(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0161638
(43) 공개일자 2024년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/42* (2006.01)
C08K 5/3475 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7028990
(22) 출원일자(국제) 2023년03월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/008926
(87) 국제공개번호 WO 2023/181953
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-047529 2022년03월23일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
카마타 코헤이
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
츠츠미 타카시
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물 및 수지막**

(57) 요 약

카르복실기 함유 수지와, 용해 파라미터(SP값)가 17.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상 25.5 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 방청제와, 가교제를 포함하는 수지 조성물을 사용하여 수지막을 형성한다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/3475 (2013.01)
C08K 5/5477 (2021.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

카르복실기 함유 수지와,

용해 파라미터가 17.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상 25.5 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 방청제와,

가교제를 포함하는,

수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방청제는, 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물인, 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가교제는, 다관능 에폭시 수지인, 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방청제의 함유량이, 상기 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 30 질량부 이하인, 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 사용하여 형성한, 수지막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물 및 수지막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치, 집적 회로 소자, 고체 촬상 소자 등의 전자 부품에는, 평탄화막, 보호막, 절연막 등으로서 여러 수지막이 형성되어 있다.

[0003] 종래, 상기와 같은 수지막을 형성하기 위한 수지 조성물로는, 여러 수지 조성물이 제안되어 왔다. 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 카르복실기 함유 수지와, 다관능 비닐에테르 화합물과, 질소 원자수가 3인 함질소 축합 복소환 화합물을 포함하여 이루어지는 수지 조성물이 제안되어 있다. 이 수지 조성물에 의하면, 내약품성이 우수한 수지막을 형성할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/065246호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 상기 종래의 수지막은, 예를 들어 금속 배선을 보호하는 보호막 등으로서 사용하는 경우, 충분한 방청성이 얻어지지 않는 경우가 있었다. 또한, 상기 종래의 수지막은, 투명성을 향상시키는 점에 있어서 가일층의 개선의 여지가 있었다. 또한, 상기 종래의 수지막을 형성하기 위하여 사용하는 수지 조성물은, 기판 등에 도포하면 도포 결함이 발생하는 경우가 있어, 이 점에 있어서도 개선의 여지가 있었다.

[0006] 이에, 본 발명은, 도포 결함의 발생을 억제할 수 있고, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 형성 가능한 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명자들은, 수지막의 방청성을 높이기 위하여, 수지 조성물에 방청제를 배합하는 것을 검토하였다. 그러나, 특정한 방청제를 사용하지 않으면, 얻어지는 수지막은 충분한 방청성을 발휘할 수 없는 것이 밝혀졌다. 이에 본 발명자는 더욱 검토하여, 수지막의 방청성과, 방청제의 유기 용제에 대한 용해성 사이에는 상관 관계가 있다는 지견을 얻었다. 또한, 수지 조성물에 포함되는 수지로서, 카르복실기를 갖는 수지를 사용함으로써, 얻어지는 수지막의 투명성이 향상된다는 지견을 얻었다. 또한, 특정한 방청제를 사용함으로써, 수지 조성물을 도포하였을 때에 도포 결함의 발생을 억제할 수 있다는 지견을 얻었다. 그리고, 이들 지견에 기초하여, 카르복실기를 갖는 수지와, 특정한 용해 파라미터(SP값)를 갖는 방청제와, 가교제를 포함하여 이루어지는 수지 조성물을 사용하면, 수지 조성물을 도포하였을 때에 도포 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있고, 얻어지는 수지막의 방청성과 투명성을 향상시킬 수 있는 것을 새롭게 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, [1] 본 발명의 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지와, 용해 파라미터가 17.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상 25.5 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 방청제와, 가교제를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 수지 조성물을 도포하였을 때에 도포 결함을 억제할 수 있다. 또한, 카르복실기 함유 수지와, 특정한 용해 파라미터(이하, 「SP값」이라고도 한다.)를 갖는 방청제를 조합함으로써, 이들의 상승 효과에 의해, 얻어지는 수지막의 방청성 및 투명성의 쌍방을 향상시킬 수 있다.

[0010] 여기서, [2] 상기 [1]의 수지 조성물에 있어서, 상기 방청제는, 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물은, 유기 용제에 대한 용해성이 우수하다. 따라서, 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물을 방청제로서 사용하면, 얻어지는 수지막의 투명성을 유지한 채, 방청성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0011] 또한, [3] 상기 [1] 또는 [2]의 수지 조성물에 있어서, 상기 가교제는, 다관능 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 다관능 에폭시 수지는, 카르복실기 함유 수지와의 반응성이 우수하다. 따라서, 다관능 에폭시 수지를 가교제로서 사용하면, 얻어지는 수지막의 투명성을 충분히 향상시킬 수 있는 동시에, 수지막의 내열성 및 강도를 향상시킬 수 있다.

[0012] 또한, [4] 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 수지 조성물은, 상기 방청제의 함유량이, 상기 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 30 질량부 이하인 것이 바람직하다. 방청제의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 얻어지는 수지막의 방청성을 더욱 향상시킬 수 있는 것에 더하여, 밀착성을 향상시킬 수 있는 동시에, 방청제의 블리드 아웃을 억제할 수 있다.

[0013] 또한, [5] 본 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 수지막은, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나의 수지 조성물을 사용하여 형성한 것을 특징으로 한다. 상술한 [1] ~ [4] 중 어느 하나의 수지 조성물을 사용하여 형성한 수지막은, 투명성 및 방청성이 우수하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 도포 결함의 발생을 억제할 수 있고, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 형성 가능한 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 의하면, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명의 수지 조성물은, 각종 소자나 부품 등에 적용될 수 있다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 보호막, 평탄화막, 및 절연막으로서 기능할 수 있는 수지막을 형성하기 위하여 호적하게 사용될 수 있다.

[0017] (수지 조성물)

[0018] 본 발명의 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지와, 용해 파라미터(SP값)가 17.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상 25.5 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 방청제와, 가교제를 포함하고, 임의로, 그 밖의 성분 및 유기 용제를 포함할 수 있다.

[0019] 그리고, 본 발명의 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지와, 특정한 SP값을 갖는 방청제와, 가교제를 포함하여 이루어지기 때문에, 당해 수지 조성물을 사용하면, 도포 결함의 발생을 억제하고, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 형성할 수 있다.

[0020] 이하, 수지 조성물에 함유되는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0021] <카르복실기 함유 수지>

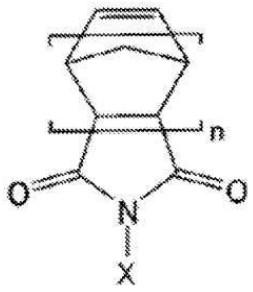
[0022] 본 발명의 수지 조성물은, 카르복실기를 갖는 카르복실기 함유 수지를 포함하고 있기 때문에, 이러한 수지 조성물을 사용하면, 투명성이 우수한 수지막을 형성할 수 있다. 여기서, 카르복실기 함유 수지로는, 카르복실기를 갖는 중합체에 의해 구성되는 한에 있어서 특별히 한정되지 않고, 모든 수지를 사용할 수 있다. 카르복실기 함유 수지로는, 예를 들어, 카르복실기를 함유하는 단량체 단위(이하, 「카르복실기 함유 단량체 단위」라고도 한다.)를 포함하는 (공)중합체를 들 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「(공)중합체」란 중합체 또는 공중합체를 의미한다.

[0023] 카르복실기 함유 단량체 단위를 포함하는 (공)중합체로는, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 및 그 유도체나, 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 및 그 유도체를 사용하여 형성한 (공)중합체를 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로는, 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 그 유도체, 에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 그 산 무수물 그리고 그들의 유도체를 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 예로는, (메트)아크릴산 및 크로톤산을 들 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴산」이란, 아크릴산 또는 메타크릴산을 의미한다. 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 유도체의 예로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 예로는, 말레산, 푸마르산, 및 이타콘산을 들 수 있다. 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체로는, 예를 들어, 5-하이드록시카르보닐비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-메틸-5-하이드록시카르보닐비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-카르복시메틸-5-하이드록시카르보닐비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5,6-디하이드록시카르보닐비시클로[2.2.1]헵토-2-엔,

4-하이드록시카르보닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-9-엔, 9-메틸-9-하이드록시카르보닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 및 9,10-디하이드록시카르보닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔 등을 들 수 있다.

[0024] 그리고, 카르복실기 함유 단량체 단위를 포함하는 (공)중합체는, 상기와 같은 단량체 중의 1종으로 이루어지는 중합체여도 되고, 상기와 같은 단량체와, 이들과 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체여도 된다. 예를 들어, 상기의 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체로는, 기지의 아미드기 함유 단량체, 하이드록실기 함유 단량체, 이소시아네이트기 함유 단량체, 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 이외의 올레핀 단량체, 실란 단량체, 및 상기의 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 이외의 고리형 올레핀 단량체 등을 들 수 있다. 특히, 상기 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 이외의 고리형 올레핀 단량체로는, 일본 공개특허공보 2015-25892호에 개시된 바와 같은, 하기 식(A)로 나타내어질 수 있는 N-치환 이미드기를 갖는 고리형 올레핀 단량체, 에스테르기나 산 무수물기 등의 산소 함유기를 갖는 고리형 올레핀 단량체, 시아노기 등의 질소 함유기를 갖는 고리형 올레핀 단량체, 술포닐기를 갖는 고리형 올레핀 단량체, 실릴기를 갖는 고리형 올레핀 단량체, 또는 할로겐 원자를 갖는 고리형 올레핀 단량체 등을 들 수 있다.

[0025] [화학식 1]



・・・ (A)

[0026]

[0027] [상기 식(A) 중, X는 수소 원자 혹은 탄소수 1 ~ 16의 직쇄, 고리형, 혹은 분기형 알킬기 또는 벤질기 등의 아릴기를 나타내고, n은 1 또는 2이다.]

[0028] 한편, 카르복실기 함유 단량체 단위를 포함하는 (공)중합체는, (공)중합체를 구성하는 전체 단량체 단위를 100 질량%로 하여, 카르복실기 함유 단량체 단위의 비율이, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 100 질량%여도 된다. 한편, (공)중합체 중에 있어서의 카르복실기 함유 단량체 단위의 비율은, ^{1}H-NMR 등에 의해 측정할 수 있다.

[0029] 보다 구체적으로는, 카르복실기 함유 단량체 단위를 포함하는 (공)중합체는, 예를 들어, 상기와 같은 아크릴산 에스테르 단량체를 사용하여 얻어진 중합체에 의해 구성되는 아크릴 수지; 그리고, 상기와 같은 카르복실기 함유 단량체와, 임의의 다른 단량체를 사용하여 얻어질 수 있는 (공)중합체에 의해 구성되는, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리 고리형 올레핀 수지, 및 폴리실록산 수지 등일 수 있다.

[0030] 그 중에서도, 수지막의 투명성을 더욱 향상시키는 관점에서, 카르복실기 함유 수지로는, 폴리 고리형 올레핀 수지 및 아크릴 수지가 바람직하다. 한편, 폴리 고리형 올레핀 수지란, 고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 수지이다. 고리형 올레핀 단량체 단위에는, 상기한 바와 같은 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체에서 유래하는 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단위, 및 그 이외의 고리형 올레핀 단량체에서 유래하는 고리형 올레핀 단량체 단위가 포함된다. 또한, 카르복실기 함유 수지인 폴리 고리형 올레핀 수지로는, 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 수지가 보다 바람직하고, 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 단위와, 상술한 식(A)로 나타내어지는 N-치환 이미드기를 갖는 고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 수지가 더욱 바람직하다. 특히, 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체로서 4-하이드록시카르보닐테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔(TCDC)을 사용하여 형성된 공중합체인 폴리 고리형 올레핀 수지가 바람직하다.

[0031] 고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 카르복실기 함유 수지에 있어서의 고리형 올레핀 단량체 단위의 함유 비율(카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 단위의 비율과 그 이외의 고리형 올레핀 단량체 단위의 합계 비율)은, 카르복실기 함유 수지를 구성하는 전체 단량체 단위를 100 질량%로 하여, 50 질량% 초과인 것이 바람직하고, 70 질량% 초과인 것이 보다 바람직하며, 90 질량% 초과인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 카르복실기 함유 수지 중, 100 질량%가 고리형 올레핀 단량체 단위여도 된다.

[0032] 특히, 「고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 카르복실기 함유 수지」가 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 경우에는, 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체 단위의 함유 비율은, 카르복실기 함유 수지를 구성하는 전체 단량체 단위를 100 질량%로 하여, 40 질량% 초과인 것이 바람직하고, 55 질량% 초과인 것이 보다 바람직하며, 100 질량% 미만이 바람직하다.

[0033] 한편, 고리형 올레핀 단량체 단위를 포함하는 카르복실기 함유 수지 중에 있어서의 각 단량체 단위의 비율은, ^{1}H-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0034] 카르복실기 함유 수지로는, 시판품, 혹은 기지의 제조 방법에 따라 제조된 (공)중합체를 사용할 수 있다. 제조 방법은 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 또한, 중합 양식으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등의 부가 중합 및 개환 중합을 채용할 수 있다. 또한, 중합 개시제로는, 기지의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 특히, 폴리

고리형 올레핀 수지의 제조시, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2015-25892호에 기재된 바와 같은 기지의 개환 중합 촉매 및 첨가제를 사용한 방법에 따라 각종 고리형 올레핀 단량체를 중합시켜 (공)중합체를 얻은 후에, 기지의 수소화 촉매의 존재하에서 (공)중합체를 수소화해도 된다. 그리고, 카르복실기 함유 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 통상 1,000 이상이고, 바람직하게는 3,000 이상이며, 통상 100,000 이하이고, 바람직하게는 50,000 이하이다. 또한, 카르복실기 함유 수지는, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로 나타내어지는 분자량 분포(Mw/Mn)가, 통상 3 이하이고, 바람직하게는 2 이하이다. 한편, 카르복실기 함유 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn)은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0035] <방청제>

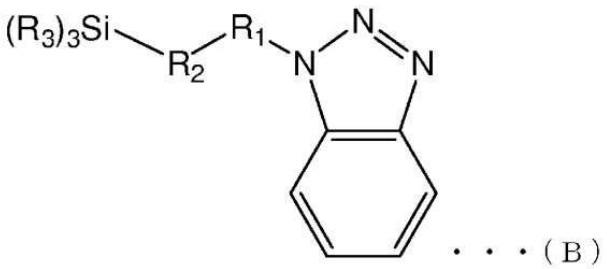
[0036] 본 발명의 수지 조성물은, 용해 파라미터(SP값)가 17.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상 25.5 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 방청제를 포함하고 있다. 그 때문에, 본 발명의 수지 조성물을 사용하면, 도포 결함의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 상기 특정한 SP값을 갖는 방청제와 상술한 카르복실기 함유 수지의 상호 작용에 의해, 방청성 및 투명성의 쌍방이 우수한 수지막을 형성할 수 있다.

[0037] 여기서, 방청제의 SP값은, 18.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상인 것이 바람직하고, 19.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, 24.0 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 것이 바람직하고, 21.0 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 방청제의 SP값이 상기 범위 내이면, 투명성이 더욱 우수한 수지막을 얻을 수 있다.

[0038] 또한, 방청제는, 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 한편, 본 명세서에 있어서, 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물이란, 복소환의 구성 원자에 1개 이상 3개 이하의 질소 원자를 포함하는 화합물이다. 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물은, 유기 용제에 대한 용해성이 우수하다. 따라서, 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물을 방청제로서 사용하면, 얻어지는 수지막의 투명성을 유지한 채, 방청성을 더욱 높일 수 있다.

[0039] 질소 원자수가 1 이상 3 이하인 함질소 복소환을 갖는 화합물로는, 예를 들어, 디에틸디티오카르바민산 2-벤조티아졸(질소 원자수: 2, SP값: 25.0 $(MPa)^{1/2}$), 하기 식(B)로 나타내어지는 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물(질소 원자수: 3, SP값: 20.4 $(MPa)^{1/2}$), 디메틸벤조트리아졸(질소 원자수: 3, SP값: 23.0 $(MPa)^{1/2}$), 3-(2-벤조티아졸릴티오)프로피온산(질소 원자수: 1, SP값: 25.3 $(MPa)^{1/2}$) 등을 들 수 있다.

[0040] [화학식 2]



・・・(B)

[0041]

[0042] [식(B) 중, R_1은 우레아 결합, 우레탄 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 단결합을 나타내고, R_2는 탄소수 1 ~ 8의 알킬렌기를 나타내고, R_3은 탄소수 1 ~ 8의 알콕시기를 나타낸다.]

[0043] 그 중에서도, 얻어지는 수지막의 방청성 및 투명성을 보다 한층 더 향상시키는 관점에서는, 방청제로는, 상기 식(B)로 나타내어지는 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물이 바람직하다. 상기 식(B)로 나타내어지는 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물로는, 예를 들어, 시판품(신에츠 실리콘사 제조, 「X-12-1214-A」)을 사용할 수 있다.

[0044] 수지 조성물 중에 있어서의 방청제의 함유량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하며, 30 질량부 이하인 것이 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 방청제의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 방청제에 의한 방청 효과가 충분히 발휘되기 때문에, 얻어지는 수

지막의 방청성을 더욱 높일 수 있다. 또한, 방청제의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 수지막의 밀착성을 높이는 동시에, 방청제의 블리드 아웃을 억제할 수 있다.

[0045] <가교제>

[0046] 가교제로는, 카르복실기 함유 수지와 가교 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지의 가교제를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 카르복실기 함유 수지와의 반응성이 우수하여, 얻어지는 수지막의 투명성을 충분히 높일 수 있는 동시에, 수지막의 내열성 및 강도를 향상시킬 수 있는 점에서, 가교제로는 다관능 에폭시 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0047] 다관능 에폭시 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, 1 분자 중에 에폭시기를 2개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0048] 다관능 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 에폭시화 부탄테트라카르복실산테트라키스(3-시클로헥세닐메틸) 수식 ε-카프로락톤(다이셀 화학 공업 제조, 「에포리드 GT401」), 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트(다이셀사 제조, 「셀록사이드 2021P」), ε-카프로락톤 변성 3',4'-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트(다이셀사 제조, 「셀록사이드 2081」) 등의 지환식 에폭시 화합물; 에폭시화 폴리부타디엔(다이셀사 제조, 「에포리드 PB4700」) 등의 부타디엔 골격을 갖는 에폭시 화합물; 2,2-비스(하이드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물(다이셀사 제조, 「EHPE3150」) 등의 말단 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물; 크실릴렌비스옥세탄(토아 합성사 제조, 「OXT-121」) 등의 옥세탄기를 갖는 에폭시 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르복실기 함유 수지와의 가교 반응을 향상시킬 수 있는 점에서, 다관능 에폭시 화합물은, 지환식 에폭시 화합물인 것이 바람직하고, 에폭시화 부탄테트라카르복실산테트라키스(3-시클로헥세닐메틸) 수식 ε-카프로락톤인 것이 보다 바람직하다.

[0049] <그 밖의 성분>

[0050] 본 발명의 수지 조성물에 임의로 포함될 수 있는 그 밖의 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산화방지제, 열염기 발생제, 열산 발생제, 계면 활성제 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 밖의 성분의 함유량은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서, 일반적인 범위 내에서 적당히 조절할 수 있다. 그 중에서도, 카르복실기 함유 수지의 가교 반응을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서, 그 밖의 성분으로서, 열염기 발생제 및 열산 발생제를 사용하는 것이 바람직하고, 열염기 발생제를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 열염기 발생제로는, 트리페닐포스핀 유도체염을 사용하는 것이 바람직하고, 에틸트리페닐포스포늄메탄술폰산을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 열산 발생제로는, 오늄염형의 열산 발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] <용제>

[0052] 본 발명의 수지 조성물이 임의로 함유할 수 있는 용제로는, 특별히 한정되지 않고, 수지 조성물의 용제로서 공지의 용제를 사용할 수 있다. 그러한 용제로는, 예를 들어, 직쇄의 케톤류, 알코올류, 알코올에테르류, 에스테르류, 셀로솔브에스테르류, 프로필렌글리콜류, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류, 포화 γ-락톤류, 할로겐화 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 그리고, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 및 N-메틸아세트아미드 등의 극성 용매 등을 들 수 있다(예를 들어, 국제 공개 제2015/033901호 참조).

[0053] 한편, 이들 용제는, 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0054] <수지 조성물의 조제 방법>

[0055] 본 발명의 수지 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 수지 조성물을 구성하는 각 성분을 공지의 방법에 의해 혼합하면 된다. 그 중에서도, 본 발명에 의한 효과가 충분히 얻어지는 관점에서는, 방청제 이외의 성분을 먼저 혼합한 후, 방청제를 첨가하여 더욱 혼합하는 것이 바람직하다. 여기서, 혼합에는, 스터러, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 뇌궤기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래네터리 믹서, 필 믹스 등의 기지의 혼합기를 사용할 수 있다.

[0056] (수지막)

[0057] 본 발명의 수지막은, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 형성한 것을 특징으로 한다. 본 발명의 수지막은, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 형성되어 있으므로, 방청성 및 투명성이 우수하다. 한편, 본 발명의 수지막은, 상술한 본 발명의 수지 조성물의 건조물로 이루어지고, 통상, 적어도, 카르복실기 함유 수지, 방청제, 및 가교

제를 함유하고, 임의로 그 밖의 성분을 함유한다.

[0058] 본 발명의 수지막의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 본 발명의 수지 조성물을 원하는 기판 상에 적용함으로써 형성할 수 있다. 한편, 수지막 중에 포함되는 각 성분은, 상기 수지 조성물에 포함되어 있던 것이기 때문에, 그들 각 성분의 호적한 존재비는, 수지 조성물 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하다.

[0059] 기판으로는, 예를 들어, 프린트 배선 기판, 실리콘 웨이퍼 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판 등을 사용할 수 있다. 또한, 디스플레이 분야에 있어서 사용되는, 유리 기재나 플라스틱 기재 상에, 박형 트랜지스터형 액정 표시 소자, 컬러 필터, 또는 블랙 매트릭스 등이 형성되어 이루어지는 기판도 호적하게 사용된다.

[0060] 수지막을 기판 상에 적용하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 도포법이나 필름 적층법 등의 방법을 이용할 수 있다.

[0061] 도포법은, 예를 들어, 플라스틱 기판 등의 기판 상에 수지 조성물을 도포한 후, 용제를 제거하는 방법이다. 수지 조성물을 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 스프레이법, 스핀 코트법, 롤 코트법, 다이 코트법, 닥터 블레이드법, 회전 도포법, 바 도포법, 및 스크린 인쇄법 등의 각종 방법을 채용할 수 있다. 용제는, 예를 들어, 건조에 의해 제거할 수 있다. 건조 조건은, 각 성분의 종류, 배합 비율, 및 플라스틱 기판 등의 기판의 내열 온도 등에 따라 다르다. 예를 들어, 건조 온도는, 통상 30℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상이고, 통상 150℃ 이하, 120℃ 이하이다. 또한, 건조 시간은, 통상 0.5분 이상, 바람직하게는 1분 이상이고, 통상 90분 이하, 바람직하게는 60분 이하, 보다 바람직하게는 30분 이하이다.

[0062] 필름 적층법은, 수지 필름 형성용 기재 상에 수지 조성물을 도포한 후에, 용제를 제거하여 수지 필름을 얻고, 얻어진 수지 필름을 기판 상에 적층하여 수지막을 갖는 기판을 형성하는 방법이다. 용제는, 예를 들어, 건조에 의해 제거할 수 있다. 건조 조건은, 각 성분의 종류나 배합 비율에 따라 적당히 선택할 수 있다. 예를 들어, 건조 온도는, 통상 30℃ 이상 150℃ 이하이다. 또한, 건조 시간은, 통상 0.5분 이상 90분 이내이다. 또한, 수지 필름을 기판 상에 적층할 때에는, 가압 라미네이터, 프레스, 진공 라미네이터, 진공 프레스, 롤 라미네이터 등의 압착기를 사용할 수 있다.

[0063] 수지막의 두께로는, 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라 적당히 설정할 수 있다. 예를 들어, 수지막의 두께는, 바람직하게는 0.1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.5㎛ 이상이고, 바람직하게는 100㎛ 이하, 보다 바람직하게는 50㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 30㎛ 이하, 특히 바람직하게는 10㎛ 이하이다.

[0064] **실시예**

[0065] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0066] 실시예 및 비교예에 있어서, 방청제의 용해 파라미터(SP값), 구리박 변색, 투명성, 도포 결함, 및 크로스컷 밀착성은, 이하와 같이 하여 측정 및 평가하였다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 분자량 분포(Mw/Mn)는, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0067] <방청제의 SP값>

[0068] 방청제의 SP값은, Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로는, Sphere 프로그램을 이용하여, 한센의 용해구로부터 방청제의 SP값을 구하였다.

[0069] <구리박 변색>

[0070] 구리박을 에칭하여, 구리박에 원래부터 부착되어 있던 방청제를 박리하였다. 다음으로, 실시예 및 비교예에서 조제한 수지 조성물을 스핀 코터로 도포하고, 110℃에서 2분간 건조시켜, 구리박 상에 막두께 1.5㎛ ~ 2㎛의 수지막이 형성된 수지막 형성 구리박을 얻었다. 얻어진 수지막 형성 구리박을 절반으로 절단하고, 수지막 형성 구리박을 핫 플레이트 상에서, 135℃에서 2.5시간 가온하였다. 그리고, 분광 측색계(코니카 미놀타 제조, 「CM-26d」)를 사용하여, 수지막 형성 구리박을 가열하기 전후에서의 구리박의 색차(ΔE^*ab)를 측정하였다. 상기 측정을 수지막 형성 구리박의 임의의 개소에서, 합계 3회 행하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 색차(ΔE^*ab)의 값이 작을수록, 수지막은 방청성이 우수하다.

[0071] A: ΔE^*ab가 5 미만

[0072] B: ΔE^*ab가 5 이상 15 이하

[0073] C: ΔE^*ab가 15 초과

[0074] <투명성>

[0075] 소다 유리 기판 상에 실시예 및 비교예에서 조제한 수지 조성물을 도포하고, 110℃에서 2분간 건조시켜, 막두께 1.8㎛ ~ 2.2㎛의 수지막이 형성된 수지막 형성 기판을 얻었다. 얻어진 수지막 형성 기판을 135℃에서 30분간 가온하였다. 가온 후, 수지막 형성 기판에 파장 400nm의 광선을 투과시켰다. 그리고, 이하의 기준으로 평가하였다. 광선 투과율이 높을수록, 수지막은 투명성이 우수하다.

[0076] A: 광선 투과율이 98% 이상

[0077] B: 광선 투과율이 95% 이상 98% 미만

[0078] C: 광선 투과율이 95% 미만

[0079] <도포 결함>

[0080] 상기 <투명성>을 평가할 때에 형성한 수지막을 목시로 관찰하여, 수지막에 얼룩이 발생하고 있는지의 여부를 확인하였다. 수지막에 얼룩이 확인되지 않으면, 수지 조성물을 도포하였을 때의 도포 결함의 발생이 억제되어 있는 것을 의미한다.

[0081] <크로스컷 밀착성>

[0082] 실리콘 웨이퍼 상에 실시예 및 비교예에서 조제한 수지 조성물을 스핀 코트에 의해 도포하였다. 이어서, 핫 플레이트를 사용하여, 수지 조성물이 도포된 실리콘 웨이퍼를 110℃에서 2분간 가열하고, 또한, 핫 플레이트 상에서, 135℃에서 30분간 가열하여 수지 조성물을 경화시켜, 막두께 10㎛의 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 얻었다. 얻어진 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 사용하여, 크로스컷 시험을 행하였다. 구체적으로는, 먼저, 커터 나이프를 사용하여, 수지막 형성 실리콘 웨이퍼의 수지막에, 1mm × 1mm의 크기로, 10 × 10 = 100개의 크로스컷을 형성하였다. 그리고, 크로스컷의 부분에 셀로판 테이프를 강하게 압착하여, 셀로판 테이프의 끝을 45° 의 각도로 단숨에 떼어내, 수지막이 박리된 크로스컷의 수를 확인하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 수지막이 박리된 크로스컷의 수가 적을수록, 수지막은 밀착성이 우수하다.

[0083] A: 수지막이 박리된 크로스컷이 없음

[0084] B: 수지막이 박리된 크로스컷의 수가 1 이상 30 미만임

[0085] C: 수지막이 박리된 크로스컷의 수가 30 이상임

[0086] <중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)>

[0087] 측정 대상인 수지에 대해 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출하였다.

[0088] 구체적으로는, 겔 침투 크로마토그래피(토소 제조, HLC-8220)를 사용하고, 전개 용매로서 테트라하이드로푸란을 사용하여, 측정 대상인 수지의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 표준 폴리스티렌 환산값으로서 구하였다. 그리고, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출하였다.

[0089] (실시예 1)

[0090] <폴리 고리형 올레핀 수지의 조제>

[0091] 고리형 올레핀 단량체인 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센(ETD) 31.5 몰%, 및 카르복실기 함유 고리형 올레핀 단량체인 4-하이드록시카르보닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-9-엔(TCDC) 68.5 몰%로 이루어지는 단량체 혼합물 100 부와, 그 밖의 단량체로서 1,5-헥사디엔 7.0 부와, 개환 중합 촉매인 (1,3-디메시틸이미다졸린-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)벤질리덴루테늄디클로라이드(Org. Lett., 제1권, 953페이지, 1999년에 기재된 방법으로 합성한 것) 0.01 부와, 용제로서의 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 200 부를 질소 치환한 유리제 내압 반응기에 충전하고, 교반하면서 40℃에서 2시간 반응시켜 중합 반응액을 얻었다.

[0092] 얻어진 중합 반응액을 오토클레이브에 넣고, 130℃, 수소압 5 MPa의 조건으로, 5시간 교반해 수소화 반응을 실

시하여, 지환식 올레핀 공중합체에 의해 구성되는, 폴리 고리형 올레핀 수지를 포함하는 용액을 얻었다. 상기 폴리 고리형 올레핀 수지의 중합 전화율은 99.9%, 폴리스티렌 환산으로의 중량 평균 분자량(Mw)은 7300, 수평균 분자량(Mn)은 4720, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.55, 수소 첨가율은 99.9%였다. 또한, 폴리 고리형 올레핀 수지를 포함하는 용액의 고형분 농도는 25.0 질량%였다.

[0093] <수지 조성물의 조제>

[0094] 카르복실기 함유 수지로서, 상기와 같이 하여 얻은 폴리 고리형 올레핀 수지 100 부와, 방청제로서 질소 원자수가 3인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물[신에츠 화학 제조, 「X-12-1214A」, SP값: 20.4 $(MPa)^{1/2}$] 3 부와, 가교제로서 다관능 에폭시 화합물인 에폭시화 부탄테트라카르복실산 테트라키스(3-시클로헥세닐메틸) 수식 ε-카프로락톤(다이셀 화학 공업 제조, 「에포리드 GT401」) 30 부와, 산화 방지제로서 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(BASF사 제조, 「Irganox1010」) 2 부와, 열염기 발생제로서 에틸포스포늄메탄술폰산(산아프로 주식회사 제조, 「U-CAT5050」) 3 부와, 계면 활성제로서 오르가노실록산 폴리머(신에츠 화학 제조, 「KP341」) 300 ppm과, 용제로서 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르(토호 화학 제조, 「EDM」) 100 부를 혼합하여, 수지 조성물을 조제하였다.

[0095] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0096] (실시예 2 ~ 7)

[0097] 배합하는 방청제의 양을 1 부(실시예 2), 5 부(실시예 3), 10 부(실시예 4), 20 부(실시예 5), 30 부(실시예 6), 40 부(실시예 7)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0098] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0099] (실시예 8)

[0100] 방청제로서, 질소 원자수가 3인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물 대신에, 질소 원자수가 2인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 디에틸디티오카르바민산 2-벤조티아졸 3 부[SP값: 25.0 $(MPa)^{1/2}$]를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0101] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0102] (실시예 9)

[0103] <아크릴 수지의 조제>

[0104] 그 밖의 단량체로서 디시클로펜타닐아크릴레이트 6.28g과, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 메타크릴산 1.23g 및 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴산 2.40g과, 용제로서의 테트라하이드로푸란 40.00g과, 중합 개시제로서의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.468g을 포함하는 단량체 조성물(모노머 농도 20 질량%)을 유리 용기에 넣었다. 유리 용기를 밀폐 및 질소 치환하여, 질소 분위기하, 76℃의 항온조 내에서 2시간 교반하였다. 그 후, 실온으로 되돌리고, 유리 용기 내를 대기 해방한 후, 얻어진 용액에 THF 10g을 첨가하였다. 그리고, THF 10g을 첨가한 용액을 메탄올 100g 중에 적하하고, 중합물을 석출시켰다. 그 후, 석출된 중합물을 포함하는 용액을 키리야마 깔때기에 의해 여과하여, 아크릴 수지로서 백색의 응고물(중합물)을 얻었다. 얻어진 아크릴 수지의 폴리스티렌 환산으로의 중량 평균 분자량(Mw)은 15000, 수평균 분자량(Mn)은 6600, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.27이었다.

[0105] <수지 조성물의 조제>

[0106] 카르복실기 함유 수지로서, 폴리 고리형 올레핀 수지 대신에 상기에서 얻어진 아크릴 수지 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0107] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0108] (실시예 10)

[0109] 용제로서 EDM 대신에 N-메틸피롤리돈(NMP)을 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0110] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0111] (실시예 11)

[0112] 방청제로서 질소 원자수가 3인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물 대신에, 질소 원자수가 2인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 디에틸디티오카르바민산 2-벤조티아졸[SP값: 25.0 $(MPa)^{1/2}$]을 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0113] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0114] (비교예 1)

[0115] 방청제를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0116] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0117] (비교예 2 ~ 5)

[0118] 방청제로서, 질소 원자수가 3인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물 대신에, 비교예 2에서는 벤조트리아졸[SP값: 25.8 $(MPa)^{1/2}$] 1 부, 비교예 3에서는 1H-벤조트리아졸-1-메탄올[SP값: 26.2 $(MPa)^{1/2}$] 1 부, 비교예 4에서는 1H-벤조트리아졸-1-메탄올[SP값: 26.2 $(MPa)^{1/2}$] 3 부, 비교예 5에서는 카르복시벤조트리아졸[SP값: 28.3 $(MPa)^{1/2}$] 3 부를 사용하였다. 그 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0119] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0120] (비교예 6, 7)

[0121] 방청제로서, 질소 원자수가 3인 함질소 복소환을 갖는 화합물인 트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물 대신에, 비교예 6에서는 1H-벤조트리아졸-1-메탄올[SP값: 26.2 $(MPa)^{1/2}$], 비교예 7에서는 카르복시벤조트리아졸[SP값: 28.3 $(MPa)^{1/2}$]을 사용하였다. 그 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0122] 얻어진 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
수지 조성물	카르복실기 함유 수지	폴리 고리형 올레핀 수지 [질량부]	100	100	100	100	100	100	100	100	–	–	–
		아크릴 수지 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–	–	100	100	100
	방청제	트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물 [질량부]	3	1	5	10	20	30	40	–	3	3	–
		벤조트리아졸 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		디에틸디티오카르바민산 2-벤조티아졸 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–	3	–	–	3
		1H-벤조트리아졸-1-메틴올 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		카르복시벤조트리아졸 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		SP값 [$(MPa)^{1/2}$]	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	25.0	20.4	20.4	25.0
	가교제	다관능 에폭시 화합물 [질량부]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	그 밖의 성분	산화 방지제 [질량부]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		열염기 발생제 [질량부]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		계면 활성제 [ppm]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	용제	종류	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	NMP	EDM
평가		구리박 변색	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A	B
		투명성	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A
		도포 결함	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
		크로스컷 밀착성	A	A	A	A	B	B	C	A	A	A	A

[0123]

표 2

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
수지 조성물	카르복실기 함유 수지	폴리 고리형 올레핀 수지 [질량부]	100	100	100	100	100	–	–
		아크릴 수지 [질량부]	–	–	–	–	–	100	100
	방청제	트리메톡시실릴기 함유 벤조트리아졸계 화합물 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–
		벤조트리아졸 [질량부]	–	1	–	–	–	–	–
		디에틸디티오카르바민산 2-벤조티아졸 [질량부]	–	–	–	–	–	–	–
		1H-벤조트리아졸-1-메탄올 [질량부]	–	–	1	3	–	3	–
		카르복시벤조트리아졸 [질량부]	–	–	–	–	3	–	3
		SP값 $[(MPa)^{1/2}]$	–	25.8	26.2	26.2	28.3	26.2	28.3
	가교제	다관능 에폭시 화합물 [질량부]	30	30	30	30	30	30	30
	그 밖의 성분	산화 방지제 [질량부]	2	2	2	2	2	2	2
		열염기 발생제 [질량부]	3	3	3	3	3	3	3
		계면 활성제 [ppm]	300	300	300	300	300	300	300
	용제		EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM	EDM
평가	구리박 변색		C	B	B	A	A	A	A
	투명성		A	A	C	C	C	C	C
	도포 결함		없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	크로스컷 밀착성		A	A	A	A	A	A	A

[0124]

[0125] 표 1 및 2 중,

[0126] 「EDM」은, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르를 나타내고,

[0127] 「NMP」는, N-메틸피롤리돈을 나타낸다.

[0128] 표 1로부터, 카르복실기 함유 수지와, SP값이 17.0 $(MPa)^{1/2}$ 이상 25.5 $(MPa)^{1/2}$ 이하인 방청제와, 가교제를 포함하는 수지 조성물을 사용한 실시예 1 ~ 11에서는, 도포 결함의 발생을 억제할 수 있고, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0129] 한편으로, 표 2로부터, 방청제를 배합하지 않은 비교예 1에서는, 방청성이 우수한 수지막이 얻어지지 않은 것을 알 수 있다. 또한, SP값이 25.5 $(MPa)^{1/2}$을 상회하는 방청제를 배합한 비교예 2 ~ 7에서는, 도포 결함의 발생의 억제와, 얻어지는 수지막의 투명성의 향상의 쌍방을 충분히 만족시킬 수 없는 것을 알 수 있다.

[0130] **산업상 이용가능성**

[0131] 본 발명에 의하면, 도포 결함의 발생을 억제할 수 있고, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막의 형성에 호적하게 사용할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명에 의하면, 방청성 및 투명성이 우수한 수지막을 제공할 수 있다.