(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0144187
(43) 공개일자 2024년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/105 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)
H10K 59/38 (2023.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/105 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7026197
(22) 출원일자(국제) 2023년02월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003417
(87) 국제공개번호 WO 2023/153311
국제공개일자 2023년08월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-020652 2022년02월14일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
야마카와 도모코
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
도시미츠 에리코
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
이마이 나오아키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

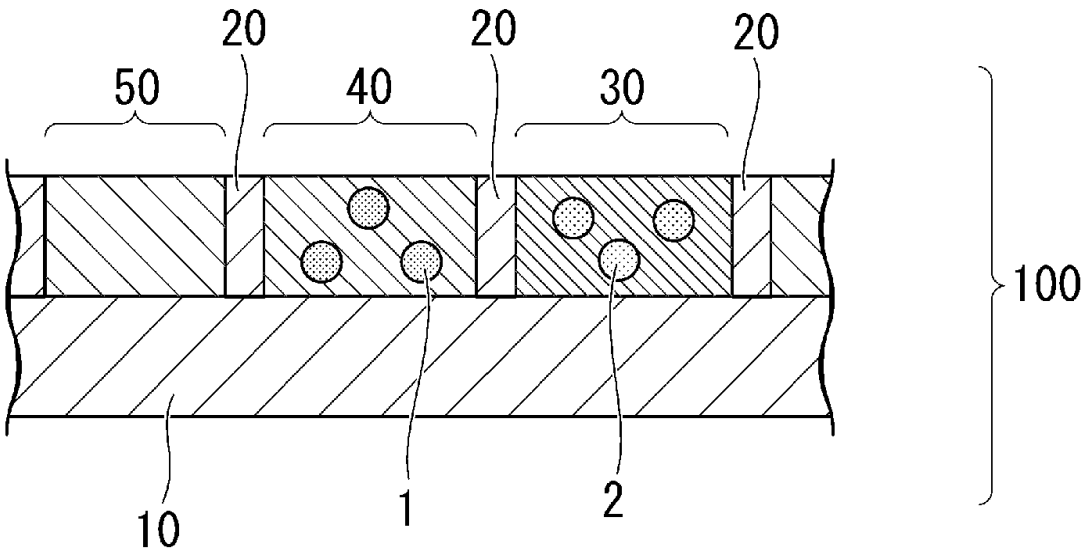
(54) 발명의 명칭 **착색 감광성 수지 조성물, 경화물, 격벽, 유기 전계 발광 소자, 컬러 필터 및 화상 표시 장치**

(57) 요 약

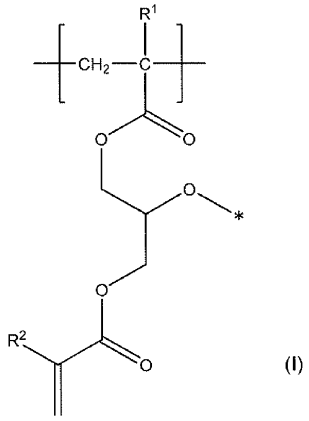
높은 발잉크성과 현상성을 나타내고, 또한 격벽 중으로의 잉크의 스며듦을 억제할 수 있는 격벽을 낮은 포스트베이크 온도 조건에서도 형성 가능한 착색 감광성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (A) 광중합성 화합물, (B) 광중합 개시제, (C) 알칼리 가용성 수지, (D) 발액제 및 (E) 착색제를

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



함유하고, 상기 (A) 광중합성 화합물이, 수산기 당량 600 g/mol 이하의 광중합성 화합물 (A1) 을 함유하고, 상기 (C) 알칼리 가용성 수지가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖고, 이중 결합 당량이 400 g/mol 이하인 아크릴 공중합 수지 (C1) 을 함유하고, 상기 (D) 발액제가, 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는 화합물 (D1) 을 함유한다.



(I)

(52) CPC특허분류
G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
H10K 59/38 (2023.02)

명 세 서

청구범위

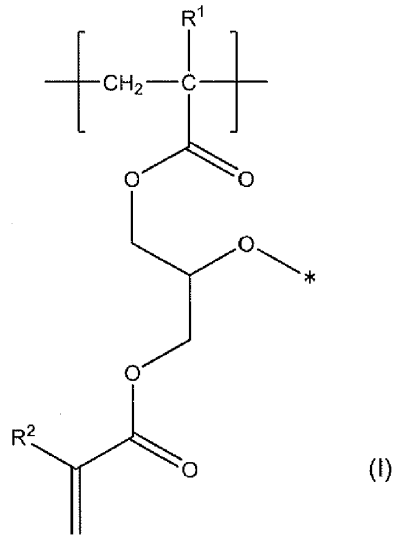
청구항 1

(A) 광중합성 화합물, (B) 광중합 개시제, (C) 알칼리 가용성 수지, (D) 발액제 및 (E) 착색제를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물로서,

상기 (A) 광중합성 화합물이, 수산기 당량 600 g/mol 이하의 광중합성 화합물 (A1) 을 함유하고,

상기 (C) 알칼리 가용성 수지가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖고, 이중 결합 당량이 400 g/mol 이하인 아크릴 공중합 수지 (C1) 을 함유하고,

상기 (D) 발액제가, 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는 화합물 (D1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.



(I)

(식 (I) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (C) 알칼리 가용성 수지에 있어서의 상기 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 함유 비율이 20 질량% 이상인 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (A) 광중합성 화합물의 수산기 당량이 1300 g/mol 이하인 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 광중합성 화합물에 있어서의 상기 광중합성 화합물 (A1) 의 함유 비율이 20 질량% 이상인 착색 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 착색 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화물.

청구항 6

제 5 항에 기재된 경화물로 구성되는 격벽.

청구항 7

제 6 항에 기재된 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 6 항에 기재된 격벽을 구비하는, 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터.

청구항 9

제 6 항에 기재된 격벽을 구비하는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 착색 감광성 수지 조성물, 경화물, 격벽, 유기 전계 발광 소자, 컬러 필터 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2022년 2월 14일에, 일본 출원된 특허출원 2022-020652호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 최근, 디스플레이의 저소비 전력화나 광색역화를 위해, 양자 도트 등의 발광성 나노 입자를 사용한 화소나 컬러 필터의 형성이 검토되고 있다. 화소나 컬러 필터의 제조 방법에는, 포토리소그래피법과 잉크젯법이 있으며, 후자의 쪽이 잉크 재료의 로스를 저감시킬 수 있는 것이 알려져 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0004] 잉크젯법에 의해 발광성 나노 입자를 포함하는 화소나 컬러 필터를 제조하는 경우, 미리 제조한 격벽에 둘러싸인 영역 (화소부) 에 발광성 나노 입자를 포함하는 잉크를 토출하여 화소를 형성한다.

[0005] 또 유기 전계 디스플레이 등에 사용되는 유기 전계 발광 소자는, 기판 상에 격벽 (뱅크) 을 형성하고, 격벽에 둘러싸인 영역 내에, 다양한 기능층을 적층하여 제조되고 있다. 격벽 내에 기능층을 적층하는 방법에는, 잉크젯법이 알려져 있다.

[0006] 발광성 나노 입자를 포함하는 컬러 필터용의 격벽도, 유기 전계 발광 소자용의 격벽도, 잉크젯에 의해 잉크를 토출할 때에, 인접하는 화소부 간에 있어서의 잉크끼리의 혼합 등을 방지할 필요가 있어, 높은 발잉크성이 요구된다.

[0007] 발잉크성을 갖는 격벽을 포토리소그래피법에 의해 형성하는 재료로서, 특허문헌 2 에는 특정한 알칼리 가용성 수지를 2 종류 병용함으로써, 발잉크성이 높고, 직선성이 양호한 착색 감광성 수지 조성물이 얻어지는 것이 기재되어 있다.

[0008] 또 특허문헌 3 ~ 6 에는, 특정한 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2019-086745호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2019/146685호

(특허문헌 0003) 일본 특허공보 05428910호

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2018/043746호

(특허문헌 0005) 국제 공개 제2019/146680호

(특허문헌 0006) 국제 공개 제2021/131835호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들이 검토한 결과, 특허문헌 2 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물을 낮은 포스트베이크 온도 조건으로 격벽을 제조했을 때에, 격벽으로 둘러싸인 영역 (이하,「격벽 내」라고 하는 경우가 있다) 에 잉크젯 도포한 잉크가 격벽 중에 스며든다는 문제가 있는 것을 알아내었다. 격벽 중에 잉크가 스며들면 격벽의 발액성이 저하되어, 격벽 밖으로 잉크가 흘러나와, 인접하는 화소부 간에서의 잉크끼리의 혼합이 일어날 우려가 있다. 또한 잉크의 스며듦에 의해 격벽 내에 도포한 조성물의 조성이 바뀌면 특성이 변화하여, 문제가 된다.

[0011] 또한 색 재현성을 높이려면 이웃하는 화소로의 광 누설을 억제하기 위해서, 안료를 사용하여 차광성을 갖는 격벽을 형성하는 것이 바람직한데, 특허문헌 3 ~ 5 는 착색제 첨가의 예시는 있지만, 측사슬에 에틸렌성 불포화기를 갖고, 또한 이중 결합 당량이 400 g/mol 이하인 알칼리 가용성 수지와 착색제를 조합한 조성물의 현상성이나 조성물을 격벽으로서 사용한 경우의 격벽 중으로의 잉크의 스며듦 용이성에 대하여 기재가 없어 불분명하다.

[0012] 특허문헌 6 에는 발액제에 대하여 기재가 없고, 발액제를 사용한 경우의 발잉크성이나 격벽으로서 사용한 경우의 격벽 중으로의 잉크의 스며듦 용이성에 대해서는 불분명하다.

[0013] 그래서 본 발명은, 높은 발잉크성과 현상성을 나타내고, 또한 격벽 중으로의 잉크의 스며듦을 억제할 수 있는 (이하, 이와 같은 특성을「스며듦 내성」이라고 하는 경우가 있다) 격벽을 낮은 포스트베이크 온도 조건에서도 형성 가능한 착색 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또, 본 발명은, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화물, 본 발명의 경화물로 구성되는 격벽, 그리고 본 발명의 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자, 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터 및 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 발액제를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, 특정한 알칼리 가용성 수지 및 광중합성 화합물을 사용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0016] 즉 본 발명의 요지는 이하와 같다.

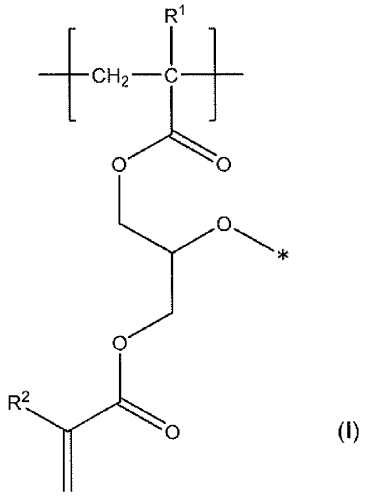
[0017] [1] (A) 광중합성 화합물, (B) 광중합 개시제, (C) 알칼리 가용성 수지, (D) 발액제 및 (E) 착색제를 함유하는 착색 감광성 수지 조성물로서,

[0018] 상기 (A) 광중합성 화합물이, 수산기 당량 600 g/mol 이하의 광중합성 화합물 (A1) 을 함유하고,

[0019] 상기 (C) 알칼리 가용성 수지가, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖고, 이중 결합 당량이 400 g/mol 이하인 아크릴 공중합 수지 (C1) 을 함유하고,

[0020] 상기 (D) 발액제가, 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는 화합물 (D1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 착색 감광성 수지 조성물.

[0021] [화학식 1]



(I)

[0022]

[0023] (식 (I) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0024] [2] 상기 (C) 알칼리 가용성 수지에 있어서의 상기 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 함유 비율이 20 질량% 이상인 [1] 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0025] [3] 상기 (A) 광중합성 화합물의 수산기 당량이 1300 g/mol 이하인 [1] 또는 [2] 에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0026] [4] 상기 (A) 광중합성 화합물에 있어서의 상기 광중합성 화합물 (A1) 의 함유 비율이 20 질량% 이상인 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 착색 감광성 수지 조성물.

[0027] [5] [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 착색 감광성 수지 조성물을 경화시킨 경화물.

[0028] [6] [5] 의 경화물로 구성되는 격벽.

[0029] [7] [6] 의 격벽을 구비하는 유기 전계 발광 소자.

[0030] [8] [6] 의 격벽을 구비하는, 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터.

[0031] [9] [6] 의 격벽을 구비하는 화상 표시 장치.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의하면, 높은 발잉크성과 현상성을 나타내고, 또한 격벽 중으로의 잉크의 스며듦을 억제할 수 있는 격벽을 낮은 포스트베이크 온도에서도 형성 가능한 착색 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1 은, 본 발명의 격벽을 구비하는, 컬러 필터의 일례의 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 기재는 본 발명의 실시형태의 일례이며, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이들에 특정되지 않는다.

[0035] 본 발명에 있어서,「(메트)아크릴」이란,「아크릴 및 메타크릴 중 어느 일방 또는 양방」을 의미한다.

[0036] 「전체 고형분량」이란, 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 용제 이외의 전체 성분량을 의미한다. 용제 이외의 성분이 상온에서 액체여도, 그 성분은 용제에는 포함시키지 않고, 전체 고형분량에 포함시킨다.

[0037] 「~」를 사용하여 나타내는 수치 범위는,「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0038] 「(공)중합체」란, 단일 중합체 (호모폴리머) 와 공중합체 (코폴리머) 의 쌍방을 포함하는 것을

의미하고,「(산)무수물」,「(무수)…산」이란, 산과 그 무수물의 쌍방을 포함하는 것을 의미한다.

[0039] 격벽재란 뱅크재, 벽재, 월재를 가리키고, 동일하게, 격벽이란 뱅크, 벽, 월을 가리킨다.

[0040] 중량 평균 분자량이란, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 의미한다.

[0041] 산가란, 특별히 언급이 없는 한 유효 고형분 환산의 산가를 의미하고, 중화 적정에 의해 산출된다.

[0042] 본 발명에 있어서 격벽이란, 예를 들면, 양자 도트 나노 입자를 포함하는 컬러 필터나 발광 소자 등의 기능층을 구획하기 위한 것으로서 사용할 수 있다. 또한, 구획된 영역 (화소 영역) 에 기능층을 구성하기 위한 재료인 잉크를 토출하고, 필요에 따라 건조, 경화시킴으로써, 기능층 및 격벽을 포함하는 화소 등을 형성하기 위해서 사용할 수 있다.

[0043] [1] 착색 감광성 수지 조성물

[0044] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (A) 광중합성 화합물, (B) 광중합 개시제, (C) 알칼리 가용성 수지, (D) 발액제 및 (E) 착색제를 함유한다. 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 추가로 필요에 따라 그 외의 성분을 포함하고 있어도 되고, 예를 들면 (F) 분산제, 용제, 연쇄 이동제를 포함하고 있어도 된다.

[0045] [1-1] 착색 감광성 수지 조성물의 성분 및 조성

[0046] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 구성하는 성분 및 그 조성에 대해 순서대로 설명한다.

[0047] [1-1-1] (A) 성분 ; 광중합성 화합물

[0048] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (A) 광중합성 화합물을 함유한다. (A) 광중합성 화합물을 포함함으로써, 도막의 경화성이 높아지고, 또 발잉크성이 향상되는 것으로 생각된다.

[0049] 여기서 사용되는 (A) 광중합성 화합물로는, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물을 의미한다. 중합성, 가교성, 및 그에 수반하는 노광부와 비노광부의 현상액 용해성의 차이를 확대할 수 있는 등의 점에서, 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 2 개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 그 불포화 결합은 (메트)아크릴로일옥시기에서 유래하는 것, 즉, (A) 광중합성 화합물로는, (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

[0050] 본 발명에 있어서는, (A) 광중합성 화합물로서, 특히, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 에틸렌성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 다관능 에틸렌성 단량체가 갖는 에틸렌성 불포화기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 개 이상, 보다 바람직하게는 3 개 이상, 더욱 바람직하게는 5 개 이상이고, 또, 바람직하게는 15 개 이하, 보다 바람직하게는 10 개 이하, 더욱 바람직하게는 8 개 이하, 특히 바람직하게는 7 개 이하이다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 2 ~ 15 개가 바람직하고, 2 ~ 10 개가 보다 바람직하고, 3 ~ 8 개가 더욱 바람직하고, 5 ~ 7 개가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 중합성이 향상되어 발잉크성이 높아지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 보다 양호해지는 경향이 있다.

[0051] (A) 광중합성 화합물은, 수산기 당량 600 g/mol 이하의 광중합성 화합물 (A1) 을 함유한다. 광중합성 화합물 (A1) 을 포함함으로써 낮은 포스트베이크 온도에서도 스며듦 내성을 높일 수 있는 것으로 생각된다.

[0052] 광중합성 화합물 (A1) 로는, 예를 들면 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과, 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르 ; 를 들 수 있다.

[0053] 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트 등의 지방족 폴리하이드록시 화합물의 (메트)아크릴산에스테르 ; 이들 (메트)아크릴레이트를 이타코네이트로 대신한 이타콘산에스테르 ; 이들 (메트)아크릴레이트를 크로네이트로 대신한 크로톤산에스테르 ; 이들 (메트)아크릴레이트를 말레에이트로 대신한 말레산에스테르 ; 를 들 수 있다.

[0054] 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르로는 반드시 단일물은 아니지만, 예를

들어, 아크릴산, 프탈산, 및 에틸렌글리콜의 축합물 ; 아크릴산, 말레산, 및 디에틸렌글리콜의 축합물 ; 메타크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리트리톨의 축합물 ; 아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린의 축합물 ; 을 들 수 있다.

[0055] 그 밖에, 본 발명에 사용되는 다관능 에틸렌성 단량체로는, 예를 들어, 다가 에폭시 화합물과 하이드록시(메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산의 부가 반응물과 같은 에폭시아크릴레이트류가 유용하다.

[0056] 격벽의 기판에 대한 밀착성과 발잉크성의 관점에서 (A) 광중합성 화합물로는, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르가 바람직하고, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 2 염기산 무수물 부가물이 보다 바람직하고, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트가 더욱 바람직하다. 기판과의 밀착성을 높이는 관점에서는, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0057] 본 발명에 있어서, 광중합성 화합물 (A1) 의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 발잉크성, 선폭이 좁은 고정세의 격벽을 형성하는 관점에서, 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 150 이상, 더욱 바람직하게는 200 이상, 보다 더 바람직하게는 300 이상, 특히 바람직하게는 400 이상, 특히 바람직하게는 500 이상이며, 또, 바람직하게는 1000 이하, 보다 바람직하게는 700 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 바람직하게는 100 ~ 1000, 보다 바람직하게는 150 ~ 1000, 더 바람직하게는 200 ~ 1000, 보다 더 바람직하게는 300 ~ 700, 특히 바람직하게는 400 ~ 700, 특히 바람직하게는 500 ~ 700 이다.

[0058] 또, (A) 광중합성 화합물의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 발잉크성, 잔류물 억제의 관점에서, 바람직하게는 7 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 15 이상, 보다 더 바람직하게는 20 이상, 특히 바람직하게는 25 이상이고, 또, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 40 이하, 더욱 바람직하게는 35 이하, 특히 바람직하게는 30 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 7 ~ 50, 보다 바람직하게는 10 ~ 50, 더욱 바람직하게는 15 ~ 40, 보다 더 바람직하게는 20 ~ 35, 특히 바람직하게는 25 ~ 30 이다.

[0059] 본 발명에 있어서의 광중합성 화합물 (A1) 의 수산기 당량은, 600 g/mol 이하이다. 500 g/mol 이하가 보다 바람직하고, 400 g/mol 이하가 더욱 바람직하고, 350 g/mol 이하가 보다 더욱 바람직하고, 300 g/mol 이하가 특히 바람직하고, 또한, 100 g/mol 이상이 바람직하고, 150 g/mol 이상이 보다 바람직하고, 200 g/mol 이상이 더욱 바람직하고, 250 g/mol 이상이 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 100 ~ 600 g/mol 이 바람직하고, 150 ~ 500 g/mol 이 보다 바람직하고, 200 ~ 400 g/mol 이 더욱 바람직하고, 250 ~ 350 g/mol 이 보다 더 바람직하고, 250 ~ 300 g/mol 이 특히 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이나 격벽의 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0060] 광중합성 화합물 (A1) 의 수산기 당량은, 하기 식으로부터 산출할 수 있다.

[0061] (광중합성 화합물의 수산기 당량)

[0062] = (광중합성 화합물의 분자량)/(광중합성 화합물 1 분자당 수산기의 수)

[0063] 본 발명의 (A) 광중합성 화합물은, 광중합성 화합물 (A1) 이외의 광중합성 화합물로서, 수산기 당량이 600 g/mol 을 초과하거나, 또는 수산기를 함유하지 않는 광중합성 화합물을 함유해도 된다.

[0064] 광중합성 화합물 (A1) 이외의 광중합성 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르 ; 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과, 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르 ; 를 들 수 있다.

[0065] 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등의 지방족 폴리하이드록시 화합물의 (메트)아크릴산에스테르 ; 이들 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대신한 메타크릴산에스테르 ; 이들 아크릴레이트를 이타코네이트로 대신한 이타콘산에스테르 ; 이들 아크릴레이트를 크로네이트로 대신한 크로톤산에스테르 ; 이들 아크릴레이트를 말레에이트로 대신한 말레산에스테르를 들 수 있다.

[0066] 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 하이드로퀴논디아크릴레이트, 하이드로퀴논디메타크릴레이트, 레조르신디아크릴레이트, 레조르신디메타크릴레이트, 피로갈롤트리아크릴레이트 등의 방향족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르를 들 수 있다.

[0067] 지방족 폴리하이드록시 화합물, 방향족 폴리하이드록시 화합물 등의 다가 하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산 및 다염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르로는 반드시 단일물은 아니지만, 예를 들어, 아크릴산, 프탈산, 및 에틸렌글리콜의 축합물 ; 아크릴산, 말레산, 및 디에틸렌글리콜의 축합물 ; 메타크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리트리톨의 축합물 ; 아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린의 축합물 ; 을 들 수 있다.

[0068] 그 밖에, 본 발명에 사용되는 다관능 에틸렌성 단량체의 예로는, 폴리이소시아네이트 화합물과 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르 또는 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 및 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르를 반응시켜 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트류 ; 에틸렌비스아크릴아미드 등의 아크릴아미드류 ; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류 ; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물이 유용하다.

[0069] 우레탄(메트)아크릴레이트류로는, 예를 들어, DPHA-40H, UX-5000, UX-5002D-P20, UX-5003D, UX-5005 (일본 화약사 제조), U-2PPA, U-6LPA, U-10PA, U-33H, UA-53H, UA-32P, UA-1100H (신나카무라 화학 공업사 제조), UA-306H, UA-510H, UF-8001G (쿄에이샤 화학사 제조), UV-1700B, UV-7600B, UV-7605B, UV-7630B, UV7640B (일본 합성 화학 공업사 제조) 를 들 수 있다.

[0070] (A) 광중합성 화합물의 수산기 당량은, 1300 g/mol 이하가 바람직하고, 1200 g/mol 이하가 보다 바람직하고, 1100 g/mol 이하가 더욱 바람직하고, 1000 g/mol 이하가 특히 바람직하고, 또, 100 g/mol 이상이 바람직하고, 150 g/mol 이상이 보다 바람직하고, 200 g/mol 이상이 더욱 바람직하고, 250 g/mol 이상이 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 100 ~ 1300 g/mol 이 바람직하고, 150 ~ 1300 g/mol 이 보다 바람직하고, 200 ~ 1200 g/mol 이 더욱 바람직하고, 250 ~ 1100 g/mol 이 보다 더 바람직하고, 250 ~ 1000 g/mol 이 특히 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이나 격벽의 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0071] (A) 광중합성 화합물이 2 종 이상의 광중합성 화합물을 함유하는 경우, 수산기 당량은, 광중합성 화합물 전체의 질량을 광중합성 화합물 전체의 수산기의 몰수로 나눈 값으로 산출할 수 있다.

[0072] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 중의 (A) 광중합성 화합물의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 15 질량% 이상, 특히 바람직하게는 20 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 1 ~ 80 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 80 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 질량%, 보다 더 바람직하게는 15 ~ 40 질량%, 특히 바람직하게는 20 ~ 30 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있다.

[0073] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물 중의 광중합성 화합물 (A1) 의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 20 질량% 이상, 특히 바람직하게는 25 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 5 ~ 70 질량%, 보다 바람직하게는 7 ~ 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 질량%, 보다 더 바람직하게는 20 ~ 50 질량%, 특히 바람직하게는 25 ~ 40 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0074] (A) 광중합성 화합물에 있어서의 광중합성 화합물 (A1) 의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 40 질량% 이상, 특히 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 100 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이하, 특히 바람직하게는 70 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 10 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 20

~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 30 ~ 90 질량%, 보다 더 바람직하게는 40 ~ 80 질량%, 특히 바람직하게는 50 ~ 70 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0075] (C) 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대한 (A) 광중합성 화합물의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 5 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 15 질량부 이상, 특히 바람직하게는 20 질량부 이상, 특히 더 바람직하게는 25 질량부 이상, 특히 바람직하게는 30 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 150 질량부 이하, 보다 바람직하게는 100 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 80 질량부 이하, 보다 더 바람직하게는 60 질량부 이하, 특히 바람직하게는 50 질량부 이하이다.

상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 1 ~ 150 질량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 150 질량부, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 질량부, 보다 더 바람직하게는 15 ~ 100 질량부, 특히 바람직하게는 20 ~ 80 질량부, 특히 더 바람직하게는 25 ~ 60 질량부, 특히 바람직하게는 30 ~ 50 질량부이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있다.

[0076] (C) 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대한 광중합성 화합물 (A1) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 5 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 15 질량부 이상, 특히 바람직하게는 20 질량부 이상, 특히 더 바람직하게는 25 질량부 이상, 특히 바람직하게는 30 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 150 질량부 이하, 보다 바람직하게는 100 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 80 질량부 이하, 보다 더 바람직하게는 60 질량부 이하, 특히 바람직하게는 50 질량부 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 1 ~ 150 질량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 150 질량부, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 질량부, 보다 더 바람직하게는 15 ~ 100 질량부, 특히 바람직하게는 20 ~ 80 질량부, 특히 더 바람직하게는 25 ~ 60 질량부, 특히 바람직하게는 30 ~ 50 질량부이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0077] [1-1-2] (B) 광중합 개시제

[0078] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (B) 광중합 개시제를 함유한다. (B) 광중합 개시제는, 활성 광선에 의해 (A) 광중합성 화합물을 중합시킨다. 예를 들면, (A) 광중합성 화합물이 갖는 에틸렌성 불포화 결합을 중합시키는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.

[0079] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (B) 광중합 개시제로서, 이 분야에서 통상 사용되고 있는 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 이와 같은 광중합 개시제로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소59-152396호, 일본 공개특허공보 소61-151197호에 기재된 티타노센 화합물을 포함하는 메탈로센 화합물 ; 일본 공개특허공보 2000-56118호에 기재된 비이미다졸 유도체류 ; 일본 공개특허공보 평10-39503호 기재된 할로메틸화옥사디아졸 유도체류, 할로메틸-s-트리아진 유도체류, N-페닐글리신 등의 N-아릴-α-아미노산류, N-아릴-α-아미노산염류, N-아릴-α-아미노산에스테르류 등의 라디칼 활성제 ; α-아미노알킬페논 유도체류 ; 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공개특허공보 2006-36750호에 기재되어 있는 옥심에스테르계 화합물 ; 을 들 수 있다.

[0080] 메탈로센 화합물로는, 예를 들어, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,4-디플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄 [2,6-디-플루오로-3-(피로-1-일)-페닐] 을 들 수 있다.

[0081] 비이미다졸 유도체류로는, 예를 들면, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, 2-(2'-클로로페닐)-4,5-비스(3'-메톡시페닐)이미다졸 2 량체, 2-(2'-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, 2-(2'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체, (4'-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2 량체를 들 수 있다.

[0082] 할로메틸화 옥사디아졸 유도체류로는, 예를 들어, 2-트리클로로메틸-5-(2'-벤조푸릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-[β-(2'-벤조푸릴)비닐]-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-[β-(2'-(6''-벤조푸릴)비닐)]-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-푸릴-1,3,4-옥사디아졸을 들 수 있다.

[0083] 할로메틸-s-트리아진 유도체류로는, 예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-

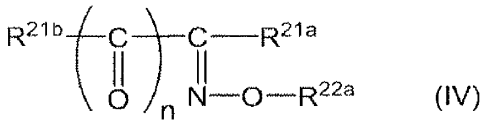
메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진을 들 수 있다.

[0084] α-아미노알킬페논 유도체류로는, 예를 들면, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온을 들 수 있다.

[0085] 광중합 개시제로는, 특히, 감도나 제판성의 점에서 옥심에스테르계 화합물이 유효하고, 페놀성 수산기를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 사용하는 경우 등에는, 감도의 점에서 불리해지기 때문에, 특히 이와 같은 감도가 우수한 옥심에스테르계 화합물이 유용하다. 옥심에스테르계 화합물은, 광 반응의 양자 수율이 높고, 생성되는 라디칼의 활성이 높기 때문에, 감도가 높고, 또한 열 반응에 대하여 안정적이며, 소량으로 고감도의 착색 감광성 수지 조성물을 얻는 것이 가능하다. 감도가 높아 광경화성이 향상되기 때문에, 스며듦 내성이 높아지는 점에서 옥심에스테르계 화합물이 바람직하다.

[0086] 옥심에스테르계 화합물로는, 예를 들어, 하기 일반식 (IV) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0087] [화학식 2]

[0088] 

(IV)

[0089] 식 (IV) 중, R^{21a} 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타낸다.

[0090] R^{21b} 는 방향 고리를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0091] R^{22a} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알카노일기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 아로일기를 나타낸다.

[0092] n 은 0 또는 1 의 정수를 나타낸다.

[0093] R^{21a} 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기 사슬형이어도 되고, 고리형 알킬기를 포함하고 있어도 된다. R^{21a} 에 있어서의 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해성이나 감도의 관점에서, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 또, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 15 가 보다 바람직하고, 2 ~ 10 이 더욱 바람직하다. 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기를 들 수 있다.

[0094] 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들면, 방향족 고리기, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기, 4-(2-메톡시-1-메틸)에톡시-2-메틸페닐기 또는 N-아세틸-N-아세톡시아미노기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0095] R^{21a} 에 있어서의 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물에 대한 용해성의 관점에서 5 이상인 것이 바람직하다. 또, 현상성의 관점에서 30 이하인 것이 바람직하고, 20 이하인 것이 보다 바람직하고, 12 이하인 것이 더욱 바람직하다. 예를 들어, 5 ~ 30 이 바람직하고, 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 5 ~ 12 가 더욱 바람직하다.

[0096] 방향족 고리기로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 푸릴기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0097] 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기, 알킬기, 알콕시기, 이들 치환기가 연결된 기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서 알킬기, 알콕시기, 이들을 연결한 기가 바람직하고, 연결한 알콕시기가 보다 바람직하다.

[0098] 감도의 관점에서, R^{21a} 가 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기인 것이 바람직하다.

[0099] R^{21b} 로, 예를 들어, 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환되어 있어도 되는 티오크산토닐기, 치환되어 있어도 되는 디페닐술파이드기, 치환되어 있어도 되는 플루오레닐기, 치환되어 있어도 되는 인돌릴기를 들 수 있다. 감도의 관점에서, 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기가 바람직하다.

[0100] R^{22a} 에 있어서의 알카노일기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해성이나 감도의 관점에서, 바람직하게는 2 이상, 또 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하, 특히 바람직하게는 5 이하이다. 예를 들어, 2 ~ 20 이 바람직하고, 2 ~ 15 가 보다 바람직하고, 2 ~ 10 이 더욱 바람직하고, 2 ~ 5 가 특히 바람직하다. 알카노일기로는, 예를 들면, 아세틸기, 에틸로일기, 프로파노일기, 부타노일기를 들 수 있다.

[0101] 알카노일기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 방향족 고리기, 수산기, 카르복시기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0102] R^{22a} 에 있어서의 아로일기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해성이나 감도의 관점에서, 바람직하게는 7 이상, 또, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 15 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다. 예를 들면, 7 ~ 20 이 바람직하고, 7 ~ 15 가 보다 바람직하고, 7 ~ 10 이 더욱 바람직하다. 아로일기로는, 예를 들어, 벤조일기, 나프토일기를 들 수 있다.

[0103] 아로일기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 수산기, 카르복실기, 할로겐 원자, 아미노기, 아미드기, 알킬기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0104] 감도의 관점에서, R^{22a} 가 치환기를 갖고 있어도 되는 알카노일기인 것이 바람직하고, 무치환의 알카노일기인 것이 보다 바람직하고, 아세틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0105] 또, 예를 들어, 일본 특허공보 제4454067호, 국제 공개 제2002/100903호, 국제 공개 제2012/45736호, 국제 공개 제2015/36910호, 국제 공개 제2006/18973호, 국제 공개 제2008/78678호, 일본 특허공보 제4818458호, 국제 공개 제2005/80338호, 국제 공개 제2008/75564호, 국제 공개 제2009/131189호, 국제 공보 제2010/133077호, 국제 공개 제2010/102502호, 국제 공개 제2012/68879호에 기재되어 있는 광중합 개시제를 사용할 수 있다.

[0106] 광중합 개시제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0107] 광중합 개시제에는, 필요에 따라, 감응 감도를 높이는 목적에서, 화상 노광 광원의 파장에 따른 증감 색소, 중합 촉진제를 배합시킬 수 있다. 증감 색소로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평4-221958호, 일본 공개특허공보 평4-219756호에 기재된 크산텐 색소 ; 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 복소 고리를 갖는 쿠마린 색소 ; 일본 공개특허공보 평3-239703호, 일본 공개특허공보 평5-289335호에 기재된 3-케토쿠마린 화합물 ; 일본 공개특허공보 평6-19240호에 기재된 피로메텐 색소 ; 일본 공개특허공보 소47-2528호, 일본 공개특허공보 소54-155292호, 일본 특허공보 소45-37377호, 일본 공개특허공보 소48-84183호, 일본 공개특허공보 소52-112681호, 일본 공개특허공보 소58-15503호, 일본 공개특허공보 소60-88005호, 일본 공개특허공보 소59-56403호, 일본 공개특허공보 평2-69호, 일본 공개특허공보 소57-168088호, 일본 공개특허공보 평5-107761호, 일본 공개특허공보 평5-210240호, 일본 공개특허공보 평4-288818호에 기재된 디알킬아미노벤젠 골격을 갖는 색소 ; 를 들 수 있다.

[0108] 이들 증감 색소 중, 아미노기 함유 증감 색소가 바람직하고, 아미노기 및 페닐기를 동일 분자 내에 갖는 화합물이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 예를 들어, 4,4'-디메틸아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 2-아미노벤조페논, 4-아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4-디아미노벤조페논 등의 벤조페논계 화합물 ; 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[4,5]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[6,7]벤조옥사졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤즈이미다졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤즈이미다졸, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-티아디아졸, (p-디메틸아미노페닐)피리딘, (p-디에틸아미노페닐)피리딘, (p-디메틸아미노페닐)퀴놀린, (p-디에틸아미노페닐)퀴놀린, (p-디메틸아미노페닐)피리미딘, (p-디에틸아미노페닐)피리미딘 등의 p-디알킬아미노페닐기 함유 화

합물이다. 4,4'-디알킬아미노벤조페논이 특히 바람직하다.

[0109] 증감 색소는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0110] 중합 촉진제로는, 예를 들어, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 벤조산2-디메틸아미노에틸, 4-디메틸아미노벤조산2-에틸헥실, 4-디메틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논 등의 방향족 아민 ; n-부틸아민, N-메틸디에탄올아민, 벤조산2-디메틸아미노에틸 등의 지방족 아민 ; 을 사용할 수 있다.

[0111] 중합 촉진제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0112] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 (B) 광중합 개시제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 2 질량% 이상, 특히 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 10 질량% 이하, 특히 바람직하게는 7 질량% 이하, 특히 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 0.01 ~ 25 질량%, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 15 질량%, 보다 더 바람직하게는 1 ~ 10 질량%, 특히 바람직하게는 2 ~ 7 질량%, 특히 바람직하게는 3 ~ 5 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이나 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0113] 착색 감광성 수지 조성물 중의 (A) 광중합성 화합물에 대한 (B) 광중합 개시제의 배합비로는, (A) 광중합성 화합물 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상이 바람직하고, 5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상이 보다 더 바람직하며, 또, 200 질량부 이하가 바람직하고, 100 질량부 이하가 보다 바람직하고, 50 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 30 질량부 이하가 보다 더 바람직하고, 20 질량부 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 200 질량부가 바람직하고, 1 ~ 200 질량부가 보다 바람직하고, 5 ~ 50 질량부가 더욱 바람직하고, 10 ~ 30 질량부가 보다 더 바람직하고, 15 ~ 20 질량부가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이나 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0114] (B) 광중합 개시제와 병용하여, 연쇄 이동제를 사용하는 것이 바람직하다. 연쇄 이동제로는, 예를 들어, 메르캅토기 함유 화합물, 사염화탄소를 들 수 있다. 연쇄 이동 효과가 높은 경향이 있는 점에서 메르캅토기 함유 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. S-H 결합 에너지가 작음으로써 결합 개열이 일어나기 쉬워, 수소 인발 반응이나 연쇄 이동 반응을 일으키기 쉽기 때문인 것으로 생각된다. 연쇄 이동제의 사용은, 감도 향상이나 표면 경화성, 발잉크성의 향상에 유효하다.

[0115] 메르캅토기 함유 화합물로는, 예를 들면, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸린, β-메르캅토나프탈렌, 1,4-디메틸메르캅토벤젠 등의 방향족 고리를 갖는 메르캅토기 함유 화합물 ; 헥산디티올, 데칸디티올, 부탄디올비스(3-메르캅토프로피오네이트), 부탄디올비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 트리스하이드록시에틸트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 부탄디올비스(3-메르캅토부티레이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등의 지방족계의 메르캅토기 함유 화합물 ; 특히, 메르캅토기를 복수 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0116] 방향족 고리를 갖는 메르캅토기 함유 화합물로서, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸이 바람직하다.

[0117] 지방족계의 메르캅토기 함유 화합물로서, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 바람직하다.

[0118] 감도의 면에서는, 지방족계의 메르캅토기 함유 화합물이 바람직하고, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부티레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 바람직하고, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트) 가 보다 바람직하다.

[0119] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0120] 테이퍼각을 높이는 관점에서, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 및 2-메르캅토벤조옥사졸로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상과, 광중합 개시제를 조합하여, 광중합 개시제계로서 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸을 사용해도 되고, 2-메르캅토벤조이미다졸을 사용해도 되고, 2-메르캅토벤조티아졸과 2-메르캅토벤조이미다졸을 병용해도 된다.

[0121] 감도의 관점에서, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트) 로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 감도의 관점에서, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 및 2-메르캅토벤조옥사졸로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상과, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트) 로 이루어지는 군에서 선택된 1 또는 2 이상과, 광중합 개시제를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0122] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 연쇄 이동제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.8 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 0.01 ~ 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 4 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 3 질량%, 보다 더 바람직하게는 0.8 ~ 2 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있다.

[0123] 감광성 수지 조성물 중의 (B) 광중합 개시제에 대한 연쇄 이동제의 함유 비율로는, (B) 광중합 개시제 100 질량부에 대하여, 5 질량부 이상이 바람직하고, 10 질량부 이상이 보다 바람직하고, 15 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 20 질량부 이상이 특히 바람직하고, 또, 500 질량부 이하가 바람직하고, 300 질량부 이하가 보다 바람직하고, 100 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 50 질량부 이하가 특히 바람직하고, 30 질량부 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 500 질량부가 바람직하고, 5 ~ 300 질량부가 보다 바람직하고, 10 ~ 100 질량부가 더욱 바람직하고, 15 ~ 50 질량부가 특히 바람직하고, 20 ~ 30 질량부가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성과 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또한, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되고, 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있다.

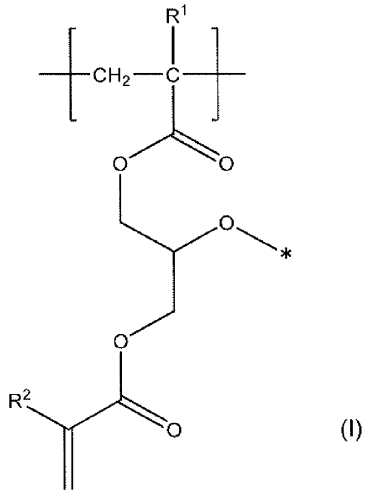
[0124] [1-1-3] (C) 알칼리 가용성 수지

[0125] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (C) 알칼리 가용성 수지를 함유한다. 본 발명에 있어서, (C) 알칼리 가용성 수지로는 알칼리 현상액으로 현상 가능한 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0126] 알칼리 가용성 수지로는, 카르복시기 또는 수산기를 갖는 각종 수지를 들 수 있지만, 현상성이 우수하다는 관점에서는 카르복시기를 갖는 것이 바람직하다.

[0127] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 (C) 알칼리 가용성 수지는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖고, 2 중 결합 당량이 400 g/mol 이하인 아크릴 공중합 수지 (C1) (이하,「아크릴 공중합 수지 (C1)」이라고 약기하는 경우가 있다) 을 포함한다.

[0128] [화학식 3]



(I)

[0129]

[0130] 식 (I) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

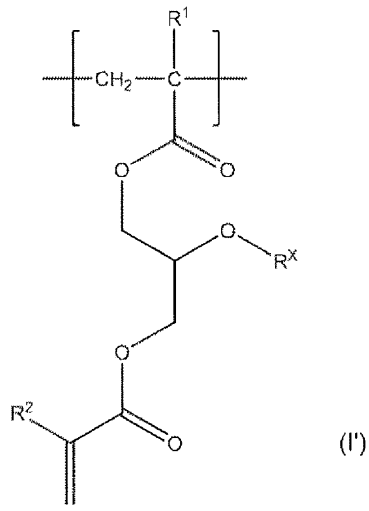
[0131] 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 대해 상세하게 서술한다.

[0132] [아크릴 공중합 수지 (C1)]

[0133] 아크릴 공중합 수지 (C1) 은, 식 (I) 로 나타내는 바와 같이, 에틸렌성 불포화기를 갖는 측사슬을 포함하는 부분 구조를 갖는다. 에틸렌성 불포화기를 가짐으로써, 노광에 의한 광경화가 일어나 보다 강고한 막이 되고, 현상시에도 발액제가 유출되기 어려워지고, 발잉크성이나 스며듦 내성이 발현되기 쉬워지는 것으로 생각된다.
또, 식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 가짐으로써, 막의 유연성이 유지되고, 라디칼이 발산되기 쉬운 경향이 있다.

[0134] 식 (I) 로 나타내는 부분 구조 중에서도, 감도나 알칼리 현상성의 관점에서, 하기 일반식 (I') 로 나타내는 부분 구조가 바람직하다.

[0135] [화학식 4]



(I')

[0136]

[0137] 식 (I') 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^X 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.

[0138] 식 (I') 에 있어서의 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 개, 또는 2 개를 제거한 1 또는 2 가의 기를 의미한다. 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌

테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0139] 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

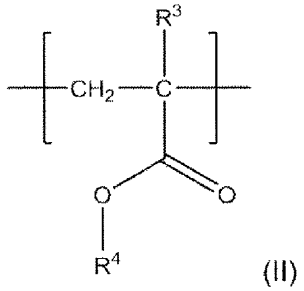
[0140] 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 포함되는 식 (I) 로 나타내는 부분 구조의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 10 몰% 이상이 바람직하고, 30 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 60 몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 70 몰% 이상이 특히 바람직하고, 80 몰% 이상이 특히 바람직하며, 또, 99 몰% 이하가 바람직하고, 95 몰% 이하가 보다 바람직하고, 90 몰% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 99 몰%, 바람직하게는 30 ~ 95 몰%, 보다 바람직하게는 50 ~ 95 몰%, 더욱 바람직하게는 60 ~ 95 몰%, 보다 더 바람직하게는 70 ~ 95 몰%, 특히 바람직하게는 80 ~ 90 몰% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이나 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0141] 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 식 (I') 로 나타내는 부분 구조를 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 10 몰% 이상이 바람직하고, 30 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 60 몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 70 몰% 이상이 특히 바람직하고, 80 몰% 이상이 특히 바람직하며, 또, 99 몰% 이하가 바람직하고, 95 몰% 이하가 보다 바람직하고, 90 몰% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 99 몰%, 바람직하게는 30 ~ 95 몰%, 보다 바람직하게는 50 ~ 95 몰%, 더욱 바람직하게는 60 ~ 95 몰%, 보다 더 바람직하게는 70 ~ 95 몰%, 특히 바람직하게는 80 ~ 90 몰% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이나 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0142] (일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조)

[0143] 식 (I) 로 나타내는 부분 구조 외에, 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 갖는 부분 구조는 특별히 한정되지 않지만, 현상 밀착성의 관점에서, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 추가로 갖는 것이 바람직하다.

[0144] [화학식 5]

[0145] 

(II)

[0146] 식 (II) 중, R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^4 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기를 나타낸다.

[0147] (R^4)

[0148] 식 (II) 에 있어서, R^4 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 고리기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기를 나타낸다.

[0149] R^4 에 있어서의 알킬기로는 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 5 이상이 더욱 바람직하고, 8 이상이 특히 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 18 이하가 보다 바람직하고, 16 이하가 더욱 바람직하고, 14 이하가 보다 더 바람직하고, 12 이하가 특히 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 18 이 보다 바람직하고, 3 ~ 16 이 더욱 바람직하고, 5 ~ 14 가 보다 더 바람직하고, 8 ~ 12 가

특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 높아지고, 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0150] 알킬기로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 도데카닐기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 디시클로펜타닐기, 도데카닐기가 바람직하고, 디시클로펜타닐기가 보다 바람직하다.

[0151] 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0152] R^4 에 있어서의 방향족 고리기로는, 1 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 1 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 6 이상이 바람직하고, 또, 24 이하가 바람직하고, 22 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 18 이하가 특히 바람직하다. 예를 들어, 6 ~ 24, 바람직하게는 6 ~ 22, 보다 바람직하게는 6 ~ 20, 더욱 바람직하게는 6 ~ 18 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잔류물이 저감되는 경향이 있다.

[0153] 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 되며, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다.

[0154] 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리기로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 되며, 예를 들어, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리를 들 수 있다.

[0155] 현상성의 관점에서, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리가 바람직하고, 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0156] 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0157] R^4 에 있어서의 알케닐기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알케닐기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 2 이상이고, 또, 22 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 18 이하가 더욱 바람직하고, 16 이하가 보다 더욱 바람직하고, 14 이하가 특히 바람직하다. 예를 들어, 2 ~ 22, 바람직하게는 2 ~ 20, 보다 바람직하게는 2 ~ 18, 더욱 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 더욱 바람직하게는 2 ~ 14 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잔류물이 저감되는 경향이 있다.

[0158] 알케닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

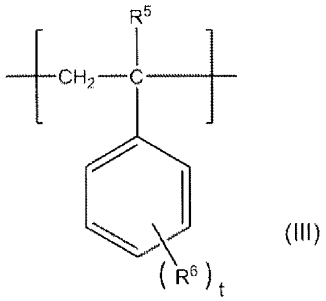
[0159] R^4 는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기를 나타내고, 현상성과 막 강도의 관점에서, 알킬기, 알케닐기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.

[0160] 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 1 몰% 이상이 바람직하고, 2 몰% 이상이 보다 바람직하고, 또한 70 몰% 이하가 바람직하고, 50 몰% 이하가 보다 바람직하고, 30 몰% 이하가 더욱 바람직하고, 10 몰% 이하가 보다 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 70 몰%, 바람직하게는 2 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는 2 ~ 30 몰%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 10 몰% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성과 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0161] (일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조)

[0162] 식 (I) 로 나타내는 부분 구조 외에, 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 갖는 부분 구조로서, 내열성, 막 강도의 관점에서 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 부분 구조가 포함되는 것이 바람직하다.

[0163] [화학식 6]



(III)

[0164]

[0165] 식 (III) 중, R^5 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^6 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 티올기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬술파이드기를 나타낸다.

[0166] t 는 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다. t 가 2 이상의 정수를 나타내는 경우, 복수의 R^6 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0167] (R^6)

[0168] 식 (III) 에 있어서 R^6 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 티올기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬술파이드기를 나타낸다.

[0169] R^6 에 있어서의 알킬기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 5 이상이 더욱 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 18 이하가 보다 바람직하고, 16 이하가 더욱 바람직하고, 14 이하가 보다 더욱 바람직하고, 12 이하가 특히 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 18, 보다 바람직하게는 3 ~ 16, 더욱 바람직하게는 5 ~ 14 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 잔류물이 저감되는 경향이 있다.

[0170] 알킬기로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 도데카닐기를 들 수 있다. 현상성과 막강도의 관점에서, 디시클로펜타닐기, 도데카닐기가 바람직하고, 디시클로펜타닐기가 보다 바람직하다.

[0171] 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0172] R^6 에 있어서의 알케닐기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알케닐기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 2 이상이고, 또, 22 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 18 이하가 더욱 바람직하고, 16 이하가 보다 더욱 바람직하고, 14 이하가 특히 바람직하다. 예를 들어, 2 ~ 22, 바람직하게는 2 ~ 20, 보다 바람직하게는 2 ~ 18, 더욱 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 더욱 바람직하게는 2 ~ 14 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0173] 알케닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다. 현상성을 향상시키는 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0174] R^6 에 있어서의 알키닐기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알키닐기를 들 수 있다. 그 탄소수는,

2 이상이고, 또, 22 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 18 이하가 더욱 바람직하고, 16 이하가 보다 더욱 바람직하고, 14 이하가 특히 바람직하다. 예를 들어, 2 ~ 22, 바람직하게는 2 ~ 20, 보다 바람직하게는 2 ~ 18, 더욱 바람직하게는 2 ~ 16, 보다 더욱 바람직하게는 2 ~ 14 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0175] 알키닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기를 들 수 있다. 현상성을 향상시키는 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0176] R^6 에 있어서의 할로겐 원자로는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 발잉크성의 관점에서, 불소 원자가 바람직하다.

[0177] R^6 에 있어서의 알콕시기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알콕시기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 1 이상이고, 또, 20 이하가 바람직하고, 18 이하가 보다 바람직하고, 16 이하가 더욱 바람직하고, 14 이하가 보다 더욱 바람직하고, 12 이하가 특히 바람직하다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 18, 보다 바람직하게는 1 ~ 16, 더욱 바람직하게는 1 ~ 14, 보다 더욱 바람직하게는 1 ~ 12 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0178] 알콕시기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다. 현상성을 향상시키는 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0179] R^6 에 있어서의 알킬술파이드기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 알킬술파이드기를 들 수 있다. 그 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 18 이하가 보다 바람직하고, 16 이하가 더욱 바람직하고, 14 이하가 보다 더욱 바람직하고, 12 이하가 특히 바람직하다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 18, 보다 바람직하게는 1 ~ 16, 더욱 바람직하게는 1 ~ 14, 보다 더욱 바람직하게는 1 ~ 12 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0180] 알킬술파이드기에 있어서의 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 클로로기, 브로모기, 플루오로기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 올리고에틸렌글리콜기, 페닐기, 카르복시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 들 수 있다. 현상성을 향상시키는 관점에서, 하이드록시기, 올리고에틸렌글리콜기가 바람직하다.

[0181] R^6 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 알콕시기, 하이드록시알킬기, 티올기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬술파이드기를 나타내고, 현상성을 향상시키는 관점에서, 하이드록시기, 카르복시기가 바람직하고, 카르복시기가 보다 바람직하다.

[0182] 식 (III) 에 있어서 t 는 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다. 제조 용이성의 관점에서는 t 가 0 인 것이 바람직하다.

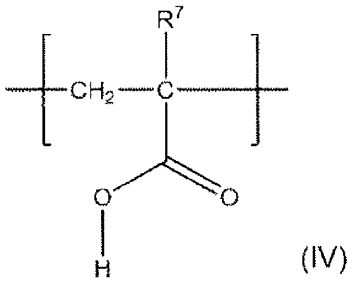
[0183] 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 식 (III) 으로 나타내는 부분 구조를 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 0.5 몰% 이상이 바람직하고, 1 몰% 이상이 보다 바람직하고, 2 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 4 몰% 이상이 특히 바람직하다. 또, 50 몰% 이하가 바람직하고, 30 몰% 이하가 보다 바람직하고, 20 몰% 이하가 더욱 바람직하고, 10 몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 6 몰% 이하가 특히 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.5 ~ 50 몰%, 바람직하게는 1 ~ 30 몰%, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 몰%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 10 몰%, 보다 더 바람직하게는 4 ~ 6 몰% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막의 균일성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0184] (일반식 (IV) 로 나타내는 부분 구조)

[0185] 식 (I) 로 나타내는 부분 구조 외에, 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 갖는 부분 구조로서, 현상성의 관점에서 하기

일반식 (IV) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0186] [화학식 7]



(IV)

[0187]

[0188] 식 (IV) 중, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0189] 아크릴 공중합 수지 (C1) 이 식 (IV) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 구성 단위의 총 몰수에 대하여 5 몰% 이상이 바람직하고, 10 몰% 이상이 보다 바람직하고, 20 몰% 이상이 더욱 바람직하며, 또, 80 몰% 이하가 바람직하고, 70 몰% 이하가 보다 바람직하고, 60 몰% 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 80 몰%, 바람직하게는 10 ~ 70 몰%, 보다 바람직하게는 20 ~ 60 몰% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0190] 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 이중 결합 당량은, 400 g/mol 이하이고, 350 g/mol 이하가 바람직하고, 300 g/mol 이하가 보다 바람직하고, 270 g/mol 이하가 더욱 바람직하다. 또, 80 g/mol 이상이 바람직하고, 100 g/mol 이상이 보다 바람직하고, 150 g/mol 이상이 더욱 바람직하고, 200 g/mol 이상이 특히 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 80 ~ 400 g/mol 이며, 100 ~ 350 g/mol 이 바람직하고, 150 ~ 300 g/mol 이 보다 바람직하고, 200 ~ 270 g/mol 이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0191] 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 이중 결합 당량은, 하기 식으로부터 산출할 수 있다.

[0192] (아크릴 공중합 수지 (C1) 의 이중 결합 당량)

[0193] = (아크릴 공중합 수지 (C1) 의 중량 평균 분자량)/(아크릴 공중합 수지 (C1) 1 분자당의 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수)

[0194] 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 15 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 25 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하며, 또, 150 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 90 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 60 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 40 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 150 mgKOH/g, 바람직하게는 15 ~ 120 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 20 ~ 90 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 20 ~ 60 mgKOH/g, 보다 더 바람직하게는 20 ~ 40 mgKOH/g 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 스며듦 내성과 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0195] 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1000 이상, 보다 바람직하게는 2000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 보다 더 바람직하게는 6000 이상, 특히 바람직하게는 7000 이상이며, 또, 바람직하게는 30000 이하, 보다 바람직하게는 20000 이하, 더욱 바람직하게는 15000 이하, 보다 더 바람직하게는 10000 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1000 ~ 30000, 바람직하게는 2000 ~ 20000, 보다 바람직하게는 4000 ~ 20000, 더욱 바람직하게는 6000 ~ 15000, 보다 더욱 바람직하게는 7000 ~ 15000, 특히 바람직하게는 7000 ~ 10000 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성과 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0196] (C) 알칼리 가용성 수지에 포함되는 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, (C) 알

칼리 가용성 수지의 전체 질량에 대하여 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 40 질량% 이상이 보다 더 바람직하고, 50 질량% 이상이 특히 바람직하며, 또, 100 질량% 이하가 바람직하고, 95 질량% 이하가 보다 바람직하고, 90 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 85 질량% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 100 질량%, 바람직하게는 20 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 30 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 40 ~ 85 질량%, 보다 더 바람직하게는 50 ~ 85 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성과 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또한, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이나 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있다.

[0197] (C) 알칼리 가용성 수지가 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 더하여, 후술하는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 및/또는 알칼리 가용성 수지 (C3) 을 함유하는 경우, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 함유 비율은, 아크릴 공중합 수지 (C1), 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 및 알칼리 가용성 수지 (C3) 와의 함유 비율의 합계에 대해, 10 질량% 이상이 바람직하고, 30 질량% 이상이 보다 바람직하고, 50 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 60 질량% 이상이 보다 더 바람직하고, 70 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또 99 질량% 이하가 바람직하고, 95 질량% 이하가 보다 바람직하고, 90 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 85 질량% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 99 질량%, 바람직하게는 30 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 50 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 70 ~ 85 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성과 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또한, 상기 상한값 이하로 함으로써 기판과의 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0198] 또한, 아크릴 공중합 수지 (C1) 로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-297366호나 일본 공개특허공보 2001-89533호에 기재된 수지를 들 수 있다.

[0199] [아크릴 공중합 수지 (C1) 이외의 알칼리 가용성 수지]

[0200] 본 발명에 있어서, (C) 알칼리 가용성 수지로서, 아크릴 공중합 수지 (C1) 이외의 알칼리 가용성 수지를 함유해도 된다.

[0201] 아크릴 공중합 수지 (C1) 이외의 알칼리 가용성 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이중 결합 당량이 400 g/mol 을 초과하는 아크릴 공중합 수지, 에틸렌성 이중 결합 측사슬을 갖지 않는 아크릴 공중합 수지, 후술하는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2), 알칼리 가용성 수지 (C3) 을 들 수 있다.

[0202] [에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2)]

[0203] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 는, 에폭시 수지에 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 또는 에스테르 화합물을 부가하고, 임의로 이소시아네이트기 함유 화합물을 반응시킨 후, 추가로 다염기산 또는 그 무수물을 반응시킨 수지이다. 예를 들어, 에폭시 수지의 에폭시기에, 불포화 모노카르복실산의 카르복시기가 개환 부가됨으로써, 에폭시 화합물에 에스테르 결합 (-COO-) 을 개재하여 에틸렌성 불포화 결합이 부가됨과 함께, 그 때 생성된 수산기에, 다염기산 무수물의 일방의 카르복시기가 부가된 수지를 들 수 있다. 또 다염기산 무수물을 부가할 때에, 다가 알코올을 동시에 첨가하여 부가된 것도 들 수 있다. 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 로는, 격벽 직선성의 관점에서, 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0204] 또 상기 반응으로 얻어진 수지의 카르복시기에, 추가로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도, 상기 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 에 포함된다.

[0205] 이와 같이, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 화학 구조상, 실질적으로 에폭시기를 갖지 않고, 또한「(메트)아크릴레이트」에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 화합물 (에폭시 수지) 이 원료이고, 또한,「(메트)아크릴레이트」가 대표예이므로 관용에 따라 이와 같이 명명되고 있다.

[0206] 여기서 에폭시 수지란, 열경화에 의해 수지를 형성하기 이전의 원료 화합물도 포함하여 말하는 것으로 하고, 그 에폭시 수지로는, 공지된 에폭시 수지 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또, 에폭시 수지는, 페놀성 화합물과 에피할로히드린을 반응시켜 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다. 페놀성 화합물로는, 2 가 또는 2 가 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 바람직하고, 단량체여도 되고 중합체여도 된다.

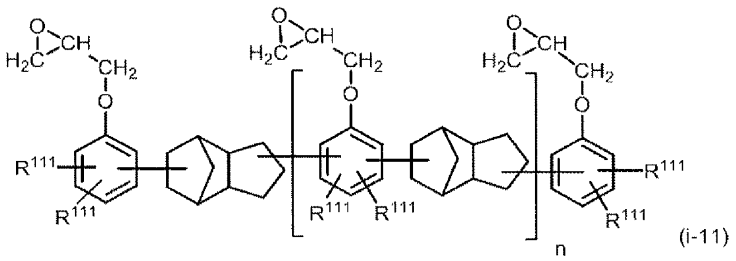
[0207] 구체적으로는, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 페놀노볼락 에폭시 수지, 크레졸노볼락 에폭시 수지, 비페닐노볼락 에폭시 수지, 트리스페놀 에폭시 수지, 페놀과 디시클로펜타디엔의 중합 에폭시 수지, 디하이드로옥실플루오렌형 에폭시 수지, 디하이드로옥실알킬렌옥실플루오

렌형 에폭시 수지, 9,9-비스(4'-하이드록시페닐)플루오렌의 디글리시딜에테르화물, 1,1-비스(4'-하이드록시페닐)아다만탄의 디글리시딜에테르화물을 들 수 있고, 이와 같이 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0208] 높은 경화막 강도의 관점에서, 비스페놀 A 에폭시 수지, 페놀노볼락 에폭시 수지, 크레졸노볼락 에폭시 수지, 페놀과 디시클로펜타디엔의 중합 에폭시 수지, 9,9-비스(4'-하이드록시페닐)플루오렌의 디글리시딜에테르화물이 바람직하고, 비스페놀 A 에폭시 수지가 특히 바람직하다.

[0209] 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의「jER (등록상표, 이하 동일) 828」,「jER1001」,「jER1002」,「jER1004」, 일본 화약사 제조의「NER-1302」(에폭시 당량 323, 연화점 76 ℃) 등), 비스페놀 F 형 수지 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의「jER807」,「jER4004P」,「jER4005P」,「jER4007P」, 일본 화약사 제조의「NER-7406」(에폭시 당량 350, 연화점 66 ℃) 등), 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 비페닐글리시딜에테르 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의「jERYX-4000」), 페놀노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 일본 화약사 제조의「EPPN (등록상표, 이하 동일)-201」, 미츠비시 케미컬사 제조의「jER152」,「jER154」, 다우 케미컬사 제조의「DEN-438」), (o, m, p-)크레졸노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 일본 화약사 제조의「EOCN (등록상표, 이하 동일)-102S」,「EOCN-1020」,「EOCN-104S」), 트리글리시딜이소시아누레이트 (예를 들어, 닛산 화학사 제조의「TEPIC (등록상표)」), 트리스페놀메탄형 에폭시 수지 (예를 들어, 일본 화약사 제조의「EPPN-501」,「EPPN-502」,「EPPN-503」), 지환식 에폭시 수지 (다이셀사 제조의「셀록사이드 (등록상표, 이하 동일) 2021P」,「셀록사이드 EHPE」), 디시클로펜타디엔과 페놀의 반응에 의한 페놀 수지를 글리시딜화한 에폭시 수지 (예를 들어, DIC 사 제조의「EXA-7200」, 일본 화약사 제조의「NC-7300」), 하기 일반식 (i-11) ~ (i-14) 로 나타내는 에폭시 수지를 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 하기 일반식 (i-11) 로 나타내는 에폭시 수지로서 일본 화약사 제조의「XD-1000」, 하기 일반식 (i-12) 로 나타내는 에폭시 수지로서 일본 화약사 제조의「NC-3000」, 하기 일반식 (i-14) 로 나타내는 에폭시 수지로서 신닛테츠 주금 화학사 제조의「ESF-300」을 들 수 있다.

[0210] [화학식 8]

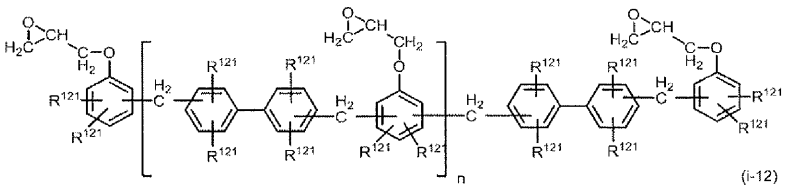


(i-11)

[0211]

[0212] 식 (i-11) 에 있어서, n 은 평균값이며, 0 ~ 10 의 수를 나타낸다. R^{111} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다. 또한, 1 분자 중에 존재하는 복수의 R^{111} 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0213] [화학식 9]

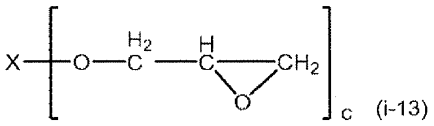


(i-12)

[0214]

[0215] 식 (i-12) 에 있어서, n 은 평균값이며, 0 ~ 10 의 수를 나타낸다. R^{121} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다. 또한, 1 분자 중에 존재하는 복수의 R^{121} 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

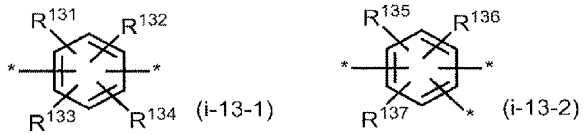
[0216] [화학식 10]

[0217] 

[0218] 식 (i-13) 에 있어서, X 는 하기 일반식 (i-13-1) 또는 (i-13-2) 로 나타내는 연결기를 나타낸다. 단, 분자 구조 중에 1 개 이상의 아다만탄 구조를 포함한다.

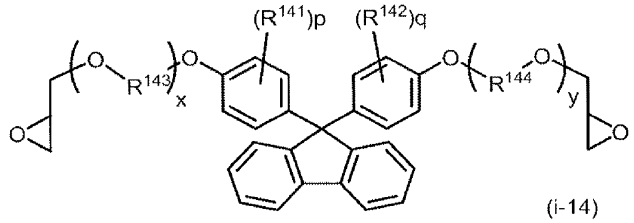
[0219] c 는 2 또는 3 을 나타낸다.

[0220] [화학식 11]

[0221] 

[0222] 식 (i-13-1) 및 (i-13-2) 에 있어서, R^{131} ~ R^{134} 및 R^{135} ~ R^{137} 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 아다만틸기, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0223] [화학식 12]

[0224] 

[0225] 식 (i-14) 에 있어서, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, R^{141} 및 R^{142} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R^{143} 및 R^{144} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기를 나타낸다. x 및 y 는 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0226] 에폭시 수지로는, 식 (i-11) ~ (i-14) 중 어느 것으로 나타내는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0227] 에틸렌성 불포화 모노카르복실산으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 및 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 무수 숙신산 부가물, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트테트라하이드로 무수 프탈산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 무수 숙신산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 무수 프탈산 부가물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트테트라하이드로 무수 프탈산 부가물, (메트)아크릴산과 ε-카프로락톤의 반응 생성물을 들 수 있다. 감도의 관점에서, (메트)아크릴산이 바람직하다.

[0228] 다염기산 (무수물) 으로는, 예를 들어, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 3-메틸테트라하이드로프탈산, 4-메틸테트라하이드로프탈산, 3-에틸테트라하이드로프탈산, 4-에틸테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 3-메틸헥사하이드로프탈산, 4-메틸헥사하이드로프탈산, 3-에틸헥사하이드로프탈산, 4-에틸헥사하이드로프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 및 이들의 무수물을 들 수 있다. 아웃 가스의 관점에서, 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물이 바람직하고, 숙신산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물이 보다 바람직하다.

[0229] 다가 알코올을 사용함으로써, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 의 분자량을 증대시키고, 분자 중에 분기를 도입할 수 있고, 분자량과 점도의 밸런스를 취할 수 있는 경향이 있다. 또, 분자 중으로의 산기의 도입률을

늘릴 수 있어, 감도나 밀착성 등의 밸런스를 잡을 수 있는 경향이 있다.

[0230] 다가 알코올로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 1,2,3-프로판트리올이 바람직하다.

[0231] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 로는, 전술한 것 이외에, 예를 들어, 한국 공개특허 제10-2013-0022955호에 기재된 수지를 들 수 있다.

[0232] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 30 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 50 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하며, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 100 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 70 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 200 mgKOH/g, 바람직하게는 30 ~ 150 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 50 ~ 100 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 60 ~ 80 mgKOH/g, 보다 더욱 바람직하게는 60 ~ 70 mgKOH/g 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이나 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0233] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1000 이상, 보다 바람직하게는 2000 이상, 더욱 바람직하게는 3000 이상, 보다 더 바람직하게는 4000 이상, 특히 바람직하게는 5000 이상이고, 또, 바람직하게는 30000 이하, 보다 바람직하게는 20000 이하, 더욱 바람직하게는 15000 이하, 보다 더 바람직하게는 10000 이하, 특히 바람직하게는 8000 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1000 ~ 30000, 바람직하게는 2000 ~ 20000, 보다 바람직하게는 3000 ~ 15000, 더욱 바람직하게는 4000 ~ 10000, 특히 바람직하게는 5000 ~ 8000 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도나 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0234] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 의 이중 결합 당량은 특별히 한정되지 않지만, 600 g/mol 이하가 바람직하고, 500 g/mol 이하가 보다 바람직하고, 450 g/mol 이하가 더욱 바람직하고, 400 g/mol 이하가 특히 바람직하며, 또, 100 g/mol 이상이 바람직하고, 200 g/mol 이상이 보다 바람직하고, 250 g/mol 이상이 더욱 바람직하고, 300 g/mol 이상이 특히 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 100 ~ 600 g/mol 이 바람직하고, 200 ~ 500 g/mol 이 보다 바람직하고, 250 ~ 450 g/mol 이 더욱 바람직하고, 300 ~ 400 g/mol 이 특히 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0235] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 의 이중 결합 당량은, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 이중 결합 당량과 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

[0236] (C) 알칼리 가용성 수지가 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, (C) 알칼리 가용성 수지의 전체 질량에 대하여 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 35 질량% 이상이 보다 더 바람직하고, 40 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 90 질량% 이하가 바람직하고, 70 질량% 이하가 보다 바람직하고, 60 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 50 질량% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 90 질량%, 바람직하게는 20 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 30 ~ 70 질량%, 더욱 바람직하게는 35 ~ 70 질량%, 보다 더 바람직하게는 40 ~ 60 질량%, 특히 바람직하게는 40 ~ 50 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 격벽의 직선성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있다.

[0237] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 는, 종래 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 구체적으로는, 상기 에폭시 수지를 유기 용제에 용해시키고, 촉매와 열중합 금지제의 공존하, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 또는 에스테르 화합물을 첨가하여 부가 반응시키고, 추가로 다염기산 또는 그 무수물을 첨가하여 반응을 계속하는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어 일본 특허공보 제3938375호, 일본 특허공보 제5169422호에 기재되어 있는 방법을 들 수 있다.

[0238] 여기서, 반응에 사용하는 유기 용제로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 들 수 있다.

[0239] 반응에 사용하는 촉매로는, 예를 들어, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, 트리벤질아민 등의 제 3 급 아민류 ; 테

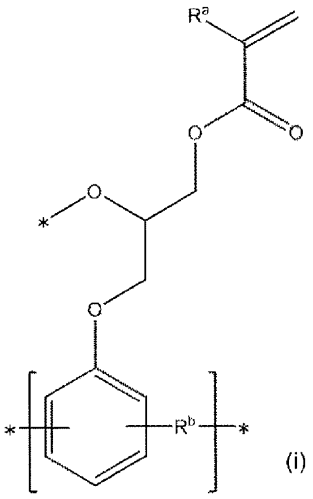
트라메틸암모늄클로라이드, 메틸트리에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 트리메틸벤질암모늄클로라이드 등의 제 4 급 암모늄염류 ; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 ; 트리페닐스티빈 등의 스티빈류 ; 를 들 수 있다.

[0240] 반응에 사용하는 열중합 금지제로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논을 들 수 있다.

[0241] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 산 또는 에스테르 화합물로는, 에폭시 수지의 에폭시기의 1 화학당량에 대하여 바람직하게는 0.7 ~ 1.3 화학당량, 보다 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 화학당량이 되는 양으로 할 수 있다. 부가 반응시의 온도로는, 바람직하게는 60 ~ 150 ℃, 보다 바람직하게는 80 ~ 120 ℃ 의 온도로 할 수 있다. 다염기산 (무수물) 의 사용량으로는, 부가 반응으로 발생한 수산기의 1 화학당량에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 1.2 화학당량, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 1.1 화학당량이 되는 양으로 할 수 있다.

[0242] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 중에서도, 막 강도나 격벽 직선성의 관점에서, 하기 일반식 (i) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 및 하기 일반식 (ii) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다.

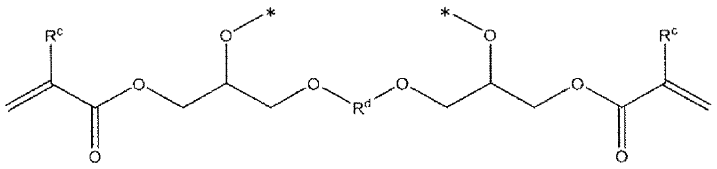
[0243] [화학식 13]

[0244] 

(i)

[0245] 식 (i) 중, R^a 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^b 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다. 식 (i) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0246] [화학식 14]

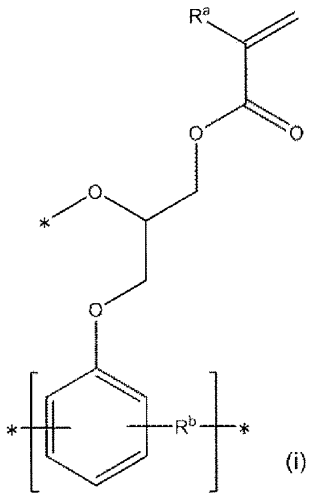
[0247] 

(ii)

[0248] 식 (ii) 중, R^c 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^d 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0249] 하기 일반식 (i) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (이하, 「에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-1)」 이라고 칭하는 경우가 있다) 에 대해 상세하게 서술한다.

[0250] [화학식 15]



(i)

[0251]

[0252] 식 (i) 중, R^a 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^b 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다. 식 (i) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0253] (R^b)

[0254] 식 (i) 에 있어서, R^b 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다. 2 가의 탄화수소기로는, 2 가의 지방족기, 2 가의 방향족 고리기, 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 들 수 있다.

[0255] 2 가의 지방족기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형의 지방족기를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 지방족기가 바람직하고, 노광부에 대한 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 지방족기가 바람직하다. 2 가의 지방족기의 탄소수는 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 6 이상이 더욱 바람직하고, 10 이상이 특히 바람직하며, 또 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 3 ~ 15, 보다 바람직하게는 6 ~ 15, 더욱 바람직하게는 10 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0256] 2 가의 직사슬형 지방족기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기를 들 수 있다. 발잉크성이나 제조 비용의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0257] 2 가의 분기 사슬형 지방족기로는, 예를 들어, 전술한 2 가의 직사슬형 지방족기에, 측사슬로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기를 갖는 구조를 들 수 있다.

[0258] 2 가의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 5 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0259] 2 가의 고리형의 지방족기로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 막 강도와 현상성의 관점에서, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

[0260] 2 가의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0261] 2 가의 방향족 고리기로는, 2 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 2

가의 방향족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 20, 바람직하게는 5 ~ 15, 보다 바람직하게는 6 ~ 10 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0262] 2 가의 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다.

[0263] 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리를 들 수 있다. 제조 비용의 관점에서, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0264] 2 가의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 경화성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

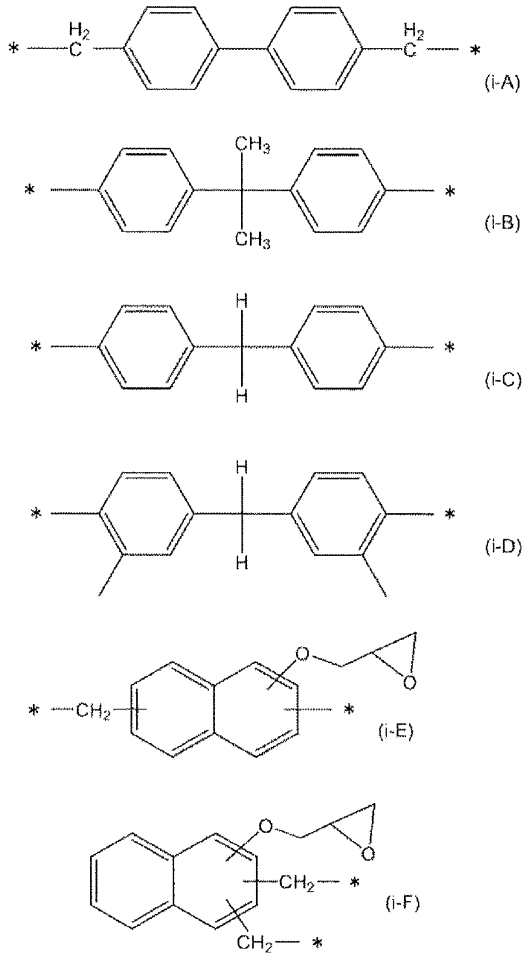
[0265] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 가의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 가의 방향족 고리기를 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.

[0266] 2 가의 지방족기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0267] 2 가의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0268] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 예를 들어, 하기 식 (i-A) ~ (i-F) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 골격의 강직성과 막의 소수화의 관점에서, 하기 식 (i-A) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0269] [화학식 16]

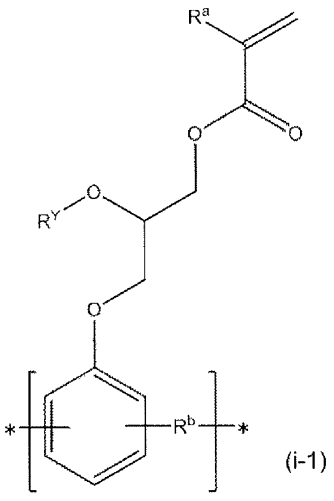


[0270]

[0271] 식 (i) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 식 (i) 중의 벤젠 고리에 허용되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않으며, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0272] 식 (i) 로 나타내는 부분 구조는, 현상 용해성의 관점에서, 하기 식 (i-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0273] [화학식 17]



[0274]

[0275] 식 (i-1) 중, R^a 및 R^b 는, 식 (i) 의 것과 동일한 의미이다. R^Y 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다. 식 (i-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0276] 식 (i-1) 에 있어서의 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 개, 또는 2 개를 제거한, 1 또는 2 가의 기를 의미한다. 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0277] 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는, 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

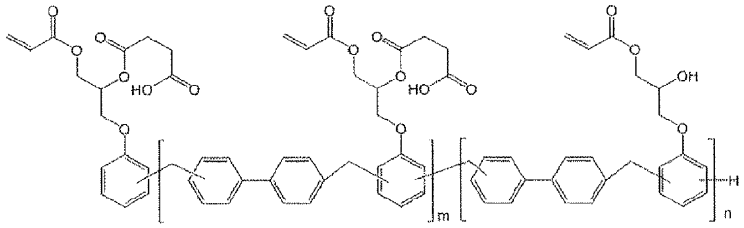
[0278] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-1) 1 분자 중에 포함되는, 식 (i-1) 로 나타내는 반복 단위 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0279] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-1) 1 분자 중에 포함되는, 식 (i) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 3 ~ 8 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0280] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-1) 1 분자 중에 포함되는, 식 (i-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 3 ~ 8 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0281] 이하에 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-1) 의 구체예를 든다.

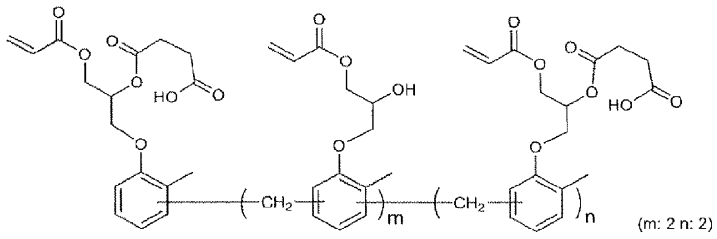
[0282] [화학식 18]



(m: 2 n: 2)

[0283]

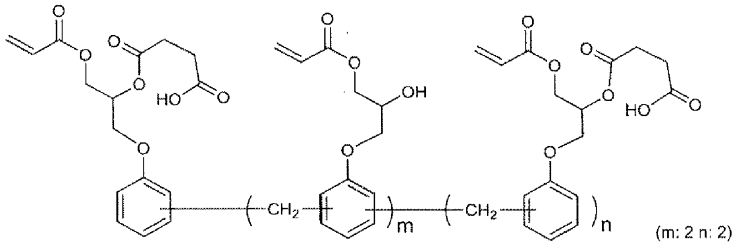
[0284] [화학식 19]



(m: 2 n: 2)

[0285]

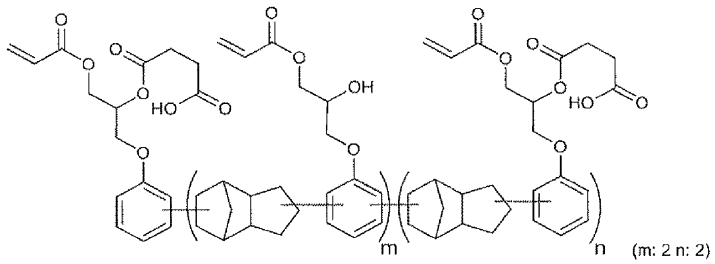
[0286] [화학식 20]



(m: 2 n: 2)

[0287]

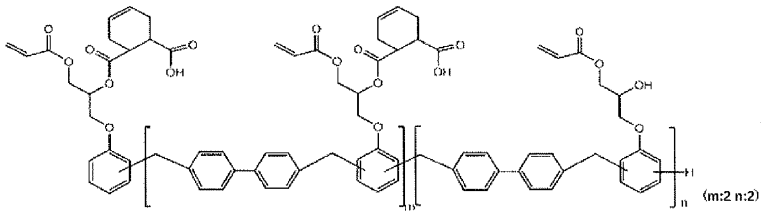
[0288] [화학식 21]



(m: 2 n: 2)

[0289]

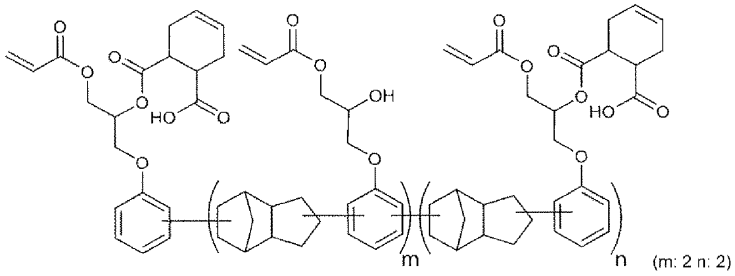
[0290] [화학식 22]



(m:2 n:2)

[0291]

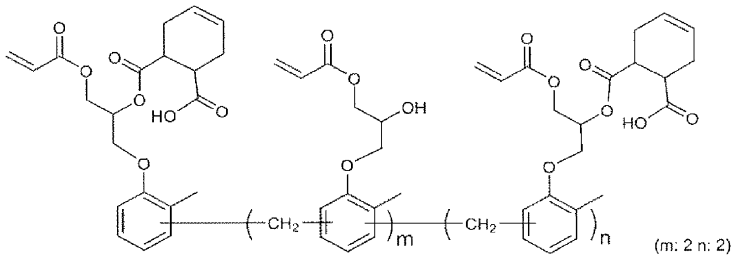
[0292] [화학식 23]



(m: 2 n: 2)

[0293]

[0294] [화학식 24]

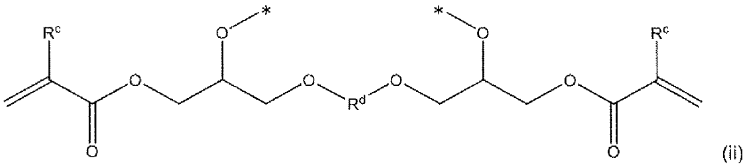


(m: 2 n: 2)

[0295]

[0296] 하기 일반식 (ii) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (이하,「에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-2)」라고 칭하는 경우가 있다) 에 대해 상세하게 서술한다.

[0297] [화학식 25]

[0298] 
(ii)

[0299] 식 (ii) 중, R^c 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^d 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0300] (R^d)

[0301] 식 (ii) 에 있어서, R^d 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0302] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기, 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0303] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0304] 지방족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40, 바람직하게는 4 ~ 30, 보다 바람직하게는 6 ~ 20, 더욱 바람직하게는 8 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0305] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리를 들 수 있다. 막 강도와 현상성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0306] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 4 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 5, 보다 바람직하게는 3 ~ 4 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0307] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하고, 10 이상이 보다 더 바람직하고, 12 이상이 특히 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40, 바람직하게는 6 ~ 40, 보다 바람직하게는 8 ~ 30, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20, 보다 더 바람직하게는 12 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0308] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 이들 중에서도 패터닝 특성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0309] 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 가의 탄화수소기에 있어서의, 2 가의 탄화수소기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2 가의 지방족기, 2 가의 방향족 고리기, 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기를 들 수 있다.

[0310] 2 가의 지방족기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형의 지방족기를 들 수 있다. 현상성의 향상의 관점에서는

직사슬형의 지방족기가 바람직하다. 막 강도의 관점에서는 고리형의 지방족기가 바람직하다. 그 탄소수는 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 또, 25 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 25, 바람직하게는 3 ~ 20, 보다 바람직하게는 6 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0311] 2 가의 직사슬형 지방족기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기를 들 수 있다. 발잉크성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0312] 2 가의 분기 사슬형 지방족기로는, 예를 들어, 전술한 2 가의 직사슬형 지방족기에, 측사슬로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기를 갖는 구조를 들 수 있다.

[0313] 2 가의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0314] 2 가의 고리형의 지방족기로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 막 강도의 관점에서, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

[0315] 2 가의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0316] 2 가의 방향족 고리기로는, 2 가의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 가의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 30, 바람직하게는 5 ~ 20, 보다 바람직하게는 6 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0317] 2 가의 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다.

[0318] 2 가의 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 가의 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리를 들 수 있다. 제조 비용의 관점에서, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0319] 2 가의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 경화성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0320] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 가의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 가의 방향족 고리기를 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.

[0321] 2 가의 지방족기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합

할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

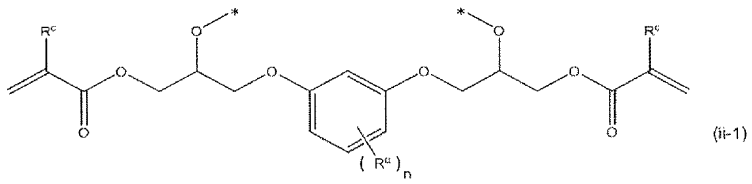
[0322] 2 가의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 5, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0323] 1 이상의 2 가의 지방족기와 1 이상의 2 가의 방향족 고리기를 연결한 기의 구체예로는, 예를 들어, 전술한 식 (i-A) ~ (i-F) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 막 강도와 발잉크성의 양립의 관점에서, 식 (i-C) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0324] 이들 2 가의 탄화수소기에 대해, 측사슬인 고리형 탄화수소기의 결합 양태는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 지방족기나 방향족 고리기의 수소 원자 1 개를 측사슬인 고리형 탄화수소기로 치환한 양태나, 지방족기의 탄소 원자의 1 개를 포함시켜 측사슬인 고리형 탄화수소기를 구성한 양태를 들 수 있다.

[0325] 식 (ii) 로 나타내는 부분 구조는, 발잉크성의 관점에서, 하기 일반식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0326] [화학식 26]



(ii-1)

[0327]

[0328] 식 (ii-1) 중, R^c 는 식 (ii) 와 동일한 의미이다. R^a 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. n 은 1 이상의 정수이다. * 는 결합손을 나타낸다. 식 (ii-1) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0329] (R^a)

[0330] 식 (ii-1) 에 있어서, R^a 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0331] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기, 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0332] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 6 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 6, 바람직하게는 1 ~ 4, 보다 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0333] 지방족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하고, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40, 바람직하게는 4 ~ 30, 보다 바람직하게는 6 ~ 20, 더욱 바람직하게는 8 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0334] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리를 들 수 있다. 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0335] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은

임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 3 ~ 5 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0336] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 30, 바람직하게는 5 ~ 20, 보다 바람직하게는 6 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0337] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0338] 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, 이소아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

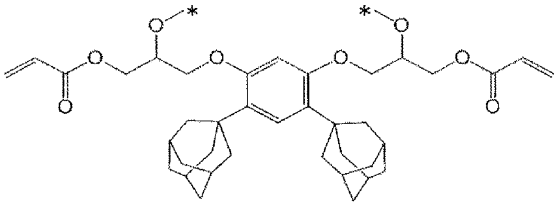
[0339] n 은 1 이상의 정수를 나타내고, 2 이상이 바람직하고, 또, 3 이하가 바람직하다. 예를 들어, 1 ~ 3, 바람직하게는 2 ~ 3 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있다.

[0340] 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, R^{α} 가 1 가의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 아다만틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0341] 식 (ii-1) 중의 벤젠 고리에 허용되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않으며, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

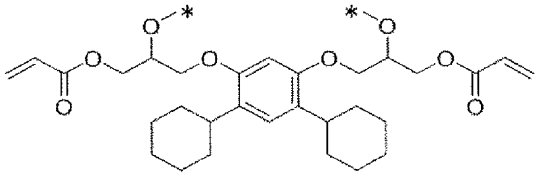
[0342] 이하에 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다.

[0343] [화학식 27]



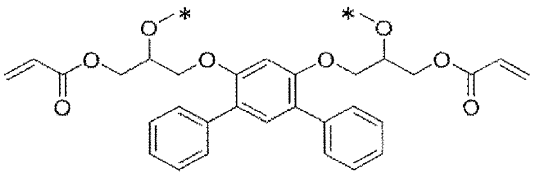
[0344]

[0345] [화학식 28]



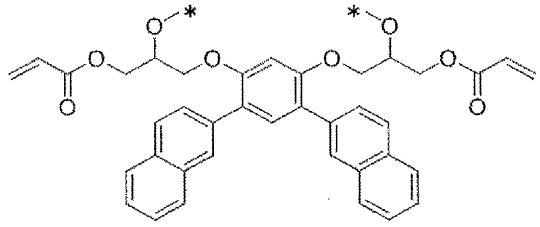
[0346]

[0347] [화학식 29]



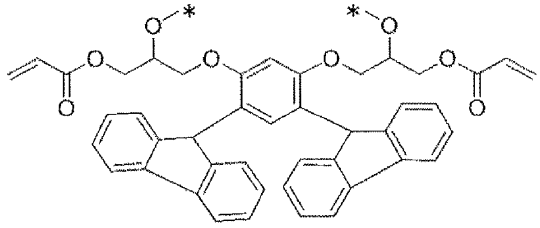
[0348]

[0349] [화학식 30]



[0350]

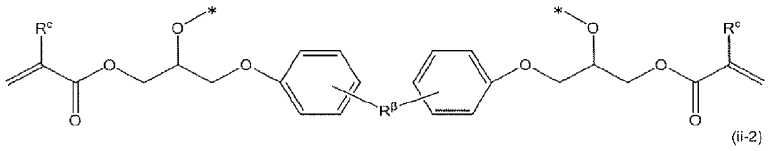
[0351] [화학식 31]



[0352]

[0353] 식 (ii) 로 나타내는 부분 구조는, 현상 밀착성의 관점에서, 하기 일반식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0354] [화학식 32]



[0355]

[0356] 식 (ii-2) 중, R^c 는 상기 식 (ii) 와 동일한 의미이다. R^β 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다. 식 (ii-2) 중의 벤젠 고리는, 추가로 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0357] (R^β)

[0358] 식 (ii-2) 에 있어서, R^β 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 가의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0359] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0360] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 5 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0361] 지방족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하며, 8 이상이 더욱 바람직하고, 또 40 이하가 바람직하고, 35 이하가 보다 바람직하며, 30 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40, 바람직하게는 6 ~ 35, 보다 바람직하게는 8 ~ 30 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0362] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리를 들 수 있다. 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0363] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하며, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은

임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 10, 보다 바람직하게는 3 ~ 5 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0364] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하고, 10 이상이 특히 바람직하며, 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다.

상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40, 바람직하게는 6 ~ 30, 보다 바람직하게는 8 ~ 20, 더욱 바람직하게는 10 ~ 15 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 강도가 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0365] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 막 강도와 현상성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0366] 고리형 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기, 이소아밀기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복실기를 들 수 있다. 합성 간이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

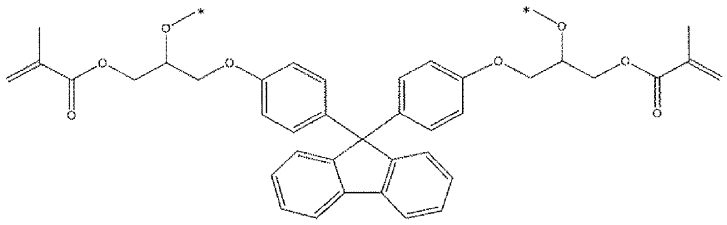
[0367] 막강도와 현상성의 양립의 관점에서, R^{β} 가 2 가의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 2 가의 아다만탄 고리기인 것이 보다 바람직하다.

[0368] 다른 양태로서, 막 강도와 현상성의 양립의 관점에서, R^{β} 가 2 가의 방향족 고리기인 것이 바람직하고, 2 가의 플루오렌 고리기인 것이 보다 바람직하다.

[0369] 식 (ii-2) 중의 벤젠 고리에 허용되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않으며, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다. 경화성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

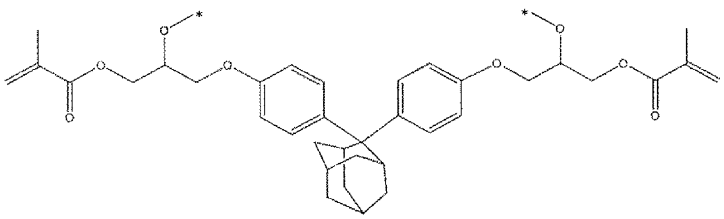
[0370] 이하에 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다.

[0371] [화학식 33]



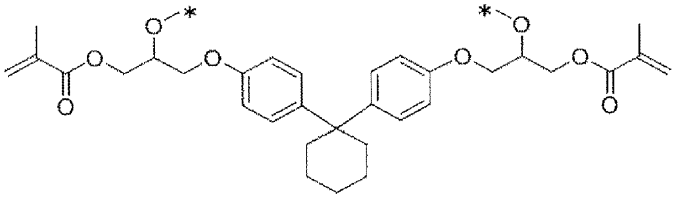
[0372]

[0373] [화학식 34]



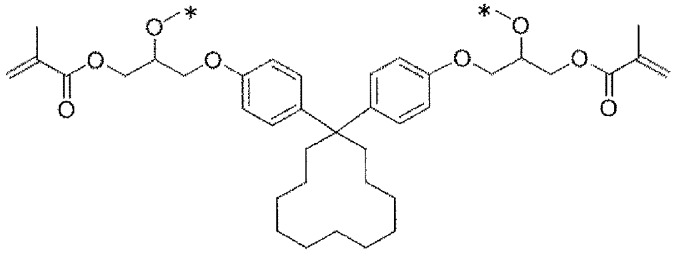
[0374]

[0375] [화학식 35]



[0376]

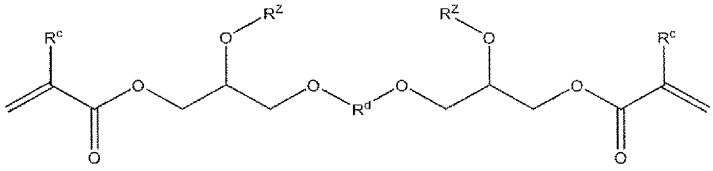
[0377] [화학식 36]



[0378]

[0379] 식 (ii) 로 나타내는 부분 구조는, 현상성의 관점에서, 하기 일반식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0380] [화학식 37]



(ii-3)

[0381]

[0382] 식 (ii-3) 중, R^c 및 R^d 는 식 (ii) 와 동일한 의미이다. R^Z 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.

[0383] 식 (ii-3) 에 있어서의 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 개, 또는 2 개를 제거한, 1 또는 2 가의 기를 의미한다. 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0384] 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는, 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0385] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-2) 1 분자 중에 포함되는, 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0386] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-2) 1 분자 중에 포함되는, 식 (ii) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 15, 보다 바람직하게는 3 ~ 10 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0387] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-2) 1 분자 중에 포함되는, 식 (ii-1) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 15, 보다 바람직하게는 3 ~ 10 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0388] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-2) 1 분자 중에 포함되는, 식 (ii-2) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히

한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 15, 보다 바람직하게는 3 ~ 10 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

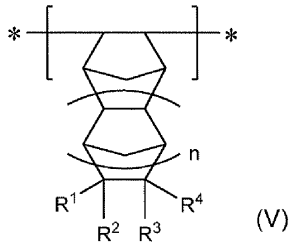
[0389] 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2-2) 1 분자 중에 포함되는, 식 (ii-3) 으로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하며, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20, 바람직하게는 1 ~ 15, 보다 바람직하게는 3 ~ 10 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0390] 다음으로, 알칼리 가용성 수지 (C3) 에 대해서 상세히 서술한다.

[0391] [알칼리 가용성 수지 (C3)]

[0392] 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 하기 일반식 (V) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (V)」라고 칭하는 경우가 있다) 를 갖는 수지이다.

[0393] [화학식 38]

[0394] 

(V)

[0395] 식 (V) 중, R^1 ~ R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄화수소기를 나타낸다. n 은, 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0396] 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 식 (V) 로 나타내는 반복 단위를 갖는다. 식 (V) 로 나타내는 반복 단위는 방향족 탄화수소일수록 강직하지 않지만, 입체적으로 부피가 큰 구조이며, 어느 정도의 유연성에 의해 광 및/또는 열경화 반응시에 반응점끼리 접근하여, 경화 반응이 진행되는 것을 과도하게 저해하지 않고, 또한 경화 후에는 그 부피가 큰 구조에 의해, 스며듦 내성이 발현되는 것으로 생각된다.

[0397] <반복 단위 (V)>

[0398] 식 (V) 중, R^1 ~ R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄화수소기이다. 탄화수소기로는, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 고리기, 아르알킬기를 들 수 있다.

[0399] 알킬기로는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하고, 또, 15 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 15 가 바람직하고, 3 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 8 이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0400] 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 아다만틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기를 들 수 있다.

[0401] 알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 2 ~ 10 이 바람직하고, 3 ~ 8 이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0402] 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기를 들 수 있다.

[0403] 알키닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 2 ~ 10 이 바람직하고, 3 ~ 8 이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0404] 알키닐기로는, 예를 들어 에티닐기를 들 수 있다.

[0405] 방향족 고리기로는, 예를 들어, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 20 이 바람직하고, 5 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 10 이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0406] 방향족 고리기로는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 톨릴기, 크실릴기를 들 수 있다.

[0407] 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 7 이상이 더욱 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 20 이 바람직하고, 6 ~ 15 가 보다 바람직하고, 7 ~ 10 이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0408] 아르알킬기로는, 예를 들어, 전술한 알킬기의 1 개의 수소 원자를, 전술한 방향족 고리기로 치환한 기를 들 수 있다.

[0409] 아르알킬기로는, 예를 들어 벤질기, 페네틸기를 들 수 있다.

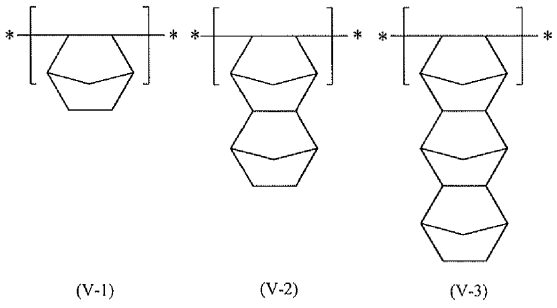
[0410] R^1 ~ R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄화수소기를 나타내고, R^1 과 R^4 가 연결되어 고리형 구조를 형성하고 있어도 되고, R^2 와 R^3 이 연결되어 고리형 구조를 형성하고 있어도 된다.

[0411] 합성 용이성의 관점에서, R^1 ~ R^4 중 어느 것이 수소 원자인 것이 바람직하고, R^1 ~ R^4 전부가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0412] n 은 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, 현상성의 관점에서 n 이 0 인 것이 바람직하다.

[0413] 반복 단위 (V) 로는, 하기 일반식 (V-1) ~ (V-3) 으로 나타내는 것을 들 수 있다. 이들 중, 하기 일반식 (V-1) 로 나타내는 반복 단위가, 스며듦 내성의 관점에서 보다 바람직하다.

[0414] [화학식 39]



(V-1) (V-2) (V-3)

[0415]

[0416] <반복 단위 (VI)>

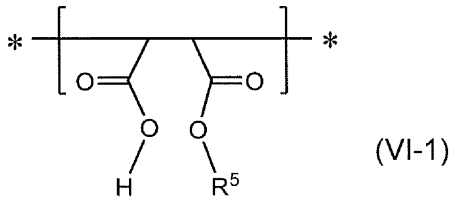
[0417] 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 카르복시기를 갖는 반복 단위 (VI) (이하,「반복 단위 (VI)」이라고 칭하는 경우가 있다) 을 갖는 것이 바람직하다.

[0418] 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 카르복실기를 갖는 반복 단위 (VI) 의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 불포화기 함유 카르복실산이나, 불포화기 함유 카르복실산 무수물 유래의 반복 단위를 들 수 있다.

[0419] 현상성이나 스며듦 내성을 향상시키는 관점에서, 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 하기 일반식 (VI-1) 로 나타내는

반복 단위 (이하,「반복 단위 (VI-1)」이라고 칭하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0420] [화학식 40]



(VI-1)

[0421]

[0422] 식 (VI-1) 중, R^5 는 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0423] 유기기로는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 들 수 있다. 유기기의 탄소수는 1 ~ 18 인 것이 바람직하다.

[0424] R^5 가 알킬기인 경우, 탄소수는 특별히 한정되지 않지만 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더 바람직하게는 4 이상, 또, 9 이하가 바람직하고, 7 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 9 가 바람직하고, 2 ~ 9 가 보다 바람직하고, 4 ~ 7 이 더욱 바람직하다.

[0425] 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 아다만틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기를 들 수 있다.

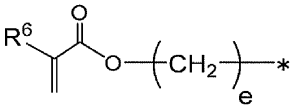
[0426] R^5 가 아릴기인 경우, 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 6 이상이 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 예를 들어, 6 ~ 20 이 바람직하고, 6 ~ 15 가 보다 바람직하고, 6 ~ 10 이 더욱 바람직하다.

[0427] 아릴기로는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 톨릴기, 크실릴기를 들 수 있다.

[0428] 알킬기 및 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 수산기, (메트)아크릴로일기를 들 수 있다.

[0429] 스며듦 내성의 관점에서, R^5 는 하기 일반식 (VI-2) 로 나타내는 반복 단위가 바람직하다.

[0430] [화학식 41]



(VI-2)

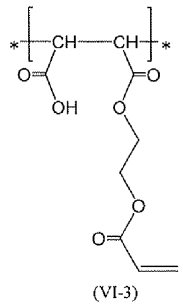
[0431]

[0432] 식 (VI-2) 중, R^6 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. e 는 1 ~ 5 의 정수를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

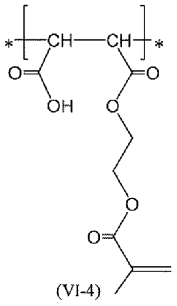
[0433] 식 (VI-2) 중, e 는 1 ~ 5 의 정수를 나타내고, 스며듦 내성의 관점에서, e 는 1 ~ 3 의 정수인 것이 바람직하며, 1 ~ 2 의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0434] 반복 단위 (VI-1) 로는, 하기 일반식 (VI-3) ~ (VI-6) 으로 나타내는 반복 단위 중 어느 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식 (VI-3) 또는 식 (VI-4) 로 나타내는 반복 단위가 특히 바람직하다.

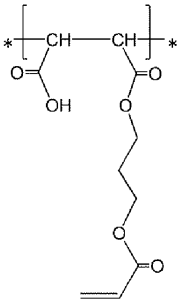
[0435] [화학식 42]



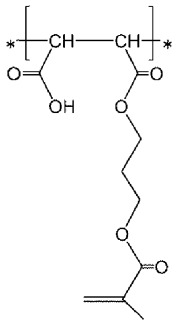
(VI-3)



(VI-4)



(VI-5)



(VI-6)

[0436]

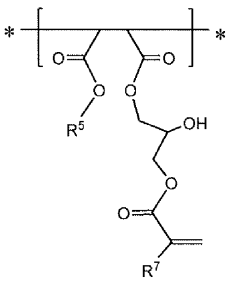
[0437] 식 (VI-3) ~ (VI-6) 중, * 는 결합손을 나타낸다.

[0438] <그 이외의 반복 단위>

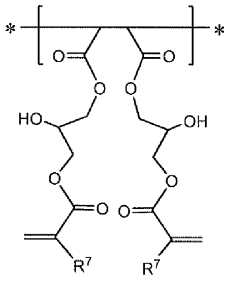
[0439] 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 반복 단위 (V), 반복 단위 (VI) 이외의「그 이외의 반복 단위」를 갖고 있어도 된다.

[0440] 그 이외의 반복 단위로는 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 하기 일반식 (VII-1) ~ (VII-5) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (VII-1) ~ (VII-5)」라고 칭하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

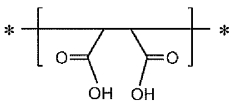
[0441] [화학식 43]



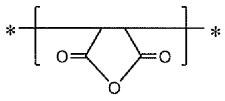
(VII-1)



(VII-2)



(VII-3)

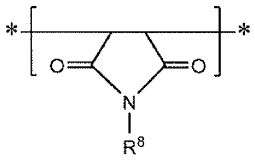


(VII-4)

[0442]

[0443] 식 (VII-1) 중, R^5 는 식 (VI-1) 과 동일한 의미이며, 식 (VII-1) 및 식 (VII-2) 중, R^7 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0444] [화학식 44]



(VII-5)

[0445]

[0446] 식 (VII-5) 중, R^8 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0447] 식 (VII-5) 로 나타내는 반복 단위를 가짐으로써, 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 내열성이 향상되는 경향이 있다.

[0448] R^8 에 있어서의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로는, 예를 들어, 메틸, 에틸기, 프로필기, 벤질기를 들 수 있다.

[0449] 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 반복 단위 (V), 반복 단위 (VI-1) 및 반복 단위 (VII-1) 을 갖는 것이 표면 평활성 및 스며듦 내성의 관점에서 바람직하고, 반복 단위 (V), 반복 단위 (VI-1), 반복 단위 (VII-1) 및 반복 단위 (VII-4) 를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0450] [알칼리 가용성 수지 (C3) 의 제조 방법]

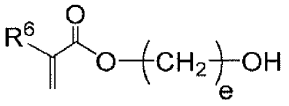
[0451] 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 이하의 (공정 i) ~ (공정 iii) 으로 제조할 수 있다. 또한, (공정 ii) 에서 얻은 하기 개환 전구체 폴리머를, 알칼리 가용성 수지 (C3) 으로서 사용할 수도 있다.

[0452] (공정 i) 식 (V) 로 나타내는 반복 단위, 및 식 (VII-4) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 전구체 폴리머를 준비하는 공정.

[0453] (공정 ii) 공정 i 에서 얻어진 전구체 폴리머에 대하여, 알코올류 또는 물을 작용시켜, 식 (VII-4) 중의 무수산 골격을 개환시키고, 전구체 폴리머 중에 카르복실기 또는 그 에스테르를 생성시켜 개환 전구체 폴리머를 얻는 공정.

[0454] 알코올류로는, 하기 일반식 (VI-2-1) 로 나타내는 화합물을 사용하는 것이, 스며듦 내성의 관점에서, 보다 바람직하다.

[0455] [화학식 45]



(VI-2-1)

[0456]

[0457] 식 (VI-2-1) 중, R^6, e 는 식 (VI-2) 와 동일한 의미이다.

[0458] (공정 iii) 임의로, 공정 ii 에서 얻어진 개환 전구체 폴리머에 대하여, 에폭시기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시키는 공정.

[0459] 에폭시기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 화합물로는, 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0460] 알칼리 가용성 수지 (C3) 은, 예를 들어, 국제 공개 제2016/194619호나 국제 공개 제2017/154439호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0461] 알칼리 가용성 수지 (C3) 에 있어서의 반복 단위 (V) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 가용성 수지 (C3) 중에, 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 20 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0462] 알칼리 가용성 수지 (C3) 에 있어서의 반복 단위 (V) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 전체 반복 단위 중에, 바람직하게는 20 몰% 이상, 보다 바람직하게는 30 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 40 몰% 이상이고, 또한 바람직하게는 80 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 70 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 60 몰% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 20 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 30 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 40 ~ 60 몰% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0463] 알칼리 가용성 수지 (C3) 이 반복 단위 (VI-1) 을 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 전체 반복 단위 중에, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 15 몰% 이상이며, 또한 바람직하게는 40 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 40 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 20 몰% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있다.

[0464] 알칼리 가용성 수지 (C3) 이 반복 단위 (VII-1) 을 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 전체 반복 단위 중에, 바람직하게는 5 몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 15 몰% 이상이며, 또한 바람직하게는 40 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 40 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 20 몰% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0465] 알칼리 가용성 수지 (C3) 이 반복 단위 (VII-4) 를 갖는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 전체 반복 단위 중에, 바람직하게는 5 몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 15 몰% 이상이며, 또한 바람직하게는 40 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 40 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 20 몰% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 합성이 용이해지는 경향이 있고, 또한 상기 상한값 이하로 함으로써 스며듦 내성, 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0466] 알칼리 가용성 수지 (C3) 이 반복 단위 (VI-1), 반복 단위 (VII-1) 및 반복 단위 (VII-4) 를 갖는 경우, 알칼리 가용성 수지 (C3) 에 있어서의, 반복 단위 (VI-1), 반복 단위 (VII-1) 및 반복 단위 (VII-4) 의 함유 비율의 합계에 대한, 반복 단위 (VI-1) 의 함유 비율은, 바람직하게는 10 몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 20 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이상이며, 또, 바람직하게는 90 몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 70 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 90 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 30 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있다.

[0467] 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 30 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 50 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하며, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 100 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 200 mgKOH/g 이 바람직하고, 10 ~ 150 mgKOH/g 이 보다 바람직하고, 30 ~ 100 mgKOH/g 이 더욱 바람직하고, 50 ~ 80 mgKOH/g 이 특히 바람직하다.
상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0468] 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2000 이상, 보다 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 4000 이상, 보다 더 바람직하게는 5000 이상, 특히 바람직하게는 6000 이상이며, 또, 바람직하게는 35000 이하, 보다 바람직하게는 20000 이하, 더욱 바람직하게는 15000 이하이며, 특히 바람직하게는 10000 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 2000 ~ 35000, 보다 바람직하게는 3000 ~ 35000, 더욱 바람직하게는 4000 ~ 20000, 보다 더 바

람직하게는 5000 ~ 15000, 특히 바람직하게는 6000 ~ 10000 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0469] 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 이중 결합 당량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 200 g/mol 이상, 보다 바람직하게는 300 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 400 g/mol 이상, 보다 더욱 바람직하게는 500 g/mol 이상, 특히 바람직하게는 600 g/mol 이상이며, 또한, 바람직하게는 1000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 800 g/mol 이하, 더욱 바람직하게는 700 g/mol 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 200 ~ 1000 g/mol, 보다 바람직하게는 300 ~ 800 g/mol, 더욱 바람직하게는 400 ~ 700 g/mol, 보다 더 바람직하게는 500 ~ 700 g/mol, 특히 바람직하게는 600 ~ 700 g/mol 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 스며듦 내성이 향상되는 경향이 있다.

[0470] 알칼리 가용성 수지 (C3) 의 이중 결합 당량은, 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 이중 결합 당량과 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

[0471] 본 발명에 있어서의 (C) 알칼리 가용성 수지는, 아크릴 공중합 수지 (C1) 이나, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2), 알칼리 가용성 수지 (C3) 이외에, 그 밖의 알칼리 가용성 수지를 포함하고 있어도 된다.

[0472] (C) 알칼리 가용성 수지의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 10 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 25 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하며, 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 100 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 200 mgKOH/g, 바람직하게는 20 ~ 150 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 25 ~ 100 mgKOH/g, 특히 바람직하게는 25 ~ 80 mgKOH/g 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 또한, (C) 알칼리 가용성 수지가 2 종 이상의 혼합물인 경우, 산가는, 그 함유 비율에 따른 가중 평균값을 의미한다.

[0473] (C) 알칼리 가용성 수지의 이중 결합 당량은 특별히 한정되지 않지만, 600 g/mol 이하가 바람직하고, 500 g/mol 이하가 보다 바람직하고, 450 g/mol 이하가 더욱 바람직하고, 400 g/mol 이하가 특히 바람직하고, 350 g/mol 이하가 특히 바람직하고, 또, 100 g/mol 이상이 바람직하고, 150 g/mol 이상이 보다 바람직하고, 200 g/mol 이상이 더욱 바람직하고, 250 g/mol 이상이 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 100 ~ 500 g/mol, 바람직하게는 150 ~ 450 g/mol, 보다 바람직하게는 200 ~ 400 g/mol, 더욱 바람직하게는 250 ~ 350 g/mol 이다. 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있다. (C) 알칼리 가용성 수지의 이중 결합 당량은 아크릴 공중합 수지 (C1) 과 동일한 방법으로 산출할 수 있고, (C) 알칼리 가용성 수지가 2 종 이상의 혼합물인 경우, (C) 알칼리 가용성 수지의 이중 결합 당량은, (C) 알칼리 가용성 수지 전체의 중량 평균 분자량을 (C) 알칼리 가용성 수지 전체의 에틸렌성 불포화 이중 결합의 평균수로 나눈 값으로 산출할 수 있다.

[0474] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 (C) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량에 대하여, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 30 질량% 이상, 특히 바람직하게는 40 질량% 이상, 특히 바람직하게는 50 질량% 이상, 가장 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 90 질량%, 바람직하게는 10 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 30 ~ 80 질량%, 보다 더 바람직하게는 40 ~ 80 질량%, 특히 바람직하게는 50 ~ 70 질량%, 가장 바람직하게는 60 ~ 70 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0475] 또, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량에 대한, (d) 광중합성 화합물의 함유 비율 및 (C) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율의 총합은, 특별히 한정되지 않지만, 10 질량% 이상이 바람직하고, 30 질량% 이상이 보다 바람직하고, 60 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상이 특히 바람직하며, 또, 98 질량% 이하가 바람직하고, 95 질량% 이하가 보다 바람직하고, 92 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 98 질량%, 바람직하게는 30 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 60 ~ 92 질량%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 92 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 기재에 대한 밀착성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 차광성이나 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0476] [1-1-4] (D) 성분 ; 발액제

[0477] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (D) 발액제를 함유하고, (D) 발액제는, 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는 화합물 (D1) 을 함유한다.

[0478] 화합물 (D1) 을 함유함으로써, 얻어지는 격벽의 표면에 발잉크성을 부여할 수 있고, 화소마다의 혼색을 방지할 수 있다.

[0479] <화합물 (D1)>

[0480] 화합물 (D1) 은 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는다.

[0481] 화합물 (D1) 의 가교기로서, 열, 광에 의해 화학 결합에 의한 분자간 가교 구조를 형성할 수 있는 반응기를 사용할 수 있고, 가교기로서 예를 들면, 에폭시기, 옥세타닐기, 이소시아네이트기, 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 활성기 또는 에틸렌성 불포화기를 들 수 있다. 발액제의 현상액에 대한 유출 억제, 착색 감광성 수지 조성물의 보존 안정성의 관점에서, 에틸렌성 불포화기, 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 활성기가 바람직하다.

[0482] 에틸렌성 불포화기로는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기를 들 수 있다.

[0483] 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 활성기로는, 벤조페논기, 알킬페논기, 벤조인기, 벤조인에테르기, α-하이드록시케톤기 (예를 들어, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로파논의 「2-하이드록시에톡시 중의 수산기」로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기), α-아미노케톤기, α-디케톤기, α-디케톤디알킬아세탈기, α-디케톤디알킬케탈기, 안트라퀴논기, 티오크산톤기, 케토쿠마린기, 알킬페닐글리옥살레이트기, 포스핀옥사이드기, 옥심에스테르기를 들 수 있다. 라디칼 발생 효율이 높은 점에 있어서, 벤조페논기, 알킬페논기, α-하이드록시케톤기, α-아미노케톤기, α-디케톤기, α-디케톤디알킬케탈기가 바람직하고, 벤조페논기, 알킬페논기, α-하이드록시케톤기가 보다 바람직하고, α-하이드록시케톤기가 특히 바람직하다.

[0484] 가교기를 갖는 발액제를 사용함으로써, 형성된 도막을 노광할 때에 그 표면에서의 가교 반응을 가속할 수 있어, 발액제가 현상 처리로 유출되기 어려워지고, 그 결과, 발잉크성이 향상되는 것으로 생각된다.

[0485] 화합물 (D1) 이 불소 원자를 가짐으로써, 발액제가 격벽의 표면에 편석되어, 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0486] 화합물 (D1) 이 불소 원자를 갖는 경우, 화합물 (D1) 은 퍼플루오로알킬기 및 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬 중 어느 일방 또는 양방을 갖는 것이 바람직하다. 퍼플루오로알킬기 및 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬 중 어느 일방 또는 양방을 가짐으로써, 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0487] 퍼플루오로알킬기로는, 예를 들어 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기를 들 수 있다. 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬로는, 예를 들어, $-CF_2-O-$, $-(CF_2)_2-O-$, $-(CF_2)_3-O-$, $-CF_2-C(CF_3)O-$, $-C(CF_3)-CF_2-O-$ 및 이들의 반복 단위를 갖는 2 가의 기를 들 수 있다. 발잉크성과 잔류물을 억제하는 관점에서 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0488] 가교기 및 불소 원자를 갖는 화합물 (D1) 로는, 예를 들어 에폭시기 및 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴 공중합 수지, 에폭시기 및 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬을 갖는 아크릴 공중합 수지, 에틸렌성 불포화기 및 퍼플루오로알킬기를 갖는 아크릴 공중합 수지, 에틸렌성 불포화기 및 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬을 갖는 아크릴 공중합 수지, 에폭시기 및 퍼플루오로알킬기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지, 에폭시기 및 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지, 에틸렌성 불포화기 및 퍼플루오로알킬기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지, 에틸렌성 불포화기 및 퍼플루오로알킬렌에테르 사슬을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지를 들 수 있다. 발잉크성의 관점에서, 에틸렌성 불포화기 및 플루오로알킬기를 갖는 아크릴 공중합 수지, 에틸렌성 불포화기 및 플루오로알킬렌에테르 사슬을 갖는 아크릴 공중합 수지가 바람직하고, 에틸렌성 불포화기 및 플루오로알킬렌에테르 사슬을 갖는 아크릴 공중합 수지가 더욱 바람직하다.

[0489] 가교기 및 불소 원자를 갖는 화합물 (D1) 의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 사 제조의 「메가팍 (등록상표, 이하 동일) F116」, 「메가팍 F120」, 「메가팍 F142D」, 「메가팍 F144D」, 「메가팍 F150」, 「메가팍 F160」, 「메가팍 F171」, 「메가팍 F172」, 「메가팍 F173」, 「메가팍 F177」, 「메가팍 F178A」, 「메가팍 F178K」, 「메가팍 F179」, 「메가팍 F183」, 「메가팍 F184」, 「메가팍 F191」, 「메가팍 F812」, 「메가팍 F815」, 「메가팍 F824」, 「메가팍 F833」, 「메가팍 RS101」, 「메가팍 RS102」, 「메가팍 RS105」, 「메가팍 RS201」, 「메가팍 RS202」, 「메가팍 RS301」, 「메가팍 RS303」, 「메가팍 RS304」, 「메가팍 RS401」, 「메가팍 RS402」, 「메가팍 RS501」, 「메

가팍 RS502」,「메가팍 RS-72-K」,「메가팍 RS-78」,「메가팍 RS-90」,「DEFENSA (등록상표, 이하 동일) MCF300」,「DEFENSA MCF310」,「DEFENSA MCF312」,「DEFENSA MCF323」, 3M 재팬사 제조의「플루오라드 FC430」,「플루오라드 FC431」,「FC-4430」,「FC4432」, AGC 사 제조의「아사히가드 (등록상표) AG710」,「서플론 (등록상표, 이하 동일) S-382」,「서플론 SC-101」,「서플론 SC-102」,「서플론 SC-103」,「서플론 SC-104」,「서플론 SC-105」,「서플론 SC-106」을 들 수 있다.

[0490] 에틸렌성 불포화기 및 퍼플루오로알킬렌기를 갖는 아크릴 공중합 수지로서,「메가팍 RS-72-K」,「메가팍 RS-78」,「메가팍 RS-90」을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0491] 화합물 (D1) 이 불소 원자를 갖는 경우, 화합물 (D1) 중의 불소 원자 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, 화합물 (D1) 의 전체 질량에 대하여 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하고, 15 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 더 바람직하다. 또, 50 질량% 이하가 바람직하고, 35 질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 50 질량% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 35 질량% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 35 질량% 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 인접하는 화소부로의 유출을 억제할 수 있는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 높은 접촉각을 나타내는 경향이 있다.

[0492] 화합물 (D1) 의 분자량은 특별히 제한되지 않으며, 저분자량의 화합물이어도 되고, 고분자량체여도 된다. 고분자량체의 쪽이, 포스트베이크에 의한 유동성이 억제되어, 격벽으로부터의 유출을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 화합물 (D1) 이 고분자량체인 경우, 화합물 (D1) 의 수 평균 분자량은, 100 이상이 바람직하고, 1000 이상이 보다 바람직하고, 10000 이상이 더욱 바람직하고, 50000 이상이 특히 바람직하고, 또, 300000 이하가 바람직하고, 200000 이하가 보다 바람직하고, 150000 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 100 ~ 300000 이 바람직하고, 1000 ~ 200000 이 보다 바람직하고, 10000 ~ 150000 이 더욱 바람직하고, 50000 ~ 150000 이 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 높아지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 도막의 균일성이 높아지는 경향이 있다.

[0493] 화합물 (D1) 이 갖는 실록산 사슬은, 구체적으로는 하기 구조식 (E) 로 나타내는 폴리실록산이 바람직하다.

[0494] $R^1R^2R^3Si-O-(SiR^4R^5-O)_n-SiR^6R^7R^8$ (E)

[0495] 식 (E) 에 있어서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 은 각각 독립적으로, 1 가의 유기기 또는 수소 원자를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0496] 1 가의 유기기로서 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등의 알킬기 ; 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등의 알케닐기 ; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등의 아릴기 ; 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기 ; 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 노나플루오로부틸에틸기 등의 치환 알킬기를 들 수 있다. 이들 유기기는 에스테르 결합을 갖고 있어도 된다.

[0497] n 은 0 이상의 정수이며, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 10 이상이고, 또, 바람직하게는 2000 이하, 보다 바람직하게는 1500 이하, 더욱 바람직하게는 1000 이하, 보다 더 바람직하게는 500 이하, 특히 바람직하게는 300 이하이다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0 ~ 2000 이고, 바람직하게는 0 ~ 1500, 보다 바람직하게는 5 ~ 1000, 더욱 바람직하게는 5 ~ 500, 특히 바람직하게는 10 ~ 300 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 높아지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 도막의 균일성이 높아지는 경향이 있다.

[0498] 가교기 및 실록산 사슬을 포함하는 화합물 (D1) 의 시판품으로는, 예를 들면, 빅케미사 제조「BYK-UV3500 시리즈」, 다이세이 파인 케미컬사 제조「8SS」시리즈, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조「KP 시리즈」를 들 수 있다.

[0499] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 (D) 발액제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량에 대하여 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.01 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 3 질량% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 2 질량% 가 더욱 바람직하다.

상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 격벽 형성 후에 잉크를 화소부에 도포할 때에 균일한 도막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다.

[0500] 화합물 (D1) 이 가교기 및 불소 원자를 갖는 경우, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 화합물 (D1) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량에 대하여 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.01 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 3 질량% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 2 질량% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 격벽 형성 후에 잉크를 화소부에 도포할 때에 균일한 도막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다.

[0501] 화합물 (D1) 이 가교기 및 실록산 사슬을 갖는 경우, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 화합물 (D1) 의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량에 대하여 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하이다. 상기 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.1 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.2 ~ 3 질량% 가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 2 질량% 가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 발잉크성이 향상되는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 격벽 형성 후에 잉크를 화소부에 도포할 때에 균일한 도막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다.

[0502] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서는, (D) 발액제와 함께 계면 활성제를 사용해도 된다. 계면 활성제는, 예를 들어, 착색 감광성 수지 조성물의 도포액으로서의 도포성, 및 도포막의 현상성의 향상을 목적으로 하여 사용할 수 있고, 실리콘계의 계면 활성제나 가교기를 갖지 않는 불소계의 계면 활성제가 바람직하다.

[0503] 특히, 현상시, 미노광부로부터 착색 감광성 수지 조성물의 잔류물을 제거하는 작용이 있고, 또, 젖음성을 발현하는 기능을 갖는 점에서, 실리콘계 계면 활성제가 바람직하고, 폴리에테르 변성 실리콘계 계면 활성제가 더욱 바람직하다.

[0504] 가교기를 갖지 않는 불소계 계면 활성제로는, 말단, 주사슬 및 측사슬 중 적어도 어느 부위에 플루오로알킬 또는 플루오로알킬렌기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0505] 이것들의 시판품으로는, 예를 들어, BM Chemie 사 제조의「BM-1000」,「BM-1100」, DIC 사 제조의「메가팍 F142D」,「메가팍 F172」,「메가팍 F173」,「메가팍 F183」,「메가팍 F470」,「메가팍 F475」,「메가팍 F554」,「메가팍 F559」, 3M 재팬사 제조의「FC430」, 네오스사 제조의「DFX-18」을 들 수 있다.

[0506] 실리콘계 계면 활성제로는, 예를 들어, 도레이·다우코닝사 제조의「DC3PA」,「SH7PA」,「DC11PA」,「SH21PA」,「SH28PA」,「SH29PA」,「8032Additive」,「SH8400」, 빅케미사 제조의「BYK (등록상표, 이하 동일) 323」,「BYK330」을 들 수 있다.

[0507] 계면 활성제로서, 불소계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제 이외의 계면 활성제를 포함하고 있어도 되고, 예를 들어 논이온성 계면 활성제, 아니온성 계면 활성제, 카티온성 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.

[0508] 논이온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르류, 글리세린 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르류, 펜타에리트리트 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌펜타에리트리트 지방산 에스테르류, 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류, 소르비트 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비트 지방산 에스테르류를 들 수 있다.

[0509] 시판품으로는, 예를 들어, 카오사 제조의「에멀겐 (등록상표, 이하 동일) 104P」,「에멀겐 A60」등의 폴리옥시에틸렌계 계면 활성제를 들 수 있다.

[0510] 아니온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 알킬술폰산염류, 알킬벤젠술폰산염류, 알킬나프탈렌술폰산염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르술폰산염류, 알킬황산염류, 알킬황산에스테르염류, 고급 알코올 황산에스테르염류, 지방족 알코올황산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산염류, 알킬인산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산염류, 특수 고분자계 계면

활성제를 들 수 있다. 특수 고분자계 계면 활성제가 바람직하고, 특수 폴리카르복실산형 고분자계 계면 활성제가 더욱 바람직하다.

[0511] 시판품으로는, 알킬황산에스테르염류에서는, 예를 들어, 카오사 제조의「에말 (등록상표, 이하 동일) 10」; 알킬나프탈렌술폰산염류에서는, 예를 들어, 카오사 제조의「펠렉스 (등록상표) NB-L」; 특수 고분자계 계면 활성제에서는, 예를 들어, 카오사 제조의「호모게놀 (등록상표, 이하 동일) L-18」,「호모게놀 L-100」; 을 들 수 있다.

[0512] 카티온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 제 4 급 암모늄염류, 이미다졸린 유도체류, 알킬아민염류를 들 수 있다. 또, 양쪽성 계면 활성제로는, 예를 들어, 베타인형 화합물류, 이미다졸륨염류, 이미다졸린류, 아미노산류를 들 수 있다. 제 4 급 암모늄염류가 바람직하고, 스테아릴트리메틸암모늄염류가 더욱 바람직하다.

[0513] 시판품으로는, 알킬아민염류에서는, 예를 들어, 카오사 제조의「아세타민 (등록상표) 24」; 제 4 급 암모늄염류에서는, 예를 들어, 카오사 제조의「쿼타민 (등록상표, 이하 동일) 24P」,「쿼타민 86W」; 를 들 수 있다.

[0514] 계면 활성제는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 예를 들어, 실리콘계 계면 활성제와 불소계 계면 활성제의 조합, 실리콘계 계면 활성제와 특수 고분자계 계면 활성제의 조합, 불소계 계면 활성제와 특수 고분자계 계면 활성제의 조합을 들 수 있고, 실리콘계 계면 활성제와 불소계 계면 활성제의 조합이 바람직하다.

[0515] 실리콘계 계면 활성제와 불소계 계면 활성제의 조합에서는, 예를 들어, 네오스사 제조의「DFX-18」, 빅케미사 제조의「BYK-300」또는「BYK-330」과 AGC 세이미 케미컬사 제조의「S-393」의 조합 ; 신에츠 실리콘사 제조의「KP340」과 DIC 사 제조의「F-554」또는「F-559」의 조합 ; 도레이 · 다우코닝사 제조의「SH7PA」와 다이킨사 제조의「DS-401」의 조합 ; NUC 사 제조의「L-77」과 3M 재팬사 제조의「FC4430」의 조합을 들 수 있다.

[0516] [1-1-5] (E) 착색제

[0517] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (E) 착색제를 함유한다. (E) 착색제를 함유함으로써, 적당한 광 흡수성, 특히 착색 격벽 등의 차광 부재를 형성하는 용도에 사용하는 경우에는 적당한 차광성을 얻을 수 있다.

[0518] 본 발명에서 사용하는 (E) 착색제의 종류는 특별히 한정되지 않고, 안료를 사용해도 되고, 염료를 사용해도 된다. 이들 중에서도, 내구성의 관점에서, 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0519] (E) 착색제에 포함되는 안료는, 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다. 특히, 가시 영역에 있어서 균일하게 차광한다는 관점에서는, 2 종 이상인 것이 바람직하다.

[0520] (E) 착색제로서 사용할 수 있는 안료의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 유기 안료나 무기 안료를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 착색 감광성 수지 조성물의 투과 파장을 컨트롤하여 효율적으로 경화시킨다는 관점에서는, 유기 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0521] 유기 안료로는, 유기 착색 안료나 유기 흑색 안료를 들 수 있다. 여기서, 유기 착색 안료란, 흑색 이외의 색을 나타내는 유기 안료를 의미하고, 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료, 자색 안료, 녹색 안료, 황색 안료 등을 들 수 있다.

[0522] 유기 안료 중에서도, 자외선 흡수성의 관점에서 유기 착색 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0523] 유기 착색 안료는, 1 종을 단독으로 사용해도 되지만, 2 종 이상을 병용해도 된다. 특히, 차광성의 용도에 사용하는 경우에는, 색이 상이한 유기 착색 안료를 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하고, 흑색에 가까운 색을 나타내는 유기 착색 안료의 조합을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0524] 이들 유기 안료의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계를 들 수 있다. 이하, 사용할 수 있는 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 이하에 열거하는「C.I. 피그먼트 레드 2」등의 용어는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.

[0525] 적색 안료로는, C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 50 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 2, 53 : 3, 57, 57 : 1, 57 : 2, 58 : 4, 60, 63, 63 : 1, 63 : 2, 64, 64 : 1, 68, 69, 81, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 81 : 4, 83, 88, 90 : 1, 101, 101 : 1, 104, 108, 108 : 1, 109, 112, 113, 114, 122,

123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276 을 들 수 있다. 차광성, 분산성의 관점에서 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 48 : 1, 122, 149, 168, 177, 179, 194, 202, 206, 207, 209, 224, 242, 254, 보다 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224, 254 를 들 수 있다. 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 272 가 바람직하며, 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 자외선 흡수율이 낮은 적색 안료가 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 레드 254, 272 가 보다 바람직하다.

[0526] 등색 (오렌지) 안료로는, C.I. 피그먼트 오렌지 1, 2, 5, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 34, 36, 38, 39, 43, 46, 48, 49, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79 를 들 수 있다. 분산성이나 차광성의 관점에서, C.I. 피그먼트 오렌지 13, 43, 64, 72 가 바람직하며, 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 자외선 흡수율이 낮은 오렌지 안료가 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 오렌지 64, 72 가 보다 바람직하다.

[0527] 청색 안료로는, C.I. 피그먼트 블루 1, 1 : 2, 9, 14, 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56 : 1, 60, 61, 61 : 1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79 를 들 수 있다. 차광성의 관점에서, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 블루 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 60, 보다 바람직하게는 C.I. 피그먼트 블루 15 : 6 을 들 수 있다.

[0528] 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 블루 15 : 6, 16, 60 이 바람직하며, 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 자외선 흡수율이 낮은 청색 안료가 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 블루 60 이 보다 바람직하다.

[0529] 자색 안료로는, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1 : 1, 2, 2 : 2, 3, 3 : 1, 3 : 3, 5, 5 : 1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50 을 들 수 있다. 차광성의 관점에서, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 보다 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 23 을 들 수 있다.

[0530] 분산성이나 차광성의 점에서, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29 가 바람직하고, 착색 감광성 수지 조성물을 자외선으로 경화시키는 경우에는, 자외선 흡수율이 낮은 자색 안료가 바람직하고, 이러한 관점에서는 C.I. 피그먼트 바이올렛 29 가 보다 바람직하다.

[0531] 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료, 자색 안료 외에 사용할 수 있는 유기 착색 안료로는, 예를 들면, 녹색 안료, 황색 안료를 들 수 있다.

[0532] 녹색 안료로는, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55 를 들 수 있고, C.I. 피그먼트 그린 7, 36 이 바람직하다. 황색 안료로는, C.I. 피그먼트 옐로 1, 1 : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 31, 32, 34, 35, 35 : 1, 36, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 41, 42, 43, 48, 53, 55, 61, 62, 62 : 1, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 100, 101, 104, 105, 108, 109, 110, 111, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 127 : 1, 128, 129, 133, 134, 136, 138, 139, 142, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 191 : 1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 을 들 수 있고, C.I. 피그먼트 옐로 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180, 185 가 바람직하고, C.I. 피그먼트 옐로 83, 138, 139, 150, 180 이 보다 바람직하다.

[0533] 차광성이나, 발잉크성의 관점에서, 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료 및 자색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 바람직하다.

[0534] 차광성이나, 발잉크성의 관점에서는, 이하의 안료 중 적어도 1 종 이상을 함유하는 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0535] 적색 안료 : C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 272

[0536] 등색 안료 : C.I. 피그먼트 오렌지 43, 64, 72

[0537] 청색 안료 : C.I. 피그먼트 블루 15 : 6, 60

[0538] 자색 안료 : C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29

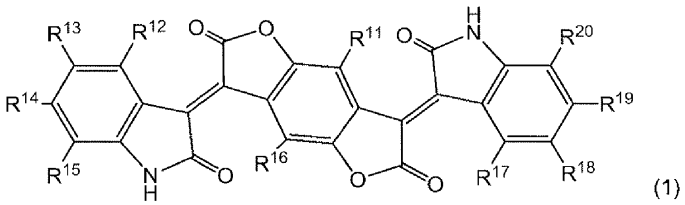
[0539] 유기 착색 안료를 2 종 이상 병용하는 경우의, 유기 착색 안료의 조합에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 차광성의 관점에서, 적색 안료 및 등색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 청색 안료 및 자색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0540] 색의 조합에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 차광성의 관점에서, 예를 들어, 적색 안료와 청색 안료의 조합, 청색 안료와 등색 안료의 조합, 청색 안료와 등색 안료와 자색 안료의 조합을 들 수 있다.

[0541] 청색광의 차광성의 관점에서는, 자색 안료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0542] 차광성의 관점에서는, 유기 흑색 안료를 함유하는 것이 바람직하고, 특히, 자외선의 흡수를 억제하여 발잉크성이 양호해진다는 관점에서는, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1)」 이라고도 한다), 화합물 (1) 의 기하 이성체, 화합물 (1) 의 염, 및 화합물 (1) 의 기하 이성체의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 유기 흑색 안료 (이하, 아울러 「일반식 (1) 로 나타내는 유기 흑색 안료」 라고 칭하는 경우가 있다) 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0543] [화학식 46]

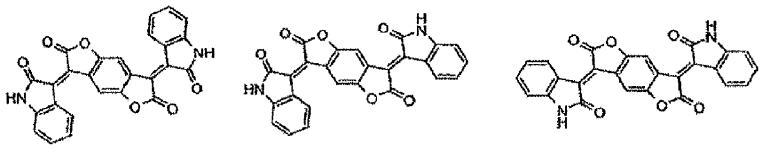
[0544] 
(1)

[0545] 식 (1) 중, R^{11} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, CH_3, CF_3, 불소 원자 또는 염소 원자를 나타내고 ;

[0546] R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, R^{21}, COOH, $COOR^{21}$, COO^-, $CONH_2$, $CONHR^{21}$, $CONR^{21}R^{22}$, CN, OH, OR^{21}, $COCR^{21}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR^{21}$, $OOCNR^{21}R^{22}$, NO_2, NH_2, NHR^{21}, $NR^{21}R^{22}$, $NHCOR^{22}$, $NR^{21}COR^{22}$, $N=CH_2$, $N=CHR^{21}$, $N=CR^{21}R^{22}$, SH, SR^{21}, SOR^{21}, SO_2R^{21}, SO_3R^{21}, SO_3H, SO_3^-, SO_2NH_2, SO_2NHR^{21} 또는 $SO_2NR^{21}R^{22}$ 를 나타내고 ; 또한, R^{12} 와 R^{13}, R^{13} 과 R^{14}, R^{14} 와 R^{15}, R^{17} 과 R^{18}, R^{18} 과 R^{19}, 및 R^{19} 와 R^{20} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합은, 서로 직접 결합할 수도 있고, 또는 산소 원자, 황 원자, NH 혹은 NR^{21} 브릿지에 의해 서로 결합할 수도 있고 ; R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기이다.

[0547] 화합물 (1) 및 화합물 (1) 의 기하 이성체는, 이하의 코어 구조를 갖고 (단, 구조식 중의 치환기는 생략하고 있다), 트랜스-트랜스 이성체가 아마 가장 안정적이다.

[0548] [화학식 47]

[0549] 
시스-시스 시스-트랜스 트랜스-트랜스

[0550] 화합물 (1) 이 아니온성인 경우, 그 전하를 임의의 공지된 적합한 카티온, 예를 들어, 금속, 유기, 무기 또는 금속 유기 카티온, 구체적으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 천이 금속, 1 급 암모늄, 2 급 암모늄, 트리알킬암모늄 등의 3 급 암모늄, 테트라알킬암모늄 등의 4 급 암모늄 또는 유기 금속 착물에 의해 보상한 염인 것이 바람직하다. 또, 화합물 (1) 의 기하 이성체가 아니온성인 경우, 동일한 염인 것이 바람직하다.

[0551] 식 (1) 의 치환기 및 그들의 정의에 있어서는, 차폐율이 높아지는 경향이 있는 점에서, 이하의 것이 바람직하다. 이것은, 이하의 치환기는 흡수가 없어, 안료의 색상에 영향을 미치지 않는다고 생각되기 때문이다.

[0552] R^{12}, R^{14}, R^{15}, R^{17}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 불소 원자, 또는 염소 원자이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[0553] R^{13} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, NO_2, OCH_3, OC_2H_5, 브롬 원자, 염소 원자, CH_3, C_2H_5, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)(C_2H_5)$, $N(C_2H_5)_2$, α-나프틸, β-나프틸, SO_3H 또는 SO_3^- 이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 SO_3H 이고, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

[0554] R^{11} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, CH_3 또는 CF_3 이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[0555] 바람직하게는 R^{11} 과 R^{16}, R^{12} 와 R^{17}, R^{13} 과 R^{18}, R^{14} 와 R^{19}, 및 R^{15} 와 R^{20} 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 조합이 동일하고, 보다 바람직하게는 R^{11} 은 R^{16} 과 동일하고, R^{12} 는 R^{17} 과 동일하고, R^{13} 은 R^{18} 과 동일하고, R^{14} 는 R^{19} 와 동일하며, 또한, R^{15} 는 R^{20} 과 동일하다.

[0556] 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 2-메틸부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, 3-펜틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기이다.

[0557] 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기는, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로프로필메틸기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기, 트리메틸시클로헥실기, 투일기, 노르보르닐기, 보르닐기, 노르카릴기, 카릴기, 멘틸기, 노르피닐기, 피닐기, 아다만탄-1-일기, 아다만탄-2-일기이다.

[0558] 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 2-프로펜-2-일기, 2-부텐-1-일기, 3-부텐-1-일기, 1,3-부타디엔-2-일기, 2-펜텐-1-일기, 3-펜텐-2-일기, 2-메틸-1-부텐-3-일기, 2-메틸-3-부텐-2-일기, 3-메틸-2-부텐-1-일기, 1,4-펜타디엔-3-일기, 헥세닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 도데세닐기이다.

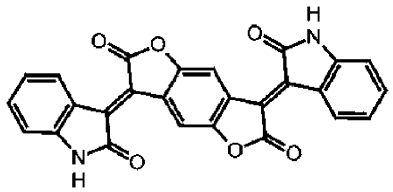
[0559] 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알케닐기는, 예를 들어, 2-시클로부텐-1-일기, 2-시클로펜텐-1-일기, 2-시클로헥센-1-일기, 3-시클로헥센-1-일기, 2,4-시클로헥사디엔-1-일기, 1-p-멘텐-8-일기, 4(10)-투젠-10-일기, 2-노르보르넨-1-일기, 2,5-노르보르나디엔-1-일기, 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일기, 캄페닐기이다.

[0560] 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기는, 예를 들어, 1-프로핀-3-일기, 1-부틴-4-일기, 1-펜틴-5-일기, 2-메틸-3-부틴-2-일기, 1,4-펜타디인-3-일기, 1,3-펜타디인-5-일기, 1-헥신-6-일기, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일기, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일기, 1,3-헥사디인-5-일기, 1-옥틴-8-일기, 1-노닌-9-일기, 1-데신-10-일기, 1-도데신-12-일기이다.

[0561] 할로겐 원자는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자이다.

[0562] 일반식 (1) 로 나타내는 유기 흑색 안료는, 바람직하게는 하기 일반식 (2) 로 나타내는 화합물 (이하,「화합물 (2)」라고도 한다), 및 화합물 (2) 의 기하 이성체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 유기 흑색 안료이다.

[0563] [화학식 48]



(2)

[0564]

[0565] 이와 같은 유기 흑색 안료로는, 상품명으로, Irgaphor (등록상표) Black S 0100 CF (BASF 사 제조) 를 들 수 있다.

[0566] 이 유기 흑색 안료는, 바람직하게는 후술되는 분산제, 용제, 방법에 의해 분산되어 사용된다. 또, 분산시에 화합물 (1) 의 술폰산 유도체, 특히 화합물 (2) 의 술폰산 유도체가 존재하면, 분산성이나 보존성이 향상되는 경우가 있기 때문에, 유기 흑색 안료가 이들의 술폰산 유도체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0567] 일반식 (1) 로 나타내는 유기 흑색 안료 이외의 유기 흑색 안료로는, 예를 들어, 아닐린 블랙이나 페릴렌 블랙을 들 수 있다.

[0568] 무기 안료로는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 시아닌 블랙, 티탄 블랙 등의 무기 흑색 안료나, 금속 산화물을 들 수 있다. 차광성의 관점에서 카본 블랙을 바람직하게 사용할 수 있다. 도막 내의 투과성, 산란성을 높이고, 유기 전해 발광 소자를 포함하는 표시 장치, 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 표시 장치의 휘도를 높인다는 관점에서, 금속 산화물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0569] 카본 블랙의 예로는, 이하와 같은 카본 블랙을 들 수 있다.

[0570] 미츠비시 케미컬사 제조 : MA7, MA8, MA11, MA77, MA100, MA100R, MA100S, MA220, MA230, MA600, MCF88, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #900, #950, #960, #970, #980, #990, #1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #2650, #3030, #3050, #3150, #3250, #3400, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B

[0571] 데구사사 제조 : Printex (등록상표, 이하 동일) 3, Printex30P, Printex30, Printex300P, Printex40, Printex45, Printex55, Printex60, Printex75, Printex80, Printex85, Printex90, Printex A, Printex L, Printex G, Printex P, Printex U, Printex V, PrintexG, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S160, Color Black S170

[0572] 캐보트사 제조 : Monarch (등록상표, 이하 동일) 120, Monarch280, Monarch460, Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400, Monarch4630, REGAL (등록상표, 이하 동일) 99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, REGAL400R, ＲＥＧＡＬ５５０Ｒ, REGAL660R, BLACK PEARLS480, PEARLS130, VULCAN (등록상표, 이하 동일) XC72R, ELFTEX (등록상표) -8

[0573] 비를라사 제조 : RAVEN (등록상표, 이하 동일) 11, RAVEN14, RAVEN15, RAVEN16, RAVEN22, RAVEN30, RAVEN35, RAVEN40, RAVEN410, RAVEN420, RAVEN450, RAVEN500, RAVEN780, RAVEN850, RAVEN890H, RAVEN1000, RAVEN1020, RAVEN1040, RAVEN1060U, RAVEN1080U, RAVEN1170, RAVEN1190U, RAVEN1250, RAVEN1500, RAVEN2000, RAVEN2500U, RAVEN3500, RAVEN5000, RAVEN5250, RAVEN5750, RAVEN7000

[0574] 카본 블랙은, 수지로 피복된 것을 사용해도 된다. 수지로 피복된 카본 블랙을 사용하면, 유리 기판에 대한 밀착성이나 체적 저항값이 향상되는 효과가 있다. 수지로 피복된 카본 블랙으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평09-71733호에 기재되어 있는 카본 블랙을 바람직하게 사용할 수 있다. 체적 저항이나 유전율의 점에서, 수지 피복 카본 블랙이 바람직하게 사용된다.

[0575] 금속 산화물로는, 예를 들어, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 산화하프늄, 황산바륨, 산화마그네슘, 산화티탄, 혹은 이들을 각종 실란 커플링제에 의해 표면 처리한 것을 들 수 있다. 입자의 안정성의 관점에서 산화티탄, 산화지르코늄이 바람직하고, 반사율을 높이는 관점에서 산화티탄이 보다 바람직하다. 산화티탄의 결정계는, 예를 들어, 아나타제형, 루틸형이 있으며, 특별히 한정되지 않지만, 안정성의 관점에서 촉매 활성이 낮은 루틸형이 바람직하다.

[0576] 유기 안료, 무기 안료는, 평균 입자경이 바람직하게는 1 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.5 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.25 ㎛ 이하가 되도록, 분산시켜 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 평균 입자경의 기준은 안료 입자의 수이다.

[0577] 안료의 평균 입자경은, 동적 광산란 (DLS) 에 의해 측정된 안료 입자경으로부터 구한 값이다. 입자경 측정은, 충분히 희석된 착색 감광성 수지 조성물 (통상적으로는 희석하여, 안료 농도 0.005 ~ 0.2 질량% 정도로 조제한다. 단, 측정 기기에 의해 추장된 농도가 있으면, 그 농도에 따른다.) 에 대해 실시하고, 25 ℃ 에서 측정한다.

[0578] 유기 안료, 무기 안료 외에, 염료를 사용해도 된다. 착색제로서 사용할 수 있는 염료로는, 예를 들어, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐

계 염료, 메틴계 염료를 들 수 있다.

[0579] 아조계 염료로는, 예를 들어, C.I. 애시드 옐로 11, C.I. 애시드 오렌지 7, C.I. 애시드 레드 37, C.I. 애시드 레드 180, C.I. 애시드 블루 29, C.I. 다이렉트 레드 28, C.I. 다이렉트 레드 83, C.I. 다이렉트 옐로 12, C.I. 다이렉트 오렌지 26, C.I. 다이렉트 그린 28, C.I. 다이렉트 그린 59, C.I. 리엑티브 옐로 2, C.I. 리엑티브 레드 17, C.I. 리엑티브 레드 120, C.I. 리엑티브 블랙 5, C.I. 디스퍼스 오렌지 5, C.I. 디스퍼스 레드 58, C.I. 디스퍼스 블루 165, C.I. 베이직 블루 41, C.I. 베이직 레드 18, C.I. 모단트 레드 7, C.I. 모단트 옐로 5, C.I. 모단트 블랙 7 을 들 수 있다.

[0580] 안트라퀴논계 염료로는, 예를 들어, C.I. 버트 블루 4, C.I. 애시드 블루 40, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 리엑티브 블루 19, C.I. 리엑티브 블루 49, C.I. 디스퍼스 레드 60, C.I. 디스퍼스 블루 56, C.I. 디스퍼스 블루 60 을 들 수 있다.

[0581] 프탈로시아닌계 염료로서, 예를 들어, C.I. 배트 블루 5 를 들 수 있다.

[0582] 퀴논이민계 염료로서, 예를 들어, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 를 들 수 있다.

[0583] 퀴놀린계 염료로서, 예를 들면, C.I. 솔벤트 옐로 33, C.I. 애시드 옐로 3, C.I. 디스퍼스 옐로 64 를 들 수 있다.

[0584] 니트로계 염료로서, 예를 들면, C.I. 애시드 옐로 1, C.I. 애시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐로 42 를 들 수 있다.

[0585] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 있어서, (E) 착색제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 1 질량% 이상이 바람직하고, 2 질량% 이상이 보다 바람직하고, 3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 4 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 50 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 20 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 더 바람직하고, 12 질량% 이하가 특히 바람직하고, 10 질량% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다.

예를 들어, 1 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 30 질량% 가 보다 바람직하고, 2 ~ 20 질량% 가 더욱 바람직하고, 2 ~ 15 질량% 가 보다 더 바람직하고, 3 ~ 12 질량% 가 특히 바람직하고, 4 ~ 10 질량% 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 차광성이 높아지는 경향이 있고, 또한 상기 상한값 이하로 함으로써 알칼리 가용성 수지, 광중합성 화합물을 상대적으로 늘릴 수 있기 때문에, 도막의 경화성, 발잉크성이 향상되는 경향이 있다.

[0586] [1-1-6] (F) 분산제

[0587] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, (E) 착색제를 미세하게 분산시키고, 또한 (E) 착색제의 분산 상태를 안정화시키기 위해, (F) 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0588] (F) 분산제로는, 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하고, 분산 안정성의 면에서, 예를 들어, 카르복시기 ; 인산기 ; 술폰산기 ; 또는 이들의 염기 ; 1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기 ; 4 급 암모늄염기 ; 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기를 갖는 고분자 분산제가 보다 바람직하고, 1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기 ; 4 급 암모늄염기 ; 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기를 갖는 고분자 분산제가, 안료를 분산할 때에 소량의 분산제로 분산할 수 있다는 관점에서 더욱 바람직하다.

[0589] 고분자 분산제로는, 예를 들어, 우레탄계 분산제, 아크릴계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리알릴아민계 분산제, 아미노기를 갖는 모노머와 매크로 모노머로 이루어지는 분산제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 분산제, 폴리옥시에틸렌디에스테르계 분산제, 폴리에테르인산계 분산제, 폴리에스테르인산계 분산제, 소르비탄 지방족 에스테르계 분산제, 지방족 변성 폴리에스테르계 분산제를 들 수 있다.

[0590] 분산제로는, 상품명으로, EFKA (등록상표. BASF 사 제조), DISPERBYK (등록상표. 빅케미사 제조), 디스파론 (등록상표. 쿠스모토 화성사 제조), SOLSPERSE (등록상표. 루브리졸사 제조), KP (신에츠 화학 공업사 제조), 폴리플로우 (쿄에이샤 화학사 제조), 아지스퍼 (등록상표. 아지노모토사 제조) 를 들 수 있다.

[0591] 고분자 분산제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0592] 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 바람직하게는 700 이상, 보다 바람직하게는 1000 이상이고, 또, 바람직하게는 100000 이하, 보다 바람직하게는 50000 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 700 ~ 100000 이 바람직하고, 1000 ~ 50000

이 보다 바람직하다.

[0593] 안료의 분산성의 관점에서, (F) 분산제는 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제 및 아크릴계 고분자 분산제 중 어느 일방 또는 양방을 포함하는 것이 바람직하고, 아크릴계 고분자 분산제를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0594] 분산성, 보존성의 면에서, 염기성 관능기를 갖고, 폴리에스테르 결합 및 폴리에테르 결합 중 어느 일방 또는 양방을 갖는 고분자 분산제가 바람직하다.

[0595] 우레탄계 및 아크릴계 고분자 분산제로는, 예를 들어, DISPERBYK-160 ~ 167, 182 시리즈 (모두 우레탄계), DISPERBYK-2000, 2001, BYK-LPN21116 (모두 아크릴계) (이상 모두 빅케미사 제조) 을 들 수 있다.

[0596] 우레탄계 고분자 분산제로서, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과, 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수 평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물과, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시키는 것에 의해 얻어지는, 중량 평균 분자량 1000 ~ 200000 의 분산 수지가 바람직하다. 예를 들면, 이 분산 수지를 벤질클로라이드 등의 4 급화제로 처리함으로써, 3 급 아미노기의 전부 또는 일부를 4 급 암모늄염기로 할 수 있다.

[0597] 폴리이소시아네이트 화합물로는, 파라페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 ; 헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신메틸에스테르디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이머산디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), ω,ω'-디이소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 지환족 디이소시아네이트 ; 자일릴렌디이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트 등의 방향 고리를 갖는 지방족 디이소시아네이트 ; 리진에스테르트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 비시클로헵탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리이소시아네이트 및 트리이소시아네이트의 3 량체 ; 그리고, 이들의 물 부가물, 이들의 폴리올 부가물을 들 수 있다. 폴리이소시아네이트로는 유기 디이소시아네이트의 3 량체가 바람직하고, 톨릴렌디이소시아네이트의 3 량체, 이소포론디이소시아네이트의 3 량체가 보다 바람직하다.

[0598] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0599] 이소시아네이트의 3 량체의 제조 방법으로는, 폴리이소시아네이트류를 적당한 3 량화 촉매, 예를 들어, 제 3 급 아민류, 포스핀류, 알콕시드류, 금속 산화물, 카르복실산염류를 사용하여 이소시아네이트기의 부분적인 3 량화를 실시하고, 촉매독의 첨가에 의해 3 량화를 정지시킨 후, 미반응의 폴리이소시아네이트를 용제 추출, 박막 증류에 의해 제거하여 목적으로 하는 이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0600] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수 평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물로는, 예를 들어, 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카보네이트글리콜, 폴리올레핀글리콜, 이들의 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 화합물을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0601] 폴리에테르글리콜로는, 예를 들어, 폴리에테르디올, 폴리에테르에스테르디올을 들 수 있다. 폴리에테르디올로는, 알킬렌옥사이드를 단독 또는 공중합시켜 얻어지는 것, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시헥사메틸렌글리콜, 폴리옥시옥타메틸렌글리콜을 들 수 있다.

[0602] 폴리에테르글리콜로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 또는 이들의 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 화합물이 특히 바람직하다.

[0603] 폴리에테르에스테르디올로는, 에테르기 함유 디올 혹은 다른 글리콜과의 혼합물을 디카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응시키거나, 또는 폴리에스테르글리콜에 알킬렌옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 것, 예를 들어 폴리(폴리옥시테트라메틸렌)아디페이트 등을 들 수 있다.

[0604] 폴리에스테르글리콜로는, 디카르복실산 (숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 푸마르산, 말레산, 프탈산 등) 또는 그들의 무수물과 글리콜 (에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디

올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 1,8-옥타메틸렌글리콜, 2-메틸-1,8-옥타메틸렌글리콜, 1,9-노난디올 등의 지방족 글리콜, 비스하이드록시메틸시클로헥산 등의 지환족 글리콜, 자일릴렌글리콜, 비스하이드록시에톡시벤젠 등의 방향족 글리콜, N-메틸디에탄올아민 등의 N-알킬디알칸올아민 등) 을 중축합시켜 얻어진 화합물, 예를 들어, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 폴리에틸렌/프로필렌아디페이트 ; 디올류 또는 탄소수 1 ~ 25 의 1 가 알코올을 개시제로서 사용하여 얻어지는 폴리락톤디올 또는 폴리락톤모노올, 예를 들어, 폴리카프로락톤글리콜, 폴리메틸발레로락톤 및 이들의 2 종 이상의 혼합물 ; 을 들 수 있다. 폴리에스테르글리콜로는, 폴리카프로락톤글리콜이 바람직하다.

[0605] 폴리카보네이트글리콜로는, 예를 들어, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트를 들 수 있다.

[0606] 폴리올레핀글리콜로는, 예를 들어, 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리이소프렌글리콜을 들 수 있다.

[0607] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0608] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물의 수 평균 분자량은, 바람직하게는 300 ~ 10000, 보다 바람직하게는 500 ~ 6000, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 4000 이다.

[0609] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 설명한다.

[0610] 활성 수소, 즉, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자에 직접 결합되어 있는 수소 원자로는, 수산기, 아미노기, 티올기 등의 관능기 중의 수소 원자를 들 수 있고, 그 중에서도 아미노기, 특히 1 급의 아미노기의 수소 원자가 바람직하다.

[0611] 3 급 아미노기는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 갖는 아미노기, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리 등의 함질소 헤테로 고리 구조를 들 수 있다.

[0612] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N-디프로필-1,3-프로판디아민, N,N-디부틸-1,3-프로판디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디프로필에틸렌디아민, N,N-디부틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-1,4-부탄디아민, N,N-디에틸-1,4-부탄디아민, N,N-디프로필-1,4-부탄디아민, N,N-디부틸-1,4-부탄디아민을 들 수 있다.

[0613] 함질소 헤테로 고리 구조로는, 예를 들어, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조트리아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조티아디아졸 고리 등의 함질소 헤테로 5 원 고리 ; 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘 고리, 이소퀴놀린 고리 등의 함질소 헤테로 6 원 고리 ; 를 들 수 있고, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리가 바람직하다.

[0614] 이미다졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 히스티딘, 2-아미노이미다졸, 1-(2-아미노에틸)이미다졸을 들 수 있다.

[0615] 트리아졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 5-(2-아미노-5-클로로페닐)-3-페닐-1H-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-4H-1,2,4-트리아졸-3,5-디올, 3-아미노-5-페닐-1H-1,3,4-트리아졸, 5-아미노-1,4-디페닐-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1-벤질-1H-2,4-트리아졸을 들 수 있고, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸이 바람직하다.

[0616] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0617] 우레탄계 고분자 분산제를 제조할 때의 원료의 바람직한 배합 비율은 폴리이소시아네이트 화합물 100 질량부에 대해, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수 평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물이 10 ~ 200 질량부, 바람직하게는 20 ~ 190 질량부, 더욱 바람직하게는 30 ~ 180 질량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물이 0.2 ~ 25 질량부, 바람직하게는 0.3 ~ 24 질량부이다.

[0618] 우레탄계 고분자 분산제의 제조는 폴리우레탄 수지 제조의 공지된 방법에 따라 실시된다. 제조할 때의 용매로는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산 등의 탄화

수소류 ; 디아세톤알코올, 이소프로판올, 제 2 부탄올, 제 3 부탄올 등 일부의 알코올류 ; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 염화물 ; 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르류 ; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 ; 가 사용된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0619] 우레탄계 고분자 분산제의 제조시에, 우레탄화 반응 촉매를 사용해도 된다. 우레탄화 반응 촉매로는, 예를 들어, 디부틸틴디라우레이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디부틸틴디옥토에이트, 스태너스옥토에이트 등의 주석계 ; 철아세틸아세토네이트, 염화 제 2 철 등의 철계 ; 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 3 급 아민계 ; 를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0620] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물의 도입량은 반응 후의 아민가로 1 ~ 100 mgKOH/g, 바람직하게는 5 ~ 95 mgKOH/g 이 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 아민가는, 염기성 아미노기를 산에 의해 중화 적정하고, 산가에 대응시켜 KOH 의 mg 수로 나타낸 값이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산 능력이 좋아지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 좋아지는 경향이 있다.

[0621] 고분자 분산제에 이소시아네이트기가 잔존하는 경우에는 또한 알코올이나 아미노 화합물로 이소시아네이트기를 불활성화시키면 생성물의 시간 경과적 안정성이 높아지므로 바람직하다.

[0622] 우레탄계 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 바람직하게는 1000 ~ 200000, 보다 바람직하게는 2000 ~ 100000, 더욱 바람직하게는 3000 ~ 50000 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성 및 분산 안정성이 좋아지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써 용해성이 향상되어 분산성이 좋아지는 경향이 있다.

[0623] 아크릴계 고분자 분산제로는, 관능기 (여기서 말하는 관능기란, 고분자 분산제에 함유되는 관능기로서 전술한 관능기이다) 를 갖는 불포화기 함유 단량체와, 관능기를 갖지 않는 불포화기 함유 단량체의 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체, 블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 공중합체는 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

[0624] 관능기를 갖는 불포화기 함유 단량체로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 아크릴산 다이머 등의 카르복실기를 갖는 불포화 단량체 ; 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 이것들의 4 급화물 등의 3 급 아미노기, 4 급 암모늄염기를 갖는 불포화 단량체 ; 를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0625] 관능기를 갖지 않는 불포화기 함유 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시메틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 스티렌 및 그 유도체, α-메틸스티렌, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드, N-벤질말레이미드 등의 N-치환 말레이미드, 아크릴로니트릴, 아세트산비닐 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 매크로 모노머, 폴리스티렌 매크로 모노머, 폴리2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 매크로 모노머, 폴리에틸렌글리콜 매크로 모노머, 폴리프로필렌글리콜 매크로 모노머, 폴리카프로락톤 매크로 모노머 등의 매크로 모노머를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0626] 아크릴계 고분자 분산제는, 관능기를 갖는 A 블록과 관능기를 갖지 않는 B 블록으로 이루어지는 A-B 또는 B-A-B 블록 공중합체가 바람직하다. A 블록 중에는 관능기를 포함하는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조 외에, 관능기를 포함하지 않는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조가 포함되어 있어도 되고, 이들이 A 블록 중에 있어서 랜덤 공중합 또는 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다. 관능기를 포함하지 않는 부분 구조의 A 블록 중의 함유량은, 바람직하게는 80 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다.

[0627] B 블록은, 관능기를 포함하지 않는 불포화기 함유 단량체 유래의 부분 구조로 이루어지는 것인데, 1 개의 B 블록 중에 2 종 이상의 단량체 유래의 부분 구조가 함유되어 있어도 되고, B 블록 중에 있어서 랜덤 공중합 또는 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다.

[0628] A-B 또는 B-A-B 블록 공중합체는, 예를 들어, 이하에 나타내는 리빙 중합법으로 조제된다. 리빙

중합법에는, 아니온 리빙 중합법, 카티온 리빙 중합법, 라디칼 리빙 중합법이 있다.

[0629] 아크릴계 고분자 분산제를 합성할 때에는, 일본 공개특허공보 평9-62002호나, P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79(1984), B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601(1981), K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977(1985), K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 18, 1037(1986), 우테 코이치, 하타다 코이치, 고분자 가공, 36, 366(1987), 히가시무라 토시노부, 사와모토 미츠오, 고분자 논문집, 46, 189(1989), M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Sic, 109, 4737(1987), 아이다 타쿠조, 이노우에 쇼헤이, 유기 합성 화학, 43, 300(1985), D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473(1987) 등에 기재된 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0630] 본 발명에서 사용할 수 있는 아크릴계 고분자 분산제는 A-B 블록 공중합체여도 되고, B-A-B 블록 공중합체여도 되며, 그 공중합체를 구성하는 A 블록/B 블록비는 1/99 ~ 80/20, 바람직하게는 5/95 ~ 60/40 (질량비) 이다. 이 범위 내로 함으로써 분산성과 보존 안정성의 밸런스의 확보를 할 수 있는 경향이 있다.

[0631] 본 발명에서 사용할 수 있는 A-B 블록 공중합체, B-A-B 블록 공중합체 1 g 중의 4 급 암모늄염기의 양은, 0.1 ~ 10 mmol 인 것이 바람직하다. 이 범위 내로 함으로써 양호한 분산성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0632] 블록 공중합체 중에는, 제조 과정에서 생성된 아미노기가 함유되는 경우가 있지만, 그 아민가는 1 ~ 100 mgKOH/g 정도이고, 분산성의 관점에서, 바람직하게는 10 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 30 mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 50 mgKOH/g 이상, 또, 바람직하게는 90 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 80 mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 75 mgKOH/g 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 10 ~ 90 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 30 ~ 80 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 50 ~ 75 mgKOH/g 이다.

[0633] 블록 공중합체 등의 분산제의 아민가는, 분산제 시료 중의 용제를 제외한 고형분 1 g 당의 염기량과 당량의 KOH 의 질량으로 나타내며, 다음의 방법에 의해 측정한다.

[0634] 100 mL 의 비커에 분산제 시료의 0.5 ~ 1.5 g 을 정밀 칭량하고, 50 mL 의 아세트산으로 용해시킨다. pH 전극을 구비한 자동 적정 장치를 사용하여, 이 용액을 0.1 mol/L 의 $HClO_4$ 아세트산 용액으로 중화 적정한다.

적정 pH 곡선의 변곡점을 적정 종점으로 하고 다음 식에 의해 아민가를 구한다.

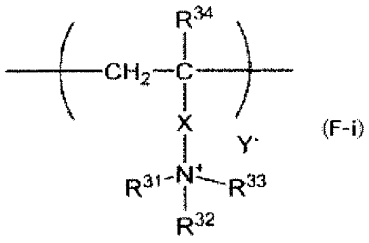
[0635] 아민가 [mgKOH/g] = (561 × V)/(W × S)

[0636] [단, W : 분산제 시료 칭취량 (秤取量) [g], V : 적정 종점에서의 적정량 [mL], S : 분산제 시료의 고형분 농도 [질량%] 를 나타낸다.]

[0637] 블록 공중합체의 산가는, 그 산가의 바탕이 되는 산성기의 유무 및 종류에 따라서도 상이한데, 일반적으로 낮은 편이 바람직하고, 10 mgKOH/g 이하가 바람직하다. 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 1000 ~ 100000 의 범위가 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써 양호한 분산성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0638] 4 급 암모늄염기를 관능기로서 갖는 경우, 고분자 분산제의 구조에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서는, 하기 일반식 (F-i) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (F-i)」라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0639] [화학식 49]



(F-i)

[0640]

[0641] 식 (F-i) 중, R^{31} ~ R^{33} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기를 나타내고 ;

[0642] R^{31} ~ R^{33} 중 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성해도 되고 ; R^{34} 는 수소 원자 또는 메틸기이고 ;

[0643] X 는 2 가의 연결기이며 ;

[0644] Y^- 는 카운터 아니온이다.

[0645] 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 6 이하가 보다 바람직하다. 예를 들면, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하다. 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기가 보다 바람직하다. 알킬기는, 직사슬형, 분지형 중 어느 것이어도 된다. 또, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

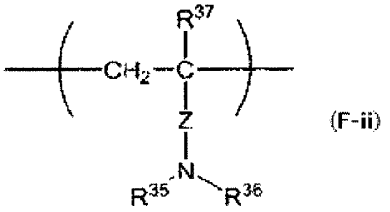
[0646] 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 6 이상이 바람직하고, 또, 16 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하다. 예를 들면, 6 ~ 16 이 바람직하고, 6 ~ 12 가 보다 바람직하다. 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기를 들 수 있고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기가 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기가 보다 바람직하다.

[0647] 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 7 이상이 바람직하고, 또, 16 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하다. 예를 들면, 7 ~ 16 이 바람직하고, 7 ~ 12 가 보다 바람직하다. 아르알킬기로는, 예를 들어, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (페네틸기), 페닐프로필기, 페닐부틸기, 페닐이소프로필기를 들 수 있고, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기가 바람직하고, 페닐메틸기, 페닐에틸기가 보다 바람직하다.

[0648] 분산성의 관점에서, R^{31} ~ R^{33} 이 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아르알킬기인 것이 바람직하다. 예를 들면, R^{31} 및 R^{33} 이 각각 독립적으로, 메틸기 또는 에틸기이며, 또한 R^{32} 가 페닐메틸기 또는 페닐에틸기인 것이 바람직하고, R^{31} 및 R^{33} 이 메틸기이며, 또한 R^{32} 가 페닐메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0649] 고분자 분산제가 관능기로서 3 급 아민을 갖는 경우, 분산성의 관점에서는, 하기 일반식 (F-ii) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (F-ii)」라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0650] [화학식 50]

[0651] 

(F-ii)

[0652] 식 (F-ii) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이며 ;

[0653] R^{35} 및 R^{36} 이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성해도 되고 ; R^{37} 은 수소 원자 또는 메틸기이고 ;

[0654] Z 는 2 가의 연결기이다.

[0655] 식 (F-ii) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기로는, 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 과 동일하다.

[0656] 식 (F-ii) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기로는, 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 과 동일하다.

[0657] 식 (F-ii) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의, 치환기를 가지고 있어도 되는 아르알킬기로는, 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 과 동일하다.

[0658] R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하다.

[0659] 식 (F-i) 의 R^{31} ~ R^{33} 및 식 (F-ii) 의 R^{35} 및 R^{36} 에 있어서의 알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 알콕시기, 벤조일기, 수산기를 들 수 있다.

[0660] 식 (F-i) 및 식 (F-ii) 에 있어서, 2 가의 연결기 X 및 Z 로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴렌기, $-CONH-R^{43}-$ 기, $-COOR^{44}-$ 기 [단, R^{43} 및 R^{44} 는 단결합, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 에테르기 (알킬옥시알킬기) 이다] 를 들 수 있고, 바람직하게는 $-COO-R^{44}-$ 기이다.

[0661] 식 (F-i) 에 있어서, 카운터 아니온의 Y^- 로는, 예를 들어, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^-, CH_3COO^-, PF_6^- 를 들 수 있다.

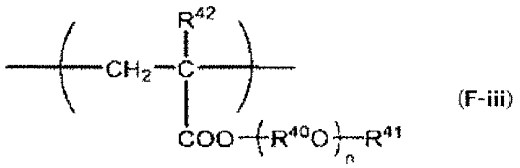
[0662] 식 (F-i) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 식 (F-i) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율과 식 (F-ii) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율의 합계에 대하여, 바람직하게는 60 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 40 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 35 몰% 이하이고, 또, 바람직하게는 5 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 30 몰% 이상이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 5 ~ 60 몰% 이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 50 몰% 이며, 더욱 바람직하게는 20 ~ 40 몰% 이고, 특히 바람직하게는 30 ~ 35 몰% 이다.

[0663] 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 식 (F-i) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 1 몰% 이상이 바람직하고, 5 몰% 이상이 보다 바람직하고, 10 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 50 몰% 이하가 바람직하고, 30 몰% 이하가 보다 바람직하고, 20 몰% 이하가 더욱 바람직하고, 15 몰% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 1 ~ 30 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 20 몰% 가 더욱 바람직하고, 10 ~ 15 몰% 가 특히 바람직하다.

[0664] 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 식 (F-ii) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분산성의 관점에서, 5 몰% 이상이 바람직하고, 10 몰% 이상이 보다 바람직하고, 15 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 20 몰% 이상이 특히 바람직하고, 또, 60 몰% 이하가 바람직하고, 40 몰% 이하가 보다 바람직하고, 30 몰% 이하가 더욱 바람직하고, 25 몰% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 5 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 15 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 25 몰% 가 특히 바람직하다.

[0665] 고분자 분산제는, 용매 등의 바인더 성분에 대한 상용성을 높이고, 분산 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 식 (F-iii) 으로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (F-iii)」이라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0666] [화학식 51]



(F-iii)

[0667]

[0668] 식 (F-iii) 중, R^{40} 은 에틸렌기 또는 프로필렌기이며 ; R^{41} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기이고 ;

[0669] R^{42} 는 수소 원자 또는 메틸기이고 ;

[0670] n 은 1 ~ 20 의 정수이다.

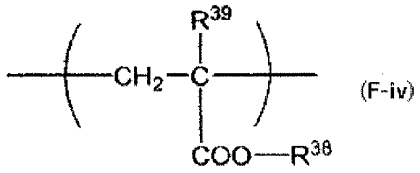
[0671] 식 (F-iii) 의 R^{41} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 6 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 6 이 보다 바람직하다. 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기가 보다 바람직하다. 또, 알킬기는, 직사슬형, 분지형 중 어느 것이어도 된다. 또, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0672] 식 (F-iii) 에 있어서의 n 은 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성과 분산성의 관점에서, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하다.

[0673] 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 식 (F-iii) 으로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 1 몰% 이상이 바람직하고, 2 몰% 이상이 보다 바람직하고, 4 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 30 몰% 이하가 바람직하고, 20 몰% 이하가 보다 바람직하고, 10 몰% 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 20 몰% 가 보다 바람직하고, 4 ~ 10 몰% 가 더욱 바람직하다. 상기 범위 내인 경우에는 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성과 분산 안정성의 양립이 가능해지는 경향이 있다.

[0674] 고분자 분산제는, 분산제의 용매 등 바인더 성분에 대한 상용성을 높이고, 분산 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 식 (F-iv) 로 나타내는 반복 단위 (이하,「반복 단위 (F-iv)」라고 하는 경우가 있다) 를 갖는 것이 바람직하다.

[0675] [화학식 52]

[0676] 

[0677] 식 (F-iv) 중, R^{38} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기이며 ;

[0678] R^{39} 는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0679] 식 (F-iv) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 4 이상이 더욱 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이 바람직하고, 2 ~ 10 이 보다 바람직하고, 4 ~ 8 이 더욱 바람직하다. 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기가 보다 바람직하다. 알킬기는, 직사슬형, 분지형 중 어느 것이어도 된다. 또, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등의 고리형 구조를 포함해도 된다.

[0680] 식 (F-iv) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 6 이상이 바람직하고, 또, 16 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다. 예를 들면, 6 ~ 16 이 바람직하고, 6 ~ 12 가 보다 바람직하고, 6 ~ 8 이 더욱 바람직하다. 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기를 들 수 있고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 디에틸페닐기가 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기가 보다 바람직하다.

[0681] 식 (F-iv) 의 R^{38} 에 있어서의, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 7 이상이 바람직하고, 또, 16 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 예를 들면, 7 ~ 16 이 바람직하고, 7 ~ 12 가 보다 바람직하고, 7 ~ 10 이 더욱 바람직하다. 아르알킬기

로는, 예를 들어, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (페네틸기), 페닐프로필기, 페닐부틸기, 페닐이소프로필기를 들 수 있고, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기가 바람직하고, 페닐메틸기, 페닐에틸기가 보다 바람직하다.

[0682] 용제 상용성과 분산 안정성의 관점에서, R^{38} 이 알킬기, 또는 아르알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는 페닐메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0683] R^{38} 에 있어서의, 알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들면, 할로겐 원자, 알콕시기를 들 수 있다. 아릴기 및 아르알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 사슬형의 알킬기, 할로겐 원자, 알콕시기 등을 들 수 있다. R^{38} 로 나타내는 사슬형의 알킬기에는, 직사슬형 및 분기 사슬형이 모두 포함된다.

[0684] 고분자 분산제의 전체 반복 단위에서 차지하는 식 (F-iv) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은, 분산성의 관점에서, 30 몰% 이상이 바람직하고, 40 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 80 몰% 이하가 바람직하고, 70 몰% 이하가 보다 바람직하다. 상기의 상하의 예비 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 30 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 40 ~ 80 몰% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 70 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0685] 고분자 분산제는, 반복 단위 (F-i), 반복 단위 (F-ii), 반복 단위 (F-iii) 및 반복 단위 (F-iv) 이외의 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0686] 그와 같은 반복 단위의 예로는, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; (메트)아크릴산클로라이드 등의 (메트)아크릴산염계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체 ; 아세트산비닐 ; 아크릴로니트릴 ; 알릴글리시딜에테르, 크로톤산글리시딜에테르 ; N-메타크릴로일모르폴린에서 유래하는 반복 단위 ; 를 들 수 있다.

[0687] 고분자 분산제는, 분산성을 보다 높인다는 관점에서, 반복 단위 (F-i) 및 반복 단위 (F-ii) 를 갖는 A 블록과, 반복 단위 (F-i) 및 반복 단위 (F-ii) 를 갖지 않는 B 블록을 갖는, 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 블록 공중합체는, A-B 블록 공중합체 또는 B-A-B 블록 공중합체인 것이 바람직하다. A 블록에 4 급 암모늄염기뿐만 아니라 3 급 아미노기도 도입함으로써, 분산제의 분산 능력이 현저하게 향상되는 경향이 있다.

[0688] B 블록이 반복 단위 (F-iii) 을 갖는 것이 바람직하고, 추가로 반복 단위 (F-iv) 를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0689] A 블록 중에 있어서, 반복 단위 (F-i) 및 반복 단위 (F-ii) 는, 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다. 반복 단위 (F-i) 및 반복 단위 (F-ii) 는, 1 개의 A 블록 중에 각각 2 종 이상 함유되어 있어도 되고, 그 경우, 각각의 반복 단위는, A 블록 중에 있어서 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 양태로 함유되어 있어도 된다.

[0690] 반복 단위 (F-i) 및 반복 단위 (F-ii) 이외의 반복 단위가, A 블록 중에 함유되어 있어도 되고, 그러한 반복 단위의 예로는, 예를 들어, 전술한 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 유래의 반복 단위를 들 수 있다. 반복 단위 (F-i) 및 반복 단위 (F-ii) 이외의 반복 단위의, A 블록 중의 함유량은, 바람직하게는 0 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 몰% 이다. 이러한 반복 단위는 A 블록 중에 함유되지 않는 것이 바람직하다.

[0691] 반복 단위 (F-iii) 및 (F-iv) 이외의 반복 단위가 B 블록 중에 함유되어 있어도 되고, 그와 같은 반복 단위의 예로는, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 ; (메트)아크릴산클로라이드 등의 (메트)아크릴산염계 단량체 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체 ; 아세트산비닐 ; 아크릴로니트릴 ; 알릴글리시딜에테르, 크로톤산글리시딜에테르 ; N-메타크릴로일모르폴린에서 유래하는 반복 단위 ; 를 들 수 있다. 반복 단위 (F-iii) 및 반복 단위 (F-iv) 이외의 반복 단위의, B 블록 중의 함유량은, 바람직하게는 0 ~ 50 몰%, 보다 바람직하게는 0 ~ 20 몰% 이다. 이러한 반복 단위는 B 블록 중에 함유되지 않는 것이 바람직하다.

[0692] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물이 (F) 분산제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 보다 바람직하며, 또, 8 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 2 질량% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.1 ~ 8 질량% 가 바람직하고, 0.1 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 3 질량% 가 더욱 바람직

하고, 0.5 ~ 2 질량% 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 응집물에 의한 잔류물 발생을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이나 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0693] [1-1-7] 자외선 흡수제

[0694] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 자외선 흡수제를 함유해도 된다. 자외선 흡수제는, 노광에 사용되는 광원의 특정한 파장을 자외선 흡수제에 의해 흡수시킴으로써, 광경화 분포를 제어할 목적으로 첨가되는 것이다.
자외선 흡수제의 첨가에 의해, 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성하거나, 현상 후에 비노광부에 남는 잔류물을 없애거나 하는 등의 효과가 얻어진다. 자외선 흡수제로는, (B) 광중합 개시제의 광 흡수의 저해의 관점에서, 예를 들어, 파장 250 ㎚ 내지 400 ㎚ 사이에 흡수 극대를 갖는 화합물을 사용할 수 있다.

[0695] 자외선 흡수제로는, 벤조트리아졸계 화합물 및 트리아진계 화합물 중 어느 일방 또는 양방을 포함하는 것이 바람직하다. 벤조트리아졸계 화합물 및 트리아진계 화합물 중 어느 일방 또는 양방을 포함함으로써 개시제의 막바닥부에서의 광 흡수율이 감소하고, 도막 하부의 선폭이 작아짐으로써 선폭이 좁은 고정세의 격벽을 형성할 수 있다고 생각된다.

[0696] 벤조트리아졸계 화합물로는, 예를 들어, 2-(5메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 3-[3-tert-부틸-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산옥틸, 3-[3-tert-부틸-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산에틸헥실, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산헵틸, 3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산옥틸, 3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피온산노닐을 들 수 있다.

[0697] 시판되고 있는 벤조트리아졸계 화합물로는 예를 들어, 스미소브 (등록상표, 이하 동일) 200, 스미소브 250, 스미소브 300, 스미소브 340, 스미소브 350 (스미토모 화학 제조), JF77, JF78, JF79, JF80, JF83 (조호쿠 화학 공업 제조), TINUVIN (등록상표, 이하 동일) PS, TINUVIN99-2, TINUVIN109, TINUVIN384-2, TINUVIN326, TINUVIN900, TINUVIN928, TINUVIN1130 (BASF 제조), EVERSORB70, EVERSORB71, EVERSORB72, EVERSORB73, EVERSORB74, EVERSORB75, EVERSORB76, EVERSORB234, EVERSORB77, EVERSORB78, EVERSORB80, EVERSORB81 (타이완 영광 화학 공업 제조), 토미소브 (등록상표, 이하 동일) 100, 토미소브 600 (API 코포레이션 제조), SEESORB (등록상표, 이하 동일) 701, SEESORB702, SEESORB703, SEESORB704, SEESORB706, SEESORB707, SEESORB709 (시프로 화성 제조), RUVA-93 (오오츠카 화학 주식회사) 을 들 수 있다.

[0698] 트리아진계 화합물로는, 예를 들어, 2-[4,6-디(2,4-자일릴)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-옥틸옥시페놀, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-[3-(도데실옥시)-2-하이드록시프로폭시]페놀, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 2-에틸헥실글리시딜에테르의 반응 생성물, 2,4-비스[2-하이드록시-4-부톡시페닐]-6-(2,4-디부톡시페닐)-1,3-5-트리아진을 들 수 있다. 발잉크성과 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성하는 관점에서, 하이드록시페닐트리아진 화합물이 바람직하다.

[0699] 시판되고 있는 트리아진계 화합물로는, 예를 들어, TINUVIN400, TINUVIN405, TINUVIN460, TINUVIN477, TINUVIN479 (BASF 제조) 를 들 수 있다.

[0700] 그 밖의 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 벤조페논 화합물, 벤조에이트 화합물, 계피산 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 및 그 유도체, 디나프탈렌 화합물, 페난트롤린 화합물, 염료를 들 수 있다.

[0701] 예를 들어, 스미소브 130 (스미토모 화학사 제조), EVERSORB10, EVERSORB11, EVERSORB12 (타이완 영광 화학 공업사 제조), 토미소브 800 (에이피아이 코포레이션사 제조), SEESORB100, SEESORB101, SEESORB101S, SEESORB102, SEESORB103, SEESORB105, SEESORB106, SEESORB107, SEESORB151 (시프로 화성사 제조) 등의 벤조페논 화합물 ; 스미소브 400 (스미토모 화학사 제조), 살리실산페닐 등의 벤조에이트 화합물 ; 계피산2-에틸헥실, 파라메톡시계피산2-에틸헥실, 메톡시계피산이소프로필, 메톡시계피산이소아밀 등의 계피산 유도체 ; α-나프톨, β-나프톨, α-나프톨메틸에테르, α-나프톨에틸에테르, 1,2-디하이드록시나프탈렌, 1,3-디하이드록시나프탈렌, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 1,7-디하이드록시나프탈렌, 1,8-디하이드록시나프탈렌, 2,3-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌 등의 나프탈렌 유도체 ; 안트라센, 9,10-디하이드록시안트라센 등의 안트라센 및 그 유도체 ; 아조계 염료, 벤

조페논계 염료, 아미노케톤계 염료, 퀴놀린계 염료, 안트라퀴논계 염료, 디페닐시아노아크릴레이트계 염료, 트리아진계 염료, p-아미노벤조산계 염료 등의 염료 ; 를 들 수 있다. 발잉크성의 관점에서, 계피산 유도체, 나프탈렌 유도체가 바람직하고, 계피산 유도체가 보다 바람직하다.

[0702] 이들 광 흡수제는, 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0703] 테이퍼 형상의 관점에서, 벤조트리아졸 화합물 및 하이드록시페닐트리아진 화합물 중 어느 일방 또는 양방이 바람직하고, 벤조트리아졸 화합물이 특히 바람직하다.

[0704] 자외선 흡수제로는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0705] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물이 자외선 흡수제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 특히 바람직하게는 1 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 0.01 ~ 15 질량%, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량%, 보다 더 바람직하게는 0.5 ~ 5 질량%, 특히 바람직하게는 1 ~ 3 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 높아지는 경향이 있다.

[0706] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물이 자외선 흡수제를 함유하는 경우, (B) 광중합 개시제에 대한 배합비로는, (B) 광중합 개시제 100 질량부에 대한 자외선 흡수제의 배합량으로서, 바람직하게는 1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 50 질량부 이상, 특히 바람직하게는 80 질량부 이상, 또, 바람직하게는 500 질량부 이하, 보다 바람직하게는 300 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 200 질량부 이하, 보다 더 바람직하게는 100 질량부 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 1 ~ 500 질량부, 보다 바람직하게는 10 ~ 500 질량부, 더욱 바람직하게는 30 ~ 300 질량부, 보다 더 바람직하게는 50 ~ 200 질량부, 특히 바람직하게는 80 ~ 100 질량부이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 선폭이 가는 고정세의 격벽을 형성할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 높아지는 경향이 있다.

[0707] [1-1-8] 중합 금지제

[0708] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 중합 금지제를 함유하는 것이 바람직하다. 중합 금지제를 함유함으로써 라디칼 중합을 저해하는 점에서, 얻어지는 격벽의 테이퍼각을 크게 할 수 있는 경향이 있다.

[0709] 중합 금지제로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 메틸하이드로퀴논, 메톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-크레졸 (BHT) 을 들 수 있다. 중합 금지 능력의 관점에서, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논, 메톡시페놀이 바람직하고, 메틸하이드로퀴논이 보다 바람직하다.

[0710] 중합 금지제는, 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 것이 바람직하다. (C) 알칼리 가용성 수지를 제조할 때에, 수지 중에 중합 금지제가 포함되는 경우가 있으며, 그대로 사용해도 되고, 수지 중에 포함되는 중합 금지제 외에, 동일 또는 상이한 중합 금지제를 착색 감광성 수지 조성물 제조시에 첨가해도 된다.

[0711] 착색 감광성 수지 조성물이 중합 금지제를 함유하는 경우, 그 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 바람직하게는 0.0005 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.01 질량% 이상이고, 또, 바람직하게는 0.1 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.08 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 0.0005 ~ 0.1 질량%, 보다 바람직하게는 0.001 ~ 0.08 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.05 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 테이퍼각을 높게 할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 발잉크성이 높아지는 경향이 있다.

[0712] [1-1-9] 열중합 개시제

[0713] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 열중합 개시제가 함유되어 있어도 된다. 열중합 개시제를 함유함으로써, 막의 가교도를 높일 수 있는 경향이 있다. 열중합 개시제로는, 예를 들어, 아조계 화합물, 유기 과산화물, 과산화수소를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0714] 광중합 개시제에 발잉크성의 향상이나 막의 가교 밀도의 증대를 기대하여 열중합 개시제를 병용하는 경우, 이들의 함유 비율의 합계가, 착색 감광성 수지 조성물 중의 광중합 개시제의 함유 비율이 되도록 하는 것이 바람직하다. 광중합제와 열중합제를 병용하는 경우, 광중합 개시제와 열중합 개시제의 병용 비율로는, 발잉크성의 관점에서, 광중합 개시제 100 질량부에 대해 열중합 개시제를 5 ~ 300 질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0715] [1-1-10] 아미노 화합물

[0716] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에는, 열경화를 촉진시키기 위해 아미노 화합물이 포함되어 있어도 된다. 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물이 아미노 화합물을 함유하는 경우, 아미노 화합물의 함유 비율로는, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 또, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 바람직하게는 0.5 ~ 40 질량%, 보다 바람직하게는 1 ~ 30 질량% 이다. 상기 상한값 이하로 함으로써 보존 안정성을 유지할 수 있는 경향이 있고, 상기 하한값 이상으로 함으로써 충분한 열경화성을 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0717] 아미노 화합물로는, 예를 들어, 관능기로서 메틸올기, 메틸올기를 탄소수 1 ~ 8 의 알코올 축합 변성한 알콕시메틸기를 적어도 2 개 갖는 아미노 화합물을 들 수 있다. 예를 들어, 멜라민과 포름알데히드를 중축합시킨 멜라민 수지 ; 벤조구아나민과 포름알데히드를 중축합시킨 벤조구아나민 수지 ; 글리콜우릴과 포름알데히드를 중축합시킨 글리콜우릴 수지 ; 우레아와 포름알데히드를 중축합시킨 우레아 수지 ; 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 또는 우레아 등의 2 종 이상과 포름알데히드를 공중축합시킨 수지 ; 상기 서술한 수지의 메틸올기를 알코올 축합 변성시킨 변성 수지 ; 를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 아미노 화합물로는, 멜라민 수지 및 그 변성 수지가 바람직하고, 메틸올기의 변성 비율이 70 % 이상의 변성 수지가 보다 바람직하고, 80 % 이상의 변성 수지가 더욱 바람직하다.

[0718] 멜라민 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이테크사 제조의「사이멜」(등록상표, 이하 동일) 300, 301, 303, 350, 736, 738, 370, 771, 325, 327, 703, 701, 266, 267, 285, 232, 235, 238, 1141, 272, 254, 202, 1156, 1158, 및 산와 케미컬사 제조의「니카락」(등록상표, 이하 동일) MW-390, MW-100LM, MX-750LM, MW-30M, MX-45, MX-302 를 들 수 있다.

[0719] 벤조구아나민 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이테크사 제조의「사이멜」1123, 1125, 1128 을 들 수 있다.

[0720] 글리콜우릴 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이테크사 제조의「사이멜」1170, 1171, 1174, 1172, 및 산와 케미컬사 제조의「니카락」MX-270 을 들 수 있다.

[0721] 우레아 수지 및 그 변성 수지로는, 예를 들어, 사이테크사 제조의「UFR」(등록상표) 65, 300, 및 산와 케미컬사 제조의「니카락」MX-290 을 들 수 있다.

[0722] [1-1-11] 실란 커플링제

[0723] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 기판과의 밀착성을 개선하기 위해, 실란 커플링제를 함유해도 된다.

[0724] 실란 커플링제로는, 예를 들어, 에폭시계, 메타크릴계, 아미노계, 이미다졸계 등 다양한 실란 커플링제를 사용할 수 있는데, 밀착성 향상의 관점에서, 특히 에폭시계, 이미다졸계의 실란 커플링제가 바람직하다.

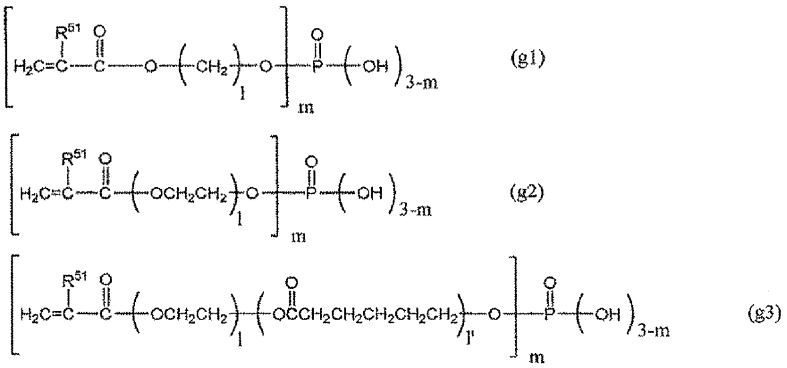
[0725] 그 함유량은, 밀착성의 관점에서, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하이다.

[0726] [1-1-13] 밀착성 향상제

[0727] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 기판과의 밀착성을 부여하기 위해, 인산계의 에틸렌성 단량체를 함유해도 된다.

[0728] 인산계의 에틸렌성 단량체로는, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류가 바람직하고, 하기 일반식 (g1), (g2), (g3) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

[0729] [화학식 53]



(g1)

(g2)

(g3)

[0730]

[0731] 식 (g1), (g2), (g3) 에 있어서, R^{51} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, l 및 l' 는 1 ~ 10 의 정수, m 은 1, 2 또는 3 이다.

[0732] 인산계 에틸렌성 단량체는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0733] 인산계 에틸렌성 단량체를 사용하는 경우의 함유 비율은, 착색 감광성 수지 조성물의 전체 고형분량 중에, 0.02 질량% 이상이 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.2 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 10 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1 질량% 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.02 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 3 질량% 가 더욱 바람직하고, 0.2 ~ 1 질량% 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 기판과의 밀착성의 개선 효과가 충분해지는 경향이 있고, 한편 상기 상한값 이하로 함으로써 기판과의 밀착성의 악화를 억제하기 쉬운 경향이 있다.

[0734] [1-1-14] 용제

[0735] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 용제를 함유해도 되고, 각 성분을 용제에 용해 또는 분산시킨 상태로 사용될 수 있다. 그 용제로는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 이하의 유기 용제를 들 수 있다.

[0736] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜-t-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 3-메톡시-1-부탄올, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르와 같은 글리콜모노알킬에테르류 ;

[0737] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르와 같은 글리콜디알킬에테르류 ;

[0738] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 3-메톡시-1-부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트와 같은 글리콜알킬에테르아세테이트류 ;

[0739] 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트 등의 글리콜디아세테이트류 ;

[0740] 시클로헥산올아세테이트 등의 알킬아세테이트류 ;

[0741] 아밀에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 에틸이소부틸에

테르, 디헥실에테르와 같은 에테르류 ;

[0742] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸노닐케톤, 메톡시메틸펜타논과 같은 케톤류 ;

[0743] 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메톡시메틸펜탄올, 글리세린, 벤질알코올과 같은 1 가 또는 다가 알코올류 ;

[0744] n-펜탄, n-옥탄, 디이소부틸렌, n-헥산, 헥센, 이소프렌, 디펜텐, 도데칸과 같은 지방족 탄화수소류 ;

[0745] 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 비시클로헥실과 같은 지환식 탄화수소류 ;

[0746] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘과 같은 방향족 탄화수소류 ;

[0747] 아밀포르메이트, 에틸포르메이트, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 메틸이소부틸레이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카프릴레이트, 벤조산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ-부티로락톤과 같은 사슬형 또는 고리형 에스테르류 ;

[0748] 3-메톡시프로피온산, 3-에톡시프로피온산과 같은 알콕시카르복실산류 ;

[0749] 부틸클로라이드, 아밀클로라이드와 같은 할로겐화 탄화수소류 ;

[0750] 메톡시메틸펜타논과 같은 에테르케톤류 ;

[0751] 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴류 ;

[0752] 테트라하이드로푸란, 디메틸테트라하이드로푸란, 디메톡시테트라하이드로푸란과 같은 테트라하이드로푸란류이다.

[0753] 시판되는 용제로는, 예를 들어, 미네랄 스피릿, 바르솔 #2, 아프코 #18 솔벤트, 아프코 시너, 소칼 솔벤트 No.1 및 No.2, 솔벳소 #150, 셀 TS28 솔벤트, 카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 디글라임 (모두 상품명) 을 들 수 있다.

[0754] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물의 사용 방법에 따라, 착색 감광성 수지 조성물 중의 각 성분을 용해 또는 분산시킬 수 있는 용제가 선택된다. 도포성의 관점에서, 대기압하에 있어서의 비점이 60 ~ 280 ℃, 바람직하게는 70 ~ 260 ℃ 인 용제가 바람직하다. 예를 들어, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메톡시-1-부탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시-1-부틸아세테이트가 바람직하다.

[0755] 이들 용제는 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0756] 용제는, 착색 감광성 수지 조성물 용액 중의 전체 고형분량의 함유 비율이, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 25 질량% 이상, 또, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 35 질량% 이하가 되도록 사용되는 것이 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직하게는 10 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 15 ~ 50 질량%, 더욱 바람직하게는 20 ~ 40 질량%, 보다 더 바람직하게는 25 ~ 35 질량% 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 도포 불균일의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 이물질, 크레이터링 등의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0757] [1-2] 착색 감광성 수지 조성물의 조제 방법

[0758] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은, 상기 각 성분을 교반기로 혼합함으로써 조제된다.

[0759] 예를 들어, (E) 착색제로서 안료 등의 용제 불용 성분을 포함하는 경우에는, 미리 페인트 컨디셔너, 샌드 그라인더, 볼 밀, 롤 밀, 스톤 밀, 제트 밀, 호모게나이저 등을 사용하여 분산 처리하는 것이 바람직하다. 분산 처리에 의해 (E) 착색제가 미립자화되기 때문에, 착색 감광성 수지 조성물의 도포 특성이 향상된다.

[0760] 분산 처리는, (E) 착색제, 용제, 및 (F) 분산제를 병용한 계나, 그것들에 임의로 (C) 알칼리 가용성 수지의 일부 또는 전부를 병용한 계에서 실시하는 것이 바람직하다 (이하, 분산 처리에 제공하는 혼합물, 및 분산 처리에

서 얻어진 조성물을「잉크」또는「안료 분산액」이라고 칭하는 경우가 있다). 특히 (F) 분산제로서 고분자 분산제를 사용하면, 얻어진 잉크 및 착색 감광성 수지 조성물의 시간 경과적 증점이 억제되는, 즉, 분산 안정성이 우수하므로 바람직하다.

[0761] 착색 감광성 수지 조성물의 제조는, (E) 착색제, 용제 및 (F) 분산제를 적어도 함유하는 안료 분산액을 제조하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0762] 안료 분산액에 사용할 수 있는 (E) 착색제, 유기 용제, 및 (F) 분산제로는, 각각 착색 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는 것으로서 기재한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0763] 안료 분산액에 있어서의 (E) 착색제의 각 착색제의 함유 비율로는, 착색 감광성 수지 조성물에 있어서의 함유 비율로서 기재한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0764] 샌드 그라인더로 (E) 착색제를 분산시키는 경우에는, 0.1 ~ 8 ㎜ 정도의 입자경의 유리 비드 또는 지르코니아 비드가 바람직하게 사용된다.

[0765] 분산 처리 온도는, 바람직하게는 0 ℃ 로부터 100 ℃, 보다 바람직하게는 실온으로부터 80 ℃ 이다. 분산 처리 시간은 액의 조성 및 분산 처리 장치의 사이즈 등에 따라 적정 시간이 상이하기 때문에 적절히 조절한다.

[0766] 착색 감광성 수지 조성물의 20 도 경면 광택도 (JIS Z8741) 가 50 ~ 300 이 되도록, 잉크의 광택을 제어하는 것이 분산의 기준이다.

[0767] 잉크 중에 분산된 안료의 분산 입경은 0.03 ~ 0.3 ㎛ 가 바람직하다. 분산 입경은, 동적 광산란법 등에 의해 측정된다.

[0768] 다음으로, 분산 처리에 의해 얻어진 잉크와 착색 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 다른 성분을 혼합하여, 균일한 용액 또는 분산액으로 한다. 착색 감광성 수지 조성물의 제조 공정에 있어서는, 미세한 먼지가 액 중에 섞이는 경우가 있기 때문에, 얻어진 착색 감광성 수지 조성물은 필터 등에 의해 여과 처리하는 것이 바람직하다.

[0769] [2] 경화물, 격벽 및 그 형성 방법

[0770] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 경화시켜 이루어진다. 본 발명의 격벽은, 본 발명의 경화물로 구성된다.

[0771] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물은 격벽을 형성하기 위해 사용할 수 있으며, 예를 들어, 유기 전계 발광 소자의 유기층을 구획하기 위한 격벽이나, 발광성 나노 입자를 포함하는 컬러 필터에 있어서의 화소부를 구획하기 위한 격벽을 형성하기 위해 바람직하게 사용할 수 있다.

[0772] 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여 격벽을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 격벽의 형성 방법으로는, 예를 들어, 착색 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 착색 감광성 수지 조성물층을 형성하는 도포 공정과, 착색 감광성 수지 조성물층을 노광하는 노광 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다. 이와 같은 뱅크의 형성 방법으로는, 예를 들어, 잉크젯법과 포토리소그래피법을 들 수 있다.

[0773] 잉크젯법에서는, 용제에 의한 희석 등에 의해 점도 조정된 착색 감광성 수지 조성물을 잉크로서 사용하여, 소정의 격벽의 패턴을 따라 잉크젯법에 의해 잉크 액적을 기판 상에 토출함으로써 착색 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 미경화의 격벽의 패턴을 형성한다. 그리고, 미경화의 격벽의 패턴을 노광하여, 기판 상에 경화된 격벽을 형성한다. 미경화의 격벽의 패턴의 노광은, 마스크를 사용하지 않는 것 외에는, 후술하는 포토리소그래피법에 있어서의 노광 공정과 동일하게 실시된다.

[0774] 포토리소그래피법에서는, 착색 감광성 수지 조성물을, 기판의 격벽이 형성되는 영역 전체면에 도포하여 착색 감광성 수지 조성물층을 형성한다. 형성된 착색 감광성 수지 조성물층을, 소정의 격벽의 패턴에 따라 노광한 후, 노광된 착색 감광성 수지 조성물층을 현상하여, 기판 상에 격벽이 형성된다.

[0775] 포토리소그래피법에 있어서의, 착색 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정에서는, 격벽이 형성되어야 할 기판 상에, 롤 코터, 리버스 코터, 바 코터 등의 접촉 전사형 도포 장치나 스피너 (회전식 도포 장치), 커튼 플로 코터 등의 비접촉형 도포 장치를 사용하여 착색 감광성 수지 조성물을 도포하고, 필요에 따라, 건조에 의해 용매를 제거하여, 착색 감광성 수지 조성물층을 형성한다.

[0776] 이어서, 노광 공정에서는, 네거티브형의 마스크를 이용해서, 착색 감광성 수지 조성물에 자외선, 엑시머 레이저광 등의 활성 에너지선을 조사하여, 착색 감광성 수지 조성물층을 뱅크의 패턴에 따라 부분적으로 노광한다. 노광에는, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논 램프, 카본 아크등 등의 자외선을 발하는 광원을 사용할 수 있다. 노광량은 착색 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서도 상이한데, 예를 들어 10 ~ 400 mJ/cm^2 정도가 바람직하다.

[0777] 이어서, 현상 공정에서는, 격벽의 패턴에 따라 노광된 착색 감광성 수지 조성물층을 현상액으로 현상함으로써 격벽을 형성한다. 현상 방법은 특별히 한정되지 않고, 침지법, 스프레이법 등을 사용할 수 있다. 현상액의 구체예로는, 예를 들면, 디메틸벤질아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 유기계의 것이나, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 암모니아, 4 급 암모늄염 등의 수용액을 들 수 있다. 또, 현상액에는, 소포제나 계면 활성제를 첨가할 수도 있다.

[0778] 이어서, 현상 공정 후에, 필요에 따라, 추가적인 노광 공정 (후노광 공정) 을 실시해도 된다. 현상 후의 격벽에 자외선, 엑시머 레이저 광 등의 활성 에너지선을 조사하여, 노광한다. 이 때, 마스크를 사용한 부분 노광으로 해도 된다. 노광에는, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논 램프, 카본 아크등 등의 자외선을 발하는 광원을 사용할 수 있다. 노광량은 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서도 상이한데, 예를 들어 10 ~ 10000 mJ/cm^2 정도가 바람직하다.

[0779] 그 후, 현상 후, 또는 현상에 이어서의 후노광 후의 격벽에 포스트베이크, 즉 가열 경화 처리를 실시한다. 포스트베이크의 온도로는, 80 ℃ 이상이 바람직하고, 90 ℃ 이상이 보다 바람직하며, 또 250 ℃ 이하가 바람직하고, 200 ℃ 이하가 보다 바람직하며, 180 ℃ 이하가 더욱 바람직하고, 140 ℃ 이하가 보다 더 바람직하며, 120 ℃ 이하가 특히 바람직하고, 100 ℃ 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 80 ~ 250 ℃ 가 바람직하고, 90 ~ 200 ℃ 가 보다 바람직하고, 90 ~ 180 ℃ 가 더욱 바람직하고, 90 ~ 140 ℃ 가 보다 더 바람직하고, 90 ~ 120 ℃ 가 특히 바람직하고, 90 ~ 100 ℃ 가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상에서 스며듦 내성, 내열성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써, 제조 비용, 플라스틱 기판 등, 내열성에 한도가 있는 기판, 소자에 대응하는 영향이 적어지는 경향이 있다.

[0780] 포스트베이크 시간은 5 분간 이상이 바람직하고, 10 분간 이상이 보다 바람직하고, 20 분간 이상이 더욱 바람직하고, 30 분간 이상이 특히 바람직하고, 또, 180 분간 이하가 바람직하고, 150 분간 이하가 보다 바람직하고, 120 분간 이하가 더욱 바람직하고, 100 분간 이하가 특히 바람직하고, 60 분간 이하가 특히 바람직하다. 상기의 상하의 예비 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 5 ~ 180 분간이 바람직하고, 10 ~ 150 분간이 보다 바람직하며, 20 ~ 120 분간이 더 바람직하고, 30 ~ 100 분간이 특히 바람직하며, 30 ~ 60 분간이 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상에서 스며듦 내성, 내열성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써, 제조 비용, 플라스틱 기판 등, 내열성에 한도가 있는 기판, 소자에 대응하는 영향이 적어지는 경향이 있다.

[0781] 격벽의 형성에 사용하는 기판은 특별히 한정되지 않고, 격벽이 형성된 기판을 사용하여 제조되는 유기 전계 발광 소자의 종류에 맞춰 적절히 선택된다. 바람직한 기판의 재료로는, 유리나, 각종 수지 재료를 들 수 있다. 수지 재료로는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 ; 폴리에틸렌, 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 ; 폴리카보네이트 ; 폴리(메트)메타아크릴 수지 ; 폴리술폰 ; 폴리이미드를 들 수 있다. 내열성이 우수한 점에서 유리, 폴리이미드가 바람직하다. 제조되는 유기 전계 발광 소자의 종류에 따라, 격벽이 형성되는 기판의 표면에는, 미리 ITO 나 ZnO 등의 투명 전극층을 형성해 두어도 된다.

[0782] 본 발명의 격벽의 막두께는 바람직하게는 0.1 ㎛ 이상이고, 보다 바람직하게는 1 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 5 ㎛ 이상, 보다 더 바람직하게는 10 ㎛ 이상, 또, 바람직하게는 1 ㎜ 이하, 보다 바람직하게는 100 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 50 ㎛ 이하, 보다 더 바람직하게는 30 ㎛ 이하, 특히 바람직하게는 20 ㎛ 이하이다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 바람직하게는 0.1 ㎛ ~ 1 ㎜, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 100 ㎛, 더욱 바람직하게는 1 ~ 50 ㎛, 보다 더 바람직하게는 5 ~ 30 ㎛, 특히 바람직하게는 10 ~ 20 ㎛ 이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 차광성이 향상되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 격벽의 막 두께는 단차 · 표면 조도 · 미세 형상 측정 장치, 주사형 백색 간섭 현미경, 엘립소미터, 반사 분광 막후계, 전자 현미경으로 측정된다.

[0783] [3] 유기 전계 발광 소자

[0784] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 본 발명의 격벽을 구비한다.

[0785] 이상 설명한 방법에 의해 제조된 격벽 패턴을 구비하는 기판을 사용하여, 다양한 유기 전계 발광 소자가 제조된다. 유기 전계 발광 소자를 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 상기 방법에 의해 기판 상에 격벽의 패턴을 형성한 후, 기판 상의 격벽에 의해 둘러싸인 영역 내에 잉크를 주입하여 화소 등의 유기층을 형성함으로써, 유기 전계 발광 소자가 제조된다.

[0786] 유기 전계 발광 소자의 타입으로는, 보텀 이미션형이나 톱 이미션형을 들 수 있다.

[0787] 보텀 이미션형에서는, 예를 들어, 투명 전극을 적층한 유리 기판 상에 격벽을 형성하고, 격벽으로 둘러싸인 개구부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 금속 전극층을 적층하여 제조된다. 한편으로 톱 이미션형에서는, 예를 들어, 금속 전극층을 적층한 유리 기판 상에 격벽을 형성하고, 격벽으로 둘러싸인 개구부에 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 투명 전극층을 적층하여 제조된다.

[0788] 유기층 형성용의 잉크를 형성할 때에 사용되는 용매로는, 물, 유기 용제, 및 이들의 혼합 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제는, 잉크의 주입 후에 형성된 피막으로부터 제거 가능하면 특별히 한정되지 않는다. 유기 용제의 구체예로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 메시틸렌, 테트랄린, 시클로헥실벤젠, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 3-페녹시톨루엔을 들 수 있다. 또, 잉크에는, 계면 활성제, 산화 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제 등을 첨가할 수 있다.

[0789] 격벽에 의해 둘러싸인 영역 내에 잉크를 주입하는 방법으로는, 소량의 잉크를 소정의 지점에 용이하게 주입 가능한 점에서, 잉크젯법이 바람직하다. 유기층의 형성에 사용되는 잉크는, 제조되는 유기 전계 발광 소자의 종류에 따라 적절히 선택된다. 잉크를 잉크젯법에 의해 주입하는 경우, 잉크의 점도는 잉크를 잉크젯 헤드로부터 양호하게 토출할 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 4 ~ 20 mPa·s 가 바람직하고, 5 ~ 10 mPa·s 가 보다 바람직하다. 잉크의 점도는, 잉크 중의 고형분 함유량의 조정, 용매의 변경, 점도 조정제의 첨가 등에 의해 조정할 수 있다.

[0790] 또한, 발광층으로는, 일본 공개특허공보 2009-146691호나 일본 특허공보 제5734681호에 기재되어 있는 유기 전계 발광층을 들 수 있다. 또, 일본 특허공보 제5653387호나 일본 특허공보 제5653101호에 기재되어 있는 양자 도트를 사용해도 된다.

[0791] [4] 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터

[0792] 본 발명에 관련된 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터는, 본 발명의 격벽을 구비한다. 본 발명에 관련된 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터로는, 격벽으로 구획된 영역에 화소를 형성한 것을 들 수 있다.

[0793] 도 1 은, 본 발명의 격벽을 구비하는 컬러 필터의 일례의 모식 단면도이다. 도 1 에 나타내는 바와 같이, 컬러 필터 (100) 는, 기판 (10) 과, 기판 상에 형성된 격벽 (20), 적색 화소 (30), 녹색 화소 (40), 및 청색 화소 (50) 를 구비하고 있다. 적색 화소 (30), 녹색 화소 (40), 및 청색 화소 (50) 는, 이 순서로 반복하도록 격자상으로 배열되어 있다. 격벽 (20) 은, 이들 이웃하는 화소 사이에 형성되어 있다. 바꾸어 말하면, 이들 이웃하는 화소끼리는 격벽 (20) 에 의해 구획되어 있다.

[0794] 적색 화소 (30) 에는 적색 발광성의 나노 결정 입자 (2) 가 포함되고, 그리고 녹색 화소 (40) 에는 녹색 발광성의 나노 결정 입자 (1) 가 포함된다. 청색 화소 (50) 는, 광원으로부터의 청색광을 투과하는 화소이다.

[0795] 발광성의 나노 결정 입자는, 여기광을 흡수하여 형광 또는 인광을 발광하는 나노 사이즈의 결정체이고, 예를 들어, 투과형 전자 현미경 또는 주사형 전자 현미경에 의해 측정되는 최대 입자경이 100 ㎚ 이하인 결정체이다.

[0796] 발광성 나노 결정 입자는, 소정의 파장의 광을 흡수함으로써, 흡수한 파장과는 상이한 파장의 광 (형광 또는 인광) 을 발할 수 있는 것이고, 예를 들어, 적색 발광성의 나노 결정 입자 (2) 는, 605 ~ 665 ㎚ 의 범위에 발광 피크 파장을 갖는 광 (적색광) 을 발하는 것이고, 녹색 발광성의 나노 결정 입자 (1) 는, 500 ~ 560 ㎚ 의 범위에 발광 피크 파장을 갖는 광 (녹색광) 을 발하는 것이다.

[0797] 발광성 나노 결정 입자가 발하는 광의 파장 (발광색) 은, 우물형 포텐셜 모델의 슈뢰딩거 파동 방정식의 풀이에 의하면, 발광성 나노 결정 입자의 사이즈 (예를 들어 입자경) 에 의존하지만, 발광성 나노 결정 입자가 갖는 에너지 갭에도 의존한다. 그 때문에, 사용하는 발광성 나노 결정 입자의 구성 재료 및 사이즈를

변경함으로써, 발광색을 선택할 수 있다. 발광성 나노 결정 입자로는, 양자 도트 등을 들 수 있다.

[0798] 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 경화물로 구성되는 격벽을 구비한 기판을 준비하고, 격벽으로 구획된 영역에 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 층을 형성하는 방법을 들 수 있다. 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 층을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 잉크 조성물을, 잉크젯 방식에 의해 선택적으로 부착시키고, 활성 에너지선의 조사 또는 가열에 의해 잉크 조성물을 경화시키는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0799] [5] 화상 표시 장치

[0800] 본 발명의 화상 표시 장치는, 본 발명의 격벽을 구비한다.

[0801] 본 발명의 화상 표시 장치로서, 예를 들어, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치를 들 수 있다. 본 발명의 격벽을 포함하는 것이면, 화상 표시 장치의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 액티브 구동형 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다. 예를 들어,「유기 EL 디스플레이」(옴샤, 2004년 8월 20일 발행, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저) 에 기재되어 있는 방법으로, 본 발명의 화상 표시 장치를 형성할 수 있다. 예를 들어, 백색광을 발광하는 유기 전계 발광 소자와 컬러 필터를 조합하여 화상 표시시켜도 되고, RGB 등의 발광색이 상이한 유기 전계 발광 소자를 조합하여 화상 표시시켜도 된다.

[0802] 본 발명의 화상 표시 장치로서, 예를 들어, 본 발명에 관련된 발광성 나노 결정 입자를 포함하는 컬러 필터를 구비하는 화상 표시 장치를 들 수 있다.

[0803] 화상 표시 장치의 종류로는, 액정 표시 장치나, 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치 등을 들 수 있다. 액정 표시 장치의 경우, 청색 LED 를 구비한 광원과, 광원으로부터 발해진 청색광을 화소부마다 제어하는 전극을 구비한 액정층을 포함하는 것을 들 수 있다.

[0804] 한편으로, 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화상 표시 장치에서는, 상기 컬러 필터의 각 화소부에 대응하는 위치에 청색 발광의 유기 전계 발광 소자를 배치한 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2019-87746호에 기재된 방식을 들 수 있다.

[0805] 실시예

[0806] 이하, 본 발명의 착색 감광성 수지 조성물에 대해, 구체적인 실시예를 들어 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0807] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 착색 감광성 수지 조성물의 구성 성분은 다음과 같다.

[0808] <알칼리 가용성 수지-I>

[0809] 디시클로펜타닐메타크릴레이트/스티렌/글리시딜메타크릴레이트 (몰비 : 0.02/0.05/0.93) 를 구성 모노머로 하는 공중합 수지에, 아크릴산을 상기 글리시딜메타크릴레이트와 등량 부가 반응시키고, 추가로 무수 테트라하이드로프탈산을 상기 공중합 수지 1 몰에 대하여 0.10 몰이 되도록 부가시킨 알칼리 가용성의 아크릴 공중합 수지. GPC 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 8900, 고형분 산가는 27 mgKOH/g, 이중 결합 당량은 260 g/mol 이고, 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 해당한다.

[0810] <알칼리 가용성 수지-II>

[0811] 디시클로펜타닐메타크릴레이트/스티렌/글리시딜메타크릴레이트 (몰비 : 0.30/0.10/0.60) 를 구성 모노머로 하는 공중합 수지에, 아크릴산을 상기 글리시딜메타크릴레이트에 대하여 등량 부가 반응시키고, 추가로 무수 테트라하이드로프탈산을 상기 공중합 수지 1 몰에 대하여 0.39 몰이 되도록 부가 반응시킨 알칼리 가용성의 아크릴 공중합 수지. GPC 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 9000, 고형분 산가는 80 mgKOH/g, 이중 결합 당량은 470 g/mol 이고, 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 해당하지 않는다.

[0812] <알칼리 가용성 수지-III>

[0813] 일본 화약사 제조「ZCR-8024H」(중량 평균 분자량 (Mw) = 3500, 산가 = 57 mgKOH/g, 이중 결합 당량은 350 g/mol). 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 해당하지 않고, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 (C2) 에 해당한다.

[0814] <알칼리 가용성 수지-IV>

[0815] (전구체 수지의 합성)

[0816] 교반기, 냉각관을 구비한 적절한 사이즈의 반응 용기에, 2-노르보르넨 (75 질량% 톨루엔 용액, 마루젠 석유 화학사 제조, 125.5 g, 1.00 mol) 및 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (V-601, 와코 순약 공업사 제조, 9.2 g, 40 mmol) 를 계량하고, 메틸에틸케톤 (MEK, 196.1 g) 에 용해시켰다. 이 용액에 대해 10 분간 질소를 통기하여 산소를 제거한 후, 교반하면서 80 ℃ 까지 가열하였다. 용액을 80 ℃ 로 유지하면서, 미리 조제해 둔 무수 말레산 (일본 촉매사 제조, 98.1 g, 1.00 mol) 을 MEK 119.9 g 에 용해한 용액을 1.5 시간에 적하하고, 그 온도에서 추가로 8 시간 반응시켰다. 이 반응 혼합물을 대량의 메탄올에 적하하고, 폴리머를 석출시켰다. 누체 필터를 사용하여 여과한 후, 추가로 메탄올로 고체를 세정하고, 70 ℃ 에서 진공 건조하였다. 얻어진 전구체 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 6900 이었다.

[0817] (알칼리 가용성 수지-IV 의 합성)

[0818] 교반기, 냉각관을 구비한 적절한 사이즈의 반응 용기에, 상기 서술한 전구체 수지 (50.0 g) 를 계량하여 MEK (90 g) 에 용해시켰다. 추가로 메타크릴산2-하이드록시에틸 (일본 촉매사 제조, 21.2 g, 163 mmol), 트리에틸아민 (5.0 g) 을 첨가하고, 70 ℃ 에서 6 시간 가열하였다. 이 반응액에 대하여, 메타크릴산글리시딜 (11.1 g, 78 mmol) 을 첨가하고, 추가로 70 ℃ 에서 4 시간 교반하였다. 반응액에 포름산을 첨가하여 산처리한 후, 대량의 순수에 적하하여 폴리머를 석출시켰다. 여과 채취한 고체를 진공 건조기로 40 ℃ 에서 16 시간 건조시켜, 알칼리 가용성 수지-IV 를 얻었다. 중량 평균 분자량 (Mw) 은 7800 이었다. 또, 이중 결합 당량은 540 g/mol 이었다. 아크릴 공중합 수지 (C1) 에 해당하지 않고, 알칼리 가용성 수지 (C3) 에 해당한다.

[0819] <용제-I>

[0820] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0821] <용제-II>

[0822] MB : 3-메톡시부탄올

[0823] <용제-III>

[0824] PGME : 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0825] <분산제-I>

[0826] 4 급 암모늄염기 및 3 급 아미노기를 갖는 A 블록과, 4 급 암모늄염기 및 3 급 아미노기를 갖지 않는 B 블록으로 이루어지는, 아크릴계 A-B 블록 공중합체. 아민가는 70 mgKOH/g. 산가는 1 mgKOH/g 이하.

[0827] <광중합성 화합물-I>

[0828] 라이트 아크릴레이트 PE-3A : 교에이샤 화학사 제조 펜타에리트리톨트리아크릴레이트. 수산기 당량 298 g/mol. 광중합성 화합물 (A1) 에 해당한다.

[0829] <광중합성 화합물-II>

[0830] M-933 : 토아 합성사 제조 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트의 혼합물. 수산기 당량 228 g/mol. 광중합성 화합물 (A1) 에 해당한다.

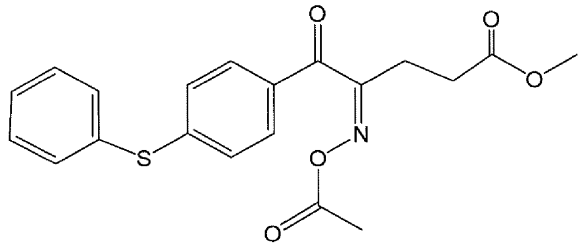
[0831] <광중합성 화합물-III>

[0832] 라이트아크릴레이트 TMP-A : 교에이샤 화학사 제조 트리메틸올프로판트리아크릴레이트. 수산기를 갖지 않는다. 수산기 당량은 600 g/mol 보다 크고, 광중합성 화합물 (A1) 에 해당하지 않는다.

[0833] <광중합 개시제-I>

[0834] 이하의 화학 구조를 갖는 화합물을 사용하였다.

[0835] [화학식 54]

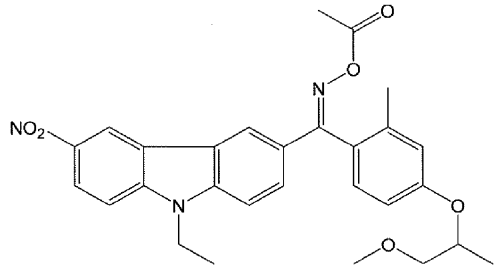


[0836]

[0837] <광중합 개시제-II>

[0838] 이하의 화학 구조를 갖는 화합물을 사용하였다.

[0839] [화학식 55]



[0840]

[0841] <발액제-I>

[0842] 퍼플루오로알킬기를 갖는 구성 단위, 에틸렌성 이중 결합 측사슬을 갖는 구성 단위, 및 카르복실기를 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴 공중합 수지. 중량 평균 분자량 (Mw) 90000, 불소 원자의 함유 비율 20 질량%. 화합물 (D1) 에 해당한다.

[0843] <계면 활성제-I>

[0844] DIC 사 제조의 메가팍 F-559 (가교기를 갖지 않는 불소계 계면 활성제)

[0845] 계면 활성제-I 은, 화합물 (D1) 에 해당하지 않는다.

[0846] <첨가제-I>

[0847] 카렌즈 MT PE1 (펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트)) : 쇼와 전공사 제조

[0848] <첨가제-II>

[0849] KAYAMER PM-21 (메타크릴로일기 함유 포스페이트) : 일본 화약사 제조

[0850] <안료 분산액 1>

[0851] 안료, 분산제, 알칼리 가용성 수지, 및 용제를, 표 1 에 기재된 질량비가 되도록 혼합하였다. 이 용액을 페인트 쉐이커에 의해 25 ~ 45 ℃ 의 온도 범위에서 3 시간 분산 처리하였다. 비드는, 0.5 ㎜φ 의 지르코니아 비드를 사용하고, 분산액의 2.5 배의 질량을 첨가하였다. 분산 종료 후, 필터에 의해 비드와 분산액을 분리하여, 안료 분산액 1 을 조제하였다.

표 1

			안료 분산액 1
배합 비율 (질량부)	안료	C.I. 피그먼트 블루 60	50
		C.I. 피그먼트 바이올렛 29	49
		C.I. 피크먼트 오렌지 64	1
	분산제 (고형분 환산)	분산제-I	20
	알칼리 가용성 수지 (고형분 환산)	알칼리 가용성 수지-II	33
	용제	용제-I	361
		용제-II	90

[0852]

[0853] [실시예 1 ~ 10, 및 비교예 1 ~ 4]

[0854] 상기 안료 분산액 1 을 사용하여, 전체 고형분량 중의 각 성분의 고형분의 비율이 표 2 의 배합 비율이 되도록 각 성분을 첨가하고, 또한 전체 용제 중의 PGME 의 함유 비율이 20 질량%, 또한 전체 고형분량의 함유 비율이 31 질량% 가 되도록 PGMEA 를 첨가하고, 교반, 용해시켜, 착색 감광성 수지 조성물 1 ~ 15 (조성물 1 ~ 15) 를 조제하였다. 얻어진 각 착색 감광성 수지 조성물을 사용하여, 후술하는 방법으로 평가를 실시하였다.

표 2

		실시예										비교예				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
조성물		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
배합 비율 (질량부)	안료 분산액 1 (고형분 환산)	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	0.00	6.59	6.59
	알칼리 가용성 수지-I (고형분 환산)	61.67	61.67	61.67	61.67	61.67	61.67	49.33	24.67	49.33	49.33	0.00	0.00	66.79	61.67	61.67
	알칼리 가용성 수지-II (고형분 환산)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.33	0.00	0.00	0.00	61.67	0.00	0.00	0.00	0.00
	알칼리 가용성 수지-III (고형분 환산)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	37.00	12.33	0.00	0.00	61.67	0.00	0.00	0.00
	알칼리 가용성 수지-IV (고형분 환산)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	광중합성 화합물-I	25.24	0.00	20.19	12.62	10.10	7.57	25.24	25.24	25.24	25.24	25.24	25.24	26.71	0.00	25.24
	광중합성 화합물-II	0.00	25.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	광중합성 화합물-III	0.00	0.00	5.05	12.62	15.14	17.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.24	0.00
	광중합 개시제-I	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	광중합 개시제-II	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	발액제-I	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00
	계면 활성제-I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
	첨가제-I	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	첨가제-II	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
광중합성 화합물 중의 광중합성 화합물 (A1) 의 함유 비율 (%)		100	100	80	50	40	30	100	100	100	100	100	100	100	0	100
광중합성 화합물의 수산기 당량 (g/mol)		298	228	373	596	745	993	298	298	298	298	298	298	298	>1400	298
알칼리 가용성 수지 중의 아크릴 공중합 수지 (C1) 의 함유 비율 (%)		100	100	100	100	100	100	80	40	80	80	0	0	100	100	100
평가 결과	잉크 스며듦 내성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	-	B	B
	개구폭	16 (A)	18 (A)	7 (A)	16 (A)	15 (A)	17 (A)	20 (A)	15 (A)	21 (A)	17 (A)	12 (A)	29 (A)	0 (B)	7 (A)	13 (A)
	PGMEA 접촉각(°)	61 (A)	60 (A)	60 (A)	62 (A)	61 (A)	62 (A)	61 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	62 (A)	61 (A)	28 (B)

[0855]

[0856] 이하에 성능 평가의 방법을 설명한다.

[0857] <PGMEA 접촉각의 측정>

[0858] 유리 기판 상에 스피너를 사용하여, 가열 경화 후에 10 ㎛ 의 두께가 되도록 상기 착색 감광성 수지 조성물을 도포하였다. 이 도포 기판을 1 분간 진공 건조시키고, 추가로 90 ℃ 에서 120 초간, 핫 플레이트 상에서 가열 건조시켰다. 얻어진 도포 기판을 노광 장치 MPA-600FA (Canon 사 제조) 를 사용하여 365 ㎚ 의 파장에서 500 mW/cm^2 의 조도로 80 mJ/cm^2 의 노광을 하였다. 다음으로 이 기판을, 0.03 질량% 의 KOH 및 0.05 질량% 의 에멀겐 A-60 (카오사 제조의 계면 활성제) 을 용해시킨 수용액을 현상액으로 하여, 24 ℃ 에서 0.05 ㎫ 의 스프레이압으로 70 초간 스프레이 현상한 후, 0.5 ㎫ 의 스프레이압으로, 순수로 10 초간 세정하였다. 그 후, 프록시 노광기 MA-1100 (대일본 카켄사 제조) 에 의해, ND60 필터 (60 % 감광 필터) 를 사용하여 조도 60 mW/cm^2 의 UV 광으로 1000 mJ/cm^2 의 노광을 실시하였다. 마지막에, 이 기판을 오븐 중 90 ℃ 에서 30 분

포스트베이크를 실시함으로써, 접촉각 측정용 기판을 얻었다.

[0859] 접촉각계 Dmo-502 (쿄와 계면 과학사 제조) 를 사용하여, 23 ℃, 습도 50 %RH 의 조건하에서 PGMEA 0.7 μL 를 적하한 1 초 후의 상기 접촉각 측정용 기판의 접촉각을 측정하고, 이하의 기준으로 발잉크성을 평가하였다. 접촉각이 큰 쪽이, 발잉크성이 높은 것을 나타낸다.

[0860] (발잉크성의 평가 기준)

[0861] A : PGMEA 접촉각이 50° 이상

[0862] B : PGMEA 접촉각이 50° 미만

[0863] <개구폭 평가>

[0864] 1 회째의 노광시에 50 ㎛ × 50 ㎛ 의 정방형의 피복부를 갖는 포토마스크를 사용하여 노광한 것 이외에는 접촉각 측정용 기판 제작과 동일한 조작을 실시하여, 개구폭 평가용 기판을 제작하였다.

[0865] 상기 개구폭 평가용 기판 상의 개구부를 광학 현미경으로 관찰하여, 개구부 대각선상의 가장 짧은 거리를 개구폭으로서 측장하고, 이하의 기준으로 개구폭을 평가하였다. 개구폭이 큰 쪽이, 현상성이 높은 것을 나타낸다.

[0866] (개구폭의 평가 기준)

[0867] A : 개구폭 5 ㎛ 이상

[0868] B : 개구폭 5 ㎛ 미만

[0869] <잉크 스며듦 내성 평가>

[0870] 1 회째의 노광시에 격자상의 노광부를 갖는 포토마스크 (100 ㎛ × 300 ㎛ 의 피복부를 복수 갖고, 피복부는 그 장축 방향으로 100 ㎛ 폭의 노광부, 단축 방향으로 10 ㎛ 폭의 노광부를 개재하여 배치되어 있다) 를 사용하여 노광한 것 이외에는 접촉각 측정용 기판 제작과 동일한 조작을 실시하여, 잉크 스며듦 내성 평가용 기판을 제작하였다.

[0871] 잉크 스며듦 내성 평가용 기판의 100 ㎛ × 300 ㎛ 의 개구부 1 열 × 5 행 계 5 개소의 개구부 내에, 잉크젯 프린터 DMP-2831 (후지 필름사 제조) 을 사용하여 잉크를 48 방울의 액량으로 도포하였다. 잉크로서 1,6-헥산디올디아크릴레이트를 사용하였다. 잉크젯 도포용의 헤드는 10 pL 대응의 것을 사용하였다.

[0872] 잉크의 도포를 실시한 개구부 주위의 격벽에 대한 잉크의 스며듦을 도포 6 시간 후에 광학 현미경으로 관찰하였다. 잉크의 스며듦이 발생하면, 격벽의 변색이나, 반점상의 모양의 발생이라는 형태로 이상이 관측된다. 이상이 보이지 않으면 ○, 격벽에 스며듦이 발생하면 × 로 평가하였다.

[0873] 표 2 의 실시예 1 ~ 10 과 비교예 1, 2 의 비교로부터 분명한 바와 같이, 특정 구조를 갖고, 이중 결합 당량이 400 g/mol 이하인 아크릴 공중합 수지 (C1) 을 함유함으로써, 낮은 포스트베이크 온도에서도 잉크 스며듦 내성을 높일 수 있었다. 아크릴 공중합 수지 (C1) 을 함유하면 격벽 중의 가교 밀도가 높아지기 때문에, 격벽 중에서의 잉크의 확산성이 저하되어, 잉크의 혼입이 억제된 것으로 생각된다.

[0874] 표 2 의 실시예 1 ~ 10 과 비교예 3 의 비교로부터 분명한 바와 같이, 안료를 포함함으로써 개구성을 높일 수 있었다. 안료가 포함되지 않는 경우, 도막 바닥부의 경화성이 높아져, 현상성이 저하된 것으로 생각된다.

[0875] 또한, 표 2 의 실시예 1 ~ 10 과 비교예 4 의 비교로부터 분명한 바와 같이, 수산기 당량 600 g/mol 이하의 광중합성 화합물 (A1) 을 함유함으로써, 낮은 포스트베이크 온도에서도 잉크 스며듦 내성을 높일 수 있었다. 수산기 당량이 낮은 광중합성 화합물을 사용하여 격벽 중의 수산기 함유량을 높여, 수소 결합에 의한 물리적 가교를 형성하고, 또한 잉크와 격벽의 상용성을 낮게 함으로써, 격벽으로의 잉크의 스며듦이 억제된 것으로 생각된다.

[0876] 동일하게, 표 2 의 실시예 1 ~ 10 과 비교예 4 의 비교로부터 분명한 바와 같이, 광중합성 화합물의 수산기 당량을 1300 g/mol 이하로 함으로써, 낮은 포스트베이크 온도에서도 잉크 스며듦 내성을 높일 수 있었다. 상기와 동일하게 광중합성 화합물의 수산기 당량을 낮게 하고, 격벽 중의 수산기 함유량을 높임으로써, 수소 결합에 의한 물리적 가교를 형성하고, 또한 잉크와의 상용성이 저하되어, 격벽으로의 잉크의 스며듦이 억제된 것으로 생각된다.

[0877] 표 2 의 실시예 1 ~ 10 과 비교예 5 로부터 분명한 바와 같이, 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는 화합물 (D1) 을 함유함으로써, PGMEA 접촉각이 높아져, 발잉크성을 높일 수 있었다. 가교기를 가짐으로써 현상시의 발액제의 용출이 억제되었기 때문에, 높은 발잉크성을 나타낸 것으로 생각된다.

[0878] 또한 표 2 의 실시예 1 ~ 10 과 비교예 5 로부터 분명한 바와 같이, 가교기를 갖고, 또한 불소 원자 및/또는 실록산 사슬을 갖는 화합물 (D1) 을 함유함으로써, 잉크 스며듦 내성을 높일 수 있었다. 가교기를 가짐으로써 현상시의 발액제의 용출이 억제되어, 격벽 중의 발액제 잔존량을 높임으로써, 격벽 중에서의 잉크의 용해성이 저하되어, 잉크의 스며듦이 억제된 것으로 생각된다.

부호의 설명

[0879] 1 : 녹색 발광성의 나노 결정 입자

2 : 적색 발광성의 나노 결정 입자

10 : 기판

20 : 격벽

30 : 적색 화소

40 : 녹색 화소

50 : 청색 화소

100 : 컬러 필터

도면

도면1

