



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0120397
 (43) 공개일자 2017년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 57/14 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09B 57/14 (2013.01)
G02B 5/20 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0048837
 (22) 출원일자 2016년04월21일
 심사청구일자 2016년04월21일

(71) 출원인
(주)케이
 대전광역시 유성구 테크노2로 199, 307호(용산동, 미건테크노월드1차)
 (72) 발명자
김성현
 대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호
김상하
 대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물**

(57) 요약

본 발명은 크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게 용매에 대한 개선된 용해도를 가질 뿐 아니라 우수한 내열성, 내광성, 내화학적, 잔막율, 현상성 및 강도(Strength)의 구현이 가능한 크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0007 (2013.01)

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/0048 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

G03F 7/032 (2013.01)

(72) 발명자

허윤희

대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호

김다운

대전광역시 유성구 테크노2로 199 (용산동)307호

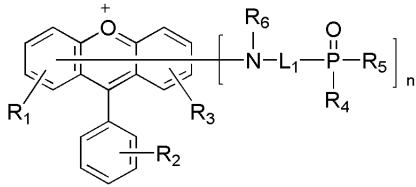
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 크산텐계 염료 화합물;

[화학식 1]



화학식 1에 있어서,

R₁ 및 R₃ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, 할로젠, 시아노, 니트릴 및 아미노에서 선택되고;

R₂ 는 1가의 음이온이고;

R₄ 및 R₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐, (C2-C30)알키닐옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헤테로아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₄ 및 R₅ 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R₆ 는 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되고;

L₁ 은 직접결합, (C1-C30)알킬렌 또는 (C1-C30)헤테로알킬렌이며;

n은 1 내지 3에서 선택되는 정수이며;

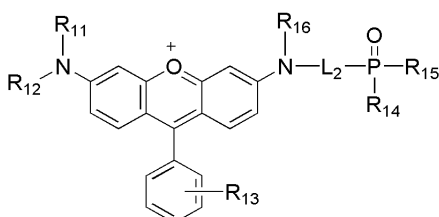
상기 R₁ 및 R₃의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아미노 및 아릴아미노와 상기 R₆의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 니트릴, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시 및 헤테로알킬렌은 각각 독립적으로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 크산텐계 염료 화합물;

[화학식 2]



화학식 2에 있어서,

R₁₁, R₁₂ 및 R₁₆ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되고, 상기 알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴, 할로젠, 시아노 및 니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

R₁₃ 는 비친핵성 음이온이고;

R₁₄ 및 R₁₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알키닐옥시, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴옥시, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₁₄ 및 R₁₅ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

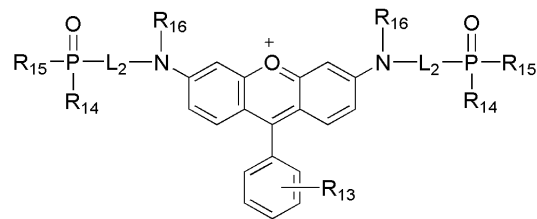
L₂는 직접결합, (C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)헤테로알킬렌이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 크산텐계 염료 화합물;

[화학식 3]



화학식 3에 있어서,

R₁₆ 는 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되고, 상기 알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴, 할로젠, 시아노 및 니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

R₁₃ 는 비친핵성 음이온이고;

R₁₄ 및 R₁₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알키닐옥시, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴옥시, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₁₄ 및 R₁₅ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

L₂ 는 직접결합, (C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)헤테로알킬렌이다.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 L₂ 은 직접결합, (C1-C7)알킬렌 또는 (C1-C7)헤테로알킬렌인 크산텐계 염료 화합물.

청구항 5

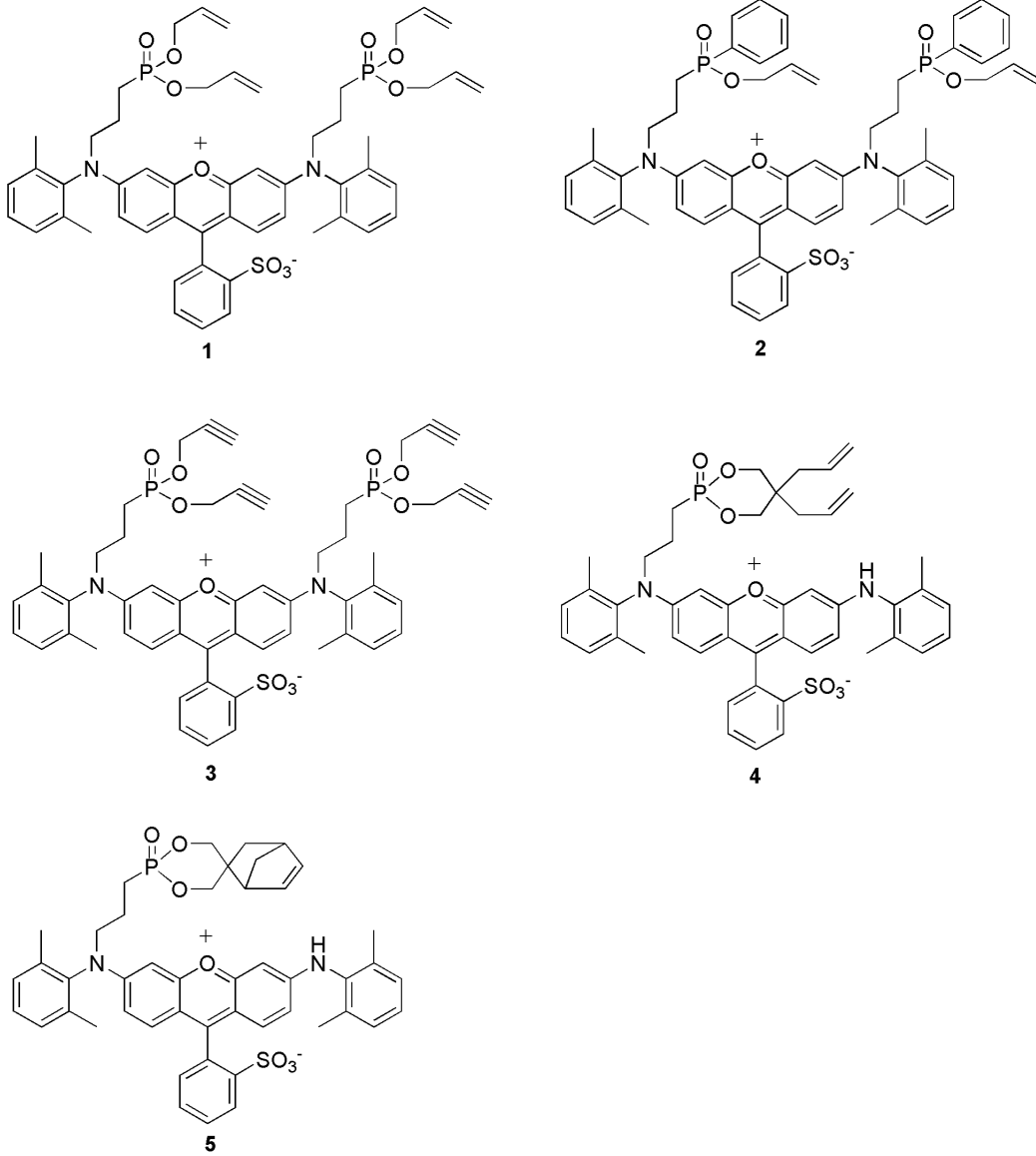
제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 R₁₃ 는 -CO₂⁻, -SO₄⁻ 또는 -SO₃⁻, -SO₂N⁻SO₂CF₃인 크산텐계 염료 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 것인 크산텐계 염료 화합물.



청구항 7

제1항에 따른 크산텐계 염료 화합물을 함유하는 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 바인더 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 용제 및 색재에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 티올기 및 실릴기를 포함하는 광중합제에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제7항에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는 컬러필터.

청구항 11

제7항에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는 블랙 매트릭스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매에 대한 개선된 용해도를 가질 뿐 아니라 감도, 내화학적 및 현상성이 우수한 신규한 크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 컬러필터는 상보성 금속 산화막 반도체(complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 또는 전하 결합 소자(charge coupled device, CCD)와 같은 이미지 센서의 컬러 촬영 장치 내에 내장되어 실제로 컬러화상을 얻는데 이용될 수 있으며, 이 밖에도 촬영소자, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 액정표시장치(LCD), 전계방출 디스플레이(FEL) 및 발광 디스플레이(LED) 등에 널리 이용되는 것으로, 그 응용범위가 급속히 확대되고 있다. 특히 최근에는 경량, 저전력, 낮은 구동 전압 등의 장점을 가지는 LCD에 대한 용도가 더욱 확대되고 있으며, 이에 따라 LCD의 색조를 재현하는데 있어서 컬러필터는 가장 중요한 부품 중의 하나로 인식되고 있다.

[0003] 이러한 컬러필터는 액정층에 의해 광 투과율이 조절된 광원을 이용하여 가법 혼색에 의하여 풀 컬러 화면을 구현하며, 색재를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 원하는 착색 패턴을 형성할 수 있다. 구체적으로, 기판 상에 색재를 포함하는 포토레지스트 조성물로 이루어진 코팅층을 형성하고, 형성된 코팅층에 패턴을 형성한 후 노광 및 현상하고, 이를 가열하여 열경화시키는 일련의 과정을 반복함으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 색재는 일반적으로 안료를 사용하였으나, 최근에는 밝기가 높고 내열성이 우수한 염료를 사용하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 색재로 염료만을 사용하는 경우, 염료의 우수한 특성을 모두 구현할 수 있어서 바람직하나, 염료는 포토레지스트 조성물의 다른 성분과의 상용성이 분산처리된 안료보다 좋지 않고 고온에서 색 변화가 크기 때문에 그 사용에 있어 제한되어졌다. 이와 같은 문제로 인해, 색재로서 안료 및 염료를 모두 사용하는 하이브리드 타입의 색재를 사용하는 방법이 시도되었으나, 현재까지는 염료를 포함하는 색재를 사용할 때의 문제점이 완전히 해결되지 않은 실정이다.

[0004] 상술한 바와 같이, 색재로 염료를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 컬러 필터를 제조하는 경우, 고온에서의 후공정시 탈색이나 색 변화가 발생하며, 사용되는 재료와의 상용성 부족에 의해 착색층 형성시 이물이 발생할 수 있다. 또한 이를 이용하여 컬러필터를 제조하는 경우, 현상속도가 느리며 감도가 부족하여 알칼리 현상액에 의한 현상 공정시 형성된 패턴의 박리가 빈번하게 발생하는 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 포토레지스트 조성물에 사용되는 색재로서 염료를 포함하거나 염료를 단독으로 사용할 때의 문제점을 해소할 수 있는 리소공정에 적합한 포토레지스트 조성물에 대한 개발이 요구되어지고 있다.

[0005] 종래의 염료를 사용한 포토레지스트 조성물로는 특허문헌 1에 컬러필터용 청색 착색 조성물을 개시하고 있다. 상기 컬러필터용 청색 착색 조성물은 바인더 수지와 착색제를 함유하고 있으며, 착색제는 청색 안료와 조염 생성물을 포함하고, 상기 조염 생성물은 크산텐계 산성 염료와 양이온성 기를 갖는 화합물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는데, 상기 조염 생성물의 경우 컬러필터 형성 시 만족할 만한 내열성을 확보할 수 없는 문제점을 가진다. 또한, 특허문헌 2에 착색 감광성 수지 조성물 및 그것을 이용한 색 필터 어레이 및 고체 촬상 소자에 관한 것으로, 상기 착색 감광성 수지 조성물은 크산텐계 화합물 및 그 염을 개시하고 있다. 그러나 상기 착색 감광성 수지 조성물을 이용한 컬러필터의 경우 전압 유지율 저하를 보이는 등의 문제점을 가진다.

[0006] 이를 고려하여, 본 출원인은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하고, 보다 높은 용해도와 감도, 내화학적 및 현상성이 우수한 신규한 크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1533669호
(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2008-242311호

발명의 내용

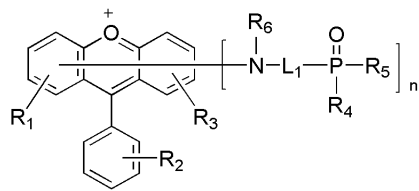
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 용매에 대한 용해도가 현저하게 향상된 크산텐계 염료 화합물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 포토레지스트 조성물의 다른 성분과의 상용성이 우수할 뿐 아니라, 용해도 및 감도, 내화학적, 현상성 등의 공정특성이 우수한 신규 크산텐계 염료 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 고휘도, 고명암비, 고정세화 등의 높은 품질의 컬러필터 및 블랙 매트릭스를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 하기 화학식 1 로 표시되는 크산텐계 염료 화합물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

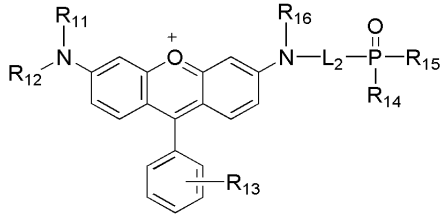


- [0013]
- [0014] 화학식 1에 있어서,
- [0015] R₁ 및 R₃ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, 할로젠, 시아노, 니트릴 및 아미노에서 선택되고;
- [0016] R₂ 는 1가의 음이온이고;
- [0017] R₄ 및 R₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐, (C2-C30)알키닐옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헤테로아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₄ 및 R₅ 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;
- [0018] R₆ 는 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되고;
- [0019] L₁ 은 직접결합, (C1-C30)알킬렌 또는 (C1-C30)헤테로알킬렌이며;
- [0020] n은 1 내지 3에서 선택되는 정수이며;
- [0021] 상기 R₁ 및 R₃의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아미노 및 아릴아미노와 상기 R₆의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 니트릴, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시 및 헤테로알킬렌은 각각 독립적으로

B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 크산텐계 염료 화합물은 하기 화학식 2 로 표시되는 것 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 화학식 2에 있어서,

[0026] R₁₁, R₁₂ 및 R₁₆ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되고, 상기 알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴, 할로젠, 시아노 및 니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

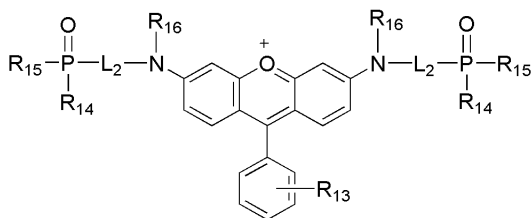
[0027] R₁₃ 는 비친핵성 음이온이고;

[0028] R₁₄ 및 R₁₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알키닐옥시, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴옥시, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₁₄ 및 R₁₅ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

[0029] L₂는 직접결합, (C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)헤테로알킬렌이다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 크산텐계 염료 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] [화학식 3]



[0032]

[0033] 화학식 3에 있어서,

[0034] R₁₆ 는 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되고, 상기 알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴, 할로젠, 시아노 및 니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0035] R₁₃ 는 비친핵성 음이온이고;

[0036] R₁₄ 및 R₁₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알키닐옥시, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴옥시, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₁₄ 및 R₁₅ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

[0037] L₂ 는 직접결합, (C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)헤테로알킬렌이다.

[0038] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 크산텐계 염료 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다. 또한,

상기 포토레지스트 조성물은 바인더수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 용제, 색재 등에서 선택되는 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 용제에 대한 용해도가 현저하게 향상되어 포토레지스트 조성물의 다른 성분과의 상용성을 획기적으로 높일 수 있었으며, 이와 같은 특성으로 인해 상업적으로 그 활용이 기대된다.

[0039] 또한, 본 발명은 불포화기를 포함하는 크산텐계 염료 화합물을 포함함으로써 라디칼 반응에 의해 놀랍게도 패턴의 감도 및 내화학성 등이 향상됨을 확인할 수 있었다. 즉, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 이용함으로써, 우수한 감도, 내화학성 및 내현상성 등을 가지는 고품질의 컬러필터 및 블랙 매트릭스를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 용해도가 우수할 뿐 아니라 UV 스펙트럼의 분포가 좁은 염료의 거동을 보인다. 또한 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 불포화기를 포함함으로써, 라디칼 반응에 의해 가교 구조를 형성하여 경화도의 개선과 동시에 에칭 내성을 현저하게 향상시킬 수 있어 좋다.

[0041] 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 크산텐계 염료 화합물의 단독 또는 다른 색재에 대한 상용성 및 포토레지스트 조성물에 사용되는 다기능 모노머(multi functional monomer) 또는 바인더 수지 등과의 상용성이 우수하여, 이물 없이 선명한 색상의 구현이 가능하다. 또한, 내열성 및 내화학성 등이 우수하여 고온 경화시에도 색상의 변화를 최소화할 수 있어 좋다.

[0042] 따라서, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물을 적용한 Color 감광재는 액정표시소자 제작에 필요한 컬러 스펙트럼, 오버코트, 패시베이션, 등의 추가적인 성막 공정 등에 유리할 뿐 아니라 고온 공정 특성에도 유리하다는 장점을 가진다.

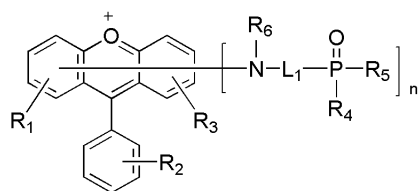
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명에 따른 신규한 크산텐계 염료 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0044] 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 불포화기를 포함하는 포스포네이트기를 가짐으로써, 용해도를 획기적으로 향상시킬 수 있었을 뿐 아니라 단독 혹은 다른 색재와 함께 사용하여 선명한 색상의 구현 및 고온에서의 색상 변화를 최소화 할 수 있는 컬러필터용 염료로 사용 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 분자내 양이온성과 음이온성을 가지는 이온을 동시에 가지며, 조성물에서는 실질적으로 전기적 중성을 띠며, 목적하는 바에 따른 조성물의 조합에 따라 라디칼 반응에 참여하여 경화될 수 있는 특성을 가진다.

[0045] 구체적으로, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] 화학식 1에 있어서,

[0049] R₁ 및 R₃ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, 할로겐, 시아노, 니트릴 및 아미노에서 선택되고;

[0050] R₂ 는 1가의 음이온이고;

[0051] R₄ 및 R₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알케닐옥시, (C2-C30)알키닐, (C2-C30)알키닐옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헤테로아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₄ 및 R₅

은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

- [0052] R₆ 는 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되고;
- [0053] L₁ 은 직접결합, (C1-C30)알킬렌 또는 (C1-C30)헤테로알킬렌이며;
- [0054] n은 1 내지 3에서 선택되는 정수이며;
- [0055] 상기 R₁ 및 R₃의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아미노 및 아릴아미노와 상기 R₆의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 니트릴, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시 및 헤테로알킬렌은 각각 독립적으로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.
- [0056] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 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 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페틸렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 일례로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 키나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 또한, 본 발명에 기재된 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 기재된 「시클로알킬」은 3 내지 9개의 탄소 원자의 완전히 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리를 의미하며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함하며, 본 발명에 기재된 「헤테로시클로알킬」은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 4 내지 10개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 비방향족 라디칼일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 「알케닐」은 이중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로 일례로 에테닐, 프로프-1-엔-1-일, 프로프-1-엔-2-일, 프로프-2-엔-1-일, 프로프-2-엔-2-일, 부트-1-엔-1-일, 부트-1-엔-2-일, 2-메틸-프로프-1-엔-1-일, 부트-2-엔-1-일, 부트-2-엔-2-일, 부타-1,3-디엔-1-일, 부타-1,3-디엔-2-일 등을 포함하나, 이에 한정이 있는 것은 아니며, 본 발명의 「알키닐」은 삼중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로 일례로 에티닐, 프로프-1-인-1-일, 프로프-2-인-1-일, 부트-1-인-1-일, 부트-1-인-3-일 또는 부트-3-인-1-일 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 또한, 본 발명의 「알킬렌」은 특정 개수의 탄소원자를 함유하는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로부터 두개의 수소 제거에 의해서 유도된 유기 라디칼로, 일례로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌 등을 포함하는 것일 수 있으며, 본 발명의 「헤테로알킬렌」은 상기 알킬렌의 탄소 중 하나 이상이 -N(R')-, -O- 또는 -S-에 의해 임의로 대체된 유기 라디칼을 의미하는 것 일 수 있다.
- [0061] 본 발명에 기재된 「알킬아미노」 및 「아릴아미노」는 모노 또는 디알킬아미노 이거나 모노 또는 디아릴아미노 일 수 있으며, 적어도 하나의 치환기는 알킬 또는 아릴이고, 이와 상이한 치환기를 가지는 아미노기 또한 본 발

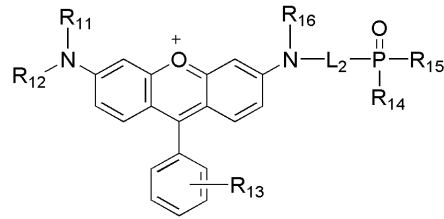
명의 범주에 속한다.

[0062] 또한, 본 발명에 기재된 「할로겐」은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도를 의미한다.

[0063] 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 불포화기를 가져, 라디칼 반응에 의해 향상된 내열성 및 내화학적의 구현이 가능하다. 또한, 프로필렌글리콜모노메틸아세테이트 등의 용제에 대한 용해도가 획기적으로 개선되어 선명한 색상의 발현이 가능하며, 열안정성이 우수하여 특히 액정표시장치 등의 표시장치의 컬러필터용 또는 블랙 매트릭스용에 사용되는 염료로서 유용하다.

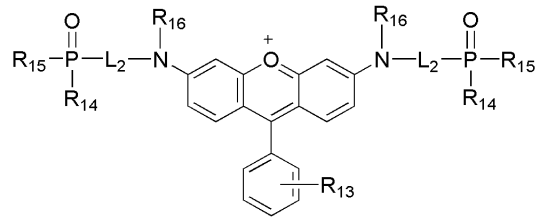
[0064] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 크산텐계 염료 화합물은 저온 저장 안정성이 우수하고, VHR(voltage holding ratio, 전압보전율)을 보이는 측면에서, 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 크산텐계 염료 화합물 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] [화학식 2]



[0066]

[0067] [화학식 3]



[0068]

[0069] 화학식 2 및 3에 있어서,

[0070] R₁₁, R₁₂ 및 R₁₆ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴에서 선택되고, 상기 알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C6-C20)아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴, 할로겐, 시아노 및 니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고 선택되고;

[0071] R₁₃ 는 비친핵성 음이온이고;

[0072] R₁₄ 및 R₁₅ 는 각각 독립적으로 (C2-C20)알케닐, (C2-C20)알케닐옥시, (C2-C20)알키닐, (C2-C20)알키닐옥시, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아릴옥시, (C3-C20)헤테로아릴 및 (C3-C20)헤테로아릴옥시에서 선택되거나, 상기 R₁₄ 및 R₁₅ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

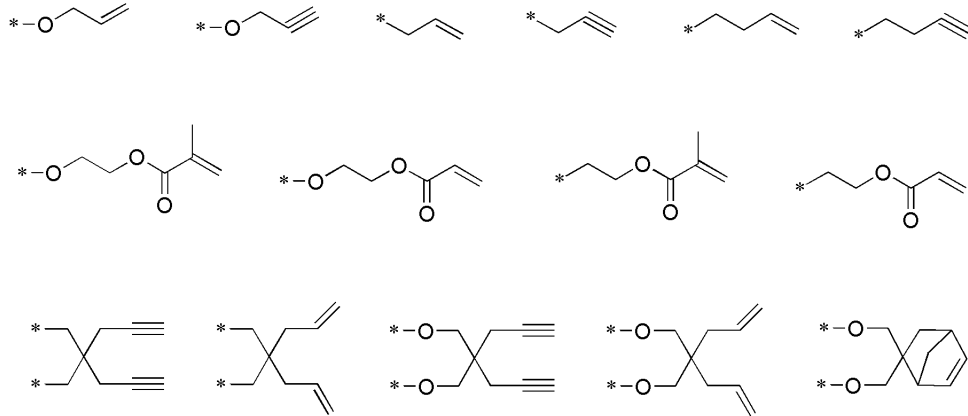
[0073] L₂는 직접결합, (C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)헤테로알킬렌이다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 R₁₃ 는 친핵반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 비친핵성 1가의 음이온으로, 비한정적인 일예로 -CO₂⁻, -SO₄⁻ 또는 -SO₃⁻, SO₂N⁻SO₂CF₃, 등 일 수 있으며, 보다 향상된 용제에 대한 용해도를 가지기 위한 측면에서 -SO₃⁻ 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 크산텐계 염료 화합물은 포토레지스트 조성물에 사용되는 또 다른 색재, 다기능 모노머(multi functional monomer) 또는 바인더 수지 등과의 상용성이 우수하며, 보다 향상된 내열성 및 내화학적 등을 가지기 위한 측면에서, 상기 L₂ 이 직접결합, (C1-C7)알킬렌 또는 (C1-C7)헤테로알킬렌일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

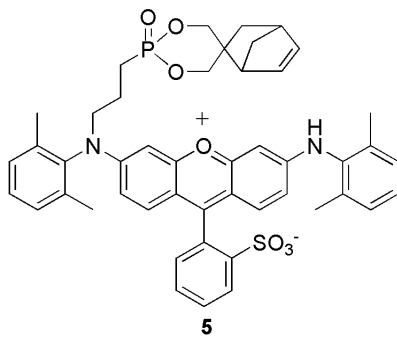
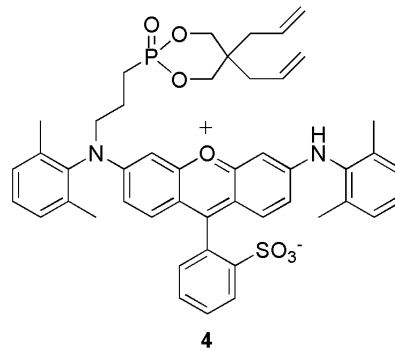
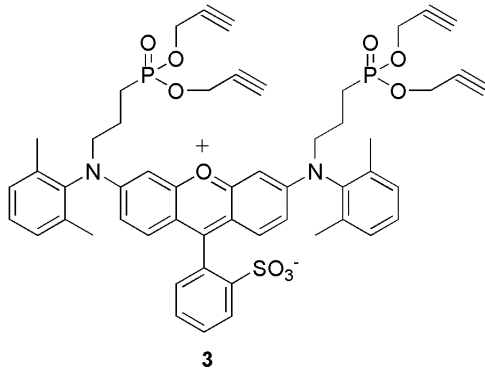
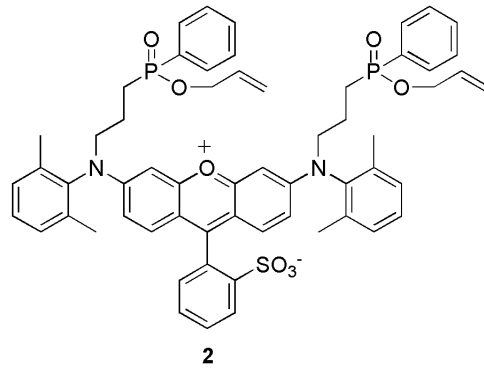
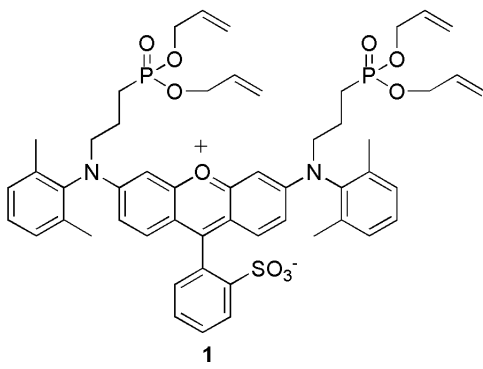
[0076] 또한, 발명의 일 실시예에 따른 크산텐계 염료 화합물은 불포화기를 포함하는 포스포네이트기를 가짐으로써, 저 에너지, 장파장-출력 노광 광원하에서도 라디칼 반응을 수행할 수 있으며, 티올기, 실릴기 등의 반응성 치환기를 가지는 광증감제와 반응하여 현저하게 향상된 감도로 기관에 대한 높은 밀착성 및 높은 강도를 가지는 미세 패턴의 형성이 가능하다.

[0077] 본 발명에 따른 상기 R₄ 와 R₅ 또는 R₁₄ 와 R₁₅는 고함량의 염료 및 색재 등을 사용해야 하는 컬러필터 또는 블랙 매트릭스에서도 우수한 감도, 내화학적 및 내현상성 등의 물성 구현이 가능한 측면에서, 바람직하게는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐 또는 하기 구조에서 선택되는 것 일 수 있다.



[0078]

[0079] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 크산텐계 염료 화합물은 보다 바람직하게, 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0080]

[0081]

본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 용해도가 우수한 염료의 거동을 보이며, 좁은 UV 스펙트럼을 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 불포화기를 가지는 포스페이트기를 포함하며, 다양한 치환기 변화에 따라 포토레지스트의 조성물의 패턴 특성 조절과 내열성 및 내화학적 등의 물성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0082]

즉, 본 발명에 따른 포토레지스트의 조성물은 블랙 매트릭스, 컬러필터, 유색 컬럼스페이서, 유색 유기절연막 등에 적용 가능하며, 특히 고함량의 색재를 필요로 하는 블랙 매트릭스 및 유색 감광재에 특히 효과적으로 적용될 수 있다.

[0083]

본 발명은 상기 크산텐계 염료 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다. 이때, 상기 포토레지스트 조성물은 바인더 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 용제 및 색재 등에서 선택되는 하나 이상을 더 함유할 수 있다.

[0084]

이하, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0085]

본 발명에 따른 포토레지스트(감광재) 조성물은 크산텐계 염료 화합물과 함께, 바인더 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 용제 및 색재 등에서 선택되는 하나 이상을 포함하며, 상기 크산텐계 염료 화합물은 전체 포토레지스트 조성물 총 중량(100 중량%)에 대하여 0.01 내지 30 중량%로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%로 포함되는 것이 신뢰성이 우수한 기능성 막을 형성할 수 있어 좋다.

[0086]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 바인더 수지는 당해 기술분야에서 공지된 것이라면 한정되지는 않으나 본 발명에 따른 상기 크산텐계 염료 화합물과의 높은 혼화도를 가지는 측면에서 평균 분자량 2,000 내지

300,000 g/mol, 분산도는 1.0 내지 10.0 범위의 아크릴 중합체, 노볼락 수지, 카도수지 등을 사용할 수 있다. 이때, 상기 아크릴 중합체는 하기 단량체들을 포함하는 단량체들의 공중합체 일 수 있으며, 단량체는 이에 한정되는 것은 아니나, 이의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴 레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 도데실(메타) 아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴 레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타) 아크릴레이트, 디시클로헥테닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산, 말레익산, 말레익산무수물, 말레익산모노알킬 에스터, 모노알킬 이타코네이트, 모노알킬 푸말레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시 부틸(메타)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레 이트, 3-메틸 옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 3-에틸옥세탄-3-메틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, ?-메틸스티렌, 아세톡시스티렌, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-부틸말레이미드, N-시클로헥 실말레이미드, (메타)아크릴 아마이드, N-메틸(메타)아크릴아מיד 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 일 수 있으며, 상기 노볼락 수지는 페놀계 화합물과 알데히드계 화합물을 부가축합 반응시켜 얻어지는 것일 수 있으며, 상기 페놀계 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 구체적인 예로는 페놀, o-, m-, 및 p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 2-t-부틸페놀, 3-t-부틸페놀, 4-t-부틸페놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 4-에틸페놀, 3-메틸-6-t-부틸페놀, 4-메틸-2-t-부틸페놀, 2-나프톨, 1,3-디히드록시나 프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합 된 것 일 수 있으며, 상기 알데히드계 화합물 또한 특별히 제한되지 않으며, 구체적인 예로는 포름알데히드, p-포름알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 페닐알데히드, α - 및 β -페닐프로필알데히드, 벤즈알데히드, o-, m- 및 p-히드록시벤즈알데히드, o- 및 p-메틸벤즈알데히드, 글루타르알데히드, 글리옥살 등을 들 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합된 것 일 수 있다. 이때, 상기 바인더 수지는 전체 포토레지스트 조성물 총 중량(100 중량%)에 대하여, 1 내지 20 중량%로 혼합될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 광중합성 화합물 및 광중합 개시제는 당해 기술분야에서 공지된 것이라면 한정되지는 않으나, 비한정적인 일예로는 티오크산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 0-아실옥심계 화합물, 오늄염계 화합물, 벤조인계 화합물, 벤조페논계 화합물, α -디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 디아조계 화합물, 이미드술포네이트계 화합물, 오늄염계 화합물 단독, 또는 혼합물, 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 광중합성 화합물 및 광중합 개시제는 전체 포토 레지스트 조성물 총 중량(100 중량%)에 대하여, 각각 0.01 내지 10 중량%로 혼합될 시, 최적의 감도를 구현할 수 있어 좋다.

[0088] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 용제는 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트(PGMEP), 프로필렌글 리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리 콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드 (DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), ?-부틸로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 디 메틸 에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 에틸 렌글리콜 아세테이트, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸 에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디 프로필렌글리콜메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 용매를 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 용제는 전체 포토레지스트 조성물 총 중량(100 중량%)에 대하여, 30 내지 90 중량%로 혼합 될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 포토레지스트 조성물은 색재를 더 포함할 수 있으며, 상기 색재는 당해 기술분야에 서 공지된 것이라면 한정되지는 않으나, 이의 구체적인 예로는 수용성 아조 안료, 불용성 아조 안료, 프타로시 아닌 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌리논 안료, 이소인돌린 안료, 페리렌 안료, 페리논 안료, 디옥사진 안료, 안트라퀴논 안료, 디안트라퀴논일 안료, 안트라피리미딘 안료, 안탄트론(anthanthrone) 안료, 인단트론 (indanthrone) 안료, 프라반트론 안료, 피란트론(pyranthron) 안료, 디케토피로로피롤 안료 등을 들 수 있다. 상기 무기 안료는 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, 카

본블랙 등을 들 수 있다. 특히, 상기 유기 안료 및 무기 안료는 색지수(The Society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트로 분류되어 있는 화합물을 사용할 수 있고, 보다 구체적인 예로는 C.I. 피그먼트 옐로우 13, 20, 24, 31, 53, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 180 및 185; C.I. 피그먼트 오렌지 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65 및 71; C.I. 피그먼트 레드 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 176, 177, 180, 192, 208, 215, 216, 224, 242, 254, 255 및 264; C.I. 피그먼트 바이올렛 14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37 및 38; C.I. 피그먼트 블루 15(15:3, 15:4, 15:6등), 21, 28, 60, 64 및 76; C.I. 피그먼트 그린 7, 10, 15, 25, 36, 47 및 58; C.I. 피그먼트 브라운 28; C.I. 피그먼트 블랙 1 및 7, Lactam Black, 등 색지수(C.I.) 번호의 안료를 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 색채는 전체 포토레지스트 조성물 총 중량(100 중량%)에 대하여, 0.1 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 포함하는 광증감제를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 광 증감제는 티올기, 실릴기 등의 반응성 치환체를 가지는 것이 바람직하며, 이들을 포함하는 광증감제는 본 발명에 따른 광활성 화합물과 급격하게 반응하여 현저하게 향상된 광에 대한 감도를 구현할 수 있을 뿐 아니라 이를 이용하여 제조된 컬러필터, 블랙 매트릭스 등의 잔막을 및 현상성을 월등하게 향상시킬 수 있어 좋다.

[0091] 본 발명에 따른 광활성 화합물과 높은 반응성을 가지는 상기 광증감제는 티올기, 실릴기 등을 포함하는 것이라면 한정되지 않으며, 이의 비 한정적인 예로 펜타에리스리톨 테트라키스 티오글리콜레이트(pentaerythritol tetrakis thioglycolate), 펜타에리스리톨 테트라키스 티오프로피오네이트(pentaerythritol tetrakis thiopropionate) 및 펜타에리스리톨 테트라키스 3-메르캅토부틸레이트[Pentaerythritol tetrakis (3-mercapto butylate) 등의 티올기를 포함하는 광증감제; 실릴기를 포함하는 광증감제; 에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광활성 화합물은 티올기 또는 실릴기 등의 반응성 치환체와 하이드로실릴레이션 (Hydrosilylation) 반응, 티올-올레핀 첨가(Tiol-olefin addition)반응, 티올-아세틸렌 첨가(Tiol-acetylene addition)반응 등을 일으킬 수 있다. 이때, 상기 광증감제는 전체 포토레지스트 조성물 총 중량(100 중량%)에 대하여, 0.01 내지 10 중량%로 혼합될 시, 광중합 화합물 및 광중합 개시제와의 높은 반응성으로 인해 최적의 감도를 구현할 수 있어 좋다.

[0092] 또한, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 색채, 광활성 화합물, 바인더 수지 및 반응성기(티올기, 실릴기 등)를 포함하는 광증감제 이외 용매, 접착보조제, 열중합 금지제, 레벨링제, 소포제 등에서 선택되는 하나 이상의 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0093] 상기 용매로는 바인더 수지, 본 발명에 따른 광중합 개시제 및 추가 첨가제와의 상용성을 고려하여 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트(EEP), 에틸락테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트(PGMEP), 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), ?-부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 다이글라임(Diglyme), 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸 에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 용매를 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 상기 접착보조제는 에폭시기 또는 아민기를 갖는 실리콘계 화합물 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적인 예로는 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)메틸디에톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)디메틸메톡시실란, (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-메타크릴 옥시프로필 트리메톡시실란 및 아미노프로필트리메톡시 실란 등이 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0095] 또한 당업계에서 상용으로 사용되는 추가 첨가제로 하이드로퀴논, 알킬에테르 등의 치환기를 갖는 하이드로퀴논류, 부틸카테콜 등의 알킬에테르 등의 치환기를 갖는 카테콜류, 피로갈롤류, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 옥시라디칼 등의 라디칼 보폭제, 티오펜올류, β-나프틸아민류 및 β-나프톨류 등에서 선택되는 하나 이상의 열중합 금지제; BM Chemie사의 BM-1000, BM-1100 등. 다이 닛폰 잉키 가가꾸 고교(주)사의 메카 팩 F 142D, 동 F

172, 동 F 173, 동 F 183 등, 스미토모 스리엠(주)사의 프로라드 FC-135, 동 FC-170C, 동 FC-430, 동 FC-431 등, 아사히 그라스(주)사의 사프론 동 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동S-145 등, 도레이 실리콘(주)사의 SH-28PA, 동-190, 동-193, SZ-6032, SF-8428 등, 의 시판품의 레벨링제 등을 더 혼합하여 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0096] 본 발명은 상기 크산텐계 염료 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용한 컬러필터 또는 블랙 매트릭스를 제공한다. 특히, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 유기 블랙 안료의 함량이 높은 경우에도 블랙 스페이스의 내용출성, 이온 용출성, VHR (Voltage Holding Ratio) 등 여러 신뢰성 물성이 트레이드 오프(Trade off)되어 저하하거나 목표치에 미달되는 현상을 현저하게 억제할 수 있어 좋다.

[0097] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다. 하기 모든 화합물 실시예는 글로브 박스 또는 슈렌크 관(schlenk line)을 이용하여 비활성 아르곤 또는 질소 분위기 하에서 수행 하였으며, 생성물은 양성자 핵자기 공명 분광법(¹H Nuclear Magnetic Resonance, NMR)를 이용하여 분석하였다.

[0098] 또한, 본 발명에 따른 실시예와 비교예에서 제조 또는 사용된 염료 화합물에 대한 물성과 이를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 레지스트 막의 물성을 하기와 같은 방법을 이용하여 측정하였다.

[0099] 1. 용해도 평가

[0100] 하기 실시예 2 내지 5 에서 제조된 크산텐계 염료 화합물 및 비교예 1 에서 사용된 염료의 용해도를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르(PGME), 에틸 락테이트(EL), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 사이클로헥사논(CHN) 각각을 용매로 사용하여, 이에 대한 용해도를 측정하였다.

[0101] 2. 감도 평가

[0102] 유리 기판 위에 본 발명에 의한 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅하여 100 에서 90초 동안 전열처리하고, 스텝 마스크를 이용하여 노광한 후 0.04 % KOH 수용액에서 현상하였다. 스텝 마스크 패턴이 초기 두께 대비 80 % 두께를 유지하는 노광량을 감도로 평가하였다.

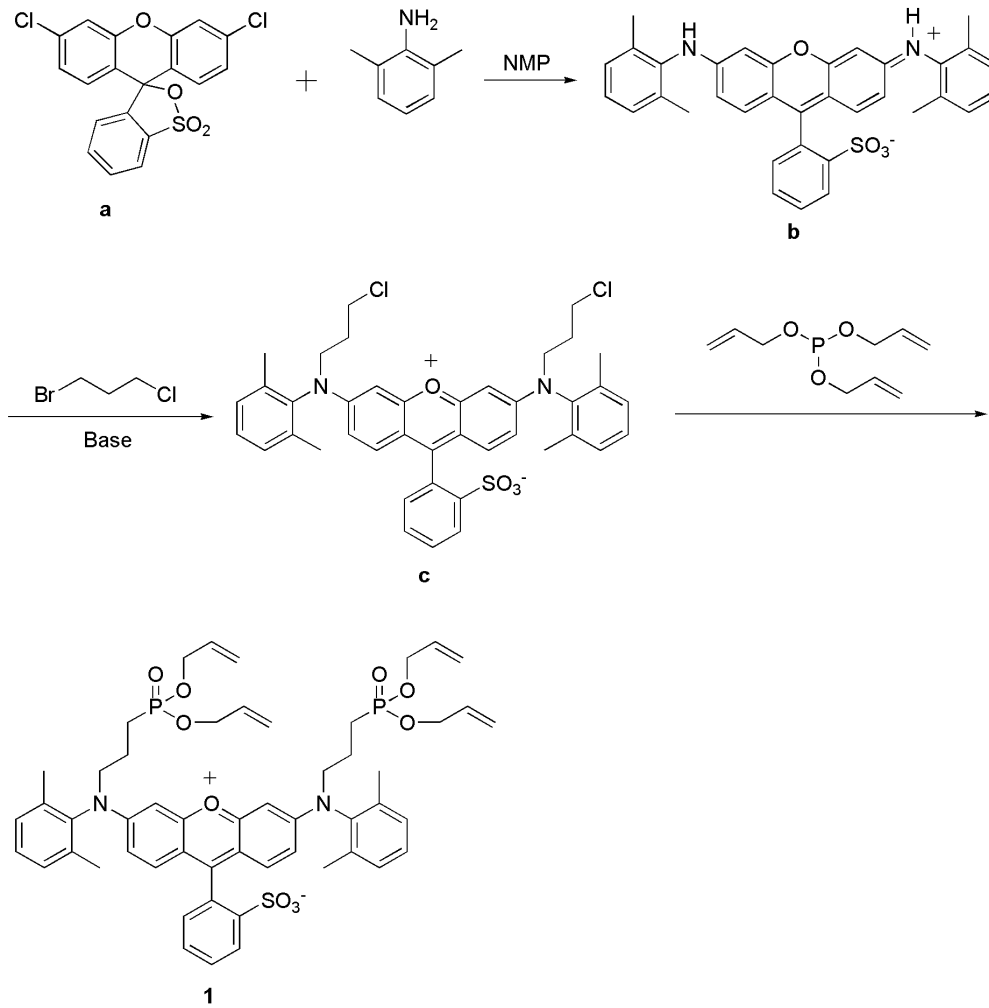
[0103] 3. 내화학성 평가

[0104] 본 발명에 의한 포토레지스트 조성물을 유리 기판 위에 스핀 코팅하여 100 에서 90초 동안 전열처리하고, 365 nm에서 노광시킨 후, 220 에서 30분 동안 후열처리(포스트베이킹)를 실시하여 형성된 레지스트 막을 NMP용액에 60 에서 10분 동안 담근 후 레지스트 막의 외관 변화를 관찰하였다. 이때, 외관 변화가 없는 것을 양호(○), 약간의 상태 변화가 감지되는 것을 보통(△), 외관이 박리되거나 용제 색깔이 변질된 것을 불량(X)으로 표기하였다.

[0105] 4. 현상성 평가

[0106] 현상성은 노광된 기판을 60초간 0.04% KOH 수용액으로 현상시켰을 때의 현상과정을 관찰하여 표기한 것으로, 현상이 깨끗하게 되고 현상 후의 패턴이 양호하게 형성된 경우를 ○, 현상이 잘 되긴 하나 현상시간이 오래 걸리고 패턴의 직진성이 좋지 못한 경우를 △, 현상성이 떨어져 패턴이 깨끗하게 형성되지 못하고 직진성도 떨어지는 경우를 X 로 표시하였다.

[0107] (실시예 1)



[0108]

[0109] 단계1. b 화합물의 제조

[0110] a 화합물 30.0 g(74.02 mmol), 2,6-디메틸아닐린 44.85 g(370.14 mmol), N-메틸피리돈(NMP) 175 g을 질소분위기 하에서 혼합한 후 120 °C로 승온하여 12시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 실온(23 °C)까지 천천히 냉각한 후 염산 수용액 2% 1000 g을 천천히 투입하여 1시간 동안 교반 후 생성된 결정을 감압여과로 필터하였다. 여과된 결정은 테트라하이드로푸란:증류수(1:4)의 비율 혼합된 세정액으로 세정한 후 60 °C에서 15시간 동안 감압 건조하여 b 화합물을 얻었다(25.52 g, 수율 60 %).

[0111] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.68-2.29(12H,m), 5.72-6.56(2H,d), 7.01-7.78(13H,m), 7.87-8.12(1H,d), 9.85-10.12(2H,s)

[0112] 단계2. c화합물의 제조

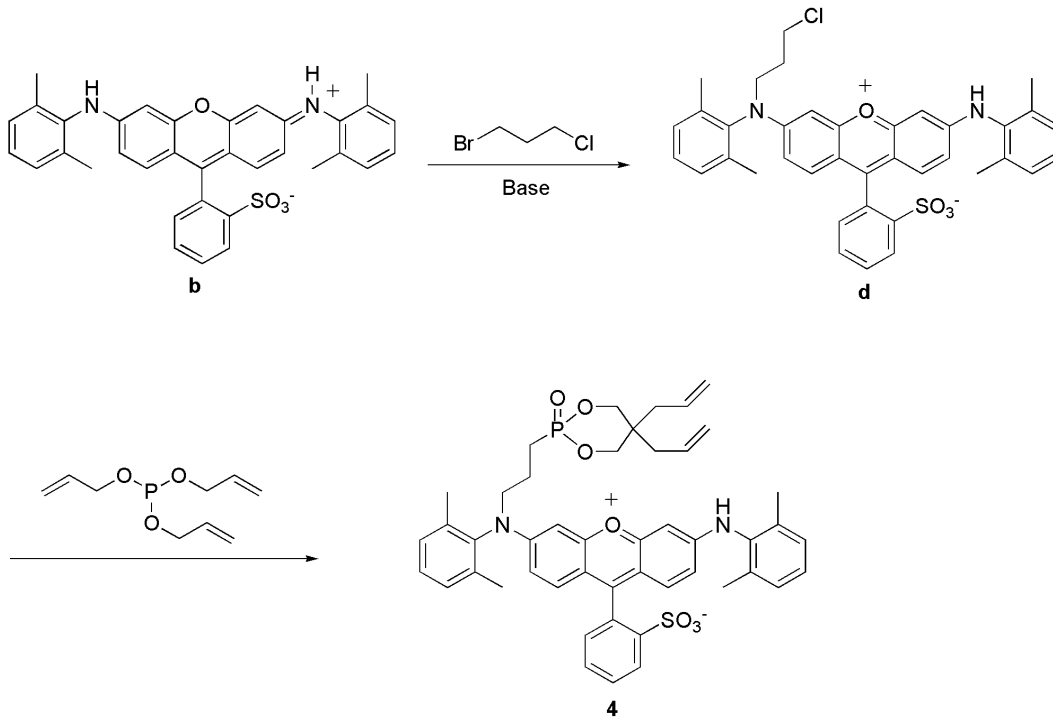
[0113] 상기 단계1에서 제조된 b화합물 20.0 g(37.80 mmol), 탄산칼륨 57.71 g(417.61 mmol), N-메틸피리돈 110 g을 질소분위기 하에서 혼합하여 교반하였다. 혼합물을 80 °C로 승온하여 1-브로모-3-클로로프로판 27.39 g(174.0 mmol)을 혼합물에 천천히 적가한 후 8시간 동안 교반하였다. 반응물을 실온까지 냉각한 후에 감압증류로 농축하여 증류수에 천천히 투입하였다. 1시간 교반 후 석출된 결정은 감압여과로 필터하여 메탄올:증류수(1:5)의 비율 혼합된 세정액으로 세정한 후 60 °C에서 15시간 동안 감압 건조하여, c화합물을 얻었다(18.23 g, 수율 72 %).

[0114] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.65-1.92(4H,m), 2.06-2.31(12H,m), 2.33-2.48(4H,m), 3.74-3.95(4H,m), 5.88-6.20(2H,m), 7.10-7.75(13H,m), 8.04-8.26(1H,m)

[0115] 단계 3. 화합물 1의 제조

- [0116] 알릴알콜 1.82 g(31.33 mmol)과 트리에틸아민 3.17 g(31.33 mmol)을 질소분위기 하에서 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고 0 °C로 유지한 다음, 삼염화인 1.41 g(10.3 mmol)를 디클로로메탄 10ml에 희석하여 천천히 적가한 다음 1시간 상온에서 교반하였다. 반응물을 여과지를 사용하여 침전물과 여과액으로 분리하였다. 여과액을 에틸아세테이트로 희석하여 증류수로 수세를 하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 디메틸아세트아마이드 20 ml로 용해시키고, 상기 단계 2에서 제조된 c화합물 3.0 g(4.12 mmol)를 투입하였다. 반응물을 110 °C로 승온하여, 12시간 동안 환류교반하였다. 증류수 50 ml 에 천천히 부어주며 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 30 ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:1)로 정제하여 화합물 1을 얻었다(2.3 g, 수율 57 %).
- [0117] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.61-1.94(4H,m), 2.01-2.29(12H,m), 2.31-2.51(4H,m), 3.81-4.04(4H,m), 4.10-4.77(8H,m), 5.02-5.67(8H,m), 5.88-6.34(6H,m), 7.07-7.77(13H,m), 8.01-8.22(1H,m)
- [0119] (실시예 2) 화합물 2의 제조
- [0120] 알릴알콜 1.22 g(21.03 mmol)과 트리에틸아민 2.13 g(21.03 mmol)을 질소분위기 하에서 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고 0 °C로 유지한 다음, 디클로로페닐포스핀 1.85 g(10.31 mmol)를 디클로로메탄 10 ml에 희석하여 천천히 적가한 다음, 1시간동안 상온에서 교반하였다. 반응물을 여과지를 사용하여 침전물과 여과액으로 분리하였다. 여과액을 에틸아세테이트로 희석하여 증류수로 수세를 하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 디메틸아세트아마이드 20 ml로 용해시키고, 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 c화합물 3.0 g(4.12 mmol)을 투입하였다. 반응물을 110 °C로 승온하여, 12시간 동안 환류교반하였다. 증류수 50 ml 에 천천히 부어주며, 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 30 ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=3:2)로 정제하여 화합물 2를 얻었다(2.06 g, 수율 49 %).
- [0121] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.64-1.89(4H,m), 2.04-2.35(12H,m), 2.28-2.49(4H,m), 3.78-4.0(4H,m), 4.14-4.67(4H,m), 5.08-5.51(4H,m), 5.85-6.17(4H,t), 7.05-8.01(23H,m), 8.05-8.24(1H,m)
- [0123] (실시예 3) 화합물 3의 제조
- [0124] 프로팔릴알콜(Propargyl alcohol) 1.76 g(31.35 mmol)과 트리에틸아민 3.17 g(31.35 mmol)을 질소분위기 하에서 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고 0 °C로 유지한 다음, 삼염화인 1.41 g(10.31 mmol)를 디클로로메탄 10 ml에 희석하여 천천히 적가한 다음 1시간 상온에서 교반하였다. 반응물을 여과지를 사용하여 침전물과 여과액으로 분리하였다. 여과액을 에틸아세테이트로 희석하여 증류수로 수세를 하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 디메틸아세트아마이드 20 ml로 용해시키고 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 c 화합물 3.0 g(4.12 mmol)를 투입하였다. 반응물을 110 °C로 승온하여, 12시간 동안 환류교반하였다. 증류수 50 ml 에 천천히 부어주며 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 30 ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=1:1)로 정제하여 화합물 3을 얻었다(2.48 g, 수율 62 %).
- [0125] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3) : 1.62-1.88(4H,m), 2.02-2.38(12H,m), 2.25-2.48(4H,m), 2.52-2.75(4H,s), 3.80-4.02(4H,m), 4.12-4.68(8H,m), 5.87-6.12(2H,m), 7.07-7.72(13H,m), 8.01-8.18(1H,m)

[0127] (실시예 4) 화합물 4의 제조



[0128]

[0129] 단계1. d화합물의 제조

[0130] 상기 실시예 1의 단계1에서 제조된 b화합물 10.0 g(17.40 mmol), 탄산칼륨 14.43 g(104.4 mmol), N-메틸피리돈 50 g을 질소분위기 하에서 혼합하여 교반하였다. 혼합물을 80 °C로 승온하여, 1-브로모-3-클로로프로판 3.01 g(19.14 mmol)을 혼합물에 천천히 적가한 후 8시간동안 교반하였다. 반응물을 실온까지 냉각한 후에 감압증류로 농축하여 증류수에 천천히 투입하였다. 1시간 교반 후 석출된 결정은 감압여과로 필터하여 메탄올:증류수(1:5)의 비율 혼합된 세정액으로 세정한 후 60 °C에서 2시간동안 감압건조 하였다. 건조된 결정을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=2:1)로 정제하여 d화합물을 얻었다(3.62 g, 수율 32 %).

[0131] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3): 1.61-1.79(2H,m), 2.04-2.28(12H,m), 2.30-2.45(2H,m), 3.70-3.85(2H,m), 5.85-6.18(2H,m), 7.12-7.70(13H,m), 8.05-8.22(1H,m), 10.0-10.19(1H,s)

[0132] 단계2. 화합물 4의 제조

[0133] 2,2-디알릴프로판-1,3-디올(2,2-diallylpropane-1,3-diol) 2.46 g(15.80 mmol)과 트리에틸아민 1.67 g(16.55 mmol)을 질소분위기 하에서 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고 0 °C로 유지한 다음, 메틸디클로로포스파이트 2.0 g(15.05 mmol)를 디클로로메탄 10 ml에 희석하여 천천히 적가한 다음 1시간동안 상온에서 교반하였다. 반응물을 여과지를 사용하여 침전물과 여과액으로 분리하였다. 여과액을 에틸아세테이트로 희석하여 증류수로 수세를 하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 디메틸아세트아마이드 20 ml로 용해시키고 상기 단계 1에서 제조된 d화합물 3.0 g(4.60 mmol)을 투입하였다. 반응물을 120 °C로 승온하여 12시간 동안 환류교반하였다. 증류수 50 ml 에 천천히 부어주며, 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 30 ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=3:2)로 정제하여 화합물 4를 얻었다(1.46 g, 수율 39%).

[0134] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3): 1.63-1.80(2H,m), 2.04-2.47(20H,m), 3.76-3.95(2H,m), 4.15-4.38(4H,m), 5.07-5.37(4H,m), 5.89-6.11(2H,m), 7.05-7.70(13H,m), 8.0-8.15(1H,m)

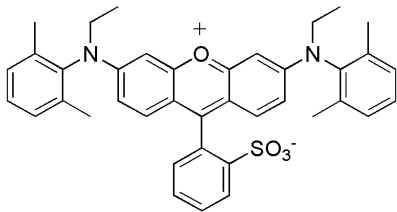
[0136] (실시예 5) 화합물 5의 제조

- [0137] 5-노르보르넨-2,2-디메탄을 1.83 g(11.85 mmol)과 트리에틸아민 1.26 g(12.41 mmol)을 질소분위기 하에서 디클로로메탄 20 ml에 용해시키고 0 °C로 유지한 다음, 메틸디클로로포스파이트 1.50 g(11.28 mmol)를 디클로로메탄 10 ml에 희석하여 천천히 적가한 다음 1시간동안 상온에서 교반하였다. 반응물을 여과지를 사용하여 침전물과 여과액으로 분리하였다. 여과액을 에틸아세이트로 희석하여 증류수로 수세를 하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 디메틸아세트아마이드 20 ml로 용해시키고 상기 실시예 4의 단계 1에서 제조된 d화합물 3.0 g(4.60 mmol)을 투입하였다. 반응물을 120 °C로 승온하여 12시간 동안 환류교반하였다. 증류수 50 ml에 천천히 부어주며, 반응을 종료한 후에 디클로로메탄 30 ml로 생성물을 추출하였다. 유기층을 분리하고, 수세를 2회 반복하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 무수 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압농축한 후 얻은 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용매: 에틸아세이트산:노말헥산=3:2)로 정제하여 화합물 4를 얻었다(1.80 g, 수율 48%).
- [0138] $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm: CDCl_3): 1.42-1.62(4H,m), 1.70-1.89(2H,m), 2.01-2.62(18H,m), 3.78-3.98(2H,m), 4.17-4.41(4H,s), 5.91-6.19(4H,m), 7.04-7.70(13H,m), 8.02-8.15(1H,m), 9.90-10.09(1H,s)
- [0140] (실시예 6) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0141] 벤질메타크릴레이트/메타아크릴산 (몰비 70/30, 분자량 15,000 g/mol, 산가 100 KOH mg/g) 공중합체인 알칼리 가용성 바인더 수지 10g, 블루 안료 분산액 (C.I. 피그먼트 블루 15:6, 20wt% in PGMEA) 30g, 상기 실시예 1에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 1) 1g, 광중합 개시제 OXE-01(BASF사, N-벤조일옥시-1-(4-페닐술폰페닐)옥탄-1-온-2-이민) 1.5g, 펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 10g, 2-메타크릴 옥시 프로필 트리메톡시실란 0.1g, 용매인 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세이트(PGMEA) 47.4g을 순차적으로 혼합하여, 상온에서 3시간 동안 교반하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다. 제조된 포토레지스트 조성물을 상기의 방법으로 감도, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0143] (실시예 7) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0144] 상기 실시예 1에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 1) 대신에 상기 실시예 2에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 2)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기의 방법으로 포토레지스트 조성물의 감도, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0146] (실시예 8) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0147] 상기 실시예 1에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 1) 대신에 상기 실시예 3에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 3)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기의 방법으로 포토레지스트 조성물의 감도, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0149] (실시예 9) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0150] 상기 실시예 1에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 1) 대신에 상기 실시예 4에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 4)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기의 방법으로 포토레지스트 조성물의 감도, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0152] (실시예 10) 포토레지스트 조성물의 제조
- [0153] 상기 실시예 1에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 1) 대신에 상기 실시예 5에서 제조된 크산텐계 염료(화합물

5)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기의 방법으로 포토레지스트 조성물의 감도, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0155] (비교예 1)

[0156] 상기 실시예 1에서 제조된 크산텐계 염료(화합물 1) 대신에 하기 구조의 염료 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 조성 및 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조한 후 상기의 방법으로 포토레지스트 조성물의 감도, 내화학성 및 현상성 등의 성능을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.



[0157]

[0158] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 크산텐계 염료 화합물과 상기 비교예 1 에서 사용된 염료 화합물의 용해도를 상기의 방법으로 측정하여, 하기 표 1에 도시하였다. 이때, 용해도 3 wt% 이상은 ○, 1 wt% 이상 3 wt% 미만은 △, 1 wt% 미만은 X로 표시하였다.

표 1

	PGMEA	PGME	EL	DMAc	CHN
실시예 2	○	○	○	○	○
실시예 3	○	○	○	○	○
실시예 4	○	○	○	○	○
실시예 5	△	○	○	○	○
비교예 1	X	△	△	△	△

[0159]

표 2

실시예	감도 (mJ/cm ²)	내화학성	현상성
실시예 6	40	○	○
실시예 7	45	○	○
실시예 8	45	○	○
실시예 9	50	○	○
실시예 10	50	○	△
비교예 1	35	△	△

[0160]

[0161] 상기 표 1 내지 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물은 종래의 염료와 비교시 현저하게 향상된 용해도를 가질 뿐 아니라 이를 이용하여 제조된 레지스트 막의 경우 감도, 내화학성 및 현상성이 우수함을 알 수 있었다. 즉, 본 발명에 따른 크산텐계 염료 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용한다면 고품질의 컬러필터, 블랙 매트릭스, 유색 컬럼스페이서, 유색 유기절연막 등을 제공할 수 있어, 당해 기술분야의 표시 장치(예를 들면, 액정 표시 장치, 유기 EL 장치, 전자 페이퍼 등) 및 고체 촬상 소자에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.