

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 1월 7일 (07.01.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/002129 A2

(51) 국제특허분류:

G03F 7/028 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2009/003324

(22) 국제출원일:

2009년 6월 22일 (22.06.2009)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2008-0063313 2008년 7월 1일 (01.07.2008) KR

10-2009-0054850 2009년 6월 19일 (19.06.2009) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이견우 (LEE, Keon Woo) [KR/KR]; 대전 대덕구 송촌동 선비마을아파트 504-1504, 306-040 Daejeon (KR). 김성현 (KIM, Sung Hyun) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 105-901, 305-761 Daejeon (KR). 곽상규 (KWAK, Sang Kyu) [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 LG 화학 사원아파트 3-312, 305-340 Daejeon (KR). 오동궁 (OH, Dong Kung) [KR/KR]; 대전 서구 만년동 상록수아파트 107-503, 302-150 Daejeon (KR). 이창순 (LEE, Chang Soon) [KR/KR]; 대전 서구 만년동 조원아파트 107-503, 302-150 Daejeon (KR). 조창호 (CHO, Chang Ho) [KR/KR]; 경기도 안성 당왕동 551-8, 456-360 Gyeonggi-do (KR). 민경훈 (MIN, Kyoung Hoon) [KR/

KR]; 대전 서구 둔산동 1141 갤러리빌 701, 302-120 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 박용순 (PARK, Yong Soon) 등; 서울시 서초구 서초동 1490-25 일흥빌딩 6층, 137-070 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

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

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING A PLURALITY OF PHOTOINITIATORS, AND TRANSPARENT THIN FILM LAYER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY USING THE SAME

(54) 발명의 명칭: 복수의 광개시제를 포함한 감광성 수지 조성물, 이를 이용한 투명 박막층 및 액정 표시 장치

(57) Abstract: The present invention relates to a photosensitive resin composition containing: a plurality of photoinitiators with different activating wavelengths, a transparent thin film layer for a liquid crystal display prepared using the photosensitive resin composition, and a liquid crystal display prepared using the transparent thin film layer. As a result of use of the photosensitive resin composition containing two or more kinds of photoinitiators wherein the difference of activating wavelengths of the photoinitiators is 20nm or more, sensitivity is increased and thickness is easily controlled according to exposure illumination. Therefore, the present invention provides the photosensitive resin composition capable of easily controlling the thickness when slits or semitransparent masks are used.

(57) 요약서: 본 발명은 활성화 파장이 다른 복수의 광개시제를 포함한 감광성 수지 조성물, 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 액정 표시 장치용 투명 박막층 및 액정 표시 장치용 투명 박막층을 이용하여 제조된 액정 표시 장치에 관한 것으로, 상기 광개시제의 활성화 파장들의 차이가 20nm 이상인 두 종류 이상의 광개시제들을 포함하는 감광성 수지 조성물을 이용하여, 감도가 증가하면서도 노광 조도에 따른 두께 변화가 용이함으로써, 슬릿이나 반투과형 마스크를 사용할 때 용이하게 두께 조절을 할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.



WO 2010/002129 A2

명세서

복수의 광개시제를 포함한 감광성 수지 조성물, 이를 이용한 투명 박막층 및 액정 표시 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 활성화 파장이 상이한 2종 이상의 광개시제를 혼합 사용함으로써 감도가 우수하면서도 노광 조도에 따른 두께 변화가 용이한 감광성 수지 조성물, 이로부터 제조된 투명 박막층 및 상기 투명 박막층을 포함하는 액정 표시 장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 액정표시소자에 사용되는 액정 셀은 크게 구동을 위한 박막트랜지스터 기관과 색상을 구현하는 컬러필터, 그리고 두 기관 사이의 액정으로 이루어져 있다. 상기 컬러필터는 안료가 분산된 감광성 유기 물질을 이용하여 광식각법에 의해 패터를 형성한 후, 컬러 영상을 구현하기 위해 세 종류 이상의 투과-흡수 파장을 갖는 컬러잉크를 이용하여 화소를 형성하는 기관이다. 컬러 필터 기관에는 화소 외에도 경우에 따라 화소의 단차를 줄이기 위해 오버코트가 사용되거나, 액정 셀 내부의 간격을 일정하게 유지시키기 위해 컬럼 스페이서를 패터닝한다.
- [4] 오버코트를 형성하거나 컬럼 스페이서를 패터닝하는 경우 광식각법이 가능한 감광성 수지 조성물, 그 중에서 네가티브형 조성물을 일반적으로 사용한다. 네가티브형 조성물은 알칼리에 쉽게 용해되는 고분자와 아크릴레이트를 둘 이상 포함하는 다관능 모노머, 그리고 광개시제를 기본으로 용매와 계면활성제, 접착 조제 등의 혼합물이다. 네가티브형 감광성 수지 조성물이 빛, 특히 자외선에 노출되면 광개시제가 분해되어 활성화 라디칼이 발생하게 된다. 활성화 라디칼은 다시 다관능 모노머에 포함된 아크릴레이트를 활성화시키고, 광중합 반응이 이루어지게 된다. 광중합 반응에 의해 가교가 진행된 곳, 즉 빛에 노출된 곳은 분자량의 증가로 알칼리에 대한 용해성이 감소하게 되어 현상 공정 이후 남아 있게 되어 광식각법을 이용한 미세 패터의 제작이 가능하게 된다. 이때 감광성 조성물의 감도란 패터가 안정적으로 형성되는 최소의 노광량(빛 에너지)를 의미하며, 낮으면 낮을수록 공정 시간이 단축되어 생산성 향상에 도움이 된다. 특히 액정 셀의 갭을 유지하는 컬럼 스페이서의 경우 노광량에 따른 패터의 두께의 변화가 크게 줄어드는 지점을 기준으로 판단한다.
- [5] 통상적으로 감도의 향상은 일반적으로 낮은 빛에너지에서도 현상성이 크게

떨어지도록 조성물 중 빠르게 반응하는 광개시제를 사용하는 방법이 적용되어 왔다. 그러나 이러한 방법을 사용하여 감도를 향상시키는 경우 노광 조도에 따른 두께 변화가 작아지는 단점이 있어 슬릿 구조나 투과율을 조절하여 두께를 조절하는 투명한 박막을 제조하기에 어렵다는 단점이 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 종래 감광성 수지 조성물로부터 제조된 투명 박막이 가지고 있는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 감도가 증가하면서도 노광 조도에 따른 두께 변화가 용이하여 슬릿이나 반투과형 마스크를 사용할 때 용이하게 두께 조절을 할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

[8] 또한, 본 발명은 상기 감광성 수지 조성물로부터 제조된 투명 박막을 제공하는 데도 그 목적이 있다.

[9] 본 발명의 추가의 다른 목적은 상기 투명 박막을 포함하는 액정 표시 장치를 제공하는 데도 그 목적이 있다.

기술적 해결방법

[10] 이에 본 발명에서는 감광성 수지 조성물에서, 활성과 파장의 차이가 20nm 이상인 2종 이상의 광개시제를 사용함으로써 감도가 우수하면서도 노광 조도에 따른 두께 변화가 용이하여 액정 표시 장치 등의 투명 박막층으로 유용하게 사용할 수 있어 상기와 같은 문제들을 해결할 수 있게 되었다.

유리한 효과

[11] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 의하면, 감도가 우수하면서도 노광 조도에 따른 박막 패턴의 두께 변화가 용이하기 때문에, 슬릿이나 반투과형 마스크를 사용할 때 두께 조절이 용이하며, 이러한 감광성 수지 조성물을 이용하면 액정 표시 소자의 컬럼 스페이서, 오버 코트, 페시메이션 재료 등을 형성하는데 유리하다.

도면의 간단한 설명

[12] 도 1은 본 발명의 비교예와 실시예의 결과를 감도와 (패턴 포화 두께 - 슬릿 패턴 두께) 사이의 상관관계로 관찰한 그래프.

[13] 도 2는 본 발명의 비교예와 실시예의 결과를 감도와 (패턴 포화 두께 - 반투과 패턴 두께) 사이의 상관관계로 관찰한 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[14] 본 발명은 광개시제의 활성과 파장들의 차이가 20nm 이상인 두 종류 이상의 광개시제들을 동시에 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[15] 본 발명은 상기의 두가지 이상의 광개시제에, 알칼리 가용성 수지, 에틸렌성 불포화 화합물 및 용매를 포함하여 구성되며, 상기 구성성분의 함량은 알칼리 가용성 수지 1 ~ 20 중량%, 에틸렌성 불포화 화합물 1 ~ 20중량%, 광개시제 0.05

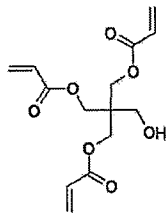
- ~ 10중량% 및 용매 50 ~ 95중량%를 포함한다.
- [16] 본 발명에 따른 조성물 중 광개시제는 활성화 파장의 차이가 20 nm 이상인 두 종류 이상의 광개시제를 포함한다. 예를 들어 본 발명의 일 실시예로 활성화 파장이 325nm인 Irgacure 369(Ciba Geigy 사)와 활성화 파장이 270nm인 Hexa-aryl-bis-imidazole을 혼합하여 사용하는 방법이 있다. 또 다른 실시예로 활성화 파장이 333nm인 Irgacure OXE-02(Ciba Geigy 사)와 활성화 파장이 305nm인 Irgacure 907(Ciba Geigy 사)을 혼합하여 사용할 수도 있다. 광개시제는 활성화 파장이 본 발명의 목적에 부합되면 상기의 실시예로 든 것으로 한정하지 않고, 당 기술 분야에 알려져 있는 것들을 사용할 수 있다.
- [17] 그 예로 활성화 파장이 250 nm인 Irgacure 250(Ciba Geigy 사)와 활성화 파장이 약 370 nm인 Irgacure 819(Ciba Geigy 사)의 조합, 활성화 파장이 325 nm인 Irgacure 369(Ciba Geigy 사)와 활성화 파장이 305 nm인 Irgacure 907(Ciba Geigy 사)의 조합, 활성화 파장이 325 nm인 Irgacure 369(Ciba Geigy 사)와 활성화 파장이 370 nm인 Irgacure 819(Ciba Geigy 사)의 조합, 활성화 파장이 270 nm인 Hexa-aryl-bis-imidazole과 활성화 파장이 333 nm인 Irgacure OXE-02(Ciba Geigy 사)의 조합, 활성화 파장이 333 nm인 Irgacure OXE-02(Ciba Geigy 사)와 활성화 파장이 370 nm인 Irgacure 819(Ciba Geigy 사)의 조합을 들 수 있다.
- [18] 상기 광개시제의 경우 활성화 파장이 250~450nm 사이에 있는 물질들로서, 상기 범위에서 활성화 파장을 가지는 것들이 업계에서 일반적으로 이용되는 수은 증기 아크, 탄소 아크, 크세논 아크, 할로젠 아크의 파장을 효과적으로 사용할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [19] 본 발명에 따른 광개시제가 활성화 파장의 차이가 20 nm 이상인 두 종류 이상의 광개시제를 사용하는데, 사용되는 두 광개시제의 활성화 파장의 차이가 바람직하기로는 20 내지 100nm, 더 바람직하기로는 20 내지 70nm인 것이다. 상기 두 광개시제의 활성화 파장의 차이가 20nm 미만인 경우 본 발명의 중요한 효과인 패턴포화두께-슬릿패턴두께 또는 패턴포화두께-반투과패턴두께 값이 충분하게 형성되지 못하고, 또한 100nm를 초과하는 경우 광원을 효율적으로 사용하지 못하는 문제가 있을 수 있어 바람직하지 못하다.
- [20] 그 함량은 전체 감광성 수지 조성물 중 0.05 ~ 10중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 광개시제의 함량이 0.05중량%미만인 경우 충분한 광활성 반응을 얻지 못해 패턴 형성이 균일하지 못하게 될 수 있고, 10중량%를 초과하면 용해도를 초과할 가능성이 있다.
- [21] 상기 두 종류의 광개시제의 함량은 각각 광개시제 서로에 대해 1:3 ~ 3:1의 범위내에서 포함하는 것이 바람직하다. 어느 한 쪽의 광개시제가 1/3미만으로 포함되면 본 발명에서 원하는 효과를 얻기 어렵고 상대적으로 많은 양의 광개시제 자체의 특성만이 우세해지므로 바람직하지 못하다.
- [22] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물 중 알칼리 가용성 수지는 카르복실 산을 포함하고 알칼리에 가용성을 나타내는 고분자 수지를 의미하며 동일한 효과를

나타내는 이상 특별히 한 구조에 국한되지 않는다. 예를 들어 폴리메타크릴레이트를 주성분으로 하되 메타크릴산과의 공중합체나 폴리아믹산을 포함하는 구조 등이 사용될 수 있다. 알칼리 가용성 수지의 함량은 전체 감광성 수지 조성물 중 1~20 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성 수지의 함량이 1중량% 미만인 경우 현상액에 대한 가용성이 나타나지 않아 패턴 형성이 어렵고 바람직하지 못하며, 20중량%를 초과하면 전체 용액의 점도가 너무 높아지게 되어 코팅에 어려움이 있어 바람직하지 못하다.

[23] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물 중 에틸렌성 불포화 화합물은 다음 화학식 1~4의 화합물을 대표적인 예로 들 수 있으나, 본 발명의 취지에 부합되는 한 이들에 국한되는 것은 아니며 당 기술 분야에 알려져 있는 것들을 사용할 수 있다.

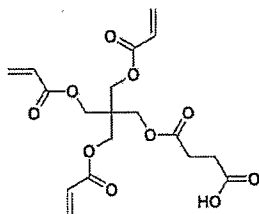
[24] [화학식 1]

[25]



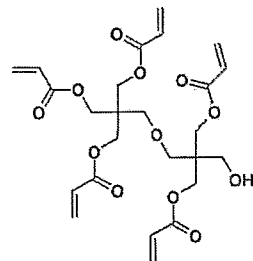
[26] [화학식 2]

[27]



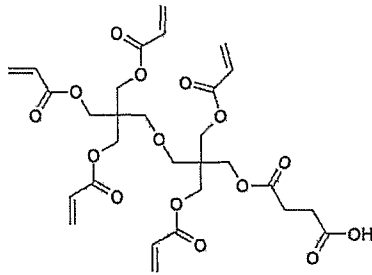
[28] [화학식 3]

[29]



[30] [화학식 4]

[31]



[32]

[33] 상기 에틸렌성 불포화 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지의 중량 대비 0.7 내지 3배 사이로 사용하는 것이 바람직하며, 0.7배 미만인 경우 충분한 중합 효과를 기대하기 어렵고, 3배를 넘어서는 경우 고분자 수지의 상대적 양이 불충분하여 박막 형성이 어려운 단점이 있다.

[34] 에틸렌성 불포화 화합물의 함량은 전체 감광성 수지 조성물 중 1 ~ 20 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 화합물의 함량이 1중량% 미만인 경우 빛에 의한 가교반응이 진행되지 않아 바람직하지 못하며, 20중량%를 초과하면 알칼리에 대한 가용성이 떨어져 패턴 형성이 어려운 단점이 있으므로 바람직하지 못하다.

[35] 상기 화학식으로 표시되는 에틸렌성 불포화 화합물 이외에 다른 에틸렌성 불포화 화합물을 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는데, 그 예를 구체적으로 들면, 디펜타에리트리톨에 도입한 형태로 KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60, KAYARAD DPCA-120 등이 있고, 테트라히드로퍼퓨릴 아크릴레이트에 도입한 KAYARAD TC-110S, 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트에 도입한 KAYARAD HX-220, KAYARAD HK-620 등이 있다. 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 관능성 모노머로서 그 외의 관능성 모노머로는 비스페놀 A 유도체의 에폭시아크릴레이트, 노블락-에폭시아크릴레이트, 우레탄계의 다관능성 아크릴레이트로 U-324A, U15HA, U-4HA 등이 있다. 상기 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 관능성 모노머는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[36] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 있어서 용매는 한 가지 또는 두 가지 이상의 혼합물을 사용할 수 있는데, 그 예로는 메틸에틸케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 프로필셀로솔브, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 메틸에틸에테르, 2-에톡시프로판올, 2-메톡시프로판올, 3-메톡시부탄올, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르로 이루어진 그룹으로부터

선택된 것이나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 당 기술 분야에 알려져 있는 용매를 사용할 수 있다.

- [37] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 필요에 따라 경화 촉진제, 열중합억제제, 가소제, 접착촉진제, 충전제 또는 계면 활성제 등의 첨가제를 추가적으로 1종 이상 포함할 수 있다.
- [38] 상기 경화 촉진제의 예로는 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 및 2-머캅토-4,6-디메틸아미노피리딘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 당 기술 분야에 알려져 있는 경화 촉진제를 사용할 수 있다.
- [39] 상기 열중합억제제의 예로는 p-아니솔, 히드로퀴논 등을 들 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 당 기술 분야에 알려져 있는 열중합억제제를 사용할 수 있다.
- [40] 상기 가소제, 접착 촉진제, 충전제 및 계면 활성제 등도 종래 감광성 수지 조성물에 포함될 수 있는 모든 화합물이 사용될 수 있다.
- [41] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 롤 코터, 커튼 코터, 스핀 코터, 슬롯 다이 코터, 각종 인쇄, 침적 등의 방법을 이용하여 금속, 종이, 유리, 플라스틱 기반 등의 지지체에 도포될 수 있다. 또한, 상기 지지체 상에 도포된 후 기타 지지체 상에 전사시키거나, 제 1의 지지체에 도포시킨 후 블랭킷 등에 전사시킨 후 다시 제 2의 지지체에 전사하는 것도 가능하며, 그 적용 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [42] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물을 경화시키기 위한 광원의 예로는 파장이 250 ~ 450nm의 광을 발산하는 수은 증기 아크, 탄소 아크, 크세논 아크, 할로겐 아크 등이 사용될 수 있으나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니며 당 기술 분야에 알려져 있는 것들을 사용할 수 있다.
- [43] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 광경화성 도료, 광경화성 잉크, LCD 컬러 필터 제조용 투명 감광성 조성물, 안료 분산형 감광성 수지 조성물, LCD 또는 유기 발광 다이오드의 차광막 형성용 감광성 수지 조성물의 제조 등에 사용할 수 있으며, 그 용도에 특별히 제한을 두지 않는다.
- [44] 또한, 본 발명은 상기의 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치용 투명 박막층을 제공한다. 상기 액정 표시 장치용 투명 박막층은 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려진 일반적인 제조 방법을 통하여 제조할 수 있다.
- [45] 또한, 본 발명은 상기 액정 표시 장치용 투명 박막층을 포함하여 제조되는 액정 표시 장치를 제공한다. 상기 액정 표시 장치는 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 액정 표시 장치용 투명 박막층을 포함하여 제조하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려진 일반적인 제조방법을 통하여 제조할 수

있다.

[46]

발명의 실시를 위한 형태

[47]

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 이들만으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[48]

실시예 1

[49]

칼럼 스페이서를 형성하기 위해 다음과 같은 감광성 수지 조성물을 사용하였다. 알칼리 가용성 수지 바인더로 BzMA/MAA(몰비: 70/30, Mw: 24,000) 8 중량부, 중합성 화합물인 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 16 중량부, 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부와 hexa-aryl-bis-imidazole(Aldrich) 1 중량부의 혼합, 및 유기 용매로 PGMEA 79 중량부를 셰이커를 이용하여 3 시간 동안 혼합시켰다. 이 혼합 감광성 용액을 5 마이크론 크기의 필터를 이용하여 여과하고, 유리에 스핀 코팅하여 약 100°C로 2분 동안 전열 처리하면 두께가 약 3.0 μ m되는 균등한 필름이 형성된다. 상기 필름을 투과율이 100%이고, 지름이 15 μ m인 원형 독립 패턴(Isolated Pattern)형 포토마스크와, 크롬 증착 박막을 이용하여 투과율을 10%로 조절한 지름 15 μ m의 원형 독립 패턴(Isolated Pattern)형 포토마스크 및 Slit 패턴으로 개구율을 조절하여 투과율을 10%로 조절한 지름 15 μ m의 원형 독립 패턴(Isolated Pattern)형 포토마스크 세 가지를 이용하여, 고압 수은 램프 하에서 10 ~ 500 mJ/cm²까지 노광량을 변화시키며 노광시킨 후, 패턴을 pH11.3 ~ 11.7의 KOH 알칼리 수용액으로 현상하고 탈이온수로 세척하였다. 이를 200°C에서 약 50분간 후열 처리하여 스페이서 패턴을 형성했다.

[50]

이렇게 하여 형성된 패턴의 두께를 측정하여 노광량에 따라 두께가 더 이상 증가하지 않는 영역의 시작점을 감도로 규정한다. 따라서 낮은 값이 얻어질수록 적은 빛 에너지에도 패턴이 안정적으로 형성된다는 의미이므로 우수한 특성이라 할 수 있다. 감도와 동일한 노광량에서 투과율이 100% 이고, 크롬 증착하여 투과율을 10%로 조절한 포토마스크를 사용했을 때의 각 패턴의 두께 차이와, 노광량에서 투과율이 100% 이고, Slit 패턴으로 개구율을 조절하여 10%로 조절한 포토마스크를 사용했을 때의 패턴의 두께 차이를 측정했다.

[51]

[52]

실시예 2

[53]

광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5중량부와 hexa-aryl-bis-imidazole(Aldrich)을 1.5 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[54]

[55] 실시예 3

[56] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부와 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl] 2-morpholinopropan-1-one(상품명 Irgacure 907, Ciba Geigy 사)을 1 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[57]

[58] 실시예 4

[59] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl] 2-morpholinopropan-1-one(상품명 Irgacure 907, Ciba Geigy 사)을 1.5 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[60]

[61] 실시예 5

[62] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부와 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(상품명 Irgacure 819, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[63]

[64] 실시예 6

[65] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(상품명 Irgacure 819, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[66]

[67] 실시예 7

[68] 광개시제로 ethanone 1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부와 hexa-aryl-bis-imidazole(Aldrich)을 1 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[69]

[70] 실시예 8

[71] 광개시제로 ethanone 1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure

OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와 hexa-aryl-bis-imidazole(Aldrich)을 1.5 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[72]

[73] 실시예 9

[74] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부와 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl]

2-morpholinopropan-1-one(상품명 Irgacure 907, Ciba Geigy 사)을 1 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[75]

[76] 실시예 10

[77] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl]

2-morpholinopropan-1-one(상품명 Irgacure 907, Ciba Geigy 사)을 1.5 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[78]

[79] 실시예 11

[80] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부와

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(상품명 Irgacure 819, Ciba Geigy 사)를 1 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[81]

[82] 실시예 12

[83] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl]

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(상품명 Irgacure 819, Ciba Geigy 사)를 1.5 중량부를 혼합 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[84]

[85] 비교예 1

[86] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한

방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[87]

[88] 비교예 2

[89] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[90]

[91] 비교예 3

[92] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부와
2-dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholine-4-yl-phenyl)-butan-1-one
(상품명 Irgacure-379, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[93]

[94] 비교예 4

[95] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와
2-dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholine-4-yl-phenyl)-butan-1-one
(상품명 Irgacure-379, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[96]

[97] 비교예 5

[98] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부와
alpha,alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone(상품명 Irgacure 651, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[99]

[100] 비교예 6

[101] 광개시제로 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와
alpha,alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone(상품명 Irgacure 651, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[102]

[103] 비교예 7

[104] 광개시제로 hexa-aryl-bis-imidazole(Aldrich) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[105]

[106] 비교예 8

[107] 광개시제로 hexa-aryl-bis-imidazole(Aldrich) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[108]

[109] 비교예 9

[110] 광개시제로 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl] 2-morpholinopropan-1-one(상품명 Irgacure 907, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[111]

[112] 비교예 10

[113] 광개시제로 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl] 2-morpholinopropan-1-one(상품명 Irgacure 907, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[114]

[115] 비교예 11

[116] 광개시제로 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl] Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(상품명 Irgacure 819, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[117]

[118] 비교예 12

[119] 광개시제로 2-Methyl 1-[4-(methylthio) phenyl] Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(상품명 Irgacure 819, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[120]

[121] 비교예 13

[122] 광개시제로 ethanone 1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[123]

[124] 비교예 14

[125] 광개시제로 ethanone 1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[126]

[127] 비교예 15

[128] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부와

2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[129]

[130] 비교예 16

[131] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와

2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온(상품명 Irgacure-369, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[132]

[133] 비교예 17

[134] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부와

2-dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholine-4-yl-phenyl)-butan-1-one (상품명 Irgacure-379, Ciba Geigy 사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[135]

[136] 비교예 18

[137] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와

2-dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholine-4-yl-phenyl)-butan-1-one (상품명 Irgacure-379, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[138]

[139] 비교예 19

[140] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1 중량부와

alpha,alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone(상품명 Irgacure 651, Ciba Geigy

사) 1 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[141]

[142] 비교예 20

[143] 광개시제로 ethanone

1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(0-acetyloxime)(상품명 Irgacure OXE-02, Ciba Geigy 사) 1.5 중량부와

alpha,alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone(상품명 Irgacure 651, Ciba Geigy

사) 1.5 중량부를 사용한 것 외엔 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 스페이서 패턴을 형성하였다.

[144]

[145] 상기 실시예와 비교예를 통해 얻어진 결과를 다음의 표 1과 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[146] 표 1

합량 (중량부)	광개시제				실험 결과		
	활성화 파장	투입량	활성화 파장	투입량	감도 (mJ/cm ²)	패턴포화두께 - 슬릿패턴두께	패턴포화두께 - 반투과패턴두께
비교예 1	Irgacure 369 (325 nm)	1.0	Irgacure 379 (326 nm)	1.0	250	슬릿패턴 유실	반투과패턴 유실
비교예 2		1.5			180	3500 Å	3800 Å
비교예 3		1.0			160	3300 Å	3550 Å
비교예 4		1.5			150	3200 Å	3400 Å
비교예 5		1.0			240	슬릿패턴 유실	반투과패턴 유실
비교예 6		1.5			170	3400 Å	3550 Å
비교예 7			Hexa-aryl-bi	1.0	400	슬릿패턴 유실	반투과패턴 유실
비교예 8			s-imidazole (270 nm)	1.5	380	슬릿패턴 유실	반투과패턴 유실
실시예 1	Irgacure	1.0	Hexa-aryl-bi	1.0	180	4500 Å	4900 Å
실시예 2	369 (325 nm)	1.5	s-imidazole (270 nm)	1.5	140	4200 Å	4750 Å
비교예 9	Irgacure 369 (325 nm)	1.0	Irgacure 907 (305 nm)	1.0	150	3300 Å	3550 Å
비교예 10				1.5	120	2800 Å	2900 Å
실시예 3				1.0	120	4500 Å	4850 Å
실시예 4				1.5	80	4200 Å	4600 Å
비교예 11				1.0	350	슬릿패턴 유실	반투과패턴 유실
비교예 12				1.5	330	슬릿패턴 유실	반투과패턴 유실
실시예 5	Irgacure	1.0	Irgacure 819	1.0	250	4300 Å	4550 Å
실시예 6	369 (325 nm)	1.5	(370 nm)	1.5	180	4100 Å	4250 Å
비교예 13	Irgacure OXE-02 (333 nm)	1.0	Hexa-aryl-bi	1.0	100	2400 Å	2850 Å
비교예 14		1.5			50	2150 Å	2700 Å
비교예 15		1.0			110	2400 Å	2750 Å
비교예 16		1.5			50	2100 Å	2400 Å
비교예 17		1.0			100	2450 Å	2800 Å
비교예 18		1.5			50	2100 Å	2400 Å
비교예 19		1.0			100	2400 Å	2750 Å
비교예 20		1.5			50	2050 Å	2500 Å
실시예 7		1.0			40	3700 Å	4100 Å
실시예 8		1.5			30	3550 Å	4150 Å
실시예 9		1.0			80	4200 Å	4780 Å
실시예 10		1.5			50	4050 Å	4650 Å
실시예 11		1.0			90	4350 Å	4700 Å
실시예 12		1.5			40	3750 Å	4200 Å

- [147] 상기 표 1과 도 1 및 도 2에서 보는 바와 같이 비교예에 따라 광개시제를 단독으로 사용했을 경우 혹은 활성파 파장들의 차이가 20nm미만인 2개의 광개시제를 혼합하여 사용하였을 경우, 감도가 향상됨에 따라 패턴 포화 두께 - 슬릿 패턴 두께 또는 패턴 포화 두께 - 반투과 패턴 두께의 값이 감소하나, 본 발명의 실시예에 따라 활성파 파장들의 차이가 20nm 이상인 2개 이상의 광개시제를 혼합하여 사용하였을 경우, 감도를 유지하면서도 패턴 포화 두께 - 슬릿 패턴 두께 또는 패턴 포화 두께 - 반투과 패턴 두께의 값이 높은 곳에

위치함을 알 수 있다.

[148]

산업상 이용가능성

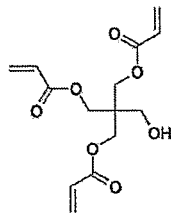
[149]

본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 의하면, 감도가 우수하면서도 노광 조도에 따른 박막 패턴의 두께 변화가 용이하기 때문에, 슬릿이나 반투과형 마스크를 사용할 때 두께 조절이 용이하며, 이러한 감광성 수지 조성물을 이용하면 액정 표시 소자의 컬러 스페이서, 오버 코트, 페시메이션 재료 등을 형성하는데 유리하다.

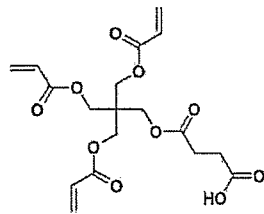
청구범위

- [1] 활성파 파장의 차이가 20nm 이상인 2종의 광개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물.
- [2] 제 1항에 있어서, 상기 조성물은 2종의 광개시제를 포함하며, 상기 2종의 광개시제의 함량비는 1:3 ~ 3:1인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [3] 제 1항에 있어서, 상기 광개시제의 활성화 파장의 차이는 20 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [4] 제 1항에 있어서, 상기 광개시제의 활성화 파장은 250 내지 450nm 범위인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [5] 제 1항에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지, 에틸렌성 불포화 화합물, 광개시제 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [6] 제 5항에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지 1 ~ 20중량%, 에틸렌성 불포화 화합물 1 ~ 20중량%, 광개시제 0.05 ~ 10중량% 및 용매 50 ~ 95중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [7] 제 5항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 화합물은 하기 화학식 1 ~ 4로 표시되는 화합물 중 1종인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

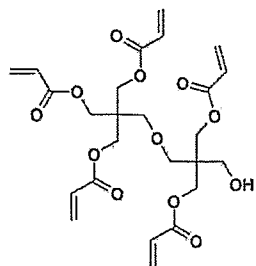
[화학식 1]



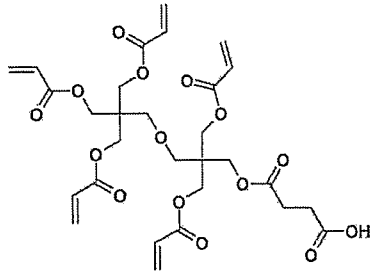
[화학식 2]



[화학식 3]

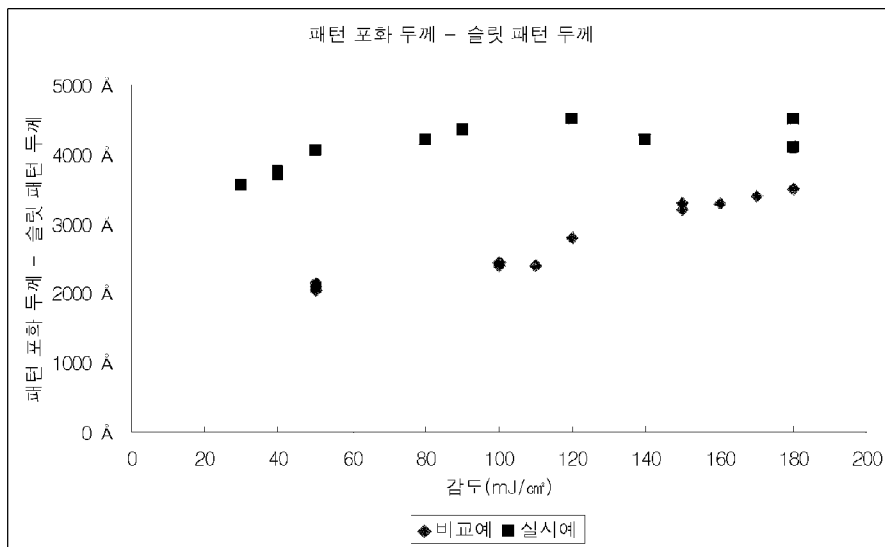


[화학식 4]



- [8] 제 5항에 있어서, 상기 용매는 메틸에틸케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 프로필셀로솔브, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 메틸에틸에테르, 2-에톡시프로판올, 2-메톡시프로판올, 3-메톡시부탄올, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 부틸 아세테이트, 또는 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [9] 제 1항에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 경화촉진제, 열중합억제제, 가소제, 접착촉진제, 충전제 또는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [10] 제 9항에 있어서, 상기 경화촉진제는 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 또는 2-머캅토-4,6-디메틸아미노피리딘인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [11] 제 9항에 있어서, 상기 열중합억제제는 P-아나솔 또는 히드로퀴논인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [12] 제 1항에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 투명 박막층.
- [13] 제 12항에 있어서, 상기 투명 박막층 패턴의 포화 두께-슬릿 패턴 두께는 3500Å 이상인 것을 특징으로 하는 투명 박막층.
- [14] 제 12항에 있어서, 상기 투명 박막층 패턴의 포화 두께-반투과 패턴 두께는 4000Å 이상인 것을 특징으로 하는 투명 박막층.
- [15] 제 12항에 따른 투명 박막층을 이용하여 제조된 액정 표시 장치.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

