



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년12월06일

(11) 등록번호

10-0655045

(24) 등록일자

2006년11월30일

(21) 출원번호 10-2005-0134886

(65) 공개번호

(22) 출원일자 2005년12월30일

(43) 공개일자

심사청구일자 2005년12월30일

(73) 특허권자
 제일모직주식회사
 경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자
 강현정
 서울시 서대문구 북아현3동 197-7호

이춘우
 경기도 수원시 장안구 화서2동 684-2 꽃뫼벼들마을 신동아 아파트113
 동 307호

오희영
 서울 동대문구 장안동 417-11 형인허브빌아파트 102동 501호

이천석
 경기도 성남시 분당구 정자동 3동 정든마을 우성아파트 401동 805호

(74) 대리인
 김학제
 문혜정

(56) 선행기술조사문헌
 JP2001083701 A KR100431461 B1
 KR1020040065163 A KR1020050101920 A
 * 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이동욱

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 블랙 매트릭스

(57) 요약

본 발명은 액정 디스플레이 장치의 차광에 사용되는 블랙매트릭스 제조용 감광성 수지조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카도계 바인더 수지 및 카르복실기 함유 다관능성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 내열성, 내화학성, 현상마진 및 현상성, 밀착성이 우수한 블랙매트릭스 제조용 감광성 수지 조성물 및 그로 이용하여 제조된 블랙매트릭스에 관한 것이다.

본 발명의 조성물로 제조한 블랙매트릭스는 내열성, 내화학성, 현상마진 및 밀착성이 우수하고, 특히 알칼리 용액에 대한 현상성이 우수하여 방사선 비조사부에 조성물의 미용해물이 발생하지 않는 제품을 제조할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

감광성 수지 조성물에 있어서, 3가 이상의 다가 알콜과 (메타)아크릴산과의 부분 에스테르화물인 유리 수산기 함유 폴리(메타)아크릴레이트류와 디카르복실산류와의 에스테르화물 및 3가 이상의 다가 카르복실산과 모노히드록시알킬(메타)아크릴레이트류와의 에스테르화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 카르복실산 함유 다관능성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 다관능성 단량체가 중합가능한 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 가진 것임을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 전체 감광성 수지 조성물 100중량부에 대해, 카도계 바인더 수지 1~40 중량부;

아크릴계 광중합성 단량체 1~20 중량부;

광중합개시제 0.1~10 중량부; 블랙안료 5~40 중량부;

아크릴계 광중합성 단량체 100 중량부에 대하여 카르복실기 함유 다관능성 단량체 1~100 중량부; 및

용매 20 내지 80 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

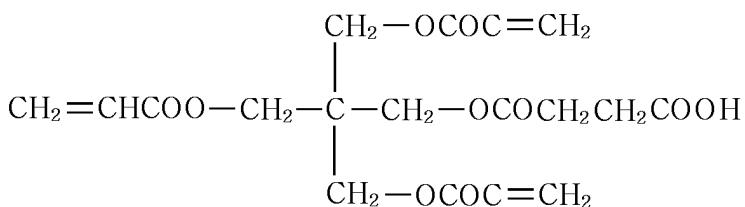
청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 다관능성 단량체의 함량이 아크릴계 광중합성 단량체 100 중량부에 대하여 25~50 중량부인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

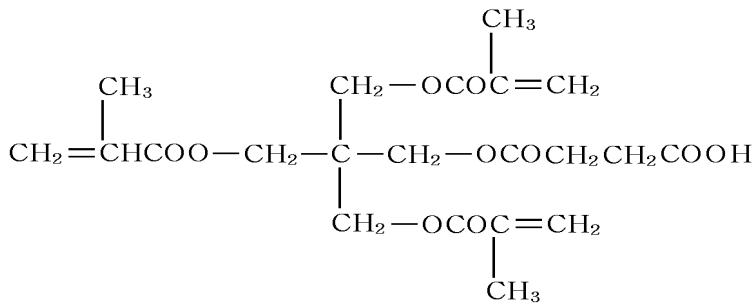
청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 다관능성 단량체가 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표현되는 카르복실기 함유 다관능성 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 분산제, 계면활성제, 안정제 등의

기타의 첨가제를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7.

(a) 상기 제1항 내지 6항 중 어느 한 항의 감광성 수지 조성을 기판 상에 0.5 내지 10 μm 의 두께로 도포하는 단계;

(b) 190 nm 내지 450 nm 영역의 자외선 또는 X선을 조사하는 단계;

(c) 도포층을 현상액으로 처리하여 패턴을 형성하는 단계;

를 포함하는 칼라 필터용 블랙매트릭스의 제조방법.

청구항 8.

제 7항에 의해 제조된 디스플레이 장치용 블랙매트릭스.

청구항 9.

제 8항의 블랙매트릭스가 장착된 디스플레이 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 디스플레이 장치의 차광에 사용되는 블랙매트릭스 제조용 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카도계 수지를 사용하며, 카르복실기 함유 다관능성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 내열성, 내화학성, 현상마진 및 현상성, 밀착성이 우수한 블랙매트릭스 제조용 감광성 수지 조성물 및 그를 이용하여 제조된 블랙매트릭스에 관한 것이다.

사무자동화기기, 휴대용 소형 텔레비전, 비디오카메라의 뷰파인더 등에 사용되는 전자 디스플레이 장치로서 종래에는 브라운관이 주로 사용되었으나, 최근에는 액정디스플레이 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 형광표시판(VFD) 등이 사용되고 있으며, 이들에 관련된 기술의 연구개발도 활발히 진행되고 있다.

상기 디스플레이 장치 중의 하나인 액정디스플레이 장치는 경량화, 박형화, 저가, 저소비전력 구동화 및 우수한 접적회로 와의 접합성 등의 장점을 가지고 있어 랩톱 컴퓨터나 포켓컴퓨터의 표시판 및 차량적재용 칼라 TV 화상용으로 그 사용범위가 확대되고 있다. 이와 같은 액정디스플레이 장치는 블랙매트릭스, 칼라필터 및 ITO 화소전극이 형성된 하부 기판과, 액정층, 박막트랜지스터, 축전 캐패시터 층으로 구성된 능동회로부와 ITO 화소전극이 형성된 상부의 기판을 포함하여 구성된다.

종래의 액정디스플레이 장치에서 사용되어 온 칼라필터는 플라스틱, 또는 유리로 된 기판 상부에 블랙매트릭스와 적, 녹, 청의 삼색의 착생층이 반복되며, 그 위에 칼라필터의 보호와 표면평활성을 유지하기 위해 폴리아미드, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄 등과 같은 재료의 두께 1 내지 $3\mu\text{m}$ 의 오버코트층(OVERCOAT)과 이 오버코트층 상부에 액정 구동을 위한 전압이 인가되는 ITO(Indium Thin Oxide) 투명전도막층이 형성되어 있다.

상기 블랙매트릭스는 기판의 투명화소전극 이외로 투과되어 제어되지 않는 광을 차단하여 콘트라스트를 향상시키는 역할을 하며, 적, 녹, 청의 착색층은 백색광 중 특정 파장의 빛을 투과시켜 색을 표현할 수 있도록 하며, 투명전도막층은 액정에 전계를 인가하기 위한 공통전극의 역할을 한다.

상기와 같은 칼라필터 기판에 있어서, 블랙매트릭스는 크롬으로 제조되거나 수지를 재료로 하여 제조될 수 있다. 그러나, 크롬을 사용할 경우, 차광성능, 내환경성, 내화학성이 우수하나 공정이 복잡하고 설비비가 높아 생산원가가 높고, 반사율이 높아 전반사를 위한 별도의 처리공정이 필요한 문제점이 있어 최근에는 수지를 사용한 블랙매트릭스가 활발하게 연구되고 있다.

일반적으로 칼라필터의 기판은 염색법, 인쇄법, 안료분산법, 전착법 등의 방법에 의해 제조될 수 있으며, 블랙매트릭스는 주로 안료분산법에 의해 제조되고 있다.

안료분산법은 블랙매트릭스가 제공된 투명한 기질 위에 착색제를 함유하는 광중합성 조성물을 코팅하고, 형성하고자 하는 형태의 패턴을 노광한 후 비노광부위를 용매로 제거하여 열경화시키는 일련의 단계를 반복함으로써 칼라필터를 제조하는 방법이다. 이러한 안료분산법은 칼라필터의 가장 중요한 성질인 내열성 및 내구성을 향상시키며 필름의 두께를 균일하게 유지시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 블랙매트릭스의 제조에 많이 이용되고 있다. 예컨대, 일본특개소 63-309916호, 일본특개평1-152449호, 대한민국 특허공개 제 95-3135호 등에는 안료분산을 이용한 블랙매트릭스의 제조방법이 제안되어 있다.

안료분산법에 의해 제조되는 블랙매트릭스는 크게 지지체 역할 및 일정 두께의 유지를 가능하게 하는 고분자화합물, 즉 바인더수지와 노광시 광과 반응하여 포토레지스트상을 형성하는 광중합성 단량체의 2 가지 성분으로 구성되고, 상기한 성분 이외에 안료, 중합개시제, 에폭시수지, 용매와 기타 첨가제 등을 포함하는 감광성 수지 조성물에 의해 제조된다.

안료분산법에 사용되는 바인더수지로는 예컨대, 일본특개소 60-237403호에 개시된 폴리아미드수지, 일본특개평 1-200353호, 동 평4-7373호, 동 4-91173호 등에 기재된 아크릴계중합체와 아지드 화합물로 이루어진 감광성수지, 대한민국특허 공개 제 93-20127호, 대한민국특허 공개 제 95-3135호 등에 기재된 아크릴계중합체로 이루어진 감광성수지, 일본특개평1-152449호에 기재된 아크릴레이트 단량체, 유기중합체 결합체, 및 광중합개시제로 이루어진 라디칼 중합형의 감광성 수지, 일본특개평 4-163552호와 대한민국특허 공보 제 92-5780호에 개시된 폐놀수지, N-메틸올 구조를 갖는 가교제 및 광산발생제로 이루어진 감광성수지 등의 여러 가지가 제안되어 있다.

그러나, 안료분산법에 따른 바인더수지로서 감광성 폴리아미드나 폐놀계의 수지를 사용하는 것은 내열성은 높지만 감도가 낮으며 유기용매로 현상하는 등의 결점이 있다. 또한 아지드 화합물을 감광제로 하는 종래의 시스템은 감도가 낮고 내열성이 떨어지거나 노출시에 산소의 영향을 받는 문제가 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 산소차단막을 설치하거나 불활성 가스중에 노출시키는 방법이 이용될 수 있으나, 이러한 방법을 적용하는 경우에는 공정이 복잡해지고 장치가 비싸지는 등의 문제가 있다.

또한, 노출로 인해 생성된 산을 이용하여 화상을 형성하는 감광성수지는 고감도이며 노출될 때 산소의 영향을 받지 않는 이점이 있지만, 노출과 현상하는 과정에서 가열공정이 필요하며 가열시간이 패턴 형성에 대해 민감한 반응을 보이므로 공정관리가 곤란하다는 문제점이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 일본특개평 7-64281호, 동7-64282호, 동8-278630호, 동6-1938호, 동5-339356호, 대한민국특허공개 95-702313호에는 카도계 바인더 수지를 이용한 컬러필터의 제조방법이 개시되어 있다. 일반적으로 카도계를 지닌 수지는 고감도이면서 산소의 영향을 받지 않고 내열성, 내수축성, 내화학성 등이 우수하다.

그러나 이러한 감광성 수지 조성물은 별기(bulky)한 분자구조와 높은 안료함량으로 인하여 현상성과 유리기판과의 밀착성이 떨어지는 경향이 있다. 특히 블랙매트릭스의 경우에는 요구되는 높은 광학적 밀도를 맞추기 위해 블랙 안료의 함량이 다른 착색 감광성수지 조성물에 비해 많이 들어가므로, 현상성 및 접착성의 저하가 더욱 심하게 나타나는 문제점이 있다.

또한, 감광성 수지조성물을 기판위에 라미네이션시킨 다음 컬러필터에 필요한 패턴을 형성하도록 활성선을 조사하면 광에 의해 반응하게 되는데, 이 중에서 비노광 부위를 제거하는 용액을 현상액이라 하며, 이러한 현상액에는 유기 용매형과 알칼리 현상형의 2가지 타입이 있다. 이들 가운데 알칼리 현상형은 환경면에서 유해하지 않지만 유기 용매형은 대기오염을 유발하고 인체에 유해하다는 문제점이 있다.

이에 블랙매트릭스제조에 있어서 높은 블랙안료의 함량에 불구하고 현상성 및 접착성 등은 향상시키면서 알칼리 현상형으로서 환경문제를 일으키지 않는 감광성 수지 조성물에 대한 연구 및 개발이 요구되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,

본 발명의 하나의 목적은 카르복실기 함유 다관능성 단량체를 이용함으로써, 광학 밀도를 높이기 위하여 블랙 안료 함량이 많아지더라도 현상성 및 접착성, 현상마진이 우수한 알칼리 현상형의 블랙매트릭스 제조용 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 이용하여 액정디스플레이 정치의 차광용 블랙매트릭스의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 상기 조성물에 의해 제조된 액정디스플레이 장치의 차광용 블랙매트릭스를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 상기 조성물을 이용하여 제조된 차광용 블랙매트릭스를 장착한 디스플레이 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기와 같은 본 발명의 기술적 과제의 해결을 위하여

본 발명은 3가 이상의 다가 알콜과 (메타)아크릴산과의 부분 에스테르화물인 유리 수산기 함유 폴리(메타)아크릴레이트류와 디카르복실산류와의 에스테르화물 및 3가 이상의 다가 카르복실산과 모노히드록시알킬(메타)아크릴레이트류와의 에스테르화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 카르복실산 함유 다관능성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

구체적으로 본 발명의 하나의 양상은 전체 감광성 수지 조성물 100중량부에 대해, 하기의 화학식 1~3으로 표현되는 성분(A)~(C)가 공중합된 카도계 바인더 수지; 아크릴계 광중합성 단량체; 광중합개시제; 블랙안료; 상기의 카르복실기 함유 다관능성 단량체 및 용매를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 관계한다.

본 발명의 다른 하나의 양상은 상기 조성물에 의하여 액정 디스플레이 장치의 차광용 블랙매트릭스를 제조하는 방법에 관계한다.

본 발명의 다른 양상은 상기 조성물에 의해 제조된 액정 디스플레이 장치의 차광용 블랙매트릭스에 관계한다.

본 발명의 다른 양상은 상기 조성물에 의해 제조된 차광용 블랙매트릭스를 장착한 디스플레이 장치에 관계한다.

본 발명의 상기 조성물에는 조성물의 물성을 해하지 않는 범위내에서 계면활성제, 산화방지제, 안정제 등의 기타의 첨가제가 일정량 첨가될 수 있다.

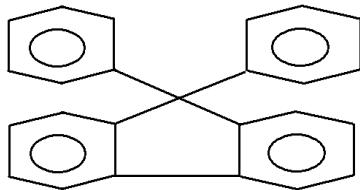
이하에서는 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 바인더 수지로 카도계 수지를 사용함으로서 내열성, 내화학성 및 현상마진을 향상시키고, 카르복실기 함유 다관능성 단량체를 사용함으로써 높은 광학 밀도를 가지면서도 현상성과 밀착성이 우수한 블랙매트릭스 제조용 감광성 수지 조성물을 제공함을 특징으로 한다.

본 발명에서 사용되는 바인더 수지는 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]으로 표현되는 성분을 (A):(B):(C) = 1몰 : 2~4몰 : 2~8몰의 비율로 공중합한, 분자량이 1,000~20,000인 카도계 바인더 수지이다. 1,000 미만이거나 20,000을 초과하면 현상성 및 감도, 패턴 특성이 떨어진다. 상기 바인더 수지의 첨가량은 전체 수지 조성물 100중량부에 대하여 1~40중량부가 바람직하다.

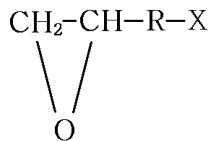
화학식 1

(A)



화학식 2

(B)



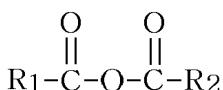
화학식 3

(C)



(여기서 R은 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 알릴기, 폐닐기, 벤질기 또는 탄소수 1~8의 에톡시기를 나타내며 X는 할로겐원자를 나타낸다)

한편, 상기한 바인더 수지를 알카리 용해성 수지로 만들기 위하여 산무수물로 처리한다. 본 발명에 쓰인 산무수물은 다음과 같은 구조를 가진다.



(여기서 R1, R2은 수소원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 알릴기, 폐닐기, 벤질기 또는 탄소수 1~8의 에폭시기를 나타낸다)

본 발명에 사용된 아크릴계 광중합성 단량체는 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 단량체로서, 예를 들면 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 웬타에리트리톨디아크릴레이트, 웬타에리트리톨트리아크릴레이트, 디웬타에리트리톨디아크릴레이트, 디웬타에리트리톨트리아크릴레이트, 디웬타에리트리톨웬타아크릴레이트, 웬타에리트리톨헥사아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 노볼락에폭시아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트 등이 사용될 수 있다.

상기 아크릴계 광중합성 단량체의 첨가량은 전체 조성물 100중량부에 대하여 1~20 중량부인 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 광중합 개시제는 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 광중합 개시제로서, 특별히 한정되는 것은 아니라, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 벤조 인계 화합물, 트리아진계 화합물 등이 예시될 수 있다. 상기 광중합 개시제의 사용량은 전체 조성물 100중량부에 대하여 0.1~10 중량부인 것이 바람직하다.

광중합 개시제로 사용되는 아세토페논계 화합물의 구체적인 예를 들면, 2,2'-디에톡시아세토페논, 2,2'-디부톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로리오페논, p-t-부틸트리클로로아세토페논, p-t-부틸디클로로아세토페논, 벤조페논, 4-클로로아세토페논, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디메틸-2-메톡시벤조페논, 2,2'-디클로로-4-페녹시아세토페논, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 등이 사용될 수 있다.

벤조페논계 화합물로는 벤조페논, 벤조일 안식향산, 벤조일 안식향산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 히드록시 벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸 아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸 아미노) 벤조페논 등이 사용될 수 있다.

티오크산톤계 화합물로는 티오크산톤, 2-크롤티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필 티오크산톤, 2,4-디에틸 티오크산톤, 2,4-디이소프로필 티오크산톤, 2-클로로 티오크산톤 등이 사용될 수 있다.

벤조 인계 화합물로는 벤조 인, 벤조 인 메틸 에테르, 벤조 인 에틸 에테르, 벤조 인 이소프로필 에테르, 벤조 인 이소부틸 에테르, 벤질디메틸케탈 등이 사용될 수 있다.

트리아진계 화합물로는 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(3',4'-디메톡시 스티릴)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시 나프틸)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시 폐닐)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(p-트릴)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-피페닐-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 비스(트리클로로 베틸)-6-스티릴-s-트리아진, 2-(나프토 1-일)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시 나프토 1-일)-4,6-비스(트리클로로 메틸)-s-트리아진, 2-4-트리클로로 메틸(피페로닐)-6-트리아진, 2-4-트리클로로 메틸(4'-메톡시 스티릴)-6-트리아진 등이 사용될 수 있다.

그 밖에 카바졸계 화합물, 디케톤류 화합물, 설포늄 보레이트계 화합물, 디아조계, 비이미다졸계 화합물 등도 사용 가능하다.

본 발명에서 사용되는 블랙안료로는 역시 특별히 한정되지는 않으나, 아닐린 블랙, 퍼릴렌 블랙, 티탄 블랙, 카본블랙 등이 예시될 수 있으며, 색보정제로서 안트라퀴논계 안료, 폐릴렌계 안료 등의 축합다환 안료, 프탈로시아닌 안료, 아조안료 등의 유기안료가 함께 사용될 수 있다. 상기 블랙안료의 첨가량은 전체 감광성 수지 조성물 100중량부에 대해 5~40중량부가 바람직하다.

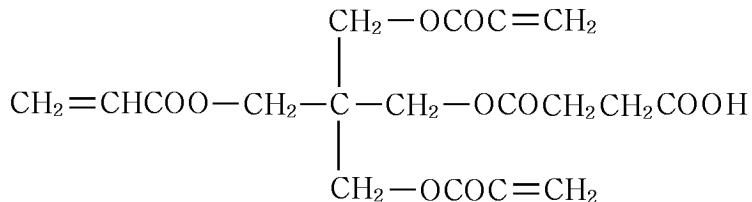
본 발명에서 특징적으로 첨가되는 카르복실기 함유 다관능성 단량체(D)는 3가 이상의 다가 알콜과 (메타)아크릴산과의 부분 에스테르화물인 유리 수산기 함유 폴리(메타)아크릴레이트류와 디카르복실산류와의 에스테르화물 또는 3가 이상의 다가 카르복실산과 모노히드록시알킬(메타)아크릴레이트류와의 에스테르화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로서 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 가진다.

본 발명에서 사용되는 상기 카르복실기 함유 다관능성 단량체(D)는 특별히 한정되는 것은 아니라, 예를 들면 트리메틸롭프로판디아크릴레이트, 트리메틸롭프로판디메타아크릴레이트, 웬타에리스리톨트리아크릴레이트, 웬타에리스리톨트리메타크릴레이트, 디웬타에리스리톨트리아크릴레이트, 디웬타에리스리톨트리메타크릴레이트 등의 모노히드록시올리고아크릴레이트 또는 모노히드록시올리고메타크릴레이트류와, 말론산, 숙신산, 글루탐산, 테레트탈산 등의 디카르복실산류와의 유

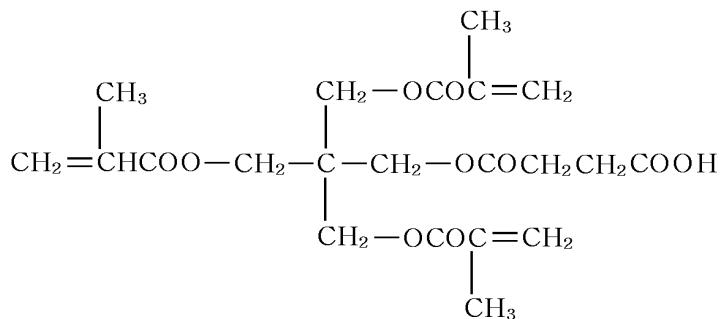
리 카르복실기 함유 모노에스테르화물이나 프로판-1,2,3-트리카르복실산(트리카르발릴산), 부탄-1,2,4-트리카르복실산, 벤젠-1,2,3-트리카르복실산, 벤젠-1,3,4-트리카르복실산, 벤젠-1,2,5-트리카르복실산 등의 트리카르복실산류와 2-타크릴레이트 등의 모노하이드록시모노아크릴레이트 또는 모노하이드록시모노메타크릴레이트류와의 유리 카르복실기 함유 올리고에스테르화물 등을 예시할 수 있다.

하기의 화학식 4는 3가 이상의 다가 알콜과 (메타)아크릴산과의 부분 에스테르화물인 유리 수산기 함유 폴리(메타)아크릴레이트류와 디카르복실산류와의 에스테르화물의 대표적인 예, 하기 화학식 5는 3가 이상의 다가 카르복실산과 모노하이드록시알킬(메타)아크릴레이트류와의 에스테르화물의 대표적인 예이다.

화학식 4



화학식 5



본 발명에서 상기 카르복실기 함유 다관능성 단량체(D)의 첨가량은 아크릴계 광중합성 단량체 100 중량부에 대하여 1~100 중량부인 것이 바람직하며, 25~50중량부인것이 더욱 바람직하다. 상기 카르복실기 함유 다관능성 단량체를 사용함으로써 알칼리 용액에 대한 현상성 및 유리기판과 감광성 수지 막 사이의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

본 발명에서 사용되는 용매는 에틸렌글리콜 아세테이트, 에틸셀로솔브, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 에틸락테이트, 폴리에틸렌글리콜, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜메틸에테르 등이 예시될 수 있고, 이들 용매들은 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 용매의 첨가량은 감광성 수지 조성물에 따라 상이하므로 구체적으로 한정할 수 없으나, 수지 액이 기판에 도포될 수 있는 정도의 점도를 갖도록 용매의 첨가량을 선택하는 것이 바람직하고, 통상적으로는 전체 감광성 수지 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 80 중량부이다.

또한, 본 발명의 상기 조성물에는 조성물의 물성을 해하지 않는 범위 내에서 선택적으로 분산제, 계면활성제, 산화방지제, 안정제 등의 기타의 첨가제가 적어도 하나 이상 추가로 첨가될 수 있다.

특히, 본 발명에서는 혼합물 속으로 안료를 분산시키기 위한 분산제를 사용하는 것이 바람직하다. 미리 안료를 표면처리하는 형태로 안료에 내부 첨가하거나, 또는 외부 첨가하는 식으로 사용할 수 있다.

상기 분산제로는 비이온성, 음이온성 또는 양이온성 분산제를 사용할 수 있는데, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들면 폴리알킬렌글리콜 및 이의 에스테르, 폴리옥시알킬렌 다가알콜 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가물, 알콜알킬렌옥사이드 부가물, 셀폰산 에스테르, 셀폰산염, 카르복실산에스테르, 카르복실산염, 알킬아미드알킬렌옥사이드 부가물, 알킬아민 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독으로 첨가할 수 있으며, 둘 이상 조합하여 첨가할 수 있다.

상기 분산제의 첨가량은 안료 1 중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부가 바람직하다.

본 발명에 의한 감광성 수지 조성물은 액정 디스플레이의 칼라필터용 블랙매트릭스의 제조에 이용될 수 있으며, 그 제조 방법은 다음과 같다.

본 발명의 감광성 수지조성물을 이용하여 블랙매트릭스를 제조함에 있어서, 우선 유리기판 위에 스펀 도포, 롤러 도포, 스프레이 도포 등의 적당한 방법을 사용하여 예를 들면, 0.5 내지 10 μm 의 두께로 감광성 수지조성물을 도포한다.

이어서, 컬러필터에 필요한 패턴을 형성하도록 활성선을 조사한다. 조사에 사용되는 광원으로는 예를 들면, 190nm 내지 450nm, 바람직하게, 200 nm 내지 400nm 영역의 UV 조사를 사용하며 전자선 및 X선 조사도 사용할 수 있다. 조사 후, 도포층을 현상액으로 처리하면 도포층의 미노광 부분이 용해되고 컬러필터에 필요한 패턴이 형성된다. 이러한 공정을 필요한 색의 수에 따라 반복함으로써 원하는 패턴을 갖는 칼라필터를 수득할 수 있다. 또한 상기 공정에서 현상에 의해 수득된 화상 패턴을 다시 가열하거나 활성선 조사 등에 의해 경화시키면 내크랙성, 내용매성 등을 향상시킬 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 액정 디스플레이의 칼라필터용 블랙매트릭스는 칼라필터에 적용되어 디스플레이 장치에 장착될 수 있다.

이하에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하나, 이들은 단지 설명의 목적만을 위한 것으로, 어떠한 의미로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[실시예]

본 발명의 실시예에서는 아래의 성분들을 이용하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

* 바인더 수지(카도계 수지)

[(A):(B):(C)=1몰:2몰:2몰] 10g

(A) 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌

(B) 에피클로로히드린

(C) 아크릴산

분자량(Mw) = 4,000

* 아크릴계 광중합성 단량체

디펜타에리트리톨트리아크릴레이트 5g

* 광중합성 개시제

Igacure 369 (시바-가이기사) 0.7g

STR-A (레스페사) 1.3g

* 안료

BK9599 (특색안료) 25g

* 용매

프로필렌글리콜모노메틸에테르 46g

시클로헥사논 10g

* 카르복실산 함유 다관능성 단량체

TO-1382 (토아고세이사) 2g

[실시예 1]

용매에 광중합 개시제를 녹인 후 2시간 동안 상온에서 교반한 다음, 바인더수지, 아크릴계 광중합성 단량체를 첨가하여 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 이어서 상기 반응물에 안료, 카르복실산 함유 다관능성 단량체, 기타 첨가제 등을 넣고 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 3회에 걸친 여과에 의해 불순물을 제거하여 본 발명의 감광성 수지 조성물을 제조하고 후술하는 물성 평가 방법에 따라 광학 밀도, 현상성, 내열성, 내화학성, 접착성 및 현상마진을 평가하여 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[실시예 2]

카르복실산 함유 다관능성 단량체(TO1382, 토아고세이사)를 5g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 본 발명의 감광성 수지 조성물을 제조하고 제반 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 함께 나타내었다.

[비교예 1]

바인더 수지로서 아크릴계 바인더 수지(BzMA/MAc=7/3, Mw=15,000)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 감광성 수지 조성물을 제조하고 제반 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 함께 나타내었다.

[비교예 2]

카르복실산 함유 다관능성 단량체를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 감광성 수지조성물을 제조하고 제반 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 함께 나타내었다.

[표 1]

	광학밀도	현상성	내열성	내화학성	접착성
실시예1	○	○	○	○	○
실시예2	○	○	○	○	○
비교예1	○	×	△	×	×
비교예2	○	×	○	○	△

[표 2]

	현상마진 (잔존 최소 패턴 크기: 8, 10, 20, 30, 50μm)		
	70초	100초	130초
실시예1	8	8	8
실시예2	8	8	10
비교예1	30	50	50
비교예2	10	20	30

[물성 측정 방법]

* 광학밀도 평가

두께 1 mm 의 유리기판상에 $1.2\mu\text{m}$ 의 두께로 감광성 수지 조성물을 도포하고 열풍순환식 건조로 안에서 80°C 하에서 1분간 건조시켜 도막을 수득하였다. 이것을 상온까지 식힌 후에, 열풍순환식 건조로 안에서 230°C 에서 30분 동안 건조시킨 뒤 310TR 광밀도계 (엑스라이트사)를 이용하여 도막의 광학밀도를 측정하였다.

- 평가기준

○ : 광학밀도가 3.5 이상

△ : 광학밀도가 2.5~3.5

× : 광학밀도가 2.5 이하

* 현상성 평가

두께 1mm의 크롬코팅유리기판상에 1~2 μm 의 두께로 감광성 수지 조성물을 도포하고, 핫플레이트(Hot plate) 상에서 일정시간(1분), 일정온도(60°C)로 건조시켜 도막을 수득하였다. 계속해서 도막 위에 8, 10, 20, 30, 50 μm 마스크 크기가 포함된 포토마스크를 대고 365nm의 파장을 가진 고압수은램프를 사용하여 노광한 후, 1% KOH계수용액을 사용하여 30°C 에서 현상을 행하였다. 현상될 때 비노광 부위가 현상액에 녹아나는 정도를 관찰하였다.

- 평가기준

○ : 비노광부가 완전히 녹아남.

△ : 비노광부가 뜯기듯이 떨어지거나, 현상액에 천천히 녹아남.

× : 비노광부가 뜯기듯이 떨어지고, 전혀 녹지 않음.

* 내열성 평가

두께 1 mm 의 유리기판상에 1~2 μm 의 두께로 감광성 수지 조성물을 도포하고, 열풍순환식 건조로 안에서 80°C 하에서 1분간 건조시킨 후, 365 nm의 파장을 초고압 수은 램프로 조사하고, 계속해서 열풍순환식 건조로 안에서 230°C 에서 30분 동안 건조하여 도막을 수득하였다. 이 도막 중 일부를 다시 열풍순환식 건조로 안에서 1분간 25°C 로 가열한 후, 원 샘플과의 광학밀도 차(ΔOD)를 측정하여 내열성을 평가하였다.

- 평가기준

○ : 광학밀도 차(ΔOD)가 0.5 이하

△ : 광학밀도 차(ΔOD)가 0.5~1

× : 광학밀도 차(ΔOD)가 1 이상

* 내화학성 평가

두께 1 mm 의 유리기판상에 1~2 μm 의 두께로 감광성수지 조성물을 도포하고, 열풍순환식 건조로 안에서 80°C , 1분 동안 건조시켜 도막을 수득하였다. 계속해서 365 nm의 파장을 가진 초고압 수은 램프로 조사하고, 1% KOH 수용액을 사용하여 30°C , 상압 하에서 80초 동안 현상을 행하고, 다시 열풍순환식 건조로 안에서 230°C , 30분 동안 건조하여 도막을 수득하였다. 이 도막 중 일부를 5% HC1, NaOH 수용액과 크실렌, NMP, IPA, 아세톤 용액에 30분간 담구어 둔 후 원 샘플과의 광학밀도 차를 측정하여 내화학성을 평가하였다.

- 평가기준

○ : 광학밀도 차(ΔOD)가 0.5 이하

△ : 광학밀도 차(ΔOD)가 0.5~1

× : 광학밀도 차(ΔOD)가 1 이상

* 접착성 평가

두께 1mm의 유리기판상에 1-2 μm 의 두께로 감광성 수지 조성물을 도포하고, 열풍순환식 건조로 안에서 1분간 80°C로 건조시켜 도막을 수득하였다. 365nm의 파장을 가진 초고압 수은 램프로 300mj의 노광량을 조사하고, 계속해서 열풍순환식 건조로 안에서 230°C에서 30분 동안 가열한 후, 면도칼을 이용하여 1mm×1mm크기로 100개의 바둑판 모양으로 칼집을 내었다. 접촉테이프를 그 위에 붙인 후 순간적으로 떼어내어 박리후의 박리상태를 육안으로 판정하였다.

- 평가기준

○ : 100/100(박리된 블록수/총 블록수)- 전혀 박리되지 않았음

△ : 80/100~99/100

× : 0/100~79/100

* 현상마진 평가

두께 1mm의 크롬코팅유리기판상에 1~2 μm 의 두께로 감광성 수지 조성물을 도포하고, 핫플레이트(Hot plate) 상에서 일정시간(1분), 일정온도(60°C)로 건조시켜 도막을 수득하였다. 계속해서 도막위에 8, 10, 20, 30, 50 μm 마스크 크기가 포함된 포토마스크를 대고 365nm의 파장을 가진 고압수은램프를 사용하여 노광한 후, 1% KOH계수용액을 사용하여 30°C, 상압 하에서 일정 시간(70초, 100초, 130초)동안 현상을 행한 후, 현상마진을 측정하기 위해 잔존되어 있는 패턴의 크기를 관찰하였다.

표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2는 비교예 1, 2와 비교해 볼 때 광학밀도, 현상성, 내열성, 내화학성 및 접착성이 모두 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 현상성 및 접착성 면에서는 비교예 1,2에 비하여 월등함을 알 수 있다.

표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 현상마진 측정 결과 역시 실시예 1 및 실시예 2가 비교예 1,2에 대비하여 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

상기한 바와 같은 본 발명에 따르면 카르복실산 함유 다관능성 단량체를 사용함으로써 현상성 및 유리기판과의 접착성, 내열성, 내화학성 및 현상마진 등의 제반 물성이 우수한 블랙 매트릭스 제조용 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 액정 디스플레이 장치의 차광용 블랙매트릭스를 제공할 수 있다.

또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 빛의 조사에 의해 경화되고 알칼리성 수용액으로 현상가능한 알칼리 현상형이므로 환경오염을 유발하지 않으며, 방사선 비조사부에 조성물의 미용해물이 발생하지 않는 잇점을 가진다.