

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 5월 31일 (31.05.2018) WIPO | PCT

WO 2018/097580 A1

(51) 국제특허분류:
G03F 7/028 (2006.01) C07C 271/08 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013309

(22) 국제출원일: 2017년 11월 22일 (22.11.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0158334 2016년 11월 25일 (25.11.2016) KR

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

(71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPORATION) [KR/KR]; 03129 서울시 종로구 종로 33길 31, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최정식 (CHOI, Jung Sik); 34048 대전시 유성구 엑스포로 501, 108동 1306호, Daejeon (KR). 김태수 (KIM, Tae Soo); 01690 서울시 노원구 동일로227길 25, 1109동 1201호, Seoul (KR). 김태운 (KIM, Tae Oon); 04111 서울시 마포구 서강대길 40 102동 1602호, Seoul (KR). 시윤기 (SEE, Yoon Ki); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 208동 702호, Daejeon (KR). 안정민 (AHN, Jung Min); 48056 부산시 해운대구 해운대로161번길 12, 106동 1103호, Busan (KR). 양영은 (YANG, Young Eun); 56029 전라북도 순창군 동계면 연산길 7, Jeollabuk-do (KR). 오천림 (OH, Chun Rim); 01484 서울시 도봉구 해동로 49, 332동 104호, Seoul (KR). 유권일 (YOO, Kwon Yil); 30064 세종시 도움3로 75 1110동 501호, Sejong (KR). 이덕희 (LEE, Duck Hee); 62313 광주광역시 광산구 목련로273번안길 30, 403동 1003호, Gwangju (KR). 이원중 (LEE, Won Jung); 35245 대전시 서구 둔산로 201, 102동 1001호, Daejeon (KR).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울시 강남구 강남대로 84길 23, 4층, Seoul (KR).

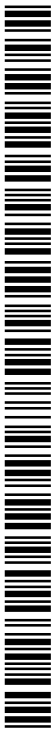
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: PHOTOINITIATOR AND LIGHT-SHIELDING PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 광-개시제 및 이를 포함하는 차광용 감광성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a photoinitiator and a light-shielding photosensitive resin composition containing the same and, more specifically, to: a photoinitiator comprising compounds of two or more groups selected from a group of chemical formula 1, a group of chemical formula 2, and a group of chemical formula 3; and a photosensitive resin composition containing the same so as to exhibit improved light shielding property, and also exhibiting excellent deep curing properties so as to be advantageous in pattern formation and phenomenon processing, which use a photolithographic method, thereby being suitably usable as a light-shielding photosensitive resin composition for an organic light emitting material display panel.

(57) 요약서: 본 발명은 광-개시제 및 이를 포함하는 차광용 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 화학식 1의 그룹, 화학식 2의 그룹 및 화학식 3의 그룹 중에서 선택되는 2 이상의 그룹의 화합물들을 함유하는 광-개시제, 및 이를 포함하여 향상된 차광성을 나타내고, 또한 우수한 심부 경화성을 나타내어 포토리소그래피법을 사용한 패턴 형성 및 현상 공정에 유리하므로, 유기 발광소재 디스플레이 패널용 차광용 감광성 수지 조성물로서 적합하게 사용될 수 있는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2018/097580 A1

명세서

발명의 명칭: 광-개시제 및 이를 포함하는 차광용 감광성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 광-개시제 및 이를 포함하는 차광용 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 화학식 1의 그룹, 화학식 2의 그룹 및 화학식 3의 그룹 중에서 선택되는 2 이상의 그룹의 화합물들을 함유하는 광-개시제, 및 이를 포함하여 향상된 차광성을 나타내고, 또한 우수한 심부 경화성을 나타내어 포토리소그래피법을 사용한 패턴 형성 및 현상 공정에 유리하므로, 유기 발광소재 디스플레이 패널용 차광용 감광성 수지 조성물로서 적합하게 사용될 수 있는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 디스플레이용 장치에서는 최근 UD(Ultra Definition) 이상의 고해상도 및 240Hz 이상의 고속구동에 사용하기 위한 소자로 LTPS(Low Temperature Poly-Silicon)과 산화물 박막 트랜지스터가 활발히 연구되고 있다.
- [3] 일반적으로 산화물 박막 트랜지스터는 광에 의해 반도체의 성질이 변하기 때문에 차광층을 도입하여 전술한 문제점을 최소화한다. 차광층 형성 후 PE-CVD 등 후속공정이 고온에서 진행되기 때문에, 차광층으로는 주로 금속 차광층을 사용하고 있다. 그러나, 금속 차광층은 반사도가 높아 소스, 드레인 전극과 차광층 사이로 광이 반사되어 들어오게 되고, 소스, 드레인 전극 사이에 기생 전압이 발생하여 소자의 동작에 저항을 가하는 요소로 동작하게 되어 데이터 라인의 부하가 증가하게 되는 문제점이 있다.
- [4] 특히, 유기 발광소재 디스플레이 및 투명 디스플레이에서는 상, 하부 금속배선의 반사에 의해 명암비가 현저히 저하되는 특성을 없애기 위해 차광층을 도입하기도 한다.
- [5] 감광성 조성물에 사용되는 광-개시제의 일반적인 예는 아세토페논 유도체, 벤조페논 유도체, 트리아진 유도체, 비이피다졸 유도체, 아실포스핀 옥사이드 유도체 및 옥심에스테르 유도체 등 여러 종류가 알려져 있으며, 이중 옥심에스테르 유도체는 자외선을 흡수하여 색을 거의 나타내지 않고, 라디칼 발생 효율이 높으며, 감광성 조성물 재료들과의 상용성 및 안정성이 우수한 장점을 갖고 있다. 그러나 초기에 개발된 옥심 유도체 화합물은 광개시 효율이 낮으며, 특히 패턴 노광 공정시 감도가 낮아 노광량을 늘려야 하고 이로 인해 생산량이 줄어드는 문제가 있다. 이러한 단점을 개선하고자 다양한 옥심에스테르 유도체 화합물이 광-개시제로서 제안되어 왔다(예컨대, 한국공개특허 10-2001-0082580호, 10-2007-0044753호)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

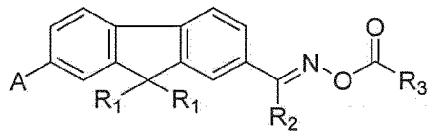
[6] 본 발명의 목적은, 향상된 차광성을 나타내고, 또한 우수한 심부 경화성을 나타내어 포토리소그래피법을 사용한 패턴 형성 및 현상 공정에 유리하므로, 유기 발광소재 디스플레이 패널용 차광용 감광성 수지 조성물로서 적합하게 사용될 수 있는 감광성 수지 조성물 및 이에 특히 적합하게 사용될 수 있는 광-개시제를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 상기한 목적을 달성하고자 본 발명은, 하기 화학식 1의 그룹, 화학식 2의 그룹 및 화학식 3의 그룹 중에서 선택되는 2 이상의 그룹의 화합물들을 함유하는 광-개시제를 제공한다:

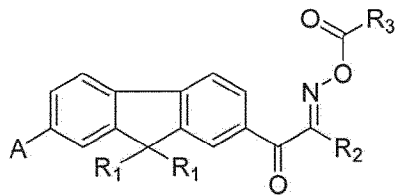
[8] [화학식 1]

[9]



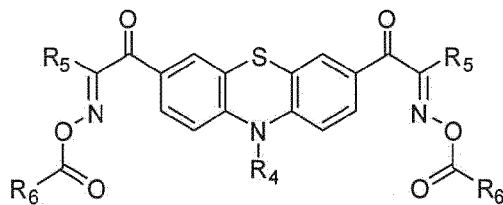
[10] [화학식 2]

[11]



[12] [화학식 3]

[13]



[14] 상기 화학식 1 및 2에서

[15] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬 또는 사이클로알킬이고,

[16] A는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 사이클로알킬, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이며,

[17] 상기 화학식 3에서,

[18] R₄ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬 또는 사이클로알킬이다.

[19] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, [A] 알칼리 가용성 수지, [B] 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물, [C] 착색제 및 [D] 상기 광-개시제를 포함하는

차광용 감광성 수지 조성물이 제공된다.

[20] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 차광용 감광성 수지 조성물로부터 형성된 경화막이 제공된다.

[21] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 경화막을 포함하는 디스플레이 소자(예컨대, 유기 발광소재 디스플레이(OLED) 소자)가 제공된다.

발명의 효과

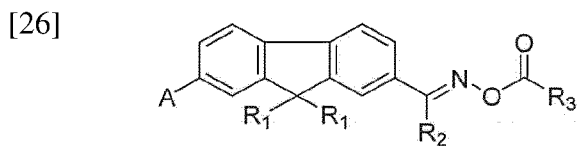
[22] 본 발명의 광-개시제를 포함하는 차광용 감광성 수지 조성물은 향상된 차광성을 나타내고, 또한 우수한 심부 경화성을 나타내어 포토리소그래피법을 사용한 패턴 형성 및 현상 공정에 유리하므로, 유기 발광소재 디스플레이 패널용 차광용 감광성 수지 조성물로서 적합하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

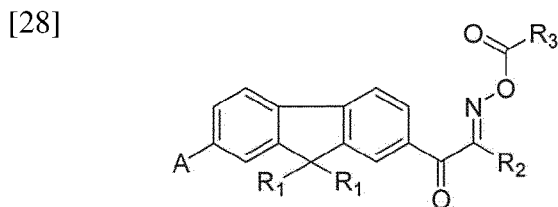
[23] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[24] 본 발명의 광-개시제는 하기 화학식 1의 그룹, 화학식 2의 그룹 및 화학식 3의 그룹 중에서 선택되는 2 이상의 그룹의 옥심에스테르 유도체 화합물들을 함유한다:

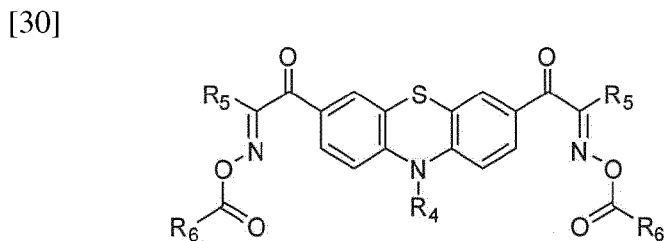
[25] [화학식 1]



[27] [화학식 2]



[29] [화학식 3]



[31] 상기 화학식 1 및 2에서,

[32] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬 또는 사이클로알킬이고,

[33] A는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 사이클로알킬, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이며,

[34] 상기 화학식 3에서,

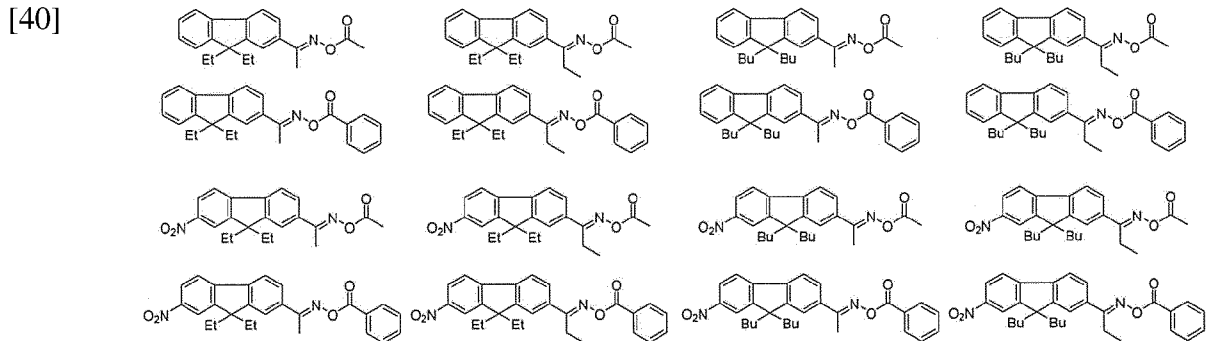
[35] R_4 내지 R_6 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬 또는 사이클로알킬이다.

[36] 상기에서, 구체적으로, 알킬 및 알콕시의 탄소수는 1 내지 10일 수 있고, 사이클로알킬의 탄소수는 3 내지 8일 수 있으며, 아릴의 탄소수는 6 내지 30일 수 있다. 보다 구체적으로, 알킬 및 알콕시의 탄소수는 1 내지 8일 수 있고, 사이클로알킬의 탄소수는 3 내지 6일 수 있으며, 아릴의 탄소수는 6 내지 20일 수 있다.

[37] 더욱 구체적으로, 상기 R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 수소, 브로모, 클로로, 아이오도, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, i-헥실, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, n-프로필옥시, i-프로필옥시, n-부톡시, i-부톡시, t-부톡시, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시n-프로필, 히드록시n-부틸, 히드록시i-부틸, 히드록시n-펜틸, 히드록시i-펜틸, 히드록시n-헥실, 히드록시i-헥실, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시에톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 히드록시에톡시펜틸 또는 히드록시에톡시헥실일 수 있고;

[38] A는 수소 또는 니트로일 수 있다.

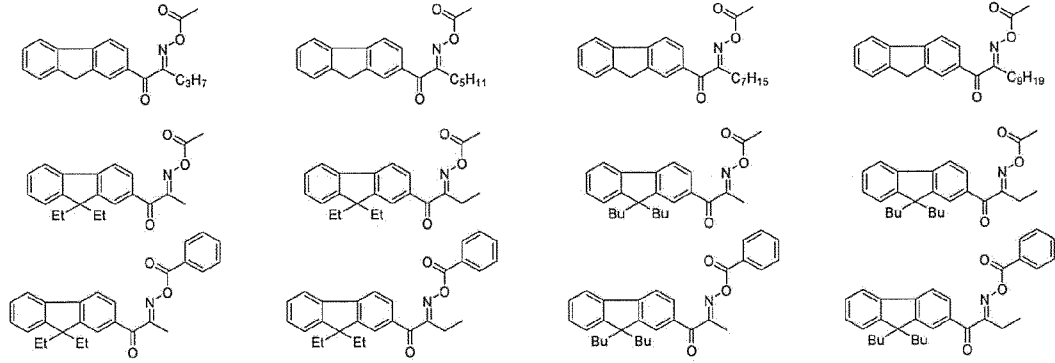
[39] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물로는 대표적으로 하기 그룹에서 선택되는 하나 이상을 들 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다:



[41]

[42] 본 발명에 따른 화학식 2의 화합물로는 대표적으로 하기 그룹에서 선택되는 하나 이상을 들 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다:

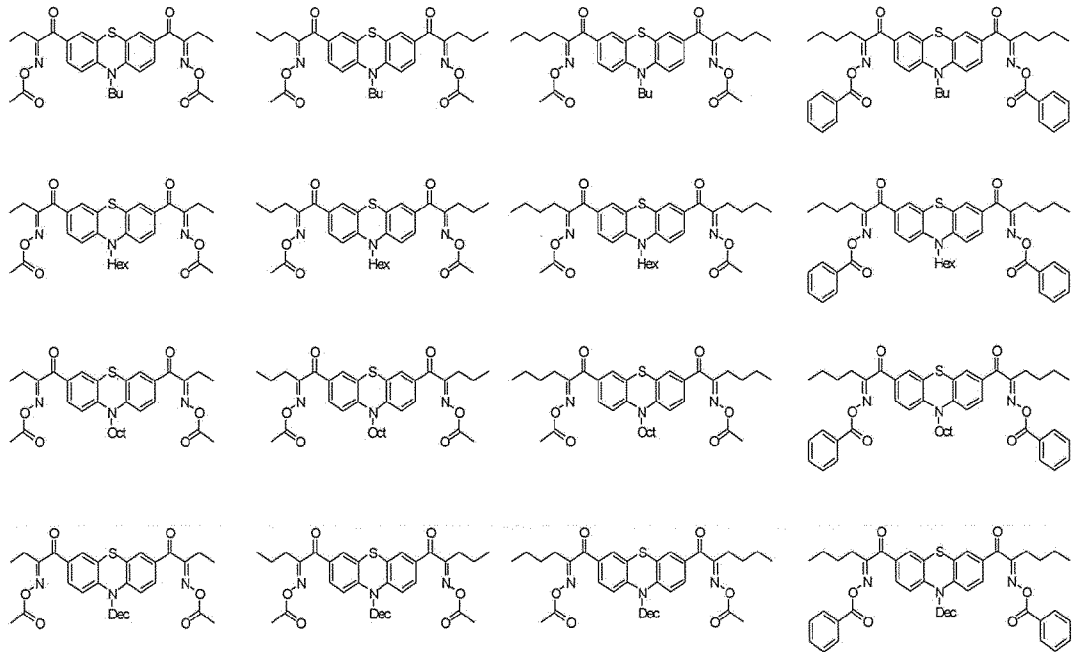
[43]



[44]

[45] 본 발명에 따른 화학식 3의 화합물로는 대표적으로 하기 그룹에서 선택되는 하나 이상을 들 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다:

[46]



[47]

[48] 본 발명의 광-개시제에 포함되는 화학식 1 내지 3의 화합물들 간의 함량비에는 특별한 제한이 없다.

[49] 일 구체예에서, 화학식 1 내지 3 그룹 중 두 그룹(제1 그룹 및 제2 그룹)의 화합물들이 사용되는 경우, 제1 그룹 화합물:제2 그룹 화합물이, 예컨대, 1:0.1 내지 1:10, 보다 구체적으로는 1:0.2 내지 1:5, 보다 더 구체적으로는 1:0.5 내지 1:2, 보다 더 구체적으로는 1:0.8 내지 1:1.3의 중량비로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 제1 그룹 및 제2 그룹은 화학식 1 내지 3의 세 그룹 중에서 선택된 두 그룹을 의미하는 것으로, 각각, 화학식 1 및 2일 수도 있고, 화학식 1 및 3일 수도 있으며, 또는 화학식 2 및 3일 수도 있다.

[50] 다른 구체예에서, 화학식 1 내지 3의 세 그룹의 화합물들이 모두 사용되는

경우(제1 그룹 내지 제3 그룹), 제1 그룹 화합물:제2 그룹 화합물:제3 그룹 화합물이, 예컨대, 1:0.1~10:0.1~10, 보다 구체적으로는 1:0.2~5:0.2~5, 보다 더 구체적으로는 1:0.5~2:0.5~2, 보다 더 구체적으로는 1:0.8~1.3:0.8~1.3의 중량비로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 제1 그룹, 제2 그룹 및 제3 그룹은 각각 화학식 1 내지 3의 세 그룹 중 어느 하나씩을 의미하는 것으로, 각각, 화학식 1, 2, 3일 수도 있고, 화학식 1, 3, 2일 수도 있으며, 화학식 2, 1, 3일 수도 있고, 화학식 2, 3, 1일 수도 있으며, 화학식 3, 1, 2일 수도 있고, 또는 화학식 3, 2, 1일 수도 있다.

- [51] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은 [A] 알칼리 가용성 수지, [B] 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물, [C] 착색제 및 [D] 본 발명의 광-개시제를 포함한다.
- [52] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은 색차 발생의 저해 현상을 억제하고 아울러 심부 경화가 유리하여 패턴 형성에 유리한 점 등 박막 물성이 뛰어나다.
- [53] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물에 바인더 수지로서 포함되는 [A] 알칼리 가용성 수지로는, 아크릴 중합체 또는 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체인 아크릴계 바인더 수지, 실리콘계 바인더 수지, 카도계 바인더 수지 및 이미드계 바인더 수지를 사용할 수 있다.
- [54] 이에 한정되는 것은 아니나, 패턴 특성 조절과 내열성 및 내화학적 등의 박막 물성 측면에서, 본 발명의 감광성 수지 조성물 100 중량%에 포함되는 상기 알칼리 가용성 수지 함량은 3 내지 50 중량%인 것이 바람직하고, 5 내지 40 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 알칼리 가용성 수지로는 중량평균분자량이 2,000 내지 300,000인 것이 바람직하고, 4,000 내지 100,000인 것이 더욱 바람직하다. 또한 알칼리 가용성 수지의 분산도는 1.0 내지 10.0인 것이 바람직하다.
- [55] 일 구체예에서, 상기 아크릴 중합체는 아크릴계 단량체를 포함하는 단량체들의 (공)중합체일 수 있다. 이러한 아크릴계 단량체의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴 레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산무수물, 말레익산모노알킬에스테르, 모노알킬 이타코네이트, 모노알킬 푸말레이트, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트,

3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트,
 3-메틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트,
 3-에틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드,
 N-메틸(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종
 이상 함께 사용할 수 있다. 또한 이러한 아크릴계 단량체와 스티렌,
 α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드,
 N-프로필말레이미드, N-부틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의
 단량체를 공중합하여 얻어진 공중합체도 본 발명에서 사용가능하다.

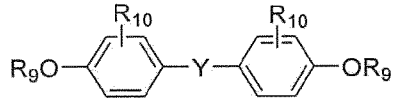
- [56] 일 구체예에서, 상기 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체는
 카르복실산을 함유한 아크릴 공중합체에 에폭시 수지를 부가반응한 공중합체일
 수 있다. 예를 들면, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산,
 말레익산모노알킬 에스테르 등의 카르복실산을 함유한 아크릴 모노머와
 메틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트 등의
 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트,
 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트,
 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트,
 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트,
 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌,
 N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드,
 N-부틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴아미드,
 N-메틸(메타)아크릴아미드 등을 공중합하여 얻은, 카르복실산을 함유한 아크릴
 공중합체에 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트,
 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트,
 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등의 에폭시 모노머를 40 내지
 180의 온도에서 부가반응하여 얻어진 것을 바인더 수지로서 사용할 수 있다.

- [57] 측쇄에 아크릴 불포화 결합을 갖는 아크릴 중합체의 또 다른 예로는
 에폭시기를 함유한 아크릴 공중합체에 카르복실산을 부가반응한 공중합체를 들
 수 있다. 예를 들어, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트,
 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트,
 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기를 함유한 아크릴
 모노머와 메틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트 등의
 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트,
 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴 레이트,
 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트,
 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)
 아크릴레이트, 스티렌, α -메틸스티렌, 아세톡시스티렌, N-메틸말레이미드,
 N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-부틸말레이미드,
 N-시클로헥실말레이미드, (메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드 등의

모노머를 공중합하여 얻은, 에폭시기를 함유한 아크릴 공중합체에 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산모노알킬에스테르 등의 카르복실산을 함유한 아크릴 모노머를 40 내지 180°C의 온도에서 부가반응하여 얻어진 것을 바인더 수지로서 사용할 수 있다.

- [58] 일 구체예에서, 상기 실리콘 바인더 수지는, 하기 화학식 4로 표시되는 중합 단위를 함유한다.
- [59] [화학식 4]
- [60] $X-R_7SiO_{(4-n)/2}$
- [61] 상기 화학식 4에서,
- [62] R_7 은 탄소수 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 전체 탄소수 7 내지 20의 아릴-알킬렌기, 전체 탄소수 7 내지 20의 알킬-아릴렌기, 또는 전체 탄소수 7 내지 20의 알킬렌-아릴렌기이고; X는 하이드록시, 카르복실산기, 카르복실산 무수물기, 카르복실산 무수물 유도체기, 이미드기, 이미드 유도체기, 아마이드기, 아마이드 유도체기, 아민기 또는 머캡토이며; n은 0 내지 3인 정수이고; n=3인 중합단위는 n이 3이 아닌 다른 중합단위와 병용될 수 있다.
- [63] 또한, 예를 들어, 테트라알콕시 실란, 트리알콕시 실란, 메틸 트리알콕시 실란, 에틸 트리알콕시 실란, n-프로필 트리알콕시 실란, 이소프로필 트리알콕시 실란, n-부틸 트리알콕시 실란, tert-부틸 트리알콕시 실란, 페닐 트리알콕시 실란, 나프타 트리알콕시 실란, 비닐 트리알콕시 실란, 메타아크릴옥시메틸 트리알콕시 실란, 2-메타아크릴옥시에틸 트리알콕시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필 트리알콕시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필 메틸디알콕시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필 에틸디알콕시 실란, 아크릴옥시메틸 트리알콕시 실란, 2-아크릴옥시에틸 트리알콕시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리알콕시 실란, 3-아크릴옥시프로필 메틸디알콕시 실란, 3-아크릴옥시프로필 에틸디알콕시 실란, 3-글리시딜옥시프로필 트리알콕시 실란, 2-에폭시시클로헥실에틸 트리알콕시 실란, 3-에폭시시클로헥실프로필 트리알콕시 실란, 디메틸 알콕시 실란, 디에틸 디알콕시 실란, 디프로필 디알콕시 실란, 디페닐 디알콕시 실란, 디페닐 실란디올 및 페닐메틸 디알콕시실란으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단량체가 사용될 수 있다. 여기서 알콕시는 탄소수 1 내지 7의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 지방족 또는 방향족 알콕시일 수 있다. 또한, 가수분해가 가능한 할로젠화 실리콘 화합물이 단량체로서 사용될 수도 있다.
- [64] 일 구체예에서, 상기 카도계 바인더 수지는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물로부터 유래된 중합단위를 함유한다.
- [65] [화학식 5]

[66]

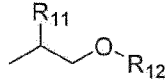


[67]

상기 화학식 5에서,

[68]

R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 이고;

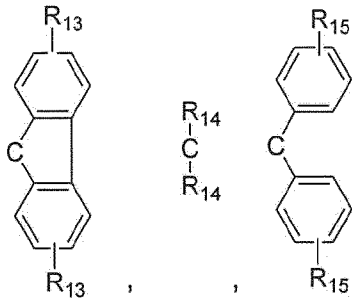


[69]

R₁₀ 및 R₁₁는 서로 동일하거나 다르며, 각각 독립적으로 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고; R₁₂는 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 2 내지 10의 불포화 탄화수소기 또는 -C(=O)-R₁₂이며, 여기서 R₁₂은 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고;

[70]

Y는 , , 이고, 여기서 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 동일하거나



다르며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 할로젠이 치환된 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다.

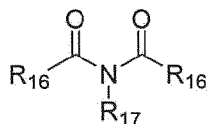
[71]

일 구체예에서, 상기 이미드계 바인더 수지는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물로부터 유래된 중합단위를 함유한다.

[72]

[화학식 6]

[73]



[74]

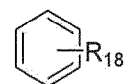
상기 화학식 6에서,

[75]

R₁₆은 각각 독립적으로 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고;

[76]

R₁₇은 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 2 내지 10의 불포화 탄화수소기 또는 이며,



여기서 R₁₈은 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기 또는 탄소수 6

내지 10의 아릴기이다.

[77] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물에 포함되는 [B] 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물은 패턴 형성 시 광반응에 의하여 가교되어 패턴을 형성하는 역할을 하며, 고온 가열시 가교되어 내화학적 및 내열성을 부여한다.

[78] 이에 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 감광성 수지 조성물 100 중량%에 포함되는 상기 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물 함량은, 예를 들어, 0.001 내지 40 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로 0.01 내지 30 중량%일 수 있다. 감광성 수지 조성물에 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물이 지나치게 많이 첨가되면 가교도가 지나치게 높아져 패턴의 연성이 저하되는 단점이 발생할 수 있다.

[79] 일 구체예에서, 상기 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물은 하이드록실기 또는 카복실기를 갖는 중합성 불포화 화합물일 수 있다.

[80] 일 구체예에서, 상기 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산의 알킬에스테르, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌 옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드기의 수가 2 내지 14인 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물, 디히드록시 에틸(메타)아크릴레이트의 프탈산디에스테르, 디히드록시에틸(메타)아크릴레이트의 톨루엔 디이소시아네이트 부가물, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트와 같이 다가 알콜과 α,β -디불포화 카르복시산을 에스테르화하여 얻어지는 화합물, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르아크릴산 부가물과 같이 다가 글리시딜 화합물의 아크릴산 부가물 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.

[81] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물에 포함되는 [C] 착색제는 조성물로부터 형성된 막에 차광성을 부여하는 역할을 한다.

[82] 이에 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 감광성 수지 조성물 100 중량%에 포함되는 상기 착색제 함량은, 예를 들어, 3 내지 40 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 내지 30 중량%일 수 있다. 감광성 수지 조성물 내의 착색제

- 함량이 지나치게 적으면 차광성이 나빠지고, 반대로 지나치게 많으면 차광막의 패턴형성을 위한 공정성 저하가 발생할 수 있다.
- [83] 일 구체예에서, 상기 착색제로는 카본블랙, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 퍼릴렌 블랙, 락탐 블랙 및 C.I.피그먼트 블랙 7 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.
- [84] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은 앞서 설명한 [D] 본 발명의 광-개시제를 포함한다.
- [85] 이에 한정되는 것은 아니나, 차광용 포토레지스트의 반사율을 최소화하고 색차 발생을 억제하고 아울러 심부 경화가 원활하게 이루어지게 하기 위한 측면에서, 본 발명의 감광성 수지 조성물 100 중량%에 포함되는 상기 광-개시제 함량으로는, 화학식 1 화합물 내지 화학식 3 화합물이 각각 독립적으로 0.01 내지 10 중량%인 것이 효과적이고, 0.1 내지 5 중량%인 것이 더욱 효과적이다.
- [86] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은, 상기 [A] 내지 [D] 성분들 이외에, 필요에 따라 접착보조제로서 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [87] 상기 실리콘계 화합물은 ITO 전극과 감광성 수지 조성물과의 접착력을 향상시키며, 경화 후 내열 특성을 증대시키기 위하여 사용할 수 있으며, 그 사용량은 조성물 100 중량%에 대하여 0.0001 내지 3 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [88] 일 구체예에서, 상기 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물로는
 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)메틸디에톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)디메틸메톡시실레인,
 (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실레인, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실레인,
 3,4-에폭시부틸트리에톡시실레인,
 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실레인,
 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실레인,
 아미노프로필트리메톡시실레인 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [89] 또한, 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 광증감제, 열중합 금지제, 소포제, 레벨링제, 분산제 등의 상용성이 있는 첨가제를 하나 이상 더 포함할 수 있다.
- [90] 또한, 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은 필요에 따라, 티옥산톤계 화합물, 케톤계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, O-아실옥심계 화합물 또는 티올계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 추가로 함유할 수 있다.

- [91] 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물은 용매를 가하여 기관 위에 스핀코팅한 후 마스크를 이용하여 자외선을 조사하여 알칼리 현상액으로 현상하는 방법을 통하여 패턴을 형성하게 되는데, 조성물 100 중량%에 대하여 10 내지 95 중량%의 용매를 첨가하여 점도를 1 내지 50 cps 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.
- [92] 상기 용매로는 바인더 수지, 광개시제 및 기타 화합물과의 상용성을 고려하여 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트(PGMEP), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸 케톤, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ -부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸 에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 용매를 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [93] 일 구체예에서, 상기와 같은 용매는 본 발명의 차광용 감광성 수지 조성물에 포함될 수도 있다. 이 경우, 조성물 내 용매 함량은, 조성물 총 중량에서 나머지 성분들의 함량을 제외한 잔량이다.
- [94] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [95] [실시예]
- [96] 합성예: 알칼리 가용성 수지의 제조
- [97] a) A-1 수지 제조
- [98] 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate; PGMEA) 200 mL에 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile; AIBN) 1.5 g을 첨가한 후, 메타아크릴산, 글리시딜메타아크릴산, 메틸메타아크릴산 및 디시클로펜타닐아크릴산을 각각 20:20:40:20의 몰비(아크릴 모노머의 고휘분: 40

중량%)로 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 70°C에서 5시간 동안 교반하며 중합시켜 아크릴 중합체인 A-1 수지를 제조하였다. 이와 같이 제조된 공중합체의 중량평균분자량은 25,000으로 확인되었다.

[99] b) A-2 수지 제조

[100] 메틸 3-(트리에톡시실릴)프로피오네이트(methyl 3-(triethoxysilyl)propionate) 62.5g(0.05 mole), 바이시클로헥타닐트리에톡시 실란 51.6g(0.04 mole), 메틸트리메톡시실란 6.8g(0.01 mole), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200 g을 정량하여 혼합하고, 얻어진 용액을 교반하며 35%염산 수용액 10.4g(0.02 mole)과 물 47.2g, 테트라하이드로퓨란 50g 혼합액을 적하하였다. 적하 종료 후, 반응온도를 85°C로 승온하고, 승온된 온도에서 6시간 반응을 진행하였다. 반응 종료 후, 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 적정량 증발 제거하고, 에테르, 물을 첨가하여 추출한 뒤 유기상을 회수하고, 잔류 알콜 및 용매를 증발 제거하여 실록산 수지 54g을 얻었다. 얻어진 실록산 수지를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 125.5g에 용해시켰다. 이와 같이 제조된 실록산 중합체인 A-2 수지의 중량평균분자량은 6,000 이었다.

[101] c) A-3 수지 제조

[102] 9,9-비스(4-글리시딜옥시페닐)플루오렌 231g과 테트라부틸암모늄클로라이드 150mg, 프로피온산 74g을 120°C에서 가열하여 12시간동안 반응하였다. 프로피온산을 GC로 분석하여 반응을 종결하였고, 고체상의 중간체를 수득하였다(수율: 92%). 수득한 고체상의 중간체 280g을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate; PGMEA) 400 mL에 용해시킨 후, 3,3',4,4'-비페틸테트라카르복실산 디무수물 101.4g, 테트라부틸암모늄클로라이드 500mg을 첨가하여 120°C에서 반응하였다. 최종적으로 프탈산 무수물 35g을 혼합하고, 90°C에서 반응 후 종결하여 카도계 중합체인 A-3 수지를 얻었다. 중량평균분자량은 3,800 이었다.

[103] c) A-4 수지 제조

[104] 9,9-비스(4-글리시딜옥시페닐)플루오렌 231g과 테트라부틸암모늄클로라이드 150mg, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 100mg, 아크릴산 72g을 120°C에서 가열하여 12시간동안 반응하였다. 아크릴산을 GC로 분석하여 반응을 종결하였고, 고체상의 중간체를 수득하였다(수율: 92%). 수득한 고체상의 중간체 280g을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate; PGMEA) 400 mL에 용해시킨 후, 3,3',4,4'-비페틸테트라카르복실산 디무수물 101.4g, 테트라부틸암모늄클로라이드 500mg을 첨가하여 120°C에서 반응하였다. 최종적으로 프탈산 무수물 35g을 혼합하고, 90°C에서 반응 후 종결하여 카도계 중합체인 A-4 수지를 얻었다. 중량평균분자량은 4,800 이었다.

[105] d) A-5 수지 제조

[106] 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판 20.1g 및

2,2'-비스(트리플루오로메틸)4,4'-디아미노비페닐 17.6g을 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate; PGMEA) 180 mL에 용해시킨 후, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실릭 무수물 14.5g을 천천히 첨가하여 반응시킨 후, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 무수물 24.4g을 첨가하여 25°C에서 4시간, 50°C에서 20시간 반응하여 이미드 중합체인 A-5 수지를 얻었다. 중량평균분자량은 2,800 이었다.

[107] e) A-6 수지 제조

[108] 4,4'-디아미노디페닐에테르 114g과

1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 12.3g, 3-아미노페놀 81.8g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 800g에 용해시켰다. 이후,

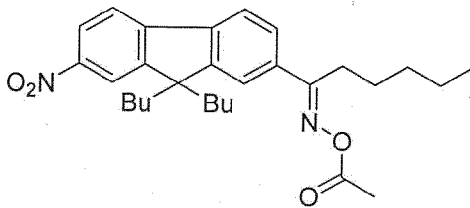
비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 310g을 NMP 200g과 함께 첨가하여, 20°C에서 1시간, 50°C에서 4시간 반응시켰다. 이 후, 자일렌 150g 첨가하여 150°C에서 5시간 교반 후, 반응을 종결하였다. 반응이 종결된 수지를 정제수에 침전, 세정하여 80°C의 진공건조기에서 20시간 건조하여 이미드계 중합체인 A-6 수지를 얻었다. 중량평균분자량은 15,000 이었다.

[109] 실시에 1 내지 28 및 비교예 1 내지 6: 감광성 수지 조성물의 제조

[110] 자외선 차단막과 교반기가 설치되어 있는 반응 혼합조에 [A] 알칼리 가용성 수지 20중량%(고형분 50중량%, 용매(PGMEA)에 용해), [B] 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 5중량%, [C] 락탐블랙 20중량%(고형분 25중량%로 PGMEA에 분산됨), [D] 광-개시제 0.5 중량% 및 기타 첨가제로 FC-430(3M사의 레벨링제, 0.1중량%)을 첨가하고 상온에서 교반한 다음, 조성물이 총 100중량%가 되도록 잔량의 용매를 가하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 상기 각 실시예 및 비교예 사용된 알칼리 가용성 수지의 종류 및 광-개시제의 종류와 함량은 하기 표 1과 같다.

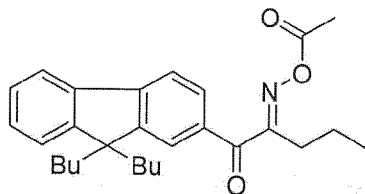
[111] [화합물 1]

[112]



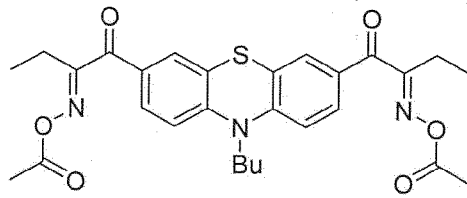
[113] [화합물 2]

[114]



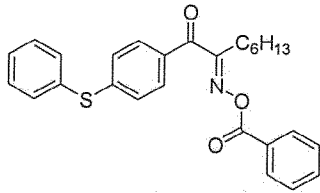
[115] [화합물 3]

[116]



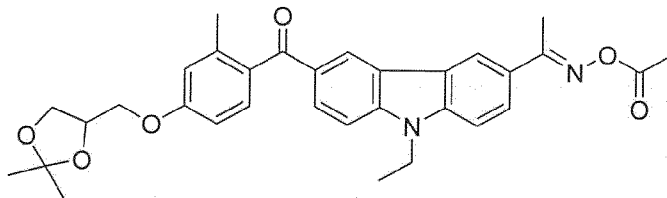
[117] [화학식 4]

[118]



[119] [화학식 5]

[120]



[121] [표 1]

[122]

실시예	[A] 알칼리 가용성 수지	[D] 광-개시제(중량%)
1	A-1	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
2	A-1	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
3	A-1	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
4	A-2	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
5	A-2	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
6	A-2	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
7	A-3	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
8	A-3	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
9	A-3	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
10	A-4	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
11	A-4	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
12	A-4	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
13	A-5	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
14	A-5	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
15	A-5	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
16	A-6	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
17	A-6	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
18	A-6	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
19	A-2(5) A-3(15)	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
20	A-2(5) A-3(15)	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
21	A-2(5) A-3(15)	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
22	A-2(10) A-3(10)	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
23	A-2(10) A-3(10)	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
24	A-2(10) A-3(10)	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
25	A-2(5) A-4(15)	화합물 1(0.25) 화합물 2(0.25)
26	A-2(5) A-4(15)	화합물 1(0.25) 화합물 3(0.25)
27	A-2(5) A-4(15)	화합물 2(0.25) 화합물 3(0.25)
28	A-6	화합물 1(0.20) 화합물 2(0.20) 화합물 3(0.10)
비교예 1	A-2	화합물 1(0.5)
비교예 2	A-2	화합물 2(0.5)
비교예 3	A-2	화합물 3(0.5)
비교예 4	A-2	화합물 4(0.5)
비교예 5	A-2	화합물 5(0.5)
비교예 6	A-2	화합물 4(0.25) 화합물 5(0.25)

[123]

[124] <물성 평가>

[125] 상기 실시예 1 내지 28 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 감광성 수지 조성물의 감도, 패턴 특성 등의 성능을 측정하여 그 평가 결과를 하기 표 2에 나타냈다.

[126] 1) 해상감도

- [127] 유리 기판 위에 수지 조성물을 스핀 코팅하여 120°C에서 90초 동안 전열처리 후 약 1.3 μm 두께의 도막을 형성하였다. 포토마스크를 이용하여 고압 수은 램프로 20 mJ/cm²부터 10 mJ/cm²씩 증가시켜 가면서 노광한 후 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(Tetramethylammonium hydroxide; TMAH) 수용액에서 현상하였다. 그 후에 순수로 세정하고 건조시켜 230°C의 컨벡션 오븐에서 30분간 후열처리를 하여 차광용 패턴을 형성하였다. 감도는 음각 패턴의 C.D.(Critical dimension)의 크기가 포화되는 노광량을 각 샘플의 감도로 표시하였다.
- [128] 2) 밀착감도
- [129] 유리 기판 위에 포토레지스트를 스핀 코팅하여 120°C에서 90초 동안 전열처리 후 약 1.3 μm 두께의 도막을 형성하였다. 포토마스크를 이용하여 고압 수은 램프로 20 mJ/cm²부터 10 mJ/cm²씩 증가시켜 가면서 노광한 후 2.38% TMAH 수용액에서 현상하였다. 현상 후, 10 μm 미세선 패턴의 박리가 없는 노광량으로 패턴 밀착성을 판정하였다.
- [130] 3) 표면경화도
- [131] 상기 감도 평가에서 결정된 노광량에서 노광, 현상 후, 차광용 표면에 발생한 핀홀의 개수가 10mm X 10mm 내에 0~3개 미만은 ○, 3~7개 미만은 △, 7개 이상은 X로 판정하였다.
- [132] 4) 현상공정 특성
- [133] 상기 감도 평가에서 결정된 노광량에서 노광 후, 현상을 실시하여 비노광부의 현상시간을 BT, 노광부 미세선 패턴 10 μm 의 peeling 시간을 BP로 하여 현상공정 범위(BP-BT)를 판정하였다.
- [134] 5) 패턴 직진성
- [135] 차광용 조성물을 기판 위에 스핀 코터를 이용하여 도포한 후, (pre-bake), 노광 및 포스트 베이킹(post-bake), 현상의 공정을 거쳐 형성된 차광용 패턴의 직진성을 확인하였다. 패턴의 찌그러짐이나 뜯김이 없는 것을 ○, 패턴의 찌그러짐이나 뜯김 중 하나가 있으면 △, 둘 다 있는 것을 X로 판정하였다.
- [136]
- [137] [표 2]

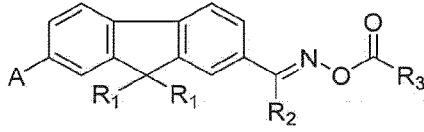
[138]

실시예	해상감도(mJ/cm ²)	밀착감도(mJ/cm ²)	표면경화도	현상공정범위(초)	패턴 직진성
1	55	35	○	35	○
2	45	30	○	40	○
3	50	30	○	35	○
4	45	30	○	25	○
5	30	25	○	35	○
6	40	30	○	30	○
7	45	25	○	50	○
8	40	20	○	60	○
9	45	15	○	65	○
10	35	15	○	45	○
11	30	15	○	50	○
12	35	10	○	60	○
13	55	30	○	30	○
14	45	25	○	40	○
15	50	25	○	45	○
16	45	30	○	45	○
17	40	30	○	40	○
18	45	30	○	50	○
19	45	25	○	45	○
20	40	20	○	55	○
21	45	15	○	55	○
22	40	30	○	30	○
23	35	25	○	40	○
24	40	25	○	40	○
25	35	20	○	40	○
26	30	20	○	55	○
27	35	15	○	55	○
28	35	20	○	55	○
비교예 1	35	40	○	10	△
비교예 2	65	45	△	15	○
비교예 3	40	40	○	15	○
비교예 4	180	150	X	5	X
비교예 5	100	100	○	15	X
비교예 6	100	100	X	10	X

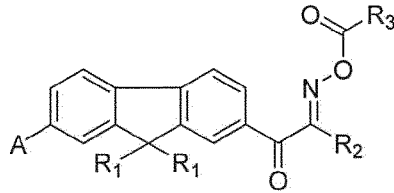
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 그룹, 화학식 2의 그룹 또는 화학식 3의 그룹 중에서 선택되는 2 이상의 그룹의 화합물들을 함유하는 광-개시제:

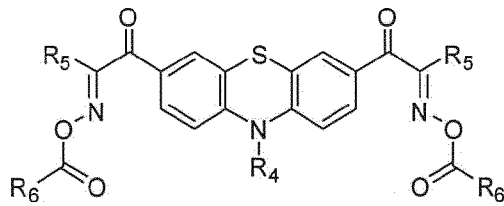
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 및 2에서,

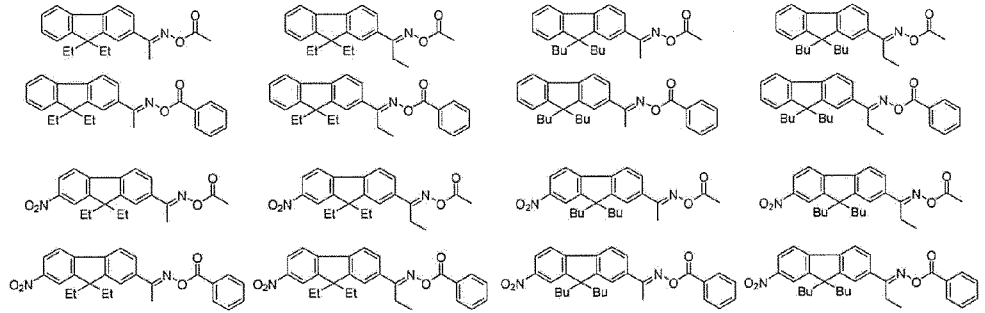
R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬 또는 사이클로알킬이고, A는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬, 사이클로알킬, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이며,

상기 화학식 3에서,

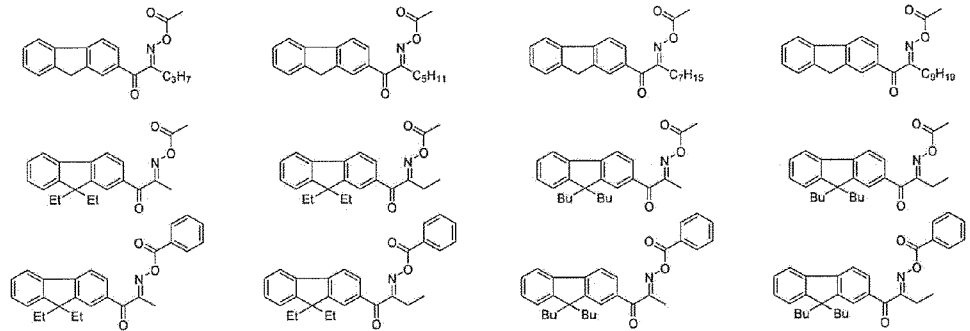
R₄ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴알킬, 히드록시알킬, 히드록시알콕시알킬 또는 사이클로알킬이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

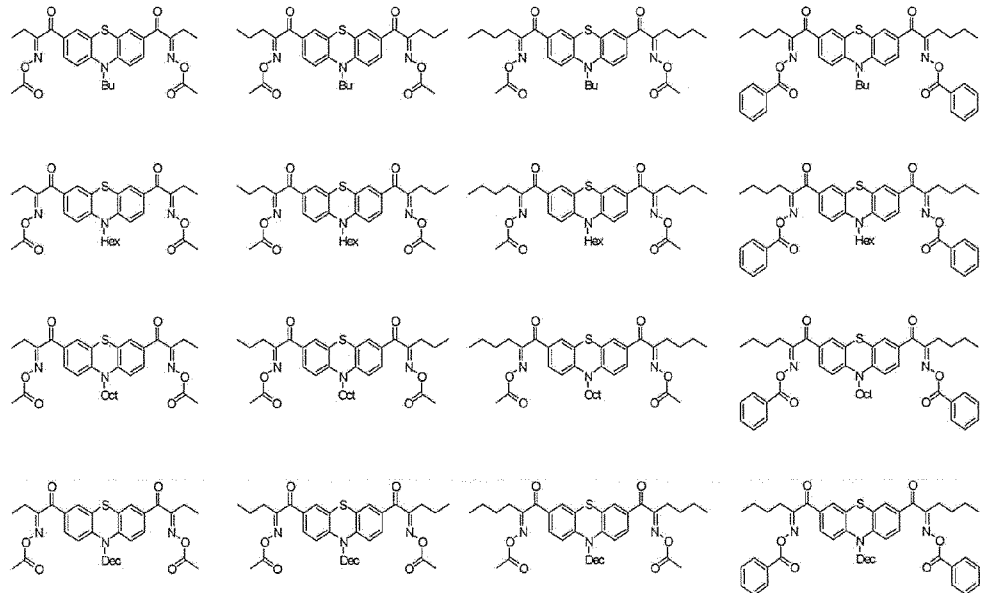
화학식 1의 화합물이 하기 그룹:



에서 선택되는 하나 이상이고,
화학식 2의 화합물이 하기 그룹:



에서 선택되는 하나 이상이고,
화학식 3의 화합물이 하기 그룹:



에서 선택되는 하나 이상인,
광-개시제.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 화학식 1 내지 3 그룹 중 두 그룹(제1 그룹 및 제2 그룹)의 화합물들이 사용되고, 여기서 제1 그룹 화합물:제2 그룹 화합물의 중량비가 1:0.1 내지 1:10인, 광-개시제.

- [청구항 4] 제1항에 있어서, 화학식 1 내지 3의 세 그룹(제1 그룹 내지 제3 그룹)의 화합물들이 모두 사용되고, 여기서 제1 그룹 화합물:제2 그룹 화합물:제3 그룹 화합물의 중량비가 1:0.1~10:0.1~10인, 광-개시제.
- [청구항 5] [A] 알칼리 가용성 수지;
[B] 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물;
[C] 착색제; 및
[D] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 광-개시제를 포함하는, 차광용 감광성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, [A] 알칼리 가용성 수지가, 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 카도계 수지 또는 이미드계 수지로부터 선택되는 1종 이상인, 차광용 감광성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, [B] 불포화 결합을 갖는 중합성 화합물이 하이드록실기 또는 카복실기를 갖는 중합성 불포화 화합물인, 차광용 감광성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, [C] 착색제가 카본블랙, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 퍼릴렌 블랙, 락탐 블랙 또는 C.I.피그먼트 블랙 7로부터 선택되는 1종 이상인, 차광용 감광성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제5항에 있어서, [D] 광-개시제 내에 존재하는 화학식 1 화합물 내지 화학식 3 화합물의 양이 각각 독립적으로, 감광성 수지 조성물 100 중량% 기준 0.01 내지 10 중량%인, 차광용 감광성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제5항에 있어서, 티옥산톤계 화합물, 케톤계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, O-아실옥심계 화합물 또는 티올계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 추가로 함유하는, 차광용 감광성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항의 차광용 감광성 수지 조성물로부터 형성된 경화막.
- [청구항 12] 제11항의 경화막을 포함하는 디스플레이 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/105(2006.01)i, C07C 271/08(2006.01)i, G03F 7/16(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/028; C07C 251/66; G03F 7/031; G03F 7/00; G03F 7/027; C08F 2/48; G03F 7/105; C07C 271/08; G03F 7/16; H01L 51/50

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: light initiator, photopolymerization initiator, phenothiazine, phenothiazin, acetoxymino, acetoxymino

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016-010036 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 21 January 2016 See paragraphs [0022], [0023], [0086]-[0199]; synthetic example 19; claims 1, 2; and table 2.	1-3,5-10 4
A		
A	KR 10-2016-0056836 A (SAMYANG CORPORATION) 20 May 2016 See the entire document.	1-10
A	JP 2016-519675 A (SAMYANG CORPORATION et al.) 07 July 2016 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2012-0009736 A (LG CHEM, LTD.) 02 February 2012 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2012-0105577 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 26 September 2012 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 MARCH 2018 (05.03.2018)

Date of mailing of the international search report

06 MARCH 2018 (06.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013309

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **12**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 12 refers to claim 11 which does not meet the requirement of PCT rule 6.4(a), and thus, since the scope to be claimed is unclear, a meaningful international search cannot be carried out.

3. Claims Nos.: **11**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/013309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2016-010036 A1	21/01/2016	CN 106537254 A	22/03/2017
		EP 3165965 A1	10/05/2017
		JP 2017-207778 A	24/11/2017
		JP 6250219 B2	20/12/2017
		JP 6254280 B2	27/12/2017
		KR 10-2017-0032372 A	22/03/2017
		KR 10-2017-0129277 A	24/11/2017
		TW 201616236 A	01/05/2016
		US 2017-0160636 A1	08/06/2017
		WO 2016-010036 A1	21/01/2016
		KR 10-2016-0056836 A	20/05/2016
JP 2017-537347 A	14/12/2017		
KR 10-1808818 B1	13/12/2017		
TW 201623225 A	01/07/2016		
WO 2016-076652 A1	19/05/2016		
JP 2016-519675 A	07/07/2016	CN 105916837 A	31/08/2016
		EP 3095778 A1	23/11/2016
		JP 2017-061498 A	30/03/2017
		JP 6039859 B2	07/12/2016
		JP 6196363 B2	13/09/2017
		KR 10-1435652 B1	28/08/2014
		US 2016-0332960 A1	17/11/2016
		US 9873663 B2	23/01/2018
WO 2015-108386 A1	23/07/2015		
KR 10-2012-0009736 A	02/02/2012	KR 10-1355152 B1	27/01/2014
KR 10-2012-0105577 A	26/09/2012	KR 10-1400197 B1	19/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/028(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i, G03F 7/105(2006.01)i, C07C 271/08(2006.01)i, G03F 7/16(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/028; C07C 251/66; G03F 7/031; G03F 7/00; G03F 7/027; C08F 2/48; G03F 7/105; C07C 271/08; G03F 7/16; H01L 51/50

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 광 개시제, 광중합 개시제, 페노티아진, phenothiazin, 아세토시미노, acetoxymino

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2016-010036 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 2016.01.21 단락 [0022], [0023], [0086]-[0199]; 합성에 19; 청구항 1, 2; 및 표 2 참조.	1-3,5-10
A		4
A	KR 10-2016-0056836 A (주식회사 삼양사) 2016.05.20 전문 참조.	1-10
A	JP 2016-519675 A (SAMYANG CORPORATION 등) 2016.07.07 전문 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0009736 A (주식회사 엘지화학) 2012.02.02 전문 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0105577 A (제일모직주식회사) 2012.09.26 전문 참조.	1-10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 03월 05일 (05.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 06일 (06.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연경

전화번호 +82-42-481-3325



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

- 1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

- 2. 청구항: 12
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제12항은 PCT 규칙 제6.4조(a)의 규정을 충족시키지 못하는 청구항 제11항을 인용하고 있어 그 청구하고자 하는 범위가 명확하다고 볼 수 없으므로, 이들에 대해 유효한 국제조사를 할 수 없습니다.

- 3. 청구항: 11
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

- 1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

- 2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

- 3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

- 4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2016-010036 A1	2016/01/21	CN 106537254 A EP 3165965 A1 JP 2017-207778 A JP 6250219 B2 JP 6254280 B2 KR 10-2017-0032372 A KR 10-2017-0129277 A TW 201616236 A US 2017-0160636 A1 WO 2016-010036 A1	2017/03/22 2017/05/10 2017/11/24 2017/12/20 2017/12/27 2017/03/22 2017/11/24 2016/05/01 2017/06/08 2016/01/21
KR 10-2016-0056836 A	2016/05/20	CN 107111232 A JP 2017-537347 A KR 10-1808818 B1 TW 201623225 A WO 2016-076652 A1	2017/08/29 2017/12/14 2017/12/13 2016/07/01 2016/05/19
JP 2016-519675 A	2016/07/07	CN 105916837 A EP 3095778 A1 JP 2017-061498 A JP 6039859 B2 JP 6196363 B2 KR 10-1435652 B1 US 2016-0332960 A1 US 9873663 B2 WO 2015-108386 A1	2016/08/31 2016/11/23 2017/03/30 2016/12/07 2017/09/13 2014/08/28 2016/11/17 2018/01/23 2015/07/23
KR 10-2012-0009736 A	2012/02/02	KR 10-1355152 B1	2014/01/27
KR 10-2012-0105577 A	2012/09/26	KR 10-1400197 B1	2014/06/19