



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월15일
(11) 등록번호 10-0994605
(24) 등록일자 2010년11월09일

(51) Int. Cl.
G03F 7/004 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0091431
(22) 출원일자 2008년09월18일
심사청구일자 2008년10월10일
(65) 공개번호 10-2009-0031259
(43) 공개일자 2009년03월25일
(30) 우선권주장
1020070096761 2007년09월21일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007114433 A*
WO2006096643 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
동우 화인켐 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
(72) 발명자
김광진
경기도 성남시 분당구 야탑1동 331 13/6 장미마을
아파트 109-1501
윤현진
서울특별시 성북구 장위동 149-27 17/4
(74) 대리인
서경민, 서만규

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 권도훈

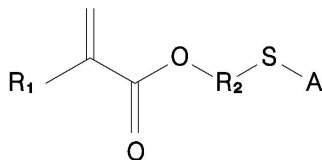
(54) 착색 감광성 수지 조성물, 컬러필터 및 이를 구비한 액정표시장치

(57) 요약

본 발명은 결합제 수지(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 착색 재료(D) 및 용제(E)를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물로서, 상기 결합제 수지(A)는 하기 (A1), (A2) 및 (A3) 화합물을 공중합하여 얻어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

(A1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물,

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 치환 또는 비치환된 2가 C₁-C₆의 알킬기 또는 알케닐기이며, A는 치환 또는 비치환된 벤젠기, 시클로헥실기, C₁-C₆의 알킬기 또는 알케닐기이고, 이때 R₂ 및 A의 치환체는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, C₁-C₆의 알킬기, C₁-C₃의 퍼할로겐화 알킬기, 히드록시기, C₁-C₆의 케톤기, C₁-C₆의 에스테르기, N,N-(C₁-C₃) 알킬 치환된 아미드기 또는 이들 치환기의 1종 이상을 포함하는 조합물이다.)

(A2): (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물,

(A3): 불포화 카르복실산

이러한 본 발명에 의하는 경우, 고농도의 착색 재료를 함유하고 화소를 형성하는 경우에도 기관상에 현상잔사가 발생하거나 화소부에 표면 불량 등이 발생하지 않고 감도가 우수한 고품질의 컬러필터를 제공할 수 있다.

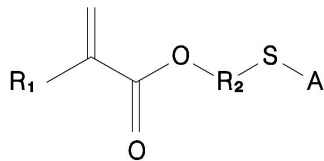
특허청구의 범위

청구항 1

결합제 수지(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 착색 재료(D) 및 용제(E)를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물로서, 상기 결합제 수지(A)는 하기 (A1) 내지 (A3) 화합물을 공중합하여 얻어지는 공중합체에 1분자 중에 불포화 결합과 에폭시기를 갖는 화합물(A4)를 더 반응시켜 얻어지는 불포화기 함유 수지인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

(A1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 치환 또는 비치환된 2가 C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이며, A는 치환 또는 비치환된 벤젠기, 시클로헥실기, C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이고, 이때 R₂ 및 A의 치환체는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, C₁~C₆의 알킬기, C₁~C₃의 퍼할로젠화 알킬기, 히드록시기, C₁~C₆의 케톤기, C₁~C₆의 에스테르기, N,N-(C₁-C₃) 알킬 치환된 아미드기 또는 이들 치환기의 1종 이상을 포함하는 조합물이다.)

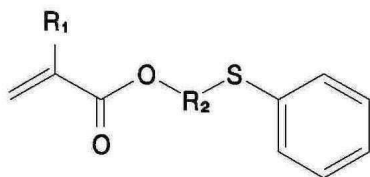
(A2): (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물

(A3): 불포화 카르복실산

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A1) 화합물은 하기 화학식 6으로 표현되는 화합물 중에서 적어도 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

<화학식 6>



(상기 화학식 6에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 치환 또는 비치환된 2가 C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이며, 이때 R₂의 치환체는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, C₁~C₆의 알킬기, C₁~C₃의 퍼할로젠화 알킬기, 히드록시기, C₁~C₆의 케톤기, C₁~C₆의 에스테르기, N,N-(C₁-C₃) 알킬 치환된 아미드기 또는 이들 치환기의 1종 이상을 포함하는 조합물이다.)

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물(A2)는 방향족 비닐화합물 또는 N-치환말레이미드인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 결합제 수지(A)의 구성 성분의 합계 몰수에 대한 상기 (A1), (A2) 및 (A3)의 각각으로부터 유도되는 구성 성분의 비율은,

(A1)으로부터 유도되는 구성 단위는 2 내지 50몰%이고,

(A2)로부터 유도되는 구성 단위는 2 내지 50몰%이며,

(A3)로부터 유도되는 구성 단위는 2 내지 70몰%인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (A4)로부터 유도되는 구성 성분의 비율은 상기 결합제 수지(A) 내의 (A3)로부터 유도되는 구성 성분의 몰수에 대하여 5 내지 80몰%인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 7

기관 상부에 착색 감광성 수지 조성물을 도포하고 소정의 패턴으로 노광, 현상하여 형성되는 컬러층을 포함하여 이루어진 컬러필터에 있어서,

상기 착색 감광성 수지 조성물은 제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 착색 감광성 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 8

제7항의 컬러필터를 구비한 액정표시장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 착색 감광성 수지 조성물, 컬러필터 및 이를 구비한 액정표시장치에 관한 것이다.

배경기술

컬러필터는 촬상(撮像)소자, 액정표시장치(LCD) 등에 널리 이용되는 것으로, 그 응용 범위가 급속히 확대되고 있다. 컬러 액정표시장치나 촬상소자 등에 사용되는 컬러필터는 통상 블랙 매트릭스가 패턴 형성된 기관상에 적색, 녹색 및 청색의 각 색에 상당하는 안료를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅에 의해 균일하게 도포한 후, 가열 건조(이하, 예비 소성이라고 하는 경우도 있음)하여 형성된 도막을 노광, 현상하고, 필요에 따라 더 가열 경화(이하, 후 소성이라고 하는 경우도 있음)하는 조작을 색마다 반복하여 각 색의 화소를 형성함으로써 제조되고 있다. 이와 같은 착색 감광성 수지 조성물을 이용한 컬러필터는 화상 형성시 고해상성, 기관과의 우수한 밀착성, 낮은 현상잔사 등이 요구되고 있다. 또한, 최근에는 색농도가 높은 화소가 요구되고 있는

며 착색 감광성 수지 조성물에 사용되는 안료 및 카본 블랙의 함량이 높아지고 있다.

[0003] 한편, 상기와 같이 착색제의 함량이 높은 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 화소를 형성할 때에는 현상 공정 시 미노광부의 기관위에 현상잔사가 생기거나, 미노광부가 완전용해 타입이 아닌 박리 타입으로 현상됨으로써 현상액 필터를 막히게 하거나 공정 중에 용해되지 않고 남아 있는 불순물이 화소 및 비화소부 기관에 붙어버리는 문제를 안고 있다. 또한, 노광부에 형성되는 화소의 감도 역시 충분하지 않아 도막의 표면 불량이 생기거나 막경도가 부족한 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 고농도 착색 재료를 함유해도 현상성이 우수한 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 전술한 착색 감광성 수지 조성물을 이용함으로써 화소를 형성할 때 화소부에 표면 불량 등이 발생하지 않고 감도가 우수한 고품질의 컬러필터를 제공하는 것이다.

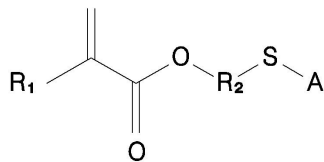
과제 해결수단

[0005] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은,

[0006] 결합제 수지(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 착색 재료(D) 및 용제(E)를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물로서, 상기 결합제 수지(A)는 하기 (A1) 내지 (A3) 화합물을 공중합하여 얻어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0007] (A1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물

[0008] <화학식 1>



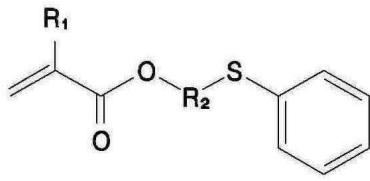
[0009] (상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 치환 또는 비치환된 2가 C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이며, A는 치환 또는 비치환된 벤젠기, 시클로헥실기, C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이고, 이때 R₂ 및 A의 치환체는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, C₁~C₆의 알킬기, C₁~C₃의 퍼할로젠화 알킬기, 히드록시기, C₁~C₆의 케톤기, C₁~C₆의 에스테르기, N,N-(C₁-C₃) 알킬 치환된 아미드기 또는 이들 치환기의 1종 이상을 포함하는 조합물이다.)

[0011] (A2): (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물

[0012] (A3): 불포화 카르복실산

[0013] 또한, 상기 (A1) 화합물은 하기 화학식 6으로 표현되는 화합물 중에서 적어도 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0014] <화학식 6>



- [0015]
- [0016] (상기 화학식6에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 치환 또는 비치환된 2가 C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이며, 이때 R₂의 치환체는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, C₁~C₆의 알킬기, C₁~C₃의 퍼할로젠화 알킬기, 히드록시기, C₁~C₆의 케톤기, C₁~C₆의 에스테르기, N,N-(C₁-C₃) 알킬 치환된 아미드기 또는 이들 치환기의 1종 이상을 포함하는 조합물이다.)
- [0017] 또한, 상기 결합제 수지(A)는 상기 공중합체에 1분자 중에 불포화 결합과 에폭시기를 갖는 화합물(A4)를 더 반응시켜 얻어지는 불포화기 함유 수지인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0018]
- [0019] 또한, 상기 (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물(A2)는 방향족 비닐화합물 또는 N-치환 말레이미드인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0020] 또한, 상기 결합제 수지(A)의 구성 성분의 합계 몰수에 대한 상기 (A1), (A2) 및 (A3)의 각각으로부터 유도되는 구성 성분의 비율은, (A1)으로부터 유도되는 구성 단위는 2 내지 50몰%이고, (A2)로부터 유도되는 구성 단위는 2 내지 50몰%이며, (A3)로부터 유도되는 구성 단위는 2 내지 70몰%인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0021] 또한, 상기 (A4)로부터 유도되는 구성 성분의 비율은 상기 결합제 수지(A) 내의 (A3)로부터 유도되는 구성 성분의 몰수에 대하여 5 내지 80몰%인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0022] 본 발명은 또한, 기관 상부에 착색 감광성 수지 조성물을 도포하고 소정의 패턴으로 노광, 현상하여 형성되는 컬러층을 포함하여 이루어진 컬러필터에 있어서,
- [0023] 상기 착색 감광성 수지 조성물은 전술한 착색 감광성 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 컬러필터를 제공한다.
- [0024] 본 발명은 또한, 전술한 컬러필터를 구비한 액정표시장치를 제공한다.

효과

- [0025] 본 발명에 따르면 고농도 착색 재료를 함유해도 현상성이 우수한 착색 감광성수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 상기 착색 감광성 수지 조성물을 이용하여 화소를 형성할 때, 화소부에 표면 불량 등이 발생하지 않고 감도가 우수한 착색 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

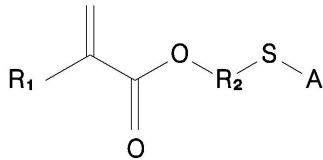
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명은 결합제 수지(A), 광중합성 화합물(B), 광중합 개시제(C), 착색 재료(D) 및 용제(E)를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물로서, 상기 결합제 수지(A)는 하기 (A1), (A2) 및 (A3)를 공중합하여 얻어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 특별히 제한되지는 않으나, 상기 착색 감광성 수지 조성물에 포함되는 용제(E)에는 임의로 그 밖의 첨가제(F)가 용해 또는 분산되어 있는 것이 바람직하다.

[0028] (A1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물

[0029] <화학식 1>



[0030]

[0031] (상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 치환 또는 비치환된 2가 C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이며, A는 치환 또는 비치환된 벤젠기, 시클로헥실기, C₁~C₆의 알킬기 또는 알케닐기이고, 이때 R₂ 및 A의 치환체는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, C₁~C₆의 알킬기, C₁~C₃의 퍼할로겐화 알킬기, 히드록시기, C₁~C₆의 케톤기, C₁~C₆의 에스테르기, N,N-(C₁-C₃) 알킬 치환된 아미드기 또는 이들 치환기의 1종 이상을 포함하는 조합물이다.)

[0032] (A2): (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물

[0033] (A3): 불포화 카르복실산

[0034] 결합제 수지(A)

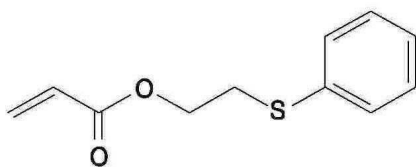
[0035] 상기 결합제 수지(A)는 통상 광이나 열의 작용에 의한 반응성 및 알칼리 용해성을 갖고, 착색 재료의 분산매로서 작용한다.

[0036] 본 발명에 따른 결합제 수지(A)는 상기 (A1), (A2) 및 (A3)의 화합물의 중합(이는 공중합도 포함하는 개념이다)으로 얻어질 수 있는 구성 단위를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 한다. 상기 결합제 수지(A)는 상기의 단량체 이외에도 다른 단량체들을 추가하여 함께 중합 가능하다. 즉, 상기의 (A1) 내지 (A3) 이외의 단량체가 더 포함되어 공중합되는 경우에도 본 발명에 포함된다.

[0037] 본 발명의 실시 형태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(A1)의 구체적인 예는 하기와 같다.

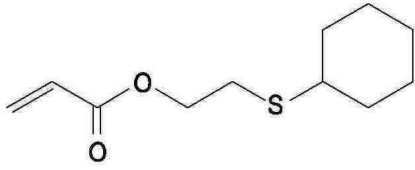
[0038]

[0039] <화학식 2>



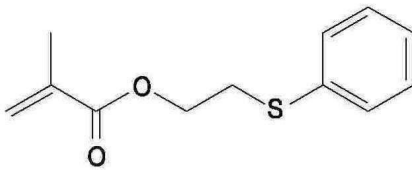
[0040]

[0041] <화학식 3>



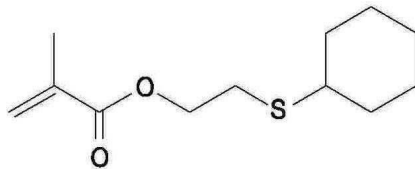
[0042]

[0043] <화학식 4>



[0044]

[0045] <화학식 5>

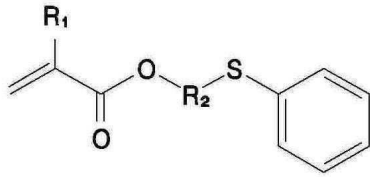


[0046]

[0047] 상기 (A1) 화합물의 보다 구체적인 예로서는, 2-페닐티오에틸(메타)아크릴레이트, 헥실티오에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0048] 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(A1)은 하기 화학식 6으로 표현되는 화합물 중에서 적어도 하나 이상이 선택되는 것이 보다 바람직하다. 하기 화학식 6 화합물을 이용하여 화소를 형성할 때 현상성 및 표면 현상이 더욱 우수하기 때문이다.

[0049] <화학식 6>



[0050]

[0051] (상기 식에서, R₁, R₂는 화학식 1에서 설명된 것과 동일하다)

[0052] 보다 구체적인 예로서는, 2-페닐티오에틸(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0053] 본 발명에 있어서 (A1) 및 (A3)과 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 화합물(A2)로서는, 방향족 비닐화합물, N-치환말레이미드계 화합물, 불포화 카르복실산의 비치환 또는 치환 알킬에스테르, 치환식 치환기를 포함하는 불포화 카르복실산 에스테르 화합물, 카르복실산비닐에스테르계, 옥세탄기를 포함하는 불포화 옥세타닐계 등을 들 수 있다. 상기 화합물 중, 방향족 비닐화합물, N-치환말레이미드계 화합물이 감도 및 밀착성 향상의 면에서 보다 바람직하다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

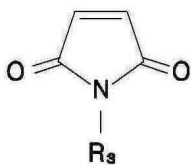
[0054]

[0055] 상기 (A2) 화합물 중 방향족 비닐화합물로서는, 비닐톨루엔, 스티렌, α-메틸스티렌, α-클로로스티렌, 디비닐벤젠 등을 들 수 있고, 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 상기 비닐톨루엔을 추가 단량체로 사용하여 결합제 수지를 제조하고, 상기 제조된 결합제 수지를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물의 성능을 테스트한 결과 감도 및 밀착성 등의 효과가 우수해지는 것을 발견하였다.

[0056]

[0057] 또한, 상기 N-치환 말레이미드계 화합물로서는, 하기의 화학식 7로 표현되는 화합물을 예시할 수 있다.

[0058] <화학식 7>



[0059]

[0060] 상기 화학식 7에서, R₃는 헤테로 원자가 포함되거나 포함되지 않은 C₁~C₂₀의 지방족 또는 방향족 탄화수소이다. 상기 R₃의 구체적 예로는 페닐기, 벤질기, 나프틸기, 시클로헥실기, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있으며, 특히 벤질기 및 시클로헥실기가 바람직하다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 불포화 카르복실산의 비치환 또는 치환 알킬에스테르 화합물계로서는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 아미노에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 상기 치환식 치환기를 포함하는 불포화 카르복실산 에스테르 화합물계로서는, 시클로헥틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 메틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥틸(메타)아크릴레이트, 시클

로옥틸(메타)아크릴레이트, 멘틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥테닐(메타)아크릴레이트, 시클로헥세닐(메타)아크릴레이트, 시클로헥테닐(메타)아크릴레이트, 시클로옥테닐(메타)아크릴레이트, 멘타디에닐(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 피나닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 노르보르닐(메타)아크릴레이트, 피네닐(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0063] 또한, 상기 카르복실산비닐에스테르계 화합물로서는, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0064] 또한, 상기 옥세탄기를 포함하는 불포화 옥세타닐계 화합물로서는, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플로로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-펜타플로로에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2-디플로로옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2,4-트리플로로옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2,4,4-테트라플로로옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 2-에틸-3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플로로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-펜타플로로에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 2, 2-디플로로-3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2,4-트리플로로옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2,4,4-테트라플로로옥세탄 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서, 불포화 카르복실기를 갖는 화합물(A3)으로서의 중합이 가능한 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실산 화합물이라면 제한되지 않으며, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 구체적인 일례로 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산류; 푸마르산, 메사콘산, 이타콘산 등의 디카르복실산류; 및 이것들 디카르복실산의 무수물; ω -카르복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등의 양 말단에 카르복실기와 수산기를 갖는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트 류 등을 들 수 있다. 상기 중 아크릴산, 메타크릴산이 공중합반응성 및 현상액에 대한 용해성이 우수하여 바람직하다.

[0066] 본 발명에서 사용되는 (A1)~(A3)을 공중합하여 얻어지는 공중합체, 즉 결합제 수지(A)에 있어서, (A1)~(A3) 각각으로부터 유도되는 구성 성분의 비율은 상기의 공중합체를 구성하는 구성 성분의 합계 몰수에 대하여 몰 분율로 하기의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0067] (A1)로부터 유도되는 구성단위 : 2 내지 50몰%,

[0068] (A2)로부터 유도되는 구성단위 : 2 내지 50몰%,

[0069] (A3)로부터 유도되는 구성단위 : 2 내지 70몰%

[0070] 본 발명의 실시형태에 있어서, 상기 공중합체의 제조방법으로는 (A1) 내지 (A3)를 공중합시켜 얻어지는 경우라면 특별히 제한되지 않고, 종래 공지되어 있는 각종 중합방법이 사용될 수 있으며, 공지의 중합방법 중에서 용액중합법이 보다 바람직하다. 또한, 중합 온도나 중합 시간은 도입되는 단량체의 종류나 비율, 목표 결합제 수지 분자량 및 산가에 따라 다르지만 바람직하게는 60℃ 내지 130℃에서 1 내지 10시간 동안 중합시키는 것이다. 그리고, 상기의 공정에서 중합 개시제의 일부 또는 전량을 플라스크에 넣을 수도 있고, (A1), (A2) 및 (A3)의 일부 또는 전량을 플라스크에 넣을 수도 있다.

[0071] 또한, 상기의 공정에서 용매를 이용하는 경우에는, 통상의 라디칼 중합 반응시 사용되는 용매를 이용할 수 있으며, 구체적으로는, 테트라히드로퓨란, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에틸, 디에틸렌글리콜디메틸에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 초산에틸, 초산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에틸아세테이트, 3-

메톡시부틸아세테이트, 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 클로로포름, 디메틸설폭사이드 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0072] 또한, 상기의 공정에 사용되는 중합 개시제로는 통상 사용되는 중합 개시제를 첨가할 수 있으며, 특별히 제한되지는 않는다. 구체적으로는 디소프로필벤젠 히드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물; 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸바레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 질소 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0073] 또한, 분자량이나 분자량 분포를 제어하기 위해 예를 들면, n-도데실머캅토, 머캅토초산, 머캅토초산메틸 등의 머캅토계 연쇄 이동제, α-메틸스티렌 다이머 등을 연쇄 이동제로서 사용할 수도 있다. 상기 α-메틸스티렌 다이머 또는 머캅토 화합물의 사용량은 (A1), (A2) 및 (A3)의 합계량에 대하여 질량 기준으로 0.005 내지 5%이다. 또한, 상기의 중합 조건은 제조 설비나 중합에 의한 발열량 등을 고려하여 투입 방법이나 반응 온도를 적절하게 조정할 수도 있다.

[0074] 발명의 실시형태의 착색 감광성 수지 조성물에 함유되는 결합제 수지(A)는 (A1), (A2) 및 (A3)을 공중합하여 얻어지는 공중합체에 1분자 중에 불포화 결합과 에폭시기를 갖는 화합물(A4)를 더 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 상기의 공중합체에 (A4)를 부가함으로써 결합제 수지에 광/열경화성을 부여할 수 있다.

[0075] 발명의 상기 1 분자 중에 불포화 결합과 에폭시기를 갖는 화합물(A4)의 구체적인 예로서는 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, 메틸글리시딜(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서 글리시딜(메타)아크릴레이트가 보다 바람직하게 사용된다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 결합제 수지(A) 내의 (A4)로부터 유도되는 구성 단위의 비율은 상기 결합제 수지(A) 내의 (A3)로부터 유도되는 구성 성분의 몰수에 대하여 5 내지 80몰%인 것이 바람직하며, 10 내지 70몰%가 보다 바람직하다. (A4)의 조성비가 상기 범위 내에 있으면 충분한 광경화성이나 열경화성이 얻어져 감도와 연필 경도가 양립되고 신뢰성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0077] 본 발명의 실시형태에 있어서, 결합제 수지(A)는 상기의 (A1), (A2) 및 (A3)을 공중합하여 얻어지는 공중합체와 (A4)를, 예를 들면 이하와 같은 방법으로 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0078] 플라스크내 분위기를 질소에서 공기로 치환하고, 상기 공중합체(A3)로부터 유도되는 구성 단위에 대하여 몰분율로 5 내지 80몰%의 (A4), 카르복실기와 에폭시기의 반응 촉매로서, 예를 들면 트리스디메틸아미노메틸페놀을 (A1) 내지 (A4)의 합계량에 대하여 질량 기준으로 0.01 내지 5% 및 중합금지제로서, 예를 들면 히드로퀴논을 (A1) 내지 (A4)의 합계량에 대하여 질량 기준으로 0.001 내지 5%를 플라스크내에 넣고 60 내지 130℃에서 1 내지 10시간 반응시킴으로써, 상기의 공중합체와 (A4)를 반응시킬 수 있다. 또한, 중합 조건과 마찬가지로 제조 설비나 중합에 의한 발열량 등을 고려하여 투입 방법이나 반응 온도를 적절하게 조정할 수도 있다.

[0079] 본 발명의 결합제 수지(A)는 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 총 100 질량 대비 10 내지 80질량부로 포함되는 것이 바람직하고, 20 내지 70질량부로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위이면 현상시에 잔사가 남지않고 요구하는 도막을 이룰 수 있기 때문에 바람직하다.

[0080] 또한, 본 발명의 결합제 수지(A)는 특별히 제한되지는 않으나, 그의 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량이 3,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하고, 5,000 내지 50,000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 결합제 수지(A)의 중량평균분자량이 3,000 내지 100,000의 범위에 있으면 현상시에 막 감소가 생기기 어렵고, 비화소 부분의 누락성이 양호한 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0081]

[0082] 결합제 수지(A)의 분자량 분포[중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)]는 1.5 내지 6.0인 것이 바람직하고, 1.8 내지 4.0인 것이 보다 바람직하다. 분자량 분포[중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)]가 1.5 내지 6.0이면 현상성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0083] 광중합성 화합물(B)

[0084] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 함유되는 광중합성 화합물(B)은 광 및 후술하는 광중합 개시제의 작용으로 중합할 수 있는 화합물로서, 단관능 단량체, 2관능 단량체, 그 밖의 다관능 단량체 등을 들 수 있다.

[0085] 본 발명에 사용되는 광중합성 화합물(B)은 착색 감광성 수지 조성물의 현상성, 감도, 밀착성, 표면문제 등을 개량하기 위해 관능기의 구조나 관능기 수가 다른 2개 또는 그 이상의 광중합성 화합물을 혼합하여 사용할 수 있으며, 그 범위에 제한을 두지 않는다.

[0086] 단관능 단량체의 구체예로는 노닐페닐카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0087] 2관능 단량체의 구체예로는 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 비스(아크릴로일옥시에틸)에테르, 3-메틸펜탄디올디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0088] 그 밖의 다관능 단량체의 구체예로서는 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에톡실레이트트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 프로폭실레이트트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 에톡실레이트디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 프로폭실레이트디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0089] 이들 중에서 2관능 이상의 다관능 단량체가 바람직하게 사용된다.

[0090] 광중합성 화합물(B)은 결합제 수지(A) 및 광중합성 화합물(B)의 합계 100질량부에 대하여, 통상 1 내지 60질량부, 바람직하게는 5 내지 50질량부의 범위에서 사용된다. 광중합성 화합물(B)이 상기의 기준으로 1 내지 60질량부의 범위이면 화소부의 강도나 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0091] 광중합 개시제(C)

[0092] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 함유되는 광중합 개시제(C)는 제한되지 않으나 트리아진계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물 및 옥심 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다. 상기한 광중합 개시제(C)를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물은 고감도이고, 이 조성물을 사용하여 형성되는 막은 그 화소부의 강도나 표면 평활성이 양호해진다.

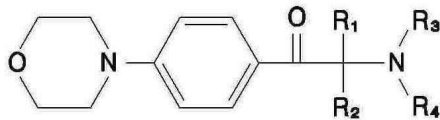
[0093] 또한, 광중합 개시제(C)에 광중합 개시 보조제(C-1)을 병용하면, 이들을 함유하는 착색 감광성 수지 조성물은

더욱 고감도가 되어 이 조성물을 사용하여 컬러필터를 형성할 때의 생산성이 향상되므로 바람직하다.

[0094] 상기의 트리아진계 화합물로서는, 예를 들면 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시나프틸)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-피페로닐-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸퓨란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(퓨란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0095] 또한, 상기의 아세토페논계 화합물로서는, 예를 들면, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온의 올리고머 등을 들 수 있다. 아세토페논계 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 8로 나타내지는 화합물을 들 수 있다.

[0096] <화학식 8>



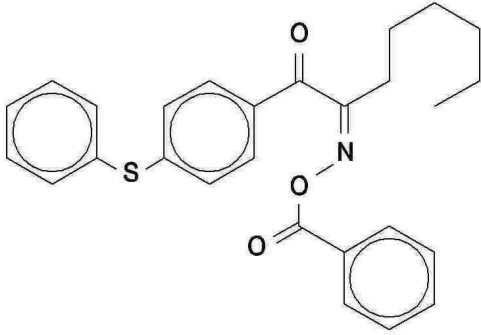
[0097] [0098] 상기 화학식 8 중, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환될 수도 있는 페닐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환될 수도 있는 벤질기 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환될 수도 있는 나프틸기를 나타낸다.

[0099] 상기 화학식 8로 표시되는 화합물의 구체예로는 2-메틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)에탄-1-온, 2-에틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)에탄-1-온, 2-프로필-2-아미노(4-모르폴리노페닐)에탄-1-온, 2-부틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)에탄-1-온, 2-메틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)프로판-1-온, 2-메틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-에틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)프로판-1-온, 2-에틸-2-아미노(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-메틸-2-메틸아미노(4-모르폴리노페닐)프로판-1-온, 2-메틸-2-디메틸아미노(4-모르폴리노페닐)프로판-1-온, 2-메틸-2-디에틸아미노(4-모르폴리노페닐)프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0100] 상기의 비이미다졸 화합물로서는, 예를 들면 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(알콕시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(트리알콕시페닐)비이미다졸, 4,4',5,5' 위치의 페닐기가 카르보알콕시기에 의해 치환되어 있는 이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸이 바람직하게 사용된다.

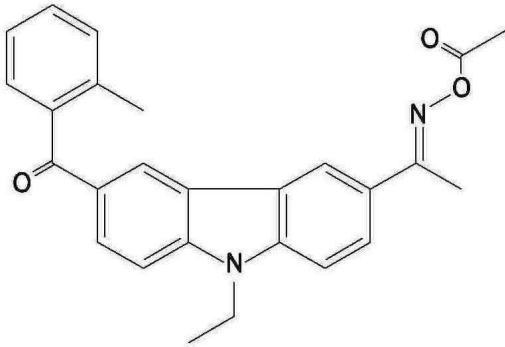
[0101] 상기의 옥심 화합물로서는, 하기의 화학식 9, 10, 11로 나타내지는 화합물 등을 들 수 있다.

[0102] <화학식 9 >



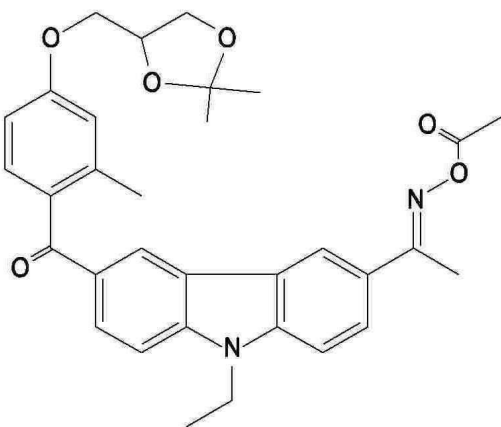
[0103]

[0104] <화학식 10 >



[0105]

[0106] <화학식 11 >



[0107]

[0108] 또한, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 정도이면 이 분야에서 통상 사용되고 있는 그 밖의 광중합 개시제 등을 추가로 병용할 수도 있다. 그 밖의 광중합 개시제로서는, 예를 들면 벤조인계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오

크산톤계 화합물, 안트라센계 화합물, 다관능 티올화합물 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [0109] 벤조인계 화합물로서는, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0110] 벤조페논계 화합물로서는, 예를 들면 벤조페논, 0-벤조일벤조산 메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술퍼드, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0111] 티오크산톤계 화합물로서는, 예를 들면 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0112] 안트라센계 화합물로서는, 예를 들면 9,10-디메톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 2-에틸-9,10-디에톡시안트라센 등을 들 수 있다.
- [0113] 다관능 티올화합물로서는, 예를 들면, 트리스-(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸-이소시아눌레이트, 트리메틸올프로판트리스-3-머캅토프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스-3-머캅토프로피오네이트, 디펜타에리트리톨테트라키스-3-머캅토프로피오네이트 등을 들 수 있다.
- [0114] 그 밖에 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 10-부틸-2-클로로아크리돈, 2-에틸안트라퀴논, 벤질, 9,10-페난트렌퀴논, 캄포퀴논, 페닐클리옥실산 메틸, 티타노센 화합물 등을 그 밖의 광중합 개시제로서 들 수 있다.
- [0115] 또한, 광중합 개시제(C)에는 광중합 개시 보조제(C-1)을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0116] 광중합 개시 보조제(C-1)로서는 아민 화합물, 카르복실산 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0117] 광중합 개시 보조제 중 아민 화합물의 구체예로서는 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 지방족 아민 화합물, 4-디메틸아미노벤조산 메틸, 4-디메틸아미노벤조산 에틸, 4-디메틸아미노벤조산 이소아밀, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 벤조산 2-디메틸아미노에틸, N,N-디메틸과라툴루이딘, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(통칭: 미힐러 케톤), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 방향족 아민 화합물을 들 수 있다. 아민 화합물로서는 방향족 아민 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0118] 카르복실산 화합물의 구체예로서는 페닐티오아세트산, 메틸페닐티오아세트산, 에틸페닐티오아세트산, 메틸에틸페닐티오아세트산, 디메틸페닐티오아세트산, 메톡시페닐티오아세트산, 디메톡시페닐티오아세트산, 클로로페닐티오아세트산, 디클로로페닐티오아세트산, N-페닐글리신, 페녹시아세트산, 나프틸티오아세트산, N-나프틸글리신, 나프톡시아세트산 등의 방향족 헤테로아세트산류를 들 수 있다.
- [0119] 광중합 개시제(C)의 사용량은 결합제 수지(A) 및 광중합성 화합물(B)의 합계 100질량부에 대하여, 통상 0.1 내지 40질량부, 바람직하게는 1 내지 30질량부고, 광중합 개시 보조제(C-1)의 사용량은 상기의 기준으로, 통상 0.1 내지 50질량부, 바람직하게는 1 내지 40질량부다.
- [0120] 광중합 개시제(C)의 사용량이 상기의 범위에 있으면 착색 감광성 수지 조성물이 고감도화되어 이 조성물을 사용하여 형성한 화소부의 강도나, 이 화소부의 표면에서의 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 또한, 광중합 개시 보조제(C-1)의 사용량이 상기의 범위에 있으면 착색 감광성 수지 조성물의 감도가 더 높아지고, 이 조성물을 사용하여 형성되는 컬러필터의 생산성이 향상되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0121] 착색 재료(D)
- [0122] 본 발명에서 사용되는 착색 재료(D)는 통상 안료로서 안료 분산 레지스트에 통상 사용되는 유기 안료 또는 무기 안료인 것이 바람직하다. 필요에 따라 염료를 사용할 수도 있으며 본 발명에 포함된다.

- [0123] 무기 안료로서는 금속 산화물이나 금속 착염 등의 금속 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는 철, 코발트, 알루미늄, 카드뮴, 납, 구리, 티탄, 마그네슘, 크롬, 아연, 안티몬 등의 금속의 산화물 또는 복합 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0124] 상기 유기 안료 및 무기 안료로서, 구체적으로는 색지수(The society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트로 분류되어 있는 화합물을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 이하와 같은 색지수(C.I.) 번호의 안료를 들 수 있지만, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0125] C.I. 피그먼트 옐로우 20, 24, 31, 53, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 180 및 185
- [0126] C.I. 피그먼트 오렌지 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 및 71
- [0127] C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 176, 177, 180, 192, 215, 216, 224, 242, 254, 255 및 264
- [0128] C.I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37 및 38
- [0129] C.I. 피그먼트 블루 15(15:3, 15:4, 15:6등), 21, 28, 60, 64 및 76
- [0130] C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 15, 25, 36, 47 및 58
- [0131] C.I. 피그먼트 브라운 28
- [0132] C.I. 피그먼트 블랙 1 및 7 등
- [0133] 이들 착색 재료(D)는 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 착색 재료(D)의 함유량은 착색 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분량을 기준으로 하여 통상 3 내지 60질량%, 바람직하게는 5 내지 55질량%의 범위이다. 착색 재료(D)의 함유량이 상기의 기준으로 3 내지 60질량%의 범위이면 박막을 형성하여도 화소의 색 농도가 충분하고, 현상시 비화소부의 누락성이 저하되지 않기 때문에 잔사가 발생하기 어려운 경향이 있으므로 바람직하다.
- [0134] 용제(E)
- [0135] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 함유되는 용제(E)는 특별히 제한되지 않으며 착색 감광성 수지 조성물의 분야에서 사용되고 있는 각종 유기 용제를 사용할 수 있다.
- [0136] 그의 구체예로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트 등의 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥사놀, 시클로헥사놀, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸 등의 에스테르류, γ -부티롤락톤 등의 환상 에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0137] 상기의 용제 중, 도포성, 건조성면에서 바람직하게는 상기 용제 중에서 비점이 100℃ 내지 200℃인 유기 용제를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 3-에톡시프로피온산 에틸이나, 3-메톡시프로피온산 메틸 등의 에스테르류를 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 아세테이트, 시클로헥사논, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피

온산 메틸 등을 들 수 있다.

- [0138] 이들 용제(E)는 각각 단독으로 또는 2종류 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0139] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 중의 용제(E)의 함유량은 그것을 포함하는 착색 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여 질량 분율로, 통상 60 내지 90질량%, 바람직하게는 70 내지 85질량%이다. 용제(E)의 함유량이 상기의 기준으로 60 내지 90질량%의 범위이면 롤 코터, 스핀 코터, 슬릿 앤드 스핀 코터, 슬릿 코터(다이 코터라고도 하는 경우가 있음), 잉크젯 등의 도포 장치로 도포했을 때 도포성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0140] 첨가제(F)
- [0141] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는 필요에 따라 충전제, 다른 고분자 화합물, 경화제, 안료 분산제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등의 첨가제(F)를 병행하는 것도 가능하다.
- [0142] 충전제의 구체적인 예는 유리, 실리카, 알루미늄 등이 예시된다.
- [0143] 다른 고분자 화합물로서는 구체적으로 에폭시 수지, 말레이미드 수지 등의 경화성 수지, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 폴리플루오로알킬아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등의 열가소성 수지 등을 들 수 있다.
- [0144] 경화제는 심부 경화 및 기계적 강도를 높이기 위해 사용되며, 경화제로서는 에폭시 화합물, 다관능 이소시아네이트 화합물, 멜라민 화합물, 옥세탄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0145] 상기 경화제에서 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 비스페놀 A계 에폭시 수지, 수소화 비스페놀 A계 에폭시 수지, 비스페놀 F계 에폭시 수지, 수소화 비스페놀 F계 에폭시 수지, 노블락형 에폭시 수지, 기타 방향족계 에폭시 수지, 지환족계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 수지, 글리시딜아민계 수지, 또는 이러한 에폭시 수지의 브롬화 유도체, 에폭시 수지 및 그 브롬화 유도체 이외의 지방족, 지환족 또는 방향족 에폭시 화합물, 부타디엔(공)중합체 에폭시화물, 이소프렌(공)중합체 에폭시화물, 글리시딜(메타)아크릴레이트(공)중합체, 트리글리시딜이소시아놀레이트 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기 경화제에서 옥세탄 화합물로서는, 예를 들면, 카르보네이트비스옥세탄, 크실렌비스옥세탄, 아디페이트비스옥세탄, 테레프탈레이트비스옥세탄, 시클로헥산 디카르복실산비스옥세탄 등을 들 수 있다.
- [0147] 상기 경화제에서 경화제와 함께 에폭시 화합물의 에폭시기, 옥세탄 화합물의 옥세탄 골격을 개환 중합하게 할 수 있는 경화 보조 화합물을 포함할 수 있다. 경화 보조 화합물로서는, 예를 들면, 다가 카르본산류, 다가 카르본산 무수물류, 산 발생제 등을 들 수 있다.
- [0148] 카르본산 무수물류로서, 에폭시 수지 경화제로서 시판되는 것을 이용할 수 있다. 그 에폭시 수지 경화제로서는, 예를 들면, 상품명(아데카하도나 EH-700)(아데카공업(주) 제조), 상품명(리카싯도 HH)(신일본이화(주) 제조), 상품명(MH-700)(신일본이화(주) 제조) 등을 들 수 있다. 상기 경화제는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0149] 안료 분산제로서는 시판되는 계면 활성제를 이용할 수 있고, 예를 들면 실리콘계, 불소계, 에스테르계, 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성 등의 계면 활성제 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 상기의 계면 활성제로서, 예를 들면 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리에틸렌글리콜디에스테르류, 소르비탄 지방산 에스테르류, 지방산 변성 폴리에스테르류, 3급 아민 변성 폴리우레탄류, 폴리에틸렌이민류 등이 있으며 이외에, 상품명으로 KP(신에프스 가가꾸 고교(주) 제조), 폴

리플로우(POLYFLOW)(교에이샤 가가꾸쥬 제조), 에프톱(EFTOP)(토켄 프로덕츠사 제조), 메가팩(MEGAFAC)(다이닛 본 잉크 가가꾸 고교쥬 제조), 플로라드(Flourad)(스미또모 쓰리엠쥬 제조), 아사히가드(Asahi guard), 서플론(Surflon)(이상, 아사히 글라스쥬 제조), 솔스퍼스(SOLSPERSE)(제네까쥬 제조), EFKA(EFKA 케미칼스사 제조), PB 821(아지노모또쥬 제조) 등을 들 수 있다.

[0150] 밀착 촉진제로서, 예를 들면 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐 트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토 프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0151] 이들 밀착 촉진제는 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0152] 레지스트 고형분 대비 농도는, 통상 0.01 내지 10질량%, 바람직하게는 0.05 내지 2 질량%이다.

[0153] 산화 방지제로서는 구체적으로 2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 등 힌더드페놀계를 들 수 있다.

[0154] 자외선 흡수제로서는 구체적으로 2-(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-5-클로로벤조티리아졸, 알콕시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0155] 응집 방지제로서는 구체적으로 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.

[0156] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 이하와 같은 방법에 의해 제조할 수 있다. 착색 재료(D)를 미리 용제(E)와 혼합하여 착색 재료의 평균 입경이 0.2 μ m 이하 정도가 될 때까지 비드 밀 등을 이용하여 분산시킨다. 이때, 필요에 따라 안료 분산제가 사용되고, 또한 결합제 수지(A)의 일부 또는 전부가 배합되는 경우도 있다. 얻어진 분산액(이하, 밀 베이스라고 하는 경우도 있음)에 결합제 수지(A)의 나머지, 광중합성 화합물(B) 및 광중합 개시제(C), 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분, 필요에 따라 추가의 용제를 소정의 농도가 되도록 더 첨가하여 목적하는 착색 감광성 수지 조성물을 얻는다.

[0157] 이하에서는 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물의 패턴 형성방법을 설명한다.

[0158] 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물의 패턴 형성방법은, 진술한 착색 감광성 수지 조성물을 기재상에 도포하는 단계, 상기 착색 감광성 수지 조성물의 일부 영역을 선택적으로 노광하는 단계, 및 상기 착색 감광성 수지 조성물의 노광 영역 또는 비노광 영역을 제거하는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0159] 그 일례로서, 이하와 같이하여 기재 상에 도포하고, 광 경화 및 현상을 하여 패턴을 형성하게 되고, 블랙 매트릭스 또는 착색 화소(착색 화상)로 사용할 수 있게 된다.

[0160] 우선, 본 발명의 조성물을 기재(제한되지 않음, 통상은 유리 혹은 실리콘 웨이퍼) 또는 먼저 형성된 착색 감광성 수지 조성물의 고형분을 포함하는 층 위에 도포하여 예비 건조함으로써 용제 등의 휘발 성분을 제거하여 평활한 도막을 얻는다. 이 때의 도막의 두께는 대개 1 내지 3 μ m 정도이다. 이와 같이하여 얻어진 도막에 목적하는 패턴을 얻기 위해 마스크를 통해 특정 영역에 자외선을 조사한다. 이때, 노광부 전체에 균일하게 평행 광선이 조사되고, 마스크와 기판이 정확히 위치가 맞도록 마스크 얼라이너나 스테퍼 등의 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이후, 경화가 종료된 도막을 알칼리 수용액에 접촉시켜 비노광 영역을 용해시키고 현상함으로써 목적하는 패턴을 제조할 수 있게 된다. 현상 후, 필요에 따라 150 내지 230 $^{\circ}$ C에서 10 내지 60분 정도의 후건조를

실시할 수 있다.

- [0161] 패턴화 노광 후의 현상에 사용하는 현상액은 통상 알칼리성 화합물과 계면 활성제를 포함하는 수용액이다.
- [0162] 알칼리성 화합물은 무기 및 유기 알칼리성 화합물 중 어느 것이어도 좋다.
- [0163] 무기 알칼리성 화합물의 구체예로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 인산수소이나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소이암모늄, 인산이수소암모늄, 인산이수소칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 붕산나트륨, 붕산칼륨, 암모니아 등을 들 수 있다.
- [0164] 또한, 유기 알칼리성 화합물의 구체예로서는 테트라메틸암모늄히드록시드, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄히드록시드, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노이소프로필아민, 디이소프로필아민, 에탄올아민 등을 들 수 있다. 이들 무기 및 유기 알칼리성 화합물은 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0165] 알칼리 현상액 중의 알칼리성 화합물의 바람직한 농도는 0.01 내지 10질량%의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.03 내지 5질량%이다.
- [0166] 알칼리 현상액 중의 계면 활성제는 비 이온계 계면 활성제, 음 이온계 계면 활성제 또는 양 이온계 계면 활성제 중 모두 사용할 수 있다.
- [0167] 비 이온계 계면 활성제의 구체예로서는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌아릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 그 밖의 폴리옥시에틸렌 유도체, 옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민 등을 들 수 있다.
- [0168] 음이온계 계면 활성제의 구체예로서는 라우릴 알코올 황산 에스테르 나트륨이나 올레일 알코올 황산 에스테르 나트륨 등의 고급 알코올 황산 에스테르 염류, 라우릴 황산 나트륨이나 라우릴 황산 암모늄 등의 알킬황산염류, 도데실벤젠술포산 나트륨이나 도데실나프탈렌술포산 나트륨 등의 알킬아릴술포산염류 등을 들 수 있다.
- [0169] 양 이온계 계면 활성제의 구체예로서는 스테아릴아민염산염이나 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 등의 아민염 또는 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0170] 이들 계면 활성제는 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0171] 알칼리 현상액 중의 계면 활성제의 농도는, 통상 0.01 내지 10질량%, 바람직하게는 0.05 내지 8질량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5질량%이다.
- [0172] 이하에서는, 본 발명에 따른 컬러필터를 설명한다.
- [0173] 본 발명에 따른 컬러필터는 전술한 착색 감광성 수지 조성물을 소정의 패턴으로 노광, 현상하여 형성되는 컬러층을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0174] 착색 감광성 수지 조성물의 패턴 형성방법은 전술한 바에 의하고 자세한 설명은 생략한다. 전술한 바와 같이 착색 감광성 수지 용액의 도포, 건조, 얻어지는 건조 도막에의 패턴화 노광, 그리고 현상이라는 각 조작을 거쳐 감광성 수지 조성물 중의 착색 재료의 색에 상당하는 화소 또는 블랙 매트릭스가 얻어지고, 또한 이러한 조작을 컬러필터에 필요로 하는 색의 수만큼 반복함으로써 컬러필터를 얻을 수 있다. 컬러필터의 구성 및 제조방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있으므로 그에 의하고 자세한 설명은 생략한다.
- [0175] 컬러필터는 통상 블랙 매트릭스 및 적색, 녹색 및 청색의 3원색 화소를 기관상에 배치한 것이지만, 어느 색에 상당하는 착색 재료를 포함하는 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 상기의 조작을 행함으로써 그 색의 블랙 매트릭스 또는 화소를 얻고, 다른 색에 대해서도 목적하는 색에 상당하는 착색 재료를 포함하는 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 동일한 조작을 행하여 블랙 매트릭스 및 3원색 화소를 기관상에 배치할 수 있다. 물론, 블랙 매트릭스 및 3원색 중 어느 1색, 2색 또는 3색에만 본 발명의 감광성 수지 조성물을 적용할 수도 있다.
- [0176] 또한, 차광층인 블랙 매트릭스는, 본 발명의 착색(흑색으로 착색됨) 감광성 수지를 사용할 수도 있으나, 예를

들면 크롬층 등으로 형성되어 있는 것도 있으므로 블랙 매트릭스의 형성에 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용할 필요는 없다.

[0177] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 컬러필터는 면내의 막 두께차가 적고, 예를 들면 1 내지 3 μm 의 막 두께로 면내 막 두께차를 0.15 μm 이하, 나아가 0.05 μm 이하로 할 수 있다. 따라서, 이렇게 해서 얻어지는 컬러필터는 평활성이 우수하고, 이것을 컬러 액정표시장치에 조립함으로써 우수한 품질의 액정표시장치를 높은 수율로 제조할 수 있다.

[0178] 본 발명은 전술한 컬러필터를 구비한 액정표시장치도 권리에 포함하고 있다.

[0179] 본 발명의 액정표시장치는 전술한 컬러필터를 구비한 것을 제외하고는 본 기술분야에서 알려진 구성을 포함한다. 즉, 본 발명의 컬러필터를 적용할 수 있는 액정표시장치는 모두 본 발명에 포함된다. 일례로, 박막트랜지스터(TFT소자), 화소전극 및 배향층을 구비한 대향전극기관을 소정의 간격으로 마주 향하게 하고, 이 간극부에 액정재료를 주입하여 액정층으로 한 투과형의 액정표시장치를 들 수 있다. 또한, 컬러필터의 기관과 착색층 사이에 반사층을 설치한 반사형의 액정표시장치도 있다.

[0180] 또 다른 일례로, 컬러필터의 투명 전극 위에 합쳐진 TFT(박막 트랜지스터:Thin Film Transistor) 기관 및, TFT 기관이 컬러필터와 중첩하는 위치에 고정된 백라이트를 포함한 액정표시장치를 들 수 있다. 상기 TFT 기관은 컬러필터의 주변 표면을 둘러싸는 광방지 수지(light-proof resin)로 이루어진 외부 프레임, 외부 프레임 내에 부과된 네마틱 액정으로 이루어진 액정층, 액정층의 각 영역마다 제공된 다수의 화소 전극, 화소 전극이 형성된 투명 유리 기관, 및 투명 유리 기관의 노출된 표면 위에 형성된 편광판을 구비할 수 있다.

[0181] 편광판은 수직으로 가로지르는 편광 방향을 가지며, 폴리비닐알콜과 같은 유기 재료로 구성되어 있다. 다수의 화소 전극은 각각 TFT 기관의 유리 기관 위에 형성된 복수의 박막 트랜지스터와 연결되어 있다. 만일 특정의 화소 전극에 소정의 전위차가 적용되면, 소정의 전압이 특정 화소 전극과 투명 전극사이에 적용된다. 따라서, 전압에 따라 형성된 전기장이 액정층의 특정 화소 전극에 해당하는 영역의 배향을 변화시킨다.

[0182] <실시예>

[0183] 이하와 같이, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로서, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

[0184] <수지 A의 합성>

[0185] 교반기, 온도계 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 도입관을 구비한 플라스크를 준비하고, 한편, 모노머 적하 로트로서 2-페닐티오에틸아크릴레이트 52g(0.25몰), 벤zil메타크릴레이트 44g(0.25몰), 메타크릴산 12.9g(0.15몰), 비닐톨루엔 41.3g(0.35몰), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 4g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 40g를 투입후 교반 혼합하여 준비하고, 연쇄 이동제 적하조로서, n-도데칸티올6g, PGMEA 24g를 넣고 교반 혼합한 것을 준비했다. 이후 플라스크에 PGMEA 395g를 도입하고 플라스크내 분위기를 공기에서 질소로 한 후 교반하면서 플라스크의 온도를 90 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온했다. 이어서 모노머 및 연쇄 이동제를 적하 로트로부터 적하를 개시했다. 적하는, 90 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서, 각각 2 h 동안 진행하고 1 h 후에 110 $^{\circ}\text{C}$ 승온하여 8 h 반응을 진행하고, 고형분 산가가 70mgKOH/g인 수지A를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 23,000 이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.4이었다.

[0186] <수지 B의 합성>

[0187] 교반기, 온도계 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 도입관을 구비한 플라스크를 준비하고, 한편, 모노머 적하 로

트로서2-페닐티오에틸아크릴레이트 52g(0.25몰), 벤질메타크릴레이트26.4g(0.15몰), 메타크릴산21.5g(0.25몰), 비닐톨루엔41.3g(0.35몰), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 4g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 40g를 투입후 교반 혼합하여 준비하고, 연쇄 이동제 적하조로서, n-도데칸티올6g, PGMEA 24g를 넣고 교반 혼합한 것을 준비했다. 이후 플라스크에 PGMEA 395g를 도입하고 플라스크내 분위기를 공기에서 질소로 한 후 교반하면서 플라스크의 온도를 90℃까지 승온했다. 이어서 모노머 및 연쇄 이동제를 적하 로트로부터 적하를 개시했다. 적하는, 90℃를 유지하면서, 각각 2 h 동안 진행하고 1 h 후에 110℃ 승온하여 5 h 유지한 뒤, 가스 도입관을 도입시켜, 산소/질소=5/95(v/v)혼합 가스의 버블링을 개시했다. 이어서, 글리시딜메타크릴레이트 21.3g(0.15몰), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 0.4g, 트리에틸아민 0.8g를 플라스크내에 투입하여 110℃에서 8시간 반응을 계속하고, 고형분 산가가 75mgKOH/g인 수지B를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 19,000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.4이었다.

[0188] <수지 C의 합성>

[0189] 교반기, 온도계 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 도입관을 구비한 플라스크를 준비하고, 한편, 모노머 적하 로트로서2-페닐티오에틸아크릴레이트 52g(0.25몰), 메틸메타크릴레이트15g(0.15몰), 메타크릴산21.5g(0.25몰), 벤질말레이미드 65.4g(0.35몰), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 4g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 40g를 투입후 교반 혼합하여 준비하고, 연쇄 이동제 적하조로서, n-도데칸티올6g, PGMEA 24g를 넣고 교반 혼합한 것을 준비했다. 이후 플라스크에 PGMEA 395g를 도입하고 플라스크내 분위기를 공기에서 질소로 한 후 교반하면서 플라스크의 온도를 90℃까지 승온했다. 이어서 모노머 및 연쇄 이동제를 적하 로트로부터 적하를 개시했다. 적하는, 90℃를 유지하면서, 각각 2 h 동안 진행하고 1 h 후에 110℃ 승온하여 5 h 유지한 뒤, 가스 도입관을 도입시켜, 산소/질소=5/95(v/v)혼합 가스의 버블링을 개시했다. 이어서, 글리시딜메타크릴레이트 21.3g(0.15몰), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 0.4g, 트리에틸아민 0.8g를 플라스크내에 투입하여 110℃에서 8시간 반응을 계속하고, 고형분 산가가 73mgKOH/g인 수지C를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 18,000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.2이었다.

[0190] <수지 D의 합성>

[0191] 교반기, 온도계 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 도입관을 구비한 플라스크를 준비하고, 한편, 모노머 적하 로트로서, 벤질메타크릴레이트88g(0.5몰), 메타크릴산12.9g(0.15몰), 비닐톨루엔41.3g(0.35몰), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 4g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 40g를 투입후 교반 혼합하여 준비하고, 연쇄 이동제 적하조로서, n-도데칸티올6g, PGMEA 24g를 넣고 교반 혼합한 것을 준비했다. 이후 플라스크에 PGMEA 395g를 도입하고 플라스크내 분위기를 공기에서 질소로 한 후 교반하면서 플라스크의 온도를 90℃까지 승온했다. 이어서 모노머 및 연쇄 이동제를 적하 로트로부터 적하를 개시했다. 적하는, 90℃를 유지하면서, 각각 2 h 동안 진행하고 1 h 후에 110℃ 승온하여 8시간 반응을 진행하고, 고형분 산가가 70mg KOH/g인 수지D를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 21,000이고, 분자량 분포 (Mw/Mn)는 2.2이었다.

[0192] <수지 E의 합성>

[0193] 교반기, 온도계 환류 냉각관, 적하 로트 및 질소 도입관을 구비한 플라스크를 준비하고, 한편, 모노머 적하 로트로서, 벤질메타크릴레이트70.4g(0.4몰), 메타크릴산21.5g(0.25몰), 비닐톨루엔41.3g(0.35몰), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 4g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 40g를 투입후 교반 혼합하여 준비하고, 연쇄 이동제 적하조로서, n-도데칸티올6g, PGMEA 24g를 넣고 교반 혼합한 것을 준비했다. 이후 플라스크에 PGMEA 395g를 도입하고 플라스크내 분위기를 공기에서 질소로 한 후 교반하면서 플라스크의 온도를 90℃까지 승온했다. 이어서 모노머 및 연쇄 이동제를 적하 로트로부터 적하를 개시했다. 적하는, 90℃를 유지하면서, 각각 2 h 동안 진행하고 1 h 후에 110℃ 승온하여 5 h 유지한 뒤, 가스 도입관을 도입시켜, 산소/질소=5/95(v/v)혼합 가스의 버블링을 개시했다. 이어서, 글리시딜메타크릴레이트 21.3g(0.15몰), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 0.4g, 트리에틸아민 0.8g를 플라스크내에 투입하여 110℃에서 8시간 반응을 계속하고, 고형분 산가가 75mgKOH/g인 수지E를 얻었다. GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 16,300 이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.2이었다.

- [0194]
- [0195] 상기의 결합제 중합체의 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)의 측정에 대해서는 GPC법을 이용하여 이하의 조건으로 행하였다.
- [0196] 장치 : HLC-8120GPC(도소(주) 제조)
- [0197] 칼럼 : TSK-GELG4000HXL + TSK-GELG2000HXL(직렬 접속)
- [0198] 칼럼 온도 : 40℃
- [0199] 이동상 용매 : 테트라히드로퓨란
- [0200] 유속 : 1.0 ml/분
- [0201] 주입량 : 50 μ l
- [0202] 검출기 : RI
- [0203] 측정 시료 농도 : 0.6 질량%(용매 = 테트라히드로퓨란)
- [0204] 교정용 표준 물질 : TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40, F-4, F-1, A-2500, A-500(도소(주) 제조)
- [0205] 상기에서 얻어진 중량평균분자량 및 수평균분자량의 비를 분자량 분포 (Mw/Mn)로 하였다.

[0206] <실시예 1>

[0207] 하기 표 1 에 기재된 각 성분 중, 미리 착색 재료(D)인 안료 및 첨가제(F)인 안료 분산제의 합계량이 안료, 안료 분산제 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 혼합물에 대하여 20질량%가 되도록 혼합하고 비드 밀을 이용하여 안료를 충분히 분산시킨 후 비드 밀을 분리하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 잔량을 포함하는 나머지 성분을 더 첨가하여 혼합함으로써 착색 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0208] 그 후, 2평방인치의 유리 기판(코닝사 제조, #1737)을 중성 세제, 물 및 알코올로 차례로 세정하고 나서 건조하였다. 이 유리 기판상에 본 발명에 따른 착색 감광성 수지 조성물(표 1)을 100mJ/cm²의 노광량(365nm)으로 노광하여 현상 공정을 생략했을 때의 후 소성 후의 막 두께가 2.0 μ m가 되도록 스핀 코팅하고, 이어서 크린 오븐 중, 100℃에서 3분간 예비 건조하였다. 냉각 후, 이 착색 감광성 수지 조성물을 도포한 기판과 석영 유리제 포토마스크(투과율을 1 내지 100%의 범위에서 계단상으로 변화시키는 패턴과 1 μ m에서 50 μ m까지의 라인/스페이스 패턴을 가짐)의 간격을 100 μ m로 하고, 우시오 덴키(주)제의 초고압 수은 램프(상품명 USH-250D)를 이용하여 대기 분위기하에 100mJ/cm²의 노광량(365nm)으로 광조사하였다. 그 후, 비 이온계 계면 활성제 0.12%와 수산화칼륨 0.06%를 포함하는 수계 현상액에 상기 도막을 26℃에서 소정 시간 담가두어 현상한 뒤, 수세 후 220℃에서 30분간 건조하였다. 얻어진 화소부에서는 표면 거칠음을 발견할 수 없었다. 또한, 비 화소부에는 기판상에 현상잔사 및 미현상 불량이 발생되지 않았다. 그리고, 현상하여도 표면 거칠음이 없는 패턴을 형성하기 위해 필요한 최저 필요 노광량은 60mJ/cm²였다.

[0209] [표 1]

[0210]

착색재료(D)	C.I. 피그먼트 그린 36	5.51부
	C.I. 피그먼트 옐로우 150	2.43부
결합제 수지(A)	수지 A(고형분 계산)	6.59부
광중합성 화합물(B)	디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (KAYARAD DPHA; 닛본 카야꾸 (주) 제조)	5.71부
광중합 개시제(C)	2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온(Irgacure 369; Ciba Specialty Chemical 사 제조)	1.06부
	4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논(EAB-F; 호도가야 카가꾸 (주) 제조)	0.49부
	에타논-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4테트라히드로피라닐옥시벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(Irgacure OXE02; Ciba Specialty Chemical 사 제조)	0.40부

용제(E)	프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트	76.00부
첨가제(F)	안료 분산제(폴리에스테르계)	1.20부
	에폭시 수지(SUMI-EPOXY ESCN-195XL; 스미또모 카가꾸 고교 (주) 제조)	0.51부
	3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	0.10부

- [0211] <실시에 2>
- [0212] 실시예 1의 수지 A를 수지 B로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타내었다.
- [0213] <실시에 3>
- [0214] 실시예 1의 수지 A를 수지 C로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타내었다.
- [0215]
- [0216] <비교예 1>
- [0217] 실시예 1의 수지 A를 수지 D로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타내었다.
- [0218] <비교예 2>
- [0219] 실시예 1의 수지 A를 수지 E로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타내었다.

[0220] [표 2]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2
감도*1(mJ/cm ²)	60	40	40	80	70
기관상 현상 잔사*2	○	○	○	X	X
현상타입*3	○	○	○	X	X
현상속도*4	○	○	○	○	○

- [0222]
- [0223] * 1 : 현상하여도 표면 거칠음이 없는 패턴을 형성하기 위해 필요한 최저 필요 노광량을 나타낸다.
- [0224] * 2 : ○ : 기관상 현상잔사 없음, X : 기관상 현상잔사 있음
- [0225] * 3 : 비 이온계 계면 활성제 0.12% 와 수산화칼륨 0.06%를 포함하는 수계 현상액에 상기 도막을 26℃에서 소정 시간 담가두어 현상시 현상타입을 관찰하였다.
- [0226] ○ : 비 노광부 도막이 현상액에서 용해되며 제거됨, X : 비 노광부 도막이 현상액에서 용해되지 않고 박리타입으로 벗겨짐.
- [0227] * 4 : 현상속도 측정은 23℃/ 0.04% KOH 하에서 스프레이 현상기로 동일조건 하에서 수행됨
- [0228] ○ : 30초 미만, X : 30 초 이상
- [0229] 상기 표 2로부터 본 발명의 결합제 수지를 포함하는 실시예의 착색 감광성 수지 조성물은 고감도이며 현상성이 우수한 컬러필터가 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

[0230] 이에 반해, 비교예의 착색 감광성 수지 조성물의 경우 감도, 현상성이 떨어져 고품질의 컬러필터를 얻을 수 없었다.