



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월19일
 (11) 등록번호 10-0903767
 (24) 등록일자 2009년06월12일

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0026517
 (22) 출원일자 2003년04월25일
 심사청구일자 2007년11월12일
 (65) 공개번호 10-2004-0092267
 (43) 공개일자 2004년11월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP08311195 A
 JP2000159857 A
 US20020169226 A1
 KR1019910003980 B1

(73) 특허권자
 주식회사 동진세미켐
 인천 서구 가좌동 472-2

(72) 발명자
 김봉기
 경기도화성군양감면요당리625-3
 유영길
 경기도화성군양감면요당리625-3
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

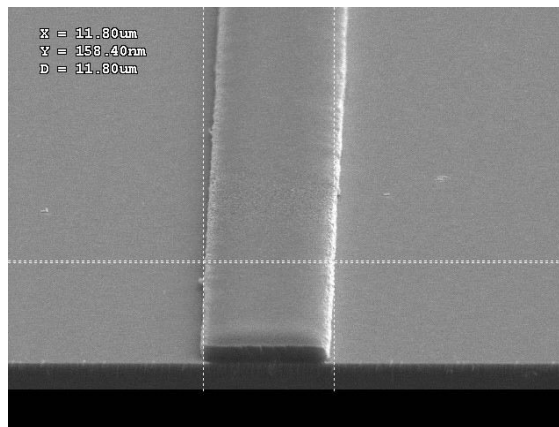
심사관 : 김광철

(54) LCD 흑색 컬러 레지스트용 감광성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 알칼리 수용액에서 현상이 가능한 안료를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 빛에 의해 경화될 수 있는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지를 포함하여 감도가 뛰어나고 현상 마진 및 내열성이 우수한 흑색 컬러 레지스트용 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박춘호

경기도화성군양감면요당리625-3

박찬석

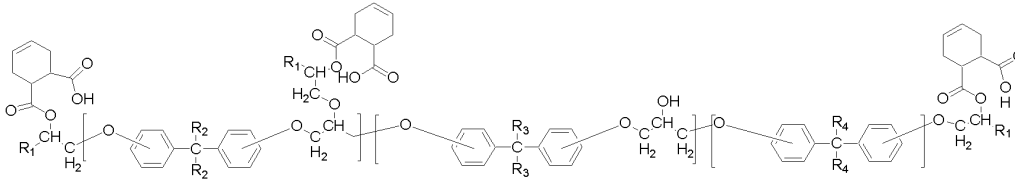
경기도화성군양감면요당리625-3

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되며 중량평균분자량이 8000 내지 40000인 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 2 내지 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 LCD 흑색 컬러 레지스트용 감광성 수지 조성물:

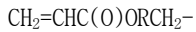
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 하기 화학식 2로 표시되며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R은 히드록시기를 포함하거나 포함하지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 에폭시 변성 알킬기이며;

R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소 또는 메틸기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

가) 상기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 2 내지 10 중량%;

나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머 5 내지 30 중량%;

다) 흑색 안료 4 내지 10 중량%;

라) 광중합 개시제 0.5 내지 10 중량%; 및

마) 잔량의 용제

를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성물은 바) 아크릴레이트 고분자 수지 1 내지 5 중량%를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성물은 사) 분산제 및 첨가제를 최대 1 중량%로 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 기재의 알칼리 가용성 감광성 수지 조성물을 포함하여 제조되는 액정표시장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 액정 디스플레이의 컬러 필터를 제조시 적색, 녹색, 파란색의 색간섭을 막기 위해 사용되는 흑색 컬러 레지스트를 구성하는 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 감도가 뛰어나고 현상 마진 및 내열성이 뛰어난 흑색 컬러 레지스트용 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.
- <5> 액정 디스플레이의 흑색 컬러 필터를 형성시키는 방법으로 크롬 산화막을 강산을 이용하여 에칭하는 방법이 주로 사용되었으나, 환경 친화형의 기술개발과 공정 단순화를 위해 최근에는 흑색 안료를 레지스트에 분산시켜 원하는 패턴을 형성하는 방법이 활발하게 연구되어지고 있다. 그러나, 흑색안료의 사용으로 인해 레지스트에 충분한 빛이 전달되지 못하기 때문에 원하는 패턴 형성을 위해 기존의 레지스트에 비해 기판에 대한 높은 접착력과 고감도를 갖는 레지스트 조성물 개발의 필요성이 대두되었다.
- <6> 종래 기술의 감광성 수지 조성물은 일반적으로 가) 알칼리 수용액에 용해되는 바인더, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머, 다) 안료, 라) 광중합 개시제, 및 마) 용제로 이루어져 있으며, 필요에 따라 기판과의 접착력 향상제, 보관 안정성을 위한 안정제, 안료와의 분산성을 향상시키기 위한 분산제 등의 첨가제를 함유한다. 이러한 감광성 수지 조성물은 일반적으로 빛(UV)에 의해 생성된 광중합 개시제의 라디칼에 의해서 가교성 모노머와 교구조를 만들어 현상과정에 현상액에 대한 용해력을 저하시킨다. 하지만, 이러한 구조는 흑색 안료 함량이 많아짐에 따라 레지스트의 광감응성이 저하되어 패턴을 형성시키는데 있어 현상액과의 반응성 및 공정 마진 측면에서 상당한 문제점으로 제기 되었다.

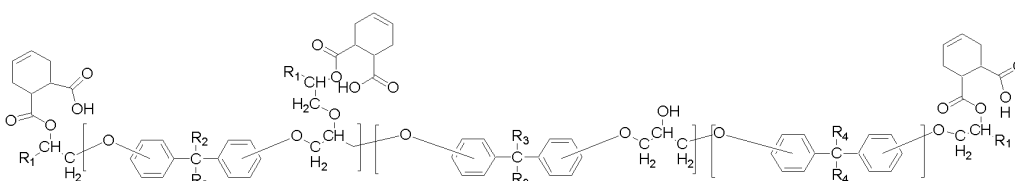
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <7> 본 발명은 상기 종래 기술에서의 문제점을 해결하기 위하여, 빛(UV)에 의한 경화 능력이 우수하고 기판에 대한 접착력이 우수한 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지를 이용하여 적은 노광량으로도 패턴 형성능이 우수하고 현상성이 뛰어나며 보관안정성도 우수한 LCD 흑색 컬러 레지스트용 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <8> 본 발명의 다른 목적은 상기 알칼리 가용성 감광성 수지 조성물을 포함하여 제조되는 액정표시장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되며 중량평균분자량이 8000 내지 40000인 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 2 내지 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 LCD 흑색 컬러 레지스트용 감광성 수지 조성물을 제공한다.

<10> [화학식 1]



<11>

<12> (상기 화학식 1에서,

<13> R1은 하기 화학식 2로 표시되며,

- <14> [화학식 2]
- <15> $CH_2=CHC(O)ORCH_2-$
- <16> 상기 화학식 2에서, R은 히드록시기를 포함하거나 포함하지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 에폭시 변성 알킬기이며;
- <17> R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소 또는 메틸기이다.)
- <18> 상기 조성물은 가) 상기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 2 내지 10 중량%; 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머 5 내지 30 중량%; 다) 흑색 안료 4 내지 10 중량%; 라) 광중합 개시제 0.5 내지 10 중량%; 및 마) 잔량의 용제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 조성물은 바) 아크릴레이트 고분자 수지 1 내지 5 중량%를 더욱 포함할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 사) 분산제 및 첨가제 최대 1 중량%를 더욱 포함할 수 있다.
- <19> 또한, 본 발명은 상기 기재의 알칼리 가용성 감광성 수지 조성물을 포함하여 제조되는 액정표시장치를 제공한다.
- <20> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <21> 본 발명은 빛(UV)에 의한 경화 능력이 우수하고 기판에 대한 접착력이 우수한 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지를 이용한 알칼리 수용액에 현상이 가능한 감광성 수지 조성물을 제공하는 특징이 있다.
- <22> 본 발명의 알칼리 가용성 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 가) 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지는 상기 화학식 1로 표시되며, 이는 비스페놀 에폭시 수지에 알칼리 가용성을 위한 무수프탈산과 광민감도를 높이기 위한 불포화 이중결합을 부분적으로 도입하여 제조된 화합물이다. 이러한 상기 화학식 1의 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지는 중량평균분자량이 8000 내지 40000인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 15000 내지 25000이다. 상기 화학식 1의 중량평균분자량이 8000 미만이면 패턴 형성능이 떨어지며, 40000을 초과하면 알칼리에 대한 현상능이 떨어지는 문제가 있다.
- <23> 상기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지의 함량은 전체 수지 조성물에 대하여 2 내지 10 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 그 함량이 2 중량% 미만이면 패턴의 접착력이 약화되고 광민감도가 저하되는 문제가 있고, 10 중량%를 초과하면 패턴의 뜯김 현상이 생기고 흑색 안료의 상대적 감소로 인해 빛의 투과도가 높아져 광학밀도(optical density)가 감소하는 문제가 있다.
- <24> 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로는 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디아크릴레이트, 솔비톨트리아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 유도체, 트리메틸프로판트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨폴리아크릴레이트, 및 그것의 메타크릴레이트류 등이 있다. 상기 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머의 함량은 전체 감광성 수지 조성물에 대하여 5 내지 30 중량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%가 좋다. 상기 가교성 모노머의 함량이 5 중량% 미만이면 감광성수지와 낮은 경화도에 의해서 패턴 구현이 어렵고, 30 중량%를 초과하면 높은 경화도로 인해 현상시 패턴의 뜯김 현상이 심해지고 패턴의 직진성이 나빠진다.
- <25> 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 다) 흑색안료는 칼라 필터의 용도에 따라서 적절하게 선정할 수 있고, 무기 및 유기안료 모두 사용 가능하다. 본 발명에서 사용되는 흑색안료로는 발색성이 높고, 내열성이 높은 안료가 바람직하고, 특히 카본 블랙 혹은 다른 종류의 조합이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 카본 블랙의 예로는 SAF, SAF-HS, ISAF, ISAF-HF, HAF, HAF-LS, HAF-LS, NAF, FEF, FEF-HS, SRF, SRF-LM, SRF-LS, GPF, ECF, N-339, N-351 등의 퍼네이스(furnace) 블랙; FT, MT 등의 썬열(thermal) 블랙; 아세틸렌 블랙 등이 있다. 이들 카본 블랙은 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 카본 블랙 이외의 흑색 무기 안료로서 티탄블랙, Cu-Fe-Mn계 산화물, 합성철 블랙 등의 금속 산화물 등을 사용할 수 있다.
- <26> 상기 흑색안료의 함량은 전체 감광성 수지 조성물에 대하여 4 내지 10 중량%가 바람직하다. 상기 흑색안료는 분말상태로 사용시는 용매에 희석하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 흑색안료의 함량이 4 중량% 미만이면 빛의 차단이 어려워져 광학밀도(optical density)가 감소하는 문제가 있고, 10 중량%를 초과하면 UV가 감광성 조성물에 전달되지 못해 패턴 형성에 문제가 있다.

- <27> 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 라) 광중합 개시제로는 트리아진계, 벤조인, 아세토페논계, 이미다졸계, 트산톤계 등의 화합물들을 1 종 이상 혼합 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는 2,4-비스트리클로로메틸-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2-p-메톡시스티릴-4,6-비스트리클로로메틸-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-4-메틸나프틸-6-트리아진, 벤조페논, p-(디에틸아미노)벤조페논, 2,2-디클로로-4-페녹시아세토페논, 2,2 -디에톡시아세토페논, 2,2 -디부톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로리오페논, p-t-부틸트리클로로아세토페논, 2-메틸티오크산톤, 2-이소부틸티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,2 -비스-2-클로로페닐-4,5,4 ,5 -테트라페닐-2 -1,2 -비이미다졸 화합물 등이 있다.
- <28> 상기 광중합 개시제의 함량은 전체 조성물에 대하여 0.5 내지 10 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 내지 5 중량%로 사용한다. 상기 광중합 개시제의 함량이 0.5 중량% 미만이면 낮은 감도로 인해 정상적인 패턴 구현이 힘들어지고 패턴의 직진성에도 좋지 않고, 10 중량%를 초과하면 보존안정성에 문제가 발생할 수 있으며 높은 경화도로 인해 현상시 패턴의 뜯김이 심해질 수 있다.
- <29> 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 마) 용제는 용해성 및 안료 분산성, 및 코팅성에 의해서 선택되어지며, 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 시클로헥사논, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸 등이 바람직하며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용 가능하다. 상기 용제의 함량은 전체 감광성 수지 조성물에 대하여 잔량으로 포함될 수 있다.
- <30> 또한, 본 발명의 조성물은 바) 아크릴레이트 고분자 수지를 더욱 포함할 수 있으며, 상기 아크릴레이트 고분자 수지는 에틸렌계 산성그룹을 갖는 단량체(A)와 에틸렌계 산성그룹을 갖지 않는 단량체(B)의 공중합체인 것이 바람직하다.
- <31> 상기 산성그룹을 갖는 단량체(A)는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 비닐초산 또는 이들의 산 무수물 형태, 또는 2-아크릴로옥시에틸히드로겐프탈레이트, 2-아크릴로옥시프로필히드로겐프탈레이트, 2-아크릴로옥시프로필헥사히드로겐프탈레이트 등이 있다. 상기 산성그룹을 갖는 단량체의 함량은 10 내지 40 중량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%이다. 상기 산성그룹을 갖는 단량체의 함량이 10 중량% 미만이면 감광성 수지 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 있고, 40 중량%를 초과하면 알칼리 현상액에 의한 현상시 패턴의 탈락 및 뜯김현상이 발생된다.
- <32> 상기 산성그룹을 갖지 않는 단량체(B)의 예로는 이소부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 알킬아크릴레이트, 스테아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-히드록시아크릴레이트, 트리메톡시부틸아크릴레이트, 에틸카르비돌아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-아크릴옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 및 그것의 메타크릴레이트류, 3-플루오로에틸아크릴레이트, 4-플루오로프로필아크릴레이트와 같은 할로겐화합물을 포함하는 아크릴레이트 및 이의 메타크릴레이트류, 트리에틸실록실에틸아크릴레이트와 같은 실록산기를 포함하는 아크릴레이트 및 이의 메타크릴레이트류 등이 있다. 상기 산성그룹을 갖지 않는 단량체의 함량은 고분자 조성 중 60 내지 90 중량%인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 70 내지 80 중량%인 것이 좋다. 이러한 단량체의 함량이 60 중량% 미만이면 현상과정시 유리면과의 밀착성이 떨어져 패턴 뜯김 현상이 심해지고 형성된 패턴의 직진성이 악화되며, 90 중량%를 초과하면 현상시 현상시간이 길어진다.
- <33> 상기 아크릴레이트 고분자 수지의 중량평균분자량은 10,000 내지 40,000인 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 아크릴레이트 고분자의 중량 평균 분자량은 15,000내지 35,000이다. 이때, 상기 아크릴레이트 고분자 수지의 중량평균분자량이 10,000 미만이면 현상과정에서 현상마진이 없게 되며, 40,000을 초과하면 현상과정에서 현상시간이 느려지고 잔막이 생긴다.
- <34> 상기 바) 아크릴레이트 고분자 수지의 함량은 전체 수지 조성물에 대하여 1 내지 5 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 그 함량이 1 중량% 미만이면 조성물에 대한 흑색 안료의 분산성에 문제가 발생할 수 있고, 5 중량%를 초과하면 조성물의 접착력 약화가 발생할 수 있다.
- <35> 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 사) 안료와의 분산성을 향상시키기 위한 분산제 및 코팅성 향상을 위한 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 분산제로는 폴리에스테르계, 폴리우레탄계 분산제 등이 있으며, 상기 코

팅성 향상을 위한 첨가제로는 실리콘계 및 불소계 등의 계면활성제 등이 있으며, 이들은 전체 감광성 수지 조성물에 대하여 최대 1 중량%까지 사용할 수 있다.

- <36> 이와 같이, 본 발명의 감광성 수지조성물은 광학 밀도(OD, optical density) 값이 2.0 이상에서 최대 해상도 10 μm 이하와 패턴 직진성이 우수하여 LCD 컬러필터를 제조하기에 적합하다. 따라서, 본 발명은 통상적인 방법으로 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 감도가 뛰어나고 현상 마진 및 패턴직진성이 우수한 반도체 소자, 바람직하게는 액정표시소자를 제공할 수 있다.
- <37> 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예에 있어서 별도의 언급이 없으면 백분율 및 혼합비는 중량을 기준으로 한 것이다.
- <38> [실시예 1]
- <39> 가) 알칼리 가용성 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 6 중량부, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 5 중량부, 다) 안료로서 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni색료 제조) 27 중량부, 라) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4-비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 마) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥사논 22 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.
- <40> [실시예 2]
- <41> 가) 알칼리 가용성 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 4 중량부, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 5 중량부, 다) 안료 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni색료 제조) 27 중량부, 라) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4-비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 마) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥사논 20 중량부, 및 바) 아크릴레이트계 고분자 수지 (벤질메타크릴레이트/메타크릴산/히드록시에틸 메타크릴레이트 = 60/20/20, 중량평균분자량 = 30,000인 중합체) 2 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.
- <42> [실시예 3]
- <43> 가) 알칼리 가용성 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 4 중량부, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 5 중량부, 다) 안료 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni색료 제조) 27 중량부, 라) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4-비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 마) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥사논 20 중량부, 및 바) 아크릴레이트계 고분자 수지 (벤질메타크릴레이트/메타크릴산/메틸 메타크릴레이트 = 60/20/20, 중량 평균 분자량 = 30,000인 중합체) 2 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.
- <44> [실시예 4]
- <45> 가) 알칼리 가용성 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지 4 중량부, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 5 중량부, 다) 안료 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni색료 제조) 27 중량부, 라) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4-비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 마) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥사논 20 중량부, 및 바) 아크릴레이트계 고분자 수지 (벤질메타크릴레이트/메타크릴산/t-부틸 메타크릴레이트 = 60/20/20, 중량 평균 분자량 = 30,000인 중합체) 2 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.
- <46> [비교예 1]
- <47> 가) 알칼리 수용액에 용해되는 감광성 아크릴레이트 수지 (벤질메타크릴레이트/메타크릴산/히드록시페닐찰콘아크릴레이트 = 60/20/20, 중량 평균 분자량 = 30,000인 중합체) 6 중량부, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 2 중량부, 다) 안료 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni색료 제조) 27 중량부, 라) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4-비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 마) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥사논 20 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.
- <48> [비교예 2]
- <49> 가) 알칼리 수용액에 용해되는 아크릴레이트 수지 (벤질메타크릴레이트/메타크릴산/히드록시에틸 메타아크릴레이트 = 60/20/20, 중량평균분자량 = 30,000인 중합체) 6 중량부, 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을

갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 2 중량부, 다) 안료 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni 색료 제조) 27 중량부, 라) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4 -비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 마) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥산은 20 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.

<50> [비교예 3]

<51> 가) 알칼리 수용액에 용해되는 아크릴레이트 수지 (벤질메타크릴레이트/메타크릴산/메틸 메타크릴레이트 = 60/20/20, 중량평균분자량 = 30,000인 중합체) 6 중량부, 다) 적어도 2개 이상의 에틸렌계 이중 결합을 갖는 가교성 모노머로서 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 2 중량부, 라) 안료 CF 블랙 DJBK-01 (Mikuni 색료 제조) 27 중량부, 마) 광중합 개시제로서 Irgacure 369(시바스페셜티케미칼 제조) 4 중량부와 4,4 -비스디에틸아미노베조페논 1 중량부, 바) 용제로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 40 중량부와 시클로헥산은 20 중량부를 혼합하여 액상의 조성물을 제조하였다.

<52> 상기 아크릴레이트 수지 함량 및 조성 변화에 따라 얻어진 감광성 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트를 함유하고 있는 실시예 1 내지 4의 조성물과, 아크릴레이트를 전혀 함유하고 있지 않고 비교예 1 내지 3의 조성물에 대하여 하기와 같은 방법으로 현상 특성 및 패턴의 직진성을 평가하였다.

<53> 가) 현상 특성 평가

<54> 상기 실시예와 비교예를 통해서 얻어진 감광성 조성물을 유리면 위에 막두께가 2 μm의 두께로 스핀 코팅을 한 후, 80 °C의 핫플레이트 위에서 2분 동안 건조하여 코팅 막을 얻었다.

<55> 그리고 포토마스크를 얻어진 막위에 위치한 후 200 nm에서 400 nm의 파장을 내는 초고압 수은등을 이용하여 365 nm를 기준으로 약 200 mJ/cm²가 되도록 일정 시간 동안 노광을 하고 KOH 현상액(동진세미켄제조, DCD-260CF)을 이용하여 일정시간 스프레이 노즐을 통해 현상을 시켰다. 현상되어진 미세 패턴의 정도와 패턴 말단 부분의 직진성을 통해서 현상성을 평가하였고, 실험 결과는 아래의 표 1과 같다.

표 1

<56> 감광성 수지 조성물의 현상성 평가

패턴폭(μm)	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
50	○	○	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	△	△	×
10	○	○	○	○	×	×	×

<57> 주) 상기 표 1에서, ○는 패턴 말단 부분의 직진성이 우수한 경우, △는 직진성이 불량한 경우, ×는 패턴이 현상액에 의해서 제거된 경우를 나타낸다.

<58> 나) 보관 안정성 평가

<59> 상기 실시예와 비교예를 통해서 얻어진 감광성 조성물을 40 °C의 밀폐된 오븐에 방치한 후 10일 동안 2일 간격으로 꺼내어 코팅 후 두께 및 현상 후 50 μm 패턴의 직진성을 평가하였으며, 실험 결과는 아래의 표 2와 같다.

표 2

<60> 감광성 수지의 보관안정성 평가

패턴폭	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
2일	○	○	○	○	○	○	○
4일	○	○	○	○	○	○	○
6일	○	○	○	○	○	○	○
8일	○	○	○	○	△	△	△
10일	△	○	○	○	△	△	△

- <61> 주) 상기 표 2에서, ○는 초기 상태와 변화 없는 경우, △는 코팅후 두께는 변화했으나 현상후 패턴의 직진성은 양호한 경우, ×는 코팅후 두께가 변화였고 패턴의 직진성이 나빠진 경우를 나타낸다.
- <62> 상기 표 1 및 2의 결과에서 보면, 본 발명의 실시예 1 내지 4의 조성물은 블랙안료를 고농도로 포함한 경우에 있어서 접착력이 우수하고 감광성이 우수한 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지를 도입함으로써 낮은 노광량에서도 우수한 현상성과 해상도를 나타내었으며, 보관안정성에서도 기존의 아크릴레이트 수지만을 사용한 경우와 비슷하거나 우수한 결과를 나타내었다.
- <63> 또한, 본 발명의 실시예 1의 조성물을 LCD 블랙 매트릭스용 레지스트로 이용하여 패턴을 형성한 경우에 광학밀도(OD, Optical density) 값 2.0 이상에서의 스트라이프 패턴(stripe pattern), 패턴 슬로프(pattern slope) 및 패턴에서의 잔류물(residue) 상태를 도 1 내지 3에 나타내었다.
- <64> 도 1 내지 3의 결과에서 보듯이, 본 발명의 감광성 조성물은 광학밀도(OD, Optical density) 값 2.0 이상에서 최대 10 μm 이하와 패턴 직진성이 우수하였다.

발명의 효과

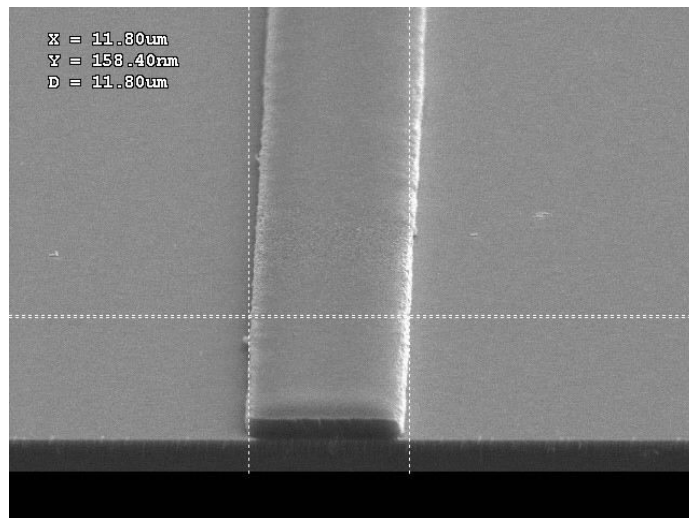
- <65> 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 빛에 의해 경화될 수 있는 알칼리 수용액에 용해되는 산변성 비스페놀 에폭시 아크릴레이트 수지를 이용하여 감도가 뛰어나고 현상 마진 및 내열성이 우수하므로 액정표시장치의 컬러 필터를 제조시 적색, 녹색, 파란색의 색간섭을 유용하게 막을 수 있다.

도면의 간단한 설명

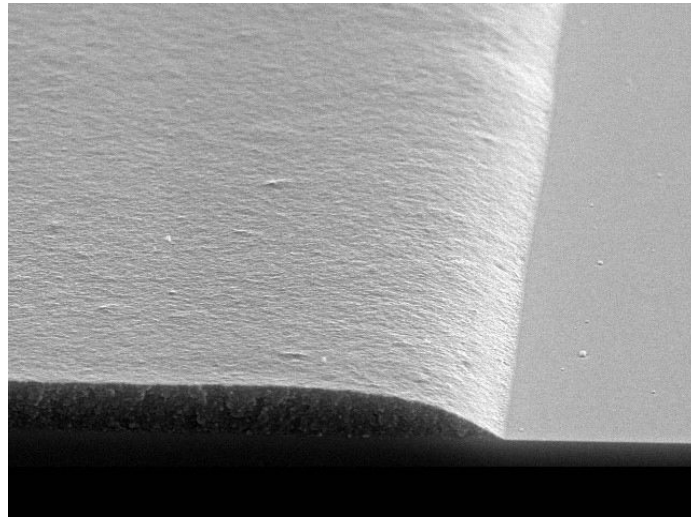
- <1> 도 1은 본 발명의 조성물을 이용하여 얻은 광학밀도 값 2.0 이상에서의 스트라이프 패턴(stripe pattern)을 나타낸 것이고,
- <2> 도 2는 본 발명의 조성물을 이용하여 얻은 패턴 슬로프(pattern slope)를 나타내는 것이고,
- <3> 도 3은 본 발명의 조성물을 이용하여 얻은 패턴에서의 잔류물(residue) 상태를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

