



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0109444
(43) 공개일자 2016년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/028 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/028 (2013.01)
G02B 5/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0033824
(22) 출원일자 2015년03월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
(72) 발명자
배진철
서울특별시 은평구 진흥로11길 8-7, 우성주택 B0
1호 (대조동)
권봉일
서울특별시 강동구 구천면로15길 27(천호동)
김우태
경기도 평택시 포승읍 포승공단순환로 403,
101-106동 (포승삼부르네상스1단지아파트)
(74) 대리인
특허법인다래

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **청색 감광성 수지 조성물, 컬러필터 및 이를 포함하는 액정표시장치**

(57) 요약

본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제로 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물을 청색 안료에 사용함으로써, 밀착력이 우수하여 박리가 발생하지 않으며, 액정버블 현상을 개선할 수 있다.

또한, 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 컬러필터 및 액정표시장치는 패턴의 유실이 없기 때문에 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/0007 (2013.01)

명세서

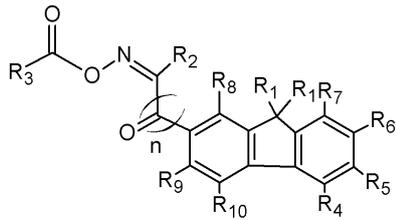
청구범위

청구항 1

광중합 개시제 및 착색제를 포함하고,

상기 광중합 개시제는 하기 [화학식 1]로 표시되는 옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 감광성 수지 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로, 서로 같거나 다르며, 수소, 할로겐기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기이고;

R₄ 내지 R₁₀은 수소, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이고;

n은 0 또는 1이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 청색 감광성 수지 조성물은

알칼리 가용성 바인더 수지, 광중합성 화합물 및 용매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

청색 감광성 수지 조성물 100 중량부에 대하여, 상기 알칼리 가용성 바인더 수지 1 내지 40중량%, 광중합성 화합물 1 내지 20중량%, 광중합 개시제 0.1 내지 10중량%, 착색제 5 내지 40중량% 및 용매 20 내지 85중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 착색제는 청색 안료를 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 착색제는 C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 15:4, C.I. 피그먼트 블루 15:6, C.I. 피그먼트 블루 60의 청색 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특

징으로 하는 청색 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 착색제는 C.I. 피그먼트 바이올렛 1, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, C.I. 피그먼트 바이올렛 29, C.I. 피그먼트 바이올렛32, C.I. 피그먼트 바이올렛 36, C.I. 피그먼트 바이올렛 38의 바이올렛색 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 청색 감광성 수지 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 8

제7항에 따른 컬러필터가 구비된 액정표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청색 감광성 수지 조성물, 컬러필터 및 이를 포함하는 액정표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 컬러필터는 촬상(撮像)소자, 액정표시장치 등에 널리 이용되는 것으로, 그 응용 범위가 급속히 확대되고 있다. 컬러 액정 표시 장치나 촬상 소자 등에 사용되는 컬러필터는 통상 블랙매트릭스가 패턴 형성된 기판상에 적색, 녹색 및 청색의 각색에 상당하는 착색제를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅에 의해 균일하게 도포한 후, 가열건조(이하, 예비 소성이라고 하는 경우도 있음)하여 형성된 도막을 노광, 현상하고, 필요에 따라 더 가열 경화(이하, 후소성이라고 하는 경우도 있음)하는 조작을 색마다 반복하여 각색의 화소를 형성함으로써 제조되고 있다.

[0003] 이러한 착색 감광성 수지 조성물로서 알칼리 가용성 바인더 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 안료 용매를 함유하고, 블랙 매트릭스 형성에도 흑색 안료를 함유하는 감광성 수지 조성물을 이용하고 있다.

[0004] 특히, 감광성 수지 조성물 중에서도 청색 안료의 경우 다른 색깔의 안료와 달리, 단파장(약, 400nm 후반대) 영역이어서, 고온 다습한 환경에서 유독 밀착력이 저하되는 문제점이 있었다.

[0005] 최근 저노광, 고감도를 이루기 위해서 광중합 개시제로 옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물을 사용한 예가 개시되어 있으나, 이는 특히 청색 안료에서 컬러필터의 박리가 발생하여 액정표시장치의 품질이 저하되는 문제점 등을 해결하지 못하였다.

[0006] 또한, 대한민국공개특허 제10-2013-0124215호(2013.1.13 공개)는 신규한 옥시메스테르 플로렌 화합물 및 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 상기 종래기술은 광중합 개시제로 옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물을 사용함으로써 이들의 사용량을 줄이고도 그 이상의 감도를 갖는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0007] 또한, 대한민국등록특허 제10-1435652호(2014.8.22 등록)는 신규한 β-옥시메스테르 플로렌 화합물, 이를 포함하는 광중합 개시제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 상기 종래기술은 광중합 개시제로 β-옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물을 사용함으로써 이들의 사용량을 줄이고도 그 이상의 감도를 갖으며, 패턴 안정성, 내화학적 및 연성 등의 물성이 뛰어난 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0008] 상기 종래기술들은 광중합 개시제로 옥시메스테르 플로렌 화합물을 사용함으로써 고감도 효과만 있을 뿐, 이를 특정의 청색 안료와 함께 사용한다는 기술시장이 없어, 고온 다습한 환경에서 컬러필터의 밀착력이 저하되어 액정 버블 현상으로 인해 액정표시장치의 품질이 저하되는 문제점은 여전히 해결하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제10-2013-0124215호
- (특허문헌 0002) 대한민국등록특허 제10-1435652호

발명의 내용

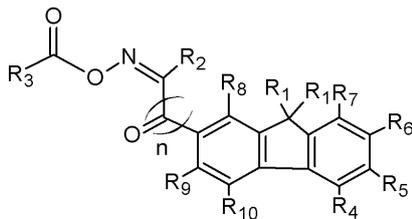
해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 특정한 구조의 광중합 개시제를 청색 안료에 사용함으로써, 밀착력이 우수하여 박리가 발생하지 않으며, 패턴의 유실이 없는 고신뢰성의 청색 감광성 수지 조성물, 컬러필터 및 이를 포함하는 액정표시장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 청색 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제 및 착색제를 포함하고, 상기 광중합 개시제는 하기 [화학식 1]로 표시되는 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (상기 화학식 1에서,

[0015] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로, 서로 같거나 다르며, 수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기이고;

[0016] R₄ 내지 R₁₀은 수소, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이고;

[0017] n은 0 또는 1이다.)

발명의 효과

[0018] 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제로 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물을 청색 안료에 사용함으로써, 밀착력이 우수하여 박리가 발생하지 않으며, 액정버블 현상을 개선할 수 있다.

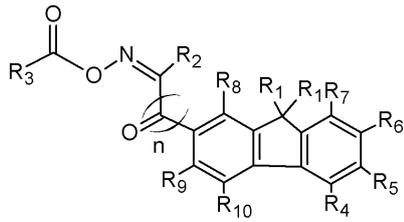
[0019] 또한, 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 컬러필터 및 액정표시장치는 패턴의 유실이 없기 때문에 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제 및 착색제를 포함하며, 알칼리 가용성 바인더 수지, 광중합성 화합물 및 용매를 더 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 광중합 개시제는 하기 [화학식 1]로 표시되는 옥심에스테르 플루오렌 유도체 화합물일 수 있다.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] (상기 화학식 1에서,

[0025] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로, 서로 같거나 다르며, 수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기이고;

[0026] R₄ 내지 R₁₀은 수소, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이고;

[0027] n은 0 또는 1이다.)

[0028] 본 발명에서 언급하는 할로젠은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)이다.

[0029] 본 발명에서 언급하는 알킬기는 직쇄형 또는 분지형을 포함하고, 일례로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, n-데실 등을 포함한다.

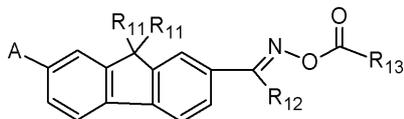
[0030] 본 발명에서 언급하는 사이클로알킬기는 사이클로프로필, 사이클로프로필메틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 아다만틸, 및 치환 및 비치환 보르닐, 노르보르닐 및 노르보르네닐 등을 포함한다.

[0031] 본 발명에서 언급하는 아릴기는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 스틸베닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트릴, 파이레닐 등을 포함한다.

[0032] 본 발명에서 언급하는 알콕시기는 직쇄형 또는 분지형을 포함하고, 일례로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, t-부톡시, n-펜톡시 등을 포함한다.

[0033] 이때, 광중합 개시제는 n이 1 또는 2일 수 있으며, n이 0인 경우에는 하기 화학식 2로 나타낼 수 있고, n이 1인 경우에는 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있으며, 아래에서 자세히 설명하기로 한다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] (상기 화학식 2에서,

[0037] R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로, 서로 같거나 다르며, 수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기이고;

[0038] A는 수소, C₁~C₂₀의 알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알킬기, C₁~C₂₀의 히드록시알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₃~C₂₀의 사이클로알킬기, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시이다.)

[0039] 본 발명에 기재된 알킬, 알콕시 및 그 외 알킬 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 사이클로알킬은 단일 고리계 뿐만 아니라 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 아릴은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일

결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 히드록시알킬은 상기에서 정의된 알킬기에 히드록시기가 결합된 OH-알킬을 의미하며, 히드록시알콕시알킬은 상기 히드록시알킬기에 알콕시기가 결합된 히드록시알킬-O-알킬을 의미한다.

[0040] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 C1~C20의 알킬기는 바람직하게는 C1~C10의 알킬기이고, 더 바람직하게는 C1~C6의 알킬기이다. C6~C20의 아릴기는 바람직하게는 C6~C18의 아릴기이다. C1~C20의 알콕시기는 바람직하게는 C1~C10의 알콕시기이고, 더 바람직하게는 C1~C4의 알콕시기이다. C6~C20의 아릴기와 C1~C20의 알킬기는 바람직하게는 C6~C18의 아릴기 및 C1~C10의 알킬기이고, 더 바람직하게는 C6~C18의 아릴기 및 C1~C6의 알킬기이다. C1~C20의 히드록시알킬기는 바람직하게는 C1~C10의 히드록시알킬기이고, 더 바람직하게는 C1~C6의 히드록시알킬기이다. C1~C20의 히드록시알콕시 및 C1~C20의 알킬기는 바람직하게는 C1~C10의 히드록시알콕시 및 C1~C10의 알킬기이고, 더 바람직하게는 C1~C4의 히드록시알콕시 및 C1~C6의 알킬기이다. C3~C20의 사이클로알킬기는 바람직하게는 C3~C10의 사이클로알킬기이다.

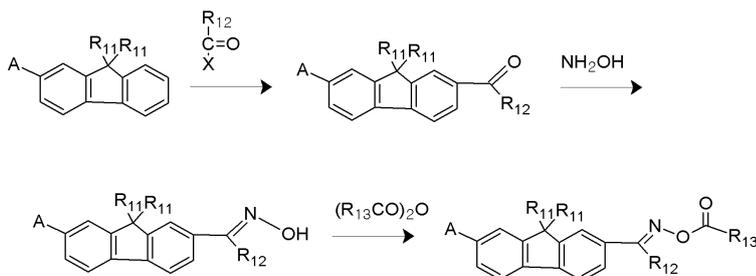
[0041] 구체적으로 상기 R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 수소, 브로모, 클로로, 아이오도, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, i-헥실, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, n-프로필옥시, i-프로필옥시, n-부톡시, i-부톡시, t-부톡시, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시n-프로필, 히드록시n-부틸, 히드록시i-부틸, 히드록시n-펜틸, 히드록시i-펜틸, 히드록시n-헥실, 히드록시i-헥실, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시에톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 히드록시에톡시펜틸 또는 히드록시에톡시헥실이고;

[0042] A는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 페닐, 나프틸, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 페난트릴, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시, 부톡시, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 히드록시부틸, 히드록시메톡시메틸, 히드록시메톡시에틸, 히드록시메톡시프로필, 히드록시메톡시부틸, 히드록시에톡시메틸, 히드록시에톡시에틸, 히드록시에톡시프로필, 히드록시에톡시부틸, 아미노, 니트로, 시아노 또는 히드록시일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

[0043] 보다 구체적으로는 상기 R₁₁은 수소 또는 n-부틸이고; R₁₂는 메틸이며; R₁₃은 메틸, n-부틸 또는 페닐일 수 있다.

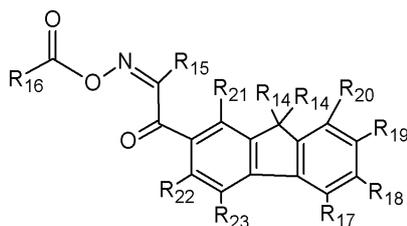
[0044] 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 옥시메틸렌 플로렌 유도체 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0045] [반응식 1]



[0046] (상기 반응식 1에서, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 A는 화학식 2에서의 정의와 동일하고, X는 할로겐이다.)

[0048] [화학식 3]



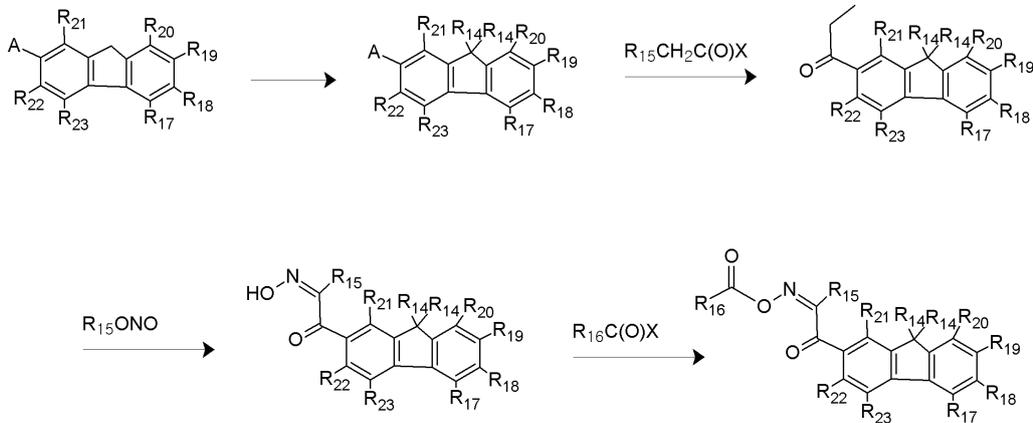
[0049] (상기 화학식 3에서,

- [0051] R₁₄ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로, 서로 같거나 다르며, 수소, 할로젠기, C1~C20의 알킬기, C6~C20의 아릴기, C1~C20의 알콕시기, C7~C40의 아릴알킬기, C1~C20의 히드록시알킬기, C2~C40의 히드록시알콕시알킬기 또는 C3~C20의 사이클로알킬기이다.)
- [0052] 본 발명에 기재된 알킬기는 오로지 탄소 및 수소 원자로만 이루어지며, 불포화도가 없고, 단일 결합에 의해 분자의 나머지에 결합되는 직쇄 또는 측쇄 형의 탄화수소 쇠 라디칼을 의미한다. 알킬기는 C1~C20의 직쇄형 또는 분지형 알킬기가 바람직하고, C1~C10의 직쇄형 또는 분지형 알킬기가 더욱 바람직하고, C1~C6의 직쇄형 또는 분지형 알킬기가 가장 바람직하다. 이와 같은 비치환된 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 이소아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 티올기(-SH), 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1~C20의 알킬기, C1~C20의 할로젠화된 알킬기, C1~C20의 알케닐기, C1~C20의 알키닐기, C1~C20의 헤테로알킬기, C6~C20의 아릴기, C6~C20의 아릴알킬기, C6~C20의 헤테로아릴기, 또는 C6~C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0053] 알콕시기는 C1~C20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 알콕시기가 바람직하다. 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기가 더욱 바람직하고 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기가 가장 바람직하다. 이러한 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 및 t-부톡시기를 들 수 있다. 상기 알콕시기는 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시기를 제공할 수도 있다. 이와 같은 예로는 플루오로메톡시기, 클로로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 트리플루오로에톡시기, 플루오로에톡시기 및 플루오로프로폭시기 등을 들 수 있다. 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0054] 사이클로알킬기는 단일 고리계 뿐만 아니라 여러 고리계 탄화수소도 포함하고, 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다. 상기 사이클로알킬기는 탄소 원자 3 내지 20개가 바람직하고, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬기가 더욱 바람직하고 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬기가 가장 바람직하다.
- [0055] 아릴기는 수소 및 탄소로만 이루어지는 방향족 모노사이클릭 또는 멀티사이클릭 탄화수소 고리 시스템을 의미하며, 이때 고리 시스템은 부분적으로 또는 완전 포화될 수 있다. 아릴기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다. 상기 아릴기는 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 아릴기는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하고, 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 것이 더 바람직하다.
- [0056] 히드록시알킬기는 상기에서 정의된 알킬기에 히드록시기가 결합된 OH-알킬기를 의미하며, 히드록시알콕시알킬기는 상기 히드록시알킬기와 알킬기가 산소로 연결된 히드록시알킬-O-알킬을 의미한다. 상기 히드록시알킬기는 C1~C20개가 바람직하고, C1~C10개가 더 바람직하고, C1~C6개가 가장 바람직하다. 상기 히드록시알콕시알킬기는 탄소 원자수 2 내지 40개가 바람직하고, 탄소 원자수 2 내지 20개가 더 바람직하고, 탄소 원자수 2 내지 9가 가장 바람직하다.
- [0057] 아릴알킬기는 상기 알킬기의 하나 이상의 수소원자가 상기 아릴기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 아릴알킬기는 탄소 원자수 7 내지 40개가 바람직하고, 탄소 원자수 7 내지 28개가 더 바람직하고, 7 내지 24개가 가장 바람직하다.
- [0058] 보다 구체적으로 상기 R₁₄ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소, 브로모, 클로로, 아이오도, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, n-헥실기, i-헥실기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 테페닐기, 안트릴기, 인데닐기, 페난트릴기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, i-부톡시기, t-부톡시기, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시n-프로필기, 히드록시n-부틸기, 히드록시i-부틸기, 히드록시n-펜틸기, 히드록시i-펜틸기, 히드록시n-헥실기, 히드록시i-헥실기, 히드록시메톡시메틸기, 히드록시메톡시에틸기, 히드록시메톡시프로필기, 히드록시메톡시부틸기, 히드록시에톡시메틸기, 히드록시에톡시에틸기, 히드록시에톡시프로필기, 히드록시에톡시부틸기, 히드록시에톡시펜틸기 또는 히드록시에톡시헥실기이다.

[0059] 보다 상세하게는 상기 R₁₄은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기이고; R₁₅는 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기이고; R₁₆은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기이고; R₁₇ 내지 R₂₃은 수소일 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 상기 화학식 3으로 표시되는 옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물은 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0061] [반응식 2]



[0062] (상기 반응식 2에서, R₁₄ 내지 R₂₃ 및 A는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1~C20의 알킬기, C6~C20의 아릴기, C1~C20의 알콕시기, C7~C40의 아릴알킬기, C1~C20의 히드록시알킬기, C2~C40의 히드록시알콕시알킬기 또는 C3~C20의 사이클로알킬기이고, X는 할로젠이다.)

[0064] 상기 광중합 개시제는 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물 중 고형분의 총 중량에 대하여 중량비로 0.1 내지 10 중량%로 포함된다. 광중합 개시제가 상기 범위 내로 포함되면, 청색 감광성 수지 조성물이 고감도화되어 이 조성물을 사용하여 형성한 화소부의 강도나 이 화소부의 표면에서의 평활성이 양호하게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0065] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 착색제는 컬러 인덱스(The Society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트(pigment)로 분류되어 있는 화합물인 유기 안료, 또는 금속 산화물, 금속 착염, 황산바륨의 무기염인 무기 안료를 사용할 수 있으며, 내열성 및 발색성이 우수한 점에서 유기 안료를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0066] 착색제의 구체적인 예로는 C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 15:4, C.I. 피그먼트 블루 15:6, C.I. 피그먼트 블루 60 등의 청색 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0067] 또한, 착색제는 C.I. 피그먼트 바이올렛 1, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, C.I. 피그먼트 바이올렛 29, C.I. 피그먼트 바이올렛 32, C.I. 피그먼트 바이올렛 36, C.I. 피그먼트 바이올렛 38 등의 바이올렛색 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0068] 착색제는 청색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대해서 5 내지 40 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 착색제가 상기 범위 내로 포함되면, 박막을 형성하여도 화소의 색 농도가 충분하고, 현상 시 비화소부의 누락성이 저하되지 않기 때문에 잔사가 발생하지 않는다.

[0069] 이때, 착색제는 안료 분산제를 함유시켜 분산 처리를 수행함으로써, 청색안료가 용액 중에서 균일하게 분산된 상태의 안료 분산액을 얻을 수 있다. 상기 안료 분산제로서는 예를 들어, 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성, 폴리에스테르계 및 폴리아민계, 폴리아크릴계 등의 계면활성제 등을 언급할 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0070] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 알칼리 가용성 바인더 수지는 패턴을 형성할 때의 현상 처리 공정에서 이용되는 알칼리 현상액에 대해서 가용성을 갖기 위해 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체를 필수 성분으로 하여 공중합하여 제조한다. 또한, 염료와의 상용성 및 청색 감광성 수지 조성물의 저장안정성을 확보하기 위해 알칼리 가용성 바인더 수지의 산가는 30 내지 150mgKOH/g 인 것이 바람직하다. 알칼리 가용성 바인더 수지의 산가가 30mgKOH/g 미만인 경우 청색 감광성 수지 조성물이 충분한 현상속도를 확보하기 어려우며 150mgKOH/g를 초과하는 경우 기관과의 밀착성이 감소되어 패턴의 단락이 발생하기 쉬우며 염료와의 상용성이 문제가 발생하여 청색 감광성 수지 조성물 내의 염료가 석출되거나 청색 감광성 수지 조성물의 저장안정성이 저하되어 점도가 상승하기 쉽다.
- [0071] 상기 알칼리 가용성 바인더 수지의 추가적인 현상성을 확보하기 위해 수산기를 부여할 수 있다. 수산기를 부여하는 현상속도가 개선되어지는 효과가 있으나 알칼리 가용성 바인더 수지와 광중합성 화합물의 수산화기 값의 합이 50mgKOH/g 이상 250mgKOH/g 이하로 한정된다. 수산화기의 합이 50mgKOH/g 미만인 경우 충분한 현상속도를 확보할 수 없으며 250mgKOH/g를 초과하는 경우 형성되는 패턴의 치수 안정성이 저하되어 패턴의 직진성이 불량해지기 쉬우며 염료와의 상용성이 저하되어 저장안정성의 문제가 발생하기 쉽다.
- [0072] 상기 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체는 구체적인 예로는 아크릴산, 메타아크릴산, 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 있으며 아크릴산, 메타아크릴산이 바람직하다.
- [0073] 알칼리 가용성 바인더 수지에 수산기를 부여하기 위해서는 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체와 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합 하여 제조 할 수 있으며, 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체에 글리시딜기를 갖는 화합물을 추가로 반응시켜 제조할 수 있다. 또한 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체와 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체에 추가로 글리시딜기를 갖는 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0074] 상기 수산기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 구체적인 예로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, N-히드록시에틸 아크릴아마이드 등이 있으며 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트가 바람직하며 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0075] 상기 글리시딜기를 갖는 화합물의 구체적인 부틸글리시딜에테르, 글리시딜프로필에테르, 글리시딜페닐에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 글리시딜부티레이트, 글리시딜메틸에테르, 에틸글리시딜에테르, 글리시딜이소프로필에테르, t-부틸글리시딜에테르, 벤질글리시딜에테르, 글리시딜4-t-부틸벤조에이트, 글리시딜스테아레이트, 아릴글리시딜에테르, 메타아크릴산 글리시딜에스테르 등이 있으며 부틸글리시딜에테르, 아릴글리시딜에테르, 메타아크릴산 글리시딜에스테르가 바람직하며 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 알칼리 가용성 바인더 수지의 제조시 공중합 가능한 불포화 단량체들은 하기에 예시되어지나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 공중합이 가능한 불포화 결합을 갖는 중합 단량체의 구체적인 예로는 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, p-클로로스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, o-비닐벤질메틸에테르, m-비닐벤질메틸에테르, p-비닐벤질메틸에테르, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등의 방향족 비닐 화합물; N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-페닐말레이미드, N-o-히드록시페닐말레이미드, N-m-히드록시페닐말레이미드, N-p-히드록시페닐말레이미드, N-o-메틸페닐말레이미드, N-m-메틸페닐말레이미드, N-p-메틸페닐말레이미드, N-o-메톡시페닐말레이미드, N-m-메톡시페닐말레이미드, N-p-메톡시페닐말레이미드 등의 N-치환 말레이미드계 화합물; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, i-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, i-부틸(메타)아크릴레이트, sec-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트류; 시클로펜틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0.2.6]데칸-8-일(메타)아크릴레이트, 2-디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 치환족(메타)아크릴레이트류; 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등의 아릴(메타)아크릴레이트류; 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)-4-트리플

루오로메틸옥세탄 등의 불포화 옥세탄 화합물 등이 있다.

- [0078] 상기 불포화 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 알칼리 가용성 바인더 수지의 함유량은 알칼리 가용성 바인더 수지와 광중합성 화합물의 수산화기 값의 합이 50mgKOH/g 내지 250mgKOH/g인 조건을 만족해야 하며, 청색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대하여 중량%로 1 내지 40중량%포함되는 것이 바람직하며, 10 내지 30중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 알칼리 가용성 수지의 함유량이 상기 범위 내로 포함되면, 현상액에의 용해성이 충분하여 패턴형성이 용이하며, 현상시에 노광부의 화소 부분의 막 감소가 방지되어 비화소 부분의 누락성이 양호해지므로 바람직하다.
- [0080] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 광중합성 화합물은 광 및 후술하는 광중합 개시제의 작용으로 중합할 수 있는 화합물로서, 단관능 단량체, 2관능 단량체, 그 밖의 다관능 단량체 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 단관능 단량체의 구체적인 예로는 노닐페닐카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, N-비닐피롤리돈 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 2관능 단량체의 구체적인 예로는 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 비스(아크릴로일옥시)에테르, 3-메틸펜탄디올디(메타)아크릴레이트 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 그밖의 다관능 단량체의 구체적인 예로는 트리메틸올 프로판트리(메타)아크릴레이트, 에톡실레이티드트리메틸올 프로판트리(메타)아크릴레이트, 프로폭실레이티드트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 에톡실레이티드디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 프로폭실레이티드디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 또는 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 상기에서 예시한 광중합성 화합물 중에서 2관능 이상의 다관능 단량체가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 예시한 광중합성 화합물은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 광중합성 화합물은 청색 감광성 수지 조성물 중의 고형분에 대해서 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 광중합성 화합물이 상기 범위 내로 포함되면, 픽셀부의 강도나 평활성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.
- [0086] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물에 함유되는 용매는 특별히 제한되지 않으며, 당해 분야에서 사용되고 있는 각종 용매를 사용할 수 있다.
- [0087] 용매의 구체적인 예로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트 및 메톡시펜틸아세테이트 등의 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥사놀, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세린등의 알코올류, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르류, γ -부티롤락톤 등의 환상에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기의 용매 중에서 도포성 및 건조성면을 고려할 때 바람직하게는 비점이 100 내지 200℃인 용매를 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 3-에톡시프로피온산에틸이나, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르류를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등에서 선택된 것을 사용할 수 있다. 상기 용매는 각각 단독으로 또는 2종류 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0089] 상기 용매의 함유량은 청색 감광성 수지 조성물 전체량에 대하여 20 내지 85중량%로 포함하는 것이 바람직하며,

50 내지 80 중량%로 포함하는 것이 보다 바람직하다. 용매의 함유량이 상기 범위 이내로 포함되면 롤 코터, 스펀 코터, 슬릿 앤드 스펀 코터, 슬릿 코터, 잉크젯 등의 도포 장치로 도포하였을 때, 도포성이 양호해진다.

- [0090] 본 발명의 청색 감광성 수지 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0091] 첨가제는 필요에 따라 선택적으로 첨가되는 것으로 구체적인 예로는 충전제, 다른 고분자 화합물, 안료 분산제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등을 들 수 있다.
- [0092] 상기 충전제의 구체적인 예로는 유리, 실리카, 알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 다른 고분자 화합물의 구체적인 예로는 에폭시 수지, 말레이미드 수지 등의 경화성 수지, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 폴리플루오로알킬아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등의 열가소성 수지 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 안료 분산제로는 시판되는 계면 활성제를 이용할 수 있고, 예를 들면 실리콘계, 불소계, 에스테르계, 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양쪽성성계 등의 계면 활성제 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 상기의 계면 활성제의 구체적인 예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르류, 폴리에틸렌글리콜 디에스테르류, 소르비탄지방산에스테르류, 지방산 변성 폴리에스테르류, 3급 아민 변성 폴리우레탄류, 폴리에틸렌이민류 등을 들 수 있으며, 이외에 상품명으로 KP(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조), 폴리플로우(POLYFLOW)(교에이샤 가가꾸(주) 제조), 에프톱(EFTOP)(토켄 프로덕츠사 제조), 메가팩(MEGAFAC)(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), 플로라드(Flourad)(스미또모 쓰리엠(주) 제조), 아사히가드(Asahiguard), 서플론(Surflon)(이상, 아사히 글라스(주) 제조), 솔스퍼스(SOLSPERSE)(제네까(주) 제조), EFKA(EFKA 케미칼스사 제조), PB 821(아지노모토(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0095] 상기 밀착 촉진제로서, 예를 들면 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0096] 상기 산화 방지제로서는 구체적으로 2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 자외선 흡수제로서는 구체적으로 2-(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-5-클로로벤조티리아졸, 알콕시벤조페논 등을 들 수 있다. 응집 방지제로서는 구체적으로 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 응집 방지제의 구체적인 예로는 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.
- [0099] 또한, 본 발명은 상기 청색 감광성 수지 조성물로 제조된 컬러필터를 제공한다.
- [0100] 본 발명의 컬러필터는 화상표시장치에 적용되는 경우에, 표시장치 광원의 광에 의해 발광하므로, 보다 뛰어난 광 효율을 구현할 수 있다. 또한, 색상을 가진 광이 방출되는 것이므로 색 재현성이 보다 우수하고, 광루미네선스에 의해 전 방향으로 광이 방출되므로 시야각이 개선되어 휘도 특성이 우수하다.
- [0101] 컬러필터는 기관 및 상기 기관의 상부에 형성된 패턴층을 포함한다.
- [0102] 기관은 컬러필터 자체 기관일 수 있으며, 또는 디스플레이 장치 등에 컬러필터가 위치되는 부위일 수도 있는 것으로, 특별히 제한되지 않는다. 상기 기관은 유리, 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_x) 또는 고분자 기관일 수 있으며, 상기 고분자 기관은 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES) 또는 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 등일 수 있다.
- [0103] 패턴층은 본 발명의 감광성수지 조성물을 포함하는 층으로, 상기 감광성수지 조성물을 도포하고 소정의 패턴으로 노광, 현상 및 열경화하여 형성된 층일 수 있다.
- [0104] 상기 착색 감광성 수지 조성물로 형성된 패턴층은 적 양자점 입자를 함유한 적색 패턴층, 녹색 양자점 입자를 함유한 녹색 패턴층, 및 청 양자점 입자를 함유한 청색 패턴층을 구비할 수 있다. 광 조사시 적색 패턴층은 적색

광을, 녹색 패턴층은 녹색광을, 청색 패턴층은 청색광을 방출한다.

[0105] 그러한 경우에 화상표시장치에 적용시 광원의 방출광이 특별히 한정되지 않으나, 보다 우수한 휘도 및 색 재현성의 측면에서 바람직하게는 청색광을 방출하는 광원을 사용할 수 있다.

[0106] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 패턴층은 적색 패턴층, 녹색 패턴층 및 양자점 입자를 함유하지 않은 투명 패턴층을 더 구비한다. 2중 색상의 패턴층만을 구비하는 경우에는 포함하지 않은 나머지 색상을 나타내는 파장의 빛을 방출하는 광원을 사용할 수 있다. 예를 들면, 적색 패턴층 및 녹색 패턴층을 포함하는 경우에는, 청색광을 방출하는 광원을 사용할 수 있다. 그러한 경우에 적 양자점 입자는 적색광을, 녹 양자점 입자는 녹색광을 방출하고, 투명 패턴층은 청색광이 그대로 투과하여 청색을 나타낸다.

[0107] 상기와 같은 기관 및 패턴층을 포함하는 컬러필터는, 각 패턴 사이에 형성된 격벽을 더 포함할 수 있으며, 블랙 매트릭스를 더 포함할 수도 있다. 또한, 컬러필터의 패턴층 상부에 형성된 보호막을 더 포함할 수도 있다.

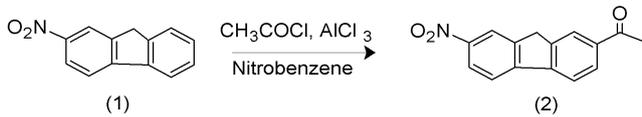
[0108] 상기와 같은 컬러 필터는 청색 안료를 포함함으로써, 고온 다습한 환경 시, 기관과 패턴층에 박리가 발생할 수 있는 문제를 방지할 수 있다.

[0109] 또한, 본 발명은 상기 청색 감광성 수지 조성물로 제조되는 컬러필터를 포함하는 액정표시장치를 제공한다. 따라서, 컬러필터의 밀착력을 높여, 액정표시장치의 품질 저하 문제를 방지할 수 있다.

[0110] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

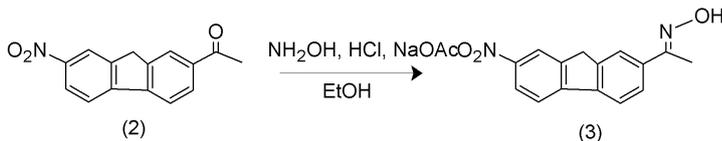
[0111] **합성예 1. 광중합 개시제 C-1 : 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온 옥심-O-아세테이트의 제조**

[0112] 반응1. 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온 합성



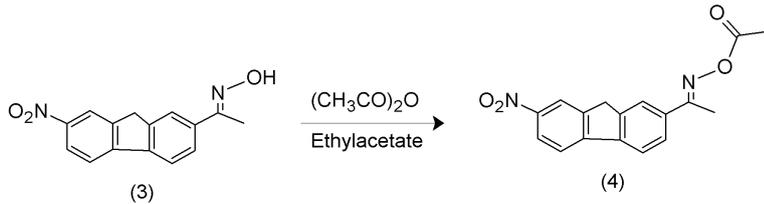
[0114] 2-니트로플로렌(1) 5.0g(23.7mmol)을 무수 니트로벤젠 100ml에 용해시키고 무수 염화알루미늄 6.31g(47.4mmol)을 가해준 다음, 반응물을 45℃로 승온하여 염화아세트 2.79g(35.5mmol)을 무수 니트로벤젠 30ml에 용해시킨 용액을 30분에 걸쳐서 천천히 가해주고, 반응물을 65℃로 승온하여 1시간 교반하였다. 그런 다음, 반응물을 실온으로 냉각하여 증류수 70ml를 가해주고 30분 정도 교반 후 생성물을 여과하였다. 얻어진 고체 생성물을 50ml의 에테르에 분산시키고 실온에서 30분 교반 후 여과하고 건조하여 연한 노란색의 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온(2) 5.08 g (84.7 %)을 얻었다.

[0115] 반응2. 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온 옥심 합성



[0117] 1-(9, 9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온(2) 1.5g(5.92mmol)을 에탄올 30 ml에 분산시키고 염산히드록실아민 0.49g(7.1mmol)과 초산나트륨 0.58g(7.1 mmol)을 가해준 다음, 반응용액을 서서히 승온하여 2 시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 증류수 20 ml를 가해준 다음, 30분 정도 교반하여 얻어진 고체 생성물을 여과하고 증류수로 여러 번 씻어준 후 건조하여 연한 회색의 1-(9, 9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온옥심(3) 1.38 g (86.8 %)을 얻었다.

[0118] 반응3. 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온 옥심-0-아세테이트 합성

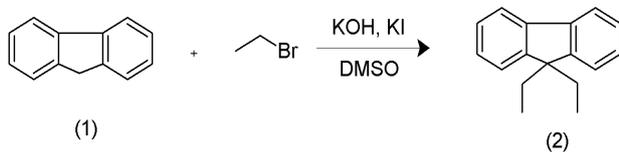


[0119]

[0120] 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온 옥심(3) 1.20g (4.47mmol)을 에틸아세테이트 50ml에 분산시키고 무수 초산 0.69g (6.76mmol)을 가해준 다음, 반응용액을 서서히 승온하여 3시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 포화 탄산수소나트륨 수용액 20ml과 증류수 20ml의 순서로 씻어준 다음, 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻은 생성물을 메탄올 20 ml로 재결정하여 연한 노란색의 1-(9,9-H-7-니트로플로렌-2-일)-에탄온 옥심-0-아세테이트(4) 1.22 g(87.9 %)을 얻었다.

[0121] **합성예 2. 광중합 개시제 C-2: 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-프로판디온-2-옥심-0-아세테이트의 제조**

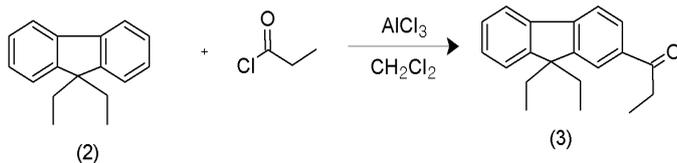
[0122] 반응 1. 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2)합성



[0123]

[0124] 플루오렌(1) 200.0g (1.20mol), 수산화칼륨 268.8g (4.80mol)과 요오드화칼륨 19.9g (0.12mol)을 질소분위기 하에서 무수 디메틸설폭사이드 1L에 용해시키고 반응물을 15℃로 유지한 다음, 브로모에탄 283.3g(2.60mol)를 2 시간에 걸쳐서 천천히 가해주고 반응물을 15℃에서 1시간 동안 교반하였다. 그런 다음 반응물에 증류수 2L를 가해주고 30분 동안 교반 후, 디클로로메탄 2L로 생성물을 추출하고, 추출한 유기층을 증류수 2L로 2회 씻어준 다음 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻은 생성물을 감압 하에서 분별 증류하여 점도가 높은 액체인 연한 노란색의 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2) 248.6g (93.3%)을 얻었다.

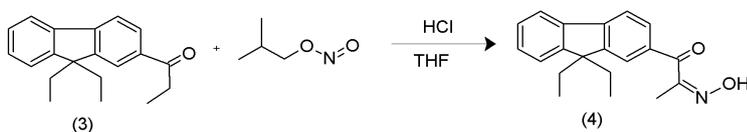
[0125] 반응 2. 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1-프로판온(3)의 합성



[0126]

[0127] 9,9-디에틸-9H-플루오렌(2) 100.5g (0.45mol)을 디클로로메탄 1L에 용해시키고 반응물을 -5℃로 냉각한 후, 염화알루미늄 72.3g (0.54mol)을 천천히 가해준 다음 반응물의 온도가 승온되지 않도록 주의 하면서 디클로로메탄 50ml에 희석시킨 염화프로피오닐 50.1g (0.54mol)을 2시간에 걸쳐서 천천히 가해주고 -5℃에서 1시간 동안 반응물을 교반하였다. 그런 다음 반응물을 얼음물 1L에 천천히 붓고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후, 증류수 500ml로 씻어주고 회수한 유기층을 감압 증류하여 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개용매: 에틸아세테이트:n-헥산=1:4)로 정제하여 연한 노란색의 고체 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1-프로판온(3) 75.8 g (60.6 %)을 얻었다.

[0128] 반응 3. 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-프로판디온-2-옥심(4)의 합성

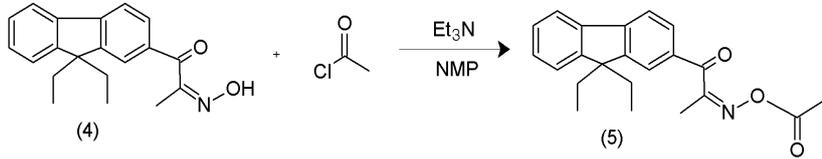


[0129]

[0130] 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1-프로판온(3) 44.5g (0.16mol)을 테트라히드로푸란(THF) 900ml에 용해시키고 1,4-디옥산에 용해된 4N HCl 150ml과 이소부틸아질산 24.7g (0.24mol)을 차례로 가해주고 반응물을 25℃에서

6시간 동안 교반하였다. 그런 다음 반응 용액에 에틸아세테이트 500ml 가해주고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후 증류수 600ml로 씻어준 다음, 회수한 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하여 얻어진 고체 생성물을 에틸아세테이트 : 헥산 (1:6)의 혼합용매 300ml을 사용하여 재결정한 다음 건조하여 연회색의 고체 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-프로판디온-2-옥심(4) 27.5 g (56.0 %)을 얻었다.

[0131] 반응 4. 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-프로판디온-2-옥심-0-아세테이트(5)의 합성



[0132]

[0133] 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-프로판디온-2-옥심(4) 89.0g (0.29 mol)을 질소 분위기하에서 N-메틸-2-피롤리디논(NMP) 1L에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 트리에틸아민 35.4g (0.35mol)을 가해주고 반응용액을 30분 동안 교반한 후 염화아세틸 27.5g (0.35mol)을 N-메틸-2-피롤리디논 75ml에 용해시킨 용액을 30분에 걸쳐서 천천히 가해주고, 반응물이 승온되지 않도록 주의하면서 30분 동안 교반하였다. 그런 다음 증류수 1L를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반하여 유기층을 분리한 후, 회수한 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조하고 용매를 감압 증류하였다. 얻어진 고체 생성물을 에탄올 1 L를 사용하여 재결정한 다음 건조하여 연한 회색의 고체 1-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,2-프로판디온-2-옥심-0-아세테이트(5) 93.7g(92.6%)을 얻었다.

[0134] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3**

[0135] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3은 혼합기에 용매를 첨가 후 여기에 알칼리 가용성 바인더 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제 및 착색제를 첨가하고, 교반을 통해 균일하게 혼합하여 청색 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 이때, 조성물은 하기 표 1의 조성을 따른다.

표 1

[0136]

구분 (중량%)	알칼리 가용성 바인더 수지	광중합성화합 물	광중합 개시제				착색제	용매
			C-1	C-2	C-3	C-4		
비교예 1	10	5	-	-	0.6	-	29	56
비교예 2	10	5	-	-	-	0.6	29	56
비교예 3	10	5	-	-	0.3	0.3	29	56
실시예 1	10	5	0.6	-	-	-	29	56
실시예 2	10	5	1	-	-	-	29	56
실시예 3	10	5	-	0.6	-	-	29	56
실시예 4	10	5	-	1	-	-	29	56

바인더 수지: SPC-29L (쇼와텐코사)
 광중합성 화합물 : 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트
 광중합 개시제
 C-1: 합성예 1의 광중합 개시제
 C-2: 합성예 2의 광중합 개시제
 C-3: I-369 (BASF사)
 C-4: OXE-01 (BASF사)
 착색제: SC-P125-7146BLUE (토요잉크사)
 용매: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0137] (1) 컬러필터의 제조

[0138] 제조된 청색 감광성 수지 조성물을 유리 기판 상부에 스핀 코팅법으로 도포한 후, 가열판 위에 놓고 100℃의 온도에서 3분 동안 유지하여 컬러층 박막을 형성시켰다. 이어서, 1 내지 50μm의 라인/스페이스 패턴을 갖는 시험 포토마스크를 올려놓고 시험 포토마스크와의 간격을 100μm로 하여 자외선을 조사하였다. 이때, 자외선 광원은 g, h, i선을 모두 함유하는 1kW의 고압 수은등을 사용하여 50mJ/cm²의 조도로 조사하였으며, 특별한 광학 필터는

사용하지 않았다. 자외선이 조사된 컬러층 박막을 pH 10.5의 KOH 수용액 현상 용액에 2분 동안 침지시켜 현상하였다. 현상된 컬러층 박막이 형성되어 있는 유리 기판을 증류수를 사용하여 세척한 후, 질소 가스 분위기 하에서 건조하고, 200℃의 가열 오븐에서 1시간 동안 가열하여 열경화함으로써 컬러필터를 제조하였다.

[0139] (1) PCT 평가

[0140] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3의 청색 감광성 수지 조성물을 이용하여 상기 컬러필터 제조방법으로 패턴이 형성된 도막을 수득하였다. 이후, 제조된 청색 컬러 기판은 Cross-cut 후에 PCT(Pressure-cookertest)를 실시하였으며, 이때, PCT공정 조건은 3기압, 습도 100%, 온도 130℃ 12hr/1cycle이다. 후에 Tape test를 1 ~ 3회 실시하여 코팅면의 박리여부를 판단하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	기판 접착력			○: 패턴 유실 없음. △: 10% 수준의 패턴 유실 ×: 50%이상 수준의 패턴 유실
	1cycle	2cycle	3cycle	
비교예 1	△	×	×	
비교예 2	×	×	×	
비교예 3	△	×	×	
실시예 1	○	○	○	
실시예 2	○	○	○	
실시예 3	○	○	○	
실시예 4	○	○	○	

[0142] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 청색 감광성 수지 조성물을 사용한 실시예 1 내지 4의 경우, 밀착력이 우수하여 PCT 테스트 시 패턴의 유실 없는 고신뢰성의 컬러 필터를 구현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0143] 본 발명의 옥시메스테르 플루오렌 유도체 화합물 대신 기존의 옥시메스테르 유도체 화합물을 광개시제로 사용한 비교예 1 내지 3의 경우, PCT 테스트 후 기판에 대한 밀착성이 모두 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[0144] (2) 현상속도, 감도, 패턴뜯김 및 패턴 직진성 평가

[0145] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 청색 감광성 수지 조성물로 제조된 컬러필터를 대상으로 현상속도, 감도 및 패턴 직진성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[0146] 현상 속도는 현상시 비노광부가 현상액에 완전히 용해되는데 걸리는 시간을 측정하였으며, 감도 현상 후 패턴의 뜯김이 없는 박막을 형성하기 위해 필요한 최저 노광량을 측정하였다.

[0147] 또한, 패턴 뜯김은 생성된 패턴을 광학현미경을 통하여 평가하였을 때, 패턴상에 뜯김 현상 정도를 표시하였으며, 0 = 패턴상 뜯김 없음, △ = 패턴상 뜯김 1~3개, X = 패턴상 뜯김 4개 이상 및 XX = 뜯김 다발로 표시하였다.

[0148] 패턴 직진성 평가는 생성된 패턴을 광학현미경을 통하여 평가하였을 때, 패턴상에 요철, 굴곡이 발생하는 정도를 나타내었으며, 0 = 패턴상 오류 없음, △ = 패턴상 오류 1~3개, X = 패턴상 오류 4개 이상, XX = 미현상, 측정불가능으로 표시하였다.

표 3

	현상속도 (sec)	감도 (mJ/cm ²)	패턴뜯김	패턴직진성
비교예 1	28	52	X	X
비교예 2	21	48	△	X
비교예 3	19	50	△	△
실시예 1	18	14	0	0
실시예 2	22	17	0	0
실시예 3	25	15	0	0
실시예 4	27	20	0	0

- [0150] 상기 표 3을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 4는 현상 속도가 빠르고, 감도도 우수하며, 패턴 뜯김, 패턴상 오류가 나타나지 않은 것을 볼 수 있다. 따라서, 실시예 1 내지 4는 품질이 우수한 컬러 필터의 패턴을 제조할 수 있다.
- [0151] 반면에, 광중합 개시제로 옥시메스테르 플루올렌 유도체 화합물을 사용하지 않은 비교예 1 내지 3은 기관상에 패턴 뜯김, 패턴상의 오류도 나타나며, 감도도 우수하지 못한 것을 알 수 있다.