(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월30일
(11) 등록번호 10-1311818
(24) 등록일자 2013년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7026712
(22) 출원일자(국제) 2007년03월21일
심사청구일자 2011년09월27일
(85) 번역문제출일자 2008년10월30일
(65) 공개번호 10-2008-0108594
(43) 공개일자 2008년12월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/052671
(87) 국제공개번호 WO 2007/113107
국제공개일자 2007년10월11일
(30) 우선권주장
06111989.7 2006년03월30일
유럽특허청(EPO)(EP)
06119172.2 2006년08월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050020653 A
KR1020040012637 A
JP2000122280 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
휠츨레 다니엘
스위스 체하-4800 조핑겐 비팡슈트라쎄 12
드 케이저 헤라르뒤스
스위스 체하-4125 리헨 슈타인그루벤벡 158
크라춘 릴리아나
미국 뉴욕주 10512 카멜 마제스틱 릿지 87
(74) 대리인
장훈

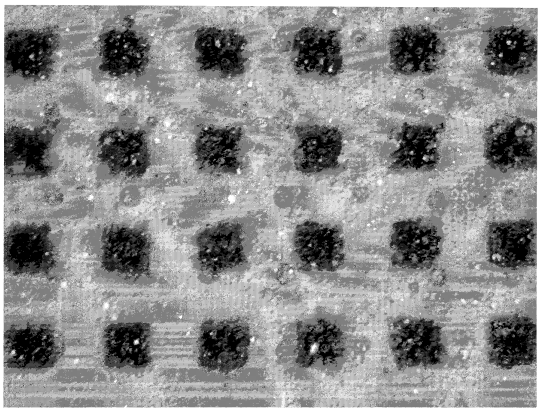
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 **전자 종이 디스플레이 디바이스에 사용하기 위한 컬러 필터용 감광성 레지스트 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 착색제를 포함하는 감광성 레지스트 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 전자 종이 디스플레이 디바이스, 컬러 이미지 픽업 소자 등에 사용하기 위한 컬러 필터의 제조를 위해 유리하게 사용되는 감광성 레지스트 조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

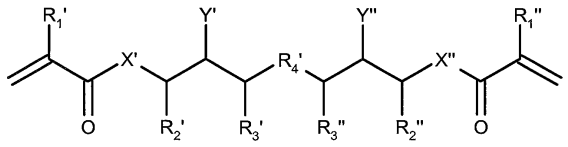


특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 디아크릴레이트 단량체(A), 유기 안료 및 카본 블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 착색제(B), 카복실 그룹을 함유하는 결합제 중합체(C) 및 광중합 개시제(D)를 포함하는 컬러 필터 제조용 감광성 레지스트 조성물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1', R_1'', R_2', R_2'', R_3' 및 R_3''는 각각 독립적으로 H, E에 의해 치환될 수 있고/있거나 D에 의해 차단될 수 있는 C_1-C_{18}알킬, E에 의해 치환될 수 있는 C_6-C_{30}아릴, E에 의해 치환될 수 있는 C_2-C_{30}헤테로아릴, $-SR^5$ 또는 $-NR^5R^6$이고;

R_4'는 E에 의해 치환될 수 있고/있거나 D에 의해 차단될 수 있는 C_1-C_{18}알킬렌이고;

D는 -CO-, -COO-, -OCOO-, -S-, -SO-, $-SO_2$-, -O-, $-NR^5$- 또는 $-POR^5$-이고;

E는 $-OR^5$, $-SR^5$, $-NR^5R^6$, $-COR^8$, $-COOR^7$, $-CONR^5R^6$, -CN, $-OCOOR^7$ 또는 할로겐이고;

R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시에 의해 치환되는 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18}알킬이거나; 또는 R^5 및 R^6은 함께 5원 또는 6원 환을 형성하고,

R^7은 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1- C_{18}알킬; -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18}알킬이고;

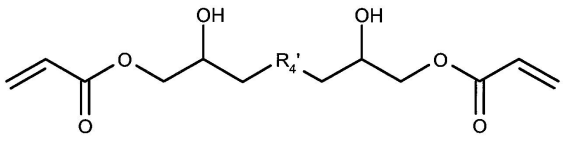
Y' 및 Y"는 서로 독립적으로 -OH이고;

X' 및 X"는 서로 독립적으로 O 또는 S이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 II의 디아크릴레이트 단량체(A)를 포함하는 감광성 레지스트 조성물.

화학식 II



위의 화학식 II에서,

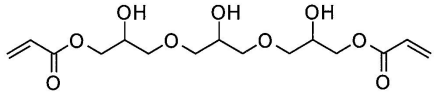
R_4'는 E에 의해 치환될 수 있고/있거나 D에 의해 차단될 수 있는 C_1-C_{18}알킬렌이고;

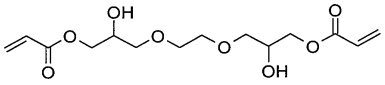
D는 -CO-, -COO-, -OCOO-, -S-, -SO-, $-SO_2$-, -O-, $-NR^5$- 또는 $-POR^5$-이고;

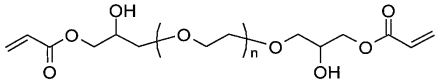
E는 $-OR^5$, $-SR^5$, $-NR^5R^6$, $-COR^8$, $-COOR^7$, $-CONR^5R^6$, -CN, $-OCOOR^7$ 또는 할로겐이다.

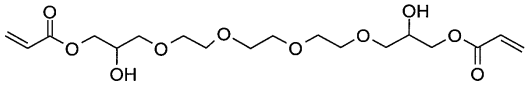
청구항 3

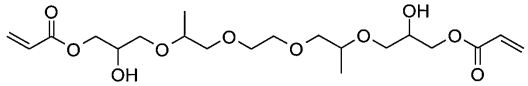
제1항에 있어서, 상기 디아크릴레이트 단량체(A)가 화학식

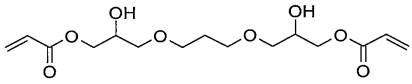

,

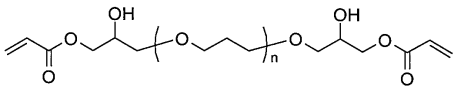

,

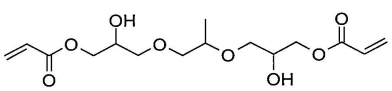

,

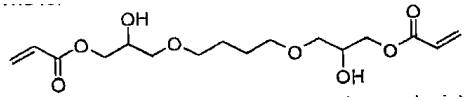

,

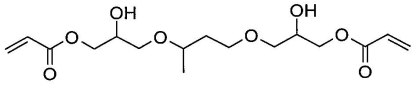

,

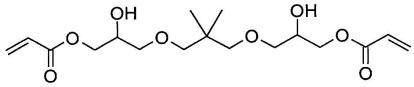

,

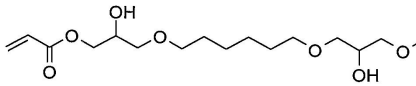

,

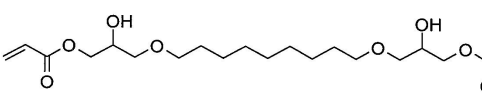

,

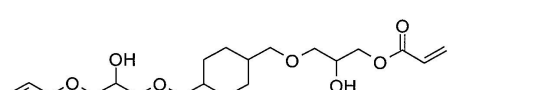

,


,


,


,


,


및

의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 상기 화학식에서 n이 1

내지 10의 정수인, 감광성 레지스트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 착색제(B) 100중량부를 기준으로 하여, 결합제 중합체(C) 10 내지 1,000중량부; 결합제 중합체(C) 100중량부를 기준으로 하여, 디아크릴레이트 단량체(A) 5 내지 500중량부; 및 전체 디아크릴레이트 단량체(A) 100중량부를 기준으로 하여, 광중합 개시제(D) 0.01 내지 200중량부를 포함하는 감광성 레지스트 조성물.

청구항 5

결합제 중합체, 제1항에 따르는 디아크릴계 단량체, 광중합 개시제 및 착색제를 포함하고; 상기 착색제가 C.I. 피그먼트 레드 7, 9, 14, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 81:1, 81:2, 81:3, 97, 122, 123, 146, 149, 168, 177, 178, 180, 184, 185, 187, 192, 200, 202, 208, 210, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 246, 254, 255, 264, 272 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적색 안료를 포함하고; 피복 필름 중 적색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡인, 감광성 레지스트 조성물의 피복 필름.

청구항 6

결합제 중합체, 제1항에 따르는 디아크릴계 단량체, 광중합 개시제 및 착색제를 포함하고; 상기 착색제가 C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 36, 37 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 녹색 안료를 포함하고; 피복 필름 중 녹색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡인, 감광성 레지스트 조성물의 피복 필름.

청구항 7

결합제 중합체, 제1항에 따르는 디아크릴계 단량체, 광중합 개시제 및 착색제를 포함하고; 상기 착색제가 C.I. 피그먼트 블루 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 청색 안료를 포함하고; 피복 필름 중 청색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡인, 감광성 레지스트 조성물의 피복 필름.

청구항 8

적색 감광성 레지스트 층, 녹색 감광성 레지스트 층 및 청색 감광성 레지스트 층을 포함하고, 여기서 상기 적색 감광성 레지스트 층이 제5항의 피복 필름을 포함하고, 상기 녹색 감광성 레지스트 층이 제6항의 피복 필름을 포함하고, 상기 청색 감광성 레지스트 층이 제7항의 피복 필름을 포함하는, 컬러 필터.

청구항 9

감광성 레지스트 층을 형성하는 단계, 감광성 레지스트 층을 노광시키는 단계, 및 감광성 레지스트 층을 현상하는 단계를 포함하고, 여기서, 상기 감광성 레지스트 층이 제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 감광성 레지스트 조성물을 포함하는, 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 감광성 레지스트 층이 인쇄 기술에 의해 침착되는, 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 11

제9항의 방법에 의해 제조된 컬러 필터.

청구항 12

제11항의 컬러 필터를 사용하는 전자 종이 디스플레이 디바이스.

청구항 13

제9항에 있어서, 포스트베이크 공정을 수행하지 않는, 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 14

삭제

명 세 서

[0001] 본 발명은 감광성 레지스트 조성물에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 액정 디스플레이 디바이스 및 고체 이미징 소자에 유용한 컬러 필터 중에 컬러 필터 세그먼트들, 예를 들면, 적색-, 녹색-, 청색-, 황색-, 오렌지색-, 시안- 및 마젠타-컬러 필터 세그먼트 및 흑색 매트릭스의 형성에 유용한 고도로 민감한 감광성 레지스트 조성물에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 당해 감광성 레지스트 조성물을 사용하여 형성된 컬러 필터; 및 이에 따라 형성된 컬러 필터의 전자 종이 디스플레이 디바이스, 컬러 이미지 픽업 소자 등에서의 용도에 관한 것이다.

[0002] 전자 종이(electric paper) 또는 e-종이(e-paper)는 1장의 종이 위에 텍스트가 재기록되는 것이 허용되는 신흥 기술이다. "종이"는 실제로 전하에 응답하는 작은 볼들을 함유하는 도전성 플라스틱을 사용하는 유기 전자공학으로 제조되고, 화소들이 컴퓨터 모니터 상에서 변화하는 것과 많이 동일한 방식으로 해당 페이지를 변화시킨다.

[0003] 전자 종이는 컴퓨터 모니터의 몇 가지 한계를 극복한다. 예를 들면, 모니터의 백라이팅은 사람 눈에 너무 강하지만, 전자 종이는 통상의 종이와 마찬가지로 빛을 반사한다. 비스듬히 읽는 것이 평면 스크린 모니터보다 용이하다. 전자 종이는 플라스틱으로 제조되기 때문에, 가요성이 될 가능성을 갖는다. 전자 종이는 경량이며 저렴할 가능성이 있다.

[0004] 전자 종이는 1970년대에 닉 쉐리돈(Nick Sheridon)에 의해 제록스의 팔로 알토 리서치 센터(Palo Alto Research Center)에서 최초로 개발하였다. 자이리콘(Gyricon)이라 불리는 최초의 전자 종이는, 한쪽이 흑색이고 다른 쪽이 백색인 작은 정전기적으로 하전된 볼들로 이루어졌다. 종이의 "텍스트"는 볼들을 위 또는 아래로 회전시키는 전기장의 존재에 의해 변경하였다.

[0005] 1990년대에 또 다른 종류의 전자 종이는 조셉 제이콥슨(Joseph Jacobson)에 의해 발명하였다. 이는 착색된 오일 내에 현탁된 전기적으로 하전된 백색 입자들로 충전된 작은 마이크로캡슐들을 사용하였다. 초기 버전들에서 기저 회로는, 백색 입자들이 캡슐의 상부에 있는지(그 결과, 이는 관찰자에게 백색으로 보였다) 또는 캡슐의 바닥에 있는지(그 결과, 관찰자에게 오일의 색채가 보였다)를 조절한다. 이는 본질적으로 잘 공지된 전기 영동 디스플레이 기술의 재도입이었지만, 마이크로캡슐의 사용에 의해, 유리 대신에 가요성 플라스틱 시트 위에 디스플레이가 사용 가능하였다. 당해 분야의 기술을 개발하는 다수의 회사들에 의해 전자 종이에 대한 다수의 접근법들이 존재한다. 전자 종이에 적용되고 있는 다른 기술들로는, 액정 디스플레이, 전기변색 디스플레이, 및 큐슈 유니버시티(Kyushu Univerisity)의 에치-A-스케치(Etch-A-Sketch)의 전자적 등가물의 변형들이 포함된다. 전자 종이의 하나의 형태 또는 다른 형태는 자이리콘(Gyricon)(제록스로부터 분사), 필립스 일렉트로닉스(Philips Electronics), 켄트 디스플레이즈(Kent Displays)(콜레스테릭 디스플레이), 엔테라(Ntera)(전기변색 나노크로믹 디스플레이) 및 다수의 다른 회사들에 의해 개발되고 있다.

[0006] 착색된 전자 종이 디스플레이를 개발할 필요성이 있다. 원칙적으로, 착색된 디스플레이를 얻기 위한 2가지 상이한 방식들이 존재한다. 먼저, 백색 입자들을 착색된(RGB/CYM) 입자들로 대체할 수 있고, 그렇지 않으면, 전자 종이 디스플레이의 최상단 위에 컬러 필터를 도포함으로써 대체할 수 있다.

[0007] 강성 전자 종이 디스플레이는 별개의 유리 기판 위에 제조된 컬러 필터를 사용할 수 있다. 그러나, 이는 고가의 접근법으로, 전자 종이 디스플레이의 최상단 위에 컬러 필터를 갖는 제2의 유리 기판의 필수적인 적층으로 인하여, 실현이 용이하지 않다. 가요성 전자 종이 디스플레이는 이러한 적층 방법을 전혀 사용할 수 없다.

[0008] 대체하는 저렴한 방법은 전자 종이 층 위에 컬러 필터를 직접 패턴화시키는 것이다. 컬러 필터를 형성하기 위해, 감광성 레지스트 조성물이 사용된다. 당해 조성물에는 높은 감광성, 기판에 대한 접착성, 내약품성 등이 요구된다. 일반적으로, 이와 같은 감광성 레지스트 조성물을 사용하여 컬러 필터를 형성하기 위해, 광 스크리닝 층 패턴이 투명 기판 위에 형성되고, 내부에 분산된 착색제를 갖는 감광성 레지스트 조성물이 기판에 도포되고, 포토마스크를 통해 방사선에 노광되어 현상되고, 비노광 부분들이 현상액에 의해 용해되어 화소 패턴이 형성된다. 적색, 녹색 및 청색 착색제가 착색제로서 사용된다. 통상적으로 사용되는 감광성 레지스트 조성물은 (메트)아크릴산과 같은 산성 작용 그룹, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트와 같은 다작용성 단량체, 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤과 같은 광중합 개시제를 함유하는 수지를 포함한다.

[0009] 그러나, 현존하는 컬러 필터 레지스트에 의해, 당해 레지스트가 적어도 200℃의 온도에서 최종 경화 단계를 필요로 한다는 사실로 인하여, 전자 종이 층 위에 컬러 필터를 직접 패턴화하는 것은 불가능하다. 당해

온도에서, 흑색 및 백색 입자들이 분산된 캡슐들은 완전히 파괴될 것이다. 당해 포스트베이크(postbake) 단계를 생략하는 것은, 현재의 최신의 레지스트에 의해서는 불가능하다. 컬러에 따라 약 40 내지 50% 정도에 이르는 아크릴레이트 단량체의 광-유도된 가교는, 컬러 필터가 순차적로 이루어진 3개의 층들, R, G 및 B로 구성된다는 사실의 관점에서, 제2 및 제3 층에 반하여 충분한 내약품성을 위해 충분하지는 않다.

[0010] 저온 용도를 위한 컬러 필터 레지스트는, 예를 들면, 문헌[참조: Yoshimoto, Yasufumi, "Photocurable composition containing alkali-soluble resin, color filiter using the composition, and formation of pattern using the composition", Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2004), JP-2004-083754 A2; and Imamura, Naota, "Light-sensitive color resin compostion for manufacturing color filters of liquid crystal displays", Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2003), JP-2003-330184 A2]에 기재되어 있다. 그러나, 경화 온도를 낮추기 위해 레지스트 내에 여분의 부가물(에폭사이드, 과산화물)을 사용하는 것이 필수적이다. 열 경화 단계가 생략될 수 있다는 암시는 없다.

[0011] 본 발명의 목적은 컬러 필터용 신규한 감광성 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 놀랍게도, 선행 기술에 사용된 아크릴계 단량체보다 더욱 반응성이고, 고도로 접착성이지만, 더욱 가요성인 선택된 디아크릴레이트 단량체를 사용함으로써, 한 가지 용액을 발견하였다. 이렇게 선택된 디아크릴레이트 단량체를 사용함으로써 광중합에 의해 약 80%의 충분한 가교도를 이미 달성할 수 있고, 생성된 층은 후속 컬러 필터 레지스트들에 대해 매우 양호한 내성을 갖는다. 더 높은 가교도를 달성하기 위해, 이러한 선택된 디아크릴레이트 단량체를 사용하는 것은, 우수한 분산 안정성, 용해도 및 내약품성과 같은 물리적 특성의 유지와 양립될 수 있다. 포스트베이크 단계를 제외하는 효과는 분명하다. 포스트베이크 단계가 없음으로써 단계들의 양이 감소하고, 제조 공정이 더욱 저렴해진다. 그러나, 가장 큰 이점은, 저온 기판의 사용이 현재 가능하다는 것이다.

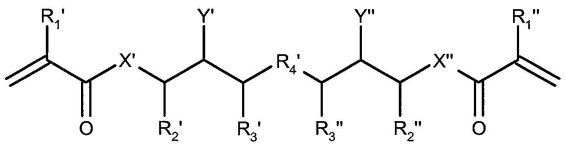
[0013] 본 발명의 목적은, 저온 용도와 관련하여, 컬러 필터의 제조에 적합한 감광성 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 전자 종이 디스플레이 디바이스에 사용하기 위한 컬러 필터의 제조에 적합한 감광성 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적들 및 이점들은 다음의 설명으로부터 명백해질 것이다.

[0016] 본 발명에 따라, 먼저, 본 발명의 상기 목적들 및 이점들은 화학식 I의 디아크릴레이트 단량체(A)를 포함하는 감광성 레지스트 조성물에 의해 달성될 수 있다.

화학식 I

[0017] 

[0018] 위의 화학식 I에서,

[0019] R_1', R_1'', R_2', R_2'', R_3' 및 R_3''는 각각 독립적으로 H, E에 의해 치환될 수 있고/있거나 D에 의해 차단될 수 있는 C_1-C_{18}알킬, E에 의해 치환될 수 있는 C_6-C_{30}아릴, E에 의해 치환될 수 있는 C_2-C_{30}헤테로아릴, $-SR^5$ 또는 $-NR^5R^6$이고;

[0020] R_4'는 E에 의해 치환될 수 있고/있거나 D에 의해 차단될 수 있는 C_1-C_{18}알킬이고;

[0021] D는 -CO-, -COO-, -OCOO-, -S-, -SO-, $-SO_2$-, -O-, $-NR^5$- 또는 $-POR^5$-이고;

[0022] E는 $-OR^5$, $-SR^5$, $-NR^5R^6$, $-COR^8$, $-COOR^7$, $-CONR^5R^6$, -CN, $-OCOOR^7$ 또는 할로겐이고;

[0023] R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시에 의해 치환되는 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18}알킬이거나; 또는 R^5 및 R^6은 함께 5원 또는 6원 환을 형성하고,

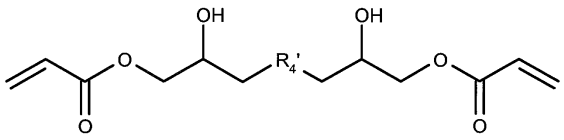
[0024] R^7은 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1- C_{18}알킬; -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18}알킬이고;

[0025] Y' 및 Y"는 서로 독립적으로 -OH 또는 할로겐이고;

[0026] X' 및 X"는 서로 독립적으로 O 또는 S이다.

[0027] 바람직하게는, 본 발명의 감광성 레지스트 조성물은 화학식 II의 디아크릴레이트 단량체(A)를 포함한다.

화학식 II



[0028]

[0029] 위의 화학식 II에서,

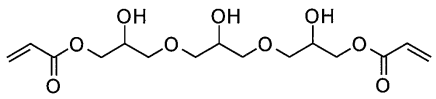
[0030] R_4'는 E에 의해 치환될 수 있고/있거나 D에 의해 차단될 수 있는 C_1-C_{18}알킬이고;

[0031] D는 -CO-, -COO-, -OCOO-, -S-, -SO-, -SO_2-, -O-, -NR^5- 또는 -POR^5-이고;

[0032] E는 -OR^5, -SR^5, -NR^5R^6, -COR^8, -$COOR^7$, -$CONR^5R^6$, -CN, -$OCOOR^7$ 또는 할로겐이다.

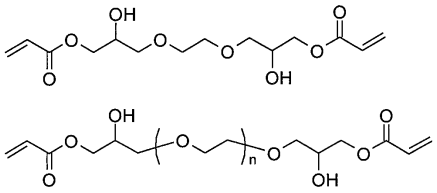
[0033] 더욱 바람직하게는, 본 발명의 감광성 레지스트 조성물은 다음의 그룹으로부터 선택된 디아크릴레이트 단량체(A)를 포함한다.

[0034] (1) 글리세롤 1,3-글리세롤레이트 디아크릴레이트:



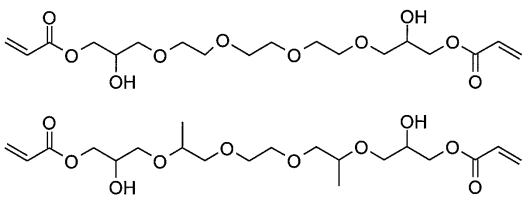
[0035]

[0036] (2) 에틸렌 글리콜 및 폴리(에틸렌 글리콜) 글리세롤레이트 디아크릴레이트(여기서, n은 1 내지 10의 정수이다):



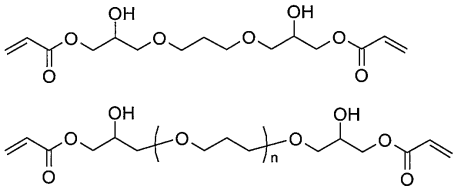
[0037]

[0038] (3) 프로폭시화 에틸렌 글리콜 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



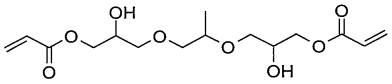
[0039]

[0040] (4) 1,3-프로필렌 글리콜 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리세롤레이트 디아크릴레이트(여기서, n은 1 내지 10의 정수이다):



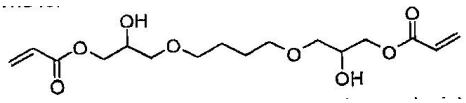
[0041]

[0042] (5) 1,2-프로필렌 글리콜 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



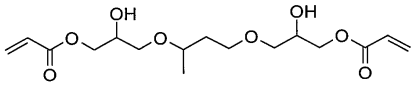
[0043]

[0044] (6) 1,4-부틸렌 글리콜 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



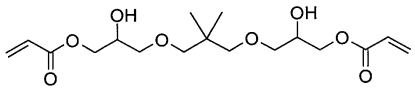
[0045]

[0046] (7) 1,3-부틸렌 글리콜 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



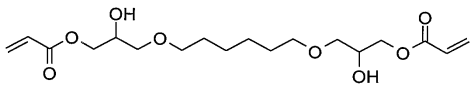
[0047]

[0048] (8) 네오펜틸 글리콜 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



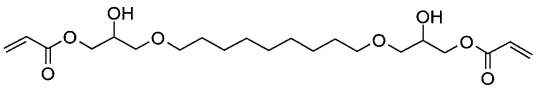
[0049]

[0050] (9) 1,6-헥산디올 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



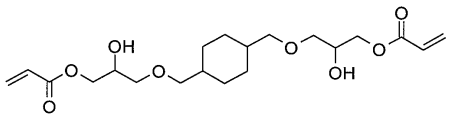
[0051]

[0052] (10) 1,9-노난디올 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



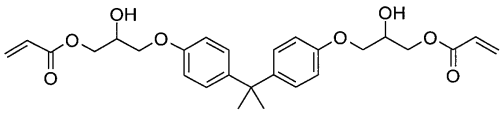
[0053]

[0054] (11) 1,4-디메탄올사이클로헥산 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



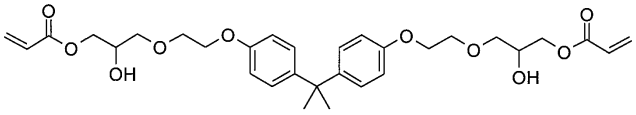
[0055]

[0056] (12) 비스페놀 A 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



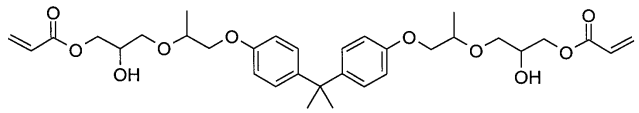
[0057]

[0058] (13) 에톡시화 비스페놀 A 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



[0059]

[0060] (14) 프로폭시화 비스페놀 A 디글리세롤레이트 디아크릴레이트:



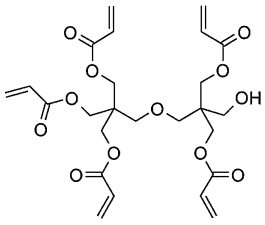
[0061]

[0062] 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트가 디아크릴레이트 단량체(A)로서 사용되는 경우가 특히 바람직하다.

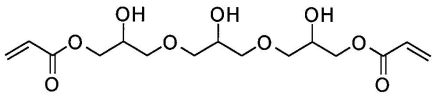
[0063] 위에서 언급된 디아크릴레이트 단량체는 대응하는 디글리시딜 에테르로부터 합성될 수 있고, 이 중 대부분은 구입할 수 있다. 다른 디아크릴레이트 단량체는, 예를 들면, 알드리히(Aldrich)로부터 구입할 수 있다.

[0064] 상기 디아크릴레이트 단량체는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0065] 단량체의 양쪽 말단에 아크릴레이트 그룹을 갖는 폴리글리세롤 유도체를 기본으로 하는 단량체는, 주로 인쇄 플레이트를 위한 가교제로서 문헌에 공지되어 있다. 이들 물질은, 경화를 위한 최종 가열 단계를 제거한 이점을 제공함에 따라 당업계에 주어진 임의의 암시 뿐만 아니라 컬러 필터의 제조와 관련하여 언급되지 않고 있다.

[0066] 컬러 필터 레지스트에서, 광가교는 주로 라디칼 중합 반응을 통해 이루어진다. 광 개시제가 조사되고, 생성된 라디칼들은, 예를 들면, 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체의 이중 결합들과 반응한다. 표준 단량체는 화학식  의 디(펜타에리트리톨) 펜타아크릴레이트이다.

[0067] 통상의 단량체, 예를 들면, 표준 단량체 디(펜타에리트리톨) 펜타아크릴레이트만을 사용하는 경우, 약 40 내지 50%의 가교도가 달성될 수 있다. 그러나, 추가의 가교는 약 200℃에서 포스트베이크를 수행함으로써 달성될 수 있으며, 90 내지 100%의 가교도가 달성된다.

[0068] 표준 레지스트 단량체를 고도로 반응성이지만 작용성이 적은 아크릴레이트 단량체(이 중, 화학식  의 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트가 바람직하고 대표적인 예이다)에 의해 변화시킴으로써, 거의 80%의 가교도가 성취될 수 있으며, 포스트베이크 단계를 불필요하게 한다.

[0069] 포스트베이크 없이, 이러한 컬러 필터 제조 공정 비가역적 열 팽창 또는 수축에 관한 문제 및/또는 전자 종이 디스플레이 디바이스의 캡슐들의 가능한 파괴에 관한 문제 없이 유기 호일 상에서 사용될 수 있다.

[0070] 중요한 파라메터로는 알칼리성 현상액 (테트라메톡시-암모늄 수산화물, $NaHCO_3$, 등)중의 디아크릴레이트 단량체의 반응성 및 중합되지 않은 단량체의 용해도가 비제한적으로 포함된다.

[0071] 임의의 이론으로 한정되지 않고, 모든 파라메터들은 본질적으로 단량체 분자 내의 하이드록실 그룹의 개수 및 위치에 의해 결정된다. 하이드록실 그룹은 단량체의 반응성 및 이의 변환을 개선시키는 한편 알칼리 매질 중에서 물질을 가용화시킨다. 따라서, 개개의 단량체의 구조는 광중합 반응의 속도 및 정도에 강하게 영향을 미친다. 연구들은, 수소 결합 능력이, 국소 점성 효과들로 인한 단량체 예비조직화 및 종결의 억제 둘 다를 통해 총체적인 중합 속도를 증진시킨다는 것을 시사한다. 하이드록실화 시스템은, 증가된 전체적인 전환율을 갖는 통상의 단량체보다 현저히 더욱 큰 중합 속도를 나타낸다. 예를 들면, 문헌[참조: Lee et al, Polymer

preprints 45(2), 49-50, 2004: Influence of hydrogen bonding on the photopolymerisation rates of mono- and multifunctional (meth)acrylates; Jansen, J. F. G. A.; Dias, A.A.; Dorschu, M.; Coussens, B. Macromolecules 2003, 36, 3861-3873; Dickens, S. H.; Stansbury, J. W.; Choi, K. M.; Floyd, C. J. E. Macromolecules 2003, 36, 6043-6053; and Mathias, L. J.; Shemper, B. S.; Alirol, M.; Morizur, J. -F. Macromolecules 2004, 37, 3231-3238]을 참조한다. 유추하여, 시험된 단량체는 최대 반응성 및 최적의 전환을 위해 OH 그룹을 혼입한다.

[0072] 또한, 아크릴레이트 그룹들 사이의 스페이서의 길이는 중요한 위상학적 파라메터이다. 브릿지 길이는 수소 결합을 통해 예비조직화를 달성하는 데 중요한 단량체 형태학적 이동도(conformational mobility), 및 수지 특성에 영향을 미친다. 일반적으로, 양호한 접착성을 갖는 가요성 스페이서가 바람직하다.

[0073] 본 발명의 제2 국면은 상기한 바와 같은 디아크릴레이트 단량체(A)를 포함하고, 착색제(B), 결합제 중합체(C) 및 광중합 개시제(D)를 추가로 포함하는 감광성 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0074] 바람직하게는, 감광성 레지스트 조성물은, 착색제(B) 100중량부를 기준으로 하여, 결합제 중합체(C) 10 내지 1,000중량부; 결합제 중합체(C) 100중량부를 기준으로 하여, 디아크릴레이트 단량체(A) 5 내지 500중량부; 및 전체 디아크릴레이트 단량체(A) 100중량부를 기준으로 하여, 광중합 개시제(D) 0.01 내지 200중량부를 포함한다.

[0075] 감광성 레지스트 조성물은 바람직하게는 용매 약 75%, 적절한 분산제로 안정화된 안료 대략 8%, 메타크릴레이트 결합제(메타크릴산 및 지방족 및/또는 방향족 메타크릴레이트의 공중합체) 8%, 상기한 바와 같은 디아크릴레이트 단량체 8% 및 Irgacure®369와 같은 광 개시제 1%, 또는 다른 공지된 구입 가능한 광개시제를 함유한다.

[0076] 본 발명에서 착색제(B)는 특정 컬러로 제한되지 않으며, 컬러 필터의 적용 목적에 따라 적절히 선택된다. 착색제(B)는 유기 또는 무기 착색제일 수 있다.

[0077] 바람직하게는, 본 발명의 감광성 레지스트 조성물은 유기 착색제 및 카본 블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 착색제(B)를 포함한다.

[0078] 유기 착색제의 대표적인 예로는 염료, 유기 안료, 천연 색소 등이 포함된다. 무기 착색제의 대표적인 예로는 무기 안료, "체질 안료(extender pigment)"라 칭하는 무기 염 등이 포함된다. 고도로 정확한 컬러 발현 및 내열성이 컬러 필터들에 요구되기 때문에, 본 발명에 사용된 착색제는 바람직하게는 고도의 컬러 발현 특성 및 높은 내열성, 특히 높은 내열분해성을 갖는다. 유기 착색제 및/또는 카본 블랙이 일반적으로 사용되고, 유기 안료 및/또는 카본 블랙이 특히 바람직하다.

[0079] 본 발명의 감광성 조성물에 사용될 수 있는 유기 안료의 예가 아래 색지수 번호들로 기재되어 있다.

[0080] 적색 필터 세그먼트를 형성하기 위한 적색 착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 레드 7, 9, 14, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 81:1, 81:2, 81:3, 97, 122, 123, 146, 149, 168, 177, 178, 180, 184, 185, 187, 192, 200, 202, 208, 210, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 246, 254, 255, 264 또는 272와 같은 적색 안료가 사용될 수 있다. 황색 안료 또는 오렌지색 안료가 추가로 적색-착색된 조성물에 사용될 수 있다.

[0081] 황색 필터 세그먼트를 형성하기 위한 황색-착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213 또는 214와 같은 황색 안료가 사용될 수 있다.

[0082] 오렌지색 필터 세그먼트를 형성하기 위한 오렌지색-착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 오렌지 36, 43, 51, 55, 59, 61, 71 또는 73과 같은 오렌지색 안료가 사용될 수 있다.

[0083] 녹색 필터 세그먼트를 형성하기 위한 녹색-착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 녹색 7, 10, 36 또는 37 등의 녹색 안료가 사용될 수 있다. 황색 안료가 녹색-착색된 조성물 중에 배합물로 추가로 사용될 수 있다.

[0084] 청색 필터 세그먼트를 형성하기 위한 청색-착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60 또는 64와 같은 청색 안료가 사용될 수 있다. C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23,

27, 29, 30, 32, 37, 40, 42 또는 50과 같은 보라색 안료가 청색-착색된 조성물에 추가로 사용될 수 있다.

[0085] 시안 필터 세그먼트를 형성하기 위한 시안-착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 블루 15:1, 15:2, 15:4, 15:3, 15:6, 16 또는 81과 같은 청색 안료가 사용될 수 있다.

[0086] 마젠타 필터 세그먼트를 형성하기 위한 마젠타-착색된 조성물에 대해, C.I. 피그먼트 바이올렛 1 및 19, 및 C.I. 피그먼트 레드 144, 146, 177, 169 및 81과 같은 보라색 안료 및 적색 안료가 사용될 수 있다. 황색 안료가 마젠타-착색된 조성물에 추가로 사용될 수 있다.

[0087] 또한, 흑색 매트릭스를 위한 흑색 착색제로서, 카본 블랙, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 안트라퀴논 블랙 안료, 페릴렌 블랙 안료, 특히, C.I. 피그먼트 블랙 6, 7, 12, 20, 31 또는 32가 사용될 수 있다. 이들 중에서, 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙의 표면은, 예를 들면, 수지로 처리될 수 있다.

[0088] 또한, 무기 안료의 예로는 산화티탄, 황산바륨, 황화아연, 황산납, 아연 옐로우, 적색 산화철(III), 카드뮴 레드, 네이비 블루, 프러시안 블루, 산화크롬 그린, 코발트 그린, 앰버, 및 합성 철 블랙이 포함된다. 무기 안료는, 채도가 휘도와 균형을 이루면서, 양호한 코팅 특성, 감광성, 현상 특성을 보장하기 위해, 유기 안료와 배합하여 사용된다.

[0089] 본 발명의 감광성 조성물은 내열성을 저하시키지 않는 양으로 조색(toning)하기 위한 염료를 함유할 수 있다.

[0090] 이들 무기 착색제 중에서, 카본 블랙이 특히 바람직하다.

[0091] 본 발명에서, 상기 착색제는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0092] 이들 착색제 각각의 표면은 사용 전에 중합체에 의해 개질될 수 있다. 착색제의 표면 개질용 중합체는 JP-A 8-259876에 기재된 중합체(본원에 사용된 바의 "JP-A"라는 용어는 "심사되지 않은 공개된 일본국 특허 출원"을 의미함), 상용 중합체 또는 안료 분산용 올리고머 등이다. JP-A 8-259876의 내용은 본 발명의 명세서에 인용된다.

[0093] 본 발명에서 착색제는 요구되는 경우 분산제 또는 분산 보조제와 배합하여 사용될 수 있다.

[0094] 분산제의 통상의 예로는 폴리카복실레이트, 예를 들면, 폴리우레탄들 및 폴리아크릴레이트; 불포화 폴리아미드; 폴리카복실산의 (부분) 아민 염, 암모늄 염 및 알킬 아민 염; 폴리실록산; 장쇄 폴리아미노아미드 포스페이트; 하이드록실 그룹-함유 폴리카복실레이트; 및 이들의 개질된 생성물; 유리 카복실산 그룹을 갖는 폴리에스테르과 폴리(저급 알킬렌 이민)을 반응시킴으로써 형성된 아미드 및 이들의 염; 등을 포함하고, 이들의 상표명은 Disperbyk-130, 101, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 170, 2000, 2001, 2050 등(바이크 케미 제펜 캄파니 리미티드(Byk Chemie Japan Co., Ltd.) 제조), EFKA 4046, 4047, 4050 4055, 4060, 4330, 4340 등(에프카 캄파니 리미티드(EFKA Co., Ltd.) 제조), SOLS PERSE 13240, 13940, 17000, 24000GR, 28000, 20000, 12000, 27000, 32000, 32500 등(제네카 캄파니 리미티드(ZENEKA Co., Ltd.) 제조)이다.

[0095] 분산제 또는 분산 보조제는, 예를 들면, 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성 표면활성제, 또는 실리콘계 또는 불소계 표면활성제이다.

[0096] 표면활성제의 예시적인 예로는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르; 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에테르, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르; 폴리에틸렌 글리콜 디에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜 디라우레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트; 소르비탄 지방산 에스테르; 지방산 개질된 폴리에스테르; 3급 아민 개질된 폴리우레탄들; 폴리에틸렌이민 등을 포함하고, 이들의 상표명은 KP(신-이츠 케미칼 캄파니(Shin-Etsu Chemical Co.) 제조), Polyflow(교에이샤 유시 가가쿠 고교 캄파니(Kyoeisha Yushi Kagaku Kogyo Co.) 제조), F-Top(도켐 프러덕츠 캄파니(Tokem Products Co.) 제조), Megafax(다이니폰 잉크 앤드 케미칼 캄파니(Dainippon Ink & Chemicals Co.) 제조), Florade(스미토모 쓰리엠 캄파니(Sumitomo 3M Co.) 제조), Asahi Guard and Surflon(아사히 글래스 캄파니(Asahi Glass Co.) 제조) 등이다.

[0097] 이들 분산제는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0098] 분산제는 착색제 100중량부를 기준으로 하여, 일반적으로 50중량부 이하, 바람직하게는 0 내지 30중량부의 양으로 사용된다.

[0099] 분산 보조제는 안료를 산, 염기 또는 중합체로 처리함으로써 수득된 안료 유도체이다. 분산 보조제의 예시적인

예로는 청색 안료 유도체, 예를 들면, 구리 프탈로시아닌 유도체; 황색 안료 유도체; 등이 포함된다.

[0100] 임의의 결합제 중합체(C)는, 이것이 착색제(B)용 결합제로서 작용하는 한, 본 발명에서 결합제 중합체로서 사용될 수 있다.

[0101] 결합제 중합체는 카복실 그룹 또는 페놀계 하이드록실 그룹과 같은 산성 작용 그룹을 함유하는 중합체이다.

[0102] 본 발명에서 결합제 중합체는 바람직하게는 카복실 그룹을 함유하는 중합체, 특히, 적어도 하나의 카복실 그룹을 갖는 에틸계 불포화 단량체(이하 간단히 "카복실 그룹-함유 불포화 단량체"로서 언급되어야 함) 및 기타 공중합 가능한 에틸계 불포화 단량체(이하 간단히 "기타 불포화 단량체"로서 언급되어야 함)의 공중합체(이하 간단히 "카복실 그룹-함유 공중합체"로서 언급되어야 함)이다.

[0103] 카복실 그룹-함유 불포화 단량체의 예시적인 예로는 불포화 모노카복실산, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 알파-클로로아크릴산, 에타크릴산 및 신남산; 불포화 디카복실산 (무수물), 예를 들면, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라콘산 무수물 및 메사콘산; 분자 내에 적어도 3개의 카복실 그룹을 갖는 불포화 폴리카복실산(무수물); 중합 가능하지 않은 디카복실산의 모노(메트)아크릴로일옥시알킬 에스테르, 예를 들면, 석신산의 모노(2-아크릴로일옥시에틸)에스테르, 석신산의 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)에스테르, 프탈산의 모노(2-아크릴로일옥시에틸)에스테르 및 프탈산의 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)에스테르; 오메가-카복시-폴리카프로락톤 모노아크릴레이트, 오메가-카복시-폴리카프로락톤 모노메타크릴레이트 등이 포함된다.

[0104] 이들 카복실 그룹-함유 불포화 단량체는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0105] 다른 불포화 단량체의 예시적인 예로는 방향족 비닐 화합물, 예를 들면, 스티렌, 알파-메틸스티렌, o-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, p-비닐톨루엔, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, p-비닐벤질 메틸 에테르 및 p-비닐벤질 글리시딜 에테르; 불포화 카복실레이트, 예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, i-프로필 아크릴레이트, i-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, i-부틸 아크릴레이트, i-부틸 메타크릴레이트, 2급-부틸 아크릴레이트, 2급-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 3-하이드록시부틸 아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 및 메톡시트리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트; 불포화 아미노알킬 카복실레이트, 예를 들면, 2-아미노에틸 아크릴레이트, 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-아미노프로필 아크릴레이트, 2-아미노프로필 메타크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, 3-아미노프로필 아크릴레이트, 3-아미노프로필 메타크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필 아크릴레이트 및 3-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트; 불포화 글리시딜 카복실레이트, 예를 들면, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트; 비닐 카복실레이트, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트 및 비닐 벤조에이트; 불포화 에테르, 예를 들면, 비닐메틸 에테르, 비닐에틸 에테르, 알릴 글리시딜 에테르 및 메트알릴 글리시딜 에테르; 비닐 시아나이드 화합물, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알파-클로로아크릴로니트릴 및 비닐리덴 시아나이드; 불포화 아미드 및 불포화 이미드, 예를 들면, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 알파-클로로아크릴아미드, N-(2-하이드록시에틸)아크릴아미드, N-(2-하이드록시에틸)메타크릴아미드, 말레이미드, N-페닐말레이미드 및 N-사이클로헥실말레이미드; 지방족 공액된 디엔, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌; 중합체 분자 쇄의 말단에 모노아크릴로일기 또는 모노메타크릴로일 그룹을 갖는 거대단량체, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리-n-부틸 아크릴레이트, 폴리-n-부틸 메타크릴레이트 및 폴리실록산; 등이 포함된다.

[0106] 이들 기타 불포화 단량체는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0107] 카복실 그룹-함유 공중합체 중의 카복실 그룹-함유 불포화 단량체의 비율은 일반적으로 5 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40중량%이다. 카복실 그룹-함유 불포화 단량체의 비율이 5중량% 미만인 경우, 수득된 방사선 감광성 조성물의 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 저하되기 쉬우며, 한편 당해 비율이 50중량% 이상인 경

우, 형성된 화소 패턴은 기판으로부터 떨어지는 경향이 있거나, 화소의 표면은 알칼리 현상액에 의한 현상 시점에 거칠어지는 경향이 있다.

[0108] 특히, 상기 명시된 비율로 카복실 그룹-함유 불포화 단량체를 함유하는 카복실 그룹-함유 공중합체는 알칼리 현상액 중에서 우수한 용해도를 갖는다. 결합제로서 공중합체를 함유하는 방사선 감광성 조성물에서, 알칼리 현상액으로 현상한 후 용해되지 않은 생성물은 거의 남아있지 않고, 얼룩 또는 필름 잔류물은 화소가 형성된 기판의 부분 이외의 다른 영역에서는 거의 생성되지 않으며; 조성물로부터 수득된 화소 패턴은 알칼리 현상액에 과도하게 용해되지 않고, 기판에 대한 우수한 접착성을 갖고, 기판으로부터 떨어지지 않는다.

[0109] 카복실 그룹-함유 공중합체는 특히 바람직하게는 (1) 필수 성분으로서 아크릴산 및/또는 메타크릴산, 및 일부 경우에 석신산의 모노(2-아크릴로일옥시에틸)에스테르 및/또는 석신산의 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)에스테르를 포함하는 카복실 그룹-함유 불포화 단량체, 및 (2) 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 글리세롤 모노아크릴레이트, 글리세롤 모노메타크릴레이트, N-페닐말레이미드, 폴리스티렌 거대단량체 및 폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원의 공중합체(이하, "카복실 그룹-함유 공중합체(I)"라 칭함)이다.

[0110] 카복실 그룹-함유 공중합체(I)의 예시적인 예로는 2-성분 및 3-성분 공중합체(이하, "카복실 그룹-함유 공중합체(Ia)"라 칭함), 예를 들면, (메트)아크릴산/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/메틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/메틸 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/메틸 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/벤질 (메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체 및 (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체; 4-성분 공중합체(이하, "카복실 그룹-함유 공중합체(Ib)"라 칭함), 예를 들면, (메트)아크릴산/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 및 (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체; 5-성분 공중합

체(이하, "카복실 그룹-함유 공중합체(Ic)"라 칭함), 예를 들면, (메트)아크릴산/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/메틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/메틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트) 아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/스티렌/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/메틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거

대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/석신산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/글리세롤 모노(메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체(메트)아크릴산/석신산의 N-페닐 말레이미드/스티렌/모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르/벤질 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 및 (메트)아크릴산/석신산의 N-페닐 말레이미드/스티렌/알릴 (메트)아크릴레이트/모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]에스테르의 공중합체; 및 6-성분 공중합체(이하, "카복실 그룹-함유 공중합체(Id)"라 칭함), 예를 들면, (메트)아크릴산/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/벤질 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 및 (메트)아크릴산/스티렌/2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트/페닐 (메트)아크릴레이트/N-페닐 말레이미드/폴리메틸 메타크릴레이트 거대단량체의 공중합체가 포함된다.

[0111] 카복실 그룹-함유 공중합체(I)는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 본 발명에서, 적어도 하나의 다른 결합제 중합체가 일부 경우에 카복실 그룹-함유 공중합체(I)와 관련하여 사용될 수 있다.

[0112] 당해 결합제 중합체는 바람직하게는 겔 투과 크로마토그래피(GPC: 용매로서 테트라히드로푸란)에 의해 측정된 폴리스티렌의 견지에서의 중량 평균 분자량(이하, 간단히 "중량 평균 분자량"이라 칭함)이 3,000 내지 300,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다. 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비율은 바람직하게는 1 대 5, 더욱 바람직하게는 1.5 대 4, 더욱 더 바람직하게는 2 대 3.5이다.

[0113] 이와 같은 특정 중량 평균 분자량을 갖는 결합제 중합체를 사용함으로써, 우수한 현상력을 갖는 방사선 감광성 조성물이 수득될 수 있고, 이에 따라 예리한 패턴 엣지를 갖는 화소 어레이가 형성될 수 있고, 얼룩, 필름 잔기 등은 화소가 현상 시점에 형성되는 기판의 일부 이외의 영역에서는 거의 생성되지 않는다.

[0114] 본 발명에 사용된 결합제 중합체의 양은, 착색제(B) 100중량부를 기준으로 하여, 일반적으로 10 내지 1,000중량부, 바람직하게는 20 내지 500중량부이다.

[0115] 본 발명에 사용된 "광중합 개시제(D)"는 노광에 의해 유발된 결합의 분해 또는 개열로 인해 성분(A)의 중합을 개시할 수 있는 라디칼, 양이온성 또는 음이온성 활성 종들을 형성하는 화합물을 의미한다.

[0116] 광중합 개시제는 바이이미다졸 환을 갖는 화합물, 벤조인계 화합물, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 알파-디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 크산톤계 화합물, 또는 트리아진계 화합물(이하, "바이이미다졸 환 등을 갖는 화합물"이라 칭함)이다.

[0117] 바이이미다졸계 화합물(1) 및 바이이미다졸계 화합물(2)의 예시적인 예는 다음과 같다.

[0118] 바이이미다졸계 화합물(1)로는 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-시아노페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-시아노페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-시아노페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸,
2,2'-비스(2-메틸페닐)-4,4'5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-에틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-에틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-에틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-페닐페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-페닐페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2-페닐페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-페녹시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸 등이 포함된다.

[0119] 바이이미다졸계 화합물(2)로는 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디시아노페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리시아노페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디에틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리에틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디페닐페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리페닐페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸 등이 포함된다.

[0120] 이들 중에서, 특히 바람직한 바이이미다졸계 화합물(1)은 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸 및 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸이다. 이들 중에서, 특히 바람직한 바이이미다졸계 화합물(2)은 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸 및 2,2'-비스(2,4,6-트리브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸이다.

[0121] 바이이미다졸계 화합물(1) 및 바이이미다졸계 화합물(2)은 용매 중에서 우수한 용해도를 갖고, 이물질, 예를 들면, 용해되지 않은 생성물 및 침착물을 생성하지 않는다. 또한, 이들 화합물은 높은 감광도를 갖고, 소량의 에

너지에 노광시킴으로써 경화 반응을 완전히 촉진시키고, 높은 콘트라스트를 제공하고, 비노광 부분은 경화 반응으로부터 자유롭다. 따라서, 이들 화합물의 노광된 피복 필름은 현상액 중에서 불용성인 경화 부분 및 현상액 중에서 고도로 가용성인 미경화 부분으로 명확히 분리되며, 이에 따라, 화소 패턴의 부분적인 또는 완전한 손실 또는 언더컷이 없는 컬러 필터를 형성할 수 있게 한다.

[0122] 벤조인계 화합물의 예시적인 예로는 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 i-프로필에테르, 벤조인 i-부틸에테르, 메틸-2-벤조일 벤조에이트 등이 포함된다.

[0123] 아세토페논계 화합물의 예시적인 예로는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 2,2-디메톡시아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-1-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 등이 포함된다.

[0124] 벤조페논계 화합물의 예시적인 예로는 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등이 포함된다.

[0125] 알파-디케톤계 화합물의 예시적인 예로는 디아세틸, 디벤조일, 메틸벤조일 포르메이트 등이 포함된다.

[0126] 다핵 퀴논계 화합물의 예시적인 예로는 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논 등이 포함된다.

[0127] 크산톤계 화합물의 예시적인 예로는 크산톤, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등이 포함된다.

[0128] 트리아진계 화합물의 예시적인 예로는 1,3,5-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(2'-클로로페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(4'-클로로페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(2'-메톡시페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(4'-메톡시페닐)-s-트리아진, 2-(2'-푸릴에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2'-브로모-4'-메틸페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2'-티오페닐에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등이 포함된다.

[0129] 상기 벤조인계 화합물 중에서, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 알파-디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 크산톤계 화합물 및 트리아진계 화합물(이하, "벤조인계 화합물 등"이라 칭함), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-메틸-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-1-프로판-1-온 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온이 바람직한데, 그 이유는, 형성된 화소 패턴이 현상 시에 기판으로부터 거의 떨어지지 않고, 화소 강도 및 감광도가 높기 때문이다.

[0130] 본 발명에서, 바이이미다졸 환 등을 갖는 화합물이 단독으로 또는 2개 이상의 배합물로 사용될 수 있다.

[0131] 본 발명에서, 바이이미다졸 환 등을 갖는 화합물은 감광제, 경화 촉진제, 및 요구되는 바의 중합체 화합물로 구성된 광-가교제 또는 감광제(이하, "중합체 광-가교제/감광제"라 칭함)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부재와 배합되어 사용될 수 있다.

[0132] 감광제의 예시적인 예로는 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-디에틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-1,4-디메틸아미노벤조에이트, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤잘)사이클로헥사논, 7-디에틸아미노-3-(4-디에틸아미노벤조일)쿠마린, 4-(디에틸아미노)칼콘 등이 포함된다.

[0133] 경화 촉진제의 예시적인 예로는 쇄 전이제, 예를 들면, 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-머캅토-4,6-디메틸아미노피리딘, 1-페닐-5-머캅토-1H-테트라졸, 3-머캅토-4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸 등이 포함된다.

[0134] 더욱이, 중합체 광-가교/감광제는 주쇄 및/또는 측쇄에서 광-가교제 및/또는 감광제로서 기능할 수 있는 작용 그룹을 갖는 중합체 화합물이다. 중합체 광-가교/감광제의 예시적인 예로는 4-아지도벤즈알데히드 및 폴리비닐알코올의 축합물, 4-아지도벤즈알데히드 및 페놀 노볼락 수지의 축합물, 4-아크릴로일페닐신나모일 에스테르, 1,4-폴리부타디엔, 1,2-폴리부타디엔 등의 단독 중합체 및 공중합체가 포함된다.

[0135] 상기 감광제 중에서, 경화 촉진제 및 중합체 광-가교/감광제, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디

에틸아미노)벤조페논 및 2-머캅토벤조티아졸이 바람직한데, 그 이유는 형성된 화소 패턴이 현상 시에 기판으로부터 거의 떨어지지 않으며, 화소 강도 및 감광도가 높기 때문이다.

[0136] 본 발명에서, 광중합 개시제는 특히 바람직하게는 바이이미다졸계 화합물(1) 및 바이이미다졸계 화합물(2), 및 아세토페논계 화합물 및/또는 벤조페논계 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 배합물이다.

[0137] 상기 배합물의 특히 바람직한 예로는 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논의 배합물; 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온의 배합물; 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤의 배합물; 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카보닐페닐)-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논/1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤/2-머캅토벤조티아졸의 배합물; 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논의 배합물; 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온의 배합물; 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤의 배합물; 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온/2-머캅토벤조티아졸의 배합물; 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸/4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논/1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤/2-머캅토벤조티아졸의 배합물; 및 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-바이이미다졸/2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온이 포함된다.

[0138] 본 발명에서, 벤조인계 화합물 등의 총량은, 광중합 개시제의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80중량% 이하이며; 감광제 및 경화 촉진제의 전체 양은, 광중합 개시제의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80중량% 이하이고; 중합체 광-가교/감광제의 총량은, 전체 바이이미다졸계 화합물(1) 및 바이이미다졸계 화합물(2) 100중량부를 기준으로 하여, 일반적으로 200중량부 이하, 바람직하게는 0.01 내지 200중량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 180중량부이다.

[0139] 본 발명에서 광중합 개시제의 양은, 100중량부의 전체 성분(A)를 기준으로 하여, 일반적으로 0.01 내지 200중량부, 바람직하게는 1 내지 120중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 50중량부이다. 광중합 개시제의 양이 0.01중량부보다 적은 경우, 노광에 의한 경화는 화소 패턴이 부분적으로 또는 완전히 상실 또는 언더컷되는 결과에 의해 불충분하다. 다른 한편, 당해 양이 200중량부를 초과하는 경우, 형성된 화소 패턴은 현상 시점에 기판으로부터 용이하게 떨어지고, 얼룩 또는 필름 잔류물이 화소들이 형성된 부분 이외의 영역에서 용이하게 생성된다.

[0140] 본 발명의 감광성 레지스트 조성물은 요구되는 바의 여러 가지 부가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0141] 본 발명의 감광성 레지스트 조성물은 시간이 경과함에 따라 점성을 안정화시키기 위한 저장 안정제를 함유할 수 있다. 저장 안정제의 예로는 4급 염화암모늄, 예를 들면, 벤질트리메틸 클로라이드 및 디에틸하이드록시아민; 유기산, 예를 들면, 락트산 및 옥살산 및 이들의 메틸 에테르; t-부틸파이로카테콜; 유기 포스핀, 예를 들면, 테트라에틸포스핀 및 테트라페닐포스핀; 및 인산의 염을 포함한다. 저장 안정제는, 착색제의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10%의 양으로 사용될 수 있다.

[0142] 부가제의 예시적인 예로는 구리 프탈로시아닌 유도체로 예시된 청색 안료 유도체 및 황색 안료 유도체를 위한 분산 보조제; 충전제, 예를 들면, 유리 및 알루미나; 중합체 화합물, 예를 들면, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 및 폴리(플루오로알킬아크릴레이트); 표면활성제, 예를 들면, 비이온성 표면활성제, 양이온성 표면활성제 및 음이온성 표면활성제; 결합 촉진제, 예를 들면, 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-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 및 3-머캅토프로필트리메톡시실란; 항산화제, 예를 들면, 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 및 2,6-디-t-부틸페놀; 자외선 흡수재들, 예를 들면, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 및 알콕시벤조페논; 및 응집 억제제, 예를 들면, 나트륨 폴리아크릴레이트를 포함한다.

[0143] 일반적으로, 성분(B)를 배제한 본 발명의 감광성 레지스트 조성물의 모든 상기 성분들은 적절한 용매 내에 용해되어, 액체 조성물이 제조된다.

[0144] 임의의 용매들은, 이들이 분산 또는 용해될 수 있으며 성분 및 부가제와 반응하지 않고 적절한 휘발성을 갖는 한, 허용될 수 있다.

[0145] 용매의 예시적인 예로는 (폴리)알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 트리프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르; (폴리)알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트; 기타 에테르, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란; 케톤, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 2-헵타논 및 3-헵타논; 알킬 락테이트, 예를 들면, 메틸 2-하이드록시프로피오네이트 및 에틸 2-하이드록시프로피오네이트; 기타 에스테르, 예를 들면, 메틸 2-하이드록시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-하이드록시-2-메틸프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시아세테이트, 에틸 하이드록시아세테이트, 메틸 2-하이드록시-3-메틸부티레이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 프로피오네이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, i-프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, i-부틸 아세테이트, n-아밀 아세테이트, i-아밀 아세테이트, n-부틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, n-프로필 부티레이트, i-프로필 부티레이트, n-부틸 부티레이트, 메틸피루브산, 에틸피루브산, n-프로필피루브산, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트 및 에틸 2-옥소부티레이트; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 톨루엔 및 크실렌; 카복실산 아미드, 예를 들면, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세토아미드; 등이 포함된다.

[0146] 이들 용매들은 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0147] 고비점 용매, 예를 들면, 벤질 에틸 에테르, 디헥실 에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질 알코올, 벤질 아세테이트, 에틸 벤조에이트, 디에틸 옥살레이트, 디에틸 말레에이트, 감마-부티로락톤, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르 아세테이트가 용매와 배합되어 사용될 수 있다.

[0148] 이들 고비점 용매들은 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0149] 상기 용매들 중에서, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 에틸 2-하이드록시프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, n-부틸 아세테이트, i-부틸 아세테이트, n-아밀 아세테이트, i-아밀 아세테이트, n-부틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, i-프로필 부티레이트, n-부틸 부티레이트 및 에틸피루브산이 용해도, 안료 분산성 및 코팅 특성의 측면에서 바람직하고, 상기 고비점 용매들에서, 감마-부티로락톤이 바람직하다.

[0150] 본 발명의 용매의 양은, 결합제 중합체(C) 100중량부를 기준으로 하여, 일반적으로 100 내지 10,000중량부, 바람직하게는 500 내지 5,000중량부이다.

[0151] 본 발명의 감광성 조성물은 용매 현상 타입 또는 알칼리 현상 타입의 착색된 레지스트 형태로 제조될 수 있다. 레지스트는 안료와 같은 착색제, 및 위에서 언급된 추가의 물질들을 분산시킴으로써 제조될 수 있다. 5㎛ 이상, 바람직하게는 1㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 0.5㎛ 이상의 대형 그레인들 및 혼합된 먼지들이, 예를 들면, 원심 분리, 소결된 필터 또는 멤브레인 필터에 의해 본 발명의 감광성 조성물로부터 제거되는 것이 바람직하다.

[0152] 본 발명의 제3 국면은 피복 필름을 제공하는 것이다. 피복 필름은 상기한 바와 같은 결합제 중합체(C), 디아크릴계 단량체(A), 광중합 개시제(D) 및 착색제(B)를 포함하는 착색된 감광성 레지스트 조성물을 포함한다.

[0153] 바람직하게는, 당해 착색제(B)는 C.I. 피그먼트 레드 7, 9, 14, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 81:1, 81:2, 81:3, 97, 122, 123, 146, 149, 168, 177, 178, 180, 184, 185, 187, 192, 200, 202, 208, 210, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 246, 254, 255, 264, 272 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적색 안료를 포함한다. 피복 필름 중의 적색 안료의 바람직한 함량은 0.02 내지 1.5g/㎡이다.

[0154] 또한, C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 36, 37 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 녹색 안료를 포함하고, 피복 필름 중의 녹색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡인 피복 필름이 바람직하다.

[0155] 마찬가지로, C.I. 피그먼트 블루 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 청색 안료를 포함하고, 피복 필름 중의 청색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡인 피복 필름이 바람직하다.

[0156] 본 발명의 제3 국면은 컬러 필터를 제공하는 것이다. 본 발명의 컬러 필터는 본 발명의 감광성 조성물을 사용하여 형성된 적어도 하나의 필터 세그먼트를 갖는다. 당해 컬러 필터는 적어도 하나의 적색 필터 세그먼트, 적어도 하나의 녹색 필터 세그먼트 및 적어도 하나의 청색 필터 세그먼트를 포함하는 부가 혼합물 타입, 및 적어도 하나의 마젠타 필터 세그먼트, 적어도 하나의 시안 필터 세그먼트 및 적어도 하나의 황색 필터 세그먼트를 포함하는 감산성 혼합물 타입을 포함한다. 적색 필터 세그먼트를 형성하는 적색 착색된 감광성 조성물, 녹색 필터 세그먼트를 형성하는 녹색 착색된 감광성 조성물, 청색 필터 세그먼트를 형성하는 청색 착색된 감광성 조성물을 위해 사용된 안료 각각은 이미 기재되어 있다. 유사하게, 마젠타 필터 세그먼트를 형성하는 마젠타 착색된 감광성 조성물, 시안 필터 세그먼트를 형성하는 시안 착색된 감광성 조성물, 황색 필터 세그먼트를 형성하는 황색 착색된 감광성 조성물을 위해 사용된 안료 각각은 이미 기재되어 있다.

[0157] 바람직하게는, 본 발명의 컬러 필터는 적색 감광성 레지스트 층, 녹색 감광성 레지스트 층 및 청색 감광성 레지스트 층을 포함하며; 여기서

[0158] (i) 적색 감광성 레지스트 층은 상기의 피복 필름을 포함하고, 여기서 착색제(B)는 C.I. 피그먼트 레드 7, 9, 14, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 81:1, 81:2, 81:3, 97, 122, 123, 146, 149, 168, 177, 178, 180, 184, 185, 187, 192, 200, 202, 208, 210, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 246, 254, 255, 264, 272 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적색 안료를 포함하고, 피복 필름 중의 적색 안료의 함량은 0.02 내지 1.5g/㎡이고;

[0159] (ii) 녹색 감광성 레지스트 층은 상기의 피복 필름을 포함하고, 여기서 착색제(B)는 C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 36, 37 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 녹색 안료를 포함하고, 피복 필름 중의 녹색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡이고;

[0160] (iii) 청색 감광성 레지스트 층은 상기의 피복 필름을 포함하고, 여기서 착색제(B)는 C.I. 피그먼트 블루 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 청색 안료를 포함하고, 피복 필름 중의 청색 안료의 함량이 0.02 내지 1.5g/㎡이다.

[0161] 본 발명의 제4 국면은 컬러 필터의 제조 방법을 제공하는 것이다. 당해 방법은 (a) 감광성 레지스트 층를 형성하는 단계, (b) 감광성 레지스트 층을 노광시키는 단계 및 (c) 감광성 레지스트 층을 현상하는 단계를 포함하며; 여기서, 감광성 레지스트 층은 상기한 바와 같은 감광성 레지스트 조성물을 포함한다.

[0162] 본 발명의 컬러 필터는, 포토리소그래피법에 의해 본 발명의 감광성 조성물을 사용하여 투명 기판 위에 각각의 필터 세그먼트를 형성시킴으로써 제조될 수 있다.

[0163] 투명 기판으로서, 유리 플레이트, 또는 폴리카보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 수지 플레이트가 사용될 수 있다.

[0164] 포토리소그래피법에 의한 각각의 컬러 필터 세그먼트들의 형성은 다음 방법에 의해 수행될 수 있다. 즉, 용매 현상형 또는 알칼리 현상형의 착색된 레지스트의 형태로 제조된 감광성 조성물은 분무 코팅, 스핀 코팅, 슬릿 코팅 또는 롤 코팅과 같은 코팅 방법에 의해, 건조 시 0.2 내지 5㎛의 두께로 투명 기판 위에 피복된다. 이어서, 자외선 노광이, 접촉 또는 비접촉 상태로 피복물 위에 제공되는 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해, 건조된 피복물 위에서 수행된다. 이어서, 미경화 부분은, 용매 또는 알칼리 현상 액체 중에 침지시킴으로써 또는 현상 액체를, 예를 들면, 분무에 의해 피복물 위로 분무함으로써, 제거된다. 유사한 조작들이 다른 컬러들에 대해서도 반복되어, 컬러 필터를 제조하였다. 포토리소그래피법은, 인쇄 방법에 의해 제조된 것보다 정밀도가 큰 컬러 필터들을 제조할 수 있다.

[0165] 알칼리 현상 액체로서, 예를 들면, 탄산나트륨 또는 수산화 나트륨의 수용액이 사용될 수 있다. 또한, 유기 알칼리, 예를 들면, 디메틸벤질아민 또는 트리에탄올아민이 사용될 수 있다. 소포제 또는 표면활성제가 현상 액체에 부가될 수 있다.

[0166] 더욱이, 수용성 또는 알칼리-가용성 수지, 예를 들면, 폴리비닐 알코올 또는 수용성 아크릴계 수지를 코팅 및 건조된 착색 레지스트 위에 피복하고, 자외선 노광의 감광성을 증가시키기 위해, 피복된 수지를 건조시킨 후, 자외선 노광을 수행하여 산소에 의해 유발되는 중합 억제를 방지하는 필름을 형성한다.

[0167] 본 발명의 감광성 레지스트 조성물을 사용하여 컬러 필터를 형성하는 방법의 더욱 상세한 설명이 순차적로 제공된다.

[0168] 우선, 광 스크리닝 층이 형성되어, 투명 기판의 표면 위에 화소들을 형성하는 부분을 한정한다. 예를 들면, 내부에 분산된 적색 안료를 갖는 액체 감광성 레지스트 조성물이 당해 기판 위에 피복되어 피복 필름을 형성한다. 이후, 피복 필름은 포토마스크를 통해 방사선에 노광되고, 알칼리 현상액으로 현상되어 피복 필름의 비노광 부분이 용해 및 제거되어, 소정의 패턴 내에 배열된 적색 화소들의 어레이를 형성한다.

[0169] 이후, 내부에 녹색 및 청색 안료를 갖는 액체 감광성 레지스트 조성물이 상기한 바와 동일한 방식으로 피복, 노광 및 현상되어, 동일한 기판 위에 녹색 화소들 및 청색 화소들의 어레이들이 순차적로 형성된다. 따라서, 기판 위에 배열된 3가지 적색, 녹색 및 청색 화소들의 어레이들을 갖는 컬러 필터가 수득된다.

[0170] 컬러 필터를 형성하기 위해 사용된 투명 기판은 유리, 실리콘, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등으로부터 제조된다. 투명 기판은 실란 커플링제 등에 의한 화학적 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기체 증기 반응 공정 또는 진공 증착과 같이 적절하게 전처리될 수 있다.

[0171] 투명 기판 위에 액체 방사선 감광성 조성물을 피복하기 위해, 회전 코팅, 캐스트 코팅(cast coating), 롤 코팅 등이 적절히 사용될 수 있다.

[0172] 건조 후 피복 필름의 두께는 일반적으로 0.1 내지 10㎛, 바람직하게는 0.2 내지 5.0㎛, 특히 바람직하게는 0.2 내지 3.0㎛이다.

[0173] 컬러 필터를 형성하기 위해 사용된 방사선은 가시 광선, 자외선, 원자외선, 전자 빔, X-선 등으로부터 선택된다. 당해 방사선은 파장이 바람직하게는 190 내지 450nm이다.

[0174] 방사선의 조사 에너지는 바람직하게는 1 내지 1,000mJ/㎠이다.

[0175] 알칼리 현상액은 바람직하게는 탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 테트라메틸 암모늄 클로라이드, 콜린, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]-5-노넨 등의 수용액이다.

[0176] 알칼리 현상액은 메탄올 또는 에탄올과 같은 수용성 유기 용매 및 표면활성제를 적절한 양으로 함유할 수 있다. 알칼리 현상액은 일반적으로 물로 완전히 세척된다.

[0177] 현상은 샤워(shower) 현상, 분무 현상, 침지(dip) 현상, 퍼들(puddle) 현상 등에 의해 상온에서 5 내지 300초 동안 수행된다.

[0178] 본 발명의 하나의 국면인 이와 같이 형성된 컬러 필터는 컬러 액정 디스플레이 디바이스, 컬러 이미지 픽업 소자, 컬러 센서용으로 매우 유용하다.

[0179] 이와 같이 형성된 컬러 필터를 전자 종이 디스플레이 디바이스에 사용하는 것이 특히 바람직하다. 더욱이, 본 발명의 또 다른 국면은, 이와 같이 형성된 컬러 필터들 중의 적어도 하나를 포함하는 전자 종이 디스플레이 디바이스를 제공하는 것이다.

[0180] 상기한 바와 같이, 감광성 레지스트 조성물은 특히 저온 기판 및/또는 디스플레이, 예를 들면, 전자 종이와 관련하여 컬러 필터의 제조에 적절하다.

[0181] 그러나, 원칙적으로, 유리 외의 다른 기판의 사용을 가능케 하는 모든 가요성 디스플레이는 저온 컬러 필터법을 필요로 한다. 또한, 잉크젯, 직접 인쇄 등과 같이 패턴화를 필요로 하지 않는 새롭게 대두되는 기술들은 피복된 화소들(용매 제거, 경화 등)을 경화시킬 필요가 있다. 예를 들면, 잉크젯은 종종 열 경화 대신에 방사선 경화를 사용한다[참조: Yoshihiro et al, JP 2002-371216]. 당해 기술에 대해, 본 발명의 디아크릴레이트 단량체는 또한 강점들을 제공한다.

[0182] 따라서, 본 발명의 바람직한 구체예는 상기한 바와 같은 본 발명의 감광성 레지스트 조성물을 사용하여 컬러 필터를 제조하기 위한 필터 물질의 인쇄 방법들에 관한 것이다. 디스플레이, 예를 들면, 액정 디스플레이(LCD)용 컬러 필터를 제조하기 위해 적색, 녹색, 및 청색 필터 물질을 인쇄하는 것과 관련하여 특정 용도를 발견하게 된다. 그러나, 본 발명의 방법들은 다른 유형의 디스플레이, 디스플레이 디바이스 등을 위한 컬러 필터들의 제조를 위해 변경될 수도 있음을 인식해야 한다.

[0183] 따라서, 이것이 전달되는 지정된 셀로부터의 잉크의 유동을 방지하기 위해 물리적 장벽을 사용함으로써, 소정의 위치에 착색된 잉크들을 침착시키기 위해 잉크젯 인쇄 시스템을 성공적으로 사용하기 위한 수단을 제공함으로써, 액정 또는 유사한 디스플레이에 사용하기 위한 컬러 필터를 제조하는 것이 목적이다. 착색된 잉크들은 착색된 열가소성 또는 왁스가 기판 위로 전달되는 인-제트 공정에 의해 또는 포토카피형 공정을 통해 매우 정확한 방식으로 침착될 수 있다(이들 디바이스의 해상도는 컬러 필터에 대한 요건들보다 더 크기 때문이다). 백그라운드는 컬러로 완전히 포화되며, 컬러의 매끄러운 전이를 만들어내기 위한 하나의 컬러 도트로부터의 다음 도트로의 양호한 진행이 존재하는 것이 보장된다. 컬러들은 분리 없이 순수하게 남겨지고, 각각의 컬러 및 블랙 매트릭스 사이에 예리한 전이들이 이루어진다.

[0184] 유리 또는 중합성 시트 위로 떠 있는 블랙 마스크를 위치시키는 리소그래피 단계 또는 고 해상도 인쇄 단계를 사용함으로써, 잉크 또는 토너를 함유하기 위한 하나의 댐(dam)이 효과적으로 형성될 수 있다. 이어서, 컬러 필터는 잉크젯 또는 레이저 프린터 메커니즘을 사용하여 "인쇄"된다. 이와 같은 하나의 공정을 사용함으로써, 정렬 마크들 등을 제공하고, 또한 순전한 컬러 및 컬러들 사이의 매우 분명한 구별을 보장하기 위해 컬러들의 혼합을 방지하도록 작용하는 단 하나의 리소그래피 단계만이 요구된다. 당해 공정이 효과적으로 작용하는 것이 중요하며, 블랙 매트릭스(마스크)의 두께는 현행 LCD에서 발견되는 것보다 현저히 두꺼워야 한다. 물리적 장벽은 액체의 움직임을 방지하는 임의의 수단을 의미할 수 있고, 댐, 표면 습윤 현상 등을 포함할 수 있다. 본 발명은 LCD를 위한 미래의 화소 크기들에 대해 효과적일 것이라는 것을 주지하는 것이 중요하다.

[0185] 다음 실시예로는 본 발명을 예시하지만 제한하는 것으로 이해해서는 안된다.

실 시 예

[0186] 시험들은 포토 레지스트의 용매, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 중의 미경화 시료에 의해, 실온에서 초음파 배쓰에서 수행하였다. 표준 레지스트는 15분 후에 거의 완전히 파괴하였다. 본 발명에 따르는 레지스트는 초음파 배쓰에서 2시간 후에 최소한의 손상만을 보였다.

[0187] 추가의 증거로서, 최대 온도로서 90℃에서 노광된 완전한 컬러 필터가 제조되었다.

[0188] 실시예 1

[0189] Irgaphor red BT-CF 1g을, EFKA 4340 1g, PGMEA 중의 일반 결합제(메타크릴산 및 방향족 메타크릴레이트의 공중합체)의 25% 용액 3.2g 및 PGMEA 7g과 혼합하였다. 지르콘 비드 30g을 첨가하고, 혼합물을 적어도 5시간 동안 Skandex에서 진탕하였다. 당해 비드들을 분리한 후, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트 디아크릴레이트(GDDA)(알드리히 제조) 1g, PGMEA 3g 및 Irgacure 369 0.1g을 첨가하였다. 당해 혼합물은 폴리에틸렌(PE) 기판 상에서 800rpm으로 30초 동안 오픈된 스핀 코터에서 스핀시키고, 공기-건조시켰다. 건조된 기판을, 포토 마스크를 통해 고압 텅스텐 램프의 UV광에 노광하였다. UV광의 양은 20 내지 40mJ/㎠이었다. 노광된 기판을 물 중의 TMAH(테트라 메톡시-수산화 암모늄, 0.125M) 및 표면활성제(0.5%)의 혼합물에서 약 60초 동안 현상하고, 물로 철저히 세척하였다.

[0190] 실시예 2 (비교예):

[0191] GDDA가 디(펜타에리트리톨) 펜타아크릴레이트(Dipetia, Sartomer 399, Sartomer)로 대체되는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 바와 같은 모든 공정을 반복하였다.

[0192] 실시예 3

[0193] 실시예 1 및 2로부터 수득한 2개 기판을 PGMEA로 충전된 비이커 속에 놓았다. 당해 비이커를 초음파 배쓰에 놓고 15분 동안 초음파-처리하였다. 실시예 1의 기판은 어떠한 변화도 보이지 않았다. 실시예 2의 기판 상의 패턴은 거의 완전히 제거되었다.

[0194] 실시예 4

[0195] 실시예 3이 2시간 후인 것을 제외하고는 반복하였다. 실시예 1의 기판 상의 패턴은 일부 손상을 보였다. 약 10 내지 15%의 패턴이 파괴되었다. 실시예 2의 기판 상의 패턴은 완전히 제거되었다. 기판은 세정되었다.

[0196] 실시예 5

[0197] 실시예 1이 반복되었지만, Irgaphor red BT-CF를 PB15:6 0.9g 및 PV23 0.1g로 대체하였다. EFKA 4340은 Disperbyk 161(30%, 1.5g)로 대체하였다. 생성된 포토 레지스트를 실시예 1로부터 레드 기판의 최상단 위에 도포하고, 90℃에서 3분 동안 프리베이크하고, 약 100mJ/㎠로 노광하였다. 현상 시간은 약 45초였다.

[0198] 실시예 6

[0199] 실시예 1이 반복되었지만, Irgaphor red BT-CF를 PG 36 0.6g 및 녹색을 띤 황색 안료 0.4g로 대체하였다. EFKA 4340은 Solsperse 24000 0.5g으로 대체하였다. 시작하는 PGMEA의 양은 9g이었다. 수득된 안료 처리된 포트 레지스트를 실시예 5의 레드 + 블루 패턴 위에 피복하였다. 90℃에서 프리베이크는 3분 동안 행해졌다. 현상액은 물에 의해 1:1로 희석하였다(0.063% TMAH 및 0.25% 표면활성제). 현상 시간은 대략 60초였다.

[0200] 그 결과, 잘-한정된 화소들을 갖는 완전한 적색, 녹색, 청색 컬러 필터가 수득되었다. 녹색 포토 레지스트의 현상 후 적색 및 청색 화소들의 어떠한 손상도 관찰되지 않았다.

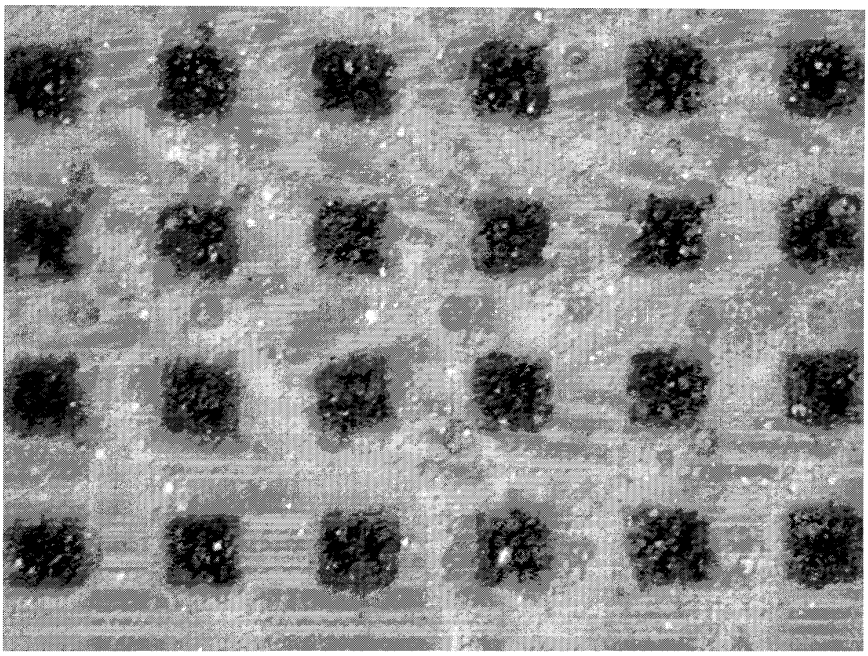
[0201] 디아크릴레이트 단량체 합성을 위한 통상의 공정:

[0202] 글리콜-디글리시딜 에테르 디아크릴레이트 단량체는 대응하는 디글리시딜 에테르 및 아크릴산으로부터 합성하였다. 통상의 공정에서, 아크릴산(1mol), 디글리시딜 에테르(0.5mol), 중합 반응 억제제 및 촉매의 혼합물은 이 반응물이 완전히 사라질 때까지 80 내지 110℃에서 수 시간 동안 반응한다. 반응의 진전은 GC 또는 HPLC에 의해 모니터링된다. 각종 촉매들, 예를 들면, 트리에틸아민, 디메틸아닐린, 붕소 트리플루오라이드, 트리페닐 포스핀, 여러가지 금속염, 또는 당업계의 숙련자들에게 잘 공지된 기타 에폭사이드 개환 촉매들이 사용될 수 있다. 촉매는 반응 시작 시에 모두 한번에 부가될 수 있거나, 또는 반응 동안 규칙적인 간격으로 연속적으로 또는 증분들로 부가될 수 있다. 억제제는 아크릴레이트의 목적하지 않는 중합 반응을 방지하기 위해 사용된다. 실시예로는, 예를 들면, 히드로퀴논류, 히드로퀴논 에테르, 예를 들면, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 디-3급-부틸파이로카테콜, 페노티아진, p-페닐렌디아민, 메틸렌 블루, 입체 장애된 페놀류, 및 니트록실류, 예를 들면, TEMPO를 포함하고, 이들은 당업계의 숙련자들 사이에 널리 공지되어 있다. 억제제 개별적으로 또는 혼합물로서 그 비율은 전체 반응 혼합물의 중량에 상대적으로 일반적으로 약 0.01 내지 약 1중량% 범위일 수 있다.

[0203] 실시예 7

[0204] 실시예 1의 제형을 45g의 메틸 에틸 케톤(MEK)으로 희석하였다. MEK 대신에, PGMEA 또는 사이클로헥사논과 같은 용매도 가능하다. 생성된 용액을 잉크젯 실험용으로 사용하였다. 소점적들이 후지필름 다이메트릭스(Fujifilm Dimatix)로부터의 잉크젯 헤드에 의해 PET 호일 위에 침착되는 방식으로 패턴형 침착되고, 이어서 UV 경화되었다.

[0205] 도 1에 나타낸 사진으로부터 알 수 있듯이, 검은색 사각형들은 표적 영역을 형성하고 회색 점들은 잉크젯 액적들이다.

도면

도면1