



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월27일

(11) 등록번호 10-1486560

(24) 등록일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/027 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0126486

(22) 출원일자 2010년12월10일

심사청구일자 2012년08월06일

(65) 공개번호 10-2012-0105571

(43) 공개일자 2012년09월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100080318 A

US20100227178 A1

(73) 특허권자

제일모직 주식회사

경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)

(72) 발명자

이창민

경기도 고양시 일산서구 대산로211번길 53-61 (대화동)

김준석

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

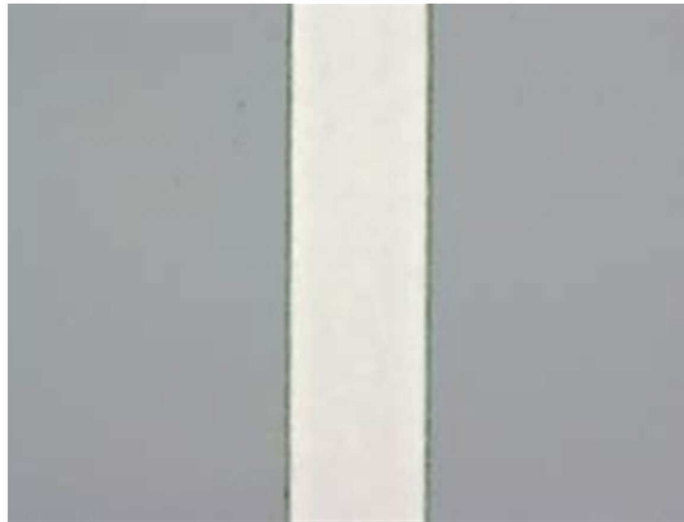
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 차광층**

(57) 요약

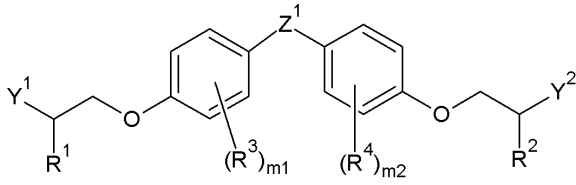
(A) 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 단량체, (B) 중합체, (C) 반응성 불포화 화합물, (D) 안료, (E) 개시제 및 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

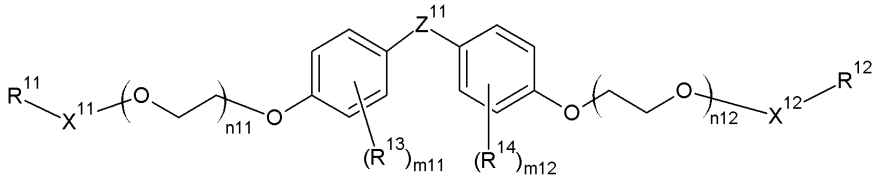


(F) 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물, 그리고 이를 이용한 차광층이 제공된다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서, 각 치환기는 명세서에 정의된 바와 같다.)

(72) 발명자

이길성

경기 과천시 부림로 2, 913동 104호 (부림동, 주공
아파트)

김민성

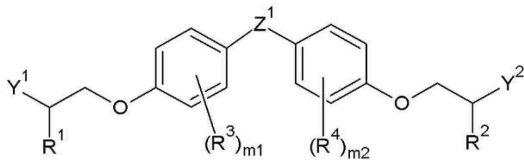
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

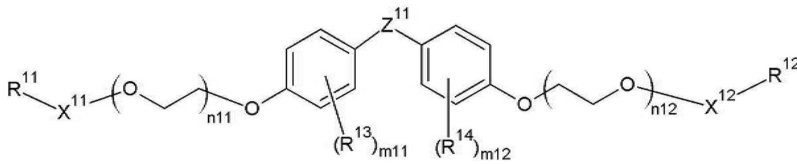
청구항 1

- (A) 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 단량체;
 - (B) 하기 화학식 9로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체;
 - (C) 반응성 불포화 화합물;
 - (D) 안료;
 - (E) 개시제; 및
 - (F) 용매
- 를 포함하는 감광성 수지 조성물.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서,

R^1 , R^2 , R^{11} 및 R^{12} 는 각각 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기를 포함하는 유기기이고,

R^3 , R^4 , R^{13} 및 R^{14} 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

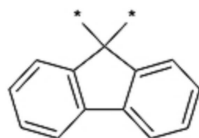
Z^1 및 Z^{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 하기 화학식 4-1 내지 4-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나이고,

Y^1 및 Y^2 는 서로 동일하거나 상이하며, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기, 또는 카르복실기를 포함하는 유기기이고,

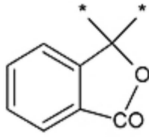
X^{11} 및 X^{12} 는 각각 하기 화학식 7로 표시되는 연결기이고,

m^1 , m^2 , m^{11} 및 m^{12} 는 각각 0 내지 4의 정수이고, n^{11} 및 n^{12} 는 각각 1 내지 10의 정수이다.)

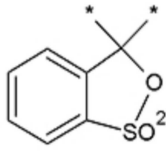
[화학식 4-1]



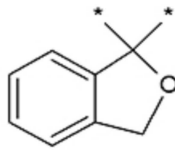
[화학식 4-2]



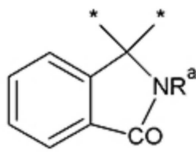
[화학식 4-3]



[화학식 4-4]



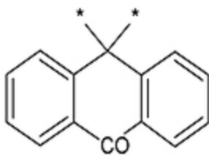
[화학식 4-5]



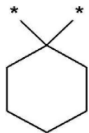
(상기 화학식 4-5에서,

R^a 는 수소 원자, 에틸기, C_2H_4Cl , C_2H_4OH , $CH_2CH=CH_2$, 또는 페닐기이다.)

[화학식 4-6]



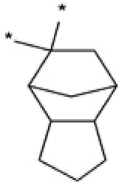
[화학식 4-7]



[화학식 4-8]



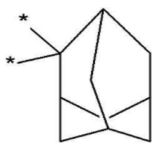
[화학식 4-9]



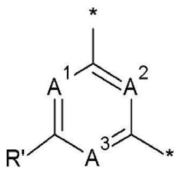
[화학식 4-10]



[화학식 4-11]



[화학식 7]

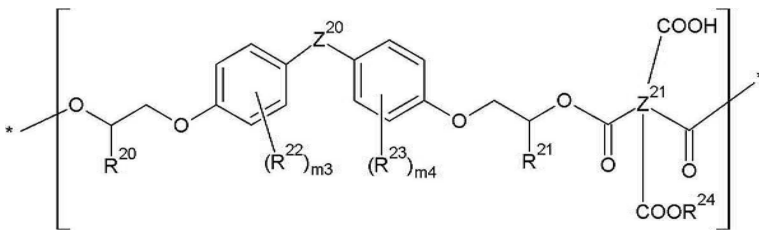


(상기 화학식 7에서,

A^1 , A^2 및 A^3 은 서로 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 또는 질소 원자이고,

R' 은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 아민기, 또는 C1 내지 C20 알킬아민기이다.)

[화학식 9]



(상기 화학식 9에서,

R^{20} 및 R^{21} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이고,

R^{22} 및 R^{23} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

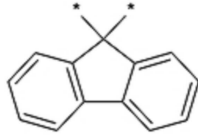
R^{24} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이고,

Z^{20} 은 단일결합, O, CO, SO_2 , $CR^{25}R^{26}$, $SiR^{27}R^{28}$ (여기서, R^{25} 내지 R^{28} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 또는 하기 화학식 10-1 내지 10-11로 표시되는 연결기 중 어느

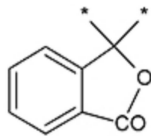
하나이고,

Z²¹은 산무수물 잔기 또는 산이무수물 잔기이다.)

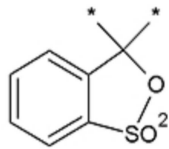
[화학식 10-1]



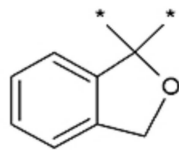
[화학식 10-2]



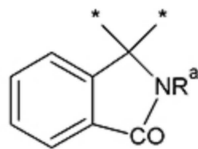
[화학식 10-3]



[화학식 10-4]



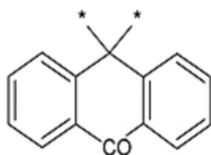
[화학식 10-5]



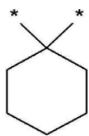
(상기 화학식 10-5에서,

R^a는 수소 원자, 에틸기, C₂H₄Cl, C₂H₄OH, CH₂CH=CH₂, 또는 페닐기이다.)

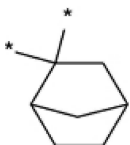
[화학식 10-6]



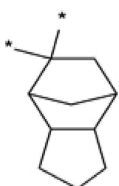
[화학식 10-7]



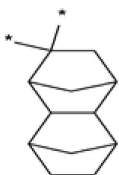
[화학식 10-8]



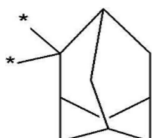
[화학식 10-9]



[화학식 10-10]



[화학식 10-11]

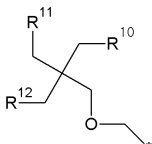


청구항 2

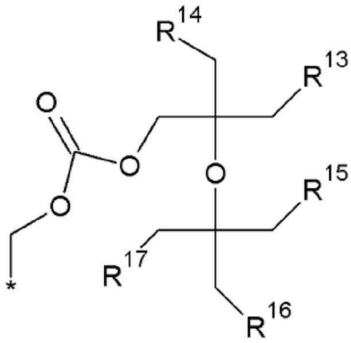
제1항에 있어서,

상기 화학식 1 및 2에서의 R^1 , R^2 , R^{11} 및 R^{12} 는 각각 하기 화학식 3-1 내지 3-3으로 표시되는 치환기 중 적어도 하나를 포함하는 것인 광량성 수지 조성물.

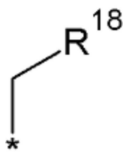
[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



[화학식 3-3]



(상기 화학식 3-1 내지 3-3에서,

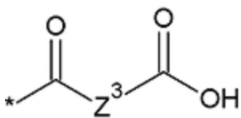
R^{10} 내지 R^{18} 은 각각 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카르복실기를 포함하는 유기기는 하기 화학식 5로 표시되는 치환기를 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

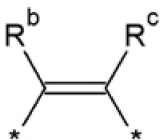
[화학식 5]



(상기 화학식 5에서,

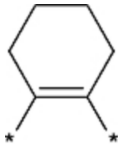
상기 Z^3 은 하기 화학식 6-1 내지 6-7로 표시되는 연결기 중 어느 하나이다.)

[화학식 6-1]

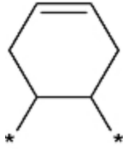


(상기 화학식 6-1에서, R^b 및 R^c 는 서로 동일하거나 상이하하며, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 에스테르기 또는 에테르기이다.)

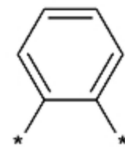
[화학식 6-2]



[화학식 6-3]



[화학식 6-4]

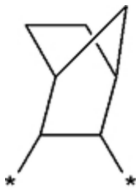


[화학식 6-5]

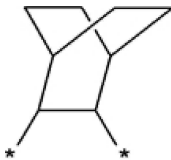


(상기 화학식 6-5에서, R^d 는 O, S, NH, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 알킬아민기이다.)

[화학식 6-6]



[화학식 6-7]

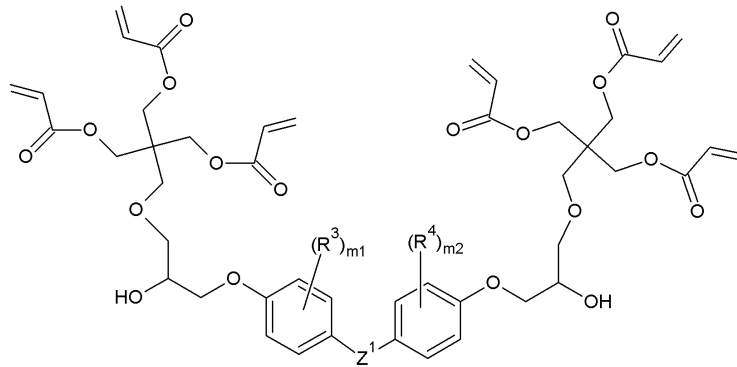


청구항 4

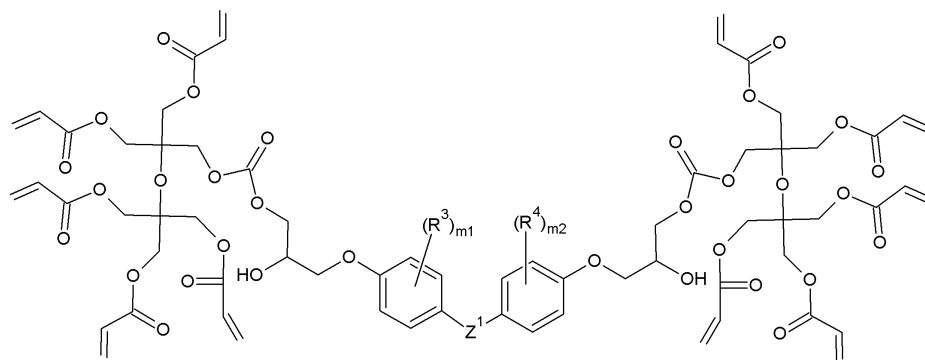
제1항에 있어서,

상기 단량체(A)는 하기 화학식 8-1 내지 8-6으로 표시되는 단량체를 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

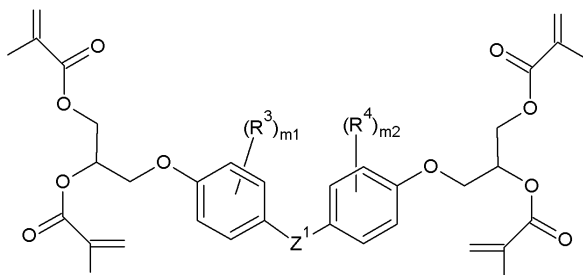
[화학식 8-1]



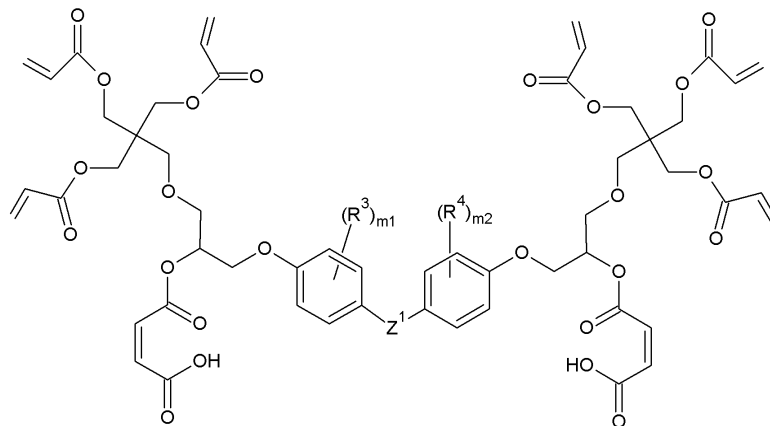
[화학식 8-2]



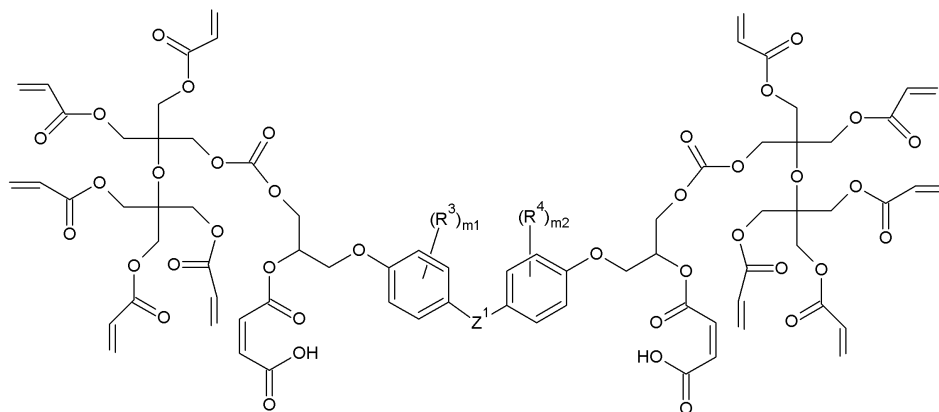
[화학식 8-3]



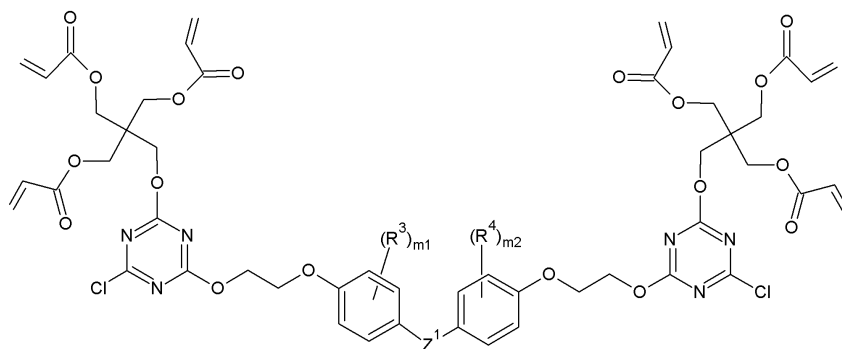
[화학식 8-4]



[화학식 8-5]



[화학식 8-6]



(상기 화학식 8-1 내지 8-6에서,

R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 이고,

Z^1 은 단일결합, O, CO, SO₂, CR⁶R⁷, SiR⁸R⁹(여기서, R⁶ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 또는 상기 화학식 4-1 내지 4-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나 이고,

m^1 및 m^2 는 각각 0 내지 4의 정수이다.)

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 중합체(B)의 중량평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol인 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은

- (A) 상기 단량체 1 내지 30 중량%;
- (B) 상기 중합체 1 내지 30 중량%;
- (C) 상기 반응성 불포화 화합물 1 내지 30 중량%;
- (D) 상기 안료 1 내지 30 중량%;
- (E) 상기 개시제 0.01 내지 10 중량%; 및
- (F) 상기 용매 잔부량을 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은 아크릴계 수지를 더 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 아크릴계 수지는 (메타)아크릴산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산 또는 이들의 조합을 포함하는 제1 에틸렌성 불포화 단량체; 및 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐벤질메틸에테르, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 초산비닐, 안식향산 비닐, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체를 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 3,000 내지 40,000 g/mol인 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 중합체(B) 및 상기 아크릴계 수지는 99:1 내지 1:99의 중량비로 포함되는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 개시제(E)는 광중합 개시제, 라디칼 중합 개시제 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은 상기 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 에폭시 화합물 0.01 내지 5 중량부를 더 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제13항 중 어느 한 항의 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 차광층.

명세서

기술분야

[0001] 본 기재는 단량체를 포함하는 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 차광층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이 장치는 차광층, 컬러필터 및 ITO 화소전극이 형성된 하부 기판; 액정층, 박막트랜지스터, 축전캐패시터층으로 구성된 능동회로부; 및 ITO 화소전극이 형성된 상부 기판을 포함하여 구성된다.

[0003] 상기 차광층은 박막트랜지스터를 투과한 빛에 의한 콘트라스트의 저하를 방지하기 위해, 기판의 투명화소전극 이외로 투과되어 제어되지 않은 광을 차단하는 역할을 하며, 적색, 녹색, 청색의 착색층은 백색광 중 특정 파장의 빛을 투과시켜 색을 표현할 수 있도록 하는 것이 주요 역할이다.

[0004] 상기 차광층 제조시 안료분산법이 주로 이용되는데, 상기 안료분산법은 투명한 기질 위에 착색제를 함유하는 광중합성 조성물을 코팅하고, 형성하고자 하는 형태의 패턴을 노광한 후 비노광부위를 용제로 제거하여 열경화시키는 일련의 단계를 반복함으로써 제조하는 방법이다.

[0005] 그러나 안료분산법에 따른 바인더 수지로서 감광성 폴리이미드나 페놀계 수지를 사용할 경우, 내열성은 높지만 감도가 낮으며 유기용매로 현상하는 등 결점이 있다. 아지드 화합물을 감광제로 하는 종래의 시스템은 감도가 낮고 내열성이 떨어지거나 노출시에 산소의 영향을 받는 문제가 있다.

[0006] 또한 아크릴계 함유 수지는 내열성, 내수축성, 내화학적 등이 우수하나, 감도, 현상성 및 밀착성이 떨어지는 경향이 있다. 더욱이, 차광층의 경우 요구되는 광학적 밀도를 맞추기 위해 블랙 안료의 함량이 많이 들어가므로 감도, 현상성 및 밀착성의 저하가 심하게 나타날 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 측면은 감도, 현상성, 밀착성, 내열성, 내수축성, 내화학적 및 테이퍼 특성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

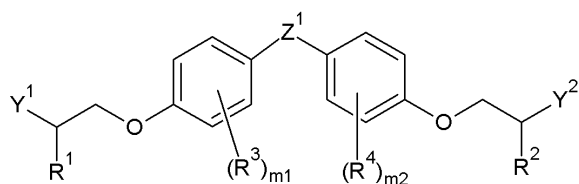
[0008] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 차광층을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은 (A) 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 단량체; (B) 하기 화학식 9로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체; (C) 반응성 불포화 화합물; (D) 안료; (E) 개시제; 및 (F) 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0010]

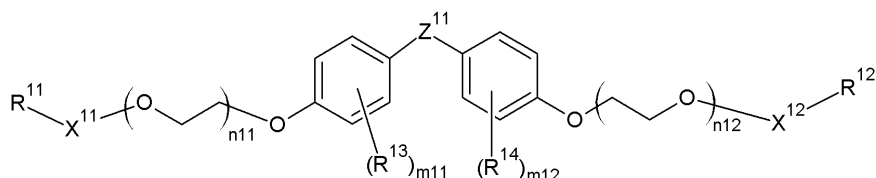
[화학식 1]



[0011]

[0012]

[화학식 2]



[0013]

[0014]

(상기 화학식 1 및 2에서,

[0015]

R^1 , R^2 , R^{11} 및 R^{12} 는 각각 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기를 포함하는 유기기이고,

[0016]

R^3 , R^4 , R^{13} 및 R^{14} 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

[0017]

Z^1 및 Z^{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 단일결합, O, CO, SO_2 , CR^6R^7 , SiR^8R^9 (여기서, R^6 내지 R^9 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 또는 하기 화학식 4-1 내지 4-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나이고,

[0018]

Y^1 및 Y^2 는 서로 동일하거나 상이하며, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기, 또는 카르복실기를 포함하는 유기기이고,

[0019]

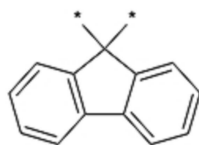
X^{11} 및 X^{12} 는 각각 하기 화학식 7로 표시되는 연결기이고,

[0020]

m^1 , m^2 , m^{11} 및 m^{12} 는 각각 0 내지 4의 정수이고, n^{11} 및 n^{12} 는 각각 1 내지 10의 정수이다.)

[0021]

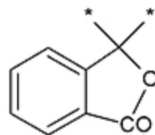
[화학식 4-1]



[0022]

[0023]

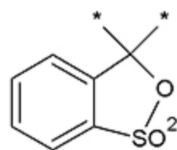
[화학식 4-2]



[0024]

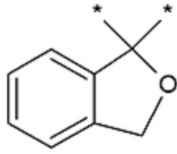
[0025]

[화학식 4-3]



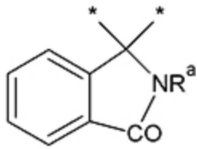
[0026]

[0027] [화학식 4-4]



[0028]

[0029] [화학식 4-5]

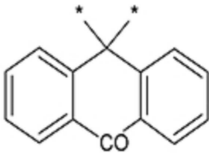


[0030]

[0031] (상기 화학식 4-5에서,

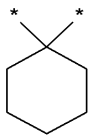
[0032] R^a는 수소 원자, 에틸기, C₂H₄Cl, C₂H₄OH, CH₂CH=CH₂, 또는 페닐기이다.)

[0033] [화학식 4-6]



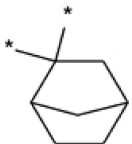
[0034]

[0035] [화학식 4-7]



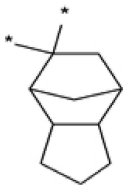
[0036]

[0037] [화학식 4-8]



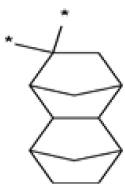
[0038]

[0039] [화학식 4-9]



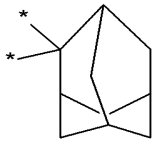
[0040]

[0041] [화학식 4-10]



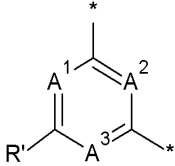
[0042]

[0043] [화학식 4-11]



[0044]

[0045] [화학식 7]



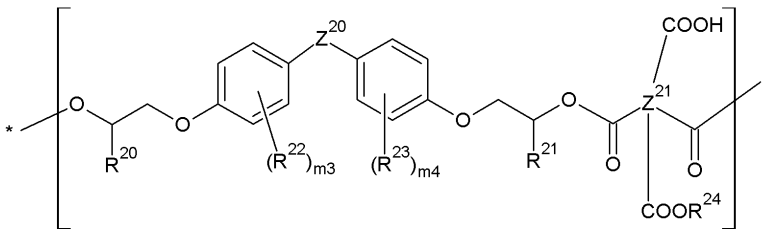
[0046]

[0047] (상기 화학식 7에서,

[0048] A^1 , A^2 및 A^3 은 서로 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 또는 질소 원자이고,

[0049] R^1 은 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 아민기, 또는 C1 내지 C20 알킬아민기이다.)

[화학식 9]



(상기 화학식 9에서,

R^{20} 및 R^{21} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이고,

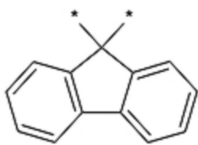
R^{22} 및 R^{23} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

R^{24} 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이고,

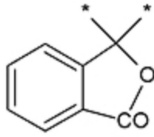
Z^{20} 은 단일결합, O, CO, SO_2 , $CR^{25}R^{26}$, $SiR^{27}R^{28}$ (여기서, R^{25} 내지 R^{28} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 또는 하기 화학식 10-1 내지 10-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나이고,

Z^{21} 은 산무수물 잔기 또는 산이무수물 잔기이다.)

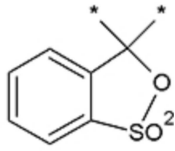
[화학식 10-1]



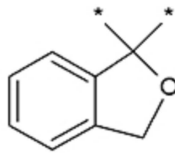
[화학식 10-2]



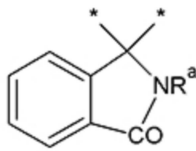
[화학식 10-3]



[화학식 10-4]



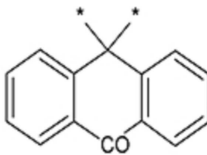
[화학식 10-5]



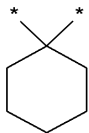
(상기 화학식 10-5에서,

R^a 는 수소 원자, 에틸기, C_2H_4Cl , C_2H_4OH , $CH_2CH=CH_2$, 또는 페닐기이다.)

[화학식 10-6]



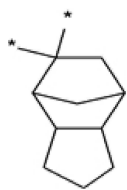
[화학식 10-7]



[화학식 10-8]



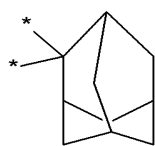
[화학식 10-9]



[화학식 10-10]

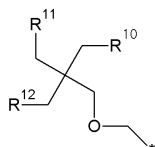


[화학식 10-11]



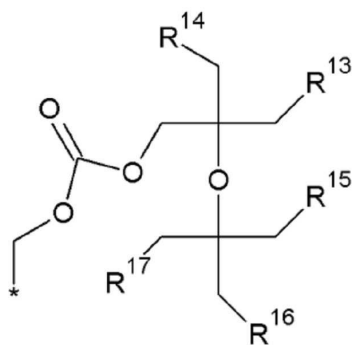
[0050] 상기 화학식 1 및 2에서의 R^1 , R^2 , R^{11} 및 R^{12} 는 각각 하기 화학식 3-1 내지 3-3으로 표시되는 치환기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0051] [화학식 3-1]



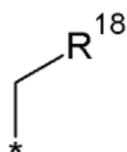
[0052] 삭제

[0053] [화학식 3-2]



[0054]

[0055] [화학식 3-3]



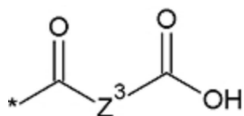
[0056]

[0057] (상기 화학식 3-1 내지 3-3에서,

[0058] R^{10} 내지 R^{18} 은 각각 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이다.)

[0059] 상기 카르복실기를 포함하는 유기기는 하기 화학식 5로 표시되는 치환기를 포함할 수 있다.

[0060] [화학식 5]

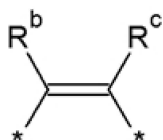


[0061]

[0062] (상기 화학식 5에서,

[0063] 상기 Z^3 은 하기 화학식 6-1 내지 6-7로 표시되는 연결기 중 어느 하나이다.)

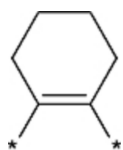
[0064] [화학식 6-1]



[0065]

[0066] (상기 화학식 6-1에서, R^b 및 R^c 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 에스테르기 또는 에테르기이다.)

[0067] [화학식 6-2]



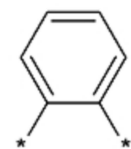
[0068]

[0069] [화학식 6-3]



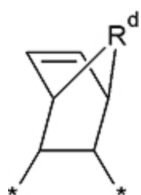
[0070]

[0071] [화학식 6-4]



[0072]

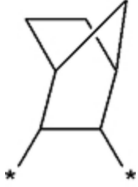
[0073] [화학식 6-5]



[0074]

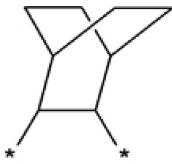
[0075] (상기 화학식 6-5에서, R^d는 O, S, NH, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 알킬아민기이다.)

[0076] [화학식 6-6]



[0077]

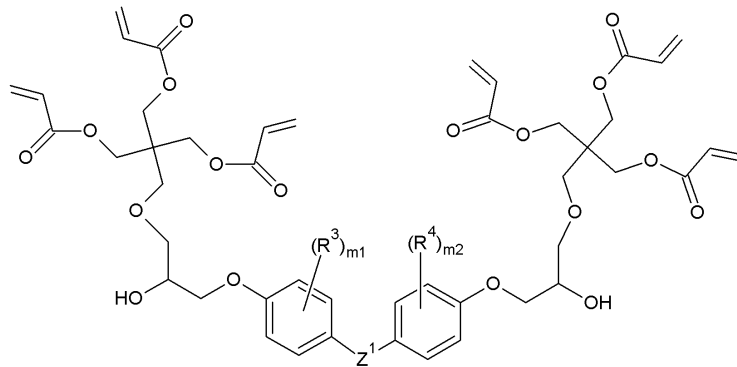
[0078] [화학식 6-7]



[0079]

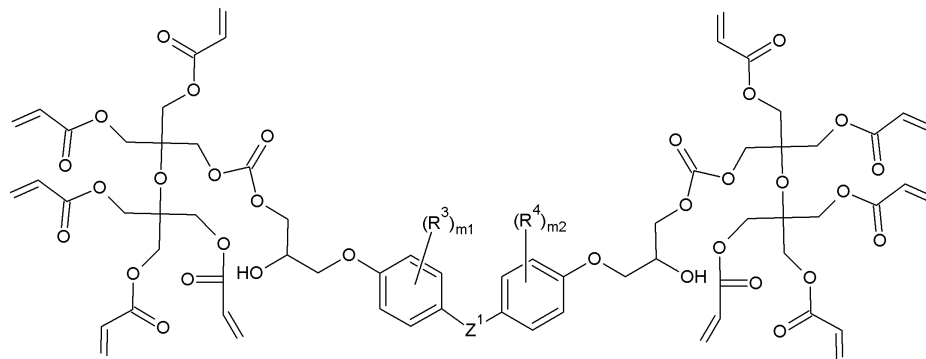
[0080] 상기 단량체(A)는 하기 화학식 8-1 내지 8-6으로 표시되는 단량체를 포함할 수 있다.

[0081] [화학식 8-1]



[0082]

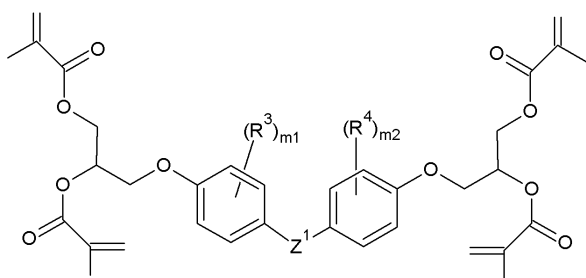
[0083] [화학식 8-2]



[0084]

[0085]

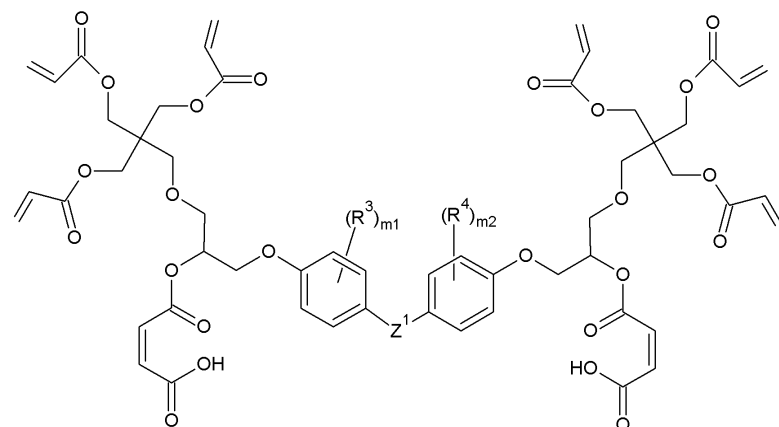
[화학식 8-3]



[0086]

[0087]

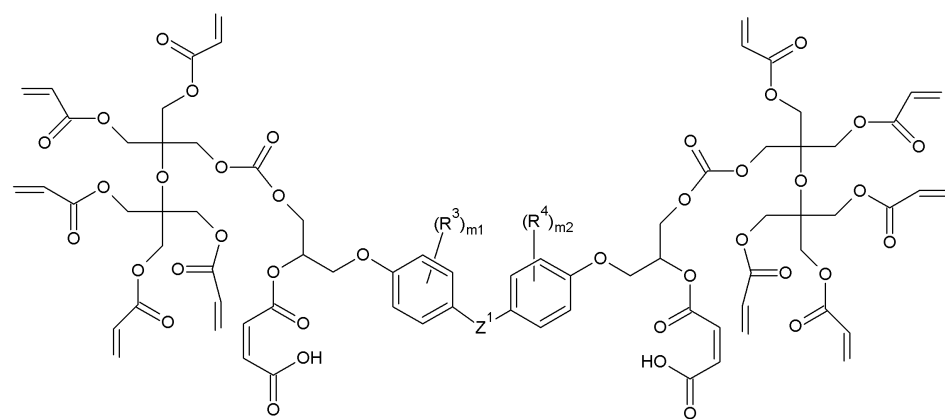
[화학식 8-4]



[0088]

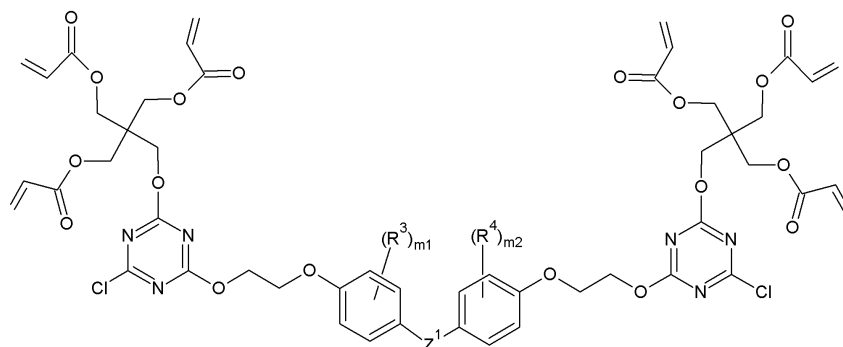
[0089]

[화학식 8-5]



[0090]

[0091] [화학식 8-6]



[0092]

[0093] (상기 화학식 8-1 내지 8-6에서,

[0094] R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 이고,

[0095] Z^1 은 단일결합, O, CO, SO₂, CR⁶R⁷, SiR⁸R⁹(여기서, R⁶ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 또는 상기 화학식 4-1 내지 4-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나 이고,

[0096] m^1 및 m^2 는 각각 0 내지 4의 정수이다.)

[0097] 상기 중합체(B)의 중량평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 일 수 있다.

[0098] 삭제

[0099] 삭제

[0100] 삭제

[0101] 삭제

[0102] 삭제

[0103] 삭제

[0104] 삭제

[0105] 삭제

[0106] 삭제

- [0107] 삭제
- [0108] 삭제
- [0109] 삭제
- [0110] 삭제
- [0111] 삭제
- [0112] 삭제
- [0113] 삭제
- [0114] 삭제
- [0115] 삭제
- [0116] 삭제
- [0117] 삭제
- [0118] 삭제
- [0119] 삭제
- [0120] 삭제
- [0121] 삭제
- [0122] 삭제
- [0123] 삭제
- [0124] 삭제

- [0125] 삭제
- [0126] 삭제
- [0127] 삭제
- [0128] 삭제
- [0129] 삭제
- [0130] 삭제
- [0131] 상기 감광성 수지 조성물은 (A) 상기 단량체 1 내지 30 중량%; (B) 상기 중합체 1 내지 30 중량%; (C) 상기 반응성 불포화 화합물 1 내지 30 중량%; (D) 상기 안료 1 내지 30 중량%; (E) 상기 개시제 0.01 내지 10 중량%; 및 (F) 상기 용매 잔부량을 포함할 수 있다.
- [0132] 상기 감광성 수지 조성물은 아크릴계 수지를 더 포함할 수 있고, 상기 아크릴계 수지는 (메타)아크릴산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산 또는 이들의 조합을 포함하는 제1 에틸렌성 불포화 단량체; 및 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐벤질메틸에테르, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 초산비닐, 안식향산 비닐, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0133] 상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 3,000 내지 40,000 g/mol 일 수 있다.
- [0134] 상기 중합체(B) 및 상기 아크릴계 수지는 99:1 내지 1:99의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0135] 상기 개시제는 광중합 개시제, 라디칼 중합 개시제 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0136] 상기 감광성 수지 조성물은 상기 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 에폭시 화합물 0.01 내지 5 중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 차광층을 제공한다.
- [0138] 기타 본 발명의 측면들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0139] 상기 감광성 수지 조성물은 감도, 현상성, 밀착성, 내열성, 내수축성, 내화학성 및 테이퍼 특성이 우수함에 따라, 액정 디스플레이 장치의 차광층, 컬러필터 등의 제조용으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0140] 도 1은 실시예 1에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 형태를 평가한 광학현미경 사진이다.
 도 2는 비교예 1에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 형태를 평가한 광학현미경 사진이다.
 도 3 내지 8은 각각 실시예 1 내지 6에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 크기를 평가한 주사전자현미

경 사진이다.

도 9는 비교예 1에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 크기를 평가한 광학현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0141] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0142] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"이란 적어도 하나의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바닐기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20의 알키닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C3 내지 C20의 사이클로알킬기, C3 내지 C20의 사이클로알케닐기, C3 내지 C20의 사이클로알키닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알키닐기, C3 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0143] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "헤테로"란, 고리기 내에 N, O, S 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자가 적어도 하나 포함된 것을 의미한다.

[0144] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트"와 "메타크릴레이트" 둘 다 가능함을 의미하며, "(메타)아크릴산"은 "아크릴산"과 "메타크릴산" 둘 다 가능함을 의미한다.

[0145]

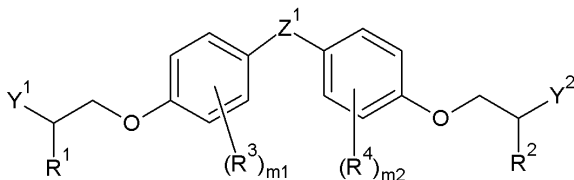
[0146] 일 구현예에 따른 감광성 수지 조성물은 (A) 단량체, (B) 중합제, (C) 반응성 불포화 화합물, (D) 안료, (E) 개시제 및 (F) 용매를 포함한다.

[0147] 이하에서 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0148] (A) 단량체

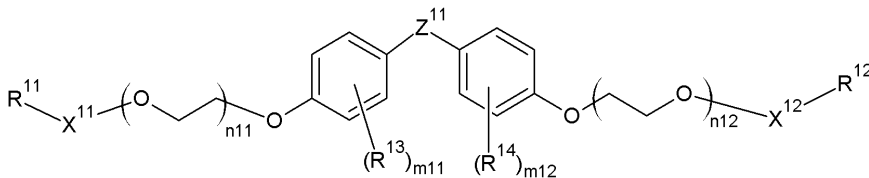
[0149] 상기 단량체는 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다.

[0150] [화학식 1]



[0151]

[0152] [화학식 2]



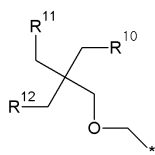
[0153]

[0154] 상기 화학식 1 및 2에서의 R¹, R², R¹¹ 및 R¹²는 각각 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기를 포함하는 유기기일 수 있다.

[0155] 상기 단량체는 상기 화학식 1 및 2에서의 R¹, R², R¹¹ 및 R¹² 위치에 (메타)아크릴레이트기를 포함함으로써, 감광성 수지 조성물 내에 포함될 경우 우수한 상용성을 가질 수 있고, 현상성, 감도, 밀착성 및 기계적 강도를 개선할 수 있으며, 또한 내열성 및 내광성이 우수하여 고온에서의 작업을 가능하게 할 수 있다.

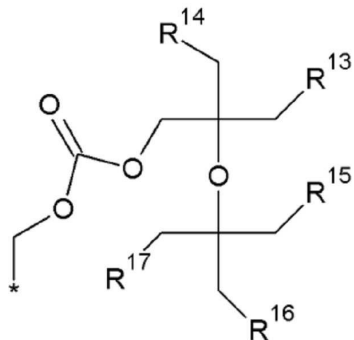
[0156] R¹, R², R¹¹ 및 R¹²의 구체적인 예로는, 각각 하기 화학식 3-1 내지 3-3으로 표시되는 치환기 중 적어도 하나를 들 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0157] [화학식 3-1]



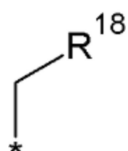
[0158]

[0159] [화학식 3-2]



[0160]

[0161] [화학식 3-3]



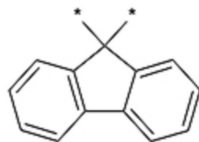
[0162]

[0163] 상기 화학식 3-1 내지 3-3에서의 R¹⁰ 내지 R¹⁸은 각각 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기일 수 있다.

[0164] 상기 화학식 1 및 2에서의 R³, R⁴, R¹³ 및 R¹⁴는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 동일 수 있다.

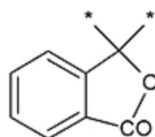
[0165] 상기 화학식 1 및 2에서의 Z¹ 및 Z¹¹은 서로 동일하거나 상이하며, 단일결합, O, CO, SO₂, CR^{6,7}, SiR^{8,9}(여기서, R⁶ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 하기 화학식 4-1 내지 4-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나 동일 수 있다.

[0166] [화학식 4-1]



[0167]

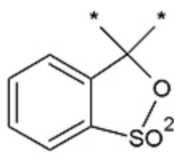
[0168] [화학식 4-2]



[0169]

[0170]

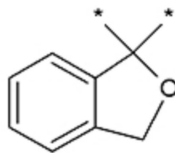
[화학식 4-3]



[0171]

[0172]

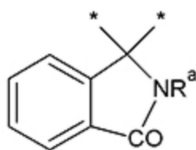
[화학식 4-4]



[0173]

[0174]

[화학식 4-5]



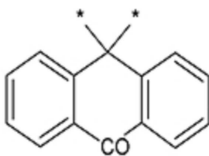
[0175]

[0176]

상기 화학식 4-5에서의 R^a는 수소 원자, 에틸기, C₂H₄Cl, C₂H₄OH, CH₂CH=CH₂, 또는 페닐기이다.

[0177]

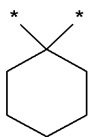
[화학식 4-6]



[0178]

[0179]

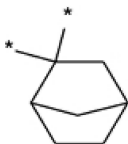
[화학식 4-7]



[0180]

[0181]

[화학식 4-8]



[0182]

[0183]

[화학식 4-9]



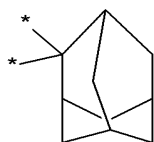
[0184]

[0185] [화학식 4-10]



[0186]

[0187] [화학식 4-11]

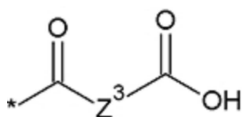


[0188]

[0189] 상기 화학식 1 및 2에서의 Y^1 및 Y^2 는 서로 동일하거나 상이하며, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기, 카르복실기를 포함하는 유기기 동일 수 있다.

[0190] 상기 카르복실기를 포함하는 유기기는 하기 화학식 5로 표시되는 치환기 등을 들 수 있다.

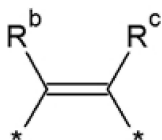
[0191] [화학식 5]



[0192]

[0193] 상기 화학식 5에서의 Z^3 은 하기 화학식 6-1 내지 6-7로 표시되는 연결기 중 어느 하나일 수 있다.

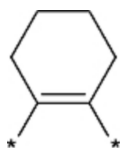
[0194] [화학식 6-1]



[0195]

[0196] 상기 화학식 6-1에서의 R^b 및 R^c 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 에스테르기 또는 에테르기이다.

[0197] [화학식 6-2]



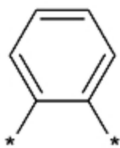
[0198]

[0199] [화학식 6-3]



[0200]

[0201] [화학식 6-4]



[0202]

[0203] [화학식 6-5]



[0204]

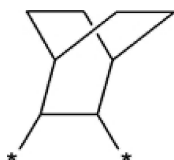
[0205] 상기 화학식 6-5에서의 R^d 는 O, S, NH, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 알킬아민기이다.

[0206] [화학식 6-6]



[0207]

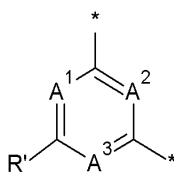
[0208] [화학식 6-7]



[0209]

[0210] 상기 화학식 1 및 2에서의 X^{11} 및 X^{12} 는 각각 하기 화학식 7로 표시되는 연결기 등을 들 수 있다.

[0211] [화학식 7]



[0212]

[0213] 상기 화학식 7에서의 A^1 , A^2 및 A^3 은 서로 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 또는 질소 원자일 수 있다. R' 은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 아민기, C1 내지 C20 알킬아민기 등을 들 수 있다.

[0214] 상기 단량체는 상기 화학식 1 및 2에서의 X^{11} 및 X^{12} 위치에 상기 화학식 5로 표시되는 연결기를 포함함으로써, 감광성 수지 조성물 내에 포함될 경우 우수한 상용성을 가질 수 있고, 현상성, 감도, 밀착성 및 기계적 강도를 개선할 수 있으며, 또한 내열성 및 내광성이 우수하여 고온에서의 작업을 가능하게 할 수 있다.

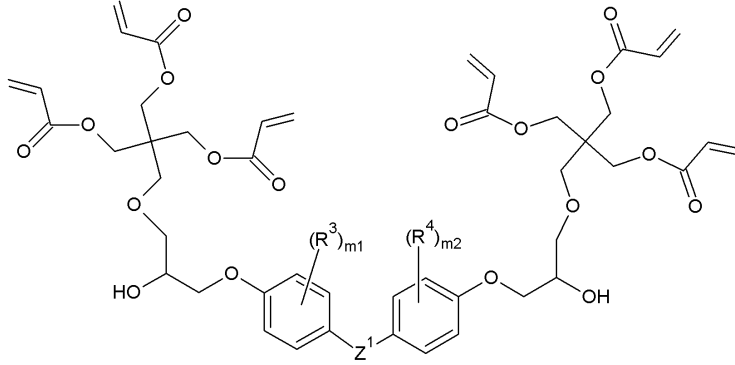
[0215] 상기 화학식 1 및 2에서의 m^1 , m^2 , m^{11} 및 m^{12} 는 각각 0 내지 4의 정수일 수 있으며, n^{11} 및 n^{12} 는 각각 1 내지 10의 정수일 수 있다.

[0216]

상기 단량체(A)의 구체적인 예로는, 하기 화학식 8-1 내지 8-6으로 표시되는 단량체 등을 들 수 있으며, 이에 한정되지 않는다. 상기 단량체는 하기 화학식 8-1 내지 8-6에서 보는 바와 같이 적어도 둘 이상의 (메타)아크릴레이트기를 포함함으로써 노광시 높은 감도를 나타낼 수 있다.

[0217]

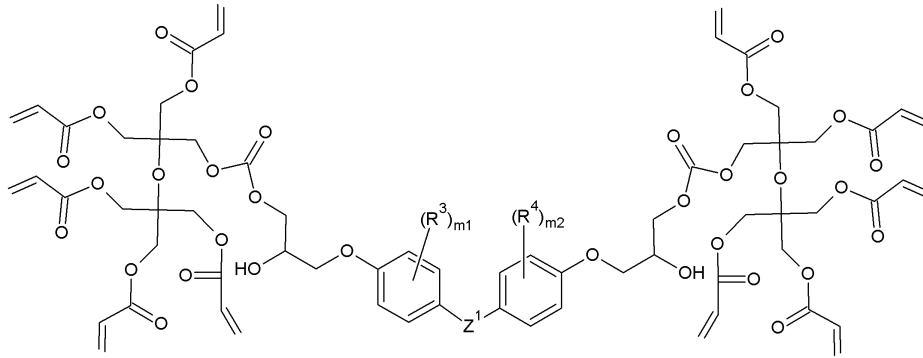
[화학식 8-1]



[0218]

[0219]

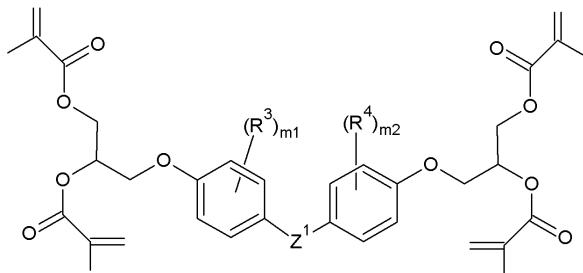
[화학식 8-2]



[0220]

[0221]

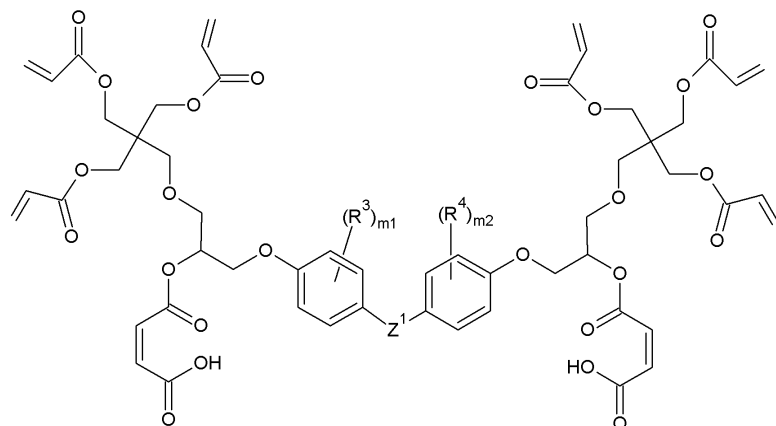
[화학식 8-3]



[0222]

[0223]

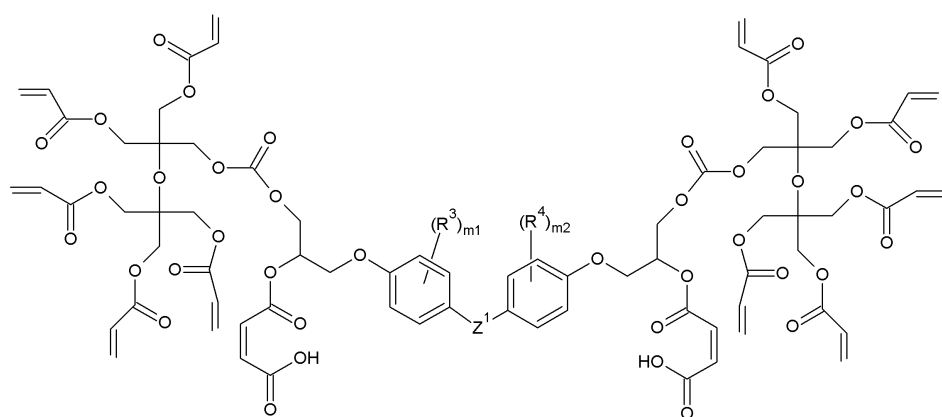
[화학식 8-4]



[0224]

[0225]

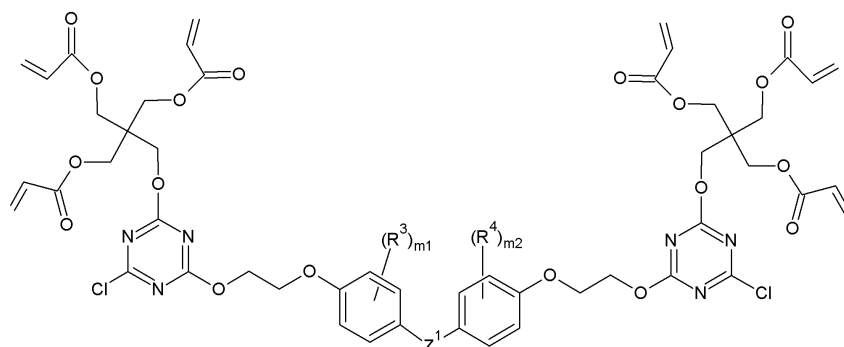
[화학식 8-5]



[0226]

[0227]

[화학식 8-6]



[0228]

[0229]

상기 화학식 8-1 내지 8-6에서의 R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 동일 수 있다.

[0230]

상기 Z^1 은 단일결합, O, CO, SO₂, CR⁶R⁷, SiR⁸R⁹(여기서, R⁶ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 상기 화학식 4-1 내지 4-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나 동일 수 있다.

[0231]

상기 m^1 및 m^2 는 각각 0 내지 4의 정수일 수 있다.

[0232]

상기 단량체(A)는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 1

내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 단량체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 우수한 감도, 내열성, 내광성 및 밀착성을 얻을 수 있다.

[0233]

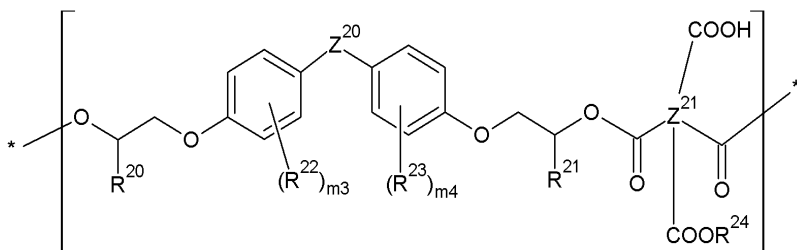
[0234] (B) 중합체

[0235]

상기 중합체는 하기 화학식 9로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체일 수 있다. 전술한 단량체(A)와 함께 사용할 경우 상용성이 우수하여 현상성, 감도, 밀착성 및 기계적 강도를 개선할 수 있으며, 내열성 및 내광성이 우수하여 고온에서의 작업이 용이하게 이루어질 수 있다.

[0236]

[화학식 9]



[0237]

[0238]

(상기 화학식 9에서,

[0239]

R^{20} 및 R^{21} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이고,

[0240]

R^{22} 및 R^{23} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

[0241]

R^{24} 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 (메타)아크릴레이트기이고,

[0242]

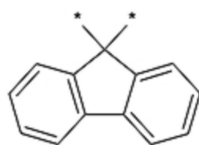
Z^{20} 은 단일결합, O, CO, SO_2 , $CR^{25}R^{26}$, $SiR^{27}R^{28}$ (여기서, R^{25} 내지 R^{28} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기임), 또는 하기 화학식 10-1 내지 10-11로 표시되는 연결기 중 어느 하나이고,

[0243]

Z^{21} 은 산무수물 잔기 또는 산이무수물 잔기이다.)

[0244]

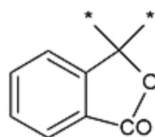
[화학식 10-1]



[0245]

[0246]

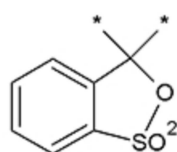
[화학식 10-2]



[0247]

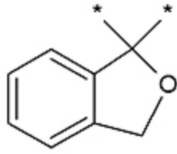
[0248]

[화학식 10-3]



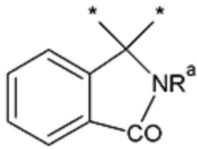
[0249]

[0250] [화학식 10-4]



[0251]

[0252] [화학식 10-5]

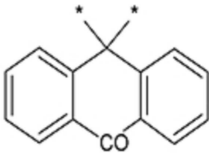


[0253]

[0254] (상기 화학식 10-5에서,

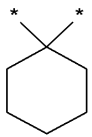
[0255] R^a 는 수소 원자, 에틸기, C_2H_4Cl , C_2H_4OH , $CH_2CH=CH_2$, 또는 페닐기이다.)

[0256] [화학식 10-6]



[0257]

[0258] [화학식 10-7]



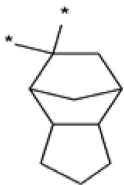
[0259]

[0260] [화학식 10-8]



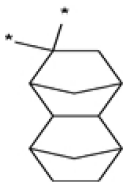
[0261]

[0262] [화학식 10-9]



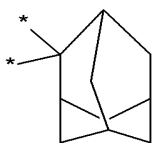
[0263]

[0264] [화학식 10-10]



[0265]

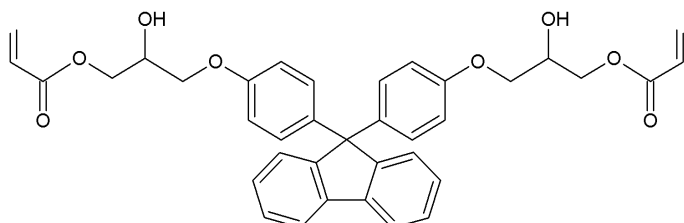
[0266] [화학식 10-11]



[0267]

[0268] 상기 중합체는 구체적으로 하기 화학식 11로 표시되는 화합물과 테트라카르복실산 2무수물의 반응으로 얻어질 수 있다.

[0269] [화학식 11]



[0270]

[0271] 상기 테트라카르복실산 2무수물은 구체적으로 방향족 테트라카르복실산 2무수물일 수 있다.

[0272] 상기 방향족 테트라카르복실산 2무수물의 예로는, 피로멜릭산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 2,3,3',4-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산 2무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0273] 상기 중합체는 구체적으로 9,9-비스(4-옥시라닐메톡시페닐)플루오렌 등의 플루오렌 함유 화합물; 벤젠테트라카르복실산 디무수물, 나프탈렌테트라카르복실산 디무수물, 비페닐테트라카르복실산 디무수물, 벤조페논테트라카르복실산 디무수물, 피로멜리틱 디무수물, 사이클로부탄테트라카르복실산 디무수물, 페릴렌테트라카르복실산 디무수물, 테트라히드로푸란테트라카르복실산 디무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물 등의 무수물 화합물; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등의 글리콜 화합물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올, 사이클로헥산올, 벤질알코올 등의 알코올 화합물; 프로필렌글리콜 메틸에틸아세테이트, N-메틸피롤리돈 등의 용매류 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물; 및 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라에틸암모늄 브로마이드, 벤질디에틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 벤질트리에틸암모늄 클로라이드 등의 아민 또는 암모늄염 화합물 중에서 둘 이상을 혼합하여 제조할 수 있다.

[0274] 상기 중합체의 중량평균 분자량은 500 내지 50,000 g/mol 일 수 있고, 구체적으로는 1,000 내지 30,000 g/mol 일 수 있다. 상기 중합체의 중량평균 분자량이 상기 범위 내일 경우 차광층 제조 시 잔사 없이 패턴 형성이 잘되며, 현상시 막두께의 손실이 없고, 양호한 패턴을 얻을 수 있다.

[0275] 상기 중합체는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 3 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 우수한 감도, 현상성 및 밀착성을 얻을 수 있다.

[0276] 상기 감광성 수지 조성물은 상기 중합체 외에 아크릴계 수지를 더 포함할 수 있다.

[0277] 상기 아크릴계 수지는 제1 에틸렌성 불포화 단량체 및 이와 공중합 가능한 제2 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체로, 하나 이상의 아크릴계 반복단위를 포함하는 수지이다.

[0278] 상기 제1 에틸렌성 불포화 단량체는 하나 이상의 카르복시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체이며, 이의 구체적인 예로는 (메타)아크릴산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0279] 상기 제1 에틸렌성 불포화 단량체는 상기 아크릴계 수지 총량에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 10 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.

- [0280] 상기 제2 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐벤질메틸에테르 등의 방향족 비닐 화합물; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 에스테르 화합물; 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 아미노 알킬 에스테르 화합물; 초산비닐, 안식향산 비닐 등의 카르복실산 비닐 에스테르 화합물; 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 글리시딜 에스테르 화합물; (메타)아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물; (메타)아크릴아미드 등의 불포화 아미드 화합물; 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0281] 상기 아크릴계 수지의 구체적인 예로는 아크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들을 단독 또는 2종 이상을 배합하여 사용할 수도 있다.
- [0282] 상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 3,000 내지 150,000 g/mol 일 수 있고, 구체적으로는 3,000 내지 40,000 g/mol 일 수 있고, 더욱 구체적으로는 5,000 내지 30,000 g/mol 일 수 있다. 상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량이 상기 범위 내일 경우, 상기 감광성 수지 조성물의 물리적 및 화학적 물성이 우수하고 점도가 적절하며, 적정 수준의 현상성 및 감도를 유지할 수 있고, 차광층 제조 시 기판과의 밀착성이 우수하다.
- [0283] 상기 아크릴계 수지의 산가는 20 내지 200 mgKOH/g 일 수 있고, 구체적으로는 50 내지 150 mgKOH/g 일 수 있다. 상기 아크릴계 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우 현상성을 유지할 수 있어 픽셀 패턴의 해상도가 우수하다.
- [0284] 상기 아크릴계 수지가 상기 감광성 수지 조성물 내에 포함될 경우, 상기 중합체 및 상기 아크릴계 수지가 99:1 내지 1:99의 중량비가 되도록 포함될 수 있고, 구체적으로는 99:1 내지 30:70의 중량비가 되도록 포함될 수 있다. 상기 중합체 및 아크릴계 수지가 상기 중량비 범위 내로 포함되는 경우, 우수한 현상성 및 감도를 유지할 수 있고, 테이퍼 특성이 우수한 차광층 패턴을 형성하면서 언더컷(undercut) 발생을 방지할 수 있다.
- [0285]
- [0286] (C) 반응성 불포화 화합물
- [0287] 상기 반응성 불포화 화합물은 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 모노머 또는 올리고머로서, 적어도 1 개의 에틸렌성 불포화 이중결합을 가지는 (메타)아크릴산의 일관능 또는 다관능 에스테르가 사용될 수 있다.
- [0288] 상기 반응성 불포화 화합물은 상기 에틸렌성 불포화 이중결합을 가짐으로써, 패턴 형성 공정에서 노광시 충분한 중합을 일으킴으로써 내열성, 내광성 및 내화학성이 우수한 패턴을 형성할 수 있다.
- [0289] 상기 반응성 불포화 화합물의 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스아크릴로일옥시에틸 포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0290] 상기 반응성 불포화 화합물의 시판되는 제품을 예로 들면 다음과 같다. 상기 (메타)아크릴산의 일관능 에스테르의 예로는, 도아 고세이 가가꾸 고교(주)사의 아로닉스 M-101[®], 동 M-111[®], 동 M-114[®] 등; 니혼 가야꾸(주)사의 KAYARAD TC-110S[®], 동 TC-120S[®] 등; 오사카 유끼 가가꾸 고교(주)사의 V-158[®], V-2311[®] 등을 들 수 있다. 상기 (메타)아크릴산의 이관능 에스테르의 예로는, 도아 고세이 가가꾸 고교(주)사의 아로닉스 M-210[®], 동 M-240[®], 동 M-6200[®] 등; 니혼 가야꾸(주)사의 KAYARAD HDDA[®], 동 HX-220[®], 동 R-604[®] 등; 오사카 유끼 가가꾸 고교(주)사의 V-260[®], V-312[®], V-335 HP[®] 등을 들 수 있다. 상기 (메타)아크릴산의 삼관능 에스테르의 예로는, 도아 고세이 가가꾸 고교(주)사의 아로닉스 M-309[®], 동 M-400[®], 동 M-405[®], 동 M-450[®], 동 M-7100[®], 동 M-8030[®], 동 M-8060[®] 등; 니혼 가야꾸(주)사의 KAYARAD TMPTA[®], 동 DPCA-20[®], 동-30[®], 동-60[®], 동-120[®] 등; 오사카 유끼 가가꾸 고교(주)사의 V-295[®], 동-300[®], 동-360[®], 동-GPT[®], 동-3PA[®], 동-400[®] 등을 들 수 있다.

상기 제품을 단독 사용 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.

- [0291] 상기 반응성 불포화 화합물은 보다 우수한 현상성을 부여하기 위하여 산무수물로 처리하여 사용할 수도 있다.
- [0292] 상기 반응성 불포화 화합물은 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 반응성 불포화 화합물이 상기 범위 내로 포함될 경우, 패턴 형성 공정에서 노광시 경화가 충분히 일어나 신뢰성이 우수하며, 패턴의 내열성, 내광성 및 내화학성이 우수하며, 해상도 및 밀착성 또한 우수하다.
- [0293]
- [0294] (D) 안료
- [0295] 상기 안료는 유기 안료 및 무기 안료 모두 사용 가능하다.
- [0296] 상기 안료는 적색 안료, 녹색 안료, 청색 안료, 황색 안료, 흑색 안료 등을 사용할 수 있다.
- [0297] 상기 적색 안료의 예로는 C.I. 적색 안료 254, C.I. 적색 안료 255, C.I. 적색 안료 264, C.I. 적색 안료 270, C.I. 적색 안료 272, C.I. 적색 안료 177, C.I. 적색 안료 89 등을 들 수 있다. 상기 녹색 안료의 예로는 C.I. 녹색 안료 36, C.I. 녹색 안료 7 등과 같은 할로겐이 치환된 구리 프탈로시아닌 안료를 들 수 있다. 상기 청색 안료의 예로는 C.I. 청색 안료 15:6, C.I. 청색 안료 15, C.I. 청색 안료 15:1, C.I. 청색 안료 15:2, C.I. 청색 안료 15:3, C.I. 청색 안료 15:4, C.I. 청색 안료 15:5, C.I. 청색 안료 16 등과 같은 구리 프탈로시아닌 안료를 들 수 있다. 상기 황색 안료의 예로는 C.I. 황색 안료 139 등과 같은 이소인돌린계 안료, C.I. 황색 안료 138 등과 같은 퀴노프탈론계 안료, C.I. 황색 안료 150 등과 같은 니켈 킴플렉스 안료 등을 들 수 있다. 상기 흑색 안료의 예로는 아닐린 블랙, 퍼릴렌 블랙, 티타늄 블랙, 카본 블랙 등을 들 수 있다. 상기 안료는 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 이들의 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0298] 이들 중, 차광층의 광 차단을 효율적으로 수행하기 위해 상기 흑색 안료를 사용할 수 있다. 상기 흑색 안료를 사용할 경우, 안트라퀴논계 안료, 퍼릴렌계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료 등의 색 보정제와 함께 사용할 수도 있다.
- [0299] 상기 감광성 수지 조성물에 상기 안료를 분산시키기 위해 분산제를 함께 사용할 수 있다.
- [0300] 구체적으로는, 상기 안료를 분산제로 미리 표면처리하여 사용하거나, 상기 감광성 수지 조성물 제조시 상기 안료와 함께 분산제를 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0301] 상기 분산제로는 비이온성 분산제, 음이온성 분산제, 양이온성 분산제 등을 사용할 수 있다. 상기 분산제의 구체적인 예로는, 폴리알킬렌글리콜 및 이의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가알코올 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가물, 알코올알킬렌 옥사이드 부가물, 술폰산 에스테르, 술폰산 염, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 염, 알킬아미드 알킬렌 옥사이드 부가물, 알킬 아민 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0302] 상기 분산제의 시판되는 제품을 예로 들면, BYK社의 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140, DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001 등; EFKA 케미칼社의 EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA-48, EFKA-49, EFKA-100, EFKA-400, EFKA-450 등; Zeneka社의 Solsperser 5000, Solsperser 12000, Solsperser 13240, Solsperser 13940, Solsperser 17000, Solsperser 20000, Solsperser 24000GR, Solsperser 27000, Solsperser 28000 등; 또는 Ajinomoto社의 PB711, PB821 등이 있다.
- [0303] 상기 분산제는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 분산제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 상기 감광성 수지 조성물의 분산성이 우수함에 따라 차광층 제조시 안정성, 현상성 및 패턴성이 우수하다.
- [0304] 상기 안료는 수용성 무기염 및 습윤제를 이용하여 전처리하여 사용할 수도 있다. 상기 안료를 상기 전처리하여 사용할 경우 안료의 1차 입도를 미세화할 수 있다.
- [0305] 상기 전처리는 상기 안료를 수용성 무기염 및 습윤제와 함께 니딩(kneading)하는 단계, 그리고 상기 니딩 단계에서 얻어진 안료를 여과 및 수세하는 단계를 거쳐 수행될 수 있다.

- [0306] 상기 니딩은 40 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있고, 상기 여과 및 수세는 물 등을 사용하여 무기염을 수세한 후 여과하여 수행될 수 있다.
- [0307] 상기 수용성 무기염의 예로는 염화나트륨, 염화칼륨 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 습윤제는 상기 안료 및 상기 수용성 무기염이 균일하게 섞여 안료가 용이하게 분쇄될 수 있는 매개체 역할을 하며, 그 예로는 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 등과 같은 알킬렌 글리콜 모노알킬에테르; 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린 폴리에틸렌글리콜 등과 같은 알코올 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0308] 상기 니딩 단계를 거친 안료는 30 내지 100 nm의 평균 입경을 가질 수 있다. 안료의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우 내열성 및 내광성이 우수하면서도 미세한 패턴을 효과적으로 형성할 수 있다.
- [0309] 상기 안료는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 2 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 안료가 상기 범위 내로 포함될 경우, 색 재현율이 우수하며, 패턴의 경화성 및 밀착성이 우수하다.
- [0310]
- [0311] (E) 개시제
- [0312] 상기 개시제는 광중합 개시제, 라디칼 중합 개시제 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0313] 상기 광중합 개시제는 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 개시제로서, 예를 들어 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 벤조인계 화합물, 트리아진계 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0314] 상기 아세토페논계 화합물의 예로는, 2,2'-디에톡시 아세토페논, 2,2'-디부톡시 아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, p-t-부틸트리클로로 아세토페논, p-t-부틸디클로로 아세토페논, 4-클로로 아세토페논, 2,2'-디클로로-4-페톡시 아세토페논, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 등을 들 수 있다.
- [0315] 상기 벤조페논계 화합물의 예로는, 벤조페논, 벤조일 안식향산, 벤조일 안식향산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 히드록시 벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸 아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디메틸-2-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0316] 상기 티오크산톤계 화합물의 예로는, 티오크산톤, 2-크롤티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필 티오크산톤, 2,4-디에틸 티오크산톤, 2,4-디이소프로필 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0317] 상기 벤조인계 화합물의 예로는, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤질디메틸케탈 등을 들 수 있다.
- [0318] 상기 트리아진계 화합물의 예로는, 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐 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-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-비페닐 4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 비스(트리클로로메틸)-6-스티릴-s-트리아진, 2-(나프토1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프토1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-4-트리 클로로메틸(피페로닐)-6-트리아진, 2-4-트리클로로메틸(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0319] 상기 광중합 개시제는 상기 화합물 이외에도 카바졸계 화합물, 디케톤류 화합물, 술포늄 보레이트계 화합물, 디아조계 화합물, 이미다졸계 화합물, 비이미다졸계 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0320] 상기 라디칼 중합 개시제는 과산화물계 화합물, 아조비스계 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0321] 상기 과산화물계 화합물의 예로는, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 메틸이소부틸케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드, 메틸사이클로헥사논 퍼옥사이드, 아세틸아세톤 퍼옥사이드 등의 케톤 퍼옥사이드류; 이소부틸 퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, o-메틸벤조일 퍼옥사이드, 비스-3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드 등의 디아실 퍼옥사이드류; 2,4,4,-트리메틸펜틸-2-하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드, 쿠멘하이드로 퍼옥사이드, t-부틸하이드로 퍼옥사이드 등의 하이드로 퍼옥사이드류; 디쿠밀 퍼옥사

이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 1,3-비스(t-부틸옥시이소프로필)벤젠, t-부틸퍼옥시발레르산 n-부틸에스테르 등의 디알킬 퍼옥사이드류; 2,4,4-트리메틸펜틸 퍼옥시페녹시아세테이트, α-쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸 퍼옥시트리메틸아디페이트 등의 알킬 퍼에스테르류; 디-3-메톡시부틸 퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트, 비스-4-t-부틸사이클로헥실 퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 아세틸사이클로헥실술폰일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시아릴카보네이트 등의 퍼카보네이트류 등을 들 수 있다.

[0322] 상기 아조비스계 화합물의 예로는, 1,1'-아조비스사이클로헥산-1-카르보닐리드, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로닐리드), 2,2'-아조비스(메틸이소부틸레이트), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로닐리드), α, α'-아조비스(이소부틸리드) 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레린산) 등을 들 수 있다.

[0323] 상기 개시제는 빛을 흡수하여 들뜬 상태가 된 후 그 에너지를 전달함으로써 화학반응을 일으키는 광 증감제와 함께 사용될 수도 있다.

[0324] 상기 광 증감제의 예로는, 테트라에틸렌글리콜 비스-3-머캡토 프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스-3-머캡토 프로피오네이트, 디펜타에리트리톨 테트라키스-3-머캡토 프로피오네이트 등을 들 수 있다.

[0325] 상기 개시제는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 개시제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 패턴 형성 공정에서 노광시 경화가 충분히 일어나 우수한 신뢰성을 얻을 수 있으며, 패턴의 내열성, 내광성 및 내화학성이 우수하고, 해상도 및 밀착성 또한 우수하며, 미반응 개시제로 인한 투과율의 저하를 막을 수 있다.

[0326]

[0327] (F) 용매

[0328] 상기 용매는 상기 중합체, 상기 반응성 불포화 화합물, 상기 안료 및 상기 개시제와의 상용성을 가지되 반응하지 않는 물질들이 사용될 수 있다.

[0329] 상기 용매의 예로는, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 디클로로에틸 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌 글리콜 메틸에테르, 에틸렌 글리콜 에틸에테르, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브 아세테이트류; 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 사이클로헥산, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산-n-부틸, 초산 이소부틸 등의 포화 지방족 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 메틸 락테이트, 에틸 락테이트 등의 락트산 알킬 에스테르류; 메틸 히드록시아세테이트, 에틸 히드록시아세테이트, 부틸 히드록시아세테이트 등의 히드록시아세트산 알킬 에스테르류; 메톡시메틸 아세테이트, 메톡시에틸 아세테이트, 메톡시부틸 아세테이트, 에톡시메틸 아세테이트, 에톡시에틸 아세테이트 등의 아세트산 알콕시알킬 에스테르류; 메틸 3-히드록시프로피오네이트, 에틸 3-히드록시프로피오네이트 등의 3-히드록시프로피온산 알킬 에스테르류; 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트 등의 3-알콕시프로피온산 알킬 에스테르류; 메틸 2-히드록시프로피오네이트, 에틸 2-히드록시프로피오네이트, 프로필 2-히드록시프로피오네이트 등의 2-히드록시프로피온산 알킬 에스테르류; 메틸 2-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-에톡시프로피오네이트, 메틸 2-에톡시프로피오네이트 등의 2-알콕시프로피온산 알킬 에스테르류; 메틸 2-히드록시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-히드록시-2-메틸프로피오네이트 등의 2-히드록시-2-메틸프로피온산 알킬 에스테르류; 메틸 2-메톡시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-메톡시-2-메틸프로피오네이트 등의 2-알콕시-2-메틸프로피온산 알킬 에스테르류; 2-히드록시에틸 프로피오네이트, 2-히드록시-2-메틸에틸 프로피오네이트, 히드록시에틸 아세테이트, 메틸 2-히드록시-3-메틸부타노에이트 등의 에스테르류; 또는 피루빈산 에틸 등의 케톤산 에스테르류의 화합물이 있으며, 또한 N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 초산 벤질, 안식향산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ-부티로락톤, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 페닐 셀로솔브 아세테이트 등이 있으며, 이들 단독으로

사용되거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0330] 상기 용매 중 혼화성(miscibility) 및 반응성 등을 고려한다면, 종게는 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 에틸렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 2-히드록시에틸 프로피오네이트 등의 에스테르류; 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등의 디에틸렌 글리콜류; 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류가 사용될 수 있다.
- [0331] 상기 용매는 상기 감광성 수지 조성물 총량에 대하여 잔부량으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 50 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 상기 용매가 상기 범위 내로 포함될 경우 상기 감광성 수지 조성물이 적절한 점도를 가짐에 따라 차광층 제조시 공정성이 우수하다.
- [0332]
- [0333] (G) 기타 첨가제
- [0334] 상기 감광성 수지 조성물은 기관과의 밀착성 등을 개선하기 위해 에폭시 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0335] 상기 에폭시 화합물의 예로는, 페놀 노볼락 에폭시 화합물, 테트라메틸 비페닐 에폭시 화합물, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 지환족 에폭시 화합물 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0336] 상기 에폭시 화합물은 상기 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 에폭시 화합물이 상기 범위 내로 포함될 경우 밀착성, 저장성 등이 우수하다.
- [0337] 또한 상기 감광성 수지 조성물은 기관과의 접착성을 향상시키기 위해 카르복실기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 에폭시기 등의 반응성 치환기를 갖는 실란 커플링제를 더 포함할 수 있다.
- [0338] 상기 실란 커플링제의 예로는, 트리메톡시실릴 벤조산, γ -메타크릴 옥시프로필 트리메톡시실란, 비닐 트리아세톡시실란, 비닐 트리메톡시실란, γ -이소 시아네이트 프로필 트리에톡시실란, γ -글리시독시 프로필 트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0339] 상기 실란 커플링제는 상기 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 실란 커플링제가 상기 범위 내로 포함될 경우 밀착성, 저장성 등이 우수하다.
- [0340] 또한 상기 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 코팅성 향상 및 결점 생성 방지 효과를 위해 계면 활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0341] 상기 계면 활성제의 예로는, BM Chemie사의 BM-1000[®], BM-1100[®] 등; 다이 닷폰 잉키 가가꾸 고교(주)사의 메카팩 F 142D[®], 동 F 172[®], 동 F 173[®], 동 F 183[®] 등; 스미토모 스리엠(주)사의 프로라드 FC-135[®], 동 FC-170C[®], 동 FC-430[®], 동 FC-431[®] 등; 아사히 그라스(주)사의 사프론 S-112[®], 동 S-113[®], 동 S-131[®], 동 S-141[®], 동 S-145[®] 등; 도레이 실리콘(주)사의 SH-28PA[®], 동-190[®], 동-193[®], SZ-6032[®], SF-8428[®] 등의 명칭으로 시판되고 있는 불소계 계면 활성제를 사용할 수 있다.
- [0342] 상기 계면 활성제는 상기 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 상기 계면 활성제가 상기 범위 내로 포함될 경우 코팅 균일성이 확보되고, 얼룩이 발생하지 않으며, 유리 기관에 대한 습윤성(wetting)이 우수하다.
- [0343] 또한 상기 감광성 수지 조성물은 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 산화방지제, 안정제 등의 기타 첨가제가 일정량 첨가될 수도 있다.
- [0344]
- [0345] 다른 일 구현에는 전술한 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 차광층을 제공한다. 상기 차광층의 제조 방법은 다음과 같다.
- [0346] (1) 도포 및 도막 형성 단계
- [0347] 전술한 감광성 수지 조성물을 소정의 전처리를 한 기관 상에 스핀 또는 슬릿 코트법, 롤 코트법, 스크린

인쇄법, 어플리케이션터법 등의 방법을 사용하여 원하는 두께, 예를 들어 0.5 내지 25 μm 의 두께로 도포한 후, 70 내지 110°C의 온도에서 1 내지 10분 동안 가열하여 용매를 제거함으로써 도막을 형성한다.

[0348]

(2) 노광 단계

[0349]

상기 얻어진 도막에 필요한 패턴 형성을 위해 소정 형태의 마스크를 개재한 뒤, 190 내지 500 nm의 활성선을 조사한다. 조사에 사용되는 광원으로는 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 금속 할로겐화물 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 사용할 수 있으며, 경우에 따라 X선, 전자선 등도 이용할 수 있다.

[0350]

노광량은 상기 감광성 수지 조성물 각 성분의 종류, 배합량 및 건조 막 두께에 따라 다르지만, 예를 들어 고압 수은등을 사용할 경우 500 mJ/cm^2 이하(365 nm 센서에 의함)이다.

[0351]

(3) 현상 단계

[0352]

상기 노광 단계에 이어, 알칼리성 수용액을 현상액으로 이용하여 불필요한 부분을 용해, 제거함으로써 노광 부분만을 잔존시켜 화상 패턴을 형성시킨다.

[0353]

(4) 후처리 단계

[0354]

상기 현상에 의해 수득된 화상 패턴을 내열성, 내광성, 밀착성, 내크랙성, 내화학성, 고강도, 저장 안정성 등의 면에서 우수한 패턴을 얻기 위해, 다시 가열하거나 활성선 조사 등을 행하여 경화시킬 수 있다.

[0355]

전술한 감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 차광층에 요구되는 우수한 절연성과 광학밀도를 얻을 수 있다.

[0356]

[0357]

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0358]

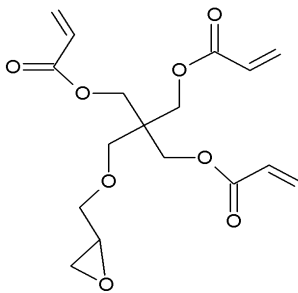
제조예 1-1: 단량체 제조

[0359]

(1) 반응기에 펜타에리트룰 트리아크릴레이트(Aldrich社) 29.8g 및 프로필글리콜메틸에틸아세테이트(Daice1 Chemical社) 35.43g을 넣고 50°C로 승온 후, 소듐 에톡사이드(Aldrich社) 6.8g을 넣은 후, 에피클로로히드린(Aldrich社) 9.3g을 30분에 걸쳐 투입하고, 80°C로 승온 후 3시간 유지하여 여과 후, 하기 화학식 12-1로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0360]

[화학식 12-1]



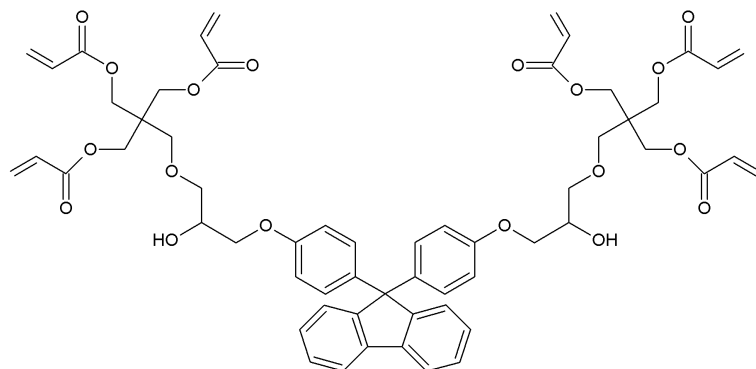
[0361]

[0362]

(2) 반응기에 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌(Hear chem社) 35g, 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물 141.6g, 벤질트리에틸암모늄클로라이드(대정화금社) 0.23g, 트리페닐포스핀(Aldrich社) 0.23g, 및 프로필글리콜메틸에틸아세테이트(Daice1 Chemical社) 35g을 넣고 90°C로 승온 후 12시간 유지하여, 하기 화학식 12-2로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0363]

[화학식 12-2]



[0364]

[0365]

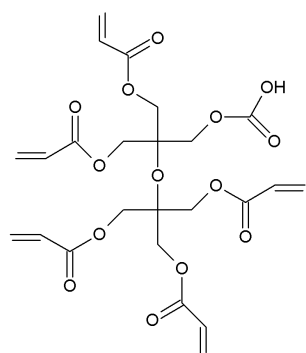
제조예 1-2: 단량체 제조

[0366]

반응기에 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌(Hear chem社) 138g, 하기 화학식 13-1로 표시되는 화합물 355g, 프로필글리콜메틸에틸아세테이트(Daicel Chemical社) 493g, 트리페닐포스핀(Aldrich社) 1g, 벤질트리에틸암모늄 클로라이드(대정화학社) 1.4g, 및 하이드로퀴논 0.5g을 넣고 120℃로 승온 후 12시간 유지하여, 하기 화학식 13-2로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0367]

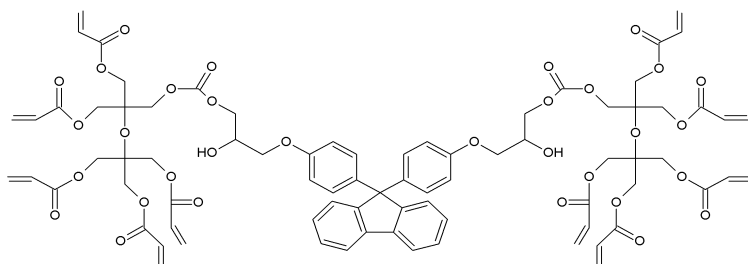
[화학식 13-1]



[0368]

[0369]

[화학식 13-2]



[0370]

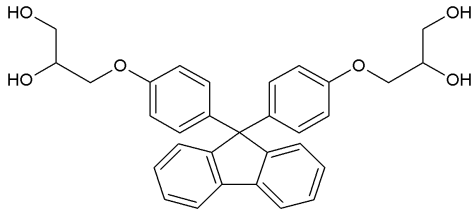
[0371]

제조예 1-3: 단량체 제조

[0372]

(1) 반응기에 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌(Hear chem社) 138g, 히드록시칼륨 110g 및 물 700g을 넣고 100℃로 승온 후 12시간 유지한 후 여과하여 고체를 얻은 후, 상기 고체의 5배의 물로 상온에서 30분간 5번 세척 후 건조하여, 하기 화학식 14-1로 표시되는 화합물을 합성하였다.

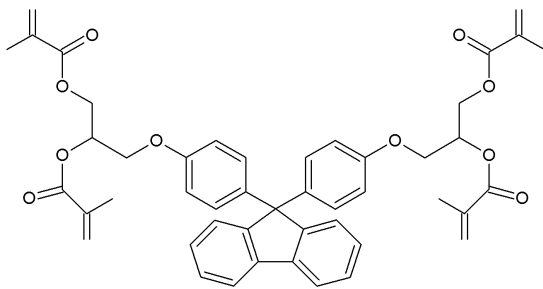
[0373] [화학식 14-1]



[0374]

[0375] (2) 반응기에 상기 화학식 14-1로 표시되는 화합물 100g 및 피리딘(대정화금社) 70g을 프로필글리콜메틸에틸아세테이트(Daicel Chemical社) 465g에 넣고 5℃로 냉각 후, 메타크릴로클로라이드(Aldrich社) 76g을 2시간 동안 첨가 후 6시간을 유지한 후 여과하여 고체를 얻은 후, 하기 화학식 14-2로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0376] [화학식 14-2]

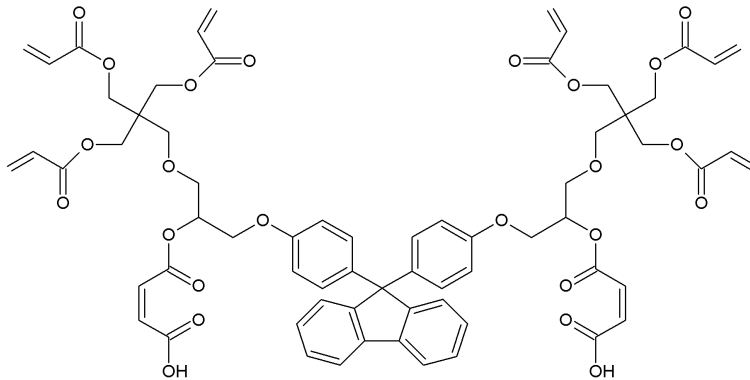


[0377]

[0378] **제조예 1-4: 단량체 제조**

[0379] 반응기에 상기 제조예 1-1에서 합성된 화학식 12-2로 표시되는 화합물을 포함하는 반응액 100g, 및 말레익안하이드라이드 19g을 넣고 40℃로 승온 후 3시간 유지하여, 하기 화학식 15로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0380] [화학식 15]

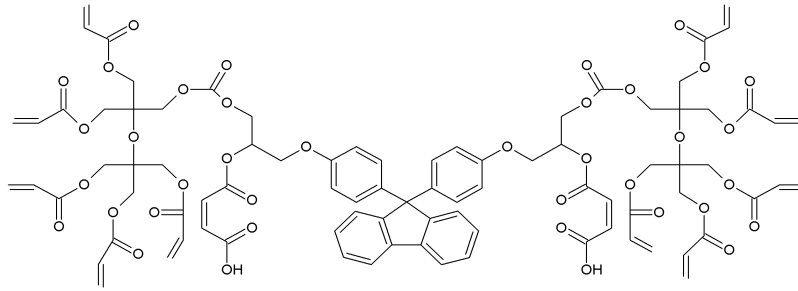


[0381]

[0382] **제조예 1-5: 단량체 제조**

[0383] 반응기에 상기 제조예 1-2에서 합성된 화학식 13-2로 표시되는 화합물을 포함하는 반응액 100g, 및 말레익안하이드라이드 13g을 넣고 40℃로 승온 후 3시간 유지하여, 하기 화학식 16으로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0384] [화학식 16]

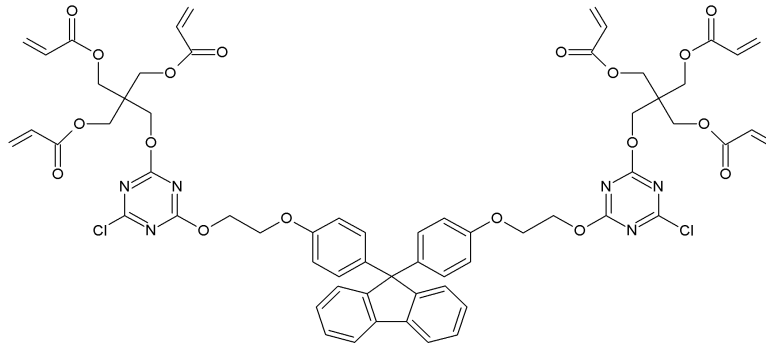


[0385]

[0386] **제조예 1-6: 단량체 제조**

[0387] 반응기에 시아누릭 클로라이드 35g, 펜타에리트룰 트리아크릴레이트 120g 및 메틸렌 클로라이드 300g을 넣고 5℃에서 피리딘 30g을 1시간 동안 투입하였다. 온도를 유지하며 2시간 교반 후 40℃로 승온하고, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 40g을 투입하고 2시간 교반하였다. 반응 종료 후 염을 필터로 제거하고 반응액을 감압 증류시켜, 하기 화학식 17로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0388] [화학식 17]



[0389]

[0390] **제조예 2: 흑색 안료 분산액 제조**

[0391] 반응기에 카본 블랙(Cabot社) 15g, DISPERBYK-163(BYK社) 4g, 아크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체(미원상社, NPR8000) 3g 및 프로필렌글리콜 메틸에틸아세테이트 78g을 혼합하고, 페인트 셰이커(paint-shaker)(Asada社)를 이용하여 12시간 동안 분산시켜 흑색 안료 분산액을 제조하였다.

[0392] **실시예 1 내지 6 및 비교예 1: 감광성 수지 조성물 제조**

[0393] 하기 언급된 구성성분들을 이용하여 하기 표 1에 나타낸 조성으로 각 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에 따른 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0394] 구체적으로, 용매에 개시제를 녹인 후 2시간 동안 상온에서 교반한 다음, 여기에 바인더 수지 및 반응성 불포화 화합물을 첨가하여 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 이어서, 얻어진 상기 반응물에 상기 제조예 2에서 제조된 흑색 안료 분산액, 및 실란 커플링제를 넣고 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 이어서 상기 생성물을 3회 여과하여 불순물을 제거함으로써, 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0395] **(A) 단량체**

[0396] (A-1) 상기 제조예 1-1에서 제조된 화학식 12-2로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0397] (A-2) 상기 제조예 1-2에서 제조된 화학식 13-2로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0398] (A-3) 상기 제조예 1-3에서 제조된 화학식 14-2로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0399] (A-4) 상기 제조예 1-4에서 제조된 화학식 15로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0400] (A-5) 상기 제조예 1-5에서 제조된 화학식 16으로 표시되는 화합물을 사용하였다.

- [0401] (A-6) 상기 제조예 1-6에서 제조된 화학식 17로 표시되는 화합물을 사용하였다.
- [0402] (B) 중합체
- [0403] 신일철 화학社의 V259ME를 사용하였다.
- [0404] (C) 반응성 불포화 화합물
- [0405] 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트를 사용하였다.
- [0406] (D) 안료 분산액
- [0407] 상기 제조예 2에서 제조된 흑색 안료 분산액을 사용하였다. 이때 안료 고형분은 상기 흑색 안료 분산액 총량에 대하여 15 중량%로 포함되어 있다.
- [0408] (E) 개시제
- [0409] 시바-가이끼社의 IRGACURE OXE02를 사용하였다.
- [0410] (F) 용매
- [0411] 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트를 사용하였다.
- [0412] (G) 첨가제
- [0413] 실란 커플링제로서, γ -글리시독시 프로필 트리메톡시실란(Chisso社의 S-510)을 사용하였다.

표 1

		실시예						비교예 1
		1	2	3	4	5	6	
(A) 단량체 (중량%)	(A-1)	1.5	-	-	-	-	-	-
	(A-2)	-	1.5	-	-	-	-	-
	(A-3)	-	-	1.5	-	-	-	-
	(A-4)	-	-	-	1.5	-	-	-
	(A-5)	-	-	-	-	1.5	-	-
	(A-6)	-	-	-	-	-	1.5	-
(B) 중합체(중량%)		9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
(C) 반응성 불포화 화합물(중량%)		2	2	2	2	2	2	3.5
(D) 안료 분산액(중량%)		40 (6*)	40 (6*)	40 (6*)	40 (6*)	40 (6*)	40 (6*)	40 (6*)
(E) 개시제(중량%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(F) 용매(중량%)		44	44	44	44	44	44	44
(G) 첨가제(중량%)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

[0415] *는 흑색 안료 분산액의 총량에 대한 안료의 고형분 함량을 나타낸다.

[0416]

[0417] **평가 1: 패턴 형성성 평가**

[0418] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조된 감광성 수지 조성물을 유리 기판 위에 스핀 코팅기를 사용하여 1.5 μ m 높이로 코팅한 후, 패턴 마스크를 이용하여 노광기(USHIO社)로 45 mJ/cm² 조사하였다. 수산화칼륨 1 중량%로 희석된 수용액으로 23℃에서 1분 동안 현상한 후, 순수로 1분 동안 세정하였다. 이러한 방법으로 얻어진 1.5 μ m 높이의 패턴을 220℃ 오븐에서 30분 동안 가열하여 경화시킨 후, 광학 현미경을 이용하여 육안으로 관찰하였다. 그 결과를 하기 표 2와 도 1 및 2에 나타내었다.

[0419] <평가 기준>

[0420] ○: 패턴이 매끄러운 경우

[0421] △: 패턴에 약간의 돌기가 보이는 경우

[0422] 도 1은 실시예 1에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 형태를 평가한 광학현미경 사진이고, 도 2는 비교예 1에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 형태를 평가한 광학현미경 사진이다.

[0423] 도 1 및 2를 참조하면, 실시예 1의 경우 형성된 패턴이 매끄러운 반면, 비교예 1의 경우 돌기가 패턴 주변에 형성됨을 확인할 수 있다.

[0424] **평가 2: 미세 라인 패턴의 형성성을 통한 밀착성 평가**

[0425] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 감광성 수지 조성물을 이용하여, 상기 패턴 형성성 평가시와 같은 조건으로 패턴을 형성하여, 광학 현미경을 사용하여 최소 패턴 형상의 크기를 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 3 내지 9에 나타내었다.

[0426] 도 3 내지 8은 각각 실시예 1 내지 6에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 크기를 평가한 주사전자현미경 사진이고, 도 9는 비교예 1에 따른 감광성 수지 조성물로부터 얻은 패턴 크기를 평가한 광학현미경 사진이다.

[0427] 도 3 내지 9를 참조하면, 실시예 1 내지 6의 경우 최소 패턴의 크기가 7 μ m로 형성되는 반면, 비교예 1의 경우 최소 패턴의 크기가 10 μ m로 형성됨을 확인할 수 있다.

[0428] **평가 3: 10 μ m 크기의 패턴으로부터 형성된 패턴 크기를 통한 감도 평가**

[0429] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 감광성 수지 조성물을 이용하여, 상기 패턴 형성성 평가시와 같은 조건으로 패턴을 형성하여, 광학 현미경을 사용하여 포토마스크 10 μ m 패턴 크기의 노광 후 실제 형성된 패턴의 CD를 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 실시예 1 내지 6의 경우 최소 패턴의 크기가 10 μ m 이상으로 나타나는 반면, 비교예 1의 경우 최소 패턴의 크기가 10 μ m 이하로 나타남을 확인할 수 있다.

표 2

[0430]

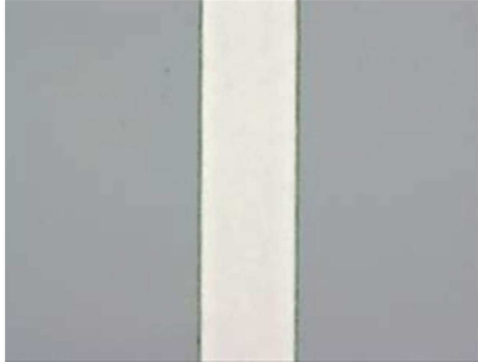
	패턴 형성성	최소 패턴 크기(μ m)	10 μ m 크기의 패턴으로부터 형성된 패턴 크기(μ m)
실시예 1	○	7	10.5
실시예 2	○	7	10.7
실시예 3	○	7	10.4
실시예 4	○	7	10.5
실시예 5	○	7	10.5
실시예 6	○	7	11.1
비교예 1	△	10	9.8

[0431] 상기 표 2를 통하여, 일 구현예에 따라 단량체를 포함한 실시예 1 내지 6의 감광성 수지 조성물은, 단량체를 사용하지 않은 비교예 1의 감광성 수지 조성물과 비교하여, 잔사 및 패턴 형성성이 모두 우수함을 확인할 수 있다.

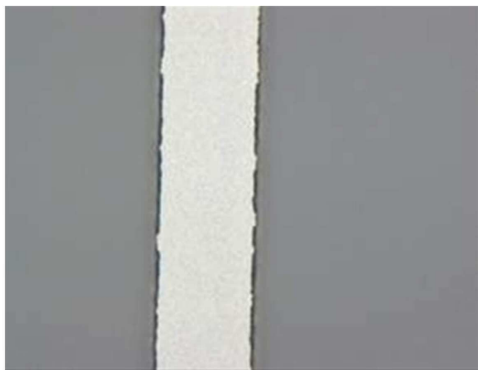
[0432] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

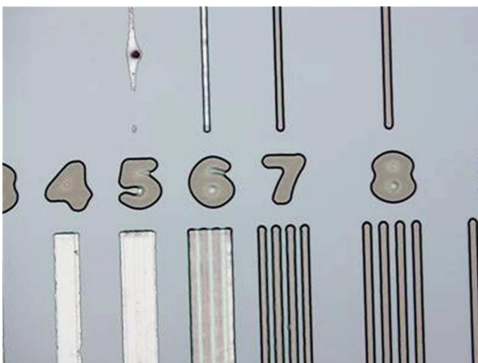
도면1



도면2



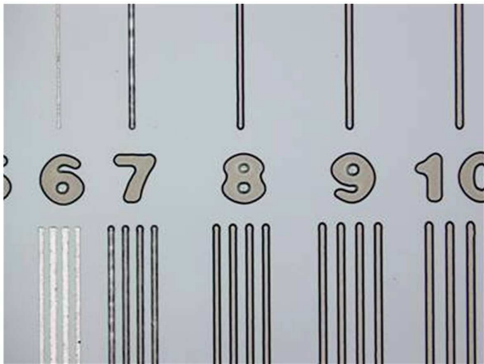
도면3



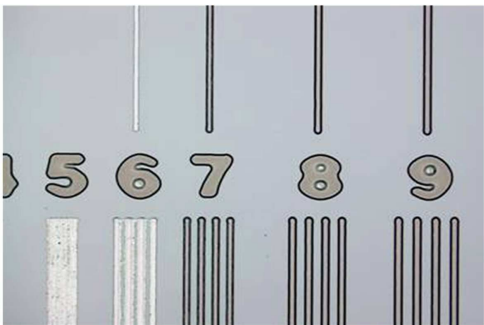
도면4



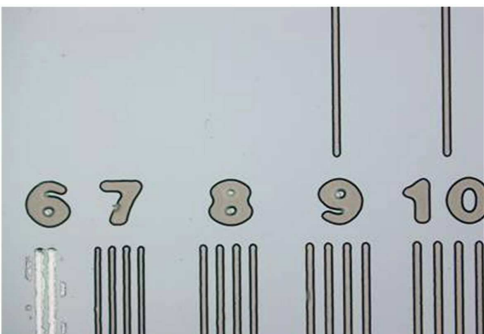
도면5



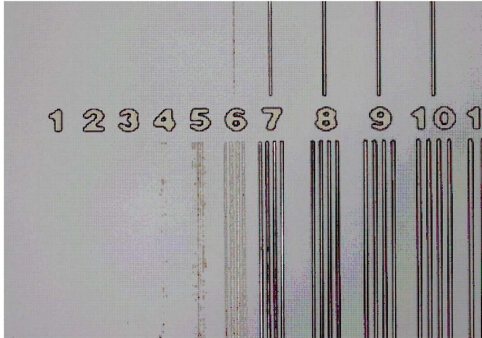
도면6



도면7



도면8



도면9

