



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164884
(43) 공개일자 2024년11월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G02B 5/20 (2022.01)
G02F 1/1335 (2019.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G02B 5/20 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7029186
(22) 출원일자(국제) 2023년03월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/010143
(87) 국제공개번호 WO 2023/176898
국제공개일자 2023년09월21일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-044594 2022년03월18일 일본(JP)
JP-P-2023-009336 2023년01월25일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
미야자키 다카히로
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

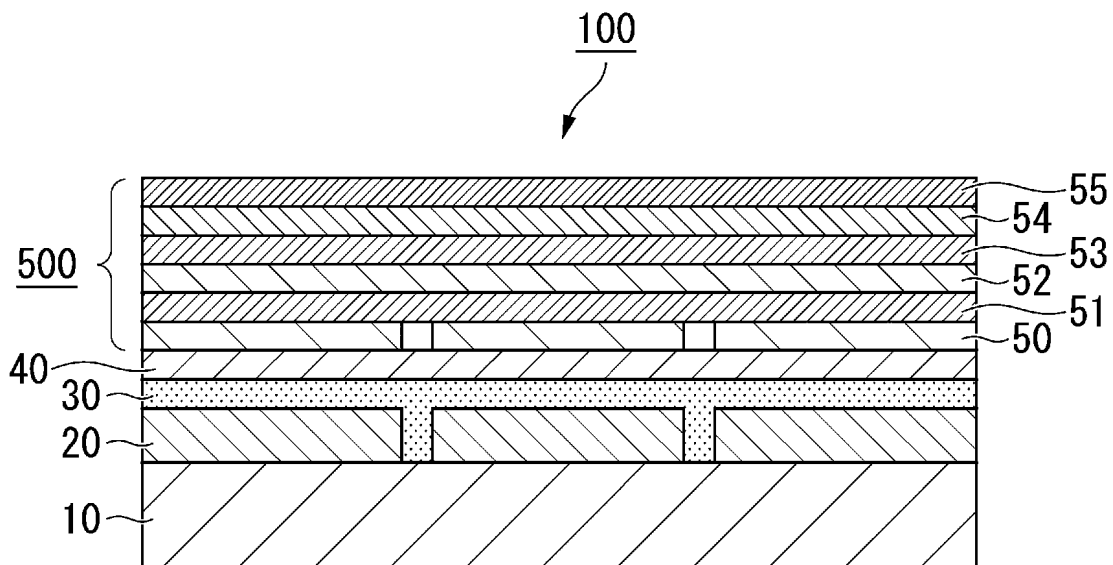
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 경화물, 블랙 매트릭스 및 화상 표시 장치

(57) 요약

형성되는 패턴의 차광성이 우수하고, 이물질 및 불균일의 발생이 억제된 감광성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (A) 안료, (D) 알칼리 가용성 수지, (F) 광중합 개시제, 및 유기 용제를 함유하고, 상기 (A) 안료가 카본 블랙 (a1) 을 함유하고, 감광성 수지 조성물의 총질량에 대한 전체 고형분의 함유 비율이 15 질량% 이하이고, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 상기 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율이 40 질량% 초과이고, 감광성 수지 조성물의 원심 침강법에 의해 측정되는 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 800 $\mu\text{m/h}$ 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02F 1/133514 (2021.01)

G03F 7/0007 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 안료, (D) 알칼리 가용성 수지, (F) 광중합 개시제, 및 유기 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물로서,
상기 (A) 안료가 카본 블랙 (a1) 을 함유하고,
감광성 수지 조성물의 총질량에 대한 전체 고형분의 함유 비율이 15 질량% 이하이고,
감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 상기 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율이 40 질량% 초과이고,
감광성 수지 조성물의 원심 침강법에 의해 측정되는 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 800 $\mu\text{m/h}$ 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 카본 블랙 (a1) 의 디부틸프탈레이트 흡수량이 55 mL/100 g 이상 100 mL/100 g 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 카본 블랙 (a1) 의 평균 1 차 입자경이 15 nm 이상 30 nm 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 카본 블랙 (a1) 의 BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 115 m^2/g 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
추가로 (B) 분산제를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 (A) 안료와 상기 (B) 분산제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 ((A) 안료/(B) 분산제) 이 6.5 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
추가로 (E) 광중합성 화합물을 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물이 경화되어 이루어지는 경화물.

청구항 9

제 8 항에 기재된 경화물로 이루어지는 블랙 매트릭스.

청구항 10

제 8 항에 기재된 경화물을 갖는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물, 경화물, 블랙 매트릭스 및 화상 표시 장치에 관련된 것이다.

[0002] 본원은, 2022년 3월 18일에 출원된 일본 특허출원 2022-044594호, 및 2023년 1월 25일에 출원된 일본 특허출원 2023-009336호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그들의 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 컬러 필터는, 통상적으로 유리, 플라스틱 등의 투명 기판의 표면에, 흑색의 블랙 매트릭스를 형성하고, 계속해서, 적색, 녹색, 청색 등의 3 종 이상의 상이한 색의 화소를 순차, 격자상, 스트라이프상 또는 모자이크상 등의 패턴으로 형성한 것이다. 패턴 사이즈는, 컬러 필터의 용도 그리고 각각의 색에 따라 상이한데, 통상 5 ~ 700 μm 정도이다.

[0004] 컬러 필터의 대표적인 제조 방법으로서, 현재, 감광성 수지 조성물을 사용한 포토리소그래피법이 알려져 있다. 포토리소그래피법에서는, 예를 들어, 알칼리 가용성 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물을 투명 기판 상에 도포하고, 건조시켜 감광성 수지막을 형성하고, 감광성 수지막을 소정의 패턴으로 노광하고, 알칼리 현상액을 사용하여 현상한 후, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온 처리에 의해 경화 (큐어) 시킴으로써 패턴을 형성한다.

[0005] 감광성 수지 조성물은, 컬러 필터의 화소, 블랙 매트릭스 등의 형성 등에 사용되는 경우에는, 색재를 함유한다. 색재로는, 카본 블랙 등의 안료나 염료가 사용된다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-68613호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 블랙 매트릭스의 중요한 성능 중 하나로 차광성이 있다.

[0008] 감광성 수지 조성물의 고형분 중의 카본 블랙의 함유 비율을 높임으로써, 차광성을 높일 수 있다. 그러나, 카본 블랙의 함유 비율을 높이면, 감광성 수지 조성물 중의 카본 블랙의 농도가 높아짐으로써, 카본 블랙의 분산 안정성이 저하되고, 카본 블랙의 응집물을 포함하는 이물질이 발생되기 쉬워진다. 이와 같은 이물질은, 감광성 수지막이나 패턴에 있어서 기능 상의 중대한 결함이 된다.

[0009] 감광성 수지 조성물 중의 고형분의 함유 비율을 높이면, 감광성 수지 조성물의 점도가 높아짐으로써, 카본 블랙의 분산 안정성은 향상된다. 그러나, 형성되는 감광성 수지막에 막두께의 불균일, 나아가서는 색의 농도의 불균일 (질고 연합의 차이) 이 발생되기 쉬워진다. 이와 같은 질고 연합의 차이는, 감광성 수지막이나 패턴에 있어서 기능상의 중대한 결함이 된다.

[0010] 그래서 본 발명은, 형성되는 패턴의 차광성이 우수하고, 이물질 및 불균일의 발생이 억제된 감광성 수지 조성물, 이것을 사용한 경화물, 블랙 매트릭스 및 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 요지는 이하에 있다.

[0012] [1] (A) 안료, (D) 알칼리 가용성 수지, (F) 광중합 개시제, 및 유기 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

- [0013] 상기 (A) 안료가 카본 블랙 (a1) 을 함유하고,
- [0014] 감광성 수지 조성물의 총질량에 대한 전체 고형분의 함유 비율이 15 질량% 이하이고,
- [0015] 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 상기 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율이 40 질량% 초과이고,
- [0016] 감광성 수지 조성물의 원심 침강법에 의해 측정되는 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 800 $\mu\text{m/h}$ 이하인, 감광성 수지 조성물.
- [0017] [2] 상기 카본 블랙 (a1) 의 디부틸프탈레이트 흡수량이 55 mL/100 g 이상 100 mL/100 g 이하인, [1] 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0018] [3] 상기 카본 블랙 (a1) 의 평균 1 차 입자경이 15 nm 이상 30 nm 이하인, [1] 또는 [2] 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0019] [4] 상기 카본 블랙 (a1) 의 BET 법에 의해 측정되는 비표면적이 115 m^2/g 이하인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0020] [5] 추가로 (B) 분산제를 함유하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0021] [6] 상기 (A) 안료와 상기 (B) 분산제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 ((A) 안료/(B) 분산제) 이 6.5 이하인, [5] 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0022] [7] 추가로 (E) 광중합성 화합물을 함유하는, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0023] [8] [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물이 경화되어 이루어지는, 경화물.
- [0024] [9] [8] 에 기재된 경화물로 이루어지는, 블랙 매트릭스.
- [0025] [10] [16] 에 기재된 경화물을 갖는, 화상 표시 장치.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의하면, 형성되는 패턴의 차광성이 우수하고, 이물질 및 불균일의 발생이 억제된 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1 은, 본 발명에 있어서의 유기 EL 소자의 일례를 나타내는 단면 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서 「(메트)아크릴」이란 「아크릴 및/또는 메타크릴」을 의미하고, 「(메트)아크릴레이트」, 「(메트)아크릴로일」에 대해서도 동일하다.
- [0030] 본 발명에 있어서 감광성 수지 조성물의 「전체 고형분」이란, 감광성 수지 조성물 중에 포함되는, 유기 용제 및 물 이외의 전체 성분을 의미하고, 유기 용제 및 물 이외의 성분이 상온에서 액체라도, 그 성분은 유기 용제 및 물에는 포함되지 않고, 전체 고형분에 포함된다. 안료 분산액의 「전체 고형분」도 동일하다.
- [0031] 본 발명에 있어서 카본 블랙의 「평균 1 차 입자경」은, 전자 현미경 사진으로부터 1 차 입자의 크기를 직접 측정하는 방법으로 구할 수 있다. 구체적으로는, 카본 블랙을 전자 현미경으로 관찰하고, 1 차 응집체 (애그리게이트) 를 구성하고 있는 미소 구상부를 단일 입자 (1 차 입자) 로 간주하고, 10 개 이상의 그 미소 입상부의 직경을 진원 근사로 측정하고, 그들의 평균값을 평균 1 차 입자경으로 한다. 또한, 투과형 전자 현미경 (TEM), 주사형 전자 현미경 (SEM) 중 어느 것을 사용해도 동일한 결과를 얻을 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서 카본 블랙의 「디부틸프탈레이트 흡수량」은, JIS K 6217-4 의 규격에 준해 측정된다. 상세하게는, 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다. 이하, 「디부틸프탈레이트」를 「DBP」라고도 기재한다.
- [0033] 본 발명에 있어서 카본 블랙의 「BET 법에 의해 측정되는 비표면적」은, JIS K 6217-7 의 규격에 준해 측정된다. 상세하게는, 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다.

- [0034] 본 발명에 있어서 「중량 평균 분자량」이란, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가리킨다.
- [0035] 본 발명에 있어서 「아민가」란, 특별히 언급이 없는 한, 유효 고형분 환산의 아민가를 나타내고, 분산제의 고형분 1 g 당의 염기량과 당량의 KOH의 질량으로 나타내는 값이다. 또한, 측정 방법에 대해서는 후술한다.
- [0036] [감광성 수지 조성물]
- [0037] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (A) 안료, (D) 알칼리 가용성 수지, (F) 광중합 개시제 및 유기 용제를 함유한다.
- [0038] <(A) 안료>
- [0039] (A) 안료는, 카본 블랙 (a1)을 함유한다.
- [0040] 카본 블랙 (a1)의 평균 1차 입자경은, 30 nm 이하가 바람직하고, 29 nm 이하가 보다 바람직하고, 27 nm 이하가 더욱 바람직하고, 또, 15 nm 이상이 바람직하고, 18 nm 이상이 보다 바람직하고, 20 nm 이상이 더욱 바람직하다. 평균 1차 입자경이 상기 상한값 이하이면, 감광성 수지 조성물의 10 % 침강 속도 평균값이 작아져, 카본 블랙 유래의 이물질의 발생 억제 효과가 향상되는 경향이 있다. 평균 1차 입자경이 상기 하한값 이상이면, 카본 블랙 (a1)의 분산 안정성이 향상되고, 감광성 수지 조성물의 시간 경과적 점도 안정성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0041] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 15 nm 이상 30 nm 이하여도 되고, 18 nm 이상 29 nm 이하여도 되고, 20 nm 이상 27 nm 이하여도 된다.
- [0042] 카본 블랙 (a1)의 DBP 흡수량은, 55 mL/100 g 이상이 바람직하고, 56 mL/100 g 이상이 보다 바람직하고, 57 mL/100 g 이상이 더욱 바람직하고, 또, 100 mL/100 g 이하가 바람직하고, 80 mL/100 g 이하가 보다 바람직하고, 70 mL/100 g 이하가 더욱 바람직하다. DBP 흡수량이 상기 하한값 이상이면, 감광성 수지 조성물의 10 % 침강 속도 평균값이 작아져, 카본 블랙 유래의 이물질의 발생 억제 효과가 향상되는 경향이 있다. DBP 흡수량이 상기 상한값 이하이면, 도막의 차광성, 경화성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0043] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 55 mL/100 g 이상 100 mL/100 g 이하여도 되고, 56 mL/100 g 이상 80 mL/100 g 이하여도 되고, 57 mL/100 g 이상 70 mL/100 g 이하여도 된다.
- [0044] 카본 블랙 (a1)의 BET 법에 의해 측정되는 비표면적은, 115 m^2/g 이하가 바람직하고, 110 m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 105 m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 또, 50 m^2/g 이상이 바람직하고, 60 m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 70 m^2/g 이상이 더욱 바람직하다. 비표면적이 상기 상한값 이하이면, 필요해지는 분산제의 양이 적당량이 되어, 분산 안정성, 도막의 차광성, 경화성의 밸런스가 양호해지는 경향이 있다. 비표면적이 상기 하한값 이상이면, 감광성 수지 조성물의 10 % 침강 속도 평균값이 작아져, 카본 블랙 유래의 이물질의 발생 억제 효과가 향상되는 경향이 있다.
- [0045] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 50 ~ 115 m^2/g 이어도 되고, 60 ~ 110 m^2/g 이어도 되고, 70 ~ 105 m^2/g 이어도 된다.
- [0046] 카본 블랙 (a1)로는, 예를 들어, 이하의 카본 블랙을 들 수 있다.
- [0047] 오리온 엔지니어드 카본즈사 제조 : NEROX (등록상표. 이하 동일) 305, NEROX505, NEROX510, NEROX555, PRINTEX (등록상표. 이하 동일) Nature, PRINTEX300.
- [0048] BIRLA CARBON 사 제조 : RAVEN (등록상표. 이하 동일) 1080.
- [0049] 미츠비시 케미컬사 제조 : MA7, MA11, MA100, MA100R, MA100S.
- [0050] 카본 블랙 (a1)은, 복수 종의 카본 블랙의 혼합물이어도 된다.
- [0051] 카본 블랙 (a1)이 복수 종의 카본 블랙의 혼합물인 경우, 그 혼합물의 평균 1차 입자경, DBP 흡수량, 비표면적이 각각 상기의 바람직한 범위에 있으면 된다.
- [0052] (A) 안료는, 필요에 따라, 카본 블랙 (a1) 이외의 다른 안료를 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0053] 다른 안료로는, 예를 들어, 감광성 수지 조성물을 착색하는 색재로서 사용되는 각종 색 안료를 사용할 수 있다. 이와 같은 안료로는, 예를 들어, 청색 안료, 녹색 안료, 적색 안료, 황색 안료, 보라색 안료, 오렌지 안료,

브라운 안료, 흑색 안료 (단, 카본 블랙 (a1) 을 제외한다) 를 들 수 있다. 이들의 안료는, 유기 안료여도 되고 무기 안료여도 된다. 유기 안료의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아조계, 프탈로시아닌 계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계를 들 수 있다.

- [0054] 이하에, 다른 안료의 구체예를 피그먼트 넘버로 나타낸다. 또한, 이하에 드는 「C.I. 피그먼트 레드 2」 등의 용어는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.
- [0055] 적색 안료로는, 예를 들어, 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. 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 48 : 1, 122, 168, 177, 202, 206, 207, 209, 224, 242, 254, 보다 바람직하게는 C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224, 254 를 들 수 있다.
- [0056] 청색 안료로는, 예를 들어, 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. 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, 60 을 들 수 있다.
- [0057] 녹색 안료로는, 예를 들어, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55, 58 을 들 수 있다. 바람직하게는 C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 58 을 들 수 있다.
- [0058] 황색 안료로는, 예를 들어, 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 있다. 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180, 185, 보다 바람직하게는 C.I. 피그먼트 옐로 83, 138, 139, 150, 180 을 들 수 있다.
- [0059] 오렌지 안료로는, 예를 들어, 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. 바람직하게는, C.I. 피그먼트 오렌지 38, 64, 71 을 들 수 있다.
- [0060] 보라색 안료로는, 예를 들어, 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. 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 보다 바람직하게는 C.I. 피그먼트 바이올렛 23, 29 를 들 수 있다.
- [0061] 흑색 안료로는, 복수의 유색 안료 (예를 들어 적색, 녹색, 청색의 삼색) 의 혼합에 의해 흑색을 나타내는 안료를 사용해도 되고, 단독으로 흑색을 나타내는 안료를 단독 사용해도 되고, 그것들을 병용해도 된다.
- [0062] 흑색 안료를 조제하기 위해서 혼합 사용 가능한 안료로는, 예를 들어, 빅토리아 푸어 블루 (42595), 오라민 O (41000), 카틸론 브릴리언트 플라빈 (베이직 13), 로다민 6GCP (45160), 로다민 B (45170), 사프란인 OK70 : 100 (50240), 에리오글라우신 X (42080), No.120/리오놀 옐로 (21090), 리오놀 옐로 GRO (21090), 시플러 패스트 옐로 8GF (21105), 벤지딘 옐로 4T-564D (21095), 시플러 패스트 레드 4015 (12355), 리오놀 레드 7B4401 (15850), 패스토젠 블루 TGR-L (74160), 리오놀 블루 SM (26150), 리오놀 블루 ES (피그먼트 블루 15 : 6), 리오노젠 레드 GD (피그먼트 레드 168), 리오놀 그린 2YS (피그먼트 그린 36) 를 들 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 () 내의 숫자는, 컬러 인덱스 (C.I.) 를 의미한다.
- [0064] 또 다른 혼합 사용 가능한 안료에 대해 C.I. 넘버로 나타내면 예를 들어, C.I. 황색 안료 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166, C.I. 오렌지 안료 36, 43, 51, 55, 59, 61, 64, C.I. 적

색 안료 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, 254, C.I. 바이올렛 안료 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50, C.I. 청색 안료 15, 15 : 1, 15 : 4, 22, 60, 64, C.I. 녹색 안료 7, C.I. 브라운 안료 23, 25, 26 을 들 수 있다.

[0065] 단독 사용 가능한 흑색 안료로는, 예를 들어, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 산화철계 흑색 안료 (철흑 등), 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 티탄 블랙, 페틸렌 블랙, 락탐 블랙을 들 수 있다.

[0066] 다른 안료로서, 예를 들어, 황산바륨, 황산납, 산화티탄, 황색납, 벵갈라, 산화크롬을 사용할 수도 있다.

[0067] 이들의 안료는, 복수 종을 병용할 수도 있다. 예를 들어, 색도의 조정을 위해서, 녹색 안료와 황색 안료를 병용하거나 청색 안료와 보라색 안료를 병용하거나 할 수 있다.

[0068] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (A) 안료의 함유 비율은, 40 질량% 초과가 바람직하고, 45 질량% 이상이 보다 바람직하고, 50 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 65 질량% 이하가 바람직하고, 60 질량% 이하가 보다 바람직하고, 55 질량% 이하가 더욱 바람직하다. (A) 안료의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 감광성 수지 조성물의 경화물 (패턴 등) 의 차광성이 우수하다. (A) 안료의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 이물질의 발생 억제 효과가 보다 우수한 경향이 있다.

[0069] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 40 질량% 초과 65 질량% 이하여도 되고, 45 ~ 60 질량% 여도 되고, 50 ~ 55 질량% 여도 된다.

[0070] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율은, 40 질량% 초과이고, 45 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또, 65 질량% 이하가 바람직하고, 60 질량% 이하가 보다 바람직하고, 55 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 감광성 수지 조성물의 경화물 (패턴 등) 의 차광성이 우수하다. 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 이물질의 발생 억제 효과가 보다 우수한 경향이 있다.

[0071] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 40 질량% 초과 65 질량% 이하여도 되고, 45 ~ 60 질량% 여도 되고, 50 ~ 55 질량% 여도 된다.

[0072] (A) 안료의 전체 질량에 대한 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율은, 90 질량% 이상이 바람직하고, 95 질량% 이상이 보다 바람직하고, 99 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 여도 된다.

[0073] <(B) 분산제>

[0074] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (B) 분산제를 함유해도 된다.

[0075] (B) 분산제는, (A) 안료를 미세하게 분산시키고, 또한 그 분산 상태를 안정화시킨다.

[0076] (B) 분산제로는, 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하고, 나아가서는, 분산 안정성의 면에서 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 기 등의 관능기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하다. 1 급, 2 급 또는 3 급 아미노기 ; 4 급 암모늄염기 ; 피리딘, 피리미딘, 피라진 등의 함질소 헤테로 고리 유래의 기 등의 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제가 특히 바람직하다. 이들 염기성 관능기를 갖는 고분자 분산제를 사용함으로써, 분산성을 양호하게 할 수 있는 경향이 있다.

[0077] 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.

[0078] 분산제로는, 상품명으로, EFKA (등록상표. 에프카 케미컬즈 비브이 (EFKA) 사 제조), DISPERBYK (등록상표. 빅 케미사 제조), 디스파론 (등록상표. 쿠스모토 화성사 제조), SOLSPERSE (등록상표. 루브리콜사 제조), KP (신에츠 화학 공업사 제조), 폴리플로 또는 플로렌 (등록상표. 교에이샤 화학사 제조), 아지스퍼 (등록상표. 아지노모토 파인 테크노사 제조) 를 들 수 있다.

[0079] 이들의 고분자 분산제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0080] 밀착성 및 직선성의 면에서, 분산제는 염기성 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제 및/또는 아크릴계 고분자 분산제가 바람직하고, 우레탄계 고분자 분산제가 밀착성의 면에서 보다 바람직하다.

- [0081] 다른 양태로서, 분산성, 보존성의 면에서, 염기성 관능기를 갖는, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 결합을 갖는 고분자 분산제가 바람직하다.
- [0082] 고분자 분산제의 중량 평균 분자량(Mw)은, 700 이상이 바람직하고, 1000 이상이 보다 바람직하고, 또, 100000 이하가 바람직하고, 50000 이하가 보다 바람직하고, 30000 이하가 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 안료 농도가 높을 때라도 알칼리 현상성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0083] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 700 ~ 100000 이어도 되고, 700 ~ 50000 이어도 되고, 1000 ~ 30000 이어도 된다.
- [0084] 우레탄계 또는 아크릴계 고분자 분산제로는, 예를 들어, DISPERBYK 160 ~ 167, 182 시리즈 (모두 우레탄계), DISPERBYK 2000, 2001 (모두 아크릴계) (이상 모두 빅케미사 제조) 을 들 수 있다. 상기의 염기성 관능기를 갖고, 폴리에스테르 및/또는 폴리에테르 결합을 갖는 우레탄계 고분자 분산제로 중량 평균 분자량 30000 이하의 특히 바람직한 것으로서 DISPERBYK 167, 182 를 들 수 있다.
- [0085] 우레탄계 고분자 분산제로는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물과 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 반응 시킴으로써 얻어지는, 중량 평균 분자량 1000 ~ 200000 의 분산 수지를 들 수 있다.
- [0086] 폴리이소시아네이트 화합물로는, 파라페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트 ; 헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신메틸에스테르다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 다이머산다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트 ; 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), ω, ω' -다이소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 지환족 다이소시아네이트 ; 자일릴렌다이소시아네이트, α, α, α' , α' -테트라메틸자일릴렌다이소시아네이트 등의 방향 고리를 갖는 지방족 다이소시아네이트 ; 리신에스테르트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 비시클로헥탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트 등의 트리이소시아네이트, 및 이들의 3 량체, 물 부가물, 및 이들의 폴리올 부가물을 들 수 있다. 폴리이소시아네이트로는 유기 다이소시아네이트의 3 량체가 바람직하고, 톨릴렌다이소시아네이트의 3 량체와 이소포론다이소시아네이트의 3 량체가 보다 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0087] 이소시아네이트의 3 량체의 제조 방법으로는, 폴리이소시아네이트 화합물을 적당한 3 량화 촉매, 예를 들어, 제 3 급 아민류, 포스핀류, 알콕시드류, 금속 산화물, 카르복실산염류 등을 사용하여 이소시아네이트기의 부분적인 3 량화를 실시하고, 촉매독의 첨가에 의해 3 량화를 정지시킨 후, 미반응의 폴리이소시아네이트를 용제 추출, 박막 증류에 의해 제거하여 목적으로 하는 이소시아나이드기 함유 폴리이소시아네이트를 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0088] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물로는, 예를 들어, 폴리에테르글리콜, 폴리에스테르글리콜, 폴리카보네이트글리콜, 폴리올레핀글리콜 등, 및 이들의 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 화합물을 들 수 있다.
- [0089] 폴리에테르글리콜로는, 폴리에테르디올, 폴리에테르에스테르디올을 들 수 있다.
- [0090] 폴리에테르디올로는, 알킬렌옥사이드를 단독 또는 공중합시켜 얻어지는 화합물, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌-프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시헥사메틸렌글리콜, 폴리옥시옥타메틸렌글리콜을 들 수 있다.
- [0091] 폴리에테르에스테르디올로는, 에테르기 함유 디올 혹은 다른 글리콜과의 혼합물을 디카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응시키거나, 또는 폴리에스테르글리콜에 알킬렌옥사이드를 반응시킴으로써 얻어지는 것, 예를 들어 폴리(폴리옥시테트라메틸렌)아디페이트를 들 수 있다. 폴리에테르글리콜로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 이들의 화합물의 편말단 수산기가 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기로 알콕시화된 화합물이 바람직하다.
- [0092] 폴리에스테르글리콜로는, 예를 들어, 디카르복실산 (예를 들어, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 푸마르산, 말레산, 프탈산 등) 또는 그들의 무수물과, 글리콜 (예를 들어, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸

렌글리콜, 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-프로판디올, 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-알킬디아알칸올아민 등)을 중축합시켜 얻어진 화합물, 예를 들어, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 폴리에틸렌/프로필렌아디페이트 등, 또는 글리콜 또는 탄소수 1 ~ 25 의 1 가 알코올을 개시제로서 사용하여 얻어지는 폴리락톤디올 또는 폴리락톤모노올, 예를 들어, 폴리카프로락톤글리콜, 폴리메틸발레로락톤을 들 수 있다. 폴리에스테르글리콜로는, 폴리카프로락톤글리콜, 탄소수 1 ~ 25 의 알코올을 개시제로 한 폴리카프로락톤이 바람직하다.

- [0093] 폴리카보네이트글리콜로는, 예를 들어, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트를 들 수 있다.
- [0094] 폴리올레핀글리콜로는, 예를 들어, 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가형 폴리이소프렌글리콜을 들 수 있다.
- [0095] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0096] 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 화합물의 수평균 분자량은, 300 ~ 10000 이 바람직하고, 500 ~ 6000 이 보다 바람직하고, 1000 ~ 4000 이 더욱 바람직하다.
- [0097] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물에 있어서의 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.
- [0098] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물에 있어서의 3 급 아미노기는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 갖는 아미노기, 헤테로 고리 구조, 예를 들어, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리를 들 수 있다.
- [0099] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물을 예시한다면, 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.
- [0100] 3 급 아미노기가 함질소 헤테로 고리 구조인 경우의 함질소 헤테로 고리로는, 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 고리를 들 수 있고, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리가 바람직하다.
- [0101] 이미다졸 고리와 아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 히스티딘, 2-아미노이미다졸, 1-(2-아미노에틸)이미다졸을 들 수 있다.
- [0102] 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 있다.
- [0103] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물로는, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, 1-(3-아미노프로필)이미다졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸이 바람직하다.
- [0104] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0105] 우레탄계 고분자 분산제를 제조할 때의 원료의 바람직한 배합 비율은 폴리이소시아네이트 화합물 100 질량부에 대해, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 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. 상기의 배합 비율은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물 100 질량부에 대해, 동일 분자 내에 수산기를

1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물이 10 ~ 200 질량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물이 0.2 ~ 25 질량부가 바람직하고 ; 폴리아소시아네이트 화합물 100 질량부에 대해, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물이 20 ~ 190 질량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물이 0.2 ~ 25 질량부가 보다 바람직하고 ; 폴리아소시아네이트 화합물 100 질량부에 대해, 동일 분자 내에 수산기를 1 개 또는 2 개 갖는 수평균 분자량 300 ~ 10000 의 화합물이 30 ~ 180 질량부, 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물이 0.3 ~ 24 질량부가 더욱 바람직하다.

[0106] 우레탄계 고분자 분산제의 제조는 폴리우레탄 수지 제조에 관련된 공지된 방법에 따라 실시된다. 제조할 때에 사용하는 용매로는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소프로판올 등의 케톤류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산셀로솔브 등의 에스테르류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산 등의 탄화수소류 ; 디아세톤알코올, 이소프로판올, 제 2 부탄올, 제 3 부탄올 등 일부의 알코올류 ; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 염화물 ; 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르류 ; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰사이드 등의 비프로톤성 극성 용매가 사용된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0107] 우레탄계 고분자 분산제의 제조시에, 우레탄화 반응 촉매를 사용해도 된다. 우레탄화 반응 촉매로는, 예를 들어, 디부틸틴디라우레이트, 디옥틸틴디라우레이트, 디부틸틴디옥토에이트, 스테너스옥토에이트 등의 주석계 ; 철아세틸아세토네이트, 염화제 2 철 등의 철계 ; 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 3 급 아민계를 들 수 있다.

[0108] 동일 분자 내에 활성 수소와 3 급 아미노기를 갖는 화합물의 도입량은, 반응 후의 아민가로, 바람직하게는 1 ~ 100 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 5 ~ 95 mgKOH/g 로 제어하는 것이 바람직하다. 아민가를 상기 하한값 이상으로 함으로써 분산성이 양호해지는 경향이 있다. 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0109] 아민가는, 시료 중의 용매를 제외한 고형분 1 g 당의 염기량과 당량의 KOH 의 질량으로 나타내고, 다음의 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0110] 100 mL 의 비커에 시료의 0.5 ~ 1.5 g 을 정밀 칭량하고, 50 mL 의 아세트산으로 용해한다. pH 전극을 구비한 자동 적정 장치를 사용하여, 이 용액을 0.1 mol/L 의 HClO_4 (과염소산) 아세트산 용액에서 중화 적정한다. 적정 pH 곡선의 변곡점을 적정 종점으로 하여, 다음 식에 의해 아민가를 구한다.

[0111] 아민가 [mgKOH/g] = $(561 \times V)/(W \times S)$

[0112] [단, W : 분산제 시료 칭취량 (稱取量) [g], V : 적정 종점에서의 적정량 [mL], S : 분산제 시료의 고형분 농도 [질량%] 를 나타낸다.]

[0113] 고분자 분산제에 이소시아네이트기가 잔존하는 경우에는, 추가로, 알코올이나 아미노 화합물로 이소시아네이트기를 소비하면, 생성물의 시간 경과적 안정성이 높아지므로 바람직하다.

[0114] 우레탄계 고분자 분산제의 중량 평균 분자량 (M_w) 은, 1000 ~ 200000 이 바람직하고, 2000 ~ 100000 이 보다 바람직하고, 3000 ~ 50000 이 더욱 바람직하다. 상한으로는 30000 이하가 특히 바람직하다. M_w 가 상기 하한값 이상이면, 분산성 및 분산 안정성이 양호해지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 용해성이 양호해지는 경향이 있다.

[0115] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1000 ~ 30000 이어도 되고, 2000 ~ 30000 이어도 되고, 3000 ~ 30000 이어도 된다.

[0116] 특히 M_w 가 30000 이하이면, 특히 안료 농도가 높은 경우에도, 알칼리 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 이와 같은 시판되는 우레탄 분산제로는, 예를 들어, DISPERBYK 167, 182 (빅케미사) 를 들 수 있다.

[0117] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 (B) 분산제를 함유하는 경우, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (B) 분산제의 함유 비율은, 3 질량% 이상이 바람직하고, 4.5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 15 질량% 이하가 바람직하고, 13.5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 12 질량% 이하가 더욱 바람직하다. (B) 분산제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 안료의 분산 안정성이 향상되고, 감광성 수지 조성물의 10 % 침강 속도 평균값이 작아지는 경향이 있다. (B) 분산제의 함유 비율

이 상기 상한값 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 현상성이 보다 우수한 경향이 있다.

- [0118] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 3 ~ 12 질량% 여도 되고, 4.5 ~ 13.5 질량% 여도 되고, 6 ~ 15 질량% 여도 된다.
- [0119] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 (B) 분산제를 함유하는 경우, (A) 안료와 (B) 분산제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 ((A) 안료/(B) 분산제) 은, 6.5 이하가 바람직하고, 6.0 이하가 보다 바람직하고, 5.5 이하가 더욱 바람직하고, 또, 4.0 이상이 바람직하고, 4.5 이상이 보다 바람직하고, 5.0 이상이 더욱 바람직하다. (A) 안료/(B) 분산제가 상기 상한값 이하이면, (A) 안료의 분산 안정성이 향상되고, 감광성 수지 조성물의 10 % 침강 속도 평균값이 작아지는 경향이 있다. (A) 안료/(B) 분산제가 상기 하한값 이상이면, 현상 용해성이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0120] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4.0 ~ 6.5 여도 되고, 4.5 ~ 6.0 이어도 되고, 5.0 ~ 5.5 여도 된다.
- [0121] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 (B) 분산제를 함유하는 경우, 카본 블랙 (a1) 과 (B) 분산제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 (카본 블랙 (a1)/(B) 분산제) 은, 6.5 이하가 바람직하고, 6.0 이하가 보다 바람직하고, 5.5 이하가 더욱 바람직하고, 또, 4.0 이상이 바람직하고, 4.5 이상이 보다 바람직하고, 5.0 이상이 더욱 바람직하다. 카본 블랙 (a1)/(B) 분산제가 상기 상한값 이하이면, 카본 블랙 (a1) 의 분산 안정성이 향상되고, 감광성 수지 조성물의 10 % 침강 속도 평균값이 작아지는 경향이 있다. 카본 블랙 (a1)/(B) 분산제가 상기 하한값 이상이면, 현상 용해성이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0122] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4.0 ~ 6.5 여도 되고, 4.5 ~ 6.0 이어도 되고, 5.0 ~ 5.5 여도 된다.
- [0123] <(C) 분산 보조제>
- [0124] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (A) 안료의 분산 안정성의 향상을 위해서, (C) 분산 보조제를 함유해도 된다.
- [0125] (C) 분산 보조제로는, 예를 들어, 안료 유도체를 들 수 있다. 안료 유도체로는, 예를 들어, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리논계, 벤즈이미다졸론계, 퀴노프탈론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 안트라퀴논계, 인단트렌계, 페릴렌계, 페리논계, 디케토피롤로피롤계, 디옥사진계의 유도체를 들 수 있지만, 그 중에서도 프탈로시아닌계, 퀴노프탈론계가 바람직하다.
- [0126] 안료 유도체의 치환기로는, 술폰산기, 술폰아미드기 및 그 4 급 염, 프탈이미드메틸기, 디알킬아미노알킬기, 수산기, 카르복시기, 아미드기 등이 안료 골격에 직접 또는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기 등을 개재하여 결합한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 술폰산기이다. 또, 이들 치환기는 하나의 안료 골격으로 복수 치환되어 있어도 된다.
- [0127] 안료 유도체로는, 프탈로시아닌의 술폰산 유도체, 퀴노프탈론의 술폰산 유도체, 안트라퀴논의 술폰산 유도체, 퀴나크리논의 술폰산 유도체, 디케토피롤로피롤의 술폰산 유도체, 디옥사진의 술폰산 유도체를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0128] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 (C) 분산 보조제를 함유하는 경우, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (C) 분산 보조제의 함유 비율은, 0.2 질량% 이상이 바람직하고, 0.4 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.6 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 2.5 질량% 이하가 바람직하고, 1.8 질량% 이하가 보다 바람직하고, 1.1 질량% 이하가 더욱 바람직하다. (C) 분산 보조제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 분산성 안정성이 보다 우수한 경향이 있다. (C) 분산 보조제의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 현상성이 안정되고, 기판 밀착성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0129] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.2 ~ 2.5 질량% 여도 되고, 0.4 ~ 1.8 질량% 여도 되고, 0.6 ~ 1.1 질량% 여도 된다.
- [0130] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 (C) 분산 보조제를 함유하는 경우, (A) 안료와 (C) 분산 보조제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 ((A) 안료/(C) 분산 보조제) 은, 10 이상이 바람직하고, 25 이상이 보다 바람직하고, 50 이상이 더욱 바람직하고, 또, 200 이하가 바람직하고, 100 이하가 보다 바람직하고, 75 이하가 더욱 바람직하다. (A) 안료/(C) 분산 보조제가 상기 하한값 이상이면, 현상성이 안정되고, 기판 밀착성이 보다 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 분산 안정성이 보다 우수한 경향이 있다.

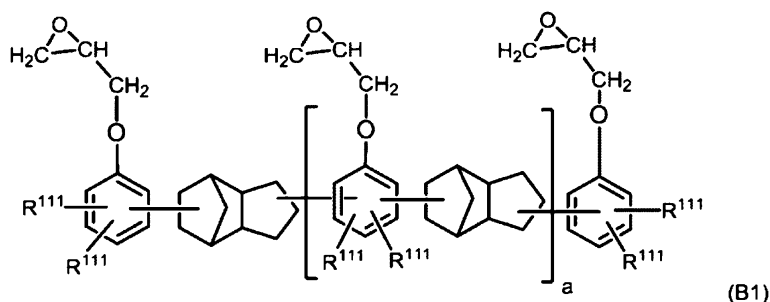
- [0131] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 200 이어도 되고, 25 ~ 100 이어도 되고, 50 ~ 75 여도 된다.
- [0132] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 (C) 분산 보조제를 함유하는 경우, 카본 블랙 (a1) 과 (C) 분산 보조제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 (카본 블랙 (a1)/(C) 분산 보조제) 은, 10 이상이 바람직하고, 25 이상이 보다 바람직하고, 50 이상이 더욱 바람직하고, 또, 200 이하가 바람직하고, 100 이하가 보다 바람직하고, 75 이하가 더욱 바람직하다. 카본 블랙 (a1)/(C) 분산 보조제가 상기 하한값 이상이면, 현상성이 안정되고, 기판 밀착성이 보다 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 분산 안정성이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0133] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 200 이어도 되고, 25 ~ 100 이어도 되고, 50 ~ 75 여도 된다.
- [0134] <(D) 알칼리 가용성 수지>
- [0135] (D) 알칼리 가용성 수지로는, 알칼리 가용성을 나타내는 수지이면 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 카르복시기 또는 수산기를 포함하는 수지를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지, 아크릴계 수지, 카르복시기 함유 에폭시 수지, 카르복시기 함유 우레탄 수지, 노볼락계 수지, 폴리비닐페놀계 수지를 들 수 있다. 특히,
- [0136] (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지
- [0137] (D2) 아크릴 공중합 수지
- [0138] 가 우수한 제판성의 관점에서 바람직하게 사용된다. 이들은 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0139] <(D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지>
- [0140] (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지는, 에폭시 화합물 (에폭시 수지) 과 α, β -불포화 모노카르복실산 및/또는 에스테르 부분에 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 반응에 의해 생성된 수산기를, 추가로 다염기산 및/또는 그 무수물 등의 수산기와 반응할 수 있는 치환기를 2 개 이상 갖는 화합물과 반응시켜 얻어지는 수지이다.
- [0141] 다염기산 및/또는 그 무수물을 수산기와 반응시키기 전에, 수산기와 반응할 수 있는 치환기를 2 개 이상 갖는 화합물을 반응시킨 후, 다염기산 및/또는 그 무수물을 반응시켜 얻어지는 수지도, (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지에 포함된다.
- [0142] 상기 반응으로 얻어진 수지의 카르복시기에, 추가로 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도, (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지에 포함된다.
- [0143] 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지는 화학 구조상, 실질적으로 에폭시기를 갖지 않고, 또한 「(메트)아크릴레이트」에 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 화합물 (에폭시 수지) 이 원료이고, 또한, 「(메트)아크릴레이트」가 대표 예이므로 관용에 따라 이와 같이 명명되고 있다.
- [0144] (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지로는, 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 (D1-1) 및/또는 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 (D1-2) (이하 「카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지」라고 칭하는 경우가 있다)가 현상성, 신뢰성의 관점에서 바람직하게 사용된다.
- [0145] (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지로는, 아웃 가스의 관점에서, 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0146] <에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 (D1-1)>
- [0147] 에폭시 수지에 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르를 부가시키고, 추가로, 다염기산 및/또는 그 무수물을 반응시키는 것에 의해 얻어진 알칼리 가용성 수지.
- [0148] <에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 (D1-2)>
- [0149] 에폭시 수지에 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르를 부가시키고, 또한, 다가 알코올, 및 다염기산 및/또는 그 무수물과 반응시키는 것에 의해 얻어진 알칼리 가용성 수지.

[0150] 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 에피할로하이드린을 반응시켜 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다. 페놀성 화합물로는, 2 가 혹은 2 가 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 바람직하고, 단량체여도 되고 중합체여도 된다.

[0151] 원료가 되는 에폭시 수지의 종류로는, 예를 들어, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 트리스페놀메탄형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌 노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔과 페놀 또는 크레졸의 중부가 반응물과 에피할로하이드린의 반응 생성물인 에폭시 수지, 아다만틸기 함유 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지를 바람직하게 사용할 수 있고, 주사슬에 방향족 고리를 갖는 것을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0152] 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의 「JER (등록상표, 이하 동일.) 828」, 「JER1001」, 「JER1002」, 「JER1004」 등), 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 알코올성 수산기와 에피클로로하이드린의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화학사 제조의 「NER-1302」 (에폭시 당량 323, 연화점 76 °C)), 비스페놀 F 형 수지 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의 「JER807」, 「EP-4001」, 「EP-4002」, 「EP-4004」 등), 비스페놀 F 형 에폭시 수지의 알코올성 수산기와 에피클로로하이드린의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화학사 제조의 「NER-7406」 (에폭시 당량 350, 연화점 66 °C)), 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 비페닐글리시딜에테르 (예를 들어, 미츠비시 케미컬사 제조의 「YX-4000」), 페놀 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화학사 제조의 「EPPN-201」, 미츠비시 케미컬사 제조의 「EP-152」, 「EP-154」, 다우 케미컬사 제조의 「DEN-438」), (o, m, p-)크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화학사 제조의 「EOCN (등록상표, 이하 동일.) -102S」, 「EOCN-1020」, 「EOCN-104S」), 트리글리시딜이소시아누레이트 (예를 들어, 닛산 화학사 제조의 「TEPIC (등록상표)」), 트리스페놀메탄형 에폭시 수지 (예를 들어, 닛폰 화학사 제조의 「EPPN (등록상표, 이하 동일.) -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」, 닛폰 화학사 제조의 「NC-7300」), 하기 일반식 (B1) ~ (B4) 로 나타내는 에폭시 수지를 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 하기 일반식 (B1) 로 나타내는 에폭시 수지로서 닛폰 화학사 제조의 「XD-1000」, 하기 일반식 (B2) 로 나타내는 에폭시 수지로서 닛폰 화학사 제조의 「NC-3000」, 하기 일반식 (B3) 으로 나타내는 에폭시 수지로서 오사카 유기 화학 공업사 제조의 「E-201」, 하기 일반식 (B4) 로 나타내는 에폭시 수지로서 신닛테츠 주금 화학사 제조의 「ESF-300」을 들 수 있다.

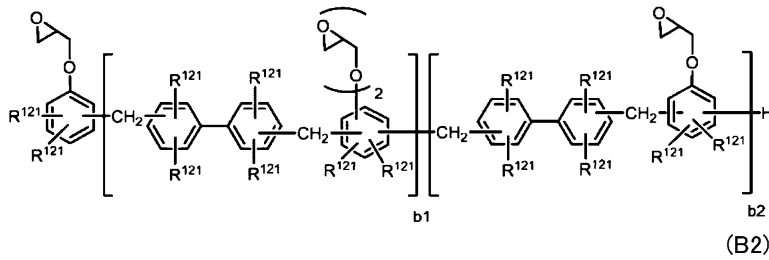
[0153] [화학식 1]



[0154]

[0155] 식 (B1) 에 있어서, a 는 평균값이고, 0 ~ 10 의 수를 나타내고, R¹¹¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다. 또한, 1 분자 중에 존재하는 복수의 R¹¹¹ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

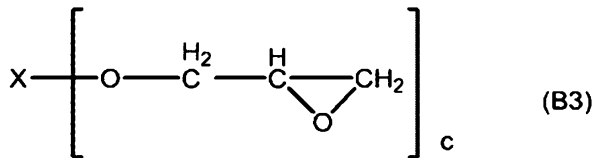
[0156] [화학식 2]



[0157]

[0158] 식 (B2) 에 있어서, b1 및 b2 는 각각 독립적으로 평균값이고, 0 ~ 10 의 수를 나타내고, R¹²¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 또는 비페닐기를 나타낸다. 또한, 1 분자 중에 존재하는 복수의 R¹²¹ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

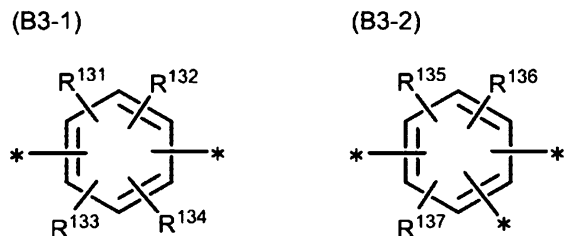
[0159] [화학식 3]



[0160]

[0161] 식 (B3) 에 있어서, X 는 하기 일반식 (B3-1) 또는 (B3-2) 로 나타내는 연결기를 나타낸다. 단, 분자 구조 중에 1 개 이상의 아다만탄 구조를 포함한다. c 는 2 또는 3 을 나타낸다.

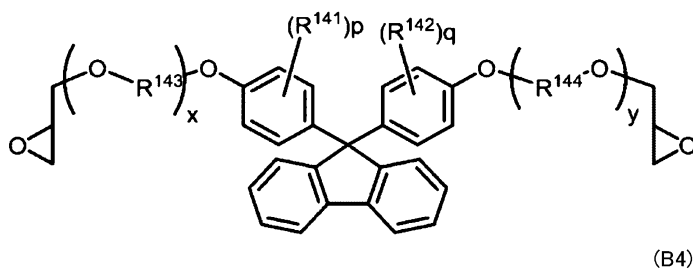
[0162] [화학식 4]



[0163]

[0164] 식 (B3-1) 및 (B3-2) 에 있어서, R¹³¹ ~ R¹³⁴ 및 R¹³⁵ ~ R¹³⁷ 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 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.

[0165] [화학식 5]



[0166]

[0167] 식 (B4) 에 있어서, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, R¹⁴¹ 및 R¹⁴² 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 할로젠 원자를 나타내고, R¹⁴³ 및 R¹⁴⁴ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기를 나타내고, x 및 y 는 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타낸다.

- [0168] 에폭시 수지로는, 식 (B1) ~ (B4) 중 어느 것으로 나타내는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0169] α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, o-, m- 또는 p-비닐벤조산, (메트)아크릴산의 α 위치 할로알킬, 알콕실, 할로겐, 니트로, 시아노 치환체 등의 모노카르복실산 ; 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸 아디프산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸말레산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필아디프산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필테트라하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필 말레산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸아디프산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸 하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시부틸말레산(메트), 아크릴산에 ϵ - 카프로락톤, β -프로피오락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 등의 락톤류를 부가시킨 것인 단량체 ; 혹은 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트에 (무수) 숙신산, (무수) 프탈산, (무수) 말레산 등의 산 (무수물) 을 부가시킨 단량체 ; (메트)아크릴산 다이머 ; 를 들 수 있다.
- [0170] 이것들 중, 감도의 점에서 (메트)아크릴산이 바람직하다.
- [0171] 에폭시 수지에 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르를 부가시키는 방법으로는, 공지된 수법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 에스테르화 촉매의 존재하, 50 ~ 150 °C 의 온도에서, α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르와 에폭시 수지를 반응시킬 수 있다. 여기서 사용하는 에스테르화 촉매로는, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 벤질디메틸아민, 벤질디에틸아민 등의 3 급 아민, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 도데실트리메틸암모늄클로라이드 등의 4 급 암모늄염을 사용할 수 있다.
- [0172] 에폭시 수지, α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르, 및 에스테르화 촉매의 각 성분은, 각 성분을 1 종씩 선택하여 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0173] α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 사용량은, 에폭시 수지의 에폭시기 1 당량에 대해 0.5 ~ 1.2 당량이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.7 ~ 1.1 당량이다. α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 사용량을 상기 하한값 이상으로 함으로써 불포화기의 도입량의 부족을 억제할 수 있어, 계속되는 다염기산 및/또는 그 무수물과의 반응도 충분한 것으로 하기 쉬운 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 미반응물의 잔존을 억제할 수 있어, 경화 특성을 양호한 것으로 하기 쉬운 경향이 확인된다.
- [0174] 다염기산 및/또는 그 무수물로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산, 및 이들의 무수물을 들 수 있다.
- [0175] 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산, 또는 이들의 무수물이다. 특히 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산, 무수 테트라하이드로프탈산, 또는 비페닐테트라카르복실산 2 무수물이다.
- [0176] 다염기산 및/또는 그 무수물의 부가 반응은, 공지된 수법을 사용하여 실시할 수 있고, 에폭시 수지로는 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 부가 반응과 동일한 조건하에서, 계속 반응시켜 목적물을 얻을 수 있다. 다염기산 및/또는 그 무수물 성분의 부가량은, 생성되는 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 산가가 10 ~ 150 mgKOH/g 이 되는 정도인 것이 바람직하고, 나아가 20 ~ 140 mgKOH/g 이 되는 정도인 것이 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 알칼리 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 경화 성능이 양호해지는 경향이 있다.
- [0177] 다염기산 및/또는 그 무수물의 부가 반응시에, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 1,2,3-프로판트리올 등의 다관능 알코올 (다가 알코올) 을 첨가하여, 다분기 구조를 도입한 것으로 해도 된다. 이 경우, 다염기산 및/또는 그 무수물과 다관능 알코올의 혼합 순서에 특별히 제한은 없다. 가온에 의해, 에폭시 수지와 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 카르복시기를 갖는 α, β -불포화 모노카르복실산에스테르의 반응물과 다관능 알코올의 혼합물 중에 존재하는 어느 수산기에 대해 다염기산

및/또는 그 무수물이 부가 반응한다.

[0178] 다가 알코올을 사용함으로써, (D1) 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 분자량을 증대시켜, 분자 중에 분기를 도입할 수 있고, 분자량과 점도의 밸런스를 취할 수 있는 경향이 있다. 또, 분자 중으로의 산기의 도입률을 늘릴 수 있고, 감도나 밀착성 등의 밸런스를 취하기 쉬운 경향이 있다.

[0179] 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지로는, 전술한 것 이외에, 예를 들어, 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0022955호에 기재된 것을 들 수 있다.

[0180] 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw) 은 바람직하게는 1000 이상, 보다 바람직하게는 1500 이상, 더욱 바람직하게는 2000 이상, 보다 더 바람직하게는 3000 이상, 특히 바람직하게는 4000 이상, 특히 바람직하게는 5000 이상이다. 또, 바람직하게는 30000 이하, 보다 바람직하게는 20000 이하, 더욱 바람직하게는 15000 이하이다.

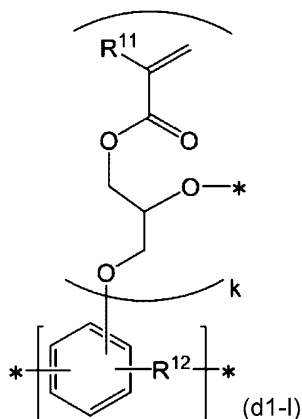
상기 하한값 이상으로 함으로써 현상액에 대한 용해성이 지나치게 높아지는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다.

상기 상한값 이하로 함으로써 현상액에 대한 용해성이 양호한 것으로 하기 쉬운 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1000 ~ 30000 이어도 되고, 1500 ~ 20000 이어도 되고, 1500 ~ 15000 이어도 되고, 2000 ~ 15000 이어도 된다.

[0181] 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 20 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 100 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하다. 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 용해성이 향상되고, 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감광성 수지 조성물의 잔막률이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 20 ~ 200 mgKOH/g 이어도 되고, 60 ~ 150 mgKOH/g 이어도 되고, 80 ~ 130 mgKOH/g 이어도 되고, 100 ~ 130 mgKOH/g 이어도 된다.

[0182] 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 화학 구조는 특별히 한정되지 않지만, 현상성, 신뢰성의 관점에서, 하기 일반식 (d1-I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 (이하, 「(d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지」 라고 약기하는 경우가 있다) 및/또는 하기 일반식 (d1-II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 (이하, 「(d1-II) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지」 라고 약기하는 경우가 있다) 를 함유하는 것이 바람직하다.

[0183] [화학식 6]

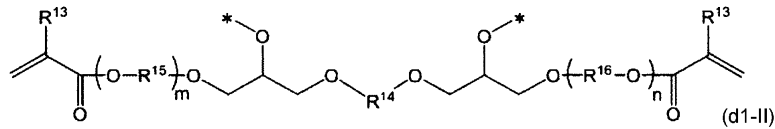


[0184]

[0185] 식 (d1-I) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기를 나타내고, k 는 1 또는 2 를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.

[0186] 식 (d1-I) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0187] [화학식 7]

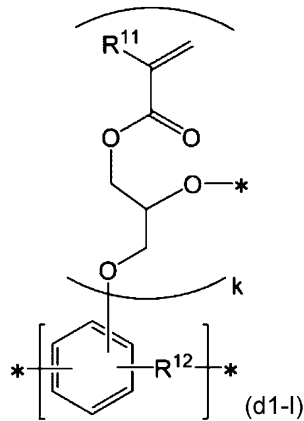


[0188]

[0189] 식 (d1-II) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{14} 는, 고리형 탄화수소를 측사슬로서 갖는 2 개의 탄화수소를 나타내고, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 지방족기를 나타내고, m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.

[0190] <(d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지>

[0191] [화학식 8]



[0192]

[0193] 식 (d1-I) 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 탄화수소를 나타내고, k 는 1 또는 2 를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.

[0194] 식 (d1-I) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0195] (R^{12})

[0196] 상기 식 (d1-I) 에 있어서, R^{12} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 탄화수소를 나타낸다.

[0197] 2 개의 탄화수소로는, 2 개의 지방족기, 2 개의 방향족 고리기, 1 이상의 2 개의 지방족기와 1 이상의 2 개의 방향족 고리기를 연결한 기를 들 수 있다.

[0198] 2 개의 지방족기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형의 지방족기를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 지방족기가 바람직하다. 한편 노광부로의 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 지방족기가 바람직하다. 그 탄소수는 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다. 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20 이어도 되고, 1 ~ 15 여도 되고, 1 ~ 10 이어도 된다.

[0199] 2 개의 직사슬형의 지방족기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n -프로필렌기, n -부틸렌기, n -펜틸렌기, n -헥실렌기, n -헵틸렌기를 들 수 있다. 골격의 강직성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0200] 2 개의 분기 사슬형의 지방족기로는, 전술한 2 개의 직사슬형의 지방족기에, 측사슬로서, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기를 갖는 구조를 들 수 있다.

[0201] 2 개의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다

바람직하다. 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 되고, 기관 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0202] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 12 여도 되고, 1 ~ 10 이어도 되고, 2 ~ 10 이어도 된다.

[0203] 2 개의 고리형의 지방족기로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헥탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 디시클로펜타디엔, 디시클로펜탄 등의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 골격의 강직성의 관점에서, 디시클로펜타디엔 고리, 디시클로펜탄 고리, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

[0204] 2 개의 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.

[0205] 2 개의 방향족 고리기로는, 2 개의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 개의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다. 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 20 이어도 되고, 5 ~ 15 여도 되고, 6 ~ 10 이어도 된다.

[0206] 2 개의 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 개의 방향족 탄화수소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자격을 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.

[0207] 2 개의 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 개의 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 2 개의 유리 원자격을 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.

[0208] 패터닝 특성의 관점에서, 2 개의 유리 원자격을 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자격을 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.

[0209] 2 개의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0210] 1 이상의 2 개의 지방족기와 1 이상의 2 개의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 개의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 개의 방향족 고리기를 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.

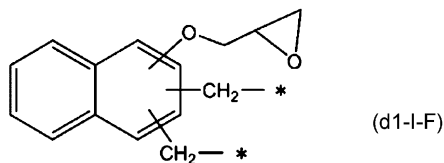
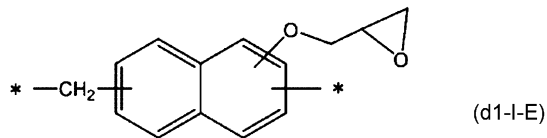
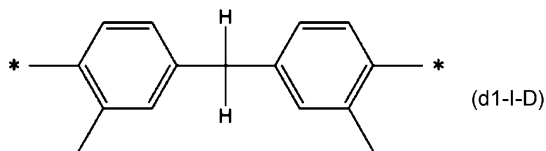
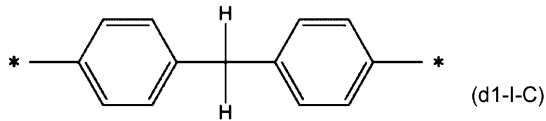
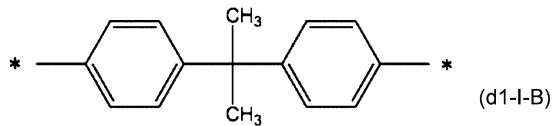
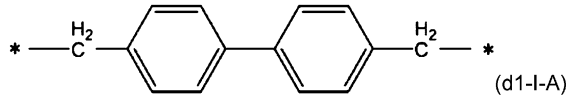
[0211] 2 개의 지방족기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.

[0212] 2 개의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호

해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.

[0213] 1 이상의 2 개의 지방족기와 1 이상의 2 개의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 예를 들어, 하기 식 (d1-I-A) ~ (d1-I-F) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 골격의 강직성과 막의 소수화의 관점에서, 하기 식 (d1-I-A) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0214] [화학식 9]



[0215]

[0216] 식 (d1-I) 에 있어서, k 는 1 또는 2 를 나타낸다. 밀착성, 패터닝성의 관점에서 k 는 1 이 바람직하다. NMP 내성의 관점에서 k 는 2 가 바람직하다. 또, (d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트 중에 k 가 1 인 부분 구조와, k 가 2 인 부분 구조의 양방이 함유되어 있어도 된다.

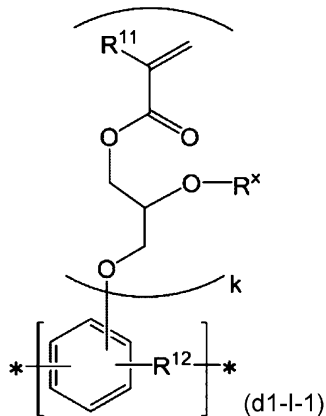
[0217] 식 (d1-I) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0218] 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.

[0219] 패터닝 특성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0220] 식 (d1-I) 로 나타내는 부분 구조는, 합성의 간이성의 관점에서, 하기 일반식 (d1-I-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0221] [화학식 10]



[0222]

[0223] 식 (d1-I-1) 중, R^{11} , R^{12} 및 k 는, 식 (d1-I) 과 동일한 의미이고, R^x 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타내고, $*$ 는 결합손을 나타낸다.

[0224] 식 (d1-I-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0225] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 개 제거한 1 개의 기를 의미한다. 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0226] 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0227] 식 (d1-I-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 치환기로는, 식 (d1-I) 중의 벤젠 고리에 대해 예시한 것을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0228] (d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 1 분자 중에 포함되는, 식 (d1-I-1) 로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 되며, 예를 들어, R^x 가 수소 원자인 것과, R^x 가 다염기산 잔기인 것이 혼재되어 있어도 된다.

[0229] (d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 1 분자 중에 포함되는, 식 (d1-I) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하다. 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20 이어도 되고, 1 ~ 15 여도 되고, 3 ~ 15 여도 된다.

[0230] (d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 1000 이상이 바람직하고, 1500 이상이 보다 바람직하고, 2000 이상이 더욱 바람직하고, 3000 이상이 보다 더 바람직하고, 4000 이상이 특히 바람직하고, 5000 이상이 가장 바람직하고, 또, 30000 이하가 바람직하고, 20000 이하가 보다 바람직하고, 15000 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 감광성 수지 조성물의 잔막물이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 현상액에 대한 용해성이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1000 ~ 30000 이어도 되고, 1500 ~ 2000 이어도 되고, 1500 ~ 15000 이어도 되고, 2000 ~ 1500 이어도 된다.

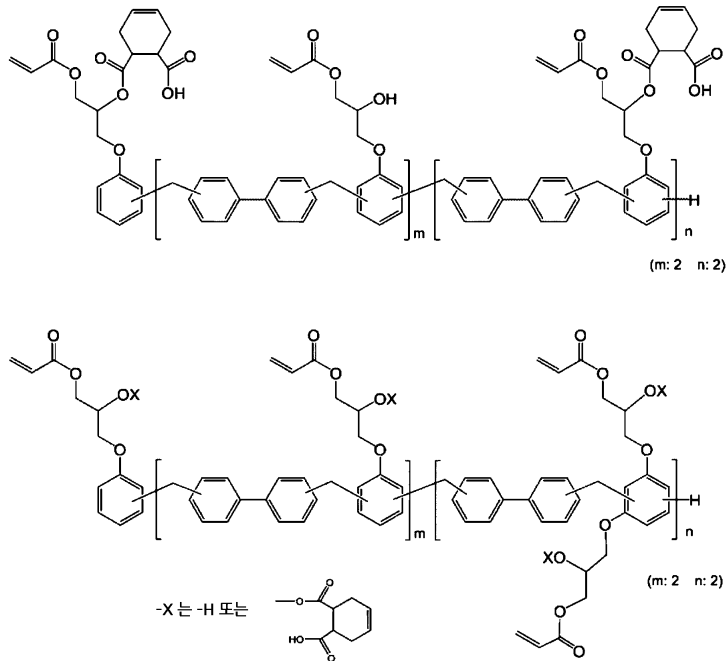
[0231] (d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의, 산가는 특별히 한정되지 않지만, 20 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 100 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하다. 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값

이상으로 함으로써 현상 용해성이 향상되고, 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감광성 수지 조성물의 잔막률이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 20 ~ 200 mgKOH/g 이어도 되고, 60 ~ 150 mgKOH/g 이어도 되고, 80 ~ 130 mgKOH/g 이어도 되고, 100 ~ 130 mgKOH/g 이어도 된다.

[0232] 이하에 (d1-I) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 구체예를 든다.

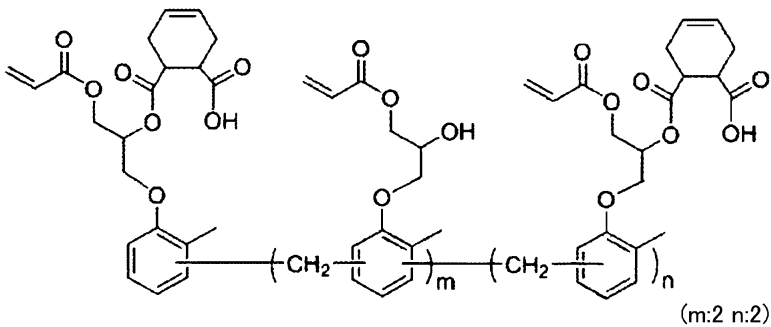
또한, 예 중의 * 는 결합손을 나타낸다.

[0233] [화학식 11]



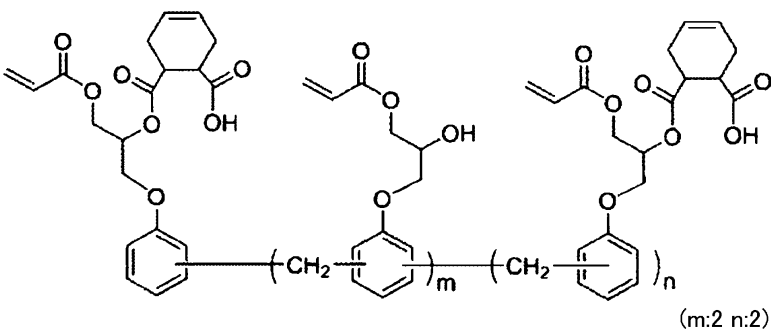
[0234]

[0235] [화학식 12]



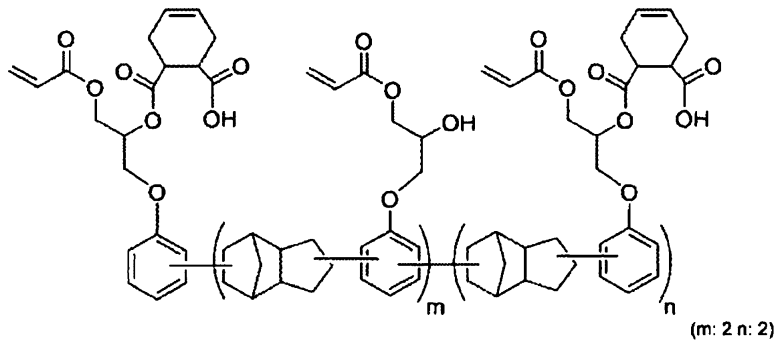
[0236]

[0237] [화학식 13]



[0238]

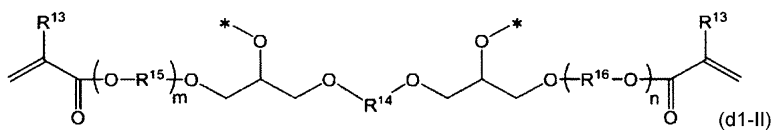
[0239] [화학식 14]



[0240]

[0241] <(d1-II) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지>

[0242] [화학식 15]



[0243]

[0244] 식 (d1-II) 중, R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 개의 탄화수소기를 나타내고, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 지방족기를 나타내고, m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.

[0245] (R^{14})

[0246] 식 (d1-II) 에 있어서, R^{14} 는, 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 개의 탄화수소기를 나타낸다.

[0247] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0248] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다.

또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다.

상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.

[0249] 지방족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40 이어도 되고, 4 ~ 30 이어도 되고, 6 ~ 20 이어도 되고, 8 ~ 15 여도 된다.

[0250] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헥탄 고리, 시클로데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리를 들 수 있다. 광광성 수지 조성물의 잔막물과 해상성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0251] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 4 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 4 여도 되고, 2 ~ 4 여도 되고, 3 ~ 4 여도 된다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

- [0252] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 방향족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하고, 10 이상이 보다 더 바람직하고, 12 이상이 특히 바람직하다. 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40 이어도 되고, 6 ~ 40 이어도 되고, 8 ~ 30 이어도 되고, 10 ~ 20 이어도 되고, 12 ~ 15 여도 된다.
- [0253] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페틸렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프렌 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 패터닝 특성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.
- [0254] 고리형 탄화수소기를 측사슬로서 갖는 2 개의 탄화수소기에 있어서의, 2 개의 탄화수소기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2 개의 지방족기, 2 개의 방향족 고리기, 1 이상의 2 개의 지방족기와 1 이상의 2 개의 방향족 고리기를 연결한 기를 들 수 있다.
- [0255] 2 개의 지방족기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형의 지방족기를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 지방족기가 바람직하고, 한편 노광부로의 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 지방족기가 바람직하다. 그 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다. 또, 25 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 25 여도 되고, 3 ~ 20 이어도 되고, 6 ~ 15 여도 된다.
- [0256] 2 개의 직사슬형의 지방족기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기를 들 수 있다. 골격의 강직성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.
- [0257] 2 개의 분기 사슬형 지방족기로는, 예를 들어, 전술한 2 개의 직사슬형 지방족기에, 측사슬로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기를 갖는 구조를 들 수 있다.
- [0258] 2 개의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 되고, 기관 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다.
- [0259] 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.
- [0260] 2 개의 고리형의 지방족기로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리의 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 골격의 강직성의 관점에서, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.
- [0261] 2 개의 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.
- [0262] 2 개의 방향족 고리기로는, 2 개의 방향족 탄화수소 고리기 및 2 개의 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다. 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 30 이어도 되고, 5 ~ 20 이어도 되고, 6 ~ 15 여도 된다.

- [0263] 2 개의 방향족 탄화수소 고리기에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 개의 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, 아세나프렌 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다.
- [0264] 2 개의 방향족 복소 고리기에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 단고리여도 되고 축합 고리여도 된다. 2 개의 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. 패터닝 특성의 관점에서, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 바람직하고, 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리가 보다 바람직하다.
- [0265] 2 개의 방향족 고리기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.
- [0266] 1 이상의 2 개의 지방족기와 1 이상의 2 개의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 전술한 2 개의 지방족기를 1 이상과, 전술한 2 개의 방향족 고리기를 1 이상을 연결한 기를 들 수 있다.
- [0267] 2 개의 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 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.
- [0268] 2 개의 방향족 고리기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.
- [0269] 1 이상의 2 개의 지방족기와 1 이상의 2 개의 방향족 고리기를 연결한 기로는, 예를 들어, 전술한 식 (d1-I-A) ~ (d1-I-F) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 골격의 강직성과 막의 소수화의 관점에서, 식 (d1-I-C) 로 나타내는 기가 바람직하다.
- [0270] 이들 2 개의 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.
- [0271] (R^{15} , R^{16})
- [0272] 식 (d1-II) 에 있어서, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 지방족기를 나타낸다.
- [0273] 2 개의 지방족기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형의 지방족기를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서는 직사슬형의 지방족기가 바람직하고, 한편 노광부로의 현상액의 침투 저감의 관점에서는 고리형의 지방족기가 바람직하다. 그 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다. 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어렵고, 기관으로의 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다.

예를 들어, 1 ~ 20 이어도 되고, 3 ~ 15 여도 되고, 6 ~ 10 이어도 된다.

[0274] 2 개의 직사슬형의 지방족기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기를 들 수 있다. 골격의 강직성의 관점에서, 메틸렌기가 바람직하다.

[0275] 2 개의 분기 사슬형의 지방족기로는, 전술한 2 개의 직사슬형의 지방족기에, 측사슬로서, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기를 갖는 구조를 들 수 있다.

[0276] 2 개의 고리형의 지방족기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 또, 12 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 되고, 기관 밀착성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0277] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 12 여도 되고, 2 ~ 10 이어도 된다.

[0278] 2 개의 고리형의 지방족기로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리, 시클로데칸 고리, 시클로도데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 디시클로펜타디엔 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기를 들 수 있다. 골격의 강직성의 관점에서, 디시클로펜타디엔 고리, 아다만탄 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다.

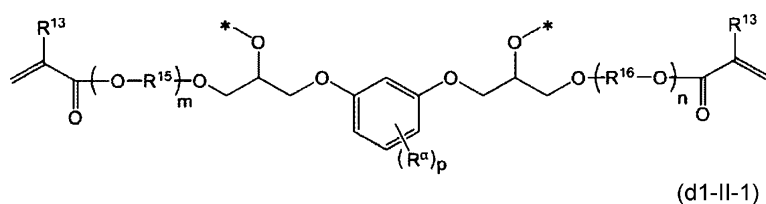
[0279] 2 개의 지방족기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 합성 용이성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

[0280] (m, n)

[0281] 식 (d1-II) 에 있어서, m 및 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 패터닝 적정이 양호해지고, 현상시에 발생하는 표면 거칠기 발생되기 어려워지는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다. 현상성의 관점에서 m 및 n 이 0 인 것이 바람직하다. 패터닝 적정, 현상시에 발생하는 표면 거칠기를 억제하는 관점에서 m 및 n 이 1 이상인 것이 바람직하다.

[0282] 식 (d1-II) 로 나타내는 부분 구조는, 기관으로의 밀착성의 관점에서, 하기 일반식 (d1-II-1) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0283] [화학식 16]



[0284]

[0285] 식 (d1-II-1) 중, R^{13} , R^{15} , R^{16} , m 및 n 은 식 (d1-II) 와 동일한 의미이고, R^a 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 1 개의 고리형 탄화수소기를 나타내고, p 는 1 이상의 정수를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다. 식 (d1-II-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0286] (R^a)

[0287] 식 (d1-II-1) 에 있어서, R^a 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0288] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0289] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 또, 6 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠기 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합

할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 6 이어도 되고, 1 ~ 4 여도 되고, 1 ~ 3 이어도 되고, 2 ~ 3 이어도 된다.

[0290] 지방족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40 이어도 되고, 4 ~ 30 이어도 되고, 6 ~ 20 이어도 되고, 8 ~ 15 여도 된다.

[0291] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헥탄 고리, 시클로데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리를 들 수 있다. 강고한 막특성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0292] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하다. 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다.

[0293] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 2 ~ 5 여도 되고, 3 ~ 5 여도 된다.

[0294] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 또, 방향족 고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다. 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 15 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 패터닝 특성이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 30 이어도 되고, 5 ~ 20 이어도 되고, 6 ~ 15 여도 된다.

[0295] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 현상 용해성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0296] 고리형 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 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 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 합성의 용이성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0297] p 는 1 이상의 정수를 나타내지만, 2 이상이 바람직하다. 또, 3 이하가 바람직하다. 예를 들어, 1 ~ 3 이 바람직하고, 2 ~ 3 이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 막 경화도와 잔막물이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

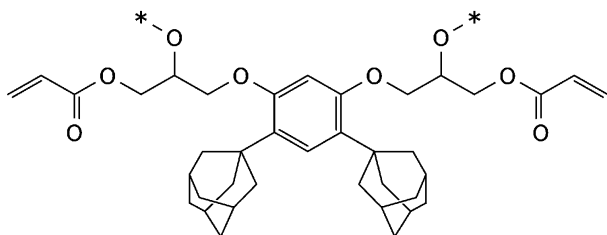
[0298] 강고한 막 경화도의 관점에서, R^a 가 1 개의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 아다만틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0299] 식 (d1-II-1) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.

[0300] 패터닝 특성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다.

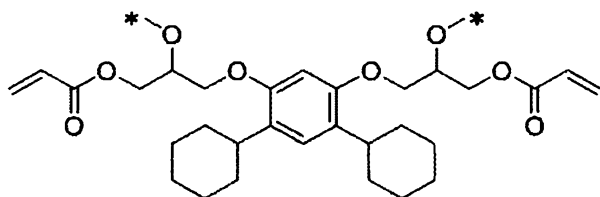
[0301] 이하에, 식 (d1-II-1) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다.

[0302] [화학식 17]



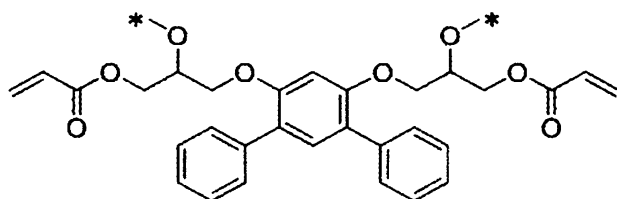
[0303]

[0304] [화학식 18]



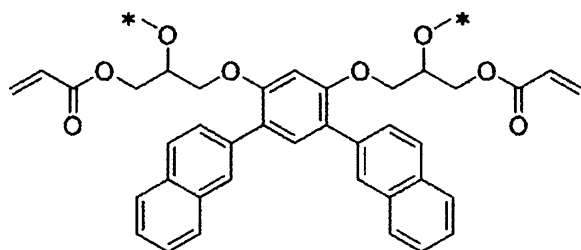
[0305]

[0306] [화학식 19]



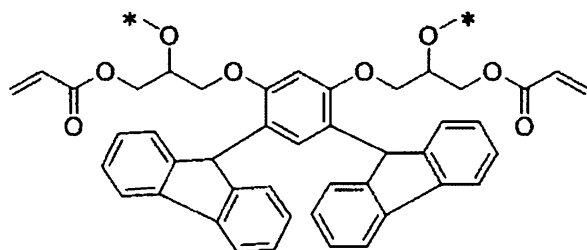
[0307]

[0308] [화학식 20]



[0309]

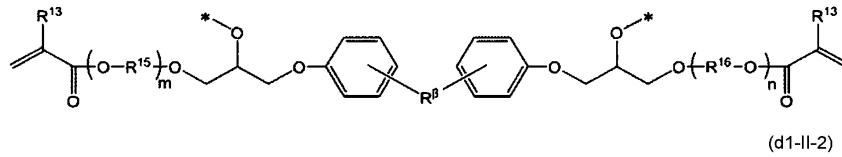
[0310] [화학식 21]



[0311]

[0312] 식 (d1-II) 로 나타내는 부분 구조는, 골격의 강직성, 및 막소수화의 관점에서, 하기 일반식 (d1-II-2) 로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0313] [화학식 22]



[0314]

[0315] 식 (d1-II-2) 중, R^{13} , R^{15} , R^{16} , m 및 n 은, 식 (d1-II) 과 동일한 의미이고, R^{β} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 고리형 탄화수소기를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.

[0316] 식 (d1-II-2) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0317] (R^{β})

[0318] 식 (d1-II-2) 에 있어서, R^{β} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 고리형 탄화수소기를 나타낸다.

[0319] 고리형 탄화수소기로는, 지방족 고리기 또는 방향족 고리기를 들 수 있다.

[0320] 지방족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠기 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 2 ~ 5 여도 된다.

[0321] 지방족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 또, 40 이하가 바람직하고, 35 이하가 보다 바람직하고, 30 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상시의 막 표면의 거칠기를 억제하는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 현상시의 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40 이어도 되고, 6 ~ 35 여도 되고, 8 ~ 30 이어도 된다.

[0322] 지방족 고리기에 있어서의 지방족 고리로는, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 시클로헥탄 고리, 시클로데칸 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 아다만탄 고리, 시클로도데칸 고리를 들 수 있다. 현상시의 막 감소, 해상성의 관점에서, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0323] 방향족 고리기가 갖는 고리의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 또, 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠기 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0324] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 10 이어도 되고, 1 ~ 5 여도 되고, 2 ~ 5 여도 되고, 3 ~ 5 여도 된다.

[0325] 방향족 고리기로는, 방향족 탄화수소 고리기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다.

[0326] 방향족 고리기의 탄소수는 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하고, 10 이상이 보다 더 바람직하다. 또, 40 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하고, 15 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠기 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 4 ~ 40 이어도 되고, 6 ~ 30 이어도 되고, 8 ~ 20 이어도 되고, 10 ~ 15 여도 된다.

[0327] 방향족 고리기에 있어서의 방향족 고리로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리를 들 수 있다. 현상성의 관점에서, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0328] 고리형 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 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 ; 수산기 ; 니트로기 ; 시아노기 ; 카르복시기를 들 수 있다. 합성의 간이

성의 관점에서, 무치환이 바람직하다.

[0329] 막 감소의 억제, 해상성의 관점에서, R^{β} 가 2 개의 지방족 고리기인 것이 바람직하고, 2 개의 아다만탄 고리기인 것이 보다 바람직하다. 한편, 패터닝 특성의 관점에서 R^{β} 가 2 개의 방향족 고리기인 것이 바람직하고, 2 개의 플루오렌 고리기인 것이 보다 바람직하다.

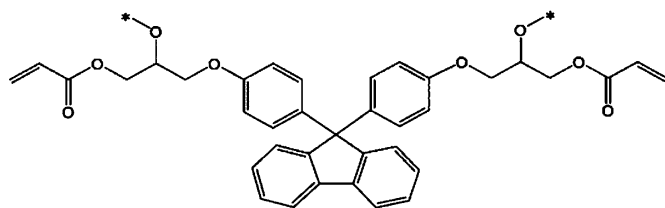
[0330] 식 (d1-II-2) 중의 벤젠 고리는, 또한 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 프로필기, 프로폭시기를 들 수 있다. 치환기의 수도 특별히 한정되지 않고, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.

[0331] 또, 식 (d1-II-2) 중의 2 의 벤젠 고리는 R^{β} 를 개재하여 연결되어 있는 바, 추가로, 치환기를 개재하여 연결되어 3 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. 이 경우의 치환기로는, -O-, -S-, -NH-, -CH₂- 등의 2 개의 기를 들 수 있다. 예를 들어, -O- 를 개재하여 연결되어 3 고리 구조를 형성한다면, 각각의 벤젠 고리 상에서 R^{β} 에 결합하는 탄소 원자의 오르토 위치의 탄소 원자끼리가 -O- 를 개재하여 연결되어, 크산텐 골격을 형성하는 것을 의미한다.

[0332] 패터닝 특성의 관점에서, 무치환인 것이 바람직하다. 또, 막 감소 등을 발생시키기 어렵게 하는 관점에서, 메틸기 치환인 것이 바람직하다.

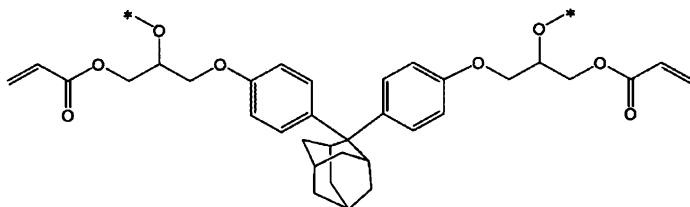
[0333] 이하에 식 (d1-II-2) 로 나타내는 부분 구조의 구체예를 든다. 또한, 예 중의 * 는 결합손을 나타낸다.

[0334] [화학식 23]



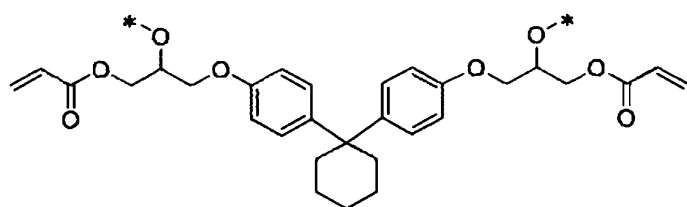
[0335]

[0336] [화학식 24]



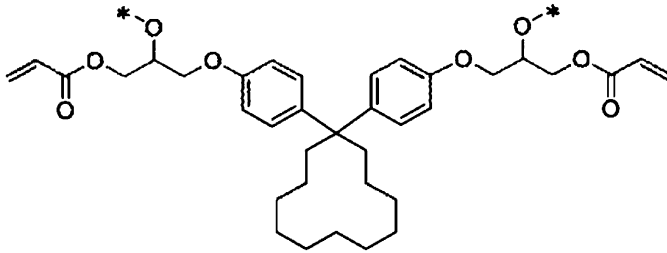
[0337]

[0338] [화학식 25]



[0339]

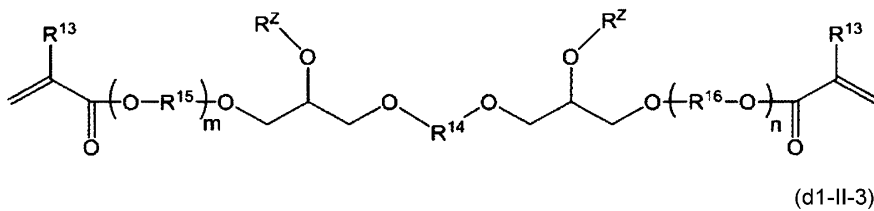
[0340] [화학식 26]



[0341]

[0342] 식 (d1-II) 로 나타내는 부분 구조는, 도막 잔막물과 패터닝 특성의 관점에서, 하기 일반식 (d1-II-3) 으로 나타내는 부분 구조인 것이 바람직하다.

[0343] [화학식 27]



[0344]

[0345] 식 (d1-II-3) 중, R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , m 및 n 은, 식 (d1-II) 와 동일한 의미이고, R^Z 는 수소 원자 또는 다염기산 잔기를 나타낸다.

[0346] 다염기산 잔기란, 다염기산으로부터 OH 기를 1 개 제거한 1 개의 기를 의미한다. 또한, 추가로 다른 1 개의 OH 기가 제거되고, 식 (d1-II-3) 으로 나타내는 다른 분자에 있어서의 R^Z 와 공유되어 있어도 된다. 요컨대, R^Z 를 개재하여 복수의 식 (d1-II-3) 이 연결되어 있어도 된다.

[0347] 다염기산으로는, 예를 들어, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 메틸헥사하이드로프탈산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0348] 패터닝 특성의 관점에서, 바람직하게는 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 비페닐테트라카르복실산이고, 보다 바람직하게는 테트라하이드로프탈산, 비페닐테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산이다.

[0349] (d1-II) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 1 분자 중에 함유되는, 식 (d1-II-3) 으로 나타내는 부분 구조는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 되며, 예를 들어, R^Z 가 수소 원자인 것과, R^Z 가 다염기산 잔기인 것이 혼재되어 있어도 된다.

[0350] (d1-II) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 1 분자 중에 포함되는, 식 (d1-II) 로 나타내는 부분 구조의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하다. 또, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 강고한 막이 얻어지기 쉽고, 현상시에 발생하는 표면 거칠이 발생되기 어려워지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감도의 악화나 막 감소를 억제하기 쉽고, 해상성이 향상되는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1 ~ 20 이어도 되고, 1 ~ 15 여도 되고, 3 ~ 10 이어도 된다.

[0351] (d1-II) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 1000 이상이 바람직하고, 1500 이상이 보다 바람직하고, 2000 이상이 더욱 바람직하고, 3000 이상이 보다 더 바람직하고, 4000 이상이 특히 바람직하고, 5000 이상이 특히 바람직하다. 또, 10000 이하가 바람직하고, 8000 이하가 보다 바람직하고, 7000 이하가 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 감광성 수지 조성물의 잔막물이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 현상액에 대한 용해성이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 1000 ~ 10000 이어도 되고, 1500 ~ 10000 이어도 되고, 1500 ~ 8000

이어도 되고, 2000 ~ 8000 이어도 되고, 2000 ~ 7000 이어도 된다.

[0352] (d1-II) 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 20 mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40 mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 60 mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하고, 80 mgKOH/g 이상이 보다 더 바람직하고, 100 mgKOH/g 이상이 특히 바람직하다. 또, 200 mgKOH/g 이하가 바람직하고, 150 mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 130 mgKOH/g 이하가 보다 더 바람직하고, 120 mgKOH/g 이하가 특히 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 현상 용해성이 향상되고, 해상성이 양호해지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써 감광성 수지 조성물의 잔막물이 양호해지는 경향이 있다. 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 20 ~ 200 mgKOH/g 이어도 되고, 60 ~ 150 mgKOH/g 이어도 되고, 80 ~ 130 mgKOH/g 이어도 되고, 100 ~ 120 mgKOH/g 이어도 된다.

[0353] 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 수지를 병용해도 된다.

[0354] 또, 전술한 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 일부를, 다른 바인더 수지로 치환하여 사용해도 된다. 즉, 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지와 다른 바인더 수지를 병용해도 된다. 이 경우에 있어서, (b) 알칼리 가용성 수지에 있어서의 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지의 비율을, 50 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 60 질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상으로 하는 것이 특히 바람직하고, 100 질량% 이하이면 된다.

[0355] <(D2) 아크릴 공중합 수지>

[0356] (D) 알칼리 가용성 수지로서, 안료나 분산제 등과의 상용성의 관점에서, (D2) 아크릴 공중합 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0357] (D2) 아크릴 공중합 수지로는, 예를 들어, 1 개 이상의 카르복시기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 (이하, 「불포화 단량체 (d2-1)」이라고 한다) 와 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체 (이하, 「불포화 단량체 (d2-2)」라고 한다) 의 공중합체를 들 수 있다.

[0358] 불포화 단량체 (d2-1) 로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등의 불포화 모노카르복실산 ; 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 메사콘산 등의 불포화 디카르복실산 또는 그 무수물 ; 숙신산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 등의 2 가 이상의 다가 카르복실산의 모노[(메트)아크릴로일옥시알킬]에스테르 ; ω -카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등의 양 말단에 카르복시기와 수산기를 갖는 폴리머의 모노(메트)아크릴레이트 ; p-비닐벤조산을 들 수 있다.

[0359] 이들의 불포화 단량체 (d2-1) 은, 단독으로 또는 2 종 이상을 병용할 수 있다.

[0360] 불포화 단량체 (d2-2) 로는, 예를 들어,

[0361] N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 N-치환 말레이미드 ;

[0362] 스티렌, α -메틸스티렌, p-하이드록시스티렌, p-하이드록시- α -메틸스티렌, p-비닐벤질글리시딜에테르, 아세나프틸렌 등의 방향족 비닐 화합물 ;

[0363] 메틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (중합도 2 ~ 10) 메틸에테르(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (중합도 2 ~ 10) 메틸에테르(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (중합도 2 ~ 10) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (중합도 2 ~ 10) 모노(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시페닐(메트)아크릴레이트, 파라쿠밀페놀의 에틸렌옥사이드 변성 (메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 3-[(메트)아크릴로일옥시메틸]옥세탄, 3-[(메트)아크릴로일옥시메틸]옥세탄, 3-[(메트)아크릴로일옥시메틸]-3-에틸옥세탄 등의 (메트)아크릴산에스테르 ;

[0364] 시클로헥실비닐에테르, 이소보르닐비닐에테르, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일비닐에테르, 펜타시클로펜타데카

닐비닐에테르, 3-(비닐옥시메틸)-3-에틸옥세탄 등의 비닐에테르 ;

- [0365] 폴리스티렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메트)아크릴레이트, 폴리실록산 등의 중합체 분자 사슬의 말단에 모노(메트)아크릴로일기를 갖는 매크로 모노머를 들 수 있다.
- [0366] 이들의 불포화 단량체 (d2-2) 는, 단독으로 또는 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0367] 불포화 단량체 (d2-1) 과 불포화 단량체 (d2-2) 의 공중합체에 있어서, 불포화 단량체 (d2-1) 의 공중합 비율은, 바람직하게는 5 ~ 50 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 40 질량% 이다. 이와 같은 범위에서 불포화 단량체 (d2-1) 을 공중합시킴으로써, 알칼리 현상성 및 보존 안정성이 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0368] 불포화 단량체 (d2-1) 과 불포화 단량체 (d2-2) 의 공중합체로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평7-140654호, 일본 공개특허공보 평8-259876호, 일본 공개특허공보 평10-31308호, 일본 공개특허공보 평10-300922호, 일본 공개특허공보 평11-174224호, 일본 공개특허공보 평11-258415호, 일본 공개특허공보 2000-56118호, 일본 공개특허공보 2004-101728호에 개시되어 있는 공중합체를 들 수 있다.
- [0369] 불포화 단량체 (d2-1) 과 불포화 단량체 (d2-2) 의 공중합체는, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있지만, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2003-222717호, 일본 공개특허공보 2006-259680호, 국제 공개 제2007/029871호에 개시되어 있는 방법에 의해, 그 구조나 Mw, Mw/Mn (Mn 은 수평균 분자량이다) 을 제어할 수도 있다.
- [0370] 국제 공개 제2016/194619호, 국제 공개 제2017/154439호에 기재된 수지를 사용해도 된다.
- [0371] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 (D) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율은, 10 질량% 이상이 바람직하고, 15 질량% 이상이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 45 질량% 미만인 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하고, 35 질량% 이하가 더욱 바람직하다. (D) 알칼리 가용성 수지의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 미노광부의 알칼리 현상 용해성이 보다 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 미노광부의 알칼리 용해 시간이 적당한 것이 되어, 양호한 화상을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0372] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 질량% 이상 45 질량% 미만이어도 되고, 15 ~ 40 질량% 여도 되고, 20 ~ 35 질량% 여도 된다.
- [0373] <(E) 광중합성 화합물>
- [0374] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감도 등의 점에서 (E) 광중합성 화합물을 함유해도 된다.
- [0375] (E) 광중합성 화합물로는, 분자 내에 에틸렌성 불포화기를 적어도 1 개 갖는 화합물 (이하, 「에틸렌성 단량체」라고 칭하는 경우가 있다) 을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산알킬에스테르, 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 에틸렌성 불포화 결합을 1 개 갖는 카르복실산과, 다가 또는 1 가 알코올의 에스테르를 들 수 있다.
- [0376] (E) 광중합성 화합물로는, 특히, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화기를 2 개 이상 갖는 다관능 에틸렌성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 다관능 에틸렌성 단량체에 있어서의 에틸렌성 불포화기의 수는, 바람직하게는 3 개 이상, 보다 바람직하게는 4 개 이상, 더욱 바람직하게는 5 개 이상, 특히 바람직하게는 6 개 이상, 또, 바람직하게는 10 개 이하, 보다 바람직하게는 8 개 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 감광성 수지 조성물이 고감도가 되는 경향이 있고, 또, 상기 상한값 이하로 함으로써 중합시의 경화 수축이 작아지는 경향이 있다.
- [0377] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 2 ~ 10 개여도 되고, 3 ~ 10 개여도 되고, 4 ~ 10 개여도 되고, 5 ~ 8 개여도 되고, 6 ~ 8 개여도 된다.
- [0378] 다관능 에틸렌성 단량체로는, 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 에스테르를 들 수 있다.
- [0379] 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리

톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 등의 지방족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르, 이들 에시 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대신한 메타크릴산에스테르, 동일하게 이타코네이트로 대신한 이타콘산에스테르, 크로네이트로 대신한 크로톤산에스테르 혹은 말레이이트로 대신한 말레산에스테르를 들 수 있다.

[0380] 방향족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르로는, 예를 들어, 하이드로퀴논디아크릴레이트, 하이드로퀴논디메타크릴레이트, 레조르신디아크릴레이트, 레조르신디메타크릴레이트, 피로갈롤트리아크릴레이트 등의 방향족 폴리하이드록시 화합물의 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르를 들 수 있다.

[0381] 다염기성 카르복실산 및 불포화 카르복실산과, 다가 하이드록시 화합물의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르로는, 반드시 단일물은 아니지만, 아크릴산, 프탈산, 및 에틸렌글리콜의 축합물, 아크릴산, 말레산, 및 디에틸렌글리콜의 축합물, 메타크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리트리톨의 축합물, 아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린의 축합물을 들 수 있다.

[0382] 그 밖에, 본 발명에 사용되는 다관능 에틸렌성 단량체로는, 예를 들어, 폴리이소시아네이트 화합물과 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르 또는 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 및 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르를 반응시켜 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트류 ; 다가 에폭시 화합물과 하이드록시(메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산의 부가 반응물과 같은 에폭시아크릴레이트류 ; 에틸렌비스아크릴아미드 등의 아크릴아미드류 ; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류 ; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물이 유용하다.

[0383] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0384] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중, (E) 광중합성 화합물의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해, 18 질량% 이하가 바람직하고, 16 질량% 이하가 보다 바람직하고, 13 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 10 질량% 이하가 특히 바람직하고, 또, 3 질량% 이상이 바람직하고, 4 질량% 이상이 보다 바람직하다. (E) 광중합성 화합물의 함유 비율이 상기 상한값 이하임으로써, 노광부로의 현상액의 침투성이 적당해져, 양호한 화상을 얻을 수 있는 경향이 있다. 상기 하한값 이상임으로써, 자외선 조사에 의한 광경화를 향상시킴과 함께 알칼리 현상성도 양호해지는 경향이 있다.

[0385] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 3 ~ 18 질량% 여도 되고, 3 ~ 16 질량% 여도 되고, 4 ~ 13 질량% 여도 되고, 4 ~ 10 질량% 여도 된다.

[0386] <(F) 광중합 개시제>

[0387] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (F) 광중합 개시제를 함유한다. (F) 광중합 개시제는 광을 직접 흡수하고, 분해 반응 또는 수소 인발 반응을 일으켜, 중합 활성 라디칼을 발생시키는 기능을 갖는 성분이다. 필요에 따라, 증감 색소 등의 부가제를 첨가하여 사용해도 된다.

[0388] (F) 광중합 개시제로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소59-152396호, 일본 공개특허공보 소61-151197호 각 공보에 기재된 티타노센 화합물을 포함하는 메탈로센 화합물 ; 일본 공개특허공보 2000-56118호에 기재된 헥사아릴비이미다졸 유도체 ; 일본 공개특허공보 평10-39503호에 기재된 할로메틸화옥사디아졸 유도체, 할로메틸-s-트리아진 유도체, N-페닐글리신 등의 N-아릴- α -아미노산류, N-아릴- α -아미노산염류, N-아릴- α -아미노산에스테르류 등의 라디칼 활성화제, α -아미노알킬페논 유도체 ; 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공개특허공보 2006-36750호 등에 기재되어 있는 옥심에스테르 유도체를 들 수 있다.

[0389] 티타노센 유도체류로는, 예를 들면, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,6-디플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄디(2,4-디플루오로페니-1-일), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페니-1-일), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페니-1-일), 디시클로펜타디에닐티타늄[2,6-디-플루오로-3-(피로-1-일)-페니-1-일] 을 들 수 있다.

[0390] 비이미다졸 유도체류로는, 예를 들어, 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.

[0391] 할로메틸화옥사디아졸 유도체류로는, 예를 들어, 2-트리클로로메틸-5-(2'-벤조푸릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리

클로로메틸-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.

[0392] 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.

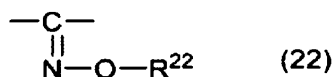
[0393] α -아미노알킬페논 유도체류로는, 예를 들어, 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 4-디메틸아미노에틸벤조에이트, 4-디메틸아미노이소아밀벤조에이트, 4-디에틸아미노아세트페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 2-에틸헥실-1,4-디메틸아미노벤조에이트, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 7-디에틸아미노-3-(4-디에틸아미노벤조일)쿠마린, 4-(디에틸아미노)칼콘을 들 수 있다.

[0394] (F) 광중합 개시제로는, 감도의 점에서, 옥심 유도체류 (옥심에스테르계 화합물 및 케토옥심에스테르계 화합물)가 바람직하다. 옥심 유도체류 중에서도, 기관과의 밀착성의 관점에서, 옥심에스테르계 화합물이 바람직하다. 페놀성 수산기를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 사용하는 경우에는, 감도의 점에서 불리해지는 경우가 있다.

[0395] 옥심에스테르계 화합물의 광중합 개시제는, 그 구조의 중에 자외선을 흡수하는 구조와 광 에너지를 전달하는 구조와 라디칼을 발생시키는 구조를 겸비하고 있기 때문에, 소량이고 감도가 높고, 또한 열반응에 대해서는 안정적이고, 소량으로 고감도인 감광성 수지 조성물의 설계가 가능하다. 특히, 노광 광원의 i 선 (365 nm)에 대한 광 흡수성의 관점에서, 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기 (치환되어 있어도 되는 카르바졸 고리를 갖는 기)를 함유하는 옥심에스테르계 화합물의 경우에, 이 구조 특성이 양호하게 발현되어 보다 바람직하다. 현재, 시장에서는, 차광도가 높고, 박막인 블랙 매트릭스가 요구되고 있고, 안료 농도도 더욱 더 커지고 있다. 이와 같은 상황에 있어서는 특히 유효하다.

[0396] 옥심에스테르계 화합물로는, 하기 일반식 (22)로 나타내는 구조 부분을 포함하는 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는, 하기 일반식 (23)으로 나타내는 옥심에스테르계 화합물을 들 수 있다.

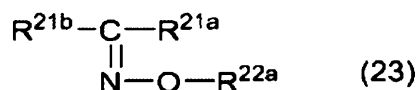
[0397] [화학식 28]



[0398]

[0399] 상기 식 (22) 중, R^{22} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 2 ~ 12의 알카노일기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴알카노일기, 탄소수 3 ~ 25의 알케노일기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알카노일기, 탄소수 3 ~ 20의 알콕시카르보닐알카노일기, 탄소수 8 ~ 20의 페녹시카르보닐알카노일기, 탄소수 3 ~ 20의 헤테로아릴옥시카르보닐알카노일기, 탄소수 2 ~ 10의 아미노알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10의 알콕시카르보닐기, 또는 탄소수 7 ~ 20의 아릴옥시카르보닐기를 나타낸다.

[0400] [화학식 29]



[0401]

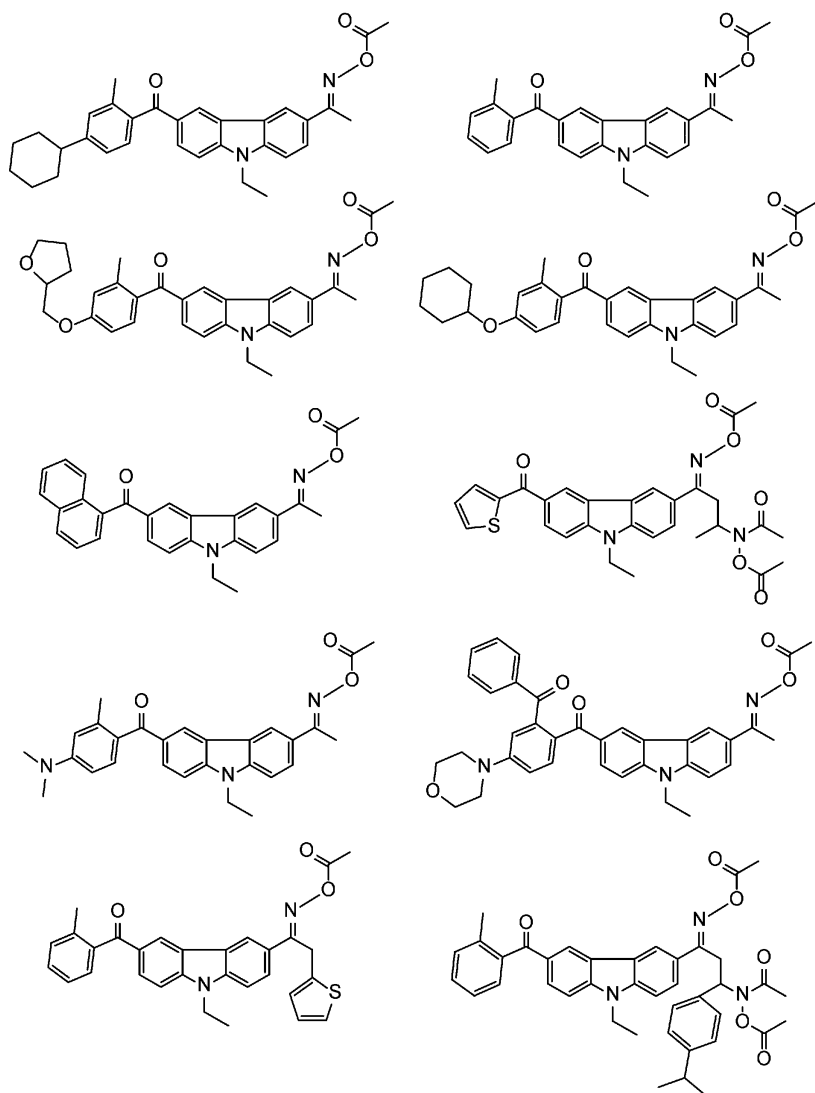
[0402] 식 (23) 중, R^{21a} 는, 수소, 또는 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 알콕시카르보닐알킬기, 탄소수 8 ~ 20의 페녹시카르보닐알킬기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴옥시카르보닐알킬기 혹은 헤테로아릴티오알킬기, 탄소수 1 ~ 20의 아미노알킬기, 탄소수 2 ~ 12의 알카노일기, 탄소수 3 ~ 25의 알케노일기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알카노일기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴옥시카르보닐기, 또는 탄소수 1 ~ 10의 시클로알킬알킬기를 나타낸다.

[0403] R^{21b} 는 방향 고리 혹은 헤테로 방향 고리를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

- [0404] 또한, R^{21a} 는 R^{21b} 과 함께 고리를 형성해도 되고, 그 연결기는, 각각 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 폴리에틸렌기 $-(CH_2CH_2)_r-$, 폴리에틸렌렌기 $-(CH_2CH=CH)_r-$ 혹은 이들을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다 (또한, r 은 0 ~ 3 의 정수이다).
- [0405] R^{22a} 는, 식 (22) 에 있어서의 R^{22} 와 동일한 기를 나타낸다.
- [0406] 식 (22) 에 있어서의 R^{22} 및 상기 일반식 (23) 에 있어서의 R^{22a} 로는, 바람직하게는, 탄소수 2 ~ 12 의 알카노일기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로알킬알카노일기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알카노일기를 들 수 있다.
- [0407] 식 (23) 에 있어서의 R^{21a} 로는, 바람직하게는 무치환의 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 직사슬 알킬기 또는 시클로알킬알킬기나, N-아세틸-N-아세톡시아미노기로 치환된 프로필기를 들 수 있다.
- [0408] 또, 식 (23) 에 있어서의 R^{21b} 로는, 바람직하게는 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환되어 있어도 되는 티오크산토닐기, 치환되어 있어도 되는 페닐술폰아이드기를 들 수 있다.
- [0409] 옥심에스테르계 화합물의 광중합 개시제로는, 식 (23) 에 있어서의 R^{21b} 가, 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기인 것이, 전술한 이유로부터 보다 바람직하다. 또한, 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 25 의 아릴기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 7 ~ 25 의 아릴카르보닐기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 ~ 25 의 헤테로아릴기, 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 25 의 헤테로아릴카르보닐기, 및 니트로기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 카르바졸기가 바람직하다. 특히, 벤조일기, 톨루오일기, 나프토일기, 티에닐카르보닐기, 및 니트로기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 카르바졸릴기가 바람직하다. 또, 이들의 기는 카르바졸릴기의 3 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.
- [0410] 이와 같은 옥심에스테르계 화합물의 광중합 개시제의 시판품으로서, 예를 들어, BASF 사 제조의 OXE-02, 상주강력 전자사 제조의 TR-PBG-304, TR-PBG-314 를 들 수 있다.
- [0411] 본 발명에 바람직한 옥심에스테르계 화합물의 광중합 개시제로서 구체적으로는, 이하에 예시되는 바와 같은 화합물을 들 수 있지만, 전혀 이들의 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0412]

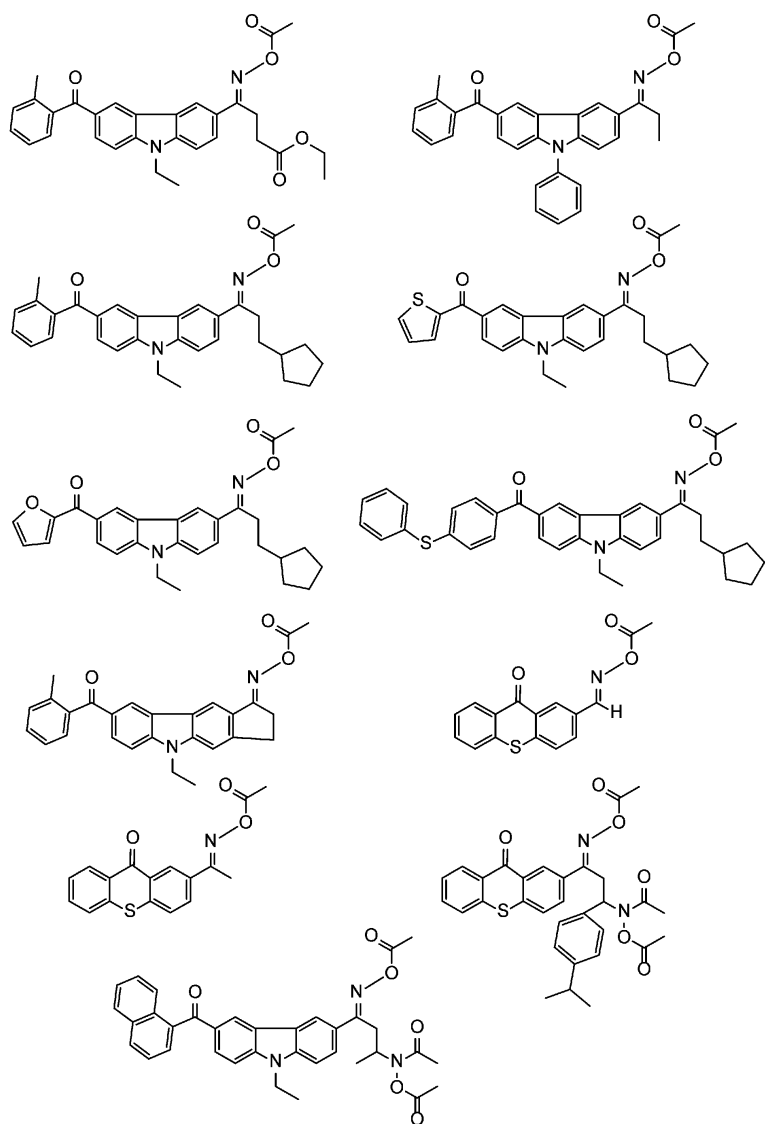
[화학식 30]



[0413]

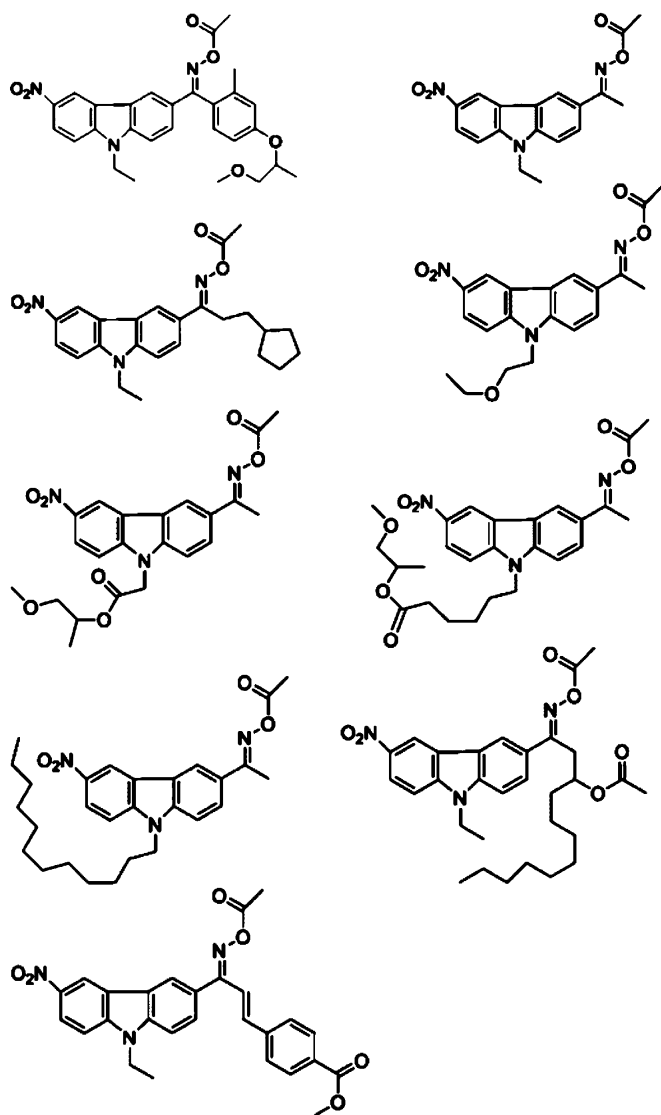
[0414]

[화학식 31]



[0415]

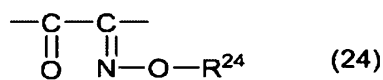
[0416] [화학식 32]



[0417]

[0418] 케토옥심에스테르계 화합물로는, 하기 일반식 (24) 로 나타내는 구조 부분을 포함하는 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는, 하기 일반식 (25) 로 나타내는 케토옥심에스테르계 화합물을 들 수 있다.

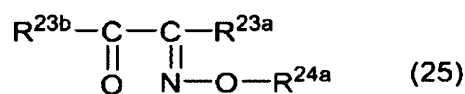
[0419] [화학식 33]



[0420]

[0421] 식 (24) 에 있어서, R^{24} 는, 상기 일반식 (22) 에 있어서의 R^{22} 와 동일한 의미이다.

[0422] [화학식 34]



[0423]

[0424] 식 (25) 에 있어서, R^{23a} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 페닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 25 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 3 ~ 20 의 알콕시카르보닐알킬기, 탄소수 8 ~ 20 의 페녹시카르보닐알킬기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬티오알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 헤테로아릴옥시카르보닐알킬기 또는 헤테로아릴티오알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 아미노알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알카노일기, 탄소수 3 ~

25의 알케노일기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알카노일기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴로일기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴옥시카르보닐기, 또는 탄소수 1 ~ 10의 시클로알킬알킬기를 나타낸다.

[0425] R^{23b} 는 방향 고리 혹은 헤테로 방향 고리를 포함하는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0426] 또한, R^{23a} 는 R^{23b} 과 함께 고리를 형성해도 되고, 그 연결기는, 각각 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10의 알킬렌기, 폴리에틸렌기 $-(CH_2CH_2)_r-$, 폴리에틸닐렌기 $-(CH_2CH)_r-$ 혹은 이들을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다 (또한, r 은 0 ~ 3의 정수이다).

[0427] R^{24a} 는, 각각 치환되어 있어도 되는, 탄소수 2 ~ 12의 알카노일기, 탄소수 3 ~ 25의 알케노일기, 탄소수 4 ~ 8의 시클로알카노일기, 탄소수 7 ~ 20의 벤조일기, 탄소수 3 ~ 20의 헤테로아릴로일기, 탄소수 2 ~ 10의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 2 ~ 20의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 ~ 20의 알킬아미노카르보닐기를 나타낸다.

[0428] 식 (24)에 있어서의 R^{24} 및 식 (25)에 있어서의 R^{24a} 로는, 바람직하게는, 탄소수 2 ~ 12의 알카노일기, 탄소수 1 ~ 20의 헤테로아릴알카노일기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알카노일기, 탄소수 7 ~ 20의 아릴로일기를 들 수 있다.

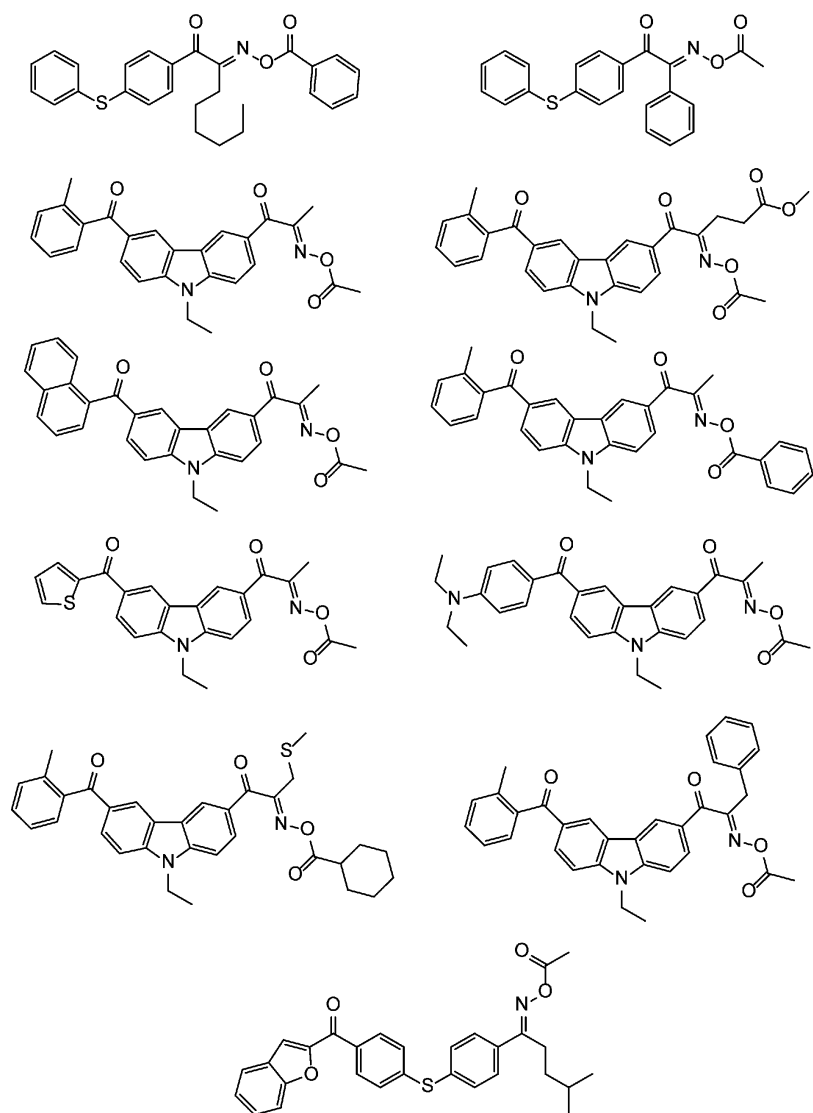
[0429] 식 (25)에 있어서의 R^{23a} 로는, 바람직하게는 무치환의 에틸기, 프로필기, 부틸기나, 메톡시카르보닐기로 치환된 에틸기 또는 프로필기를 들 수 있다.

[0430] 또, 식 (25)에 있어서의 R^{23b} 로는, 바람직하게는 치환되어 있어도 되는 카르바조일기, 치환되어 있어도 되는 페닐술폰아이드기를 들 수 있다.

[0431] 본 발명에 바람직한 케토옥심에스테르계 화합물로서 구체적으로는, 이하에 예시되는 바와 같은 화합물을 들 수 있지만, 전혀 이들의 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0432]

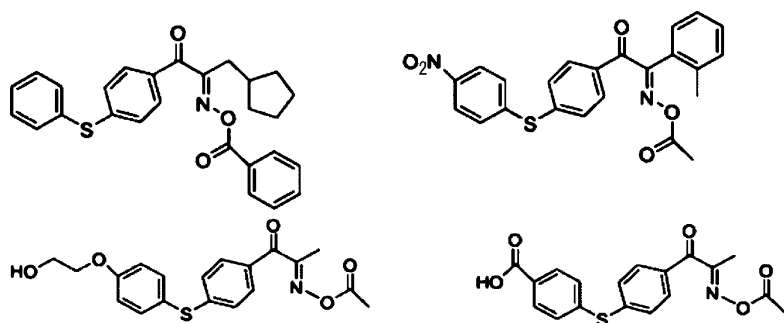
[화학식 35]



[0433]

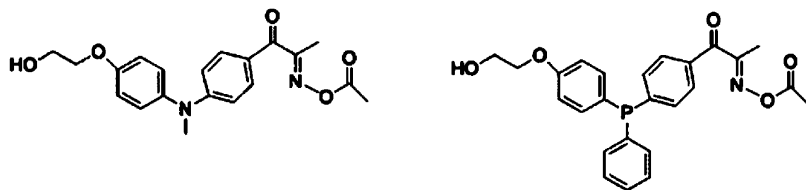
[0434]

[화학식 36]



[0435]

[0436] [화학식 37]



[0437]

[0438] 이와 같은 케토옥심에스테르계 화합물의 광중합 개시제의 시판품으로서, 예를 들어, BASF 사 제조의 OXE-01, 상주 강력 전자사 제조의 TR-PBG-305 를 들 수 있다.

[0439] 이들의 옥심 및 케토옥심에스테르계 화합물은, 그 자체 공지된 화합물이고, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2000-80068호나, 일본 공개특허공보 2006-36750호에 기재되어 있다.

[0440] 광중합 개시제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0441] 그 밖에, 예를 들어, 벤조인메틸에테르, 벤조인페닐에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인알킬에테르류 ; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논 유도체류 ; 벤조페논, 미힐라케톤, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-클로로벤조페논, 4-브로모벤조페논, 2-카르복시벤조페논 등의 벤조페논 유도체류 ; 2,2-디메톡시-2-페닐아세토편, 2,2-디에톡시아세토편, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, α-하이드록시-2-메틸페닐프로판, 1-하이드록시-1-메틸에틸-(p-이소프로필페닐)케톤, 1-하이드록시-1-(p-도데실페닐)케톤, 2-메틸-(4'-메틸티오편)-2-모르폴리노-1-프로판, 1,1,1-트리클로로메틸-(p-부틸페닐)케톤 등의 아세토편 유도체류 ; 티옉산톤, 2-에틸티옉산톤, 2-이소프로필티옉산톤, 2-클로로티옉산톤, 2,4-디메틸티옉산톤, 2,4-디에틸티옉산톤, 2,4-디이소프로필티옉산톤 등의 티옉산톤 유도체류 ; p-디메틸아미노벤조산에틸, p-디에틸아미노벤조산에틸 등의 벤조산에스테르 유도체류 ; 9-페닐아크리딘, 9-(p-메톡시페닐)아크리딘 등의 아크리딘 유도체류 ; 9,10-디메틸벤즈페나진 등의 페나진 유도체류 ; 벤즈안트론 등의 안트론 유도체류를 들 수 있다.

[0442] 이들 광 중합 개시제 중에서는, 전술한 이유로부터 옥심에스테르 유도체류가 특히 바람직하다.

[0443] (F) 광중합 개시제의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해, 2 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 보다 바람직하고, 4 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 5 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 15 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 보다 바람직하고, 7 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 6 질량% 이하가 특히 바람직하다. (F) 광중합 개시제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 감도가 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 미노광 부분의 현상액에 대한 용해성이 향상되는 경향이 있다.

[0444] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 2 ~ 15 질량% 여도 되고, 3 ~ 10 질량% 여도 되고, 4 ~ 7 질량% 여도 되고, 5 ~ 6 질량% 여도 된다.

[0445] <유기 용제>

[0446] 유기 용제로는, 100 ~ 300 ℃ 의 비점을 갖는 유기 용제가 바람직하고, 120 ~ 280 ℃ 의 비점을 갖는 유기 용제가 보다 바람직하다. 여기서, 비점은, 압력 1013.25 hPa 에 있어서의 값이다. 이하, 비점에 관해서는 모두 동일하다.

[0447] 100 ~ 300 ℃ 의 비점을 갖는 유기 용제로는, 예를 들어, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

[0448] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜-t-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 메톡시메틸펜탄올, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르와 같은 글리콜모노알킬에테르류 ;

[0449] 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르와 같은 글리콜

디알킬에테르류 ;

- [0450] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 메톡시펜틸아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트와 같은 글리콜알킬에테르아세테이트류 ;
- [0451] 에틸렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산올디아세테이트 등의 글리콜디아세테이트류 ;
- [0452] 시클로헥산올아세테이트 등의 알킬아세테이트류 ;
- [0453] 아밀에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디아밀에테르, 에틸이소부틸에테르, 디헥실에테르와 같은 에테르류 ;
- [0454] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸이소아밀케톤, 디이소프로필케톤, 디이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 에틸아밀케톤, 메틸부틸케톤, 메틸헥실케톤, 메틸노닐케톤, 메톡시메틸펜타논과 같은 케톤류 ;
- [0455] 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메톡시메틸펜탄올, 글리세린, 벤질알코올과 같은 1 가 또는 다가 알코올류 ;
- [0456] n-펜탄, n-옥탄, 디이소부틸렌, n-헥산, 헥센, 이소프렌, 디펜텐, 도데칸과 같은 지방족 탄화수소류 ;
- [0457] 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헥센, 비시클로헥실과 같은 지환식 탄화수소류 ;
- [0458] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘과 같은 방향족 탄화수소류 ;
- [0459] 아밀포르메이트, 에틸포르메이트, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 아세트산아밀, 메틸이소부티레이트, 에틸렌글리콜아세테이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 이소부티르산메틸, 에틸카프릴레이트, 부틸스테아레이트, 에틸벤조에이트, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, γ-부티로락톤과 같은 사슬형 또는 고리형 에스테르류 ;
- [0460] 3-메톡시프로피온산, 3-에톡시프로피온산과 같은 알콕시카르복실산류 ;
- [0461] 부틸클로라이드, 아밀클로라이드와 같은 할로젠화 탄화수소류 ;
- [0462] 메톡시메틸펜타논과 같은 에테르케톤류 ;
- [0463] 아세토니트릴, 벤조니트릴과 같은 니트릴류.
- [0464] 상기에 해당하는 시판되는 유기 용제로는, 예를 들어, 미네랄 스피릿, 발솔 #2, 아프코 #18솔벤트, 아프코 시너, 소켈 솔벤트 No.1 및 No.2, 솔베소 #150, 셀 TS28 솔벤트, 카르비톨, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 메틸셀로솔브 (「셀로솔브」는 등록상표. 이하 동일), 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 디글라임 (모두 상품명) 을 들 수 있다.
- [0465] 이들의 유기 용제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0466] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의해, 포토리소그래피법으로 컬러 필터의 화소 또는 블랙 매트릭스를 형성하는 경우, 유기 용제로는, 100 ~ 250 ℃ 의 비점을 갖는 것이 바람직하고, 120 ~ 230 ℃ 의 비점을 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0467] 유기 용제로는, 도포성, 표면 장력 등의 밸런스가 양호하고, 감광성 수지 조성물 중의 구성 성분의 용해도가 비교적 높은 점에서는, 글리콜알킬에테르아세테이트류가 바람직하다. 글리콜알킬에테르아세테이트류는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0468] 글리콜알킬에테르아세테이트류만을 사용해도 되는데, 다른 유기 용제를 병용해도 된다.

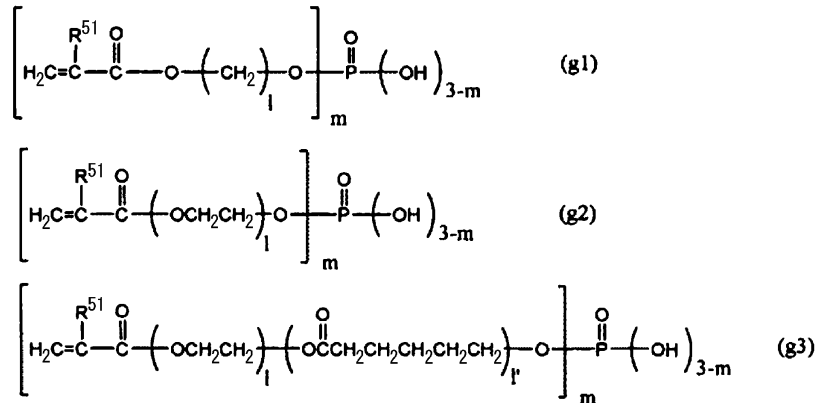
- [0469] 다른 유기 용제로는, 글리콜모노알킬에테르류가 바람직하다. 그 중에서도, 감광성 수지 조성물 중의 구성 성분의 용해성으로부터, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하다.
- [0470] 글리콜모노알킬에테르류는 극성이 높고, 첨가량이 지나치게 많으면 (A) 안료가 응집되기 쉽고, 이후에 얻어지는 감광성 수지 조성물의 점도가 올라가는 등, 보존 안정성이 저하되는 경향이 있다. 그 때문에, 유기 용제가 글리콜모노알킬에테르류를 함유하는 경우, 글리콜모노알킬에테르류의 함유 비율은, 유기 용제의 총질량에 대해, 5 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0471] 글리콜알킬에테르아세테이트류와, 200 ℃ 이상의 비점을 갖는 유기 용제 (이하 「고비점 용제」라고 칭하는 경우가 있다)를 병용해도 된다. 이와 같은 고비점 용제를 병용함으로써, 감광성 수지 조성물은 건조되기 어려워지지만, 조성물 중에 있어서의 (A) 안료의 균일한 분산 상태가, 급격한 건조에 의해 파괴되는 것을 방지하는 효과가 있다. 요컨대, 예를 들어 슬릿 노즐 선단에 있어서의, 안료 등의 석출·고화에 의한 이물질 결함의 발생을 방지하는 효과가 있다. 고비점 용제의 비점의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 300 ℃ 이하이다.
- [0472] 상기와 같은 효과가 높은 점에서, 고비점 용제 중에서도, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 1,4-부탄디올디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 트리아세틴, 1,6-헥산디올디아세테이트가 바람직하다.
- [0473] 이들의 고비점 용제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0474] 고비점 용제의 함유 비율은, 유기 용제의 총질량에 대해, 0 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 0.5 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 1 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하다. 고비점 용제의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 조성물의 건조 온도가 느려져, 컬러 필터 제조 공정에 있어서의, 감압 건조 프로세스의 택트 불량이나, 프리베이크의 핀 자국과 같은 문제의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다. 고비점 용제의 함유 비율이 0.5 질량% 이상이면, 예를 들어 슬릿 노즐 선단에서 안료 등이 석출·고화되어 이물질 결함을 야기하는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0475] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 유기 용제의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분의 함유 비율을 고려하여 적절히 선정할 수 있다.
- [0476] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 총질량에 대한 전체 고형분의 함유 비율은, 15 질량% 이하이고, 14 질량% 이하가 바람직하고, 13 질량% 이하가 보다 바람직하고, 또, 10 질량% 이상이 바람직하고, 11 질량% 이상이 보다 바람직하고, 12 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 감광성 수지 조성물의 전체 고형분의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 막두께차에서 기인하는 농담(濃淡) 불균일의 억제 효과가 우수하다. 감광성 수지 조성물의 전체 고형분의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 감광성 수지 조성물의 점도가 높아짐으로써 카본 블랙(a1)의 분산 안정성이 향상되고, 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 작아지는 경향이 있다.
- [0477] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 15 질량% 여도 되고, 11 ~ 14 질량% 여도 되고, 12 ~ 13 질량% 여도 된다.
- [0478] <감광성 수지 조성물에 있어서의 다른 배합 성분>
- [0479] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 상기 서술한 성분 외에, (A) 안료 이외의 다른 색재, 티올류, 밀착 향상제, 도포성 향상제, 현상 개량제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등을 적절히 배합할 수 있다.
- [0480] (그 밖의 색재)
- [0481] (A) 안료 이외의 색재로는, 예를 들어 염료를 들 수 있다.
- [0482] 염료로는, 예를 들어, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료를 들 수 있다.
- [0483] 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. 리액티브 옐로 2, C.I. 리액티브 레드 17, C.I. 리액티브 레드 120, C.I. 리액티브 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. 모던트 레드 7, C.I. 모던트

옐로 5, C.I. 모던트 블랙 7 을 들 수 있다.

- [0484] 안트라퀴논계 염료로는, 예를 들어, C.I. 버트 블루 4, C.I. 애시드 블루 40, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 리액티브 블루 19, C.I. 리액티브 블루 49, C.I. 디스퍼스 레드 60, C.I. 디스퍼스 블루 56, C.I. 디스퍼스 블루 60 을 들 수 있다.
- [0485] 이 밖에, 프탈로시아닌계 염료로서, 예를 들어, C.I. 페드 블루 5 등을, 퀴논이민계 염료로서, 예를 들어, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 등을, 퀴놀린계 염료로서, 예를 들어, C.I. 솔벤트 옐로 33, C.I. 애시드 옐로 3, C.I. 디스퍼스 옐로 64 등을, 니트로계 염료로서, 예를 들어, C.I. 애시드 옐로 1, C.I. 애시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐로 42 를 들 수 있다.
- [0486] 다른 색재의 함유 비율은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해, 0 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 0 ~ 5 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0487] (티올류)
- [0488] 본 발명의 감광성 수지 조성물에, 고감도화, 기관으로의 밀착성의 향상을 위해서, 티올류를 함유시켜도 된다.
- [0489] 티올류로는, 예를 들어, 헥산디티올, 데칸디티올, 1,4-디메틸메르캅토벤젠, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 부탄디올비스티오킬리콜레이트, 에틸렌글리콜비스티오킬리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스티오킬리콜레이트, 부탄디올비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오킬리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오킬리콜레이트, 트리스하이드록시에틸트리스티오프로피오네이트, 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부틸레이트), 프로필렌글리콜비스(3-메르캅토부틸레이트) (PGMB), 부탄디올비스(3-메르캅토부틸레이트), 1,4-비스(3-메르캅토부틸옥시)부탄 ; (상품명 ; 카렌즈 MT BD1, 쇼와 전공 (주) 제조), 부탄디올트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부틸레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트) ; (상품명 ; 카렌즈 MT PE1, 쇼와 전공 (주) 제조), 펜타에리트리톨트리스(3-메르캅토부틸레이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토이소부틸레이트), 부탄디올비스(3-메르캅토이소부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토이소부틸레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부틸레이트) (TPMB), 트리메틸올프로판트리스(2-메르캅토이소부틸레이트) (TPMIB), 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 (상품명 : 카렌즈 MT NR1, 쇼와 전공 (주) 제조) 을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로, 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0490] 티올류로는, PGMB, TPMB, TPMIB, 카렌즈 MT BD1, 카렌즈 MT PE1, 카렌즈 MT NR1 등의 다관능 티올 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 카렌즈 MT BD1, 카렌즈 MT PE1, 카렌즈 MT NR1 이 더욱 바람직하고, 카렌즈 MT PE1 이 특히 바람직하다.
- [0491] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 티올류를 함유하는 경우, 티올류의 함유 비율은, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.3 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 10 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직하다. 티올류의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 감도 저하를 억제할 수 있는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 보존 안정성을 양호한 것으로 하기 쉬운 경향이 있다.
- [0492] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.1 ~ 10 질량% 여도 되고, 0.3 ~ 10 질량% 여도 되고, 0.5 ~ 5 질량% 여도 된다.
- [0493] (밀착 향상제)
- [0494] 본 발명의 감광성 수지 조성물에, 기관과의 밀착성을 개선하기 위해서, 밀착 향상제를 함유시켜도 된다.
- [0495] 밀착 향상제로는, 예를 들어, 실란 커플링제, 티탄 커플링제를 들 수 있고, 특히 실란 커플링제가 바람직하다.
- [0496] 실란 커플링제로는, 예를 들어, KBM-402, KBM-403, KBM-502, KBM-5103, KBE-9007, X-12-1048, X-12-1050 (신에츠 실리콘사 제조), Z-6040, Z-6043, Z-6062 (도레이·다우코닝사 제조) 를 들 수 있다. 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0497] 실란 커플링제 및 티탄 커플링제 이외의 밀착 향상제를 본 발명의 감광성 수지 조성물에 함유시켜도 된다. 실란 커플링제 및 티탄 커플링제 이외의 밀착 향상제로는, 예를 들어, 인산계 밀착 향상제, 그 밖의 밀착 향상제를 들 수 있다.

[0498] 인산계 밀착 향상제로는, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류가 바람직하고, 그 중에서도 하기 일반식 (g1), (g2), (g3) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

[0499] [화학식 38]



[0500]

[0501] 식 (g1), (g2), (g3) 에 있어서, R^{51} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 1 및 1' 는 각각 독립적으로 1 ~ 10 의 정수, m 은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3 이다.

[0502] 그 밖의 밀착 향상제로는, 예를 들어, TEGO*Add Bond LTH (Evonik 사 제조) 를 들 수 있다. 이들의 인산계 함유 화합물이나 그 밖의 밀착제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0503] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 밀착 향상제를 함유하는 경우, 감광성 수지 조성물 중의 밀착 향상제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 5 질량% 이하가 바람직하고, 3 질량% 이하가 보다 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1.5 질량% 이하가 특히 바람직하다. 밀착 향상제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 밀착력이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 현상성이 양호해지는 경향이 있다.

[0504] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.01 ~ 5 질량% 여도 되고, 0.01 ~ 3 질량% 여도 되고, 0.1 ~ 2 질량% 여도 되고, 0.5 ~ 1.5 질량% 여도 된다.

[0505] (도포성 향상제)

[0506] 본 발명의 감광성 수지 조성물에, 도포성 향상을 위해서, 도포성 향상제를 함유시켜도 된다.

[0507] 도포성 향상제로는, 예를 들어, 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제로는, 예를 들어, 아니온계, 카티온계, 비이온계 및 양쪽성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 여러 특성에 악영향을 미칠 가능성이 낮은 점에서, 비이온계 계면 활성제가 바람직하고, 그 중에서도 불소계 또는 실리콘계의 계면 활성제가 도포성의 면에서 효과적이다.

[0508] 도포성 향상제로서 사용 가능한 계면 활성제로는, 예를 들어, TSF4460 (모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사 제조), DFX-18 (네오스사 제조), BYK-300, BYK-325, BYK-330 (빅케미사 제조), KP340 (신에츠 실리콘사 제조), F-470, F-475, F-478, F-554, F-559 (DIC 사 제조), SH7PA (도레이·다우코닝사 제조), DS-401 (다이킨사 제조), L-77 (일본 유니카사 제조) 및 FC4430 (3M 재팬사 제조) 을 들 수 있다.

[0509] 도포성 향상제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0510] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 도포성 향상제를 함유하는 경우, 감광성 수지 조성물 중의 도포성 향상제의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또, 1.0 질량% 이하가 바람직하고, 0.7 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0.3 질량% 이하가 특히 바람직하다. 도포성 향상제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 도포 균일성이 향상되는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 레지스트 감도가 낮아지지 않는 경향이 있다.

[0511] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.01 ~ 1.0 질량% 여도 되고, 0.01 ~ 0.7 질

량% 여도 되고, 0.05 ~ 0.5 질량% 여도 되고, 0.05 ~ 0.3 질량% 여도 된다.

[0512] <감광성 수지 조성물의 물성>

[0513] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 원심 침강법에 의해 측정되는 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하이다.

[0514] 투과율 10 % 침강 속도 평균값의 측정에 있어서는, 원심 침강 평가 장치 (예를 들어, LUM 사의 LUMiSizer (등록상표)) 를 사용하고, 측정용의 셀에 넣은 시료에 원심력을 가하여 입자의 침강을 제속함과 함께, 셀에 평행광을 조사하고, 셀의 원심력을 가하는 방향 (입자의 이동 방향) 을 따라 배치된 복수의 CCD 라인 센서로, 셀을 투과하는 광의 투과율과 셀 내의 입자의 위치의 정보 (투과광 프로파일) 를 실시간으로 취득한다. 자세한 측정 조건은 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다. 투과광 프로파일은, 통상적으로 가로축에 입자의 위치, 세로축에 투과율을 취한 그래프로서 나타낸다. 원심력을 가했을 때, 입자경에 따라 입자가 분류된다. 측정 종료시, 셀의 원심력을 가하는 방향의 선단측일수록, 입자의 입자경이 크고, 투과율이 낮은 경향이 있다. 그 후, 얻어진 투과광 프로파일로부터, 측정 종료시에 투과율 10 % 의 위치에 존재하는 입자 각각에 대해, 이동 거리 (μm) 를 측정 시간 (hour) 으로 나눔으로써 침강 속도 ($\mu\text{m}/\text{h}$) 를 구하고, 그들 값을 평균함으로써 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 구해진다.

[0515] 본 발명자의 검토에 의하면, 투과율 10 % 에 해당하는 입자의 거동이, 카본 블랙 (a1) 유래의 이물질의 발생 용이성의 지표로서 유용하다.

[0516] 전체 고형분의 함유 비율을 15 질량% 이하, 전체 고형분에 대한 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율을 40 질량% 초과로 하면, 카본 블랙 (a1) 유래의 이물질이 발생되기 쉬워지는 경향이 있다. 그러나, 투과율 10 % 침강 속도 평균값을 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하로 함으로써, 카본 블랙 (a1) 유래의 이물질의 발생을 억제할 수 있다. 투과율 10 % 침강 속도 평균값은, 700 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하가 바람직하고, 650 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하가 보다 바람직하고, 600 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하가 더욱 바람직하다. 투과율 10 % 침강 속도 평균값은 낮을수록 바람직하고, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이다. 예를 들어, 0.1 ~ 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ 여도 되고, 0.1 ~ 700 $\mu\text{m}/\text{h}$ 여도 되고, 0.1 ~ 650 $\mu\text{m}/\text{h}$ 여도 되고, 0.1 ~ 600 $\mu\text{m}/\text{h}$ 여도 된다.

[0517] 감광성 수지 조성물의 투과율 10 % 침강 속도 평균값은, 예를 들어, (B) 분산제, (C) 분산 보조제, 감광성 수지 조성물의 총질량에 대한 전체 고형분의 함유 비율, 전체 고형분에 대한 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율, 감광성 수지 조성물을 제조할 때의 분산 처리 조건, 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 높은 감광성 수지 조성물과 낮은 감광성 수지 조성물을 혼합함으로써 조정할 수 있다. 전체 고형분의 함유 비율이 높아지면, 감광성 수지 조성물의 점도가 높아짐으로써 침강이 억제되어, 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 작아진다. 또, 전체 고형분에 대한 카본 블랙 (a1) 의 함유 비율이 낮아지면, 감광성 수지 조성물 중의 카본 블랙 (a1) 의 농도가 낮아져, 응집되기 어려워짐으로써, 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 작아진다.

[0518] 분산 처리 조건에 대해서는, 예를 들어, (A) 안료의 분산 처리의 처리 시간을 길게 함으로써 감광성 수지 조성물의 투과율 10 % 침강 속도 평균값을 작게 할 수 있다.

[0519] 또, 전술한 바와 같이, 감광성 수지 조성물에 사용하는 카본 블랙 (a1) 의 종류나, (B) 분산제의 함유 비율, (A) 안료와 (B) 분산제의 함유 비율에 의해서도 투과율 10 % 침강 속도 평균값을 조정할 수 있다.

[0520] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 블랙 매트릭스 형성에 바람직하게 사용할 수 있고, 이러한 관점에서는 흑색을 나타내고 있는 것이 바람직하다. 또, 그 도막의 막두께 1 μm 당의 광학 농도 (OD) 는 3.8 이상이 바람직하고, 4.0 이상이 보다 바람직하고, 4.2 이상이 더욱 바람직하다. 막두께 1 μm 당의 OD 가 상기 하한값 이상이면, 차광성이 우수하다. 막두께 1 μm 당의 OD 의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 6.0 이다. 막두께 1 μm 당의 OD 는, 예를 들어, 3.8 ~ 6.0 이어도 되고, 4.0 ~ 6.0 이어도 되고, 4.2 ~ 6.0 이어도 된다.

[0521] <감광성 수지 조성물의 제조 방법>

[0522] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 예를 들어, (A) 안료 및 유기 용제를 함유하는 안료 분산액을 조제하고, 이 안료 분산액, (D) 알칼리 가용성 수지 및 (F) 광중합 개시제, 필요에 따라 추가적인 유기 용제나 임의 성분을 혼합하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0523] 안료 분산액 및 그 조제 방법에 대해서는 다음에 상세하게 설명한다.

- [0524] 각 성분의 혼합시의 온도는, 예를 들어 20 ~ 30 ℃ 이다.
- [0525] 혼합 후, 필요에 따라, 얻어진 감광성 수지 조성물에 대해, 분산 처리나, 필터 등에 의한 여과 처리를 실시해도 된다.
- [0526] [안료 분산액]
- [0527] 안료 분산액은, (A) 안료 및 유기 용제를 함유한다.
- [0528] 안료 분산액은, (B) 분산제를 함유하고 있어도 된다.
- [0529] 안료 분산액은, (C) 분산 보조제를 함유하고 있어도 된다.
- [0530] 안료 분산액은, 필요에 따라, (A) 안료, (B) 분산제, (C) 분산 보조제 및 유기 용제 이외의 다른 성분을 추가로 함유하고 있어도 된다. 다른 성분으로는, 예를 들어, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 다른 배합 성분을 들 수 있다.
- [0531] 안료 분산액 중의 전체 고형분에 대한 (A) 안료의 함유 비율은, 50 질량% 이상이 바람직하고, 60 질량% 이상이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 99 질량% 이하가 바람직하고, 95 질량% 이하가 보다 바람직하고, 90 질량% 이하가 더욱 바람직하다. (A) 안료의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 경화물의 차광성이 보다 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 분산성이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0532] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 50 ~ 99 질량% 여도 되고, 60 ~ 95 질량% 여도 되고, 70 ~ 90 질량% 여도 된다.
- [0533] 안료 분산액이 (B) 분산제를 함유하는 경우, 안료 분산액에 있어서의 (A) 안료와 (B) 분산제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율 ((A) 안료/(B) 분산제) 은, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (A) 안료와 (B) 분산제의, 질량 기준에 있어서의 함유 비율과 동일하다.
- [0534] 안료 분산액이 (C) 분산 보조제를 함유하는 경우, 안료 분산액의 전체 고형분에 대한 (C) 분산 보조제의 함유 비율은, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 1.0 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 10 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 더욱 바람직하다. (C) 분산 보조제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 분산 안정성이 보다 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 현상성이 안정되고, 기관 밀착성이 보다 우수한 경향이 있다.
- [0535] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 0.1 ~ 10 질량% 여도 되고, 0.5 ~ 5 질량% 여도 되고, 1.0 ~ 3 질량% 여도 된다.
- [0536] 안료 분산액의 전체 고형분에 대한 다른 성분의 함유 비율은, 5 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0 질량% 여도 된다.
- [0537] 안료 분산액에 있어서, 유기 용제의 함유 비율은, 안료 분산액 중의 전체 고형분의 함유 비율을 고려하여 적절히 선정할 수 있다.
- [0538] 안료 분산액 중의 전체 고형분의 함유 비율은, 차광성의 관점에서, 안료 분산액의 총질량에 대해, 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 점도 안정성의 관점에서, 60 질량% 이하가 바람직하고, 50 질량% 이하가 보다 바람직하고, 40 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0539] 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 10 ~ 60 질량% 여도 되고, 20 ~ 50 질량% 여도 되고, 30 ~ 40 질량% 여도 된다.
- [0540] [안료 분산액의 조제]
- [0541] 안료 분산액은, 예를 들어, (A) 안료 및 유기 용제, 필요에 따라, (B) 분산제, (C) 분산 보조제 등의 임의 성분을 혼합하고, 얻어진 혼합액에 분산 처리를 실시하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0542] 분산 처리에 의해 (A) 안료가 미립자화되기 때문에, 감광성 수지 조성물의 투과율 10 % 침강 속도 평균값을 작게 할 수 있다. 또, 감광성 수지 조성물의 도포 특성, 차광 능력이 향상된다.
- [0543] 특히 (B) 분산제로서 고분자 분산제를 사용하면, 얻어지는 안료 분산액 및 이것을 함유하는 감광성 수지 조성물

의 시간 경과적 증점이 억제된다 (분산 안정성이 우수하다).

- [0544] 분산 처리는, 페인트 컨디셔너, 샌드 그라인더, 볼 밀, 롤 밀, 스톤 밀, 제트 밀, 호모게나이저 등의 공지된 분산 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 샌드 그라인더로 분산 처리를 실시하는 경우에는, 0.1 ~ 8 mm 정도의 직경의 유리 비드 또는 지르코니아 비드가 바람직하게 사용된다.
- [0545] 분산 처리 조건은 특별히 한정되지 않지만, 온도는 예를 들어 0 °C 에서 100 °C 의 범위이고, 바람직하게는 실온부터 80 °C 의 범위이다. 분산 시간은, 액의 조성 및 분산 처리 장치의 사이즈 등에 따라 적정 시간이 상이하기 때문에 적절히 조절한다. 감광성 수지 조성물의 도막의 20 도 경면 광택도 (JIS Z8741) 가 100 ~ 200 의 범위가 되도록 (A) 안료의 분산 상태를 제어하는 것이 분산의 기준이다. 감광성 수지 조성물의 도막의 광택도가 낮은 경우에는, 분산 처리가 충분하지 않고 거친 안료 입자가 남아 있는 경우가 많아, 현상성, 밀착성, 해상성 등이 불충분해질 가능성이 있다. 또, 광택값이 상기 범위를 초과할 때까지 분산 처리를 실시하면, 안료가 파쇄되어 초미립자가 다수 발생하기 때문에, 오히려 분산 안정성이 저해되는 경향이 있다.
- [0546] 분산 처리 후, 필요에 따라, 예를 들어 분산 처리에 사용된 비드와 안료 분산액의 분리를 위해서, 필터 등에 의해, 얻어진 분산 처리물의 여과 처리를 실시할 수 있다.
- [0547] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 화소, 블랙 매트릭스 등의, 컬러 필터를 구성하는 부재용의 레지스트로서 사용하는 것이 가능하다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 블랙 매트릭스용인 경우에는, 흑색 안료 등의 흑색 색재를 함유한다.
- [0548] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 착색 스페이서용의 레지스트로서 사용하는 것도 가능하다.
- [0549] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 격벽, 특히 유기 전계 발광 소자의 유기층을 구획하기 위한 격벽을 형성하기 위해서 사용하는 것도 가능하다. 유기 전계 발광 소자의 유기층으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2016-165396호에 기재되어 있는, 정공 주입층, 정공 수송층 혹은 정공 주입층 상의 정공 수송층에 사용하는 유기층을 들 수 있다.
- [0550] [경화물]
- [0551] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 감광성 수지 조성물이 경화되어 이루어진다.
- [0552] 본 발명의 경화물은, 화소, 블랙 매트릭스 등의, 컬러 필터를 구성하는 부재로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0553] 본 발명의 경화물은, 착색 스페이서로서도 사용할 수 있다.
- [0554] 본 발명의 경화물은, 격벽, 특히 유기 전계 발광 소자의 유기층을 구획하기 위한 격벽으로서도 사용할 수 있다.
- [0555] [블랙 매트릭스]
- [0556] 본 발명의 경화물로 이루어지는 블랙 매트릭스에 대해, 그 제조 방법에 따라 설명한다.
- [0557] 본 발명의 경화물로 이루어지는 블랙 매트릭스는, 예를 들어, 블랙 매트릭스가 형성되어야 할 지지체 상에, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포하고, 건조시키고, 건조 후의 도막 상에 포토마스크를 두고, 포토마스크를 개재하여 노광 (화상 노광) 하고, 현상하고, 필요에 따라 경화 처리하는 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0558] (1) 지지체
- [0559] 블랙 매트릭스를 형성하기 위한 지지체로는, 적당한 강도가 있으면, 그 재질은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 주로 투명 기판이 사용된다. 투명 기판의 재질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스폰 등의 열가소성 수지계 시트, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지 등의 열경화성 수지 시트, 각종 유리를 들 수 있다. 이 중에서도, 내열성의 관점에서 유리, 내열성 수지가 바람직하다. 또, 투명 기판의 표면에 ITO, IZO 등의 투명 전극이 성막되어 있어도 된다. 투명 기판 이외의 지지체, 예를 들어, TFT 어레이 상에 형성하는 것도 가능하다.
- [0560] 지지체에는, 접착성 등의 표면 물성의 개량을 위해, 필요에 따라, 코로나 방전 처리, 오존 처리, 대기압 플라즈마 처리, 실란 커플링제나, 우레탄계 수지 등의 각종 수지의 박막 형성 처리를 실시해도 된다.
- [0561] 투명 기판의 두께는, 바람직하게는 0.05 ~ 10 mm, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 7 mm 의 범위가 된다. 또 각종 수지의 박막 형성 처리를 실시하는 경우, 그 막두께는, 바람직하게는 0.01 ~ 10 μm, 보다 바람직하게는

0.05 ~ 5 μm 의 범위이다.

[0562] (2) 블랙 매트릭스의 형성

[0563] (2-1) 감광성 수지 조성물의 도포

[0564] 블랙 매트릭스용의 감광성 수지 조성물의 지지체 상으로의 도포는, 스핀너법, 와이어 바법, 플로 코트법, 다이 코트법, 롤 코트법, 또는 스프레이 코트법 등에 의해 실시할 수 있다. 그 중에서도, 다이 코트법에 의하면, 도포액 사용량이 대폭 삭감되고, 또한, 스핀 코트법에 의했을 때에 부착되는 미스트 등의 영향이 전혀 없으며, 이물질 발생이 억제되는 등, 종합적인 관점에서 바람직하다.

[0565] 도막의 두께는, 건조 후의 막두께로서 0.2 ~ 10 μm 가 바람직하고, 0.5 ~ 6 μm 가 보다 바람직하고, 1 ~ 4 μm 가 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 패턴 현상이 용이해져, 액정셀화 공정에서의 갭 조정도 용이해지는 경향이 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 원하는 색 발현이 용이해지는 경향이 있다.

[0566] (2-2) 도막의 건조

[0567] 지지체 상에 감광성 수지 조성물을 도포한 후의 도막의 건조는, 핫 플레이트, IR 오븐, 또는 컨벡션 오븐을 사용한 건조법에 의한 것이 바람직하다. 건조의 조건은, 감광성 수지 조성물에 포함되는 액상 매체 (유기 용제, 물) 의 종류, 사용하는 건조기의 성능 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 40 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 15 초 ~ 5 분간의 범위에서 선택되고, 바람직하게는 50 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 30 초 ~ 3 분간의 범위에서 선택된다.

[0568] 건조 온도는, 높을수록 투명 기판에 대한 도막의 접착성이 향상되지만, 지나치게 높으면 알칼리 가용성 수지가 분해되어, 열중합을 유발하여 현상 불량을 발생시키는 경우가 있다. 또한, 이 도막의 건조 공정은, 온도를 높이지 않고, 감압 챔버 내에서 건조를 실시하는, 감압 건조법이어도 된다.

[0569] (2-3) 노광

[0570] 화상 노광은, 감광성 수지 조성물의 도막 상에, 포토마스크를 중첩하고, 이 포토마스크를 개재하여, 자외역으로부터 가시역에 이르는 파장의 광을 조사하여 실시한다. 포토마스크로는, 전형적으로는, 네거티브의 마스크 패턴이 사용된다. 이 때, 필요에 따라, 산소에 의한 도막의 감도의 저하를 방지하기 위해서, 도막 상에 폴리비닐알코올층 등의 산소 차단층을 형성한 후에 노광을 실시해도 된다. 화상 노광에 사용되는 광원은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 광원으로는, 예를 들어, 크세논 램프, 할로겐 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크 등의 램프 광원 등을 들 수 있다. 특정한 파장의 광을 조사하여 사용하는 경우에는, 광학 필터를 사용할 수도 있다.

[0571] (2-4) 현상

[0572] 현상은, 유기 용제, 또는, 알칼리성 화합물과 계면 활성제를 포함하는 수용액을 사용하여 실시된다. 이 수용액에는, 추가로 유기 용제, 완충제, 착화제, 염료 또는 안료를 포함하게 할 수 있다.

[0573] 알칼리성 화합물로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 규산나트륨, 규산칼륨, 메타규산나트륨, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산수소나트륨, 인산수소칼륨, 인산이수소나트륨, 인산이수소칼륨, 수산화암모늄 등의 무기 알칼리성 화합물이나, 모노-, 디- 또는 트리에탄올아민, 모노-, 디- 또는 트리에틸아민, 모노-, 디- 또는 트리에틸아민, 모노- 또는 디이소프로필아민, n-부틸아민, 모노-, 디- 또는 트리아이소프로판올아민, 에틸렌다이민, 에틸렌다이민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH), 콜린 등의 유기 알칼리성 화합물을 들 수 있다. 이들의 알칼리성 화합물은, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합물이어도 된다.

[0574] 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 소르비탄알킬에스테르류, 모노글리세리드알킬에스테르류 등의 논이온계 계면 활성제, 알킬벤젠술포산염류, 알킬나프탈렌술포산염류, 알킬황산염류, 알킬술포산염류, 술포숙신산에스테르류 등의 아니온성 계면 활성제, 알킬베타인류, 아미노산류 등의 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.

[0575] 유기 용제로는, 예를 들어, 이소프로필알코올, 벤질알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알코올을 들 수 있다. 유기 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 또, 수용액과 병용해도 된다.

- [0576] 현상 처리의 조건에 특별히 제한은 없다. 현상 온도는 10 ~ 50 °C 가 바람직하고, 15 ~ 45 °C 가 보다 바람직하고, 20 ~ 40 °C 가 더욱 바람직하다. 현상 방법은, 침지 현상법, 스프레이 현상법, 브러시 현상법, 초음파 현상법 등의 어느 방법에 의할 수 있다.
- [0577] (2-5) 경화 처리
- [0578] 경화 처리로는, 열경화 처리, 광경화 처리 등을 들 수 있고, 열경화 처리가 바람직하다.
- [0579] 열경화 처리 조건은, 온도는 100 ~ 280 °C 의 범위, 바람직하게는 150 ~ 250 °C 의 범위에서 선택되고, 시간은 5 ~ 60 분간의 범위에서 선택된다.
- [0580] 이상과 같이 하여 형성시킨 블랙 매트릭스의 높이는, 0.5 ~ 5 μm 가 바람직하고, 0.8 ~ 4 μm 가 보다 바람직하다. 또한, 두께 1 μm 당의 광학 농도 (OD) 는, 3.8 이상이 바람직하고, 4.0 이상이 보다 바람직하고, 4.2 이상이 더욱 바람직하다.
- [0581] [컬러 필터]
- [0582] 블랙 매트릭스를 형성한 투명 기판 상에, 상기 (2-1) ~ (2-5) 와 동일한 프로세스로, 적색 (R), 녹색 (G), 청색 (B) 중 1 색의 색재를 함유하는 감광성 수지 조성물을 도포하고, 건조시킨 후, 도막 위에 포토마스크를 중첩하고, 이 포토마스크를 개재하여 화상 노광, 현상, 필요에 따라 열경화 또는 광경화에 의해 화소 화상을 형성시켜, 착색층을 제조한다. 이 조작을, R, G, B 의 3 색의 감광성 수지 조성물에 대해 각각 실시함으로써, 컬러 필터를 형성할 수 있다. 이들의 순번은 상기에 한정되는 것은 아니다.
- [0583] (2-6) 투명 전극의 형성
- [0584] 컬러 필터는, 이대로의 상태에서 화상 상에 ITO 등의 투명 전극을 형성하고, 컬러 디스플레이, 액정 표시 장치 등의 부품의 일부로서 사용할 수 있다.
- [0585] 표면 평활성이나 내구성을 높이기 위해, 필요에 따라, 화상 상에 폴리아미드, 폴리이미드 등의 탑코트층을 형성할 수도 있다. 일부의 용도, 예를 들어 평면 배향형 구동 방식 (IPS 모드) 의 용도에 있어서는, 투명 전극을 형성하지 않는 경우도 있다.
- [0586] [착색 스페이서]
- [0587] 스페이서를 TFT 형 LCD 에 사용하는 경우, TFT 에 입사하는 광에 의해 스위칭 소자로서 TFT 가 오작동을 일으키는 경우가 있고, 착색 스페이서는 이것을 방지하기 위해서 사용된다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-234212호에 스페이서를 차광성으로 하는 경우가 기재되어 있다.
- [0588] 본 발명의 경화물로 이루어지는 착색 스페이서는, 착색 스페이서용의 마스크를 사용하는 것 이외에는 전술한 블랙 매트릭스와 동일한 방법으로 형성할 수 있다.
- [0589] [격벽]
- [0590] 본 발명의 경화물로 이루어지는 격벽에 대해, 그 제조 방법에 따라서 설명한다.
- [0591] 본 발명의 경화물로 이루어지는 격벽은, 예를 들어, 격벽이 형성되어야 할 지지체 상에, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포하여, 건조시키고, 건조 후의 도막 상에 포토마스크를 두고, 포토마스크를 개재하여 노광 (화상 노광) 하고, 현상하고, 필요에 따라 경화 처리하는 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0592] (3-1) 지지체
- [0593] 격벽을 형성하기 위한 지지체로는, 상기 서술한, 블랙 매트릭스를 형성하기 위한 지지체와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0594] (3-2) 격벽의 형성
- [0595] 격벽의 형성 방법에 있어서의, 지지체로의 감광성 수지 조성물의 도포 방법, 건조 방법, 노광 방법, 현상 방법 및 경화 처리의 구체적 방법은, 상기 서술한 블랙 매트릭스의 형성과 동일한 방법을 채용할 수 있다.
- [0596] 격벽의 크기나 형상 등은, 이것을 적용하는 유기 전계 발광 소자의 사양 등에 따라 적절히 조정되지만, 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 격벽의 높이는, 0.5 ~ 10 μm 정도가 바람직하다.
- [0597] [유기 전계 발광 소자]

- [0598] 상기 서술한 방법에 의해 제조된 격벽을 구비하는 지지체를 사용하여, 다양한 유기 전계 발광 소자가 제조된다.
- [0599] 예를 들어, 유기 전계 발광 소자를 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 상기 서술한 방법에 의해 지지체 상에 격벽을 형성한 후에, 화소 등의 유기층을 형성함으로써, 유기 전계 발광 소자가 제조된다.
- [0600] 유기층의 형성 방법으로는, 기능 재료를 진공 상태로 승화시켜, 기판 상의 격벽에 의해 둘러싸인 영역 내에 부착시켜 성막하는 증착법이나, 캐스트법, 스핀 코트법, 잉크젯 인쇄법과 같은 웨트 프로세스를 들 수 있다.
- [0601] 유기 전계 발광 소자의 타입으로는, 보텀 이미션형이나 톱 이미션형을 들 수 있다.
- [0602] 보텀 이미션형에서는, 예를 들어, 투명 전극을 적층한 유리 기판 상에 격벽을 형성하고, 격벽으로 둘러싸인 개구부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 금속 전극층을 적층하여 제조된다. 한편 톱 이미션형에서는, 예를 들어, 금속 전극층을 적층한 유리 기판 상에 격벽을 형성하고, 격벽으로 둘러싸인 개구부에 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 투명 전극층을 적층하여 제조된다.
- [0603] 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.
- [0604] 층 구성은 이것에 한정되지 않고, 예를 들어, 정공 수송층, 전자 수송층의 각 층은 발광 효율의 관점에서 2층 이상으로 이루어지는 적층 구성이어도 된다. 각 층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 발광 효율이나 휘도의 관점에서, 1 ~ 500 nm 가 바람직하다.
- [0605] 유기 전계 발광 소자는, 개구부마다 RGB 각 색을 나누어 형성해도 되고, 1 개의 개구부에 2 색 이상을 적층해도 된다. 유기 전계 발광 소자는 신뢰성 향상의 관점에서, 봉지층을 구비하고 있어도 된다. 봉지층은 공기 중의 수분이 유기 전계 발광 소자에 흡착되어, 발광 효율을 저하시키는 것을 방지하는 기능을 갖는다. 유기 전계 발광 소자는, 광추출 효율 향상의 관점에서, 공기와의 계면에 저반사막을 구비하고 있어도 된다. 저반사막을 공기와 소자의 계면에 배치함으로써 굴절률의 갭을 작게 하고, 계면에서의 반사를 억제하는 것을 기대할 수 있다. 이와 같은 저반사막에는, 예를 들어, 모스아이 구조, 초다층막의 기술이 적용될 수 있다.
- [0606] 유기 전계 발광 소자를 화상 표시 장치의 화소로서 사용하는 경우에는, 어느 화소의 발광층의 광이 다른 화소로 누설되는 것을 방지하고, 또한, 전극 등이 금속인 경우에는 외광의 반사에 수반하는 화상 품질의 저하를 방지하기 위해서, 유기 전계 발광 소자를 구성하는 격벽에 차광성을 부여하는 것이 바람직하다.
- [0607] 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 격벽의 상면 및 하면에 전극을 부여하기 위해서, 절연성의 관점에서, 격벽은 고저항, 저유전율인 것이 바람직하다. 그 때문에, 격벽에 차광성을 부여하기 위해서 착색제를 사용하는 경우에는, 고저항 또한 저유전율인 상기 유기 안료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0608] [화상 표시 장치]
- [0609] 본 발명의 화상 표시 장치는, 본 발명의 경화물을 구비한다.
- [0610] 본 발명의 화상 표시 장치로는, 예를 들어, 상기한 블랙 매트릭스나 격벽을 구비하는 화상 표시 장치를 들 수 있다.
- [0611] 화상 표시 장치로는, 화상이나 영상을 표시하는 장치이면 특별히 한정받지 않지만, 후술하는 액정 표시 장치나 유기 EL 디스플레이를 들 수 있다.
- [0612] [액정 표시 장치]
- [0613] 본 발명에 있어서의 액정 표시 장치는, 예를 들어, 상기한 블랙 매트릭스를 갖는 컬러 필터를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 컬러 화소나 블랙 매트릭스의 형성 순서나 형성 위치 등, 특별히 제한을 받는 것은 아니다.
- [0614] 액정 표시 장치는, 통상, 컬러 필터 상에 배향막을 형성하고, 이 배향막 상에 스페이서를 산포한 후, 대향 기판과 접합하여 액정 셀을 형성하고, 형성한 액정 셀에 액정을 주입하고, 대향 전극에 결선하여 완성한다. 배향막으로는, 폴리이미드 등의 수지막이 바람직하다. 배향막의 형성에는, 통상적으로, 그라비어 인쇄법 및/또는 플렉소 인쇄법이 채용되며, 배향막의 두께는 수 10 nm 가 된다. 열소성에 의해 배향막의 경화 처리를 실시한 후, 자외선의 조사나 러빙포에 의한 처리에 의해 표면 처리하여, 액정의 기울기를 조정할 수 있는 표면 상태로 가공된다.

- [0615] 스페이스로서는, 대향 기관과의 갭 (간극) 에 따른 크기의 것이 사용되고, 2 ~ 8 μm 의 것이 바람직하다. 컬러 필터 기관 상에, 포토리소그래피법에 의해 투명 수지막의 포토 스페이스 (PS) 를 형성하고, 이것을 스페이스 대신에 활용할 수도 있다. 대향 기관으로는, 통상적으로 어레이 기관이 사용되고, 특히 TFT (박막 트랜지스터) 기관이 바람직하다.
- [0616] 대향 기관과의 접합의 갭은, 액정 표시 장치의 용도에 따라 상이한데, 2 ~ 8 μm 의 범위가 바람직하다. 대향 기관과 접합한 후, 액정 주입구 이외의 부분은, 에폭시 수지 등의 시일재에 의해 봉지한다. 시일재는, UV 조사 및/또는 가열함으로써 경화시켜, 액정 셀 주변이 시일된다.
- [0617] 주변이 시일된 액정 셀은, 패널 단위로 절단한 후, 진공 챔버 내에서 감압으로 하고, 상기 액정 주입구를 액정에 침지시킨 후, 챔버 내를 리크함으로써, 액정을 액정 셀 내에 주입한다. 액정 셀 내의 감압도는, $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa 가 바람직하고, $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa 가 보다 바람직하다. 또, 감압시에 액정 셀을 가온하는 것이 바람직하고, 가온 온도는 30 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 50 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하다. 감압시의 가온 유지는, 10 ~ 60 분간이 바람직하다. 그 후 액정 중에 침지된다. 액정을 주입한 액정 셀은, 액정 주입구를, UV 경화 수지를 경화시켜 봉지함으로써, 액정 표시 장치 (패널) 가 완성된다.
- [0618] 액정의 종류에는 특별히 제한이 없고, 방향족계, 지방족계, 다고리형 화합물 등, 종래부터 알려져 있는 액정으로서, 예를 들어, 리오트로픽 액정, 서모트로픽 액정 중 어느 것이어도 된다. 서모트로픽 액정에는, 네마틱 액정, 스멕틱 액정 및 콜레스테릭 액정 등이 알려져 있지만, 어느 것이어도 된다.
- [0619] [유기 EL 디스플레이]
- [0620] 본 발명에 있어서의 유기 EL 디스플레이는, 예를 들어, 상기한 블랙 매트릭스를 갖는 컬러 필터나 상기한 격벽을 갖는 유기 전계 발광 소자를 사용하여 제조할 수 있다.
- [0621] 본 발명에 있어서의 컬러 필터를 사용하여 유기 EL 디스플레이를 제조하는 경우, 예를 들어 도 1 에 나타내는 바와 같이, 먼저 투명 지지 기관 (10) 상에, 감광성 수지 조성물에 의해 형성된 패턴 (즉, 화소 (20), 및 인접하는 화소 (20) 의 사이에 형성된 블랙 매트릭스 (도시 생략)) 이 형성되어 이루어지는 컬러 필터를 제조하고, 그 컬러 필터 상에 유기 보호층 (30) 및 무기 산화막 (40) 을 개재하여 유기 발광체 (500) 를 적층함으로써, 유기 EL 소자 (100) 를 제조할 수 있다. 또한, 화소 (20) 및 블랙 매트릭스 중, 적어도 하나는 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 것이다. 유기 발광체 (500) 의 적층 방법으로는, 컬러 필터 상면에 투명 양극 (50), 정공 주입층 (51), 정공 수송층 (52), 발광층 (53), 전자 주입층 (54), 및 음극 (55) 을 축차 형성해 가는 방법이나, 별도 기관 상에 형성된 유기 발광체 (500) 를 무기 산화막 (40) 상에 접합하는 방법 등을 들 수 있다. 이와 같이 하여 제조된 유기 EL 소자 (100) 를 사용하여, 예를 들어 「유기 EL 디스플레이」 (오움사, 2004년 8월 20일 발행, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저) 에 기재된 방법 등으로, 유기 EL 디스플레이를 제조할 수 있다.
- [0622] 또한, 본 발명에 있어서의 컬러 필터는, 패시브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 액티브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 적용 가능하다.
- [0623] 실시예
- [0624] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0625] <안료 분산액-1 의 조제>
- [0626] 이하의 순서로 안료 분산액-1 을 조제하였다.
- [0627] 먼저, 이하의 안료-1, 분산제-1, 분산 보조제-1 및 용제를 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0628] · 안료-1 : 오리온 엔지니어드 카본즈사 제조 「NEROX555」 (카본 블랙) ; 100 질량부.
- [0629] · 분산제-1 : 빅케미사 제조 「DISPERBYK-167」 (염기성 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제) ; 18.2 질량부 (고형분 환산).
- [0630] · 분산 보조제-1 : 루브리콜사 제조 「S12000-S」 (안료 유도제, 프탈로시아닌의 술폰산 유도제) ; 2 질량부.
- [0631] · 용제 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 ; 223.2 질량부.

- [0632] 다음으로, 얻어진 혼합액 60 g 에 비드 180 g 을 첨가하고, 페인트 셰이커에 의해 25 ~ 45 ℃ 의 범위에서 6 시간 분산 처리를 실시하였다. 비드로는, 직경 0.5 mm 의 지르코니아 비드를 사용하였다. 분산 종료 후, 필터에 의해 비드와 분산액을 분리하고, 고형분 35 질량% 의 안료 분산액-1 을 얻었다.
- [0633] <안료 분산액-2 의 조제>
- [0634] 이하의 안료-2, 분산제-1, 분산 보조제-1 및 용제를 혼합하여 혼합액을 얻은 것 이외에는, 안료 분산액-1 의 조제와 동일하게 하여, 안료 분산액-2 를 얻었다.
- [0635] · 안료-2 : BIRLA CARBON 사 제조 「RAVEN1060」 (카본 블랙) ; 100 질량부.
- [0636] · 분산제-1 : 빅케미사 제조 「DISPERBYK-167」 (염기성 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제) ; 20 질량부 (고형분 환산).
- [0637] · 분산 보조제-1 : 루브리콜사 제조 「S12000-S」 (안료 유도제, 프탈로시아닌의 술폰산 유도제) ; 2 질량부.
- [0638] · 용제 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 ; 232.8 질량부.
- [0639] <안료 분산액-3 의 조제>
- [0640] 안료-2 대신에 이하의 안료-3 을 사용한 것 이외에는 안료 분산액-2 의 조제와 동일하게 하여, 안료 분산액-3 을 얻었다.
- [0641] · 안료-3 : 에보닉 테구사사 제조 「NEROX305」 (카본 블랙) ; 100 질량부.
- [0642] <안료 분산액-4 의 조제>
- [0643] 분산 처리의 시간을 3 시간으로 한 것 이외에는 안료 분산액-1 의 조제와 동일하게 하여 안료 분산액-4 를 얻었다.
- [0644] <안료 분산액-5 의 조제>
- [0645] 이하의 안료-2, 분산제-1, 분산 보조제-1 및 용제를 혼합하여 혼합액을 얻은 것 이외에는, 안료 분산액-1 의 조제와 동일하게 하여, 안료 분산액-5 를 얻었다.
- [0646] · 안료-2 : BIRLA CARBON 사 제조 「RAVEN1060」 (카본 블랙) ; 100 질량부.
- [0647] · 분산제-1 : 빅케미사 제조 「DISPERBYK-167」 (염기성 관능기를 갖는 우레탄계 고분자 분산제) ; 11.63 질량부 (고형분 환산).
- [0648] · 분산 보조제-1 : 루브리콜사 제조 「S12000-S」 (안료 유도제, 프탈로시아닌의 술폰산 유도제) ; 1.98 질량부.
- [0649] · 용제 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 ; 215.6 질량부.
- [0650] <안료의 여러 물성>
- [0651] 안료-1 ~ 안료-3 의 평균 1 차 입자경, DBP 흡수량 및 BET 법에 의해 측정되는 비표면적을 하기의 방법으로 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0652] [평균 1 차 입자경]
- [0653] 안료를 TEM 으로 관찰하고, 1 차 응집체 (애그리게이트) 를 구성하고 있는 미소 구상부를 단일 입자 (1 차 입자) 로 간주하여, 10 개 이상의 그 미소 입상부의 직경을 진원 근사로 측정하고, 그들의 평균값을 평균 1 차 입자경으로 하였다.
- [0654] [DBP 흡수량]
- [0655] 회전 날개로 혼합한 안료에 디부틸프탈레이트 (DBP) 를 단계적으로 적하하고, 적하한 DBP 량과 회전 날개에 걸리는 토크의 관계로부터 DBP 흡수량을 측정하였다. JIS K 6217-4 의 규격에 준하여, 최대 토크의 70 % 가 되는 부분에서의 DBP 적하량을 산출하였다.
- [0656] [BET 법에 의해 측정되는 비표면적]
- [0657] 안료에 질소 흡착시켜, 그 흡착량으로부터 비표면적을 환산하였다. JIS K 6217-7 의 규격에 준하여, BET 측정을 실시하였다.

표 1

	평균 1 차 입자경 (nm)	DBP 흡수량 (mL/100g)	비표면적 (m ² /g)
안료-1	26	65	94
안료-2	30	50	66
안료-3	28	58	90

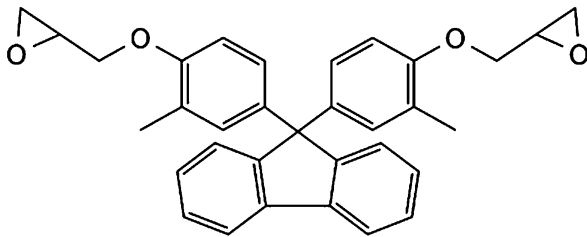
[0658]

[0659]

<알칼리 가용성 수지-2 의 합성>

[0660]

[화학식 39]



[0661]

[0662]

상기 구조식으로 나타내는 에폭시 화합물 (에폭시 당량 245) 98.0 질량부, 아크릴산 28.8 질량부, 3-메톡시부틸 아세테이트 113.0 질량부, 트리페닐포스핀 1.1 질량부, 및 파라메톡시페놀 0.02 질량부를, 온도계, 교반기, 냉각관을 장착한 플라스크에 넣고, 교반하면서 90 ℃ 에서 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켜 에폭시아크릴레이트 용액을 얻었다. 반응에는 15 시간을 필요로 하였다.

[0663]

상기 에폭시아크릴레이트 용액 189.1 질량부에, 비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 11.8 질량부, 및 테트라하이드로프탈산 무수물 (THPA) 30.4 질량부를 넣고, 교반하면서 105 ℃ 까지 천천히 승온시켜 반응시켰다. 용액이 투명하게 된 시점에서 3-메톡시부틸아세테이트로 희석하고, 고형분 55 질량% 가 되도록 조제하여, 산가 110 mgKOH/g, 중량 평균 분자량 (Mw) 2800 의 알칼리 가용성 수지-2 를 얻었다.

[0664]

(실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 6)

[0665]

<감광성 수지 조성물의 조제>

[0666]

전체 고형분 중의 각 성분의 고형분의 비율이 표 2 의 배합 비율이 되도록 각 성분을 첨가하고, 또한 프로필렌 글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 3-메톡시부틸아세테이트 (MBA), 및 디에틸렌글리콜모노에테르아세테이트 (EDGAC) 를, 감광성 수지 조성물의 전체 고형분의 함유 비율이 표 2 중의 고형분 농도가 되고, 나아가서는 용제 중의 PGMEA/MBA/EDGAC 의 질량비가 75/23/2 가 되도록 첨가하고 교반, 용해시켜, 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0667]

실시예 2 에서는, 안료-1 과 안료-2 가 동일한 배합 비율이 되도록 안료 분산액-1 및 안료 분산액-5 를 첨가하고, 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0668]

표 2 중, 안료 분산액 및 알칼리 가용성 수지-2 이외의 재료는 이하의 것을 의미한다.

[0669]

알칼리 가용 수지-1 : 닛폰 화학사 제조 「ZCR-1642H」 (중량 평균 분자량 (Mw) 6500, 산가 98 mgKOH/g, 카르복시기 함유 에폭시(메트)아크릴레이트 수지).

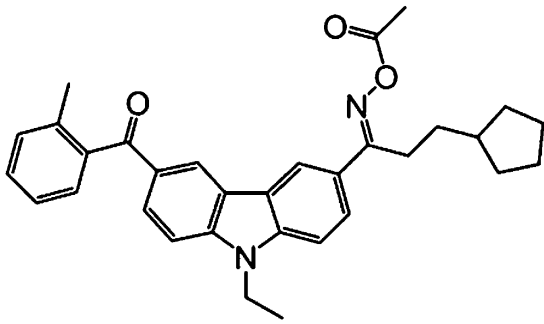
[0670]

광중합성 화합물-1 : 닛폰 화학사 제조 「KAYARAD DPHA」 (다관능 아크릴레이트 모노머).

[0671]

광중합성 개시제-1 : 상주 강력 전자 신재료사 제조 「TR-PBG-304」 (카르바졸 골격을 갖는 옥시메스테르계 화합물). 구조는 이하와 같다.

[0672] [화학식 40]



[0673]

[0674] 밀착 향상제-1 : 닛폰 화학사 제조 「KAYAMER PM-21」 (2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 6-헥사노리드 부가 중합물과 무수 인산의 반응물).

[0675] 계면 활성제-1 : DIC 사 제조 「메가팍 F559」 (불소계 계면 활성제).

[0676] <투과율 10 % 침강 속도 평균값의 측정>

[0677] 얻어진 각 감광성 수지 조성물에 대해, 원심 침강 평가 장치 (LUM 사 제조 「LUMiSizer 610」) 를 사용하여, 투과율 10 % 침강 속도 평균값을 측정하였다. 구체적으로는, 감광성 수지 조성물을 광로 길이 2 mm 의 폴리 아미드제 전용 셀에 0.3 mL 분취하고, 셀을 로터 (직경 170 mm) 에 세트하고, 15 ℃ 의 온도하, 광 (파장 865 nm) 을 조사하면서, 회전수 4000 rpm (약 2055 G) 으로 1 시간 원심력을 첨가하였다. 이 동안, 30 초마다, 투과광 프로파일 (세로축 : 투과율, 가로축 : 위치 정보) 을 얻었다. 얻어진 투과광 프로파일로부터, 해석 소프트웨어를 사용하여, 10 % 투과율 침강 속도 평균값을 얻었다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0678] <감광성 수지 조성물의 평가>

[0679] 얻어진 각 감광성 수지 조성물에 대해, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0680] [단위 막두께당 광학 농도 (OD/FT) 의 측정]

[0681] 유리 기판 상에 감광성 수지 조성물을 가열 경화 후의 막두께가 1.15 μm 가 되도록 스핀 코터로 도포하고, 100 Pa 로 30 초간 감압 건조시킨 후에, 핫 플레이트에서 110 ℃ 에서 120 초간 건조하였다. 얻어진 도막에, 마스크를 사용하지 않고, 파장 365 nm 에서의 강도가 45 mW/cm^2 인 자외선을 사용하여, 노광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 전체면 노광 처리를 실시하였다. 계속해서, 0.04 질량% 의 KOH (수산화칼륨) 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용하고, 23 ℃ 에 있어서 수압 0.05 MPa 의 샤워 현상을 80 초간 실시한 후, 순수로 현상을 정지하고, 수세 스프레이로 세정하였다. 당해 기판을 오븐 중, 230 ℃ 에서 30 분간 가열 경화 (포스트베이킹) 시킴으로써, 광학 농도 측정용 기판을 얻었다.

[0682] 얻어진 광학 농도 측정용 기판에 대해, 광학 농도 (OD) 를 투과 농도계 (X-Rite 사 제조 361T (V)) 에 의해 측정하고, 막두께를 주사형 백색 간섭 현미경 (히타치 하이테크놀로지사 제조 VS1530) 에 의해 측정하였다. 광학 농도 (OD) 및 막두께로부터 단위 막두께당 광학 농도 (OD/FT) 를 구하였다.

[0683] [이물질 평가]

[0684] 유리 기판 상에 감광성 수지 조성물을 가열 경화 후의 막두께가 1.15 μm 가 되도록 스핀 코터로 도포하고, 100 Pa 로 30 초간 감압 건조시킨 후에, 핫 플레이트에서 110 ℃ 에서 120 초간 건조하였다. 당해 기판을 오븐 중, 230 ℃ 에서 30 분간 가열 경화 (포스트베이킹) 시킴으로써, 이물질 평가용 기판을 얻었다.

[0685] 이물질 평가용 기판의 표면을 광학 현미경으로 관찰하고, 이물질 평가용 기판의 중앙부 7 cm $\times$ 1 mm 의 범위 내에 존재하는 돌기상의 이물질의 수를 세어, 얻어진 결과를 이하와 같이 평가하였다.

[0686] C : 30 개 이상.

[0687] B : 15 개 이상 30 개 미만.

[0688] A : 15 개 미만.

[0689] [불균일 평가]

- [0690] 유리 기판 상에 감광성 수지 조성물을 가열 경화 후의 막두께가 $1.15\ \mu\text{m}$ 가 되도록 스핀 코터로 도포하고, 100 Pa 에서 30 초간 감압 건조시킨 후에, 핫 플레이트에서 $110\ ^\circ\text{C}$ 에서 120 초간 건조시킴으로써, 불균일 평가용 기판을 얻었다.
- [0691] 불균일 평가용 기판의 표면의 색조를 육안으로 관찰하고, 농담 불균일을 이하와 같이 평가하였다. 농담 불균일은 주로 도막의 막두께차에서 기인한다고 추측된다.
- [0692] C : 농담 불균일이 명확히 전체면에서 보여 실용상 문제가 있다.
- [0693] B : 농담 불균일이 부분적으로 희미하게 보이지만, 실용상 문제 없다.
- [0694] A : 농담 불균일이 없고 균일하게 보인다.

표 2

비교예 6											
중류			실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	
고형분 비율	안료 분산액	안료 분산액 -1	안료 분산액 -1 + 안료 분산액 -5	안료 분산액 -4	안료 분산액 -4	안료 분산액 -4	안료 분산액 -4	안료 분산액 -2	안료 분산액 -3	안료 분산액 -5	
	CB	안료-1	52.0	26.0	52.0	40.0	52.0				
		안료-2		26.0					52.0		52.0
		안료-3									
		분산제-1	9.5	7.8	9.5	7.3	9.5	10.4	10.4	10.4	6.0
		분산 보조제-1	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		알칼리 가용성 수지-1	10.6	11.2	10.6	15.6	10.6	10.3	10.3	10.3	11.8
알칼리 가용성 수지-2	13.5	14.3	13.5	19.8	13.5	13.1	13.1	13.1	15.0		
광중합성 화합물-1	6.9	7.3	6.9	10.1	6.9	6.7	6.7	6.7	7.7		
광중합 개시제-1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0		
계면 활성제-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
밀착 향상제-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
고형분 농도 [질량 %]			13.5	13.5	13.5	13.5	18.0	13.5	13.5	13.5	
투과율 10 % 침강 속도 평균값 [$\mu\text{m/h}$]			535	793	925	712	600	914	1400	1200	
평가	OD/FT		4.2	4.2	4.2	3.3	4.2	4.2	4.2	4.2	
	이물질		A	A	C	B	C	C	C	C	
	불균일		A	A	C	B	B	B	C	C	

- [0695] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 실시에 1 의 감광성 수지 조성물의 도막 (경화물) 은, OD/FT 가 높고, 요컨대 차광성이 우수하고, 또한 이물질 및 불균일의 발생이 억제되고 있었다.
- [0697] 한편, 투과율 10 % 침강 속도 평균값이 $800\ \mu\text{m}/\text{h}$ 초과인 비교예 1, 4, 5 의 감광성 수지 조성물의 도막은 이물

질이 많았다. 특히 비교예 1, 5 에서는, 확실한 불균일도 발생하였다.

[0698] 또, 전체 고형분에 대한 카본 블랙의 함유 비율이 40 질량% 이하인 비교예 2 의 감광성 수지 조성물의 도막은 OD/FT 가 낮고, 차광성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0699] 또한, 고형분 농도가 15 질량% 초과인 비교예 3 의 감광성 수지 조성물의 도막은 이물질이 많았다.

부호의 설명

[0700] 10 : 투명 지지 기판
20 : 화소
30 : 유기 보호층
40 : 무기 산화막
50 : 투명 양극
51 : 정공 주입층
52 : 정공 수송층
53 : 발광층
54 : 전자 주입층
55 : 음극
100 : 유기 EL 소자
500 : 유기 발광체

도면

도면1

