



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0063852
(43) 공개일자 2024년05월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01) H10K 59/124 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7000924
(22) 출원일자(국제) 2022년09월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/035171
(87) 국제공개번호 WO 2023/054118
국제공개일자 2023년04월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-158864 2021년09월29일 일본(JP)
- (71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
- (72) 발명자
아이하라 료스케
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
야마모토 요우헤이
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
미야우치 타쿠야
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
- (74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 16 항

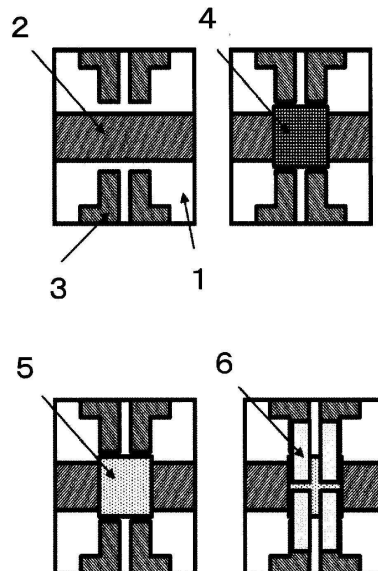
(54) 발명의 명칭 감광성 조성물, 경화물 및 유기 EL 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 높은 차광성과 감도를 가지면서, 패턴 에지부의 잔사가 적고, 직선성이 우수한 패턴이 마스크 치수대로 형성될 수 있고, 그 경화물을 유기 EL 표시 장치에 사용했을 때의 비점등 화소가 적은 감광성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 감광성 조성물은 하기 (a)성분~(d)성분을 모두 함유하는 감광성 조성물이며, 감광성 조성물 중의 고형분의 이중결합 당량이 1000~3500g/mol이다.

(a)성분: 흑색 안료

(b)성분: 알칼리 가용성 수지

(c)성분: 라디칼 중합성 화합물

(d)성분: 광중합 개시제

(52) CPC특허분류

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/031 (2013.01)

G03F 7/038 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

H10K 59/124 (2023.02)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (a)성분~(d)성분을 모두 함유하는 감광성 조성물로서, 감광성 조성물 중의 고형분의 이중결합 당량이 1000~3500g/mol인 감광성 조성물.

(a)성분: 흑색 안료

(b)성분: 알칼리 가용성 수지

(c)성분: 라디칼 중합성 화합물

(d)성분: 광중합 개시제

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (c)성분이 하기 (c-1)성분을 포함하는 감광성 조성물.

(c-1)성분: 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖고, 이중결합 당량이 200~600g/mol인 라디칼 중합성 화합물

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (c-1)성분의 함유량이 상기 (c)성분 중의 60~100중량%인 감광성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

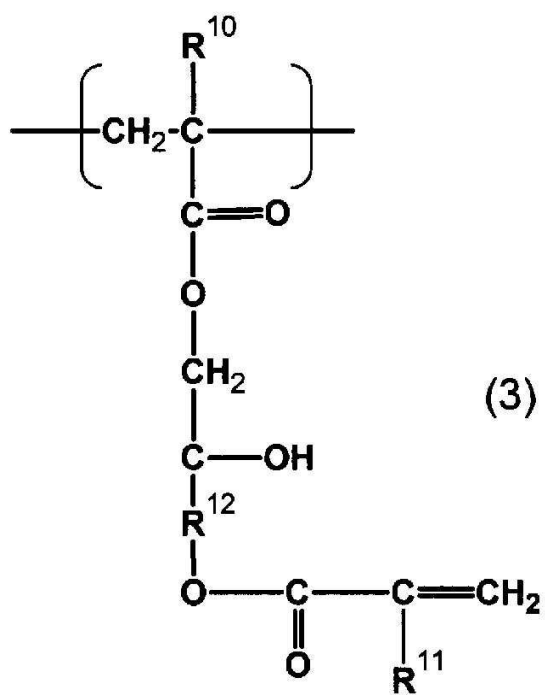
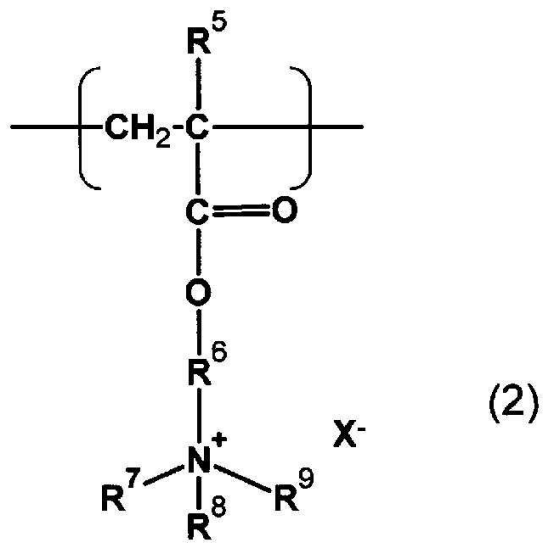
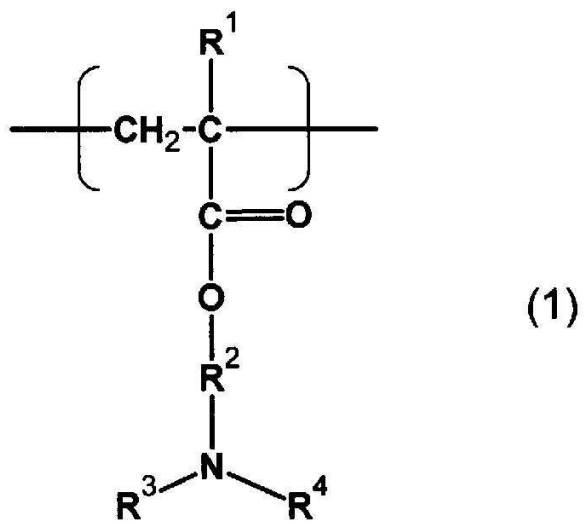
상기 (b)성분이 하기 (b-1)성분을 함유하는 감광성 조성물.

(b-1)성분: 아민가가 2.0~10.0mgKOH/g인 알칼리 가용성 수지

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (b-1)성분이 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및/또는 식(2)으로 나타내어지는 구조단위와, 식(3)으로 나타내어지는 구조단위를 갖는 감광성 조성물.



(식(1) 중, R^1 은 수소 원자 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 2~4의 2가의 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알콕시알킬기, 탄소수 3~6의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나를 나타낸다.

식(2) 중, R^5 는 수소 원자 또는 메틸기, R^6 은 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 2~4의 2가의 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알콕시알킬기, 탄소수 3~6의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, X는 브롬 원자, 염소 원자, 요오드 원자, 황산수소염 및 수산화물 중 어느 하나를 나타낸다.

식(3) 중, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기, R^{12} 는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나를 나타낸다)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (b)성분이 하기 (b-2)성분을 함유하는 감광성 조성물.

(b-2)성분: 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및 식(2)으로 나타내어지는 구조단위를 갖지 않고, 수산기가가 60mgKOH/g 이상인 수치

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 (b-1)성분과 (b-2)성분을 함유하고, (b-1)성분과 (b-2)성분의 중량비율(W_{b-1}/W_{b-2})이 0.2~1.5인 감광성 조성물.

청구항 8

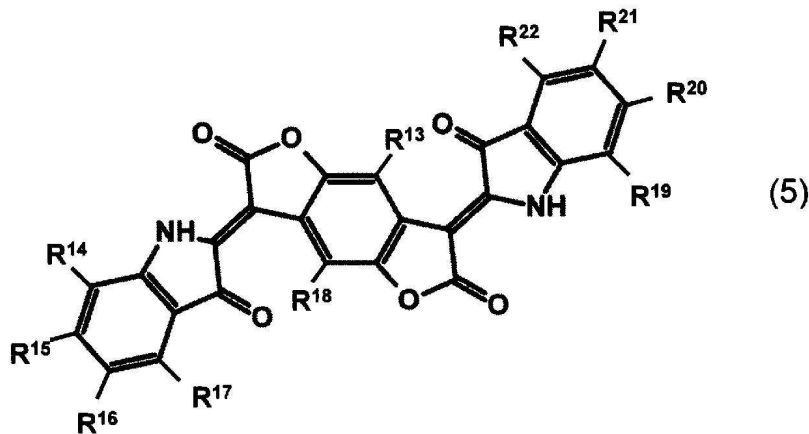
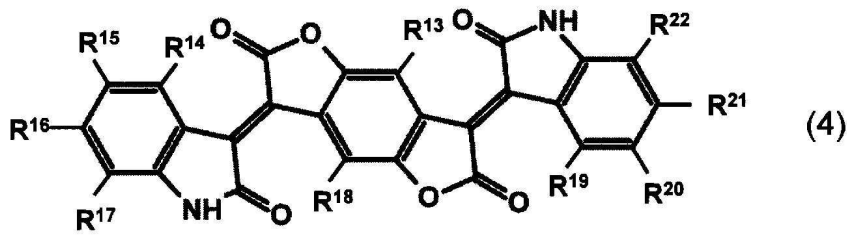
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (d)성분이 분자 내에 불소 원자를 갖는 옥시메스테르계 광중합 개시제를 함유하는 감광성 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (a)성분이 식(4)으로 나타내어지는 화합물, 식(5)으로 나타내어지는 화합물 및 그것들의 이성체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 감광성 조성물.



(식(4) 및 식(5) 중, R^{13} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자, CH_3 , CF_3 또는 불소 원자를 나타낸다. R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 시클로알킬기, 탄소수 1~12의 알케닐기, 탄소수 1~12의 시클로알케닐기, 탄소수 1~12의 알키닐기, $COOH$, $COOR^{23}$, COO^- , $CONH_2$, $CONHR^{23}$, $CONR^{23,24}$, CN , OH , OR^{23} , $OCOR^{23}$, $OCONH_2$, $OCONHR^{23}$, $OCONR^{23,24}$ 를 나타낸다. R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 시클로알킬기, 탄소수 1~12의 알케닐기, 탄소수 1~12의 시클로알케닐기 또는 탄소수 1~12의 알키닐기를 나타낸다)

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

동적 광산란법에 의해 측정되는 감광성 조성물 중의 입자 성분의, 체적을 기준으로 하는 입도 분포에 있어서의 50% 누적 지름이 20~60nm인 감광성 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 (e)성분을 더 함유하는 감광성 조성물.

(e)성분: 실리카 입자

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 (e)성분의 평균 일차 입자지름이 10~30nm인 감광성 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 (b-1)성분을 함유하고, 상기 (e)성분과 상기 (b-1)성분의 중량비율(W_e/W_{b-1})이 0.5~2.0인 감광성 조성물.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

하기 (b-2)성분을 함유하고, 상기 (e)성분과 상기 (b-2)성분의 중량비율(W_e/W_{b-2})이 0.15~1.0인 감광성 조성물.

(b-2)성분: 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및 식(2)으로 나타내어지는 구조단위를 갖지 않고, 수산기가가 60mgKOH/g 이상인 수지

청구항 15

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 16

제 15 항에 기재된 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감광성 조성물, 경화물 및 유기 EL용 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 스마트폰, 태블릿 PC 및 텔레비전 등의 박형 표시 장치에 있어서, 유기 일렉트로루미네선스(이하, 「EL」) 표시 장치를 사용한 제품이 많이 개발되어 있다.

[0003] 일반적으로, 유기 EL 표시 장치는 발광 소자의 광 인출측에 산화인듐주석(이하, 「ITO」) 등의 투명 전극을 갖고, 발광 소자의 광 인출이 아닌 측에 마그네슘과 은의 합금 등의 금속 전극을 갖는다. 또한, 발광 소자의 화소 사이를 분할하기 위해서, 투명 전극과 금속 전극의 층 사이에 화소 분할층이라고 하는 절연층이 형성된다.

[0004] 최근, 화소 분할층에 차광성을 부여함으로써, 태양광 등의 외광 반사를 저감하고, 유기 EL 표시 장치의 시인성 및 콘트라스트를 향상시키는 시도가 되고 있다. 그 구체예로서, 흑색 안료를 사용한 네거티브형 흑색 감광성 수지 조성물(예를 들면, 특허문헌 1, 2 참조)이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2018/061525호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2018/101314호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 특허문헌 1 및 2와 같은 감광성 조성물을 고농도의 알칼리 현상액에서 패턴 가공하는 경우, 노광부의 알칼리 현상액 내성을 향상시키기 위해서, 노광부를 과잉으로 광 경화할 필요가 있다. 그 결과, 패턴 에지 부분에 잔사가 생기거나, 패턴 직선성이 악화되는 과제가 있다. 또한, 특히 고정밀 디스플레이 용도에서 요구되는 10 μ m 이하의 홀 패턴 가공에 있어서는 마스크 설계 폭에 대한, 홀 패턴의 형성 폭의 차의 절대값(이하, 마스크 바이어스라고 불리는 경우가 있음)이 지나치게 커져서, 소망의 패턴을 형성하는 것이 곤란하다.

[0007] 또한, 특허문헌 2와 같은 네거티브형 감광성 조성물에서는 알칼리 가용성 수지가 아민가를 갖지 않기 때문에 흑

색 안료의 입도를 작게 할 수 없어, 그 경화물을 사용한 유기 EL 표시 장치에 사용한 경우, 조대 안료를 기점으로 전극 배선이 단락하고, 특성의 화소가 비점등으로 되는 문제가 있다.

과제의 해결 수단

상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다. 즉,

(1) 하기 (a)성분~(d)성분을 모두 함유하는 감광성 조성물로서, 감광성 조성물 중의 고형분의 이중결합 당량이 1000~3500g/mol인 감광성 조성물.

(a)성분: 흑색 안료

(b)성분: 알칼리 가용성 수지

(c)성분: 라디칼 중합성 화합물

(d)성분: 광중합 개시제

(2) (1)에 있어서,

상기 (c)성분이 하기 (c-1)성분을 포함하는 감광성 조성물.

(c-1)성분: 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖고, 이중결합 당량이 200~600g/mol인 라디칼 중합성 화합물

(3) (2)에 있어서,

상기 (c-1)성분의 함유량이 상기 (c)성분 중의 60~100중량%인 감광성 조성물.

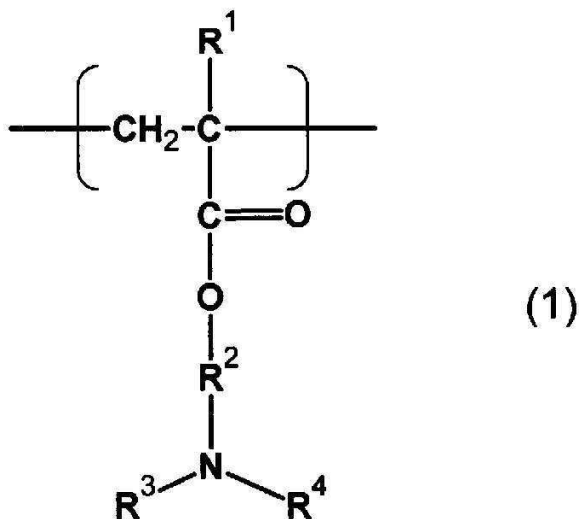
(4) (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서,

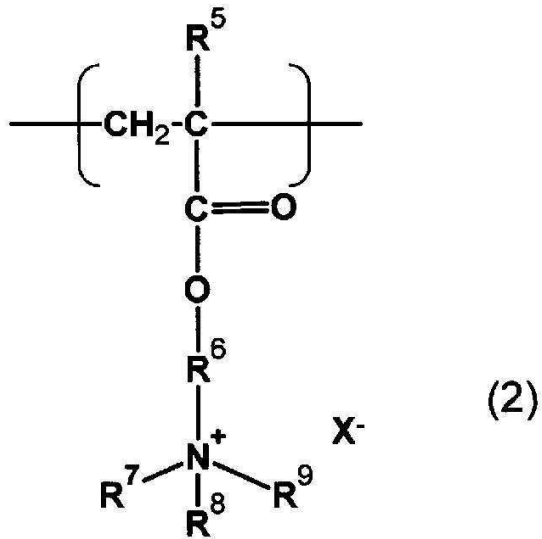
상기 (b)성분이 하기 (b-1)성분을 함유하는 감광성 조성물.

(b-1)성분: 아민가가 2.0~10.0mgKOH/g인 알칼리 가용성 수지

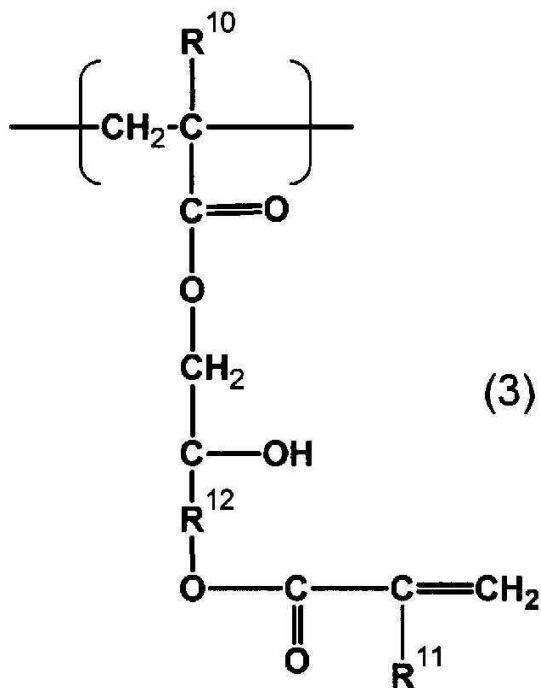
(5) (4)에 있어서,

상기 (b-1)성분이 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및/또는 식(2)으로 나타내어지는 구조단위와, 식(3)으로 나타내어지는 구조단위를 갖는 감광성 조성물.





[0025]



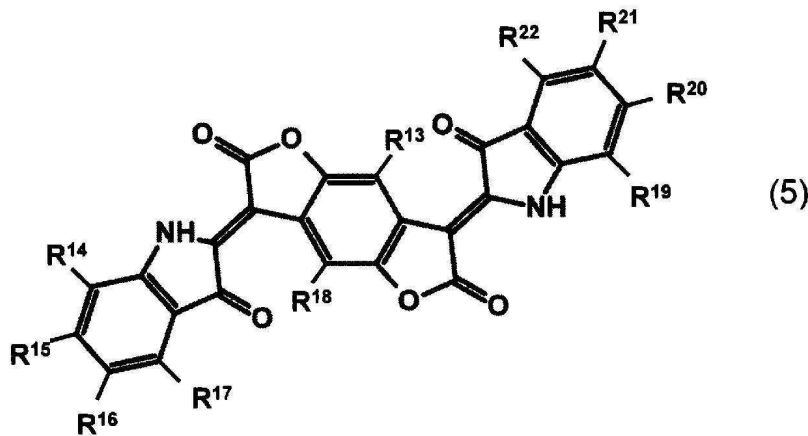
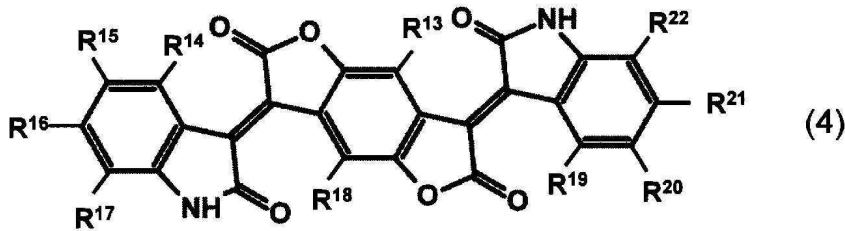
[0026]

[0027] (식(1) 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기, R²는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 2~4의 2가의 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알콕시알킬기, 탄소수 3~6의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나를 나타낸다.

[0028] 식(2) 중, R⁵는 수소 원자 또는 메틸기, R⁶은 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 2~4의 2가의 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알콕시알킬기, 탄소수 3~6의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, X는 브롬 원자, 염소 원자, 요오드 원자, 황산수소염 및 수산화물 중 어느 하나를 나타낸다.

[0029] 식(3) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기, R¹²는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나를 나타낸다)

- [0030] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서,
- [0031] 상기 (b)성분이 하기 (b-2)성분을 함유하는 감광성 조성물.
- [0032] (b-2)성분: 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및 식(2)으로 나타내어지는 구조단위를 갖지 않고, 수산기가가 60mgKOH/g 이상인 수지
- [0033] (7) (6)에 있어서,
- [0034] 상기 (b-1)성분과 (b-2)성분을 함유하고, (b-1)성분과 (b-2)성분의 중량비율(W_{b-1}/W_{b-2})이 0.2~1.5인 감광성 조성물.
- [0035] (8) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서,
- [0036] 상기 (d)성분이 분자 내에 불소 원자를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제를 함유하는 감광성 조성물.
- [0037] (9) (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서,
- [0038] 상기 (a)성분이 식(4)으로 나타내어지는 화합물, 식(5)으로 나타내어지는 화합물 및 그것들의 이성체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 감광성 조성물.



- [0039]
- [0040] (식(4) 및 식(5) 중, R^{13} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자, CH_3 , CF_3 또는 불소 원자를 나타낸다. R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 시클로알킬기, 탄소수 1~12의 알케닐기, 탄소수 1~12의 시클로알케닐기, 탄소수 1~12의 알키닐기, $COOH$, $COOR^{23}$, COO^- , $CONH_2$, $CONHR^{23}$, $CONR^{23, 24}$, CN , OH , OR^{23} , $OCOR^{23}$, $OCONH_2$, $OCONHR^{23}$, $OCONR^{23, 24}$ 를 나타낸다. R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 시클로알킬기, 탄소수 1~12의 알케닐기, 탄소수 1~12의 시클로알케닐기 또는 탄소수 1~12의 알키닐기를 나타낸다)
- [0041] (10) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서,
- [0042] 동적 광산란법에 의해 측정되는 감광성 조성물 중의 입자 성분의, 체적을 기준으로 하는 입도 분포에 있어서의 50% 누적 지름이 20~60nm인 감광성 조성물.

- [0043] (11) (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서,
 [0044] 하기 (e)성분을 더 함유하는 감광성 조성물.
 [0045] (e)성분: 실리카 입자
 [0046] (12) (11)에 있어서,
 [0047] 상기 (e)성분의 평균 일차 입자지름이 10~30nm인 감광성 조성물.
 [0048] (13) (11) 또는 (12)에 있어서,
 [0049] 상기 (b-1)성분을 함유하고, 상기 (e)성분과 상기 (b-1)성분의 중량비율(W_e/W_{b-1})이 0.5~2.0인 감광성 조성물.
 [0050] (14) (11) 내지 (13) 중 어느 하나에 있어서,
 [0051] 상기 (b-2)성분을 함유하고, 상기 (e)성분과 상기 (b-2)성분의 중량비율(W_e/W_{b-2})이 0.15~1.0인 감광성 조성물.
 [0052] (15) (1) 내지 (14) 중 어느 하나에 기재된 감광성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.
 [0053] (16) (15)에 기재된 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치.

발명의 효과

- [0054] 본 발명의 감광성 조성물에 의하면, 높은 차광성과 감도를 가지면서, 패턴 에지부의 잔사가 적고, 직선성이 우수한 패턴이 마스크 치수대로 형성될 수 있고, 그 경화물을 유기 EL 표시 장치에 사용했을 때의 비점등 화소가 적은 감광성 조성물을 얻을 수 있다.

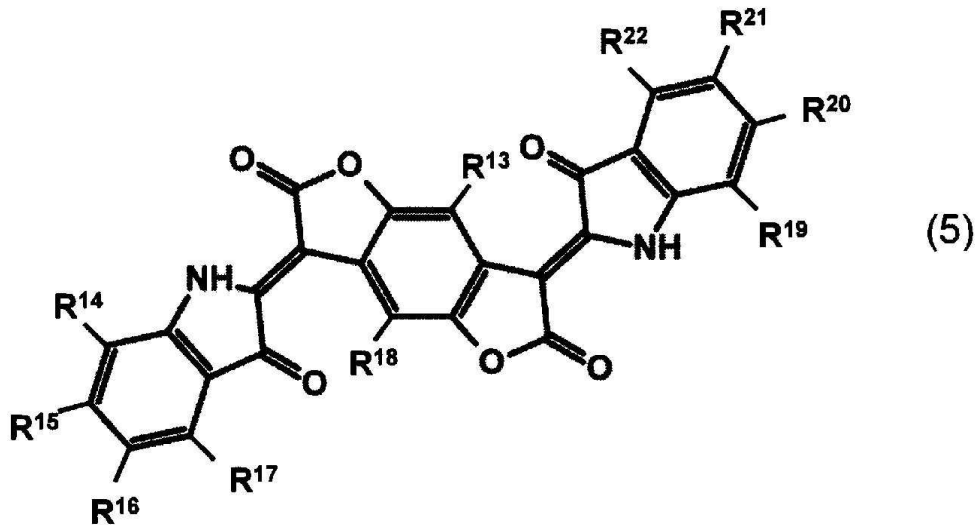
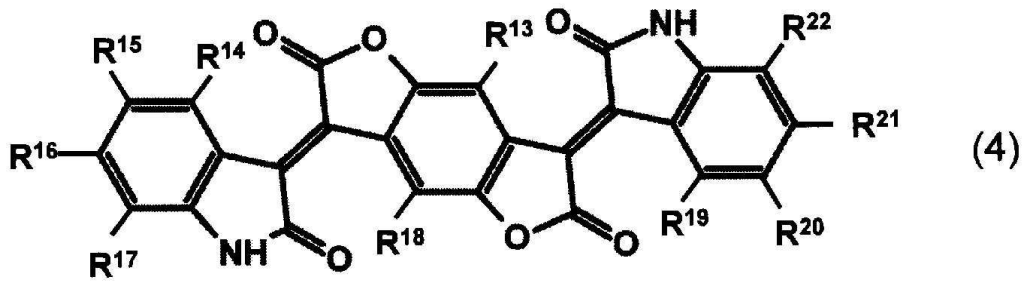
도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 실시예에 있어서의 유기 EL 표시 장치의 제작 순서의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 본 발명의 감광성 조성물은 하기 (a)성분~(d)성분을 모두 함유하는 감광성 조성물이며, 감광성 조성물 중의 고형분의 이중결합 당량이 1000~3500g/mol이다.
- [0057] (a)성분: 흑색 안료
- [0058] (b)성분: 알칼리 가용성 수지
- [0059] (c)성분: 라디칼 중합성 화합물
- [0060] (d)성분: 광중합 개시제
- [0061] 본 발명의 감광성 조성물은 (a)성분: 흑색 안료를 함유한다.
- [0062] (a)성분: 흑색 안료에 있어서의 흑색이란, Color Index Generic Number(이하, 「C. I. 넘버」)에 "BLACK"이 포함되는 것을 말한다. 혼합물인 경우나 C. I. 넘버가 부여되어 있지 않은 것은, 경화물로 한 경우에 흑색인 것을 말한다. 경화물이라고 한 경우에 있어서의 흑색이란, (a)성분을 함유하는 조성물의 경화물의 투과 스펙트럼에 있어서, 파장 550nm에 있어서의 막 두께 1.0 μ m당의 투과율을 람베르트·비어의 식에 의거해서, 파장 550nm에 있어서의 투과율이 10%로 되도록 막 두께를 0.1~1.5 μ m의 범위 내에서 환산한 경우에, 환산 후의 투과 스펙트럼에 있어서의 파장 450~650nm에 있어서의 투과율이 25% 이하인 것을 말한다.
- [0063] (a)성분으로서는 흑색 유기 안료, 흑색 무기 안료를 사용할 수 있다. 흑색 유기 안료로서는, 예를 들면 페틸렌 블랙, 아닐린 블랙, 또는 벤조푸라는 안료(일본 특허 공표 2012-515233호 공보 기재)가 예시된다. 흑색 무기 안료로서는, 예를 들면 카본블랙, 질화티타늄, 산질화티타늄, 탄화티타늄, 질화지르코늄, 산질화지르코늄, 흑색 산화철 등이 예시된다.
- [0064] 이들 흑색 안료를 조합시킴으로써, 소망의 광학 특성을 가진 감광성 조성물을 얻을 수도 있다. (a)성분은 단위 중량당의 가시광 차광성과 절연성의 관점에서, 벤조푸라는 안료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, (a)성분이 식(4)으로 나타내어지는 화합물, 식(5)으로 나타내어지는 화합물

및 그것들의 이성체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.



식(4) 및 식(5) 중, R^{13} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자, CH_3 , CF_3 또는 불소 원자를 나타낸다. R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 탄소수 2~12의 알케닐기, 탄소수 3~12의 시클로알케닐기, 탄소수 2~12의 알키닐기, $COOH$, $COOR^{23}$, COO^- , $CONH_2$, $CONHR^{23}$, $CONR^{23,24}$, CN , OH , OR^{23} , $OCOR^{23}$, $OCONH_2$, $OCONHR^{23}$, $OCONR^{23,24}$ 를 나타낸다. R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 탄소수 2~12의 알케닐기, 탄소수 3~12의 시클로알케닐기 또는 탄소수 2~12의 알키닐기를 나타낸다. 또한, 식(4)으로 나타내어지는 화합물, 식(5)으로 나타내어지는 화합물 및 그것들의 이성체는 모두 벤조푸라논 안료이다.

감광성 조성물 중에 있어서의 (a)성분의 함유량은 단위막 두께당의 차광성의 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중에 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, (a)성분의 함유량은 노광 시의 감도 향상 및 세션 가공성의 관점에서, 감광성 조성물 100중량% 중에, 50중량% 이하가 바람직하고, 40중량% 이하가 보다 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서, 고형분이란, 감광성 조성물 중의 유기 용제 이외의 성분을 말한다.

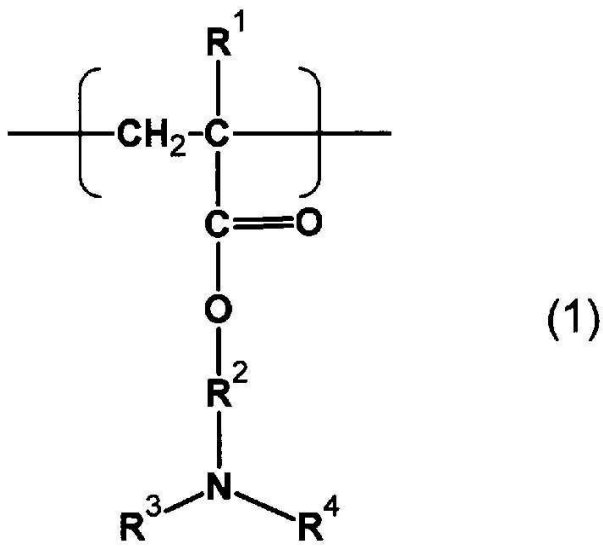
본 발명의 감광성 조성물은 (b)성분: 알칼리 가용성 수지를 함유한다.

(b)성분으로서는, 예를 들면 에폭시 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 실록산 폴리머계 수지 또는 폴리이미드 수지 등이 예시된다. 그 중에서도, 감광성 조성물의 저장 안정성 및 감광 특성이 우수한 점에서, (b)성분이 아크릴 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

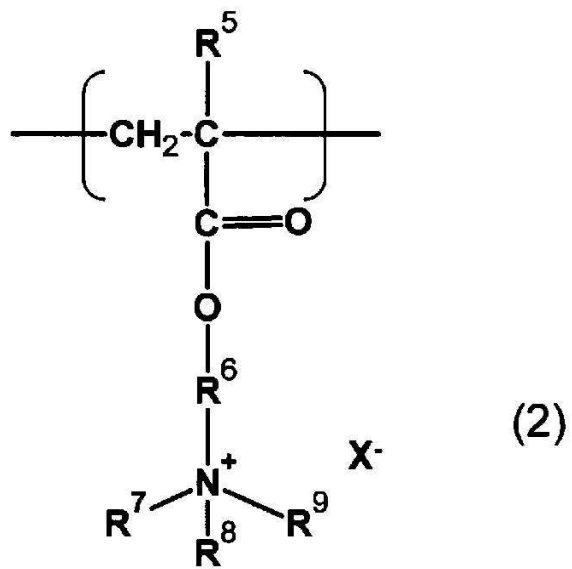
아크릴 수지로서는 카르복실기를 갖는 아크릴 수지가 바람직하다. 카르복실기를 갖는 아크릴 수지로서는 불포화 카르복실산과 에틸렌성 불포화 화합물의 공중합체가 바람직하다. 불포화 카르복실산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 또는 비닐아세트산 등이 예시된다. 이것들은 단독으로

사용해도 좋고, 또한 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 화합물과 조합하여 사용해도 좋다.

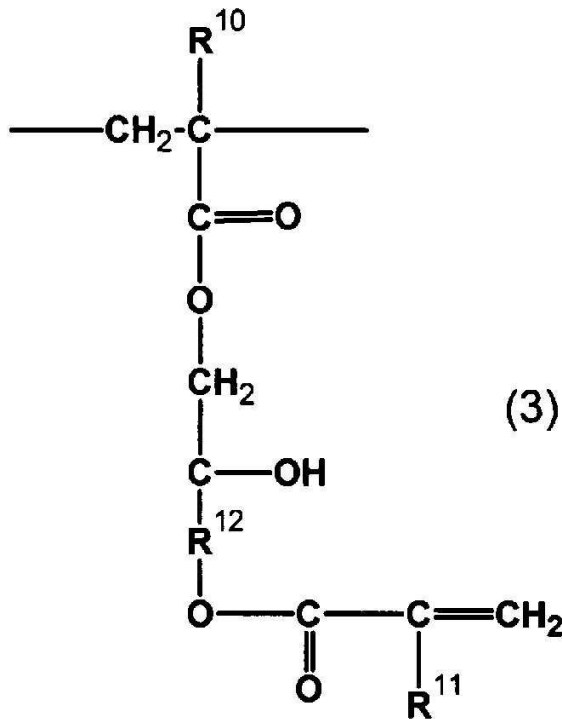
- [0073] 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 예를 들면 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 이소프로필, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 메타크릴산 n-부틸, 아크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 아크릴산 이소-부틸, 메타크릴산 이소-부틸, 아크릴산 tert-부틸, 메타크릴산 tert-부틸, 아크릴산 n-펜틸, 메타크릴산 n-펜틸, 벤질아크릴레이트 또는 벤질메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 알킬에스테르, 스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌 또는 α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물, 아미노에틸아크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 아미노알킬에스테르, 글리시딜아크릴레이트 또는 글리시딜메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 글리시딜에스테르, 아세트산 비닐 또는 프로피온산 비닐 등의 카르복실산 비닐에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 α -클로로아크릴로니트릴 등의 시안화비닐 화합물, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌 등의 지방족 공역 디엔, 각각 말단에 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 폴리스티렌, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트 또는 폴리부틸메타크릴레이트 등이 예시된다. 알칼리 현상액에 대한 용해성의 관점에서, (b)성분이 메타크릴산, 아크릴산, 메타크릴산 메틸, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 및 스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 불포화 카르복실산 또는 에틸렌성 불포화 화합물을 공중합해서 얻어지는 구조를 갖는 2~4원 공중합체이며, 산가 70~150(mgKOH/g)의 아크릴 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 적절한 에틸렌성 불포화 화합물을 선택해서 2~4원 공중합체로 함으로써, 내열성을 보다 향상시키거나, 용제 용해성을 보다 향상시키거나 할 수 있다. 또한, 산가를 이 범위로 함으로써, 고농도 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 적정 범위로 하는 것이 용이해진다.
- [0074] (b)성분의 중량 평균 분자량(Mw)은 2천~10만인 것이 바람직하고, 1만~5만인 것이 보다 바람직하다. 이 범위로 함으로써, (b)성분의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 적정 범위로 조정하기 쉬워져, 열경화 시의 리플로우성 제어에 의해 저테이퍼각 형상의 형성이 용이해진다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw)은 GPC 분석 장치를 사용하여, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)을 측정해서 구한다. 구체적으로는, (b)성분의 중량 평균 분자량은 하기 조건에 의해 측정한다.
- [0075] 측정 장치: Waters2695(Waters Corporation제)
- [0076] 컬럼 온도: 50℃
- [0077] 유속: 0.4mL/min
- [0078] 검출기: 2489 UV/Vis Detector(측정 파장 260nm)
- [0079] 전개 용제: NMP(염화리튬 0.21중량%, 인산 0.48중량% 함유)
- [0080] 가드 컬럼: TOSOH TSK guard column(Tosoh Corporation제)
- [0081] 컬럼: TOSOH TSK-GEL a-2500,
- [0082] TOSOH TSK-GEL a-4000 직렬(모두, Tosoh Corporation제)
- [0083] 측정 횟수: 2회(평균값을 (b)성분의 중량 평균 분자량이라고 한다).
- [0084] 또한, (b)성분이 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 갖는 아크릴 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 아크릴 수지를 함유하면, 노광, 현상 시의 감도가 향상되기 쉬워진다. 에틸렌성 불포화기로서는 아크릴기 또는 메타크릴기가 바람직하다. 이러한 아크릴 수지는, 예를 들면 카르복실기를 갖는 아크릴계 (공)중합체의 카르복실기에, 글리시딜기 또는 지환식 에폭시기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 부가 반응시켜서 얻을 수 있다.
- [0085] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, (b)성분이 하기 (b-1)성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0086] (b-1)성분: 아민가가 2.0~10.0mgKOH/g인 알칼리 가용성 수지
- [0087] (b-1)성분의 아민가를 2.0mgKOH/g 이상으로 함으로써 고농도의 알칼리 현상액에 대한 용해 억지 효과를 나타내기 쉽고, 미세 패턴의 가공성이 향상되기 쉬워진다. (b-1)성분의 아민가를 10.0mgKOH/g 이하로 함으로써 현상액과의 친화성이 향상되고, 계면활성제가 들어 있지 않은 고농도 현상액에 대해서도 미노광부가 균일하게 용해되기 쉬워지고, 그 결과 패턴 직선성이 우수한 경화물이 얻어지기 쉬워진다.
- [0088] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, 상기 (b-1)성분이 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및/또는 식(2)으로 나타내어지는 구조단위와, 식(3)으로 나타내어지는 구조단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0089]



[0090]



[0091]

[0092] 식(1) 중, R^1 은 수소 원자 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 2~4의 2가의 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알콕시알킬기, 탄소수 3~6의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나를 나타낸다.

[0093]

식(1)으로 나타내어지는 구조단위는 3급 아미노기를 갖는 (메타)아크릴 단위이다. 상기 (메타)아크릴 단위의 예로서는 아크릴산-2-디메틸아미노에틸, 아크릴산-2-디에틸아미노에틸, 아크릴산-2-디프로필아미노에틸, 아크릴산-2-디페닐아미노에틸, 아크릴산-2-디벤질아미노에틸, 메타크릴산-2-디메틸아미노에틸, 메타크릴산-2-디에틸아미노에틸, 메타크릴산-2-디프로필아미노에틸, 메타크릴산-2-디페닐아미노에틸, 메타크릴산-2-벤질아미노에틸 등을 중합해서 얻을 수 있는 (메타)아크릴 단위가 예시되지만, 특별히 한정되지 않는다. 이들 (메타)아크릴 단위는 단독으로 포함되어도 좋고, 2종류 이상 포함되어도 좋다.

[0094]

식(1)으로 나타내어지는 구조단위는, 예를 들면 3급 아미노기를 갖는 불포화단량체를 공중합함으로써 도입할 수 있다.

[0095]

식(2) 중, R^5 는 수소 원자 또는 메틸기, R^6 은 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 2~4의 2가의 알킬렌옥시알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 2~4의 알콕시알킬기, 탄소수 3~6의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나, X는 브롬 원자, 염소 원자, 요오드 원자, 황산수소염 및 수산화물 중 어느 하나를 나타낸다.

[0096]

식(2)으로 나타내어지는 구조단위는 4급 암모늄염을 갖는 (메타)아크릴 단위이다. 상기 (메타)아크릴 단위의 예로서는 아크릴산-디메틸아미노에틸메틸클로라이드염, 아크릴산디메틸아미노에틸벤질클로라이드염, 메타크릴산-디메틸아미노에틸메틸클로라이드염, 메타크릴산디메틸아미노에틸벤질클로라이드염 등을 중합해서 얻을 수 있는 (메타)아크릴 단위가 예시되지만, 특별히 한정되지 않는다. 이들 (메타)아크릴 단위는 단독으로 포함되어도 좋고, 2종류 이상 포함되어도 좋다.

[0097]

식(2)으로 나타내어지는 구조단위는, 예를 들면 4급 암모늄염을 갖는 불포화단량체를 공중합함으로써 도입할 수 있다.

[0098]

식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및 식(2)으로 나타내어지는 구조단위 중, 유기 EL 표시 장치의 배선 데미지 저감하고, 비점등 화소를 저감하는 관점에서, 식(2)으로 나타내어지는 구조단위의 물비는 식(1)과 식(2)의 합계

에 대하여, 50몰%이하가 바람직하고, 20몰% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 식(1)으로 나타내어지는 구조단위는 3급 아민이 바람직하고, 메타크릴산-2-디메틸아미노에틸이 보다 바람직하다.

- [0099] 식(3) 중, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기, R^{12} 는 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3~6의 2가의 지환식 탄화수소기 및 탄소수 6~10의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 어느 하나를 나타낸다. 식(3)으로 나타내어지는 구조단위를 가짐으로써, 감광성 조성물의 노광 감도가 향상되기 쉬워진다.
- [0100] 식(3)으로 나타내어지는 구조단위의 도입 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법으로 도입할 수 있다. 예를 들면, 카르복실기 함유 불포화 단량체를 공중합한 (메타)아크릴 공중체에, 글리시딜기 함유 중합성 불포화 단량체를 부가 반응시키는 방법 등이 예시된다. 이 경우, 공중합시키는 카르복실기 함유 불포화 단량체로서는 아크릴산, 메타크릴산 등이 예시된다. 또한, 글리시딜 함유 불포화 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜 등이 예시된다.
- [0101] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, (b)성분이 하기 (b-2)성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0102] (b-2)성분: 식(1)으로 나타내어지는 구조단위 및 식(2)으로 나타내어지는 구조단위를 갖지 않고, 수산기기가 60mgKOH/g 이상인 수지
- [0103] (b-2)성분의 수산기기는 60mgKOH/g 이상이며, 80mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 수산기기를 이 범위로 함으로써 현상액과의 친화성이 향상되기 쉬워지고, 패턴의 직선성이 향상되기 쉬워지고, 에지 부분의 잔사도 억제되기 쉽게 할 수 있다. 수산기기의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 450mgKOH/g 정도이다. 수산기기는 이하와 같이 측정한다. 우선, (b-2)성분을 80℃ 진공 건조기를 사용해서 10시간 이상 건조시켜, 건조 시료를 제작한다. 이어서, 건조 시료 2g을 5mL의 250g/L의 무수 아세트산의 피리딘 용액에 용해시킨다. 또한, 물 1mL를 첨가하여 무수 아세트산을 분해시킨 후, 농도 0.5mol/L의 수산화칼륨의 에탄올 용액을 사용해서 적정함으로써, 수산기기를 산출할 수 있다. 또한, 어떤 수지가 (b-1)성분, (b-2)성분 중 어느 것에도 해당할 수 있는 경우에는, 상기 수지는 (b-1)성분이라고 한다.
- [0104] (b-2)성분은 수산기를 갖는다. (b-2)성분의 수산기는 페놀성 수산기인 것이 바람직하다. (b-2)성분이 페놀성 수산기를 가짐으로써, 노광에 의한 과잉의 라디칼 반응이 억제되어, 마스크 바이어를 저감시킬 수 있다.
- [0105] (b-2)성분인 수산기를 갖는 수지로서는, 수산기 함유 에폭시 아크릴레이트 수지, 수산기 함유 아크릴 수지, 페놀 수지, 수산기 함유 실록산 폴리머계 수지 또는 수산기 함유 폴리이미드 수지 등이 예시된다. 그 중에서도, 감광성 조성물의 보존 안정성, 패턴 가공성의 관점에서, 페놀 수지 또는 수산기 함유 아크릴 수지가 바람직하다.
- [0106] 페놀 수지는 페놀 화합물과, 알데히드 화합물 또는 케톤 화합물을 반응시켜서 얻어지는 페놀성 수산기를 갖는 수지이며, 페놀 화합물로부터 유래되는 방향족구조를 갖는다. 알데히드 화합물 및/또는 케톤 화합물이 방향족 구조를 갖는 경우, 그것들로부터 유래되는 방향족 구조도 갖는다. 따라서, 페놀 수지를 조성물에 함유시킴으로써, 얻어지는 경화물의 내열성을 향상시킬 수 있다. 그 때문에, 경화물을 내열성이 요구되는 용도에 사용하는 경우 등에 적합하다.
- [0107] 페놀 화합물로서는, 예를 들면 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 4-에틸페놀, 4-n-프로필페놀, 4-n-부틸페놀, 4-t-부틸페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 4,4'-디히드록시 비페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 카테콜, 레조르시놀, 1,4-히드로퀴논, 피로갈롤, 1,2,4-벤젠트리올 또는 플로로글루시놀 등이 예시된다.
- [0108] 알데히드 화합물로서는, 예를 들면 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 파라알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드 또는 살리실알데히드 등이 예시된다.
- [0109] 케톤 화합물로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논 또는 벤조페논 등이 예시된다.
- [0110] 페놀 수지는 페놀 화합물과, 알데히드 화합물 및/또는 케톤 화합물을 산촉매하에서 반응시켜서 얻어지는 노볼락 수지인 것이 바람직하다. 페놀 화합물과, 알데히드 화합물 및/또는 케톤 화합물의 반응은 용매 중 또는 무용매 하에서 행할 수 있다.
- [0111] 또한, 페놀 수지로서는 산 촉매 대신에 염기 촉매를 사용하는 것 이외에는 마찬가지로의 반응에 의해 얻어지는 레졸 수지여도 상관없다.

- [0112] 산 촉매로서는, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 불화수소산, 인산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산 또는 다카 카르복실산 또는 이것들의 무수물 또는 이온교환 수지 등이 예시된다. 염기 촉매로서는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 디에틸아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, N,N-디메틸-4-아미노피리딘, 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이온교환 수지 등이 예시된다.
- [0113] 수산기 함유 아크릴 수지는, 예를 들면 공중합 가능한 수산기 함유 또는 페놀성 수산기 함유의 에틸렌성 불포화 화합물을 사용하고, 상기 아크릴 수지와 마찬가지로의 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0114] 공중합 가능한 수산기 함유의 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 6-히드록시헥실아크릴레이트, 6-히드록시헥실메타크릴레이트 등이 예시된다.
- [0115] 공중합 가능한 페놀성 수산기 함유의 에틸렌성 불포화 화합물로서는 4-히드록시페닐메타크릴레이트(이하, PQMA), (4-히드록시페닐)메틸메타크릴레이트, (4-히드록시페닐)에틸메타크릴레이트, (4-히드록시페닐)프로필메타크릴레이트, 2-히드록시스티렌, 3-히드록시스티렌, 4-히드록시스티렌, 2,4-디히드록시스티렌, 2,6-디히드록시스티렌, 2,4,6-트리히드록시스티렌, 2,3,4,5-테트라히드록시스티렌, 펜타히드록시스티렌, 2-히드록시- α -메틸스티렌, 3-히드록시- α -메틸스티렌, 4-히드록시- α -메틸스티렌, 1-(2-히드록시페닐)프로필렌, 1-3-히드록시페닐)프로필렌 또는 1-(4-히드록시페닐)프로필렌 등이 예시된다.
- [0116] 본 발명의 감광성 조성물은 상기 (b-1)성분과 (b-2)성분을 함유하고, (b-1)성분과 (b-2)성분의 중량비율(W_{b-1}/W_{b-2})이 0.2~1.5인 것이 바람직하고, 0.3~1.2인 것이 더욱 바람직하다. W_{b-1}/W_{b-2} 를 0.2 이상으로 함으로써, 미세 패턴의 가공성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, W_{b-1}/W_{b-2} 를 1.5 이하로 함으로써 현상액과의 상용성이 보다 향상되고, 패턴 직선성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0117] 본 발명의 감광성 조성물 중의 (b)성분의 함유량은 노광 시의 감도 향상의 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중에, 60중량% 이하가 바람직하고, 50중량% 이하가 바람직하다. 또한, (b)성분의 함유량은 경화막의 유연성을 향상시키고, 크랙을 현상시키는 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중, 10중량% 이상이 바람직하고, 20중량% 이상이 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 감광성 조성물 중의 (b-1)성분의 함유량은 감광성 조성물의 보존 안정성의 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중에, 2중량% 이상이 바람직하고, 5중량% 이상이 바람직하다. 또한, (b-1)성분의 함유량은 패턴 개구부의 잔사저감의 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중, 40중량% 이하가 바람직하고, 30중량% 이하가 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 감광성 조성물 중의 (b-2)성분의 함유량은 현상액과의 상용성을 향상시키고, 패턴 직선성을 향상시키는 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량% 중에, 10중량% 이상이 바람직하고, 20중량% 이상이 바람직하다. 또한, (b-2)성분의 함유량은 노광 시의 감도 향상의 관점에서, 감광성 조성물의 고형분 100중량%중, 50중량% 이하가 바람직하고, 40중량% 이하가 바람직하다.
- [0120] 본 발명의 감광성 조성물은 (c)성분: 라디칼 중합성 화합물을 함유한다. 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 내에 라디칼 중합성기를 가진 성분을 가리키고, 라디칼 중합성기란, 실온에 있어서 메틸 라디칼이 부가 가능한 기이며, 메틸 라디칼이 부가된 경우에, 다른 라디칼을 발생시키는 기를 말한다. 실온에 있어서의 메틸 라디칼 발생 방법으로서의 아세틸옥시메스테르 구조를 갖는 광중합 개시제에 활성화화학선(방사선)을 조사하는 방법이 예시된다. 메틸 라디칼이 부가된 경우에 발생하는 다른 라디칼을 검출하는 방법으로서, 전자 스핀 공명 분석이 예시된다. 또한, 메틸 라디칼이 부가된 경우에 다른 라디칼이 발생한 것을 확인하는 방법으로서, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물, 및 아세틸옥시메스테르 구조를 갖는 광중합 개시제를 용제에 용해시킨 조성물에 대하여 활성화 화학선을 조사하고, 활성화 화학선의 조사 전후에 있어서의 점도 상승, 또는 겔화 또는 막화 등의 외관 변화의 유무에 따라 확인하는 방법이 예시된다. 활성화 화학선으로서, 예를 들면 가시광선, 자외선, 전자선, 또는 X선 등이 예시된다. 또한, 메틸 라디칼이 라디칼 중합성기에 부가된 경우에 발생하는 다른 라디칼은 또 다른 라디칼 중합성기에 부가 가능한 것이 바람직하다. 또한, 또 다른 라디칼 중합성기에 부가한 경우에, 마찬가지로 또 다른 라디칼을 발생시키는 것이 바람직하다. 메틸 라디칼이 라디칼 중합성기에 부가된 경우에 발생하는 다른 라디칼은 탄소 라디칼, 산소 라디칼, 질소 라디칼, 또는 유황 라디칼이 바람직하고, 탄소 라디칼이 보다 바람직하다. (c)성분이 갖는 라디칼 중합성기로서는 노광 시의 감도 향상의 관점에서, 에틸렌성 불포화 결합이 바람직하고,

아크릴기, 메타크릴기가 보다 바람직하다. (c)성분은 라디칼 중합성기를 2종 이상 가져도 좋다.

- [0121] (c)성분은 라디칼 중합성기를 2개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 (c)성분으로서는, 예를 들면 비스페놀A 디글리시딜에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리(메타)아크릴레이트카바메이트, 변성 비스페놀A 에폭시(메타)아크릴레이트, 아디프산 1,6-헥산디올(메타)아크릴산에스테르, 무수 프탈산프로필렌옥시드(메타)아크릴산에스테르, 트리멜리트산디에틸렌글리콜(메타)아크릴산에스테르, 로진 변성 에폭시디(메타)아크릴레이트, 알키드 변성 (메타)아크릴레이트, 플루오렌디아크릴레이트계 올리고머, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A 디글리시딜에테르디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리아크릴포르말, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]프로판, 비스[4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]메탄, 비스[4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]에테르, 4,4'-비스[4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]시클로hexan, 9,9-비스[4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3-메틸-4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[3-클로로-4-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디메타아크릴레이트, 비스크레졸플루오렌디아크릴레이트, 비스크레졸플루오렌디메타크릴레이트 등이 예시된다. 감광성 조성물은 이것들을 2종 이상 함유해도 좋다.
- [0122] 노광부나 패턴 에지 부분의 광 경화가 과잉으로 진행되는 것에 의한 마스크 바이어스의 악화나, 패턴 에지부의 잔사를 억제하는 관점에서, 본 발명의 감광성 조성물에 있어서 (c)성분이 하기 (c-1)성분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0123] (c-1)성분: 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖고, 이중결합 당량이 200~600g/mol인 라디칼 중합성 화합물.
- [0124] (c-1)성분의 이중결합 당량은 노광부나, 노광 패턴의 에지 부분이 과잉 경화해서 패턴 에지에 잔사가 발생하는 것을 억제하기 위해서, 200g/mol 이상이 바람직하다. 또한, 세션 가공성 및 노광 감도를 향상시키는 관점에서 600g/mol 이하가 바람직하고, 400g/mol 이하가 보다 바람직하다.
- [0125] 여기서 말하는 라디칼 중합성 화합물의 이중결합 당량이란, 에틸렌성 불포화 이중결합기 1mol당의 라디칼 중합성 화합물의 중량을 말한다. 이중결합 당량의 단위는 g/mol이다. 이중결합 당량의 값으로부터, 라디칼 중합성 화합물 중의 에틸렌성 불포화 이중결합기의 수를 구할 수 있다. 이중결합 당량은 요오드가로부터 산출할 수 있다.
- [0126] 여기서 말하는 요오드가란, 시료 100g과 반응하는 할로겐의 양을 요오드의 중량으로 환산한 값을 말한다. 요오드가의 단위는 gI/100g이다. 시료 100g을 일염화요오드와 반응시킨 후, 요오드화칼륨 수용액으로 미반응 요오드를 포착하고, 미반응 요오드를, 티오황산나트륨 수용액을 사용해서 적정함으로써 구할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 감광성 조성물이 (c-1)성분을 포함하는 경우, (c-1)성분의 함유량이 상기 (c)성분 중의 60~100중량%인 것이 바람직하다. (c-1)성분의 함유량을 60중량% 이상으로 함으로써, 노광부 및 패턴 에지 부분의 과잉 경화를 억제하기 쉬워져, 에지 잔사의 발생을 억제하기 쉽게 할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 감광성 조성물 중의 (c)성분의 함유량은 노광 시의 감도 향상의 관점에서, (b)성분과 (c)성분의 합계 함유량 100중량% 중에, 10중량% 이상이 바람직하고, 15중량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, (c)성분의 함유량은 가열 소성 공정에 있어서의 리플로우성의 관점에서, (b)성분과 (c)성분의 합계 함유량 100중량% 중에, 80중량% 이하가 바람직하고, 60중량% 이하가 바람직하다.
- [0129] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, 감광성 조성물 중의 고형분의 이중결합 당량은 1000~3500g/mol이다. 이중결합 당량을 1000g/mol 이상으로 함으로써 노광 시의 과잉한 광 경화를 억제하고, 패턴 직선성을 향상시켜 패턴 에지 부분의 잔사를 억제할 수 있다. 또한, 이중결합 당량을 1000g/mol 이상으로 함으로써 경화막의 경도나 내약품성을 향상시킬 수 있다. 한편, 이중결합 당량을 3500g/mol 이하로 함으로써 차광성이 높은 막에 있어서도 고감도를 유지할 수 있다. 또한, 이중결합 당량을 3500g/mol 이하로 함으로써 경화막의 유연성이 향상되고, 절곡 타입의 유기 EL 표시 장치에도 적용하는 것이 가능해진다.
- [0130] 여기서 말하는 고형분의 이중결합 당량이란, 에틸렌성 불포화 이중결합기 1mol당의 고형분 중량을 말한다. 고형분의 이중결합 당량의 단위는 g/mol이다. 이중결합 당량의 값으로부터, 고형분 중의 에틸렌성 불포화 이중결합

기의 수를 구할 수 있다. 이중결합 당량은 요오드가로부터 산출할 수 있다.

[0131] 본 발명의 감광성 조성물은 (d)성분: 광중합 개시제를 함유한다.

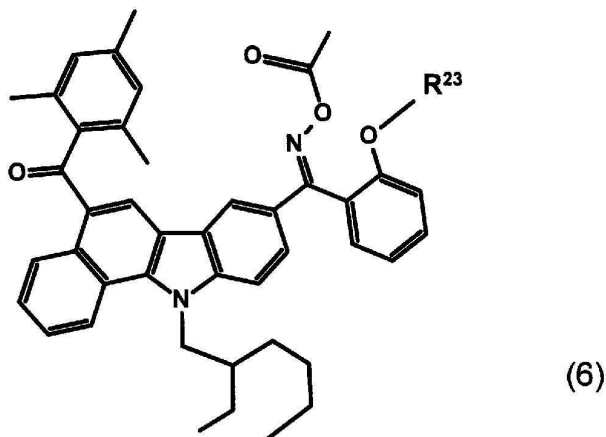
[0132] (d)성분은 노광에 의해 결합 개열 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 가리킨다. (d)성분으로서, 예를 들면 카르바졸계 광중합 개시제, 아실포스핀옥시계 광중합 개시제, 옥시메스테르계 광중합 개시제, α -아미노알킬페논계 광중합 개시제 등이 예시된다. (d)성분은 이것들을 2종 이상 함유해도 좋다. 그 중에서도, 후술하는 노광 공정에 있어서, i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)으로 이루어지는 혼합선에 대한 감도가 높은 점에서, (d)성분이 옥시메스테르계 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0133] 옥시메스테르계 광중합 개시제로서는, 예를 들면 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(*o*-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(*o*-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(*o*-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(*o*-벤조일)옥심, 비스(α -이소니트로소프로피오페논옥심)이소프탈, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(*o*-벤조일옥심)], IRGACURE(등록상표, 이하 마찬가지로) OXE01, IRGACURE OXE02(이상, 상품명, BASF Corporation제), N-1818, N-1919, NCI-831(이상, 상품명, ADEKA Corporation제) 등이 예시된다.

[0134] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, (d)성분이 분자 내에 불소 원자를 갖는 옥시메스테르계 광중합 개시제를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0135] 분자 내에 불소 원자를 가짐으로써, 도막의 소수성을 향상시킬 수 있고, 고농도 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 지연시킬 수 있다.

[0136] 분자 내에 불소 원자를 갖는 옥시메스테르계 광중합 개시제로서는, 식(6)으로 나타내어지는 광중합 개시제가 예시된다.



[0137]

[0138] R^{23} 은 플루오로알킬기를 나타낸다. R^{23} 의 예로서는 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥틸기 등이 예시된다. 그 중에서도, (d)성분이 R^{23} 이 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기로 나타내어지는 IRGACURE OXE03을 포함하는 것이 바람직하다.

[0139] 감광성 조성물 중에 있어서의 (d)성분의 함유량은 노광에 대한 감도 향상의 관점에서, (b)성분 및 (c)성분의 합계량 100중량부에 대하여, 1중량부 이상이 바람직하고, 5중량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, (d)성분의 함유량은 세션 가공성의 관점에서, (b)성분 및 (c)성분의 합계량 100중량부에 대하여, 60중량부 이하가 바람직하고, 40중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0140] 본 발명의 감광성 조성물은 유기용제를 함유해도 좋다.

[0141] 유기용제로서는, 예를 들면 에테르류, 아세테이트류, 에스테르류, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 아미드류, 알코올류 등이 예시된다.

[0142] 에테르류로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 테트라히드로푸란 등이 예시된다.

- [0143] 아세테이트류로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, 「PGMEA」), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 등이 예시된다.
- [0144] 에스테르류로서는, 예를 들면 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 n-부틸 등이 예시된다.
- [0145] 케톤류로서는, 예를 들면 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등이 예시된다.
- [0146] 방향족 탄화수소류로서는, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등이 예시된다.
- [0147] 아미드류로서는, 예를 들면 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등이 예시된다.
- [0148] 알코올류로서는, 예를 들면 부틸알코올, 이소부틸알코올, 펜타놀, 4-메틸-2-펜타놀, 3-메틸-2-부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디아세톤알코올 등 등이 예시된다.
- [0149] 본 발명의 감광성 조성물은 이들 유기용제를 2종 이상 함유해도 좋다. 또한, 유기용제의 1기압에 있어서의 비점 은 패터닝 후에 저온 소성을 행하는 경우에 있어서도 용제가 휘발하기 쉬운 점에서, 170℃ 이하인 것이 바람직하고, 150℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0150] 본 발명의 감광성 조성물은 필요에 따라 기관과의 젖음성을 향상시키거나, 도막의 막 두께 균일성을 향상시키거나 할 수 있는 관점에서, 계면활성제를 함유해도 좋다. 계면활성제는 시판의 화합물을 사용할 수 있고, 구체적으로는 실리콘계 계면활성제로서는 Dow Corning Toray Silicone, Co., Ltd.의 SH시리즈, SD시리즈, ST시리즈, BYK-Chemie Japan K. K.의 BYK 시리즈, Shin-Etsu Silicone의 KP 시리즈, NOF Corporation의 디스폼 시리즈, Toshiba Silicones, Co., Ltd.의 TSF 시리즈 등이 예시된다. 또한, 불소계 계면활성제로서는 DIC Corporation의 "MEGAFAC(등록상표)" 시리즈, Sumitomo 3M Limited의 FLUORAD 시리즈, ASAHI GLASS CO., LTD.의 "SURFLON(등록상표)" 시리즈, "아사히가드(등록상표)" 시리즈, Shin-Akita Kaseisha의 EF 시리즈, Omnova Solutions Inc.의 POLY FOX 시리즈 등이 예시된다. 아크릴계 및/또는 메타크릴계의 중합물로 이루어지는 계면활성제로서는 Kyoeshia Chemical Co., Ltd.의 POLYFLOW 시리즈, Kusumoto Chemicals, Ltd.의 "DISPARLON(등록상표)" 시리즈 등이 예시된다. 본 발명의 감광성 조성물에 함유시킬 수 있는 계면활성제는 상기 예시에 한정되지 않는다.
- [0151] 본 발명의 감광성 조성물은 고분자 분산제를 함유해도 좋다. 고분자 분산제란, 흑색 안료 표면의 화학적 결합 또는 흡착 작용을 갖는 친화성 기와, 친용매성을 갖는 고분자쇄 또는 기를 함께 갖는 것을 말한다. 고분자 분산제는 에틸렌성 불포화기를 갖고 있지 않기 때문에, 다량으로 첨가하면 목적의 감광 성능을 악화시킬 우려가 있어, 분산 안정성, 감광 성능을 가미해서 적절한 첨가량으로 하는 것이 바람직하다. 고분자 분산제는 후술의 습식 미디어 분산 처리에 있어서, 흑색 안료의 분산매에의 젖음성을 향상시켜서 흑색 안료의 해 응집을 촉진하고, 입체 장애 및/또는 정전 반발 효과에 의해 입도 및 점도를 안정화시키고, 또한 감광성 조성물의 저장 시 또는 도포 시의 색 분리의 발생을 억제하는 효과를 나타낸다.
- [0152] 고분자 분산제로서는, 예를 들면 폴리에스테르계 고분자 분산제, 아크릴계 고분자 분산제, 폴리우레탄계 고분자 분산제, 폴리알릴아민계 고분자 분산제, 카르보다이미드계 분산제 등이 예시된다. 흑색 안료 분산의 장기 보존 안정성을 향상시키는 관점에서, 고분자 분산제는 아미노기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0153] 본 발명의 감광성 조성물을 제조하는 방법으로서, 예를 들면 분산기를 이용해서 (b)성분, (c)성분, (d)성분 및 유기용제 중에 직접 (a)성분을 분산시키는 방법, 분산기를 이용해서 (b)성분 및 유기용제 중에 (a)성분을 분산시켜서 흑색 분산액을 제작하고, 그 후 흑색 분산액과 (c)성분, (d)성분을 혼합하는 방법 등이 예시된다.
- [0154] 분산기로서는, 예를 들면 비즈밀, 볼밀, 샌드 그라인더, 3단 롤밀, 고속도 충격밀 등이 예시된다. 이들 중에서도, 분산 효율화 및 미분산화의 관점에서, 비즈밀이 바람직하다. 비즈밀로서는, 예를 들면 코볼밀, 바스켓밀, 핀밀, 다이노밀 등이 예시된다. 비즈밀의 비즈로서는, 예를 들면 티타니아 비즈, 지르코니아 비즈, 지르콘 비즈 등이 예시된다. 비즈밀의 비즈 지름은 0.03~1.0mm가 바람직하다. (a)성분의 평균 일차 입자지름 및 일차 입자가 응집해서 형성된 이차 입자의 입자지름이 작은 경우에는, 0.03~0.10mm의 미소한 분산 비즈가 바람직하다. 이 경우, 미소한 비즈와 분산액을 분리하는 것이 가능한, 원심분리 방식에 의한 세퍼레이터를 갖는 비즈밀이 바람직하다.
- [0155] 한편, 서브미크론 정도의 조대한 입자를 함유하는 (a)성분을 분산시키는 경우에는, 충분한 분쇄력이 얻어지기

때문에, 비즈 지름이 0.10mm 이상의 비즈가 바람직하다. 또한, 비즈 지름은 현미경 관찰에 의해 무작위로 선택한 100개의 비즈에 대해서, 원 상당 지름을 측정하고, 그 수 평균값을 구함으로써 산출할 수 있다.

[0156] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, 동적 광산란법에 의해 측정되는 감광성 조성물 중의 입자 성분의, 체적을 기준으로 하는 입도 분포에 있어서의 50% 누적 지름이 20~60nm인 것이 바람직하다. 이하, 상술의 50% 누적 지름을 미디어 지름(D50)이라고 하는 경우가 있다. 미디어 지름(D50)이 60nm 이하임으로써, 안료 분산액의 점도 안정성이 향상되기 쉬워져, 최종적으로 얻어지는 경화물의 높은 패턴 직선성이 얻어지기 쉽고, 그 경화물을 갖는 유기 EL 표시 장치의 배선 단락에 의한 화소 비점등의 발생을 회피하기 쉬워진다. 또한, 미디어 지름(D50)이 20nm 이상, 보다 바람직하게는 40nm 이상임으로써, 단위중량당의 차광성이 향상되기 쉬워진다. 미디어 지름(D50)은 동적 광산란식 입자지름 측정 장치 「nanoPartica SZ-100(HORIBA, Ltd.제)」을 사용하고, 미세한 입자 지름의 측을 기점(0%)으로 한 누적의 체적 평균 지름으로서 산출한다.

[0157] 본 발명의 감광성 조성물은 하기 (e)성분을 더 함유해도 좋다.

[0158] (e)성분: 실리카 입자

[0159] 여기서 말하는 실리카 입자란, 물을 제외한 중량 중 SiO₂의 순분이 90중량%이상의 입자, 이산화규소(무수 규산)로 이루어지는 입자, 이산화규소 수화물(합수 규산, 화이트 카본)로 이루어지는 입자, 또는 석영 유리로 이루어지는 입자의 것을 의미한다. 오르토 규산, 메타 규산 및/또는 메타 이규산으로 이루어지는 입자도 더 포괄한다. 입자의 구조는 특별히 한정되지 않고, 내부 공극을 갖고 있어도 좋다.

[0160] 제법상 제어된 응집 형태로서는 염주상 실리카, 쇄상 실리카, 회합 실리카, 마리모상 실리카 등이 예시된다. 이들 실리카는 복수의 일차 입자로 구성된 이차 입자 또는 삼차 입자로 간주한다.

[0161] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, 상기 (e)성분의 평균 일차 입자지름이 10~30nm인 것이 보다 바람직하다. 평균 일차 입자지름을 10nm 이상, 30nm 이하로 함으로써, 실리카 입자끼리의 상호 작용이 가장 강해지고, 큐어 시의 리플로우가 억제되어, 패턴 직선성이나 마스크 바이어싱을 향상시킬 수 있다.

[0162] (e)성분의 평균 일차 입자지름은 BET 지름이며, 이하의 방법으로 산출된다.

[0163] $BET \text{ 지름} = 6 / \rho S$

[0164] ρ : 실리카 밀도(2.65g/cm³)

[0165] S: BET 비표면적

[0166] 실리카졸 또는 실리카 입자 함유 분산액을 200℃에서 1시간 가열 건조시켜, 얻어진 건조 시료를 실리카 닛폰벨 가부시키가이샤제 고정밀도 전자동 가스 흡착 장치 "BELSORP(등록상표)" 36을 사용하여, 100℃에서 진공 탈기 후, N₂ 가스의 액체질소 온도(77K)에 있어서의 흡착 등온선을 측정하고, 이 등온선을 BET법에 의해 해석해 비표면적(S)을 구할 수 있다.

[0167] 본 발명의 감광성 조성물은 상기 (b-1)성분을 함유하고, 상기 (e)성분과 상기 (b-1)성분의 중량비율(W_e/W_{b-1})이 0.5~2.0인 것이 바람직하다. 중량비율(W_e/W_{b-1})을 0.5 이상으로 함으로써, 큐어 시의 리플로우성을 억제하고, 패턴 직선성이나 마스크 바이어스를 향상시키기 쉽게 할 수 있다. 한편, 중량비율(W_e/W_{b-1})을 2.0 이하로 함으로써, 패턴 벗겨짐의 발생을 억제하기 쉽게 할 수 있다.

[0168] 본 발명의 감광성 조성물은 상기 (b-2)성분을 함유하고, 상기 (e)성분과 상기 (b-2)성분의 중량비율(W_e/W_{b-2})이 0.15~1.0인 것이 바람직하다. 중량비율(W_e/W_{b-2})을 0.15 이상으로 함으로써, 큐어 시의 리플로우성을 억제하고, 패턴 직선성이나 마스크 바이어스를 향상시키기 쉽게 할 수 있다. 한편, 중량비율(W_e/W_{b-2})을 1.0 이하로 함으로써, 큐어 시에 적절한 리플로우성을 나타내고, 패턴 직선성의 악화를 억제하기 쉽게 할 수 있다.

[0169] 본 발명의 경화물은 본 발명의 감광성 조성물을 경화해서 이루어진다.

[0170] 경화물을 제조하는 방법은, 예를 들면 감광성 조성물을 도포 공정, 상기 도막을 건조하는 공정, 상기 도막을 노광하는 공정, 노광된 도막을 현상하는 공정, 및 가열 경화를 하는 공정을 포함할 수 있다.

[0171] 이하에 각 공정의 상세에 대해서 설명한다. 또한, 본 발명에 있어서는 기관상에 형성된 막 중, 기관 상에 감광성 조성물을 도포 후, 가열 경화하기 전까지 사이의 막을 도막이라고 하고, 가열 경화 후의 막을 경화물이라고

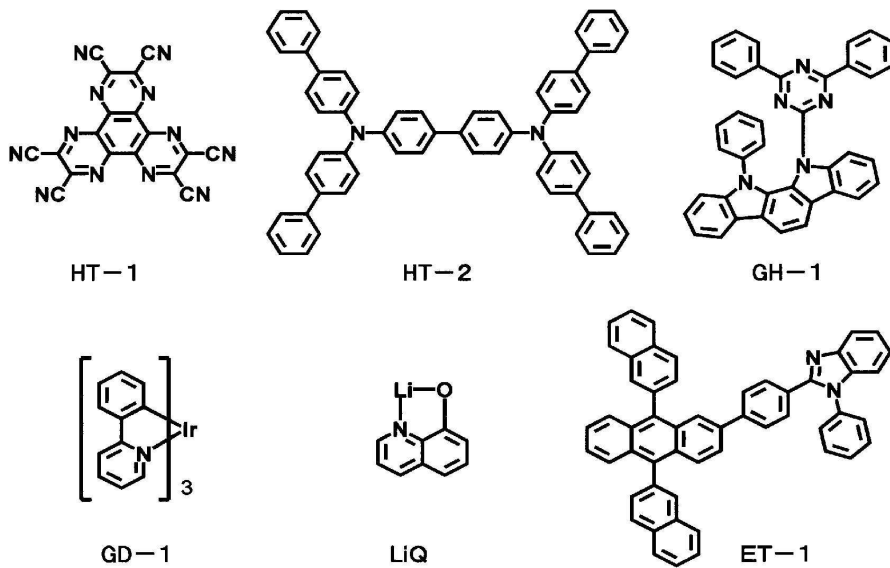
한다.

- [0172] 우선, 감광성 조성물을 도포하는 공정에 대해서 설명한다. 이 공정에서는, 본 발명의 감광성 조성물을 기관에 스핀 코팅법, 슬릿 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 인쇄법 등으로 도포하여 도막을 얻는다. 이들 중에서 슬릿 코팅법이 바람직하게 사용된다. 슬릿 코팅법에서의 도포 속도는 10mm/초~400mm/초의 범위가 일반적이다. 도막의 막 두께는 감광성 조성물의 고형분 농도, 점도 등에 따라 다르지만, 통상 건조 후의 막 두께가 0.1~10 μm , 바람직하게는 1.0~5.0 μm 가 되도록 도포된다.
- [0173] 기관으로서는, 예를 들면 유리, 석영, 규소, 세라믹, 플라스틱 및 그것들 상에 부분적으로 IT0, Cu, Ag 등의 전극이 형성된 것 등이 예시된다.
- [0174] 도포에 앞서, 감광성 조성물을 도포하는 기관을 미리 상술한 밀착 개량제로 전처리해도 좋다. 예를 들면, 밀착 개량제를 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 물, 테트라히드로푸란, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 락트산에틸, 아디프산디에틸 등의 용매에 0.5~20중량% 용해시킨 용액을 이용하여, 기재 표면을 처리하는 방법이 예시된다. 기재 표면의 처리 방법으로는 스핀 코팅, 슬릿 다이 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 증기 처리 등의 방법이 예시된다.
- [0175] 이어서, 도막을 건조하는 공정에 대해서 설명한다. 이 공정에서는, 감광성 조성물을 도포 후, 도막을 건조한다. 이 공정에 있어서의 건조란, 감압 건조 또는 가열 건조를 나타낸다. 감압 건조와 가열 건조는 양쪽 실시해도 좋고, 어느 한쪽만이어도 좋다.
- [0176] 가열 건조에 대해서 설명한다. 이 공정을 프리베이킹이라고도 말한다. 건조는, 통상 핫 플레이트, 오븐, 적외선 등을 사용한다. 가열 온도는 도막의 종류나 목적에 따라 다양하며, 50℃ 내지 180℃의 범위에서 1분간~수시간 행하는 것이 바람직하다.
- [0177] 이어서, 상기 도막을 노광하는 공정에 대해서 설명한다. 이 공정에서는, 얻어진 도막으로부터 패턴을 형성하기 위해서, 도막 상에 소망의 패턴을 갖는 마스크를 통과시켜서 화학선을 조사하고, 노광부를 광 경화시키는 것이 바람직하다. 노광에 사용되는 화학선으로서는 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등이 있지만, 본 발명에서는 수은 등의 i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0178] 이어서, 노광된 도막을 현상하는 공정에 대해서 설명한다. 이 공정에서는, 노광 후, 현상액을 사용해서 미노광 부를 제거함으로써 소망의 패턴을 형성한다. 현상액으로서는, 테트라메틸암모늄히드록시드(이하, TMAH), 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하다. 또한, 경우에 따라서는, 이들 알칼리 수용액에 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, γ -부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 단독 또는 수 종을 조합시킨 것을 첨가해도 좋다.
- [0179] 일반적인 흑색 안료를 포함하는 감광성 조성물의 경우, 저부의 광 경화가 진행되기 어렵고, 예를 들면 2.38중량% TMAH와 같은 고농도의 알칼리 현상액을 사용해서 현상되는 경우, 미세 패턴의 가공이 곤란하다. 조성물 중의 이중결합 당량을 작게 함으로써 패턴을 잔존시키는 것이 가능하지만, 패턴 에지 부분의 직선성이 악화되거나, 막 표면의 과잉 경화한 층이 현상에 의해 박리되어, 패턴 에지부에 잔사를 발생시키는 원인이 된다. 본 발명의 감광성 조성물은 감광성 조성물 중의 고형분의 이중결합 당량을 1000g/mol~3500g/mol의 범위로 함으로써, 일정한 감도를 유지하면서도 광에 의한 과잉 경화를 억제할 수 있고, 패턴 직선성을 향상시키고, 에지부의 잔사를 저감할 수 있다.
- [0180] 이어서, 현상에 의해 형성한 패턴을 증류수로 린싱 처리를 하는 것이 바람직하다. 여기서도, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 등을 증류수에 첨가하여 린싱 처리를 해도 좋다.
- [0181] 이어서, 가열 경화하는 공정에 대해서 설명한다. 이 공정에서는, 가열 경화에 의해 광 경화만으로는 불충분한 경우에 라디칼 중합성기의 반응을 더 진행시킬 수 있기 때문에 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0182] 가열 온도는 150~300℃가 바람직하다. 또한, 가열 시간은 0.25~5시간이 바람직하다. 가열 온도를 연속적으로 변화시켜도 좋고, 단계적으로 변화시켜도 좋다.

- [0183] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 본 발명의 경화물을 구비한다. 유기 EL 표시 장치는 적어도 기판, 제 1 전극, 제 2 전극, 발광 화소, 평탄화층 및 화소 분할층을 갖는다. 매트릭스 형상으로 형성된 복수의 화소를 갖는 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시 장치가 바람직하다. 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시 장치는 유리 등의 기판 상에 발광 화소를 갖고, 발광 화소 및 발광 화소 이외의 부위의 하부를 덮도록 형성된 평탄화층을 갖는다. 또한, 평탄화층 상에, 적어도 발광 화소의 하부를 덮도록 형성된 제 1 전극과, 적어도 발광 화소의 상부를 덮도록 형성된 제 2 전극을 갖는다. 또한, 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시 장치는 발광 화소 사이를 분할하기 위해서 절연성의 화소 분할층을 갖고, 본 발명의 경화물은 화소 분할층에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0184] 또한, 본 발명의 감광성 조성물은 고세밀하고 또한 개구부에 잔사를 발생시키지 않는 패턴이 형성 가능하기 때문에, 고체 촬상 소자나 마이크로 LED, 미니 LED 표시 장치용 흑색 격벽, 액정 표시 장치용 컬러 필터에 사용되는 블랙 매트릭스 및 블랙 컬럼 스페이서에도 사용할 수 있다.
- [0185] **실시예**
- [0186] 이하에, 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어서 상세하게 설명하지만, 본 발명의 형태는 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 사용한 화합물 중 약어를 사용하고 있는 것에 대해서, 명칭을 이하에 나타낸다.
- [0187] 메타크릴산 메틸(MMA)
- [0188] 메타크릴산(MAA)
- [0189] 스티렌(St)
- [0190] 메타크릴산-2-디메틸아미노에틸(MLDA)
- [0191] 메타크릴산-2-디메틸아미노에틸 염산염(MLDA-C1)
- [0192] 메타크릴산-2-에틸헥실(2EHMA)
- [0193] 메타크릴산-2-히드록시에틸(HEMA)
- [0194] 글리시딜메타크릴레이트(GMA)
- [0195] 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)
- [0196] 노르말도데실메르캅탄(MDM)
- [0197] 4-히드록시페닐메타크릴레이트(PQMA)
- [0198] <평가 방법>
- [0199] [이중결합 당량]
- [0200] 전위차 자동 적정 장치(AT-510; Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.제)를 사용하고, 요오드 공급원으로서 일염화요오드 용액(삼염화요오드=7.9g, 요오드=8.9g, 아세트산=1,000mL의 혼합 용액), 미반응 요오드의 포착 수용액으로서 100g/L의 요오드화칼륨 수용액, 적정 시약으로서 0.1mol/L의 티오황산나트륨 수용액을 사용하고, JIS K0070:1992 「화학 제품의 산가, 비누화가, 에스테르가, 요오드가, 수산기가, 및 불비누화물의 시험 방법」의 「제 6 항 요오드가」에 기재된 방법에 의거해, 와이스 법에 의해 수지의 요오드가를 측정했다. 측정한 요오드가(단위는 gI/100g)의 값으로부터, 이중결합 당량(단위는 g/mol)을 산출했다.
- [0201] [메디아 지름(D50)의 산출]
- [0202] 측정 샘플: 각 실시예, 비교예에서 얻어진 감광성 조성물을 감광성 조성물/PGMEA=1/99(중량비)가 되도록, 3회로 나누어서 등분의 PGMEA를 혼합해서 10분간 셰이커 상에서 교반했다.
- [0203] 측정 장치: 동적 광산란법 입도 분포 측정 장치 「nanoPartica SZ-100(HORIBA, Ltd.제)」
- [0204] 광원: 파장 532nm/10mW(반도체 여기 고체 레이저)
- [0205] 측정 시료의 액온: 25±1℃(대기압 하)
- [0206] 산출 방법: 광산란 강도를 기준으로 하는 누적 50% 지름을 구하고, 측정 3회분의 평균값을 산출하고, 소수점 첫째자리를 사사오입한 값을 메디아 지름(D50)이라고 했다.

- [0207] [감도]
- [0208] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 감광성 조성물을 ITO 기판 상에, Mikasa Corporation제 스피너(MS-A150)를 사용하여, 소정의 막 두께가 되도록 도포하고, 100℃의 핫플레이트 상에서 2분간 가열 건조했다. 이 도막에 대하여, Union Optical Co., LTD.제 마스크 얼라이너(PEM-6M)를 사용하여, HOYA Corporation제 네거티브 마스크(1)(라인 앤드 스페이스 1 μ m를 최소, 50 μ m를 최대로 해서, 1 μ m 단위의 패턴을 갖는 네거티브형 마스크)를 개재하고, 고압 수은등을 광원으로 해서 500mJ/cm²를 최대 노광량으로 하고, 10mJ/cm² 마다 노광량을 낮추어 노광하고, 2.38중량% TMAH 수용액의 알칼리 현상액에서 60초간 현상함으로써 패터닝 기판을 얻었다. 이어서, 얻어진 패터닝 기판을 열풍 오븐 중 230℃에서 60분간 소성해서 경화물을 얻었다. 프리베이킹 후의 막 두께를 (T_{PB}) μ m와 현상 후의 막 두께(T_{DEV}) μ m에 있어서, 현상 잔막률((T_{DEV})/(T_{PB}) $\times$ 100)이 70% 이상으로 되는 최소 노광량을 감도라고 했다.
- [0209] 평가
- [0210] A: 50mJ/cm² 미만
- [0211] B: 50mJ/cm² 이상 100mJ/cm² 미만
- [0212] C: 100mJ/cm² 이상 200mJ/cm² 미만
- [0213] D: 200mJ/cm² 이상
- [0214] [최소 패턴]
- [0215] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 패터닝 기판을 광학 현미경으로 관찰하고, 패턴 부분에 노치나 벗겨짐이 발생되어 있지 않는 최소 라인·앤드·스페이스 패턴을 최소 패턴이라고 했다.
- [0216] 평가
- [0217] A: 최소 패턴 1~4 μ m
- [0218] B: 최소 패턴 5~9 μ m
- [0219] C: 최소 패턴 10~14 μ m
- [0220] D: 최소 패턴 15~19 μ m
- [0221] E: 최소 패턴 20 μ m 이상
- [0222] [패턴 직선성]
- [0223] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 패터닝 기판을 광학 현미경으로 관찰하고, 마스크 개구폭 50 μ m의 라인·앤드·스페이스 패턴에 있어서의 개구 치수를 10 μ m 마다 10점 측정하고, 그 최대폭과 최소폭의 차(W(μ m))를 이하의 방법으로 산출했다.
- [0224] 최대폭과 최소폭의 차가 작을수록 패턴 직선성이 높고, 유기 EL 표시 장치의 시인성도 우수하다.
- [0225] 평가
- [0226] S: 최대폭과 최소폭의 차(W)가 0.3 μ m 미만
- [0227] A: 최대폭과 최소폭의 차(W)가 0.3 μ m 이상 0.5 μ m 미만
- [0228] B: 최대폭과 최소폭의 차(W)가 0.5 μ m 이상 1.0 μ m 미만
- [0229] C: 최대폭과 최소폭의 차(W)가 1.0 μ m 이상 2.0 μ m 미만
- [0230] D: 최대폭과 최소폭의 차(W)가 2.0 μ m 이상
- [0231] [잔사]
- [0232] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 패터닝 기판을 광학 현미경으로 관찰하고, 각 개구부에 있어서의 장경 0.1 μ m 이상 3.0 μ m 미만의 현상 잔사의 개수를 계수 했다. 50 μ m의 개구부 1개소당 관측된 현상 잔사의 평균 개수로부터 이하의 판정 기준에 의거해서 평가했다.

- [0233] 평가
- [0234] A: 현상 잔사가 전혀 나타나지 않음
- [0235] B: 5개 미만의 잔사가 나타남
- [0236] C: 5개 이상 10개 미만의 현상 잔사가 나타남
- [0237] D: 10개 이상 20개 미만의 현상 잔사가 나타남
- [0238] E: 20개 이상의 현상 잔사가 나타남
- [0239] [마스크 바이어스]
- [0240] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 감광성 조성물의 경화물 중, 패턴 형성할 수 있었던 최소 노광량에 있어서의 마스크 개구폭 $50\mu\text{m}$ 라인·앤드·스페이스 패턴의 개구폭을 광학 현미경으로 측정하고, 마스크 설계값과 경화물의 개구폭의 차의 절대값이 작을수록 마스크 바이어싱이 작아 양호하다고 판정했다.
- [0241] 평가
- [0242] S: 마스크 바이어스 $0.6\mu\text{m}$ 미만
- [0243] A: 마스크 바이어스 $0.6\mu\text{m}$ 이상 $1.0\mu\text{m}$ 미만
- [0244] B: 마스크 바이어스 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 미만
- [0245] C: 마스크 바이어스 $2.0\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 미만
- [0246] D: 마스크 바이어스 $3.0\mu\text{m}$ 이상
- [0247] [유기 EL 표시 장치의 표시 특성]
- [0248] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 감광성 조성물을 사용한 유기 EL 표시 장치의 제작 순서의 개략도를 도 1에 나타낸다. 우선, $38\text{mm}\times 46\text{mm}$ 의 무알칼리 유리 기판(1)에, ITO 투명 도전막 10nm 를 스퍼터법에 의해 기판 전면에 형성하고, 제 1 전극(투명 전극)(2)으로서 에칭했다. 또한, 동시에 제 2 전극을 인출하기 위한 보조 전극(3)도 형성했다. 얻어진 기판을 세미코 클린 56(상품명, Furuuchi Chemical Corporation제)에서 10분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이어서, 이 기판 전면에 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 감광성 조성물을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 100°C 의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹했다. 이 막에 포토마스크를 개재해서 고압 수은등을 광원으로 하여 각 감광성 조성물의 최소 노광량으로 노광한 후, 2.38중량% TMAH 수용액으로 현상하고, 불필요한 부분을 용해시켜, 순수로 린싱했다. 얻어진 수지 패턴을 열풍 오븐 중 230°C 에서 60분간 가열 처리했다. 이렇게 하여, 폭 $70\mu\text{m}$, 길이 $260\mu\text{m}$ 의 개구부가 폭 방향으로 피치 $155\mu\text{m}$, 길이 방향으로 피치 $465\mu\text{m}$ 로 배치되어, 각각의 개구부가 제 1 전극을 노출되게 하는 형상의 절연층(4)을 기판 유효 에리어로 한정해서 형성했다. 이와 같이 하여, 1변이 16mm 의 사각형인 기판 유효 에리어에 절연층 개구율 25%의 절연층을 형성했다. 절연층의 두께는 약 $1.5\mu\text{m}$ 였다.
- [0249] 이어서, 전처리로서 질소 플라즈마 처리를 행한 후, 진공 증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL층(5)을 형성했다. 또한, 증착 시의 진공도는 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 이하이며, 증착 중에는 증착원에 대하여 기판을 회전시켰다. 우선, 정공 주입층으로서 화합물(HT-1)을 10nm , 정공 수송층으로서 화합물(HT-2)을 50nm 증착했다. 이어서, 발광층에 호스트 재료로서의 화합물(GH-1)과 도펀트 재료로서의 화합물(GD-1)을 도프 농도가 10%가 되도록 해서 40nm 의 두께로 증착했다. 이어서, 전자 수송 재료로서 화합물(ET-1)과 화합물(LiQ)을 체적비 1:1로 40nm 의 두께로 적층했다. 유기EL층으로 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.



[0250]

[0251]

이어서, 화합물(LiQ)을 2nm 증착한 후, Mg 및 Ag을 체적비 10:1로 10nm 증착해서 제 2 전극(비투명 전극)(6)으로 했다. 최후로, 저습 질소 분위기 하에서 캡 형상 유리판을, 에폭시 수지계 접착제를 사용해서 접착함으로써 밀봉을 하고, 1매의 기관 상에 1번이 5mm의 사각형인 톱 에미션 방식의 유기 EL 표시 장치를 4개 제작했다. 또한, 여기서 말하는 막 두께는 수정 발진식 막 두께 모니터에 있어서의 표시값이다.

[0252]

각 실시예에 대해서 상기 방법에 의해 총 20개의 유기 EL 표시 장치를 작성하고, 표시 시험을 실시했다.

[0253]

평가

[0254]

A: 모든 화소가 점등

[0255]

B: 비점등 장치가 1~4개

[0256]

C: 비점등 장치가 5개 이상

[0257]

<제조예>

[0258]

(합성예 1: 알칼리 가용성 수지 P-1)

[0259]

PGMEA 160.0g을 교반 장치, 온도계, 환류 냉각기, 적하용 펌프를 구비한 내압 용기에 투입하고, 반응 용기 내를 질소로 채운 후 90℃까지 승온을 행하고, St 8.97g, MMA 9.97g, MLDA 0.55g, MAA 6.06g, 2EHMA 12.75g, 중합 개시제로서 AIBN 2.0g, MDM 3.0g을 혼합한 것을 적하용 펌프로 3시간에 걸쳐서 적하해서 공중합을 행했다. 그 후, 반응 용기 내를 공기로 치환하고 GMA 2.24g을 적하용 펌프로 1시간에 걸쳐서 적하해서 부가 반응시키고, 또한 2시간 용기 내를 교반했다. 그 결과, 아민가 5mgKOH/g, 산가 76mgKOH/g, 이중결합 당량 2540g/mol, 중량 평균 분자량 7000의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-1) 용액이 얻어졌다.

[0260]

(합성예 2: 알칼리 가용성 수지 P-2)

[0261]

합성예 1과 마찬가지로의 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 9.03g, MMA 10.01g, MLDA 0.09g, MAA 6.08g, 2EHMA 12.79g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.24g으로 함으로써, 아민가 1mgKOH/g, 산가 76mgKOH/g, 이중결합 당량 2532g/mol, 중량 평균 분자량 7000의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-2) 용액이 얻어졌다.

[0262]

(합성예 3: 알칼리 가용성 수지 P-3)

[0263]

합성예 1과 마찬가지로의 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 8.92g, MMA 10.00g, MLDA 0.23g, MAA 6.07g, 2EHMA 12.77g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.24g으로 함으로써, 아민가 2mgKOH/g, 산가 77mgKOH/g, 이중결합 당량 2534g/mol, 중량 평균 분자량 7200의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-3) 용액이 얻어졌다.

[0264]

(합성예 4: 알칼리 가용성 수지 P-4)

- [0265] 합성에 1과 마찬가지로 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 8.31g, MMA 9.94g, MLDA 1.01g, MAA 6.04g, 2EHMA 12.71g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.23g으로 함으로써, 아민가 10mgKOH/g, 산가 76mgKOH/g, 이중결합 당량 2548g/mol, 중량 평균 분자량 7000의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-4) 용액이 얻어졌다.
- [0266] (합성에 5: 알칼리 가용성 수지 P-5)
- [0267] 합성에 1과 마찬가지로 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 7.49g, MMA 9.87g, MLDA 2.05g, MAA 6.00g, 2EHMA 12.62g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.21g으로 함으로써, 아민가 20mgKOH/g, 산가 76mgKOH/g, 이중결합 당량 2566g/mol, 중량 평균 분자량 7300의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-5) 용액이 얻어졌다.
- [0268] (합성에 6: 알칼리 가용성 수지 P-6)
- [0269] 합성에 1과 마찬가지로 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 7.10g, MMA 9.84g, MLDA 2.54g, MAA 5.98g, 2EHMA 12.57g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.21g으로 함으로써, 아민가 25mgKOH/g, 산가 76mgKOH/g, 이중결합 당량 2575g/mol, 중량 평균 분자량 7100의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-6) 용액이 얻어졌다.
- [0270] (합성에 7: 알칼리 가용성 수지 P-7)
- [0271] 합성에 1과 마찬가지로 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 6.99g, MMA 9.64g, MLDA-Cl 3.28g, MAA 5.85g, 2EHMA 12.31g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.16g으로 함으로써, 아민가 24mgKOH/g, 산가 75mgKOH/g, 이중결합 당량 2629g/mol, 중량 평균 분자량 7200의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-7) 용액이 얻어졌다.
- [0272] (합성에 8: 알칼리 가용성 수지 P-8)
- [0273] 합성에 1과 마찬가지로 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 7.10g, MMA 9.74g, MLDA 1.21g, MLDA-Cl 1.63g, MAA 5.92g, 2EHMA 12.45g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.16g으로 함으로써, 아민가 24mgKOH/g, 산가 75mgKOH/g, 이중결합 당량 2600g/mol, 중량 평균 분자량 7500의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-8) 용액이 얻어졌다.
- [0274] (합성에 9: 알칼리 가용성 수지 P-9)
- [0275] 합성에 1과 마찬가지로 방법으로, 첨가하는 공중합 모노머를 St 9.15g, MMA 10.02g, MAA 6.06g, 2EHMA 12.81g으로 하고, GMA의 첨가량을 2.20g으로 함으로써, 아민가를 갖지 않고, 산가 77mgKOH/g, 이중결합 당량 2581g/mol, 중량 평균 분자량 6900의 특성값을 갖는 고형분 농도 20중량%의 알칼리 가용성 수지 (P-9) 용액이 얻어졌다.
- [0276] (합성에 10: 페놀성 수산기 함유 수지 H-1)
- [0277] 일본 특허 공개 2015-74717호 공보의 실시예 1 기재의 방법에 의해, 수산기가 384mgKOH/g의 페놀성 수산기 함유 수지 H-1을 합성하고, PGMEA 80g 중에 H-1을 20g 첨가해서 수지분을 용해시킴으로써 H-1의 고형분 20중량% 용액을 얻었다. 얻어진 반응물의 중량 평균 분자량은 8800이었다.
- [0278] (합성에 11: 페놀성 수산기 함유 수지 H-2)
- [0279] PQMA 25.34g, 및 MMA 4.28g, St 10.38g을 PGMEA 100.0g 중에, 중합 개시제로서 V-601(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation제) 3.66g을, PGMEA 15.0g에 각각 완전히 용해시켰다. 얻어진 2개의 용액을, 300mL의 3개 구형 플라스크 중, 질소 가스 분위기 하에서 85℃로 가열한 PGMEA 45.0g에 동시에 2시간에 걸쳐서 적하하고, 적하 완료 후 85℃에서 3시간 반응시킴으로써, 수산기가 101mgKOH/g의 수산기 함유 수지 H-2의 고형분 20중량% 용액을 얻었다. 얻어진 반응물의 중량 평균 분자량은 8800이었다.
- [0280] (합성에 12: 수산기 함유 수지 H-3)
- [0281] 합성에 11과 마찬가지로 방법으로, 투입하는 공중합 모노머를 HEMA 8.70g, MAA 8.93g, MMA 6.70g, St 15.67g으로 함으로써 수산기가 94mgKOH/g, 산가 70mgKOH/g의 수산기 함유 수지 H-3의 고형분 20중량% 용액을 얻었다. 얻어진 반응물의 중량 평균 분자량은 8500이었다.

- [0282] (합성예 13: 수산기 함유 수지 H-4)
- [0283] 합성예 11과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 공중합 모노머를 HEMA 6.18g, MAA 9.07g, MMA 8.84g, St 15.91g으로 함으로써 수산기가 66mgKOH/g, 산가 71mgKOH/g의 수산기 함유 수지 H-4의 고형분 20중량% 용액을 얻었다. 얻어진 반응물의 중량 평균 분자량은 8600이었다.
- [0284] (합성예 14: 수산기 함유 수지 H-5)
- [0285] 합성예 11과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 공중합 모노머를 HEMA 4.90g, MAA 9.13g, MMA 9.93g, St 16.03g으로 함으로써 수산기가 53mgKOH/g, 산가 72mgKOH/g의 수산기 함유 수지 H-5의 고형분 20중량% 용액을 얻었다. 얻어진 반응물의 중량 평균 분자량은 8700이었다.
- [0286] (제조예 1 흑색 안료 분산액(DB-1)의 제조)
- [0287] 흑색 안료(a-1)로서 Irgaphor Black S0100CF(BASF Corp.제) 375g, 알칼리 가용성 수지(P-1)의 20중량% PGMEA 용액을 937.5g, 고분자 분산제로서 일본 특허 공개 2020-070352호 공보의 합성예 2에 기재된 아민가 20mgKOH/g의 분산제 187.5g 및 1500g의 PGMEA를 탱크에 투입하고, 호모 믹서로 20분 교반하여 예비 분산액을 얻었다. 0.10mmφ 지르코니아 비즈를 70체적% 충전한 원심분리 세퍼레이터를 구비한 HIROSHIMA METAL & MACHINERY CO., LTD.제 분산기 울트라 아펙스밀에, 얻어진 예비 분산액을 공급하고, 회전 속도 10m/s로 3시간 분산을 행하고, 고형분 농도 25중량%, 흑색 안료/수지(중량)=80/20의 흑색 안료 분산액(DB-1)을 얻었다.
- [0288] (제조예 2~5 흑색 안료 분산액(DB-2)~(DB-5)의 제조)
- [0289] 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 분산 시간을 6시간으로 함으로써 (DB-2)를, 분산 시간을 4시간으로 함으로써 (DB-3)을, 분산 시간을 2시간으로 함으로써 (DB-4)를, 분산 시간을 1시간으로 함으로써 (DB-5)를 얻었다.
- [0290] (제조예 6~7 흑색 안료 분산액(DB-6)~(DB-7)의 제조)
- [0291] 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 첨가하는 흑색 안료를 (a-2) 질화티타늄(NISSHIN ENGINEERING INC.제)으로 함으로써 (DB-6)을, 투입하는 안료를 (a-3)술폰산기에 의해 표면이 수식된 카본블랙(Cabot Corporation제 TPK1227)으로 함으로써 (DB-7)을 얻었다.
- [0292] (제조예 8 흑색 안료 분산액(DB-8)의 제조)
- [0293] 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 알칼리 가용성 수지(P-1)를 468.8g과, 페놀성 수산기 함유 수지(H-1)를 468.8g으로 함으로써 (DB-8)을 얻었다.
- [0294] (제조예 9~16 흑색 안료 분산액(DB-9)~(DB-16)의 제조)
- [0295] 제조예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 알칼리 가용성 수지를 각각 (P-2)~(P-9)로 함으로써, (DB-9)~(DB-16)을 얻었다.
- [0296] (실시예 1)
- [0297] 120.00g의 흑색 안료 분산액(DB-1)에 알칼리 가용성 수지(P-1)의 20중량% PGMEA 용액을 37.50g, 수산기 함유 수지(H-1)를 112.50g, 광중합 개시제로서 IrgaCure OXE-03(BASF(주)제)을 3.68g, 라디칼 중합성 화합물로서, HX-220(Nippon Kayaku Co., Ltd.제)을 11.25g, 실리콘계 계면활성제 "BYK"(등록상표) 333(BYK-Chemie Japan K. K.제) 0.08g, PGMEA 215.00g을 첨가하고, 고형분 농도 15중량%, 흑색 안료/수지(중량비)=20/80의 감광성 조성물(PB-1)을 얻었다. 또한, 얻어진 감광성 조성물의 경화물과, 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 상술의 방법에 따라서 작성했다.
- [0298] (실시예 2)
- [0299] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을 HX-220을 5.63g, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(Nippon Kayaku Co., Ltd.제)(이하, DPHA라고 부르는 경우가 있음)를 5.63g으로 함으로써 감광성 조성물(PB-2)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0300] (실시예 3)
- [0301] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 알칼리 가용성 수지(P-1)의 양을 37.50g, 수산기 함유 수지(H-1)의 양을 131.25g, 라디칼 중합성 화합물 HX-220을 37.50g으로 함으로써 감광성 조성물(PB-3)과 그 경화물 및 그 경

화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0302] (실시예 4)

[0303] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물의 종류를 BPE-900(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.제)으로 함으로써 감광성 조성물(PB-4)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0304] (실시예 5)

[0305] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 알칼리 가용성 수지(P-1)는 투입하지 않고, 투입하는 수산기 함유 수지(H-1)의 양을 150.00g으로 하고, 투입하는 라디칼 중합성 화합물의 종류를 BPE-900으로 함으로써 감광성 조성물(PB-5)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0306] (실시예 6~11)

[0307] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 흑색 안료 분산액을 각각 (DB-2)~(DB-7)로 함으로써 감광성 조성물(PB-6)~(PB-11)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0308] (실시예 12)

[0309] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 광중합 개시제를 ADEKA ARKLS(등록상표) NCI-831로 함으로써 (PB-12)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0310] (실시예 13)

[0311] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액을 (DB-8)을 120.0g, 수산기 함유 수지(H-1)를 168.75g, HX-220을 37.50g, NCI-831을 3.68g, BYK333을 0.08g으로 함으로써 (PB-13)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0312] (실시예 14)

[0313] 실시예 13과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액으로서 (DB-1)로 함으로써 (PB-14)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0314] (실시예 15)

[0315] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액을 (DB-1)을 120.0g, 알칼리 가용성 수지(P-1)를 18.75g, 수산기 함유 수지(H-1)를 150.00g, HX-220을 37.50g, NCI-831을 3.68g, BYK333을 0.08g으로 함으로써 (PB-15)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0316] (실시예 16)

[0317] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액을 (DB-1)을 120.0g, 알칼리 가용성 수지(P-1)를 56.25g, 수산기 함유 수지(H-1)를 112.50g, HX-220을 37.50g, NCI-831을 3.68g, BYK333을 0.08g으로 함으로써 (PB-16)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0318] (실시예 17)

[0319] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액을 (DB-1)을 120.0g, 알칼리 가용성 수지(P-1)를 75.00g, 수산기 함유 수지(H-1)를 93.75g, HX-220을 37.50g, NCI-831을 3.68g, BYK333을 0.08g으로 함으로써 (PB-17)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0320] (실시예 18)

[0321] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액을 (DB-1)을 120.0g, 알칼리 가용성 수지(P-1)를 86.25g, 수산기 함유 수지(H-1)를 82.50g, HX-220을 37.50g, NCI-831을 3.68g, BYK333을 0.08g으로 함으로써 (PB-18)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.

[0322] (실시예 19)

[0323] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 흑색 안료 분산액을 (DB-1)을 120.0g, (P-1)을 93.75g, (H-1)을 75.00g, HX-220을 37.50g, NCI-831을 3.68g, BYK333을 0.08g으로 함으로써 (PB-19)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는

유기 EL 표시 장치를 얻었다.

- [0324] (실시예 20~23)
- [0325] 실시예 19와 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 수산기 함유 수지를 (H-2)~(H-5)로 하는 것 (PB-20)~(PB-23)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0326] (실시예 24~31)
- [0327] 실시예 19와 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 안료 분산액을 (DB-9)~(DB-16)으로 하고, 알칼리 가용성 수지를 (P-2)~(P-9)로 하고, 수산기 함유 수지를 (H-5)로 함으로써 각각 (PB-24)~(PB-31)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0328] (실시예 32)
- [0329] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, HX-220을 30.00g, DPHA를 7.50g으로 함으로써 (PB-32)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0330] (실시예 33)
- [0331] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, HX-220을 22.50g, DPHA를 15.00g으로 함으로써 (PB-33)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0332] (실시예 34)
- [0333] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, HX-220을 18.75g, DPHA를 18.75g으로 함으로써 (PB-34)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0334] (실시예 35)
- [0335] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, A-9300(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.제)을 37.50g으로 함으로써 (PB-35)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0336] (실시예 36)
- [0337] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, A-BPE-10(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.제)을 18.75g, DPHA를 18.75g으로 함으로써 (PB-36)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0338] (실시예 37)
- [0339] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, BPE-900을 18.75g, DPHA를 18.75g으로 함으로써 (PB-37)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0340] (실시예 38)
- [0341] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, BPE-1300N(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.제)을 18.75g, DPHA를 18.75g으로 함으로써 (PB-38)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0342] (실시예 39)
- [0343] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 120.00g의 (DB-1)에 (P-1)의 20중량% PGMEA 용액을 18.75g, 수산기 함유 수지(H-1)를 93.75g, IrgaCure OXE-03을 3.68g, HX-220을 11.25g, "BYK"(등록상표) 333을 0.08g, 실리카 입자로서 "SNOWTEX"(등록상표) ST-XS(Nissan Chemical Industries, Ltd.제) 37.5g, PGMEA 214.99g을 첨가하고, 감광성 조성물(PB-39)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0344] (실시예 40)
- [0345] 실시예 39와 마찬가지로의 방법으로, 실리카 입자로서 "ORGANO SILICA SOL"(등록상표) MIBK-ST(Nissan Chemical Industries, Ltd.제) 25.00g, PGMEA 227.49g을 첨가하고, 감광성 조성물(PB-40)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0346] (실시예 41)

- [0347] 실시예 40과 마찬가지로의 방법으로, 추가의 실리카 입자의 종류를 "ORGANO SILICA SOL"(등록상표) CHO-ST-M(Nissan Chemical Industries, Ltd.제)으로 함으로써, 감광성 조성물(PB-41)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0348] (실시예 42)
- [0349] 실시예 40과 마찬가지로의 방법으로, 추가의 실리카 입자의 종류를 "ORGANO SILICA SOL"(등록상표) MIBK-ST-L(Nissan Chemical Industries, Ltd.제)로 함으로써, 감광성 조성물(PB-42)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0350] (실시예 43)
- [0351] 실시예 40와 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 (P-1)을 33.75g, (H-1)을 105.00g, MIBK-ST를 7.50g, PGMEA를 218.74g으로 함으로써 (PB-43)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0352] (실시예 44)
- [0353] 실시예 40과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 (P-1)을 30.00g, (H-1)을 101.25g, MIBK-ST를 12.50g, PGMEA를 221.24g으로 함으로써 (PB-44)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0354] (실시예 45)
- [0355] 실시예 40과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 (H-1)을 75.00g, HX-220을 7.500g, MIBK-ST를 50.00g, PGMEA를 224.99g으로 함으로써 (PB-45)와 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0356] (실시예 46)
- [0357] 실시예 40과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 (H-1)을 56.25g, HX-220을 7.500g, MIBK-ST를 62.50g, PGMEA를 231.24g으로 함으로써 (PB-46)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0358] (비교예 1)
- [0359] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, DPHA를 37.50g으로 함으로써 (PB-47)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0360] (비교예 2)
- [0361] 실시예 31과 마찬가지로의 방법으로, 투입하는 라디칼 중합성 화합물을, BPE-1300N을 37.50g으로 함으로써 (PB-48)과 그 경화물 및 그 경화물을 구비하는 유기 EL 표시 장치를 얻었다.
- [0362] 흑색 안료 분산액의 조성에 대해서, 표 1에 나타낸다. 또한, 각 실시예 및 비교예의 조성에 대해서 표 2 및 표 4에 나타내고, 그것들의 평가 결과를 표 3 및 표 5에 나타낸다.

[0363] (표 1)

흑색 안료 분산액	구성 성분				분산 시간 (h)	메디안 지름 D50 (nm)
	(a) 성분	(b) 성분		유기용매		
		(b-1)	(b-2)			
DB-1	a-1	P-1		PGMEA	3	40
DB-2	a-1	P-1		PGMEA	6	15
DB-3	a-1	P-1		PGMEA	4	20
DB-4	a-1	P-1		PGMEA	2	60
DB-5	a-1	P-1		PGMEA	1	75
DB-6	a-2	P-1		PGMEA	3	70
DB-7	a-3	P-1		PGMEA	3	70
DB-8	a-1	P-1	H-1	PGMEA	3	40
DB-9	a-1	P-2		PGMEA	3	70
DB-10	a-1	P-3		PGMEA	3	55
DB-11	a-1	P-4		PGMEA	3	40
DB-12	a-1	P-5		PGMEA	3	40
DB-13	a-1	P-6		PGMEA	3	40
DB-14	a-1	P-7		PGMEA	3	40
DB-15	a-1	P-8		PGMEA	3	40
DB-16	a-1	P-9		PGMEA	3	40

[0364]

(표 2-1)

	감광성 조성물	용액 안료 분산액	(a) 성분	(b) 성분								W _{b-1} / W _{b-2}
				수지	(b-1) 성분		수지	(b-2) 성분		기타 (b) 성분		
					아민가 (mgKOH/g)	이중결합 당량 (g/mol)		수산기가 (mgOH/g)	수지		이중결합 당량 (g/mol)	
실시예 1	PB-1	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 2	PB-2	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 3	PB-3	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.57	
실시예 4	PB-4	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 5	PB-5	DB-1	a-1				H-1	384			0.25	
실시예 6	PB-6	DB-2	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 7	PB-7	DB-3	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 8	PB-8	DB-4	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 9	PB-9	DB-5	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 10	PB-10	DB-6	a-2	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 11	PB-11	DB-7	a-3	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 12	PB-12	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.67	
실시예 13	PB-13	DB-8	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.10	
실시예 14	PB-14	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.22	
실시예 15	PB-15	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.38	
실시예 16	PB-16	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			0.83	
실시예 17	PB-17	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			1.2	
실시예 18	PB-18	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			1.5	
실시예 19	PB-19	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384			1.75	
실시예 20	PB-20	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-2	101			1.75	

(표 2-2)

	(c) 성분			(c) 성분 중의 (c-1) 성분의 중량비율	(d) 성분	고형분에 대한 이중결합 당량 (g/mol)	메디안 지름 D50 (nm)
	(c-1) 성분	기타 (c) 성분	(c-1) 성분의 이중결합 당량 (g/mol)				
	모노머중	이중결합 당량 (g/mol)	모노머중	이중결합 당량 (g/mol)			
실시예 1	HX-220	265			OXE03	1548	40
실시예 2	HX-220	265	DPHA	95	OXE03	1018	40
실시예 3	HX-220	265			OXE03	2186	40
실시예 4	BPE-900	556			OXE03	2859	40
실시예 5	BPE-900	556			OXE03	3228	40
실시예 6	HX-220	265			OXE03	1548	15
실시예 7	HX-220	265			OXE03	1548	20
실시예 8	HX-220	265			OXE03	1548	60
실시예 9	HX-220	265			OXE03	1548	75
실시예 10	HX-220	265			OXE03	1548	70
실시예 11	HX-220	265			OXE03	1548	70
실시예 12	HX-220	265			NCI831	1548	40
실시예 13	HX-220	265			NCI831	2517	40
실시예 14	HX-220	265			NCI831	2396	40
실시예 15	HX-220	265			NCI831	2286	40
실시예 16	HX-220	265			NCI831	2095	40
실시예 17	HX-220	265			NCI831	2011	40
실시예 18	HX-220	265			NCI831	1963	40
실시예 19	HX-220	265			NCI831	1933	40
실시예 20	HX-220	265			NCI831	1933	40

(표 2-3)

	감광성 조성물	축색 안료 분산액	(a) 성분	(b) 성분							
				(b-1) 성분			(b-2) 성분		기타 (b) 성분		W _{b-1} / W _{b-2}
				수지	아민가 (mgKOH/g)	이중결합 당량 (g/mol)	수지	수산기가 (mgKOH/g)	수지	이중결합 당량 (g/mol)	
실시예 2 1	PB-21	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-3	94			1.75
실시예 2 2	PB-22	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-4	66			1.75
실시예 2 3	PB-23	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-5	53			1.75
실시예 2 4	PB-24	DB-9	a-1	P-2	1	2532	H-5	53			1.75
실시예 2 5	PB-25	DB-10	a-1	P-3	2	2534	H-5	53			1.75
실시예 2 6	PB-26	DB-11	a-1	P-4	10	2548	H-5	53			1.75
실시예 2 7	PB-27	DB-12	a-1	P-5	20	2566	H-5	53			1.75
실시예 2 8	PB-28	DB-13	a-1	P-6	25	2574	H-5	53			1.75
실시예 2 9	PB-29	DB-14	a-1	P-7	24	2629	H-5	53			1.75
실시예 3 0	PB-30	DB-15	a-1	P-8	25	2600	H-5	53			1.75
실시예 3 1	PB-31	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 2	PB-32	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 3	PB-33	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 4	PB-34	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 5	PB-35	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 6	PB-36	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 7	PB-37	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
실시예 3 8	PB-38	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
비교예 1	PB-47	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0
비교예 2	PB-48	DB-16	a-1				H-5	53	P-9	2581	0

(표 2-4)

	(c) 성분					(d) 성분	고형분에 대한 이중결합 당량 (g/mol)	메디안 지름 D50 (nm)
	(c-1) 성분		기타 (c) 성분		(c) 성분 중의 (c-1) 성분의 중량비율			
	모노머종	이중결합 당량 (g/mol)	모노머종	이중결합 당량 (g/mol)				
실시예 2 1	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
실시예 2 2	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
실시예 2 3	HX-220	265			100%	NCI831	1933	40
실시예 2 4	HX-220	265			100%	NCI831	1933	70
실시예 2 5	HX-220	265			100%	NCI831	1934	55
실시예 2 6	HX-220	265			100%	NCI831	1938	40
실시예 2 7	HX-220	265			100%	NCI831	1942	40
실시예 2 8	HX-220	265			100%	NCI831	1947	40
실시예 2 9	HX-220	265			100%	NCI831	1962	40
실시예 3 0	HX-220	265			100%	NCI831	1955	40
실시예 3 1	HX-220	265			100%	NCI831	1949	40
실시예 3 2	HX-220	265	DPHA	95	80%	NCI831	1534	40
실시예 3 3	HX-220	265	DPHA	95	60%	NCI831	1272	40
실시예 3 4	HX-220	265	DPHA	95	50%	NCI831	1172	40
실시예 3 5	-	-	A-9300	141	-	NCI831	1410	40
실시예 3 6	A-BPE-10	388	DPHA	95	50%	NCI831	1530	40
실시예 3 7	BPE-900	556	DPHA	95	50%	NCI831	1627	40
실시예 3 8	BPE-1300N	842	DPHA	95	50%	NCI831	1712	40
비교예 1	-	-	DPHA	95	0%	NCI831	841	40
비교예 2	BPE-1300N	-	-	-	-	NCI831	3865	40

(표 3-1)

	감광성 조성물	감도 (mj/cm ²)		직선성	간사	최소 견여 패턴 (μm)		마스크 바이어스	OD	비점등 화소
실시에 1	PB-1	40	A	A	A	3	A	A	1.0	A
실시에 2	PB-2	40	A	A	A	3	A	A	1.0	A
실시에 3	PB-3	40	A	A	A	3	A	A	1.0	A
실시에 4	PB-4	60	B	A	A	3	A	A	1.0	A
실시에 5	PB-5	80	B	A	A	3	A	A	1.0	A
실시에 6	PB-6	40	A	A	A	3	A	A	0.7	A
실시에 7	PB-7	40	A	A	A	3	A	A	0.9	A
실시에 8	PB-8	40	A	A	A	3	A	A	1.0	B
실시에 9	PB-9	40	A	A	A	3	A	A	1.0	C
실시에 10	PB-10	90	B	A	A	5	B	A	1.0	C
실시에 11	PB-11	150	C	A	A	10	C	A	1.0	C
실시에 12	PB-12	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
실시에 13	PB-13	60	B	A	A	10	C	A	1.0	A
실시에 14	PB-14	60	B	A	A	7	B	A	1.0	A
실시에 15	PB-15	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
실시에 16	PB-16	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
실시에 17	PB-17	60	B	A	A	5	B	A	1.0	A
실시에 18	PB-18	60	B	B	A	5	B	A	1.0	A
실시에 19	PB-19	60	B	C	A	5	B	A	1.0	A
실시에 20	PB-20	60	B	C	A	5	B	A	1.0	A

(표 3-2)

	감광성 조성물	감도 (mj/cm ²)		직선성	전사	최소 잔여 패턴 (μm)		마스크 바이어스	OD	비점등 화소
실시예 2 1	PB-21	60	B	C	A	5	B	B	1.0	A
실시예 2 2	PB-22	60	B	C	A	5	B	B	1.0	A
실시예 2 3	PB-23	60	B	C	B	5	B	B	1.0	A
실시예 2 4	PB-24	60	B	C	B	10	C	B	1.0	B
실시예 2 5	PB-25	60	B	C	B	6	B	B	1.0	A
실시예 2 6	PB-26	60	B	C	B	5	B	B	1.0	A
실시예 2 7	PB-27	60	B	C	B	5	B	B	1.0	A
실시예 2 8	PB-28	60	B	D	C	5	B	B	1.0	A
실시예 2 9	PB-29	60	B	D	C	5	B	B	1.0	C
실시예 3 0	PB-30	60	B	D	C	5	B	B	1.0	B
실시예 3 1	PB-31	100	C	C	B	10	C	B	1.0	A
실시예 3 2	PB-32	100	C	C	C	10	C	B	1.0	A
실시예 3 3	PB-33	90	B	C	C	10	C	B	1.0	A
실시예 3 4	PB-34	80	B	C	D	10	C	B	1.0	A
실시예 3 5	PB-35	40	A	C	D	10	C	C	1.0	A
실시예 3 6	PB-36	60	B	C	D	10	C	B	1.0	A
실시예 3 7	PB-37	100	C	C	D	10	C	B	1.0	A
실시예 3 8	PB-38	200	D	C	C	15	D	B	1.0	A
비교예 1	PB-47	40	A	D	E	10	C	D	1.0	A
비교예 2	PB-48	250	D	C	C	20	E	B	1.0	A

[0377] (표 4-1)

	감광성 조성물	용색 안료 분산액	(a) 성분	(b) 성분					
				(b-1) 성분		(b-2) 성분		기타 (b) 성분	
				수지 (mgKOH/g)	이중결합 당량 (g/mol)	수지 (mgKOH/g)	수산기가 (mgKOH/g)	수지	이중결합 당량 (g/mol)
실시에 1	PB-1	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 3 9	PB-39	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 0	PB-40	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 1	PB-41	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 2	PB-42	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 3	PB-43	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 4	PB-44	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 5	PB-45	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67
실시에 4 6	PB-46	DB-1	a-1	P-1	5	2540	H-1	384	0.67

[0378]

(표 4-2)

(c) 성분					(e) 성분					고형분에 대한 이중 결합 당량 (g/mol)	매디안 지름 D50 (nm)		
(c-1) 성분		기타 (c) 성분		(c) 성분 중의 (c-1)성분의 중량비율	(d) 성분	종류	평균 입자 입자지름 (nm)	참가량	W_e/W_{b-1}			W_e/W_{b-2}	
모노머종	이중 결합 당량 (g/mol)		이중 결합 당량 (g/mol)										
실시예 1	HX-220	265		100%	OXE03							1548	40
실시예 3 9	HX-220	265		100%	OXE03	ST-XS	5	10	1.00	0.40			40
실시예 4 0	HX-220	265		100%	OXE03	MIBK-ST	12	10	1.00	0.40			40
실시예 4 1	HX-220	265		100%	OXE03	CHO-ST-M	22	10	1.00	0.40			40
실시예 4 2	HX-220	265		100%	OXE03	MIBK-ST-L	45	10	1.00	0.40			40
실시예 4 3	HX-220	265		100%	OXE03	MIBK-ST	12	3	0.30	0.11			40
실시예 4 4	HX-220	265		100%	OXE03	MIBK-ST	12	5	0.50	0.19			40
실시예 4 5	HX-220	265		100%	OXE03	MIBK-ST	12	20	2.00	1.00			40
실시예 4 6	HX-220	265		100%	OXE03	MIBK-ST	12	30	3.00	1.67			40

[0381] (표 5)

	감광성 조성물	감도 (mJ/cm ²)		직선성	잔사	최소 잔여 패턴		마스크 바이어스	비점등 화소
실시예 1	PB-1	40	A	A	A	3μm	A	A	A
실시예 3 9	PB-39	40	A	S	A	3μm	A	A	A
실시예 4 0	PB-40	40	A	S	A	3μm	A	S	A
실시예 4 1	PB-41	40	A	S	A	3μm	A	S	A
실시예 4 2	PB-42	40	A	S	A	3μm	A	A	A
실시예 4 3	PB-43	40	A	S	A	3μm	A	A	A
실시예 4 4	PB-44	40	A	S	A	3μm	A	S	A
실시예 4 5	PB-45	40	A	S	A	3μm	A	S	A
실시예 4 6	PB-46	50	A	S	A	4μm	A	A	A

[0382]

[0383]

실시예 기재의 감광성 조성물은 높은 차광성과 감도를 양립하면서, 패턴 직선성이 우수하고, 에지부의 잔사도 작고, 마스크 바이어스가 작은 것에 추가하여, 그 경화물을 사용한 유기 EL 표시 장치의 비점등 화소의 발생 빈도가 낮은 결과로 되었다.

[0384]

한편, 비교예의 감광성 조성물은, 비교예 1의 감광성 조성물은 고형분 중의 이중결합 당량이 작고, 노광부의 광경화가 과잉으로 진행되기 때문에, 패턴 에지 부분의 직선성이 악화되고, 막 표면의 과잉 경화된 층이 현상에 의해 박리되어, 패턴 에지부에 잔사를 발생시키는 결과로 되었다. 또한, 비교예 2에 기재된 감광성 조성물에서는 고형분 중의 이중결합 당량이 크고, 노광부의 가교 밀도가 불충분하기 때문에 세션 가공성이 나쁘고, 패턴 벗겨짐이 발생하기 쉬운 결과로 되었다.

부호의 설명

[0385]

- | | |
|---------------|-------------------|
| 1: 무알칼리 유리 기판 | 2: 제 1 전극(투명 전극) |
| 3: 보조 전극 | 4: 절연층 |
| 5: 유기 EL층 | 6: 제 2 전극(비투명 전극) |

도면

도면1

