
		EP 2845845 A1	11/03/2015
		JP 2015-523318 A	13/08/2015
		TW 201345882 A	16/11/2013
		TW 1472507 B	11/02/2015
		US 2015-0111152 A1	23/04/2015
		WO 2013-165207 A1	07/11/2013
US 2001-0012596 A1	09/08/2001	AT 500127 A1	15/10/2005
		AU 2000-72267 A1	21/06/2001
		AU 2000-72267 B2	01/09/2005
		AU 782837 B2	01/09/2005
		BE 1013872 A5	05/11/2002
		BR 0006379 A	24/07/2001
		CA 2328376 A1	15/06/2001
		CH 694731 A5	30/06/2005
		CN 1299812 A	20/06/2001
		CZ 20004636 A3	15/08/2001
		DE 10061947 A1	21/06/2001
		DK 200001878 A	16/06/2001
		ES 2177438 A1	01/12/2002
		ES 2177438 B1	16/10/2004
		FI 20002730 A0	13/12/2000
		FR 2802528 A1	22/06/2001
		GB 2358017 A	11/07/2001
		GB 2358017 B	13/03/2002
		IT 1319688 B1	23/10/2003
		IT MI20002676 A1	12/06/2002
		JP 2001-233842 A	28/08/2001
		JP 5289649 B2	11/09/2013
		KR 10-0680729 B1	12/02/2007
		KR 10-2001-0082580 A	30/08/2001
		MY 120488 A	31/10/2005
		NL 1016815 A1	18/06/2001
		NL 1016815 C2	14/05/2002
		SE 0004564 A	12/06/2002
		SE 0004564 D0	11/12/2000
		SE 522774 C2	02/03/2004
		TW 499411 A	21/08/2002
		US 2005-0191567 A1	01/09/2005
		US 6949678 B2	27/09/2005
		US 7381842 B2	03/06/2008
KR 10-2013-0115272 A	21/10/2013	CN 103153952 A	12/06/2013
		EP 2625166 A1	14/08/2013
		EP 2625166 B1	24/09/2014
		JP 2014-500852 A	16/01/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/012191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 8133656 B2	13/03/2012	US 2013-0188270 A1	25/07/2013
		US 9051397 B2	09/06/2015
		WO 2012-045736 A1	12/04/2012
		CN 101528682 A	09/09/2009
		CN 101528682 B	08/08/2012
		EP 2128132 A1	02/12/2009
		EP 2128132 A4	25/04/2012
		EP 2128132 B1	15/01/2014
		JP 5179379 B2	10/04/2013
		KR 10-1471644 B1	10/12/2014
		KR 10-2009-0093933 A	02/09/2009
		TW 200900378 A	01/01/2009
		TW 1411598 B	11/10/2013
		US 2010-0075254 A1	25/03/2010
		WO 2008-078686 A1	03/07/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i, G09F 9/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/028; C07C 251/66; C07D 209/88; G03F 7/031; G03F 7/004; C07D 209/82; C07C 323/47; C08F 2/48; C07D 209/86; G03F 7/027; G09F 9/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 옥심에스테르 플루오렌 유도체, 광증합 개시제, 블랙매트릭스 포토레지스트, 바인더, 카본블랙, 반사율, 색차, 액정디스플레이

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1435652 B1 (주식회사 삼양사 등) 2014.08.28 요약; 단락 [0002], [0018]-[0031], [0215], [0216]; 청구항 1, 4-7 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0124215 A (한국화학연구원 등) 2013.11.13 요약; 단락 [0117]-[0125]; 청구항 1-5, 7 참조.	1-7
A	US 2001-0012596 A1 (KUNIMOTO, K. 등) 2001.08.09 요약; 단락 [0097]; 표 1의 화합물 41; 청구항 1-17 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0115272 A (바스프 에스이) 2013.10.21 요약; 청구항 1-4, 6, 7, 10, 14, 17, 18 참조.	1-7
A	US 8133656 B2 (SAWAMOTO, D. 등) 2012.03.13 요약; 컬럼 1, 라인 50 - 컬럼 2, 라인 51; 컬럼 8의 화합물 20; 청구항 1-6 참조.	1-7

☐ 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

2016년 03월 24일 (24.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 28일 (28.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

특허청장

전화번호 +82-42-481-8112



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1435652 B1	2014/08/28	WO 2015-108386 A1	2015/07/23
KR 10-2013-0124215 A	2013/11/13	CN 104661997 A	2015/05/27
		EP 2845845 A1	2015/03/11
		JP 2015-523318 A	2015/08/13
		TW 201345882 A	2013/11/16
		TW 1472507 B	2015/02/11
		US 2015-0111152 A1	2015/04/23
		WO 2013-165207 A1	2013/11/07
US 2001-0012596 A1	2001/08/09	AT 500127 A1	2005/10/15
		AU 2000-72267 A1	2001/06/21
		AU 2000-72267 B2	2005/09/01
		AU 782837 B2	2005/09/01
		BE 1013872 A5	2002/11/05
		BR 0006379 A	2001/07/24
		CA 2328376 A1	2001/06/15
		CH 694731 A5	2005/06/30
		CN 1299812 A	2001/06/20
		CZ 20004636 A3	2001/08/15
		DE 10061947 A1	2001/06/21
		DK 200001878 A	2001/06/16
		ES 2177438 A1	2002/12/01
		ES 2177438 B1	2004/10/16
		FI 20002730 A0	2000/12/13
		FR 2802528 A1	2001/06/22
		GB 2358017 A	2001/07/11
		GB 2358017 B	2002/03/13
		IT 1319688 B1	2003/10/23
		IT MI20002676 A1	2002/06/12
		JP 2001-233842 A	2001/08/28
		JP 5289649 B2	2013/09/11
		KR 10-0680729 B1	2007/02/12
		KR 10-2001-0082580 A	2001/08/30
		MY 120488 A	2005/10/31
		NL 1016815 A1	2001/06/18
		NL 1016815 C2	2002/05/14
		SE 0004564 A	2002/06/12
		SE 0004564 D0	2000/12/11
		SE 522774 C2	2004/03/02
		TW 499411 A	2002/08/21
		US 2005-0191567 A1	2005/09/01
		US 6949678 B2	2005/09/27
		US 7381842 B2	2008/06/03
KR 10-2013-0115272 A	2013/10/21	CN 103153952 A	2013/06/12
		EP 2625166 A1	2013/08/14
		EP 2625166 B1	2014/09/24
		JP 2014-500852 A	2014/01/16

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2013-0188270 A1	2013/07/25
		US 9051397 B2	2015/06/09
		WO 2012-045736 A1	2012/04/12
US 8133656 B2	2012/03/13	CN 101528682 A	2009/09/09
		CN 101528682 B	2012/08/08
		EP 2128132 A1	2009/12/02
		EP 2128132 A4	2012/04/25
		EP 2128132 B1	2014/01/15
		JP 5179379 B2	2013/04/10
		KR 10-1471644 B1	2014/12/10
		KR 10-2009-0093933 A	2009/09/02
		TW 200900378 A	2009/01/01
		TW I411598 B	2013/10/11
		US 2010-0075254 A1	2010/03/25
		WO 2008-078686 A1	2008/07/03