



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월06일
(11) 등록번호 10-0919715
(24) 등록일자 2009년09월23일

(51) Int. Cl.

G03F 7/028 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0124023
(22) 출원일자 2007년11월30일
심사청구일자 2007년11월30일
(65) 공개번호 10-2009-0056736
(43) 공개일자 2009년06월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019980002050 A
KR1020050070619 A
KR1020030057103 A

(73) 특허권자

제일모직주식회사

경상북도 구미시 공단동 290

(72) 발명자

이창민

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

이길성

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

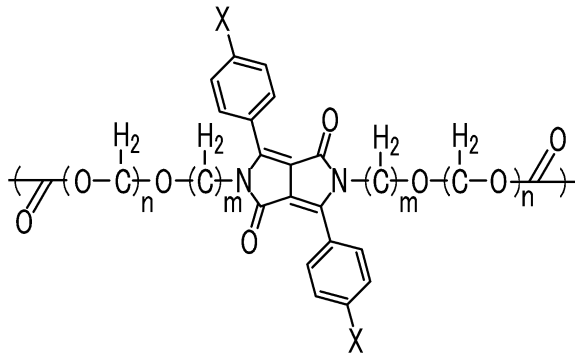
심사관 : 김광철

(54) 컬러 필터용 감광성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 컬러필터

(57) 요약

본 발명은 컬러 필터용 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서, 이 감광성 수지 조성물은 (A) 하기 화학식 1의 구조단위를 포함하는 색소; (B) 바인더 수지; (C) 광중합 개시제; (D) 광중합성 모노머; 및 (E) 용매를 포함한다.

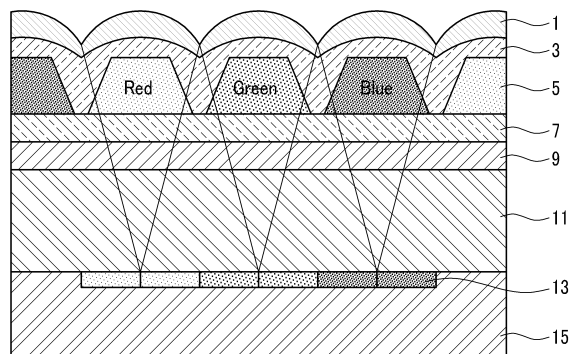
[화학식 1]



(상기 식에서, X, m 및 n은 후술하는 명세서에서 정의한 바와 같다)

대표도 - 도1

100



(72) 발명자
김재현
경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

정의준
경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

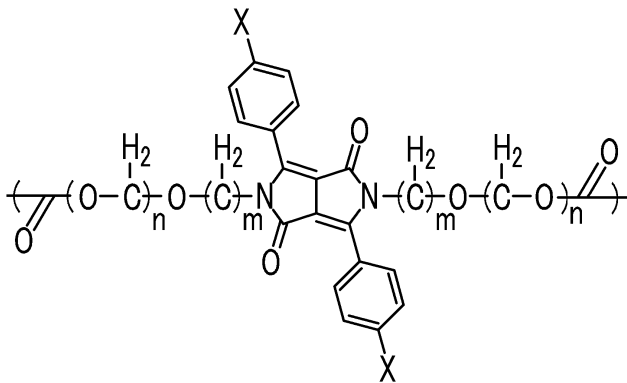
특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 하기 화학식 1의 구조단위를 포함하는 색소;
- (B) 바인더 수지;
- (C) 광중합 개시제;
- (D) 광중합성 모노머; 및
- (E) 용매

를 포함하는 컬러 필터용 감광성 수지 조성물.

[화학식 1]



(상기 식에서, X는 할로젠; 치환된 또는 비치환된 알킬기; 치환된 또는 비치환된 알케닐기; 치환된 또는 비치환된 알키닐기; 치환된 또는 비치환된 아릴기; 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴기; 치환된 또는 비치환된 아릴알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알케닐기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알키닐기; 치환된 또는 비치환된 알콕시기; 치환된 또는 비치환된 알킬 아미노기; 치환된 또는 비치환된 알콕시 아미노기; 또는 치환된 또는 비치환된 알칸올기이고,

m은 1 내지 20의 정수이고,

n은 0 내지 20의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

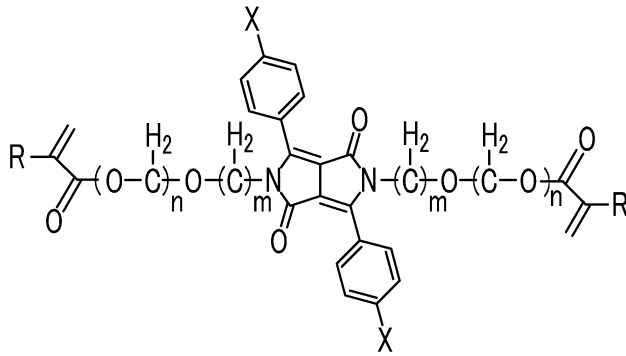
상기 색소는 중량 평균 분자량이 2,000 내지 40,000인 것인 컬러 필터용 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 색소는 하기 화학식 2의 화합물로부터 제조된 것인 컬러 필터용 감광성 수지 조성물.

[화학식 2]



상기 식에서, X는 할로젠; 치환된 또는 비치환된 알킬기; 치환된 또는 비치환된 알케닐기; 치환된 또는 비치환된 알키닐기; 치환된 또는 비치환된 아릴기; 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴기; 치환된 또는 비치환된 아릴알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알킬기; 헤테로사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알케닐기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알키닐기; 치환된 또는 비치환된 알콕시기; 치환된 또는 비치환된 알킬아미노기; 치환된 또는 비치환된 알콕시 아미노기; 또는 치환된 또는 비치환된 알칸올기이고,

R은 H 또는 알킬기이고,

m은 1 내지 20의 정수이고,

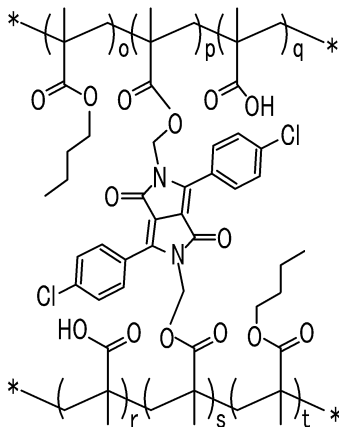
n은 0 내지 20의 정수이다.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 색소는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것인 컬러 필터용 감광성 수지 조성물.

[화학식 3]



(상기 식에서, o는 10 내지 50mol%이고, p는 10 내지 50mol%이고, q는 10 내지 50mol%이고, r은 10 내지 50mol%이고, s는 10 내지 50mol%이고, t는 10 내지 50mol%이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 조성물은

(A) 색소 5 내지 30 중량%;

(B) 바인더 수지 1 내지 50 중량%;

- (C) 광중합 개시제 0.01 내지 5 중량%;
 - (D) 광중합성 모노머 1 내지 80 중량% 및
- 잔부량으로서 (E)용매를 포함하는 것인 컬러 필터용 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 컬러 필터.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 컬러 필터(color filter)용 감광성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 컬러 필터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 패턴의 잔사를 감소시키고 해상도를 향상시키는 유기 용매에 녹을 수 있는 색소를 사용한 컬러 필터용 감광성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 컬러 필터에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 이미지 센서는 휴대전화 카메라나 DSC(Digital Still Camera)등에서 영상을 생성해 내는 영상 촬상 소자 부품을 일컫는 것으로, 그 제작 공정과 응용 방식에 따라 크게 고체 촬상 소자(charge coupled device;CCD) 이미지 센서와 상보성 금속 산화물 반도체(complementary metal oxide semiconductor;CMOS) 이미지 센서로 분류할 수 있다.
- <3> 고체 촬상 소자 또는 상보성 금속 산화물 반도체 등에 이용되는 컬러 촬상 소자는 그 수광 소자상에 적색(red), 녹색(green), 청색(blue)의 덧셈 혼합 원색의 필터 세그먼트(filter segment)를 구비하는 컬러 필터(color filter)를 각각 설치하고 색 분해하는 것이 일반적이다.
- <4> 최근 이러한 컬러 촬상 소자에 장착되는 컬러 필터의 패턴 크기는 2 μ m 이하 크기로 기존 LCD용 컬러 필터 패턴에 1/100 내지 1/200 배이다. 이에 따라 해상도의 증가 및 잔사의 감소가 소자의 성능을 좌우하는 중요한 항목이다.
- <5> 해상도의 증가 및 잔사의 감소를 위한 중요 요소로는 광중합 개시제, 모노머 및 바인더의 종류와 이들의 조성비, 그리고 안료 분산액을 들 수 있다. 이러한 요소 중 안료 분산액은 미세한 패턴을 형성하기 위해 분산 입도가 작아야 하며, 현상시 잔사가 남지 않는 조성으로 이루어져야 한다. 기존 안료 분산액의 분산 입도가 작기 위해서는 사용되는 안료의 1차 입도가 작아야 하며 분산제의 종류 및 그 양 또한 중요한 항목이 된다.
- <6> 최근에는 이러한 안료의 한계를 넘기 위해 유기 용매에 녹을 수 있는 염료를 사용한 컬러 감광성 수지 조성물들이 개발되고 있다. 유기 용매에 녹을 수 있는 염료를 사용할 경우 잔사 감소 및 해상도를 크게 향상시키며 디스플레이용 컬러 필터용 컬러 감광성 수지 조성물의 경우 보다 높은 휘도와 색대비를 얻을 수 있다. 하지만 기존의 염료들은 내열 및 내광성이 약한 구조로 이루어져 있다.

발명의 내용

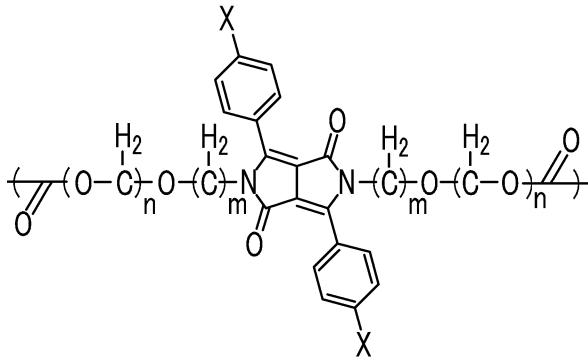
해결하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 목적은 패턴 형성 시 해상도를 증가시키고 잔사를 감소시키기 위해 유기 용매에 녹을 수 있는 색소를 포함하는 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 컬러 필터를 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

<10> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 구현예는 (A) 하기 화학식 1의 구조단위를 포함하는 색소; (B) 바인더 수지; (C) 광중합 개시제; (D) 광중합성 모노머; 및 (E) 용매를 포함하는 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

<11> [화학식 1]



<12>
 <13> 상기 식에서, X는 할로젠; 치환된 또는 비치환된 알킬기; 치환된 또는 비치환된 알케닐기; 치환된 또는 비치환된 알키닐기; 치환된 또는 비치환된 아릴기; 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴기; 치환된 또는 비치환된 아릴알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알케닐기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알키닐기; 치환된 또는 비치환된 알콕시기; 치환된 또는 비치환된 알킬 아미노기; 치환된 또는 비치환된 알콕시 아미노기; 또는 치환된 또는 비치환된 알칸올기이고,

<14> m은 1 내지 20의 정수이고,

<15> n은 0 내지 20의 정수이다.

<16> 본 발명에서 상기 화학식 1의 구조단위를 포함하는 색소는 중량 평균 분자량이 2,000 내지 40,000이 되는 중합체이다.

<17> 본 발명의 제2 구현예는 상기 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 컬러 필터를 제공하는 것이다.

<18> 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

효 과

<19> 본 발명의 컬러 필터용 감광성 수지 조성물은 내열 및 내광성이 증가하게 되며 노광, 현상 시에 해상도가 높은 미세 패턴을 구현할 수 있으며, 잔사를 현저히 감소시킬 수 있다. 따라서 본 발명의 컬러 필터용 감광성 수지 조성물은 감도 및 화소가 향상된 CMOS, 또는 CCD 이미지 센서를 비롯하여 LCD의 디스플레이 장치에 사용되는 컬러 필터를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<20> 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.

<21> 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 "알킬기"란 탄소수 C1-C30의 알킬기를, "알케닐기"란 탄소수 C2-C16의 알케닐기를, "알키닐기"란 C3-C30의 알키닐기를, "아릴기"란 C6-C30의 아릴기를, "헤테로아릴기"란 C2-C30의 헤테로아릴기를, "아릴알킬기"란 C6-C30의 아릴알킬기를, "사이클로알킬기"란 C5-C20의 사이클로알킬기를, "헤테로사이클로알킬기"란 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기를, "사이클로알케닐기"란 C5-C30의 사이클로알케닐기를, "사이클로알키닐기"란 탄소수 C5-C20의 사이클로알키닐기를, "알콕시기"란 C1-C30의 알콕시기를, "알칸올기"란 C1-C30 알칸올기를 의미한다. 또한 알킬 아미노기 및 알콕시 아미노기란 아미노기의 수소 원자 중 일부가 알킬기 및 알콕시기로 치환된 것으로서, 이때 알킬기 및 알콕시기는 상술한 알킬기 및 알콕시기의 정의와 동일하다.

<22> 또한 "치환된"이란, 본 발명의 작용기중의 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지

10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진 또는 히드라존기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 및 치환 또는 비치환 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

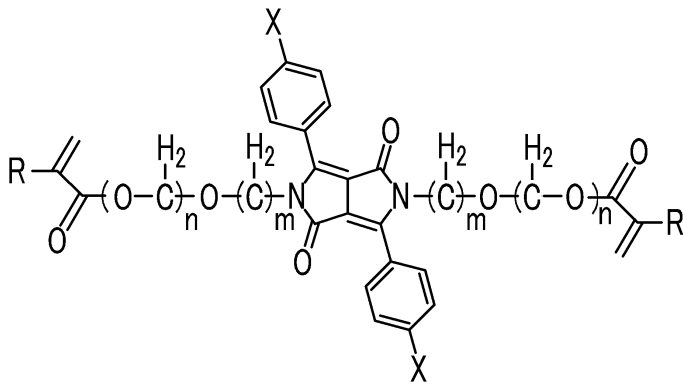
<23> 본 발명의 제1 구현예에 따른 컬러 필터용 감광성 수지 조성물은 (A) 하기 화학식 1의 구조단위를 포함하는 색소; (B) 바인더 수지; (C) 광중합 개시제; (D) 광중합성 모노머; 및 (C) 용매를 포함한다.

<24> 이하 본 발명에 따른 컬러 필터용 감광성 수지 조성물의 구성 요소에 대하여 상세히 설명하도록 한다.

<25> (A) 색소

<26> 본 발명의 색소는 종래 레드 컬러에 사용되는 적색 디케토피롤로피롤계 색소 화합물의 구조를 하기 화학식 2와 같이 변경한 모노머를 중합하여 제조된 중합체이다. 하기 화학식 2로 나타내는 모노머는 유기 용매에 용해되는 특성을 가지므로, 잔사를 감소시키고 해상도를 증가시키며, 내열성 및 내광성을 부여할 수 있다.

<27> [화학식 2]



<28>

<29> 상기 식에서, X는 할로젠; 치환된 또는 비치환된 알킬기; 치환된 또는 비치환된 알케닐기; 치환된 또는 비치환된 알킬닐기; 치환된 또는 비치환된 아릴기; 치환된 또는 비치환된 헤테로아릴기; 치환된 또는 비치환된 아릴알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 헤테로사이클로알킬기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알케닐기; 치환된 또는 비치환된 사이클로알킬닐기; 치환된 또는 비치환된 알콕시기; 치환된 또는 비치환된 알킬 아미노기; 치환된 또는 비치환된 알콕시 아미노기; 또는 치환된 또는 비치환된 알칸올기이고,

<30> R은 H 또는 알킬기이고,

<31> m은 1 내지 20의 정수이고,

<32> n은 0 내지 20의 정수이다.

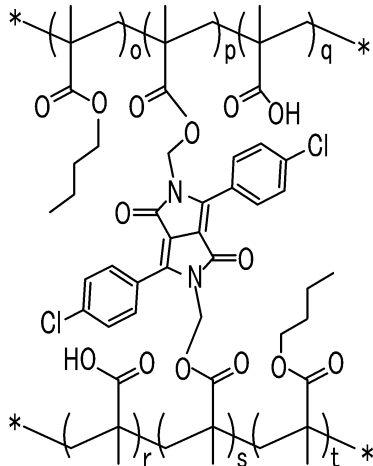
<33> 본 발명에서 색소로 사용되는 상기 중합체는 중량평균분자량이 2,000 내지 40,000이 되는 중합체로서, 상기 화학식 2의 모노머로만 중합되어 형성된 중합체일 수도 있고, 다른 모노머와 중합하여 형성된 공중합체일 수도 있다.

<34> 상기 색소가 공중합체인 경우는 바람직하게 C. I. Pigment Red 254, 255, 264, 270, 272와 같은 적색 디케토피롤로피롤 안료 및 그 유도체를 아크릴레이트화하여 유기 용매 용해성을 갖는 모노머를 제조하고 이를 아크릴레이트계 화합물과 라디칼 중합을 실시하여 제조된 유기 용매 용해성을 갖는 폴리머형 색소이다. 상기 아크릴레이트계 화합물로는 메타크릴산, 벤질 메타아크릴레이트 등 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 단량체로서, 예를 들면, 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐 벤질 메틸 에테르, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시 부틸 아크릴레이트, 2-히드록시 부틸 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 시클로 헥실 아크릴레이트, 시클로 헥실 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트 등의 불포화 카르본산 에스테르류; 2-아미노 에틸 아크릴레이트, 2-아미노 에틸 메타크릴레이트, 2-디메틸 아미노 에틸 아크릴레이트, 2-디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트 등의 불포화 카르본산 아미노 알킬 에스테르류; 초산비닐, 안식향산 비닐 등의 카르본산 비닐 에스테르류; 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 등의 불포화 카르본산 글리시딜 에스테르류; 아크릴로 니트릴, 메타크릴로 니트릴 등의 시안화 비닐 화합물; 아크릴 아마이드, 메타크릴 아마이드 등의 불포화 아마이드류 등이 있으나, 이에

한정되는 것은 아니다.

<35> 상기 색소가 공중합체인 경우 바람직한 예로는 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것이 좋다.

<36> [화학식 3]



<37>

<38> (상기 식에서, o는 10 내지 50mol%이고, p는 10 내지 50mol%이고, q는 10 내지 50mol%이고, r은 10 내지 50mol%이고, s는 10 내지 50mol%이고, t는 10 내지 50mol%이다.)

<39> 상기 색소는 컬러 필터용 전체 조성물 중 5 내지 30 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 색소의 함량이 5 내지 30 중량% 범위에 포함되면, 색 표현이 효과적으로 일어나면서, 적절한 점도를 유지할 수 있어, 이 조성물을 제품 적용시 광학적, 물리적, 화학적 품질이 우수한 장점이 있다.

<40> (B) 바인더 수지

<41> 바인더 수지는 아크릴 산, 알킬 메타크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 알코올 메타크릴레이트, 알킬아릴 메타크릴레이트, 숙시닉메타크릴레이트, 스티렌, N-벤질 프탈릭이미드 등을 모노머로 하는 아크릴레이트계 공중합체 수지 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<42> 보다 구체적으로 아크릴산, 메타크릴산, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 에틸헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 아크릴산 벤질메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 토릴메타크릴레이트, o-실릴메타크릴레이트, 글리세롤메타크릴레이트, 알킬아릴메타크릴레이트; 숙시닉메타크릴레이트 등을 모노머로 하는 아크릴레이트계 공중합체 수지 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<43> 상기 바인더 수지는 컬러 필터용 전체 조성물 중 1 내지 50 중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 바인더 수지의 함량이 1 내지 50 중량% 범위에 포함되면, 분산이 효과적으로 일어나고, 분산 안정성을 확보할 수 있으며, 적절한 점도를 유지하여 제품 적용시 광학적, 물리적, 화학적 품질이 우수한 장점이 있다.

<44> (C) 광중합 개시제

<45> 본 발명에서 사용되는 광중합 개시제는 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 광중합 개시제로서, 예를 들어, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 벤조인계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물, 및 이들의 조합 등을 사용할 수 있다.

<46> 상기 아세토페논계의 화합물로는 2,2'-디에톡시아세토페논, 2,2'-디부톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸플루오로페논, p-t-부틸트리클로로아세토페논, p-t-부틸디클로로아세토페논, 4-클로로아세토페논, 2,2'-디클로로-4-페톡시아세토페논, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 등을 사용할 수 있다.

<47> 상기 벤조페논계 화합물로는 벤조페논, 벤조일 안식향산, 벤조일 안식향산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 히드록시 벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노) 벤조페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디메틸-2-메톡시벤조페논 등을 사용할 수 있다.

- <48> 상기 티오크산톤계 화합물로는 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필 티오크산톤, 2,4-디에틸 티오크산톤, 2,4-디이소프로필 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등을 사용할 수 있다.
- <49> 상기 벤조인계 화합물로는 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 벤질디메틸케탈 등을 사용할 수 있다.
- <50> 상기 트리아진계 화합물로는 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(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-비페닐 4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 비스(트리클로로메틸)-6-스티릴 s-트리아진, 2-(나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-4-트리 클로로 메틸(피페로닐)-6-트리아진, 2-4-트리클로로 메틸(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진, 2-피페로닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진을 사용할 수 있다.
- <51> 상기 옥심계 화합물로는 2-(o-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온 및 1-(o-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온이 광중합 개시제로 바람직하다.
- <52> 상기 광중합 개시제 이외에, 카바졸계 화합물, 디케톤류 화합물, 설포늄 보레이트계 화합물, 디아조계, 비이미 다졸계 화합물 등도 광중합 개시제로 사용할 수 있다.
- <53> 상기 광중합 개시제는 컬러 필터용 전체 조성물 중 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%로 포함 하는 것이 좋다. 상기 광중합 개시제의 함량이 0.01 내지 5 중량% 범위로 포함되면, 조성물의 감도가 우수하므 로 물리적, 광학적 특성이 우수한 장점이 있다.
- <54> (D) 광중합성 모노머
- <55> 본 발명에서 광중합성 모노머로는 2개 이상의 히드록시기를 갖는 다관능기 모노머를 사용할 수 있다. 광중합성 모노머의 구체적인 예로는 글리세롤메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레 이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글 리콜디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아 크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨아크릴레이트, 펜타에리트리톨 헥사아크릴레 이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 노블락에폭시아크릴레이트, 에틸렌글리 콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메 타크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트 등이 있다.
- <56> 상기 광중합 모노머는 컬러 필터용 전체 조성물 중 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량%로 포함하는 것이 좋다. 상기 광중합 모노머의 함량이 1 내지 80 중량% 범위에 포함되면, 노광 후 패턴을 잘 유지하면서, 적절한 점도를 유지할 수 있고, 노광 후 잔사가 거의 없어 원하는 크기의 패턴을 얻을 수 있음에 따라 제품 적 용 시 물리적, 광학적 특성이 우수한 장점이 있다.
- <57> (E) 용매
- <58> 상기 용매는 특별히 국한되지 않으며, 공지의 것 중에서 단독 또는 필요에 따라 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 디클로로에틸 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메 틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테 르 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 디 에틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프 로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부 틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산-n-부틸, 초산 이소부틸 등의 포화 지방족 모 노카르복실산 알킬 에스테르류; 젯산 메틸, 젯산 에틸 등의 젯산 에스테르류; 옥시 초산 메틸, 옥시 초산 에틸, 옥시 초산 부틸 등의 옥시 초산 알킬 에스테르류; 메톡시 초산 메틸, 메톡시 초산 에틸, 메톡시 초산 부틸, 메 톡시 초산 메틸, 메톡시 초산 에틸 등의 알콕시 초산 알킬 에스테르류; 3-옥시 프로피온산 메틸, 3-옥시 프로피 온산 에틸 등의 3-옥시 프로피온산 알킬에스테르류; 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-

에톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 메틸 등의 3-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시 프로피온산 메틸, 2-옥시 프로피온산 에틸, 2-옥시 프로피온산 프로필 등의 2-옥시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-메톡시 프로피온산 메틸, 2-메톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 메틸 등의 2-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에스테르류; 2-메톡시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시-2-메틸 프로피온산 알킬류의 모노옥시 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 2-히드록시 프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 히드록시 초산 에틸, 2-히드록시-3-메틸 부탄산 메틸 등의 에스테르류; 피루빈산 에틸 등의 케톤산 에스테르류 등의 화합물이 있으며, 또한, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐라드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세틸아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 초산 벤질, 안식향산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ -부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐 셀로솔브 아세테이트 등이 있다.

<59> 이들 용매 중에서 상용성 및 반응성이 우수한 점에서 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브 아세테이트류; 2-히드록시 프로피온산 에틸 등의 에스테르류; 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류가 보다 바람직하다.

<60> 상기 용매의 사용량은 특별히 한정되지는 않으며, 색소, 바인더 수지, 광중합개시제 및 광중합성 모노머 사용량에 따라 적절하게 조절할 수 있는 잔부량이면 되나, 바람직하게는 전체 조성물 중 10 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%로 포함하는 것이 좋다. 상기 용매의 함량이 10 내지 90 중량% 범위에 포함되면, 적절한 점도를 유지할 수 있으므로 제품 적용 시 물리적, 광학적 특성이 우수한 장점이 있다.

<61> (F) 기타 첨가제

<62> 상기 컬러 필터용 감광성 수지 조성물은 코팅 시 얼룩이나 반점 방지, 레벨링 특성, 또는 미현상에 의한 잔사의 생성을 방지하기 위하여 말론산; 3-아미노-1,2-프로판디올; 비닐기 또는 (메타)크릴옥시기를 갖는 실란계 커플링제 등과 같은 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이들 첨가제의 사용량은 원하는 물성에 따라 용이하게 조절될 수 있다.

<63> 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물은 밀착력 및 기타 특성의 향상 등을 위해 필요에 따라 에폭시 화합물을 추가로 더 포함할 수 있다. 상기 에폭시 화합물로는 에폭시 노블락 아크릴 카르복실레이트 수지, 오르토 크레졸 노블락 에폭시 수지, 페놀 노블락 에폭시 수지, 테트라 메틸 비-페닐 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 에폭시 화합물의 함량은 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부가 바람직하다. 상기 에폭시 화합물의 함량이 0.01 내지 5 중량부의 범위에 포함되면, 저장성 및 경제적으로 밀착력 및 기타 특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.

<64> 상기 에폭시 화합물을 더 포함하는 경우 과산화물 개시제 또는 아조비스계 개시제와 같은 라디칼 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

<65> 이하, 본 발명의 제1 구현예에 따른 컬러 필터용 감광성 수지 조성물의 제조방법에 대하여 설명한다.

<66> 용매에 광중합 개시제를 용해한 후, 1 내지 2시간 동안 상온에서 교반을 실시한다. 이어서, 얻어진 혼합물에 바인더 수지 및 광중합성 모노머를 첨가하고 1 내지 2시간 동안 상온에서 교반한다.

<67> 얻어진 생성물에 색소를 첨가하여 30분 내지 1시간 동안 상온에서 교반 공정을 거치며 용해시킨 뒤, 2 내지 5회에 걸친 여과를 실시하여 불순물을 제거하여 본 발명에 따른 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 제조한다.

<68> 본 발명의 제2 구현예는 본 발명의 제1 구현예에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 컬러 필터를 제공하는 것이다.

<69> 상기 컬러 필터는 다음과 같은 공정으로 제조된다.

<70> 상기 감광성 수지 조성물을 컬러 필터용 웨이퍼 위에 스핀 도포, 슬릿 도포 등의 적당한 방법을 사용하여, 5,000 내지 8,000 Å의 두께로 도포한다. 이어서, 도포된 감광성 수지 조성물층에 대하여 컬러 필터에 필요한 패턴을 형성하도록 광을 조사한 후 도포층을 알칼리 현상액으로 처리하여 도포층의 비도광 부분을 용해시킴으로써 컬러 필터에 필요한 패턴을 갖는 컬러 필터를 형성한다. 이때 조사에 사용되는 광원으로는 356nm의 I-

line 광을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<71> 필요한 적색, 녹색 및 청색의 수에 따라 상기 과정을 반복 수행함으로써, 원하는 패턴을 갖는 컬러필터를 수득할 수 있다. 또한 상기와 같은 제조 과정에서, 현상에 의해 수득된 화상 패턴을 다시 가열하거나 또는 활성선 조사 등에 의해 경화시킴으로써 내크랙성, 내용매성 등을 더욱 향상시킬 수도 있다.

<72> 상기 제조된 컬러 필터는 초미세의 정사각형 모양의 패턴을 갖는 초미세 픽셀 제조가 가능하다. 이에 따라 본 발명의 컬러 필터용 감광성 수지 조성물에 의해 제조된 컬러 필터는 이미지 센서에 적용시 고해상도를 나타낼 수 있다.

<73> 도 1은 이미지 센서 컬러 필터를 포함하는 상보성 금속 산화물 반도체(CMOS)형 이미지 센서의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

<74> 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 이미지 센서 컬러필터를 포함하는 상보성 금속 산화물 반도체(CMOS)형 이미지 센서(100)는 마이크로렌즈(1) 아래 제2 오버코팅막(OCL, 3) 및 컬러 필터(5)를 포함하고, 상기 컬러 필터(5) 아래에 바로 제1 오버코팅막(first overcoating layer(OCL, 7), 패시베이션층(9), 및 메탈라인간 절연막(inter-metal dielectric layer(IMD, 11)을 포함한다. 또한 상기 메탈라인간 절연막(11) 아래에 포토다이오드(13), 및 층간 절연막(15)이 위치하게 된다.

<75> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<76> 디케토피롤로피롤의 아크릴레이트화(모노머화)

<77> [제조예 1]

<78> 제조예 1에서 사용한 화합물 종류 및 사용량은 다음과 같다.

<79> C.I. 적색 안료 254(Ciba Specialty사, Irgaphor Red BT-CF) 30 g

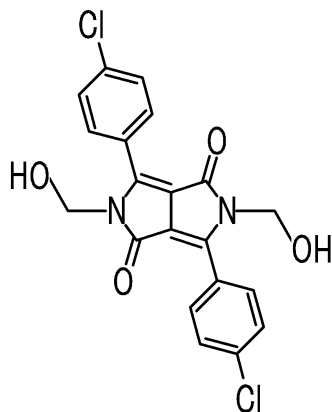
<80> 파라포름알데히드(Aldrich사) 5 g

<81> 황산 (대정화금사) 400 g

<82> 반응기에 황산을 넣고 교반하며 상온에서 적색 안료(Irgaphor Red BT-CF)를 천천히 첨가하고, 파라포름알데히드를 투입하였다. 4시간 후, 반응액을 얼음 조각 1kg이 있는 반응기에 투입한 후 교반했다.

<83> 이어서, 반응액이 상온이 되면 여과 후 물을 사용하여 여액이 중성이 될때까지 세척 후 건조하여 하기 화학식 4의 생성물을 제조하였다.

<84> [화학식 4]



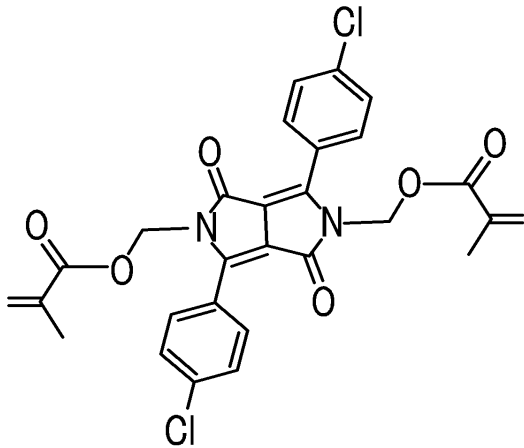
<85>

<86> [제조예 2]

<87> 제조예 2에서 사용한 화합물 종류 및 그 사용량은 다음과 같다.

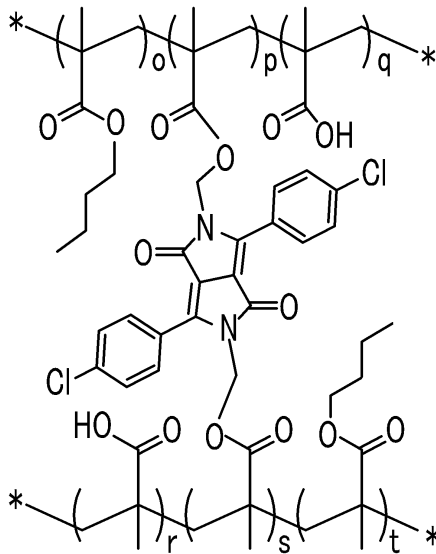
<88> 상기 화학식 4의 화합물 12 g

- <89> 메타크릴릭무수물(Aldrich사) 10 g
- <90> 트리에틸아민(Aldrich사) 7 g
- <91> 테트라히드로푸란(Aldrich사) 400 g
- <92> 반응기에 N₂를 주입하며 상온에서 테트라히드로푸란, 메타크릴릭무수물, 상기 화학식 4의 화합물을 첨가하고, 상온에서 교반하면서 트리에틸아민을 30분 동안 적가 후 4시간 유지하였다.
- <93> 얻어진 반응액을 물 1L에 적가하여 결정을 얻어낸 뒤 여과, 건조하여 하기 화학식 5의 생성물을 제조하였다.
- <94> [화학식 5]



- <96> [제조예 3]
- <97> 제조예 3에서 사용하는 화합물 종류 및 그 사용량은 다음과 같다.
- <98> 상기 화학식 5의 화합물 10 g
- <99> 메타크릴산(Jusei사) 1 g
- <100> n-부틸 메타크릴레이트(Aldrich사) 3 g
- <101> 라디칼 개시제(Wako사, V601) 0.1 g
- <102> 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트(Aldrich사) 50 g
- <103> 반응기에 N₂를 주입하며 상온에서 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트 및 라디칼 개시제를 첨가하고, 80℃로 승온하였다. 여기에, 화학식 5의 화합물, 메타크릴산 및 벤질 메타크릴레이트의 혼합액을 상기 반응기에 1시간 동안 투입한 후, 2시간 동안 유지하였다. 이 반응액을 상온으로 냉각하여 하기 화학식 3의 중합체를 제조하였다.

<104> [화학식 3]



<105>

<106> (상기 식에서, o는 45mol%이고, p는 35mol%이고, q는 20mol%이고, r은 20mol%이고, s는 35mol%이고, t는 45mol%임)

<107> 컬러 필터용 감광성 수지 조성물 제조

<108> [실시예 1]

<109> 상기 제조예 3에 따라 제조된 화학식 3의 화합물인 색소를 사용하여 아래와 같은 조성으로 1시간 동안 포블레이터를 이용하여 다음과 같은 공정으로 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<110> 제조예 3에서 제조된 화학식 3 화합물 20 중량%

<111> 아크릴산 벤질메타크릴레이트 공중합체(미원상사, NPR8000) 1 중량%

<112> 광중합성 모노머 (동양합성사, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA)) 3 중량%

<113> 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트 75.5 중량%

<114> 트리아진계 광중합 개시제(일본화약사, TPP) 0.5 중량%

<115> 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트에 트리아진계 광중합 개시제를 용해한 후, 30분 동안 상온에서 교반하였다. 이어서, 이 혼합물에 아크릴산 벤질메타크릴레이트 공중합체 바인더 및 광중합성 모노머를 첨가하고 30분 동안 상온에서 교반하였다. 얻어진 생성물에 상기 화학식 3의 화합물을 첨가하고, 1시간동안 상온에서 교반 공정을 실시한 후, 1회 여과하여 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<116> [비교예 1]

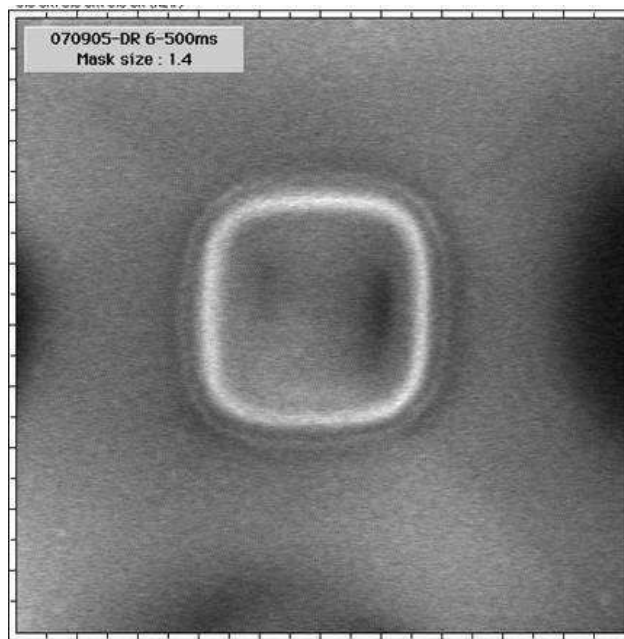
<117> 색소로서 C.I. 적색 안료 254(Ciba Specialty사, Irgaphor Red BT-CF) 20 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<118> 컬러 필터용 패턴의 주사전자현미경(SEM; scanning election microscope) 분석

<119> 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 컬러 필터용 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼(LG 실트론사) 위에 스핀 코팅기(KDNS사, K-Spin8)를 사용하여 0.8 μ m 높이로 코팅 후, 노광기(니콘사, I10C)를 사용하여 350ms으로 노광하였다. 이어서 현상액으로(TMAH 0.2%) 현상하여 패턴을 제작 후, CD SEM 분석기(KLA-Tencor사, 8100XP)를 사용하여 해상도 및 잔사 여부를 확인하였다. 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

<120> 도 2(실시예 1) 및 도 3(비교예 1)는 1.4 μ m의 패턴의 해상도를 각각 나타낸 것이다. 도 2와 도 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1에 따른 컬러 필터용 감광성 수지 조성물의 노광 후 현상 패턴의 해상도는 비교예 2에 비하여

도면2



도면3

