



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0103750  
(43) 공개일자 2025년07월07일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08G 59/14 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)<br/>C08F 290/14 (2006.01) C08G 59/17 (2006.01)<br/>G03F 7/027 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08G 59/14 (2013.01)<br/>C08F 290/064 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7018786</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년11월09일<br/>심사청구일자 2025년06월05일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2025년06월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/040340</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/111420<br/>국제공개일자 2024년05월30일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2022-185604 2022년11월21일 일본(JP)<br/>JP-P-2023-099376 2023년06월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이<br/>일본국 오오사카후 오오사카시 추오구 고라이바시<br/>4초메 1방 1고</p> <p>(72) 발명자<br/>오츠키 노부아키<br/>일본국 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5반 8고<br/>가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이 나이<br/>테라다 타쿠마<br/>일본국 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5반 8고<br/>가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이 나이<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>리엔목특허법인</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

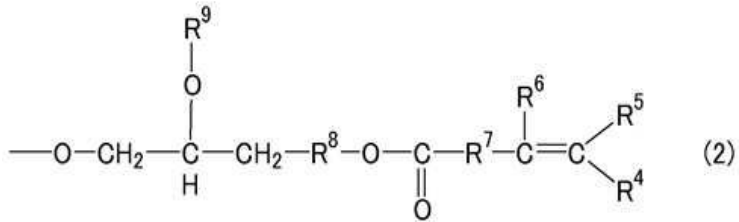
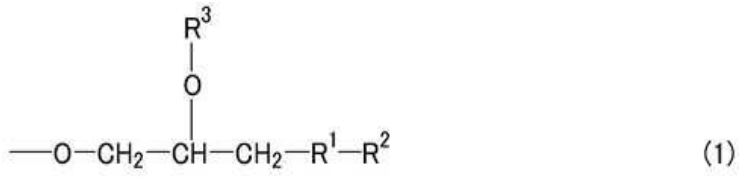
(54) 발명의 명칭 알칼리 가용성 수지, 감광성 수지 조성물, 그 제조 방법, 및 그 용도

**(57) 요약**

본 발명은 광경화성이 우수하고 고굴절률인 경화물을 부여할 수 있는 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명은 하기 식(1)로 표시되는 방향환 함유 구조와, 하기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인 알칼리 가용성 수지(식(1) 중, R<sup>1</sup>은 에스테르 결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 원자를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>3</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(2) 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2개의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 적어도 하나는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2개의 탄화수소기를 나타낸다.)이다.

(뒷면에 계속)

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

*C08F 290/144* (2013.01)

*C08G 59/1466* (2013.01)

*G03F 7/027* (2013.01)

(72) 발명자

**이시카와 토모키**

일본국 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5반 8고  
가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸바이 나이

**모리 시호**

일본국 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5반 8고  
가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸바이 나이

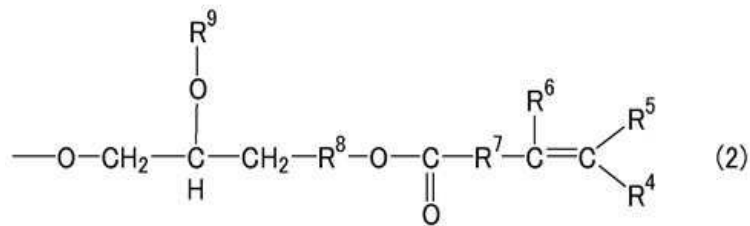
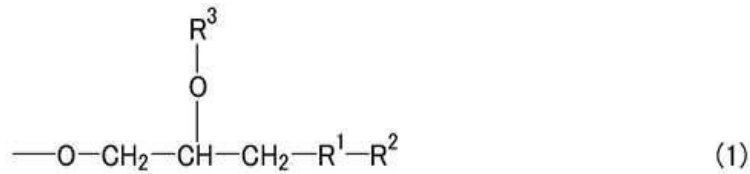
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 표시되는 방향환 함유 구조와, 하기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

[화학식 1]



(식(1) 중, R<sup>1</sup>은 에스테르 결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 원자를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>3</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(2) 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2개의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 적어도 하나는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2개의 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서, 산가가 30 ~ 150mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 에폭시 당량이 10000g/당량 초과인 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 주쇄 구조가 노볼락 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 알칼리 가용성 수지, 또는 청구항 5에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어진 것을 특징으로 하는 경화물.

**청구항 7**

청구항 6에 기재된 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시장치용 부재.

**청구항 8**

청구항 7에 기재된 표시장치용 부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 표시장치.

**청구항 9**

알칼리 가용성 수지를 제조하는 방법으로서,

해당 제조 방법은, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)을 반응시키는 제1 공정과,

해당 제1 공정에서 얻어진 반응 생성물에 다염기산 무수물(d)을 반응시키는 제2 공정을 포함하고,

얻어지는 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량이 되도록 해당 제1 공정에서의 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)의 사용량을 조정하는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지의 제조 방법.

**청구항 10**

감광성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서,

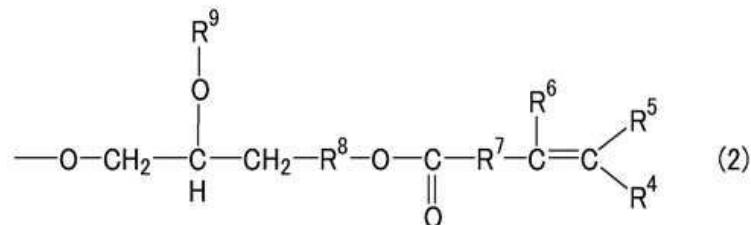
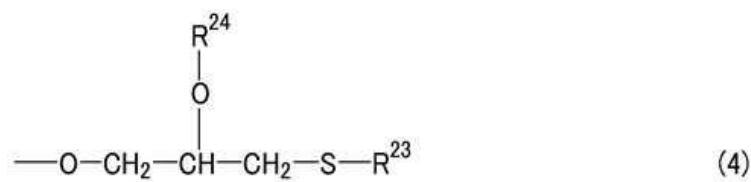
해당 제조 방법은, 청구항 9에 기재된 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에 의해 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인 알칼리 가용성 수지를 제조하는 공정과,

얻어진 해당 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물 및 광중합 개시제를 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조 방법.

**청구항 11**

하기 식(4)로 표시되는 방향환 함유 구조와, 하기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

[화학식 2]



(식(4) 중, R<sup>23</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>24</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는

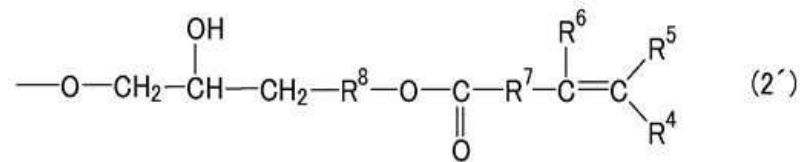
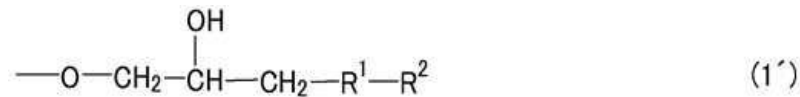
기이다. 식(2) 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. R<sup>24</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 적어도 하나는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기를 나타낸다.)

**청구항 12**

하기 식(1')로 표시되는 방향환 함유 구조, 및 하기 식(2')로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며,

중합성 불포화 이중 결합 당량이 600 ~ 7000g/당량인 것을 특징으로 하는 수지.

[화학식 3]



(식(1') 중, R<sup>1</sup>은 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다.

식(2') 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.)

**청구항 13**

청구항 12에 기재된 수지, 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

**청구항 14**

청구항 13에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어진 것을 특징으로 하는 경화물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 알칼리 가용성 수지, 감광성 수지 조성물, 그 제조 방법, 및 그 용도에 관한 것이다. 자세하게는 광경화성이 우수하고 고굴절률의 경화물을 부여할 수 있는 알칼리 가용성 수지, 감광성 수지 조성물, 그 제조 방법, 경화물, 이들을 이용한 표시장치용 부재, 및 표시장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 알칼리 가용성 수지나 감광성 수지 조성물에 대해, 예를 들면 액정 표시 장치나 고체 촬상 소자 등에 이용되는 컬러 필터, 잉크, 인쇄판, 프린트 배선판, 반도체 소자, 포토레지스트, 유기 절연막, 유기 보호막 등의 각종 광학 부재나 전기·전자기기 등의 각종 용도에서의 적용이 여러 가지 검토되고, 각 용도에서 요구되는 특성이 우수한 수지나 수지 조성물의 개발이 이루어져 있다.

[0003] 최근에는 광학 부재나 전기·전자기기 등의 소형화·박형화·에너지 절약화가 진행되고 있고, 이에 따라 사용되는 각종 부재 등에는 보다 고품위의 성능이 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해 각종 부재 등의 재료가 되는 알칼리 가용성 수지에 대해 연구가 수행되고 있다.

- [0004] 지금까지 다양한 요구에 따른 알칼리 가용성 수지가 개발되어 있다.
- [0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(가), 아릴기를 포함하는 치환기를 갖는 페놀(나), 및 불포화 일염기산(다)을 반응하여 이루어진, 내열성, 내습성, 가요성이 우수한 변성 에폭시 수지가 기재되어 있다.
- [0006] 또한, 예를 들면, 특허문헌 2에는 내열성, 밀착성, 해상성, 내무전해도금성, 전기특성, 내흡습성 등이 우수한 솔더 레지스트 피막을 제공할 수 있는 것으로서, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물과, 소정의 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물과, 불포화기 함유 모노카르복실산의 반응 생성물의 알코올성 수산기에 대해 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 감광성 프리폴리머 등을 포함하는 알칼리 현상 가능한 광경화성·열경화성 조성물이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허 평11-49840호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허 평11-315107호 공보

**발명의 내용**

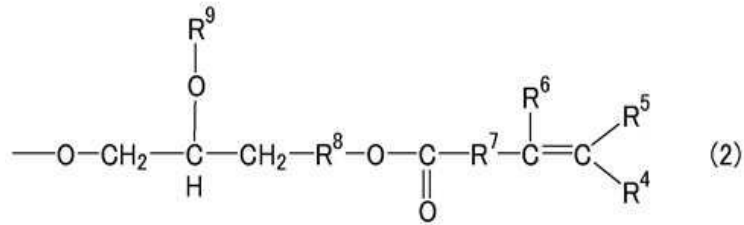
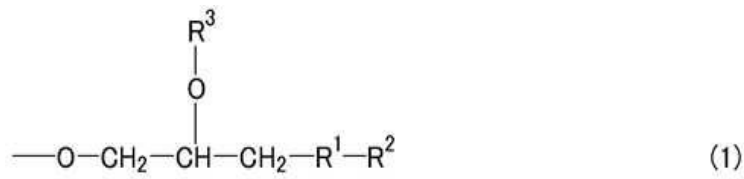
**해결하려는 과제**

- [0008] 그러나, 이들 종래의 알칼리 가용성 수지는 굴절률이 낮고, 고굴절률이 요구되는 광학 용도로 사용하는 데에 1.60 정도의 높은 굴절률을 갖는 것이 필요하지만, 이러한 요구에는 아직 충분히 부응하지 못하였다.
- [0009] 또한, 최근에 알칼리 가용성 수지를 컬러 필터 용도 등의 광학 용도로 사용하는 경우, 표시 패널의 고휘도화, 고콘트라스트화 등 보다 고도의 성능이 강하게 요구되고 있고, 경화막의 물성을 보다 양호하게 발휘하기 위해서는 경화 반응이 충분히 진행되는 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명은 상기 현상을 감안하여 이루어진 것으로, 광경화성이 우수하고 고굴절률인 경화물을 부여할 수 있는 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자는 알칼리 가용성 수지에 대해 여러 가지 검토한 바, 특정 방향환 함유 구조와 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 결합 당량이 특정 범위임으로써, 광경화성이 우수하고 고굴절률인 경화물을 부여할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 하기 형태의 발명을 제공한다.
- [0013] [1] 하기 식(1)로 표시되는 방향환 함유 구조와, 하기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

화학식 1



[0014]

[0015] (식(1) 중, R<sup>1</sup>은 에스테르 결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 원자를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>3</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(2) 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2개의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 적어도 하나는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2개의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0016] [2] 산가가 30 ~ 150mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 알칼리 가용성 수지.

[0017] [3] 에폭시 당량이 10000g/당량 초과인 것을 특징으로 하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 알칼리 가용성 수지.

[0018] [4] 주쇄 구조가 노볼락 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 알칼리 가용성 수지.

[0019] [5] 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0020] [6] 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 알칼리 가용성 수지, 또는 상기 [5]에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어진 것을 특징으로 하는 경화물.

[0021] [7] 상기 [6]에 기재된 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시장치용 부재.

[0022] [8] 상기 [7]에 기재된 표시장치용 부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 표시장치.

[0023] [9] 알칼리 가용성 수지를 제조하는 방법으로서, 해당 제조 방법은, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)을 반응시키는 제1 공정과, 해당 제1 공정에서 얻어진 반응 생성물에 다염기산 무수물(d)을 반응시키는 제2 공정을 포함하고,

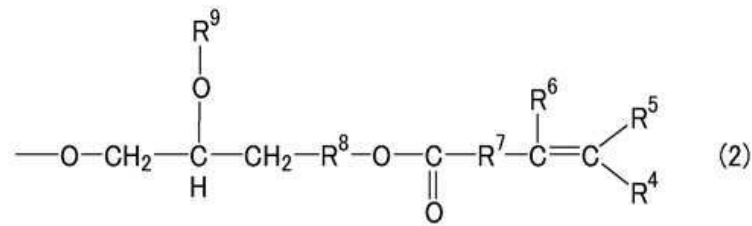
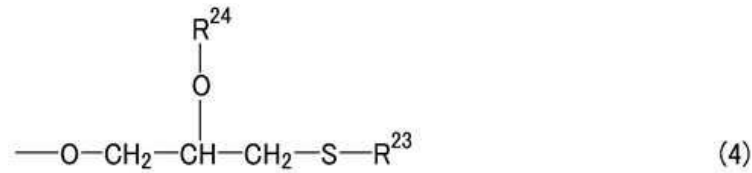
[0024] 얻어지는 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량이 되도록 해당 제1 공정에서의 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)의 사용량을 조정하는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지의 제조 방법.

[0025] [10] 감광성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서, 해당 제조 방법은, 상기 [9]에 기재된 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에 의해 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인 알칼리 가용성 수지를 제조하는 공정과, 얻어

진 해당 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물 및 광중합 개시제를 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물의 제조 방법.

[0026] [11] 하기 식(4)로 표시되는 방향환 함유 구조와, 하기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지.

**화학식 2**

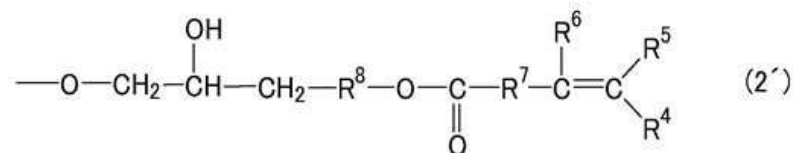
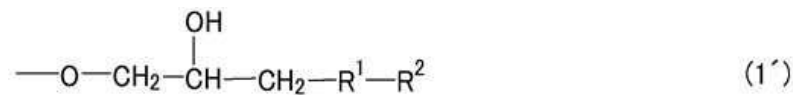


[0027]

[0028] (식(4) 중, R<sup>23</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>24</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(2) 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. R<sup>24</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 적어도 하나는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0029] [12] 하기 식(1')로 표시되는 방향환 함유 구조, 및 하기 식(2')로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 이중 결합 당량이 600 ~ 7000g/당량인 것을 특징으로 하는 수지.

**화학식 3**



[0030]

[0031] (식(1') 중, R<sup>1</sup>은 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. 식(2') 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및

$R^8$ 는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0032] [13] 상기 [12]에 기재된 수지, 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0033] [14] 상기 [13]에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어진 것을 특징으로 하는 경화물.

### 발명의 효과

[0034] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 광경화성이 우수하고 고굴절률인 경화물, 상기 경화물을 포함하는 표시장치용 부재, 표시장치를 부여할 수 있다. 또한, 본 발명의 알칼리 가용성 수지의 제조 방법은 광경화성이 우수하고 고굴절률인 알칼리 가용성 수지를 용이하게 제조할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하에 본 발명의 바람직한 형태에 대해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에만 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 적용할 수 있다. 또한, 이하에 기재되는 본 발명의 개별적인 바람직한 형태를 2 또는 3 이상 조합한 형태도 본 발명의 바람직한 형태에 해당한다.

[0036] 본 명세서에서 「(메타)아크릴산」은 「아크릴산 및/또는 메타크릴산」을 의미하고, 「(메타)아크릴레이트」는 「아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트」를 의미한다.

[0037] 또한, 본 명세서에서 수치 범위 「Min ~ Max」는 최소값 Min 이상 최대값 Max 이하를 의미한다. 나아가 상한값 및 하한값에 대해 적합한 수치를 단계적으로 기재하는 경우, 각각 나누어 기재한 상한값과 하한값을 적절히 조합한 수치 범위도 적합한 수치 범위이다.

[0038] 1. 알칼리 가용성 수지

[0039] <제1 알칼리 가용성 수지>

[0040] 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지는 상기 식(1)로 표시되는 방향환 함유 구조와, 상기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지가 광경화성이 우수하고 고굴절률인 것은 이하의 이유에 따른다고 생각된다. 즉, 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지가 특정 방향환 함유 구조를 가지기 때문에 고굴절률의 경화물을 부여할 수 있다. 추가로 측쇄에 소정 범위량의 중합성 불포화 결합을 가지기 때문에 광경화성이 우수하고 경화시에 고가교밀도가 됨으로써 굴절률이 한층 더 높은 경화물이 얻어지기 때문이라고 추측된다.

[0042] 상기 식(1) 중,  $R^1$ 은 에스테르 결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 원자를 나타낸다. 상기 치환기로서는 예를 들면 알킬기, 아릴기, 아릴기, 티오에스테르기, 티오에테르기, 디술피드기, 알콕시기, 아미노기 또는 그 염, 할로젠 원자, 트리플루오로메틸기, 벤즈아미노기, 보론산기, 수산기, 메르캅토기, 티오시아네이트기, 알킬티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 티오우레아기, 술폰산기, 카르복실기, 알데히드기, 복소환기, 또는 이들을 조합한 기를 들 수 있다. 그 중에서도 굴절률이 보다 높아지는 점에서  $R^1$ 은 산소 원자 또는 황 원자인 것이 바람직하고, 황 원자인 것이 보다 바람직하다. 또한, 황 원자가 존재하면 산화 방지제로서 기능할 수 있으므로 수지에 내후성을 부여할 수 있다.

[0043]  $R^2$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. 상기 방향족기는 방향환 구조를 가지고 있으면 되고, 단환이어도 되고 다환이어도 된다. 또한, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0044] 다환의 방향족기를 구성하는 고리끼리는 축합되어 있어도 되고, 단일결합으로 결합되어 있어도 되고, 1개의 탄소 원자를 공유하는 형태로 연결되어 있어도 된다. 또한, 다환의 방향족기를 구성하는 고리는 적어도 방향환을 포함하고 있으면 되고, 방향환만으로 이루어진 기이어도 되고, 방향환과 비방향환으로 이루어진 기이어도 된다.

[0045] 상기 방향족기로서는 예를 들면 벤젠계 방향족 화합물, 비벤젠계 방향족 화합물, 복소 방향족 화합물에서 수소 원자를 1개 제거하여 이루어진 1가의 기를 들 수 있다.

[0046] 상기 벤젠계 방향족 화합물로서는 벤젠환을 포함하는 탄화수소 화합물을 들 수 있고, 예를 들면 벤젠 등의 단환 탄화수소 화합물; 나프탈렌, 안트라센, 트리페닐렌, 피렌 등의 축합환 탄화수소 화합물; 비페닐렌, 플루오렌 등

의 다환 탄화수소 화합물 등을 들 수 있다.

- [0047] 상기 비벤젠계 방향족 화합물로서는 아놀렌, 아줄렌 등의, 벤젠환 이외의 불포화 환상 화합물을 포함하는 탄화수소 화합물을 들 수 있다.
- [0048] 상기 복소 방향족 화합물로서는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의, 탄소 원자와 수소 원자 이외의 원소를 포함하는 불포화 환상 화합물을 들 수 있고, 예를 들면 퓨란, 티오펜, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아졸, 티아졸, 티아디졸, 테트라졸 등의 단환 복소 방향족 화합물; 카르바졸, 벤즈옥사졸, 퓨린, 아줄렌, 벤조퓨란, 이소벤조퓨란, 벤조티오펜, 벤조트리아졸, 이소벤조티오펜, 인돌, 이소인돌, 벤조이미다졸, 벤조티아졸 등의 다환 복소 화합물 등을 들 수 있다.
- [0049] 그 중에서도 상기 방향족기로서는 벤젠계 방향족 화합물에서 수소 원자를 1개 제거하여 이루어진 1가의 기가 바람직하고, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기가 보다 바람직하며, 페닐기, 비페닐기가 더욱 바람직하고, 페닐기가 가장 바람직하다.
- [0050] 상기 방향족기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 30이고, 보다 바람직하게는 2 ~ 20이며, 더욱 바람직하게는 6 ~ 12이다.
- [0051] 상기 방향족기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는 예를 들면 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 티오에스테르기, 티오에테르기, 디술피드기, 알콕시기, 아미노기 또는 그 염, 할로젠 원자, 트리플루오로메틸기, 벤즈아미노기, 보론산기, 수산기, 메르캅토기, 티오시아네이트기, 알킬티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 티오우레아기, 술폰산기, 카르복실기, 알데히드기, 복소환기, 또는 이들을 조합한 기를 들 수 있다. 그 중에서도 알킬기가 바람직하다.
- [0052] 상기 치환기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 20이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10이며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 6이다.
- [0053] 상기 방향족기는 상술한 치환기의 1종 또는 2종 이상을 가지고 있어도 된다.
- [0054] 상기 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기의 구체예로서는 상술한 구체적인 방향족기 이외에, 예를 들면 톨릴기, 크실릴기, 벤질기, 페네틸기, 벤즈히드릴기, 트리틸기, 스티릴기, 신나밀기 등의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기의 구체예로서 하기의 방향족 화합물에서 수소 원자를 1개 제거하여 이루어진 1가의 기를 들 수 있다:
- [0056] 벤질티오시아네이트 등의 티오시아네이트 화합물;
- [0057] 페닐이소티오시아네이트, 벤질이소티오시아네이트, 3,4-디플로로페닐이소티오시아네이트 등의 이소티오시아네이트 화합물;
- [0058] 트리틸메르캅탄, 4-아미노티오펜올, 4-플루오로티오펜올, 2,4-디플루오로티오펜올, 2-아미노-4-(트리플루오로메틸)티오펜올염산염, 3,5-디클로로티오펜올, 비스(3,5-디클로로페닐)디술피드, 4-메톡시티오펜올, 3-메르캅토-4-메틸-1,2,4-트리아졸, 4-브로모티오펜올, 2-메르캅토벤즈옥사졸, 2,6-디메틸티오펜올, 4,4',4''-(1,3,5,2,4,6-트릭옥사트리보리안-2,4,6-트릴)트리벤젠티올, 1,3,5-트리스[3-(2-메르캅토에틸술폰과닐)프로필]이소시아네이트, 6-아미노-8-메르캅토피린, 4-메르캅토벤즈아미드, 4-메르캅토펜올보론산, 2-나프탈렌티올, 디페닐디술피드 등의 메르캅탄 화합물;
- [0059] 티오아세트산-S-페닐에스테르 등의 티오카르복실산 화합물;
- [0060] 2-메시틸렌술폰포닐클로라이드 등의 술폰닐할로젠 화합물;
- [0061] 벤젠술폰산 등의 술폰산 화합물;
- [0062] 디페닐티오우레아 등의 티오우레아 화합물;
- [0063] 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-티오아세트산-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2,5-디티오아세트산-1,3,4-티아디아졸 등의 티아디아졸 화합물;
- [0064] 4-도데실벤젠술폰닐아지드, 4-아세틸아미노벤젠술폰닐아지드, 디페닐인산아지드 등의 아지드 화합물;
- [0065] 1H-테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 1-메틸-5-에틸-1H-테트라졸, 1-

메틸-5-메르캅토-1H-테트라졸, 1-페닐-5-메르캅토-1H-테트라졸, 1-(2-디메틸아미노에틸)-5-메르캅토-1H-테트라졸, 2-메톡시-5-(5-트리플루오로메틸-1H-테트라졸-1-일)-벤즈알데히드, 5,5'-비-1H-테트라졸·디아모늄염, 4,5-디(5-테트라졸릴)-[1,2,3]트리아졸, 5,5'-아조비스-1H-테트라졸, 1-메틸-5-벤조일-1H-테트라졸, (1-메틸-1H-테트라졸-5-일)페닐메타논옥심(E+Z), 5-에틸티오-1H-테트라졸, 1-벤질-5-페닐-1H-테트라졸 등의 테트라졸 화합물;

- [0066] 2,4-티아졸리딘디온, 2-티오-4-티아졸리돈, 2-이미노-4-티아졸리디논 등의 티아졸리딘 화합물;
- [0067] 4-티아졸카르복실산;
- [0068] 2-히드록시아세트페논, 4-히드록시아세트페논, 2-히드록시프로피오페논, 4-히드록시프로피오페논 등의 케톤 화합물;
- [0069] 2,6-나프탈렌디카르복시알데히드, 2,7-나프탈렌디카르복시알데히드 등의 디카르복시알데히드 화합물;
- [0070] 트리틸클로라이드, 4,4'-디메톡시트리틸클로라이드 등의 트리틸클로라이드 화합물.
- [0071] 그 중에서도 R<sup>2</sup>로서는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 나프틸기, 비페닐기가 보다 바람직하며, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 비페닐기가 더욱 바람직하다.
- [0072] R<sup>3</sup>는 수소 원자 또는 상기 식(3)으로 표시되는 기이다.
- [0073] 상기 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0074] 상기 2가의 탄화수소기로서는 2가의 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0075] 2가의 지방족 탄화수소기로서는 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, t-부틸렌기, 펜틸렌기, 네오펜틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 운데실렌기, 도데실렌기 등의 알킬렌기나, 비닐렌기, 프로페닐렌기, 이소프로페닐렌기, 부테닐렌기, 부타디에닐렌기, 펜테닐렌기, 헥세닐렌기, 헵테닐렌기 등의 알케닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0076] 2가의 지환식 탄화수소기로서는 예를 들면 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 노르보르닐렌기, 아다만틸렌기 등의 시클로알킬렌기나, 시클로펜틸리렌기, 시클로헥실리렌기 등의 시클로알킬리렌기 등을 들 수 있다.
- [0077] 2가의 방향족 탄화수소기로서는 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 아릴렌기나, 신나틸리렌기, 비페닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0078] 그 중에서도 상기 2가의 탄화수소기는 2가의 지방족 탄화수소기, 2가의 지환식 탄화수소기인 것이 바람직하고, 2가의 지방족 탄화수소기인 것이 보다 바람직하며, 알킬렌기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0079] 상기 2가의 탄화수소기의 탄소수는 2 ~ 20인 것이 바람직하고, 2 ~ 8인 것이 보다 바람직하며, 2인 것이 더욱 바람직하다.
- [0080] 상기 2가의 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는 카르복실기, 수산기, 알콕시기, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 7의 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 식(2)에서, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0082] 상기 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기는 탄소수 1 ~ 6의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0083] 그 중에서도 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 수소 원자인 것이 바람직하고, R<sup>6</sup>는 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0084] 상기 식(2) 중, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>로 표시되는 2가의 유기기로서는 2가의 탄화수소기, 또는 2가의 탄화수소기와 -O-, -CO-, -COO-, -NH-, -SO- 또는 -SO<sub>2</sub>- 등의 결합을 조합한 기를 들 수 있다. 상기 2가의 탄화수소기로서는 상술한 것과 같은 기를 들 수 있다. 상기 2가의 탄화수소기는 2중 이상을 포함하고 있어도 된다.
- [0085] 그 중에서도 상기 2가의 유기기로서는 2가의 탄화수소기, 또는 2가의 탄화수소기와 -O-, -CO- 및 -COO-로 이루

어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 결합을 조합한 기가 바람직하다.

[0086] 상기 2가의 탄화수소기와 -O-, -CO- 및 -COO-로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 결합을 조합한 기로서는 예를 들면  $-R^a-COO-R^b-$ ,  $-R^a-O-(CO)-R^b-$ (식 중,  $R^a$  및  $R^b$ 는 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다.) 등을 들 수 있다.

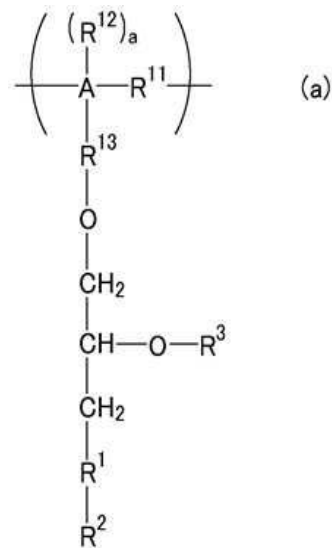
[0087]  $R^7$  및  $R^8$ 는 직접 결합, 2가의 탄화수소기, 또는 2가의 탄화수소기와 -O- 및 -COO-로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 결합의 조합으로 이루어진 기인 것이 바람직하고, 직접 결합 또는 2가의 지방족 탄화수소기인 것이 보다 바람직하며, 직접 결합인 것이 더욱 바람직하다.

[0088] 상기 식(2) 중,  $R^9$ 는 수소 원자 또는 상기 식(3)으로 표시되는 기이다. 또한, 상기  $R^3$  및  $R^9$  중 적어도 하나는 상기 식(3)으로 표시되는 기이다. 상기 식(3)으로 표시되는 기는 산기인 카르복실기를 가진다. 수지가 이러한 기를 가짐으로써 알칼리 가용성이 된다. 이러한 산기의 양을 조정함으로써 알칼리 가용성 수지는 현상성도 우수한 수지가 된다.

[0089] 상기 제1 알칼리 가용성 수지는 주쇄 구조가 노볼락 구조를 갖는 것이 바람직하다. 상기 노볼락 구조란 주쇄에서 벤젠환 또는 나프탈렌환과 치환기를 가지고 있어도 되는 2가의 탄화수소기가 결합하여 반복단위를 형성하고 있는 구조를 말한다.

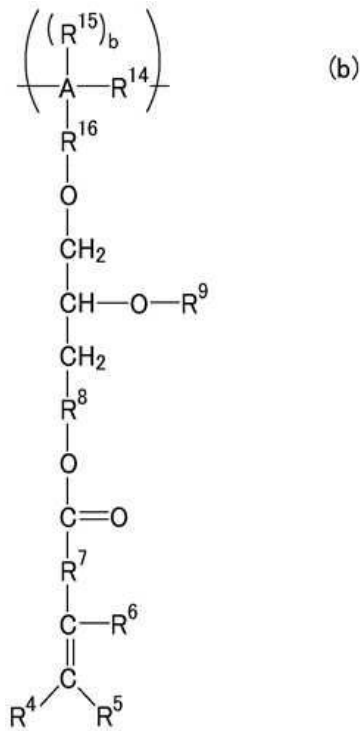
[0090] 상기 식(1)로 표시되는 방향환 함유 구조와 상기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지로서 구체적으로는 하기 식(a)로 표시되는 구성단위(A)와 하기 식(b)로 표시되는 구성단위(B)를 갖는 알칼리 가용성 수지를 바람직하게 들 수 있다.

**화학식 4**



[0091]

화학식 5



[0092]

[0093]

(식 중, A는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타낸다. R<sup>1</sup> ~ R<sup>9</sup>는 각각 상술한 것과 동일하다. R<sup>11</sup> 및 R<sup>14</sup>는 동일 또는 상이하고, 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>12</sup> 및 R<sup>15</sup>는 동일 또는 상이하고, A에 결합하는 치환기를 나타낸다. a는 R<sup>12</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. b는 R<sup>15</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. R<sup>12</sup> 및 R<sup>15</sup>는 각각 2개 이상 있는 경우 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sup>13</sup> 및 R<sup>16</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0094]

본 명세서에서 「구성단위」란 알칼리 가용성 수지를 구성하는 반복단위를 의미한다.

[0095]

상기 식(a) 및 (b) 중, A는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타낸다. 고굴절률과 현상성의 균형의 점에서 A는 벤젠환인 것이 바람직하다.

[0096]

상기 식(a) 및 (b) 중, R<sup>11</sup> 및 R<sup>14</sup>는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. 상기 2가의 탄화수소기로서는 상술한 2가의 탄화수소기와 같은 기를 들 수 있다. 그 중에서도 입수 용이한 점에서 R<sup>11</sup> 및 R<sup>14</sup>로 표시되는 상기 2가의 탄화수소기로서는 2가의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0097]

상기 2가의 탄화수소기의 탄소수로서는 1 ~ 14가 바람직하고, 1 ~ 10이 보다 바람직하며, 1이 더욱 바람직하다.

[0098]

상기 2가의 탄화수소기는 해당 탄화수소기를 구성하는 원자 중 적어도 하나가 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다. 또한, 상기 2가의 탄화수소기는 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0099]

R<sup>12</sup> 및 R<sup>15</sup>는 동일 또는 상이하고, A에 결합하는 치환기를 나타낸다.

[0100]

A에 결합하는 치환기로서는 수산기, 또는 탄소수 1 ~ 20의 유기기를 들 수 있다.

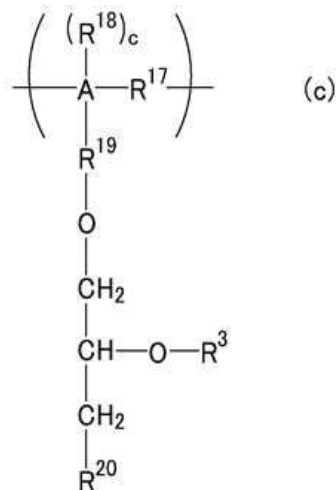
[0101]

상기 탄소수 1 ~ 20의 유기기로서는 상술한 2가의 유기기를 1가로 한 것 중에서 탄소수가 1 ~ 20인 것을 들 수 있다. 그 중에서도 경화성이 양호한 점에서 R<sup>12</sup> 및 R<sup>15</sup>로 표시되는 치환기는 -OH, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O), -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O), -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OH(식 중, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.),

또는 탄소수 1 ~ 20의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20의 지방족 탄화수소기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1 ~ 10의 지방족 탄화수소기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

- [0102] 상기 식(a)에서, a는 치환기 R<sup>12</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. a는 현상성이 양호한 점에서 0 ~ 3인 것이 바람직하고, 1 ~ 3인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 더욱 바람직하다. a가 2 이상인 경우, 즉 R<sup>12</sup>가 2개 이상 있는 경우, R<sup>12</sup>는 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0103] 상기 식(b)에서, b는 치환기 R<sup>15</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. b는 현상성이 양호한 점에서 0 ~ 3인 것이 바람직하고, 1 ~ 3인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 더욱 바람직하다. b가 2 이상인 경우, 즉 R<sup>15</sup>가 2개 이상 있는 경우, R<sup>15</sup>는 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0104] R<sup>13</sup> 및 R<sup>16</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. 상기 2가의 유기기로서는 상술한 2가의 유기기와 같은 기를 들 수 있다. 그 중에서도 R<sup>13</sup> 및 R<sup>16</sup>는 직접 결합인 것이 바람직하다.
- [0105] 상기 제1 알칼리 가용성 수지는 1종 또는 2종 이상의 상기 구성단위(A)를 가지고 있어도 된다.
- [0106] 상기 알칼리 가용성 수지에서의 상기 구성단위(A)의 함유 비율은 전체 구성단위 100몰%에 대하여 51 ~ 93몰%인 것이 바람직하고, 55 ~ 92몰%인 것이 보다 바람직하며, 60 ~ 91몰%인 것이 더욱 바람직하고, 60 ~ 90몰%인 것이 보다 더욱 바람직하며, 60 ~ 80몰%가 특히 바람직하고, 60 ~ 75몰%가 가장 바람직하다.
- [0107] 상기 제1 알칼리 가용성 수지는 1종 또는 2종 이상의 상기 구성단위(B)를 가지고 있어도 된다.
- [0108] 상기 알칼리 가용성 수지에서의 상기 구성단위(B)의 함유 비율은 전체 구성단위 100몰%에 대하여 7 ~ 49몰%인 것이 바람직하고, 8 ~ 45몰%인 것이 보다 바람직하며, 9 ~ 40몰%인 것이 더욱 바람직하고, 10 ~ 40몰%인 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0109] 상기 제1 알칼리 가용성 수지는 추가로 상술한 구성단위(A) 및 (B) 이외의 다른 구성단위(C)를 가지고 있어도 된다. 또한, 상기 알칼리 가용성 수지는 1종 또는 2종 이상의 구성단위(C)를 가지고 있어도 된다.
- [0110] 상기 구성단위(C)로서는 예를 들면 하기 식(c)로 표시되는 구성단위를 들 수 있다.

**화학식 6**

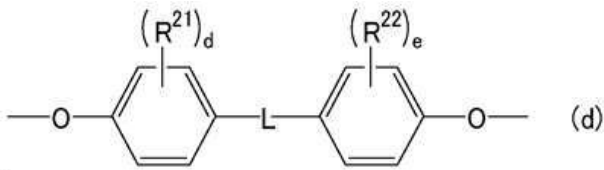


- [0111] ...
- [0112] (식 중, A는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타낸다. R<sup>3</sup>는 상술한 것과 동일하다. R<sup>17</sup>는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>18</sup>는 A에 결합하는 치환기를 나타낸다. c는 R<sup>18</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. R<sup>18</sup>가 2개 이상 있는 경우, 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sup>19</sup>는 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타

낸다. R<sup>20</sup>는 유기기를 나타낸다.)

- [0113] 상기 R<sup>17</sup>로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기로서는 상술한 R<sup>11</sup>로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기와 같은 기를 들 수 있고, 바람직하게는 2가의 지방족 탄화수소기, 보다 바람직하게는 알킬렌기이다.
- [0114] 상기 R<sup>18</sup>로 표시되는 치환기로서는 상술한 R<sup>12</sup>로 표시되는 치환기와 같은 기를 들 수 있고, 바람직하게는 -OH, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O), -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O), -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OH(식 중, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.), 또는 탄소수 1 ~ 20의 지방족 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20의 지방족 탄화수소기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10의 지방족 탄화수소기이고, 특히 바람직하게는 메틸기이다.
- [0115] 상기 식(c)에서, c는 치환기 R<sup>18</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. c는 현상성이 양호한 점에서 0 ~ 3인 것이 바람직하고, 1 ~ 3인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 더욱 바람직하다. c가 2 이상인 경우, 즉 R<sup>18</sup>가 2개 이상 있는 경우, R<sup>18</sup>는 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0116] R<sup>19</sup>는 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. R<sup>19</sup>로 표시되는 2가의 유기기로서는 상술한 R<sup>13</sup>로 표시되는 2가의 유기기와 같은 기를 들 수 있다. 그 중에서도 R<sup>19</sup>는 직접 결합인 것이 바람직하다.
- [0117] R<sup>20</sup>는 유기기를 나타낸다. R<sup>20</sup>로 표시되는 유기기로서는 상술한 2가의 유기기를 1가로 한 것 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 산기를 갖는 기가 바람직하다. 또한, 이중 결합을 가지지 않는 것도 바람직하다. R<sup>20</sup>의 유기기를 적절히 선택함으로써 현상성이나 이중 결합의 반응성을 제어할 수 있다.
- [0118] 상기 산기로서는 예를 들면 카르복실기, 페놀성 수산기, 카르복실산 무수물기, 인산기, 술폰산기 등, 알칼리수와 중화반응하는 관능기를 들 수 있다. 그 중에서도 현상성이 양호한 점에서 카르복실기 또는 카르복실산 무수물기가 바람직하고, 카르복실기가 보다 바람직하다.
- [0119] 상기 산기를 갖는 기로서는 예를 들면 -R<sup>e</sup>-R<sup>f</sup>(식 중, R<sup>e</sup>는 2가의 유기기를 나타낸다. R<sup>f</sup>는 산기를 나타낸다.)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.
- [0120] 상기 2가의 유기기로서는 상술한 유기기와 같은 기를 들 수 있다. 그 중에서도 2가의 탄화수소기와 -O- 및 -COO-로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 조합으로 이루어진 기가 바람직하다.
- [0121] R<sup>20</sup>로 표시되는 유기기는 또한, 라디칼 포착능 또는 자외선 흡수능을 갖는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 관능기를 가짐으로써 수지의 내후성을 향상시킬 수 있다. 상기 관능기로서는 힌더드페놀기, 힌더드아민기, 벤조트리아졸기, 트리아진기, 시아노아크릴레이트기, 멜라민기, 벤조에이트기 등을 들 수 있다.
- [0122] R<sup>20</sup>로 표시되는 유기기의 탄소수로서는 1 ~ 20이 바람직하고, 1 ~ 16이 보다 바람직하며, 2 ~ 12가 더욱 바람직하다. 상기 R<sup>f</sup>로 표시되는 산기를 알칼리 가용성 수지의 주쇄로부터 떨어진 위치로 함으로써 현상성을 향상시킬 수 있다.
- [0123] 상기 제1 알칼리 가용성 수지는 상기 구성단위(C)를 1종 또는 2종 이상 가지고 있어도 된다.
- [0124] 상기 구성단위(C)의 함유 비율은 전체 구성단위 100몰%에 대하여 0 ~ 20몰%인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 20몰%인 것이 보다 바람직하며, 0.5 ~ 15몰%인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 10몰%인 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0125] 또한, 상기 제1 알칼리 가용성 수지는 하기 식(d)로 표시되는 구성단위(D)를 가지고 있어도 된다. 상기 구성단위(D)의 도입에 의해 쇠 연장을 수행함으로써 수지를 임의의 분자량으로 설계할 수 있다.

화학식 7



[0126]

[0127] 상기 식(d) 중, L은 직접 결합 또는 연결기를 나타낸다. R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>는 동일 또는 상이하고 치환기를 나타낸다. d는 R<sup>21</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 4의 정수이다. e는 R<sup>22</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 4의 정수이다. R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>가 복수인 경우, 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0128] 상기 연결기로서는 알킬렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기나 -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- 등의 2가의 결합, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

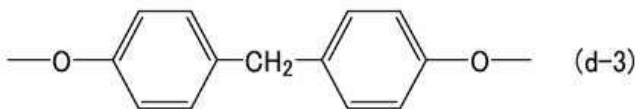
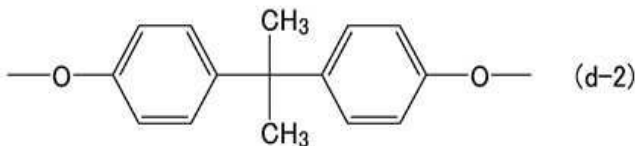
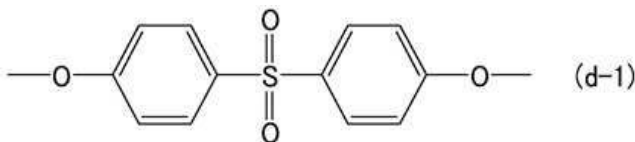
[0129] 상기 알킬렌기는 탄소수 1 ~ 20의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. 또한, 직쇄형, 분기형, 환형 중 어느 것이어도 된다.

[0130] 상기 알킬렌기 및 아릴렌기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 상기 치환기로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 또는 알킬기를 들 수 있다.

[0131] 상기 식(d)로 표시되는 구성단위(D)는 비스페놀 A, 비스페놀 AP, 비스페놀 AF, 비스페놀 B, 비스페놀 BP, 비스페놀 C, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 G, 비스페놀 M, 비스페놀 S, 비스페놀 P, 비스페놀 PH, 비스페놀 TMC, 비스페놀 Z에서 선택되는 어느 1종의 화합물 유래의 구성단위인 것이 바람직하고, 비스페놀 S, 비스페놀 A, 또는 비스페놀 F 유래의 구성단위인 것이 보다 바람직하며, 비스페놀 S 유래의 구성단위인 것이 더욱 바람직하다.

[0132] 상기 구성단위(D)로서는 바람직하게는 하기 식(d-1), (d-2), 또는 (d-3)으로 표시되는 구성단위를 들 수 있다.

화학식 8



[0133]

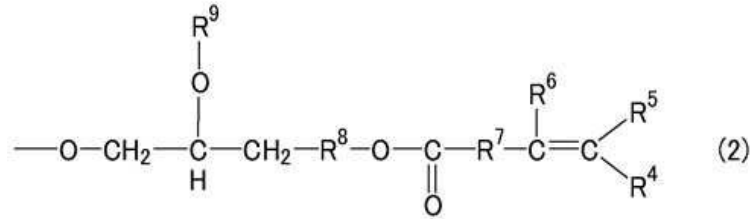
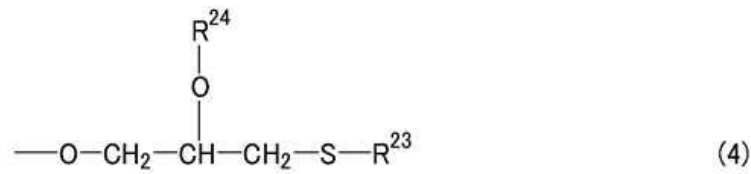
[0134] 상기 제1 알칼리 가용성 수지가 상기 구성단위(D)를 갖는 경우, 상기 구성단위(D)의 함유 비율은 전체 구성단위 100몰%에 대하여 0.1 ~ 10몰%인 것이 바람직하고, 0.2 ~ 5몰%인 것이 보다 바람직하며, 0.5 ~ 2몰%인 것이 더욱 바람직하다.

[0135] 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량은 700 ~ 8000g/당량이다. 중합성 불포화 결합 당량이

상기 범위임으로써 알칼리 가용성 수지의 광경화성을 향상시킬 수 있다. 상기 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량은 경화물의 취성 경감의 점에서 750 ~ 6000g/당량인 것이 바람직하고, 800 ~ 5000g/당량인 것이 보다 바람직하며, 900 ~ 4000g/당량인 것이 더욱 바람직하고, 900 ~ 2000g/당량인 것이 보다 더욱 바람직하다.

- [0136] 상기 중합성 불포화 결합 당량은 상기 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 1mol당 알칼리 가용성 수지 용액의 고형분의 질량이다. 본 명세서에서 상기 중합성 불포화 결합은 중합성 이중 결합을 의미한다. 상기 알칼리 가용성 수지 용액의 고형분의 질량이란 상기 알칼리 가용성 수지를 구성하는 단량체 성분의 질량이다. 상기 중합성 불포화 결합 당량은 알칼리 가용성 수지 용액의 알칼리 가용성 수지 고형분의 질량(g)을 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합량(mol)으로 나눔으로써 구할 수 있다. 또한, JIS K 0070:1992에 기재된 요오드가의 시험 방법에 준거하여 알칼리 가용성 수지 1g당 포함되는 에틸렌성 이중 결합의 수를 측정함으로써 산출해도 된다.
- [0137] 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 산가는 30 ~ 150mgKOH/g인 것이 바람직하다. 상기 산가는 현상성이 한층 더 향상되는 점에서 40 ~ 120mgKOH/g인 것이 보다 바람직하고, 45 ~ 90mgKOH/g인 것이 더욱 바람직하다.
- [0138] 상기 산가는 수산화칼륨(KOH) 용액을 이용한 중화 적정법에 의해 측정하여 얻어지는 수지 고형분 1g당 산가이며, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0139] 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 예폭시 당량은 10000g/당량 초과인 것이 바람직하다. 예폭시 당량이 상기 범위이면 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 예폭시기를 거의 가지지 않는다. 그 때문에, 저장 안정성이 양호하다. 상기 알칼리 가용성 수지의 예폭시 당량은 13000g/당량 초과인 것이 보다 바람직하다.
- [0140] 상기 예폭시 당량은 JIS K 7236:2001에 준거하는 방법으로 구할 수 있고, 또한 수지 고형분의 질량(g)을 수지 중에 포함되는 예폭시기의 몰수(mol)로 나눔으로써 구할 수 있다.
- [0141] 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량은 1000 ~ 100000인 것이 바람직하다. 상기 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량은 경화성이 양호한 점에서 2000 ~ 50000인 것이 보다 바람직하고, 3000 ~ 20000인 것이 더욱 바람직하며, 3500 ~ 15000인 것이 보다 더욱 바람직하고, 4000 ~ 10000인 것이 특히 바람직하다.
- [0142] 상기 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피법(GPC)에 의해 구할 수 있다.
- [0143] 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 막 강도를 향상시킬 수 있는 점에서 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 80℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 현상성이 양호한 점에서 300℃ 이하인 것이 바람직하며, 250℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 200℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게는 40 ~ 300℃, 보다 바람직하게는 60 ~ 250℃, 더욱 바람직하게는 80 ~ 200℃이다.
- [0144] 상기 유리 전이 온도는 JIS-K7121에 준거한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0145] <제2 알칼리 가용성 수지>
- [0146] 본 발명의 제2 알칼리 가용성 수지는 하기 식(4)로 표시되는 방향환 함유 구조와 하기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

화학식 9



[0147]

[0148] (식(4) 중, R<sup>23</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>24</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(2) 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2개의 유기기를 나타낸다. R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다. R<sup>24</sup> 및 R<sup>9</sup> 중 적어도 하나는 식(3)으로 표시되는 기이다. 식(3) 중, R<sup>10</sup>은 치환기를 가지고 있어도 되는 2개의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0149] 본 발명의 제2 알칼리 가용성 수지가 광경화성이 우수하고 고굴절률인 경화물을 부여할 수 있는 것은 황 원자와 방향족기를 포함하는 식(4)의 구조를 가짐으로써 경화물의 굴절률을 높일 수 있고, 식(2)의 구조를 가짐으로써 광경화성을 양호하게 할 수 있기 때문이라고 생각된다.

[0150] 상기 식(4) 중, R<sup>23</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. R<sup>23</sup>로 표시되는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기로서는 상술한 식(1) 중의 R<sup>2</sup>로 표시되는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기와 같은 기를 들 수 있다.

[0151] 상기 식(4) 중, R<sup>24</sup>는 수소 원자 또는 식(3)으로 표시되는 기이다.

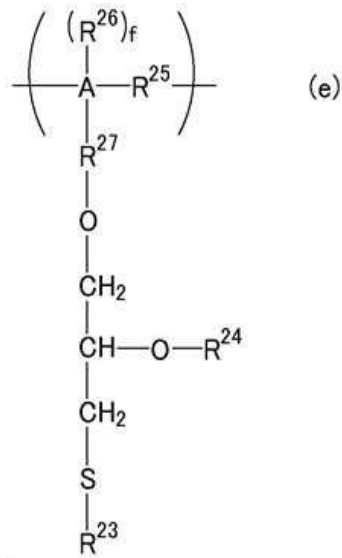
[0152] 상기 식(3)으로 표시되는 기는 상술한 <제1 알칼리 가용성 수지>의 항목에 기재되는 식(3)으로 표시되는 기와 같은 기이다.

[0153] 상기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조는 상술한 <제1 알칼리 가용성 수지>의 항목에 기재되는 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조와 같은 구조이다.

[0154] 상기 제2 알칼리 가용성 수지는 상기 제1 알칼리 가용성 수지와 같이 주쇄 구조가 노볼락 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0155] 상기 식(4)로 표시되는 방향족 함유 구조와 상기 식(2)로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지로서는 하기 식(e)로 표시되는 구성단위(E)와 상술한 <제1 알칼리 가용성 수지>의 항목에 기재되는 구성단위(B)를 갖는 알칼리 가용성 수지를 바람직하게 들 수 있다.

화학식 10



[0156]

[0157] (식 중, A는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타낸다. R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 각각 상술한 것과 동일하다. R<sup>25</sup>는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>26</sup>는 A에 결합하는 치환기를 나타낸다. f는 R<sup>26</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. R<sup>26</sup>는 2개 이상 있는 경우 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sup>27</sup>는 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0158] 식 중, A는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타내고, 바람직하게는 벤젠환을 나타낸다.

[0159] R<sup>25</sup>로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기로서는 상술한 <제1 알칼리 가용성 수지>의 항목에 기재되는 식(a) 중의 R<sup>11</sup>로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 2가의 탄화수소기와 같은 기를 들 수 있다.

[0160] R<sup>26</sup>로 표시되는 치환기로서는 상술한 식(a) 중의 R<sup>12</sup>로 표시되는 치환기와 같은 기를 들 수 있다.

[0161] f는 R<sup>26</sup>의 개수를 나타내고, 0 ~ 5의 정수이다. f는 현상성이 양호한 점에서 0 ~ 3인 것이 바람직하고, 1 ~ 3인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 바람직하다.

[0162] 상기 제2 알칼리 가용성 수지는 1종 또는 2종 이상의 상기 구성단위(E)를 가지고 있어도 된다.

[0163] 상기 제2 알칼리 가용성 수지에서의 상기 구성단위(E)의 함유 비율은 전체 구성단위 100몰%에 대하여 1 ~ 99몰%인 것이 바람직하고, 20 ~ 95몰%인 것이 보다 바람직하며, 40 ~ 93몰%인 것이 더욱 바람직하고, 50 ~ 90몰%인 것이 보다 더욱 바람직하며, 60 ~ 85몰%인 것이 특히 바람직하고, 60 ~ 80몰%인 것이 가장 바람직하다.

[0164] 상기 제2 알칼리 가용성 수지에서의 상기 구성단위(B)의 함유 비율은 전체 구성단위 100몰%에 대하여 1 ~ 80몰%인 것이 바람직하고, 2 ~ 70몰%인 것이 보다 바람직하며, 3 ~ 50몰%인 것이 더욱 바람직하고, 5 ~ 40몰%인 것이 보다 더욱 바람직하며, 10 ~ 40몰%인 것이 특히 바람직하고, 15 ~ 40몰%인 것이 가장 바람직하다.

[0165] 또한, 상기 제2 알칼리 가용성 수지는 상술한 구성단위(E) 및 (B) 이외에 다른 구성단위를 가지고 있어도 된다. 상기 다른 구성단위로서는 상술한 <제1 알칼리 가용성 수지>의 항목에 기재되는 구성단위(C) 또는 구성단위(D)를 들 수 있다.

[0166] 상기 제2 알칼리 가용성 수지가 상기 구성단위(C) 및/또는 구성단위(D)를 갖는 경우, 이들의 함유 비율은 상술한 제1 알칼리 가용성 수지에서의 함유 비율과 동일한 것이 바람직하다.

[0167] 상기 제2 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량은 300 ~ 8000g/당량인 것이 바람직하고, 500 ~ 6000g/당량인 것이 보다 바람직하며, 700 ~ 5000g/당량인 것이 더욱 바람직하고, 800 ~ 4000g/당량인 것이 보다 더욱

바람직하며, 800 ~ 2000g/당량인 것이 특히 바람직하다.

- [0168] 상기 제2 알칼리 가용성 수지의 산가, 에폭시기 당량, 중량 평균 분자량, 및 유리 전이 온도는 상술한 제1 알칼리 가용성 수지의 산가, 에폭시기 당량, 중량 평균 분자량, 유리 전이 온도와 각각 동일한 것이 바람직하다.
- [0169] 2. 알칼리 가용성 수지의 제조 방법
- [0170] <제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법>
- [0171] 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지를 제조하는 방법은 상술한 제1 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지를 효율적으로 제조할 수 있는 점에서 하기의 공정을 포함하는 제조 방법이 바람직하다.
- [0172] (1) 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)을 반응시키는 제1 공정
- [0173] (2) 상기 제1 공정에서 얻어진 반응 생성물에 다염기산 무수물(d)을 반응시키는 제2 공정
- [0174] 또한, 상기 제조 방법에서 얻어지는 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량이 되도록 상기 제1 공정에서의 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)의 사용량을 조정함으로써 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지를 제조할 수 있다.
- [0175] 이러한 제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법, 즉 알칼리 가용성 수지를 제조하는 방법으로서, 해당 제조 방법은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)을 반응시키는 제1 공정과, 제1 공정에서 얻어진 반응 생성물에 다염기산 무수물(d)을 반응시키는 제2 공정을 포함하고, 얻어지는 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량이 되도록 제1 공정에서의 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)의 사용량을 조정하는 것을 특징으로 하는 알칼리 가용성 수지의 제조 방법도 또한 본 발명의 하나이다.
- [0176] 이하에 각 공정에 대해 설명한다.
- [0177] 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에서 출발 원료가 되는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)로서는 특별히 한정되지 않고, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 공지의 에폭시 수지이면 모두 이용할 수 있고, 비스페놀형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지; 지환식 에폭시 수지; 테트라글리시딜아미노디페닐메탄 등의 다관능성 글리시딜아민 수지; 테트라페닐글리시딜에테르에탄 등의 다관능성 글리시딜에테르 수지; 페놀 노볼락형 에폭시 수지나 크레졸 노볼락형 에폭시 수지; 페놀, o-크레졸, m-크레졸, 나프톨 등의 페놀 화합물과 페놀성 히드록실기를 갖는 방향족 알데히드의 축합반응에 의해 얻어지는 폴리페놀 화합물과 에피클로르히드린의 반응물; 페놀 화합물과 디비닐벤젠이나 디시클로펜타디엔 등의 디올레핀 화합물의 부가반응에 의해 얻어지는 폴리페놀 화합물과 에피클로르히드린의 반응물; 4-비닐시클로헥센-1-옥사이드의 개환 중합물을 과산으로 에폭시화한 것; 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환을 갖는 에폭시 수지; 등을 들 수 있다. 또한, 이들 에폭시 수지의 2분자 이상을 다염기산, 폴리페놀 화합물, 다관능 아미노 화합물 혹은 다가 티올 등의쇄 연장제와의 반응에 의해 결합하여쇄 연장한 것도 사용할 수 있다. 혹은 글리시딜(메타)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트와 같은 에폭시기를 갖는 단량체의 단독 중합체나 공중합체이어도 된다. 그 중에서도 알칼리 가용성 수지의 1분자 중의 에틸렌성 불포화 결합(중합성 불포화 이중 결합)의 존재수를 많게 하여 광경화성을 향상시키기 위해 노볼락형 에폭시 수지를 원료로 하는 것이 바람직하다.
- [0178] 상기 출발 원료가 되는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)로서는 얻어지는 알칼리 가용성 수지를 현상성, 광경화성이 보다 우수한 것으로 하는 점에서 에폭시 당량이 500g/당량 이하의 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 에폭시 당량이 400g/당량 이하의 것이며, 더욱 바람직하게는 에폭시 당량이 300g/당량 이하의 것이다.
- [0179] 상기 방향족기 함유 화합물(b)로서는 방향족기를 가지고 또한 에폭시기와 반응할 수 있는 기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 상술한 방향족 화합물 등을 들 수 있다.
- [0180] 상기 방향족기로서는 상술한 방향족 구조를 갖는 기를 들 수 있다.
- [0181] 상기 에폭시기와 반응할 수 있는 기로서는 산성기, 아미노기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0182] 상기 산성기로서는 카르복실기, 페놀성 수산기, 메르캅토기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 페놀성 수산기, 메

르캡토기를 들 수 있다.

- [0183] 상기 방향족기 함유 화합물은 상기 방향족기와 산성기를 갖는 방향족기 함유 산화합물인 것이 바람직하다.
- [0184] 상기 방향족기 함유 화합물로서는 얻어지는 수지에 상술한 방향족 함유 구조를 부여할 수 있는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 페닐페놀 등의 페놀 유도체, 톨루엔티올, 벤젠티올 등의 티오페놀 유도체, 히드록시페네틸알코올 등의 알코올 유도체 등을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도 생성하는 티오에테르 결합이 높은 굴절률과 고속 현상성을 양립 가능한 점에서 티오페놀 유도체가 바람직하고, 벤젠티올이 가장 바람직하다. 이들은 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0185] 또한, 히드록시페네틸알코올을 사용 또는 병용하면 후술하는 공정(2)에서 다염기산 무수물을 반응시킴으로써 쇠연장한 산기를 알칼리 가용성 수지에 도입할 수 있다. 이러한 산기는 주쇄로부터 떨어진 위치에 배치되기 때문에 현상성이나 경화시의 반응성이 양호해진다.
- [0186] 상기 불포화 모노카르복실산(c)으로서는 불포화 결합과 카르복실기를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 3 ~ 20의 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 10의 것이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 4의 것이다.
- [0187] 상기 불포화 모노카르복실산(c)으로서는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 계피산, β-아크릴록시프로피온산, 1개의 히드록실기와 1개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 히드록시알킬(메타)아크릴레이트와 이염기산 무수물의 반응물, 1개의 히드록실기와 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트와 이염기산 무수물의 반응물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 아크릴산, 메타크릴산 등의 (메타)아크릴로일기를 갖는 것이다. 얻어지는 알칼리 가용성 수지를 내용제성이 특히 우수한 경화물을 부여하는 것으로 하는 점에서는 메타크릴산이 특히 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다.
- [0188] 상기 방향족기 함유 화합물(b) 및 상기 불포화 모노카르복실산(c)의 첨가는 일괄로 첨가해도 되고, 분할 또는 순차 첨가해도 되지만, 부반응을 억제할 수 있는 점에서 분할 또는 순차 첨가가 바람직하다.
- [0189] 본 발명의 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에서, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)을 반응시키는 제1 공정에서는 에폭시 수지(a)와 불포화 모노카르복실산(c)을 반응시키고, 다음으로 방향족기 함유 화합물(b)을 반응시켜도 되고, 에폭시 수지(a)에 대해 불포화 모노카르복실산(c)과 방향족기 함유 화합물(b)을 일괄하여 반응시켜도 되고, 에폭시 수지(a)와 방향족기 함유 화합물(b)을 반응시키고, 다음으로 불포화 모노카르복실산(c)과 반응시켜도 된다.
- [0190] 상기 제1 공정에서는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)을 반응시키는 경우, 방향족기 함유 화합물(b)의 첨가량은 에폭시 수지(a)의 에폭시기 1회화 당량(몰 당량)에 대해 방향족기 함유 화합물(b) 중의 산기가 0.51 ~ 0.93몰이 되도록 넣어 반응시키는 것이 바람직하고, 0.55 ~ 0.92몰이 보다 바람직하며, 0.6 ~ 0.91몰이 더욱 바람직하고, 0.6 ~ 0.9몰이 보다 더욱 바람직하며, 0.6 ~ 0.8몰이 특히 바람직하고, 0.6 ~ 0.75몰이 가장 바람직하다.
- [0191] 에폭시 수지(a)와 방향족기 함유 화합물(b)의 반응은 반응조를 질소 등의 불활성 가스로 치환하고 산소 농도를 낮추어 수행함으로써 반응속도를 빠르게 할 수 있다. 반응조의 산소 농도는 1부피% 이하인 것이 바람직하고, 0.5부피% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.3부피% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 반응 용액 중의 산소 농도를 낮추기 위해 용액을 질소 등의 불활성 가스로 버블링하는 것도 바람직하다.
- [0192] 상기 제1 공정에서는 에폭시 수지(a)의 에폭시기 1몰에 대하여 방향족기 함유 화합물(b) 및 불포화 모노카르복실산(c)의 총 사용량을 0.8 ~ 1.2몰로 하는 것이 바람직하다. 이러한 비율로 사용함으로써 최종적으로 얻어지는 알칼리 가용성 수지의 경화성, 경화물의 물성을 양호한 것으로 하기 쉬워진다. 바람직하게는 0.85 ~ 1.15몰, 보다 바람직하게는 0.9 ~ 1.1몰이다.
- [0193] 이와 같이 상기 제1 공정에서의 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)의 사용량을 조정함으로써 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량이 되는 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.
- [0194] 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법의 제1 공정에서의 에폭시 수지(a)에 대한 방향족기 함유 화합물(b)과 불포화 모노카르복실산(c)의 반응은 전술한 바와 같이 어느 것을 먼저 수행해도 되고, 동시에 반응시켜도 된다.
- [0195] 이들 반응은 후술하는 중합성 화합물이나 용제 등의 희석제의 존재하 혹은 비존재하에서 하이드로퀴논이나 산소

등의 중합 금지제, 및 3급 아민, 트리메틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀 등의 3급 포스핀, 염화리튬, 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염 등의 반응 촉매의 공존하에 통상 60 ~ 140℃에서 수행할 수 있다.

- [0196] 반응 촉매로서는 반응 효율, 반응 중의 안정성, 알칼리 가용성 수지의 저장 안정성의 점에서 3급 포스핀이 바람직하고, 특히 트리페닐포스핀이 바람직하다.
- [0197] 상기 반응 촉매의 양은 특별히 한정되지 않지만, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a) 100질량부에 대하여 0.05 ~ 5질량부인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 2질량부이다.
- [0198] 또한, 제1 공정에서는 중합 금지제를 이용해도 된다. 중합 금지제로서는 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면 벤조퀴논, 히드로퀴논류(예를 들면, 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, p-tert-부틸히드로퀴논, p-벤조퀴논 등), 페놀류(예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 등), 카테콜류(예를 들면, p-tert-부틸카테콜 등), 아민류(예를 들면, N,N-디에틸히드록실아민 등), 1,1-디페닐-2-피크릴히드라질, 트리-p-니트로페닐메틸, 페노티아진, 피페리딘1-옥실류(예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘1-옥실 등), 산소 등을 이용할 수 있다.
- [0199] 제1 공정에서 상기 중합 금지제를 사용하는 경우, 중합 금지제의 사용량은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지(a) 100질량%에 대하여 0.001 ~ 1질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.5질량%이다.
- [0200] 상기 반응은 용매 중에서 수행해도 되고, 반응 용매로서는 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류; 셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 카르비톨, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류; 셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, (디)프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 글루탈산(디)메틸, 숙신산(디)메틸, 아디핀산(디)메틸 등의 에스테르류; 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; (디)에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0201] 상기 제1 공정의 반응의 온도는 반응이 진행되는 한 특별히 제한되지 않지만 40 ~ 140℃가 바람직하다. 이러한 온도로 수행함으로써 반응을 효율적으로 진행할 수 있다. 반응 온도는 보다 바람직하게는 50 ~ 135℃이며, 더욱 바람직하게는 60 ~ 130℃이다.
- [0202] 또한, 상기 제1 공정에서는 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)이나 불포화 모노카르복실산(c)과 함께 이중 결합을 가지지 않는 카르복실산을 반응시켜도 된다. 상기 이중 결합을 가지지 않는 카르복실산을 함께 반응시킴으로써 알칼리 가용성 수지의 이중 결합 당량이나 에폭시 당량, 유리 전이 온도 등을 조절할 수 있다.
- [0203] 상기 이중 결합을 가지지 않는 카르복실산으로서는 예를 들면 프로피온산, 아세트산, 부티르산, 데칸산, 2-에틸헥실카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0204] 상기 제1 공정에서는 또한, 에폭시 수지(a)에 방향족기 함유 화합물(b)이나 불포화 모노카르복실산(c)과 함께 라디칼 포착능 또는 자외선 흡수능을 갖는 관능기를 갖는 산화합물을 반응시켜도 된다. 이러한 산화합물을 반응시킴으로써 수지에 내후성을 부여할 수 있다.
- [0205] 상기 라디칼 포착능 또는 자외선 흡수능을 갖는 관능기로서는 상술한 라디칼 포착능 또는 자외선 흡수능을 갖는 관능기를 들 수 있다.
- [0206] 상기 산화합물이 갖는 산기로서는 상술한 산기를 들 수 있지만, 그 중에서도 카르복실기가 바람직하다.
- [0207] 상기 라디칼 포착능 또는 자외선 흡수능을 갖는 관능기를 갖는 산화합물의 구체예로서는 예를 들면 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시안식향산, 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산, 3-메틸살리실산, 트리메틸히드로퀴논, 3-페닐살리실산, 4-히드록시-3,5-디메틸안식향산, 3,5-디-tert-부틸살리실산, 마이코페놀산, 크산토휴물, 모노에틸3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트 등을 들 수 있고, 그 중에서도 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시안식향산, 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산이 바람직하다.
- [0208] 상기 알칼리 가용성 수지의 제조 방법의 제2 공정에서는 상기 제1 공정에서 얻어진 반응 생성물(중간체)에 다염기산 무수물(d)을 반응시킴으로써 다염기산 무수물(d)이 상기 반응 생성물 중에 존재하는 히드록실기와 반응하여 카르복실기가 도입된 본 발명의 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다. 얻어지는 알칼리 가용성 수지는 알칼리 현상이 가능해지므로, 화상 형성용 등의 알칼리 현상형 경화성 수지로서 사용할 수 있다.
- [0209] 상기 제2 공정에서 사용하는 다염기산 무수물(d)로서는 특별히 제한되지 않지만 탄소수 3 ~ 30의 것이 바람직하

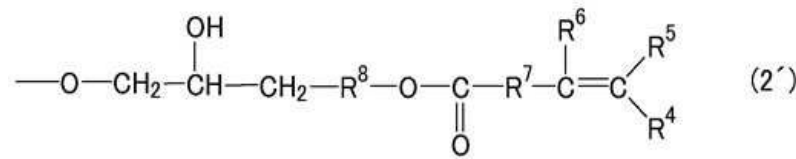
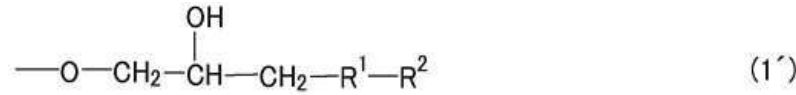
다. 보다 바람직하게는 탄소수 4 ~ 20의 것이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 4 ~ 10의 것이다.

- [0210] 상기 다염기산 무수물(d)로서는 무수프탈산, 무수숙신산, 옥테닐 무수숙신산, 펜타도데세닐 무수숙신산, 무수말레인산, 테트라히드로 무수프탈산, 헥사히드로 무수프탈산, 메틸테트라히드로 무수프탈산, 3,6-엔도메틸렌테트라히드로 무수프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로 무수프탈산, 테트라브로모 무수프탈산, 트리멜리트산 등의 이염기산 무수물; 비페닐테트라카르복실산 이무수물, 디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 부탄테트라카르복실산 이무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 무수피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 등의 지방족 혹은 방향족 사염기산 이무수물 등을 들 수 있다. 이들 다염기산 무수물은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 이염기산 무수물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 얻어지는 알칼리 가용성 수지를 내용제성이 특히 우수한 경화물을 부여하는 것으로 하는 점에서는 무수프탈산 등과 같은, 알칼리 가용성 수지가 구조 중에 환상 구조를 갖는 것이 되는 다염기산 무수물이 특히 바람직하다.
- [0211] 상기 제2 공정에서는 다염기산 무수물(d)을 제1 공정의 반응으로 얻어진 반응 생성물의 히드록실기 1화학 당량에 대하여 0.1몰 이상 1.1몰 이하의 비율로 반응시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 다염기산 무수물(d)을 반응시킴으로써 다염기산 무수물(d)의 부가 반응을 효율적으로 수행할 수 있고, 또한 얻어지는 알칼리 가용성 수지에 카르복실기를 적합하게 도입할 수 있다.
- [0212] 상기 제2 공정에서의 제1 공정의 반응으로 얻어진 반응 생성물과 다염기산 무수물(d)의 반응은 제1 공정의 반응과 같이 후술하는 중합성 화합물이나 용제 등의 회석제의 존재 하 혹은 비존재 하에서 필요에 따라 상술한 중합금지제나 반응 촉매의 공존 하에서 수행할 수 있다.
- [0213] 상기 제2 공정에서는 반응 촉매를 사용해도 되고, 3급 포스핀이 바람직하며, 트리페닐포스핀이 보다 바람직하다.
- [0214] 상기 제2 공정에서의 반응 온도는 반응이 진행되는 한 특별히 제한되지 않지만 45 ~ 130℃가 바람직하다. 이러한 온도로 수행함으로써 반응을 효율적으로 진행할 수 있다. 반응 온도는 보다 바람직하게는 50 ~ 120℃이며, 더욱 바람직하게는 55 ~ 110℃이다.
- [0215] 또한, 상기 알칼리 가용성 수지가 상기 구성단위(D)를 갖는 경우는 예를 들면 상기 제1 공정 전에 미리 에폭시 수지(a)와 상기 구성단위(D)를 도입할 수 있는 화합물을 반응시킴으로써 에폭시 수지(a)를 쉘 연장시켜 두고, 쉘 연장한 에폭시 수지(a)를 상기 제1 공정에 제공함으로써 상기 구성단위(D)를 갖는 알칼리 가용성 수지를 제조할 수 있다.
- [0216] 상기 구성단위(D)를 도입할 수 있는 화합물로서는 예를 들면 상술한 구성단위(D)의 유래가 되는 비스페놀 화합물을 들 수 있다.
- [0217] 상기 반응에서는 반응 촉매를 사용해도 된다. 해당 반응에서 사용하는 반응 촉매로서는 상술한 제1 공정이나 제2 공정에서 사용하는 촉매와 같은 것을 들 수 있다.
- [0218] 상기 제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법은 상기 제1 공정, 제2 공정을 포함하는 한 그 밖의 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0219] <제2 알칼리 가용성 수지의 제조 방법>
- [0220] 상기 제2 알칼리 가용성 수지의 제조 방법으로서의 방향족기 함유 화합물에 대해 황 원자를 포함하는 것을 사용하는 점과 알칼리 가용성 수지의 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량으로 한정되지 않는 점 이외는 상술한 제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법과 같은 제1 공정과 제2 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0221] 상기 제2 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에서 사용하는 방향족기 함유 화합물(b')은 황 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 방향족기 함유 화합물(b')은 상술한 제1 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에서 사용하는 방향족기 함유 화합물(b) 중에서 에폭시기와 반응할 수 있는 기가 황 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 방향족기 함유 화합물(b')은 상술한 방향족기와 메르캅토기를 포함하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0222] 또한, 상기 제2 알칼리 가용성 수지의 제조 방법의 제1 공정에서 상기 방향족기 함유 화합물(b')의 첨가량은 에폭시 수지(a)의 에폭시기 1화학 당량(몰 당량)에 대해 방향족기 함유 화합물(b') 중의 산기가 0.01 ~ 0.99몰이 되도록 넣어 반응시키는 것이 바람직하고, 0.2 ~ 0.95몰이 보다 바람직하며, 0.4 ~ 0.93몰이 더욱 바람직하고, 0.6 ~ 0.9몰이 보다 더욱 바람직하며, 0.6 ~ 0.85몰이 특히 바람직하고, 0.6 ~ 0.80몰이 가장 바람직하다.
- [0223] 상기 제2 알칼리 가용성 수지에서 중합성 불포화 결합 당량은 한정되지 않지만, 상기 제1 공정에서의 방향족기

함유 화합물(b')과 불포화 모노카르복실산(c)의 사용량을 조정함으로써 중합성 불포화 결합 당량이 300 ~ 8000g/당량이 되는 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.

[0224] 상술한 본 발명의 알칼리 가용성 수지의 제조 방법은 상술한 제1 공정 및 제2 공정을 포함하는 것인데, 상기 제1 공정에서 얻어지는 반응 생성물(중간체)로서 바람직하게는 하기 식(1')로 표시되는 방향환 함유 구조 및 하기 식(2')로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 이중 결합 당량이 600 ~ 7000g/당량인 수지를 들 수 있다.

**화학식 11**



[0225]

[0226] (식(1') 중, R<sup>1</sup>은 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족기를 나타낸다. 식(2') 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는 동일 또는 상이하고, 직접 결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0227] 이러한 수지도 또한 본 발명의 하나이며, 광경화성이 우수하고 고굴절률의 경화물을 부여할 수 있다.

[0228] 상기 식(1') 중의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상술한 식(1)과 동일하고, 상기 식(2') 중의 R<sup>4</sup> ~ R<sup>8</sup>는 상술한 식(2)과 동일하다.

[0229] 상기 수지의 중합성 불포화 결합 당량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 650 ~ 6000g/당량이고, 보다 바람직하게는 700 ~ 5000g/당량이며, 더욱 바람직하게는 750 ~ 4000g/당량이다.

[0230] 상기 식(1')로 표시되는 방향환 함유 구조를 갖는 수지로서는 상술한 식(a)에서 「-CH-O-R<sup>3</sup>」가 「-CH-OH」인 구성단위(A')를 갖는 수지를 바람직하게 들 수 있다.

[0231] 상기 수지에서의 구성단위(A')의 함유 비율로서는 상술한 구성단위(A)의 함유 비율과 같은 범위를 바람직하게 들 수 있다.

[0232] 상기 식(2')로 표시되는 중합성 불포화 결합 함유 구조를 갖는 수지로서는 상술한 식(b)에서 「-CH-O-R<sup>9</sup>」가 「-CH-OH」인 구성단위(B')를 갖는 수지를 바람직하게 들 수 있다.

[0233] 상기 수지에서의 구성단위(B')의 함유 비율로서는 상술한 구성단위(B)의 함유 비율과 같은 범위를 바람직하게 들 수 있다.

[0234] 상기 수지는 추가로 상술한 구성단위(C) 및 구성단위(D)를 가지고 있어도 된다.

[0235] 3. 감광성 수지 조성물

[0236] 본 발명의 제1 및/또는 제2 알칼리 가용성 수지와 중합성 화합물과 광중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물도 또한 본 발명의 하나이다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상술한 알칼리 가용성 수지를 포함하므로, 광경화성이 우수하고 고굴절률인 경화물을 부여할 수 있다. 이후, 본 발명의 제1 알칼리 가용성 수지와 상기 제2 알칼리 가용성 수지를 합하여 본 발명의 알칼리 가용성 수지라고도 칭한다.

[0237] 상기 제1 및/또는 제2 알칼리 가용성 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않고, 용도나 다른 성분의 배합 등에 따라 적절히 설정하면 되고, 예를 들면 감광성 수지 조성물의 고형분 총량 100질량%에 대하여 5 ~ 90질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 80질량%인 것이 보다 바람직하며, 15 ~ 75질량%인 것이 더욱 바람직하고, 15 ~ 70질량%인 것

이 특히 바람직하다.

[0238] 또한, 본 명세서에서 「고형분 총량」이란 경화물을 형성하는 성분(경화물의 형성시에 휘발하는 용매 등이나 경화 촉매를 제외한 성분)의 총량을 의미한다.

[0239] (중합성 화합물)

[0240] 상기 중합성 화합물은 프리 라디칼, 전자과(예를 들면 적외선, 자외선, X선 등), 전자선 등의 활성 에너지선의 조사 등에 의해 중합할 수 있는 중합성 불포화 결합(중합성 불포화기라고도 칭함)을 갖는 저분자 화합물이며, 예를 들면 중합성 불포화기를 분자 중에 1개 갖는 단관능 화합물과 2개 이상 갖는 다관능 화합물을 들 수 있다.

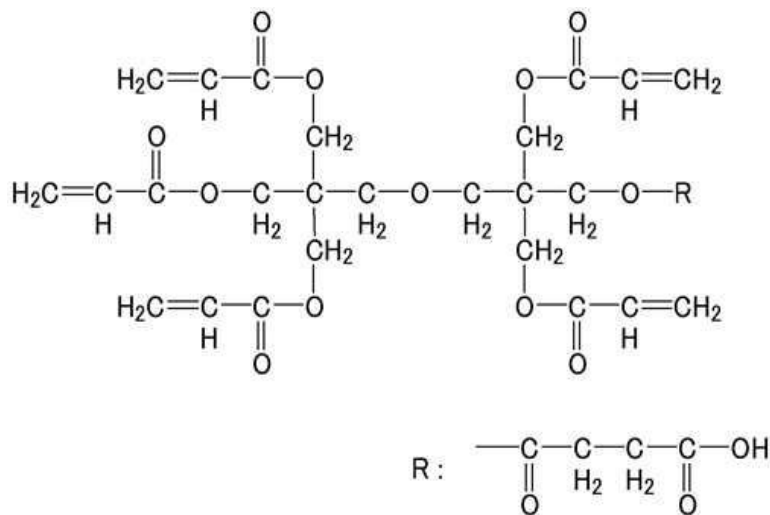
[0241] 상기 단관능 화합물로서는 예를 들면 N치환 말레이미드계 단량체; (메타)아크릴산 에스테르류; (메타)아크릴아미드류; 불포화 모노카르복실산류; 불포화 다가 카르복실산류; 불포화기와 카르복실기의 사이가 쉐 연장되어 있는 불포화 모노카르복실산류; 불포화 산무수물류; 방향족 비닐류; 공역 디엔류; 비닐에스테르류; 비닐에테르류; N-비닐 화합물류; 불포화 이소시아네이트류; 등을 들 수 있다. 또한, 활성 메틸렌기나 활성 메틸기를 갖는 단량체 등을 이용할 수도 있다.

[0242] 상기 다관능 화합물로서는 예를 들면 하기의 화합물 등을 들 수 있다.

[0243] 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A 알킬렌옥사이드 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 F 알킬렌옥사이드 디(메타)아크릴레이트 등의 2관능 (메타)아크릴레이트 화합물;

[0244] 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 부가 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 부가 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 부가 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 부가 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 숙신산 변성물, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 숙신산 변성물, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 프탈산 변성물, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 프탈산 변성물, 하기 식:

**화학식 12**



[0245]

- [0246] 으로 표시되는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트의 변성물 등의 3관능 이상의 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물;
- [0247] 에틸렌글리콜 디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 프로필렌글리콜 디비닐에테르, 부틸렌글리콜 디비닐에테르, 헥산디올 디비닐에테르, 비스페놀 A 알킬렌옥사이드 디비닐에테르, 비스페놀 F 알킬렌옥사이드 디비닐에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐에테르, 디트리메틸올프로판 테트라비닐에테르, 글리세린 트리비닐에테르, 펜타에리트리톨 테트라비닐에테르, 디펜타에리트리톨 펜타비닐에테르, 디펜타에리트리톨 헥사비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판 트리비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 디트리메틸올프로판 테트라비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨 테트라비닐에테르, 에틸렌옥사이드 부가 디펜타에리트리톨 헥사비닐에테르 등의 다관능 비닐에테르류;
- [0248] (메타)아크릴산 2-비닐록시에틸, (메타)아크릴산 3-비닐록시프로필, (메타)아크릴산 1-메틸-2-비닐록시에틸, (메타)아크릴산 2-비닐록시프로필, (메타)아크릴산 4-비닐록시부틸, (메타)아크릴산 4-비닐록시시클로헥실, (메타)아크릴산 5-비닐록시펜틸, (메타)아크릴산 6-비닐록시헥실, (메타)아크릴산 4-비닐록시메틸시클로헥실메틸, (메타)아크릴산 p-비닐록시메틸페닐메틸, (메타)아크릴산 2-(비닐록시에톡시)에틸, (메타)아크릴산 2-(비닐록시에톡시에톡시에톡시)에틸 등의 비닐에테르기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류;
- [0249] 에틸렌글리콜 디알릴에테르, 디에틸렌글리콜 디알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜 디알릴에테르, 프로필렌글리콜 디알릴에테르, 부틸렌글리콜 디알릴에테르, 헥산디올 디알릴에테르, 비스페놀 A 알킬렌옥사이드 디알릴에테르, 비스페놀 F 알킬렌옥사이드 디알릴에테르, 트리메틸올프로판 트리알릴에테르, 디트리메틸올프로판 테트라알릴에테르, 글리세린 트리알릴에테르, 펜타에리트리톨 테트라알릴에테르, 디펜타에리트리톨 펜타알릴에테르, 디펜타에리트리톨 헥사알릴에테르, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판 트리알릴에테르, 에틸렌옥사이드 부가 디트리메틸올프로판 테트라알릴에테르, 에틸렌옥사이드 부가 펜타에리트리톨 테트라알릴에테르, 에틸렌옥사이드 부가 디펜타에리트리톨 헥사알릴에테르 등의 다관능 알릴에테르류;
- [0250] (메타)아크릴산 알릴 등의 알릴기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류; 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 트리(메타크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 알킬렌옥사이드 부가 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 알킬렌옥사이드 부가 트리(메타크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 등의 다관능 (메타)아크릴로일기 함유 이소시아누레이트류; 트리알릴이소시아누레이트 등의 다관능 알릴기 함유 이소시아누레이트류; 톨릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트 등의 다관능 이소시아네이트와 (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시프로필 등의 수산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류의 반응으로 얻어지는 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트류; 디비닐벤젠 등의 다관능 방향족 비닐류; 등. 이들 중합성 화합물은 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0251] 상기 중합성 화합물 중에서도 감광성 수지 조성물의 경화성을 보다 높이는 관점에서 다관능 중합성 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 다관능 중합성 화합물의 관능수로서는 3 이상이 바람직하고, 4 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 관능수는 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하다. 상기 관능기수는 바람직하게는 3 ~ 10, 보다 바람직하게는 4 ~ 8이다.
- [0252] 상기 중합성 화합물의 분자량으로서는 특별히 한정되지 않지만, 취급의 관점에서 예를 들면 2000 이하가 바람직하다.
- [0253] 상기 다관능 중합성 화합물로서는 그 중에서도 반응성, 경제성, 입수성 등의 관점에서 바람직하게는 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 우레탄(메타)아크릴레이트 화합물, (메타)아크릴로일기 함유 이소시아누레이트 화합물 등의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다. (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 포함함으로써 상기 감광성 수지 조성물이 감광성 및 경화성이 보다 우수한 것이 되고, 한층 더 고경도, 고투명성의 경화물을 얻을 수 있다. 상기 다관능 중합성 화합물로서는 3관능 이상의 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 이용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0254] 상기 중합성 화합물의 함유량은 감광성 수지 조성물의 고형분 총량 100질량%에 대하여 5 ~ 60질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 50질량%인 것이 보다 바람직하며, 15 ~ 40질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0255] (광중합 개시제)
- [0256] 상기 광중합 개시제의 구체예로서는 예를 들면 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(「

IRGACURE(등록상표) 907」, BASF사 제품), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1(「IRGACURE369」, BASF사 제품), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온(「IRGACURE379」, BASF사 제품) 등의 아미노케톤계 화합물; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(「IRGACURE651」, BASF사 제품), 페닐글리옥실릭에쓰디메틸에스테르(「DAROCUR MBF」, BASF사 제품) 등의 벤질케탈계 화합물; 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(「IRGACURE184」, BASF사 제품), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(「DAROCUR1173」, BASF사 제품), 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(「IRGACURE2959」, BASF사 제품), 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온(「IRGACURE127」, BASF사 제품), 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤+벤조페논(「IRGACURE500」, BASF사 제품) 등의 하이드로케톤계 화합물; 등 외에, 일본공개특허 2013-227485호 공보 단락[0084] ~ [0086]에 예시된, 다른 알킬페논계 화합물; 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심)(「OXE01」, BASF사 제품), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)(「OXE02」, BASF사 제품), 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-, 2-, (0-벤조일옥심)], 에타논(「OXE03」, BASF사 제품), 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)(「OXE04」, BASF사 제품) 등의 옥심에스테르계 화합물; 벤조페논계 화합물; 벤조인계 화합물; 티옥산톤계 화합물; 할로메틸화 트리아진계 화합물; 할로메틸화 옥사디아졸계 화합물; 비이미다졸계 화합물; 티타노센계 화합물; 안식향산에스테르계 화합물; 아크리딘계 화합물 등; 포스핀옥사이드계 화합물; 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아미노케톤계 화합물, 옥심에스테르계 화합물이 바람직하다. 상기 광중합 개시제는 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0257] 상기 광중합 개시제의 함유량은 감광성 수지 조성물의 고형분 총량 100질량%에 대하여 0.3 ~ 20질량%인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 10질량%인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 8질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0258] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상술한 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 적어도 포함하지만, 필요에 따라 추가로 다른 성분을 1종 또는 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 또한, 각 함유 성분은 각각 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0259] 이하에 다른 성분에 대해 설명한다.
- [0260] (다관능 티올 화합물)
- [0261] 상기 감광성 수지 조성물은 추가로 다관능 티올 화합물을 포함하고 있어도 된다. 측쇄에 중합성 불포화 결합을 포함하는 상기 알칼리 가용성 수지와 다관능 티올 화합물을 포함하면, 노광 또는 가열시에 엔티올 반응이 병발하여 가고 밀도가 향상될 수 있다. 특히 수지 중에 아크릴레이트성의 중합성 불포화 결합이 존재하는 경우, 양호하게 엔티올 반응이 진행된다.
- [0262] 상기 다관능 티올 화합물로서는 1분자 중에 메르캡토기를 2 이상 가지며, 분자량은 200 ~ 1000인 화합물이 바람직하고, 3 ~ 5관능의 2급 티올이 특히 바람직하다. 상기 감광성 수지 조성물이 이러한 다관능 티올 화합물을 첨가함으로써 경화성, 저장 안정성이 한층 더 향상될 수 있다.
- [0263] 상기 다관능 티올 화합물로서는 예를 들면 부탄디올 비스티오프로피오네이트, 에틸렌글리콜 비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판 트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캡토부틸레이트)(카렌즈(등록상표) PE-1), 1,4-비스(3-메르캡토부틸옥시)부탄(카렌즈 BD-1), 1,3,5-트리스(3-메르캡토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(카렌즈 NR-1) 등의 메르캡토프로피온산 유도체를 들 수 있다.
- [0264] 또한, 상기 다관능 티올 화합물로서는 분자 내에 수산기 및/또는 방향환을 가지지 않는 화합물이 바람직하다.
- [0265] 상기 다관능 티올 화합물의 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 카오주식회사 제품 「티오칼콜 20」, 쇼와덴코주식회사 제품 「카렌즈 MT(등록상표) PE1」, 「카렌즈 MT BD1」, 「카렌즈 MT NR1」, 「TPMB」, 「TEMB」, SC유기화학주식회사 제품 「TMMP」, 「TEMPIC」, 「PEMP」, 「EGMP-4」, 「DPMP」, 「TMMP II-20P」, 「PEMP II-20P」 등을 들 수 있다.
- [0266] 상기 다관능 티올 화합물의 함유량은 감광성 수지 조성물의 고형분 총량 100질량%에 대하여 0.3 ~ 15질량%인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 10질량%인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 8질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0267] (금속 산화물 입자)
- [0268] 상기 감광성 수지 조성물은 또한 금속 산화물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 감광성 수지 조성물이 금속 산화물 입자를 포함함으로써 굴절률이 높은 경화물을 부여할 수 있다. 또한, 광감도와 유전특성이 양호해진

다. 이 이유는 확실하지 않지만, 수지와 금속 산화물 입자의 굴절률차가 작아지면 노광시에 레일리 산란 등에 의한 광의 손실을 저감할 수 있기 때문이라고 추측할 수 있다. 감광성 수지 조성물에 금속 산화물 입자를 고충전해도 해상성을 손상시키지 않기 때문에 유전특성을 향상시킬 수 있다.

- [0269] 상기 금속 산화물 입자로서는 예를 들면 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Zn, B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Te 등의 원자를 포함하는 광투과성으로 굴절률이 높은 금속의 산화물 입자를 들 수 있다. 그 중에서도 상기 금속 산화물 입자는 보다 높은 굴절률의 경화물을 제공할 수 있는 점에서 Ti, Al, Zr, Zn, Sn, Ce, 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 나아가 높은 비유전율의 경화막을 제공할 수 있다는 관점에서는 Zr를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 고경도의 경화막을 제공할 수 있다는 관점에서는 Si를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0270] 상기 금속 산화물은 단일금속의 산화물이어도 되고, 2종 이상의 산화물의 고용체이어도 되고, 혹은 복합 산화물이어도 된다. 단일금속 산화물로서는 예를 들면 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ), 산화티타늄( $TiO_2$ ), 산화지르코늄( $ZrO_2$ ), 산화인듐( $In_2O_3$ ), 산화아연( $ZnO$ ), 산화주석( $SnO_2$ ), 산화란타넘( $La_2O_3$ ), 산화이트륨( $Y_2O_3$ ), 산화세륨( $CeO_2$ ), 산화마그네슘( $MgO$ ), 산화규소( $SiO_2$ ) 등을 들 수 있다. 2종 이상의 산화물의 고용체로서는 예를 들면 ITO, ATO 등을 들 수 있다. 복합 산화물로서는 예를 들면 티타늄산바륨( $BaTiO_3$ ), 회티탄석( $CaTiO_3$ ), 스피넬( $MgAl_2O_4$ ) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 고굴절률과 고비유전율 또는 고경도의 경화물을 제공할 수 있는 점에서 이산화지르코늄 입자( $ZrO_2$  입자) 및/또는 이산화규소 입자( $SiO_2$  입자)가 바람직하다.
- [0271] 상기 금속 산화물 입자는 감광성 수지 조성물 중에서의 분산성을 높일 수 있는 점에서 표면 수식된 금속 산화물 입자인 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물 입자의 표면 수식은 상기 금속 산화물 입자와 표면 수식제를 용매 중에서 혼합하는 방법이나 물 존재하에서 수열반응을 수행하는 방법 등의 공지의 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0272] 상기 표면 수식제로서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 커플링제, 계면활성제, 카르복실산 화합물 등을 들 수 있다. 표면 수식제는 1종만 사용해도 되고, 2종 이상 사용해도 된다.
- [0273] 그 중에서도 상기 금속 산화물 입자의 분산성을 보다 향상시키는 점에서 상기 표면 수식제로서는 카르복실산 화합물이 바람직하다.
- [0274] 상기 카르복실산 화합물로서는 예를 들면 치환기를 가지고 있어도 되는 카르복실산이나 (메타)아크릴산을 들 수 있다. 상기 치환기로서는 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 티오에스테르기, 티오에테르기, 카보네이트기, 우레탄기, 또는 우레아기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 카르복실산 화합물로서 아세트산, 부티르산, 발레르산, 핵산산, 헬탄산, 2-에틸헥산산, 2-메틸헥탄산, 4-메틸옥탄산, 살리실산, 나프텐산, 데칸산, 라우린산 등의 지방족 카르복실산이나 환상 카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0275] 상기 금속 산화물 입자로서는 일본공개특허 2013-216858호 공보에 기재된 금속 산화물 입자가 바람직하다.
- [0276] 상기 금속 산화물 입자의 결정자경은 바람직하게는 1 ~ 20nm이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 15nm이며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10nm이다. 상기 결정자경은 X선 회절 해석에 의해 구할 수 있다.
- [0277] 상기 금속 산화물 입자의 수평균 1차 입자경은 바람직하게는 30nm 미만이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 25nm이며, 더욱 바람직하게는 3 ~ 20nm이고, 보다 더욱 바람직하게는 5 ~ 20nm이며, 특히 바람직하게는 5 ~ 15nm이다. 상기 수평균 1차 입자경은 금속 산화물 입자를 투과형 전자 현미경(TEM), 전계 방사형 투과 전자 현미경(FE-TEM), 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM) 등으로 확대 관찰하고, 무작위로 100개의 입자를 선택하여 그 장축 방향의 길이를 측정하여 그 산술 평균을 구함으로써 결정할 수 있다.
- [0278] 상기 금속 산화물 입자의 굴절률은 바람직하게는 1.70 ~ 2.70이고, 보다 바람직하게는 1.90 ~ 2.70이다.
- [0279] 상기 금속 산화물 입자의 비표면적은 바람직하게는 10 ~ 400m<sup>2</sup>/g이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 200m<sup>2</sup>/g이며, 더욱 바람직하게는 30 ~ 150m<sup>2</sup>/g이다.
- [0280] 상기 금속 산화물 입자의 함유량은 알칼리 가용성 수지 조성물의 고형분 총량 100질량%에 대하여 5 ~ 95질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 90질량%인 것이 보다 바람직하며, 20 ~ 80질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0281] 상기 감광성 수지 조성물은 또한 필요에 따라 상술한 성분 이외의 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 상기 다른 성분으로서의 예를 들면 용제; 색재(안료, 염료); 분산제; 내열 향상제; 레벨링제; 현상조제; 실란계, 알루

미늄계, 티타늄계 등의 커플링제; 필터; 페놀 수지, 폴리비닐페놀, 에폭시 화합물, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지; 가스제; 중합 금지제; 자외선 흡수제; 산화 방지제; 소광제; 소포제; 대전 방지제; 슬립제; 표면 개질제; 요변화제; 요변조제; 퀴논디아지드 화합물; 다가 페놀 화합물; 양이온 중합성 화합물; 열산발생제; 등을 들 수 있다. 이들은 1종만 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 다른 성분은 공지의 것에서 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 그 사용량도 적절히 설정할 수 있다.

[0282] 또한, 상술한 제1 공정의 반응물(중간체)의 수지, 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 및 광중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물(감광성 수지 조성물(x)이라고도 칭함.)도 또한 본 발명의 하나이다.

[0283] 상기 감광성 수지 조성물(x)에 포함되는 알칼리 가용성 수지로서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 알칼리 가용성 수지를 이용할 수 있으며, 상술한 본 발명의 알칼리 가용성 수지를 이용해도 된다.

[0284] 상기 감광성 수지 조성물(x)에 포함되는 중합성 화합물 및 광중합 개시제로서는 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다. 이들 각 성분의 함유량은 상술과 동일해도 된다.

[0285] 상기 감광성 수지 조성물(x)은 또한 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 되고, 다른 성분으로서 상술한 감광성 수지 조성물과 같은 것을 들 수 있다. 이들 각 성분의 함유량은 적절히 설정할 수 있다.

[0286] 4. 감광성 수지 조성물의 제조 방법

[0287] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서 특별히 제한되지 않고 공지의 방법을 이용하면 되고, 예를 들면 상술한 각 함유 성분을 각종 혼합기나 분산기를 이용하여 혼합 분산하는 방법을 들 수 있다. 혼합·분산 공정은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법에 의해 수행하면 된다. 또한, 통상 수행되는 다른 공정을 더 포함하고 있어도 된다.

[0288] 그 중에서도 감광성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서 상술한 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에 의해 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량, 혹은 R<sup>1</sup>이 황 원자인 경우 중합성 불포화 결합 당량이 300 ~ 8000g/당량의 알칼리 가용성 수지를 제조하는 공정과, 얻어진 상기 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물 및 광중합 개시제를 혼합하는 공정을 포함하는 방법이 바람직하다. 이러한 감광성 수지 조성물의 제조 방법도 또한 본 발명의 하나이다.

[0289] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 또는 감광성 수지 조성물을 이용하면 굴절률이 높고 경화성이 우수한 경화물을 부여할 수 있다. 이러한 본 발명의 알칼리 가용성 수지 또는 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어진 경화물도 또한 본 발명의 하나이다.

[0290] 또한, 상술한 감광성 수지 조성물(x)도 굴절률이 높고 경화성이 우수한 경화물을 부여할 수 있다. 이러한 감광성 수지 조성물(x)의 경화물도 또한 본 발명의 하나이다.

[0291] 상기 경화물이 경화막인 경우, 그 막두께는 바람직하게는 0.1 ~ 50 μm이고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 40 μm이며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 30 μm이다.

[0292] 상기 경화물을 얻는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 이용하면 되고, 예를 들면 상술한 알칼리 가용성 수지 또는 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포 또는 성형한 것을 가열 또는 자외선 등의 활성 에너지선의 조사, 혹은 이들의 조합에 의해 경화시켜 경화물을 얻는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 경화물의 제조 방법으로서 기재 상에 상기 감광성 수지 조성물을 도포하여 도막을 형성하는 공정, 형성된 도막에 광조사하는 공정, 및 광조사한 도막을 가열하는 공정을 포함하는 방법이 바람직하다.

[0293] 상기 기재로서는 특별히 제한되지 않고, 목적이나 용도에 따라 적절히 선택하면 되고, 예를 들면 유리판, 플라스틱판 등 여러 가지의 재료로 이루어진 기재를 들 수 있다.

[0294] 상기 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하여 도막을 형성하는 방법으로서 특별히 제한되지 않고, 스핀 도포, 슬릿 도포, 롤 도포, 유연(流延) 도포 등의 공지의 방법으로 수행할 수 있다.

[0295] 상기 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포한 후 도포물을 건조시켜 도포막을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 건조는 공지의 방법으로 수행할 수 있고, 예를 들면 핫 플레이트, IR 오븐, 컨벡션 오븐 등을 이용하여 수행할 수 있다. 건조 조건은 포함되는 용매 성분의 비점, 경화 성분의 종류, 막두께, 건조기의 성능 등에 따라 적절히 선택되지만, 통상 50 ~ 160℃의 온도로 10초 ~ 300초간 수행하는 것이 적합하다.

[0296] 형성된 도막에 광조사하는 방법으로서 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법으로 수행할 수 있다. 광조사에 사

용되는 활성 광선의 광원으로서는 예를 들면 크세논램프, 할로겐램프, 텅스텐램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 형광 램프 등의 램프 광원, 아르곤이온 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저, 질소 레이저, 헬륨 카드뮴 레이저, 반도체 레이저 등의 레이저 광원 등을 들 수 있다.

[0297] 상기 도막에 광조사하는 경우, 포토마스크를 통하여 광조사를 수행해도 된다. 포토마스크로서 목적으로 하는 패턴에 따라 차광부가 형성된 마스크를 이용하면 된다.

[0298] 포토마스크를 통하여 광조사를 수행한 후, 현상액에 의해 현상 처리하여 미조사 부분을 제거하는 공정을 가지고 있어도 된다. 광조사에 의해 조사 부분은 경화되고, 경화물은 현상액에 대해 불용화 또는 난용화된다. 반면, 미조사 부분은 현상액에 용해되므로, 현상 처리에 의해 제거되어 패턴화된 경화막을 얻을 수 있다. 현상 처리는 통상 10 ~ 50℃의 현상 온도로 침지 현상, 스프레이 현상, 브러시 현상, 초음파 현상 등의 방법으로 수행할 수 있다.

[0299] 상기 현상액은 상기 감광성 수지 조성물을 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 통상 유기 용매나 알칼리성 수용액이 이용되며, 이들의 혼합물을 이용해도 된다. 또한, 현상액으로서 알칼리성 수용액을 이용하는 경우에는 현상 후 물로 세정하는 것이 바람직하다. 유기 용매나 알칼리성 수용액으로서는 예를 들면 일본공개특허 2015-157909호 공보에 기재된 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0300] 상기 광조사 후, 도막을 160℃ 이하에서 가열하는 것이 바람직하다. 도막의 가열 온도는 150℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 가열 온도의 하한으로서는 경화성을 유지할 수 있는 점에서 70℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 가열 온도는 바람직하게는 70 ~ 160℃, 보다 바람직하게는 80 ~ 150℃이다.

[0301] 가열 시간은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 5 ~ 60분간으로 하는 것이 적합하다. 또한, 가열 방법도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 핫 플레이트, 컨벡션 오븐, 고주파 가열기 등의 공지의 가열 기기를 이용하여 수행할 수 있다.

[0302] 5. 용도

[0303] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 경화성이 우수하고 높은 굴절률을 갖는 경화물을 얻을 수 있다. 그 때문에, 상기 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 경화성이나 높은 굴절률이 필요한 용도에 적합하게 이용할 수 있다.

[0304] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 또한 현상 속도가 빨라 현상성이 요구되는 용도에도 적합하게 이용할 수 있다. 그 때문에, 광학 재료용으로서 적합하게 사용되며, 레지스트용으로서 특히 적합하게 사용된다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 네거티브형용으로서도 포지티브형용으로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0305] 고굴절률인 본 발명의 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 예를 들면 자기 기록 재료, 촉매 재료, 자외선 흡수 재료, 치과 재료, 콘택트렌즈, 안내렌즈, 안경용 고굴절 렌즈, 광학적 컴퓨팅, 광 기억매체, 반사 방지막, 컨포멀 코팅, 마이크로 렌즈 어레이, 자동차용 톱코팅, 도료, 코팅제, 두발용 화장품, 구배 굴절률 광학 부품 및 동적 구배 굴절률 부품, 나노임프린트 재료, 광경화 플라스틱, 홀로그램 기록용 중합성 화합물, 유리의 표면 코팅제, 태양전지용 투명 코팅제, 플라스틱 렌즈, 인쇄판, 반도체 발광 소자(발광 다이오드, 유기 발광 다이오드, 레이저 다이오드), 도광로(평면 및 「파이버」 모두의 기하학적 형상), 반도체 소자, 광 확산 부재, 프리즘 시트, 하드코팅제, 광 배선 부재, 회절격자, LED 등의 봉지 재료, 감압 접착제, CCD/CMOS 등의 센서 소자나 디스플레이 등의 표시 소자에 이용되는 유리, 필름 및 시트의 표면에 이용하는 보호막, 액정 등의 화상 표시 부재와 플라스틱제 커버 패널의 맞추어붙임에 이용하는 광경화성 수지(OCR), 투명 전극 등에 사용하는 반사 보호막, 터치 패널의 ITO 전극의 골격 보임 방지를 위한 인덱스 매칭, 안티블로킹층, 디스플레이의 반사 방지막, 반도체의 층간 절연용 필름 등의 각종 용도에 널리 적용할 수 있다. 그 중에서도 본 발명의 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 반도체 부재 형성용 또는 광학 재료용 경화성 수지 또는 수지 조성물로서 적합하고, 특히 광학 재료용 경화성 수지 또는 수지 조성물로서 적합하다.

[0306] 본 발명에서 「광학 재료」란 광학 분야나 전기·전자 분야에서의 장치의 구성 부재 등에 사용되는 재료를 말하고, 예를 들면 액정·유기 EL·양자점·미니/마이크로 LED 표시장치/고체 촬상 소자/터치 패널식 표시장치 등에 이용되는 컬러 필터, 광추출층, 블랙 매트릭스, 포토스페이서, 블랙 컬럼 스페이서, 포토레지스트, 오버코팅, TFT용 평탄화층, TFT용 절연막, 광학 렌즈의 표면 코팅 등에 재료로서 사용되는 것을 말한다. 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 알칼리 가용성을 갖는 점에서 포토리소그래피를 적용하는 용도에도 적합하게 사용할 수 있고, 고

굴절, 고경도, 높은 투명성을 갖는 경화막이 될 수 있으므로, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 컬러 필터, 광취출층, 유기 EL 표시장치용 색변환층용의 경화성 수지 조성물인 것이 가장 바람직하다. 포토리소그래피가 가능하고 또한 투명성이 높은 고굴절 부재로서 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 적합하게 사용할 수 있다.

[0307] 그 중에서도 상기 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 표시장치용인 것이 바람직하고, 상기 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 표시장치용 부재 및 표시장기도 또한 본 발명의 하나이다.

[0308] 상기 알칼리 가용성 수지 및 감광성 수지 조성물은 그 밖에 잉크, 프린트 배선판, 절연막, 필름, 유기 보호막 등의 각종 광학 부재나 전기·전자기기 등의 구성 부재에 적합하게 사용할 수 있다.

[0309] **실시예**

[0310] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0311] 본 실시예에서 사용한 각종 평가 방법은 하기와 같다.

[0312] <중량 평균 분자량>

[0313] 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리스티렌을 표준물질로서 이용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구하였다. 측정 조건은 이하와 같다.

[0314] 장치: 겔 투과 크로마토그래피 장치 HLC-8320GPC(토소사 제품)

[0315] 컬럼: TSKgel SuperH2M-M(토소사 제품)

[0316] 검출기: 액체 크로마토그램용 RI 검출기

[0317] 측정 온도: 40℃

[0318] 용매: THF(테트라히드로퓨란)

[0319] 시료 농도: 0.05g/10cc

[0320] 샘플측 유량: 0.6ml/분

[0321] <산가>

[0322] 수지 용액을 3g 정칭(精秤)하여 아세톤 90g과 물 10g의 혼합 용매에 용해시키고, 0.1N의 KOH 수용액을 적정액으로서 이용하여 적정하였다. 적정은 자동 적정 장치(상품명: COM-555, 히라누마산업사 제품)를 이용하여 수행하고, 수지 용액의 산가와 수지 용액의 고형분으로부터 고형분 1g당 산가(mgKOH/g)를 구하였다.

[0323] 또한, 수지 용액의 고형분은 이하의 방법으로 구하였다. 즉, 수지 용액을 알루미늄 컵에 약 1g 칭량하고, 아세톤 약 3g을 추가하여 용해시킨 후, 상온에서 자연 건조시켰다. 그리고, 진공 건조기(EYELA사 제품, 상품명: VOS-301SD)를 이용하여 진공하에 140℃에서 1.5시간 건조한 후, 데시케이터 내에서 방냉하여 질량을 측정하였다. 그 질량 감소량으로부터 수지 용액의 고형분(질량%)을 계산하였다.

[0324] <중합성 불포화 결합 당량>

[0325] 수지 고형분의 질량(g)을 수지의 중합성 불포화 결합량(mol)으로 나눔으로써 구하였다.

[0326] <에폭시 당량>

[0327] JIS K7236:2001에 준거하는 방법으로 고형분 환산값을 구하였다.

[0328] <굴절률(수지)>

[0329] 표 1의 수지 용액을 스핀코터(미카사주식회사 제품, 1H-D7)를 이용하여 가로세로 5cm 유리 기관(소다 라임 유리 AS-2K, 토신리코사 제품) 상에 균일하게 도포하였다. 도포판을 90℃에서 3분간 건조시켜 적층체를 얻었다. 유리 기관의 단부에 부착되어 있는 수지 조성물을 제거한 후, 얻어진 적층체를 퍼펙트 오픈 항온기(에스펙사 제품)를 이용하여 95℃에서 60분간 가열 처리를 수행하고, 실온까지 냉각하여 도막 막두께 0.5 μm의 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 측정 시료로 하고, 하기의 장치를 이용하여 측정한 도막 간섭에 의한 반사율로부터 프레넬의 식에 기초하여 도막의 반사율 시뮬레이션을 수행함으로써 광과장 589nm에서의 도막의 굴절률의 값을 산출하였다.

- [0330] 장치: 필메트릭스사 제품 막두께 측정 시스템 F-20.
- [0331] 표준 파이버 스테이지 SS-1(스폿 지름 1.5mm).
- [0332] <굴절률(감광성 수지 조성물)>
- [0333] 표 2 및 표 4의 배합에 의한 감광성 수지 조성물을 스핀코터(미카사주식회사 제품, 1H-D7)를 이용하여 가로세로 5cm 유리 기판(소다 라임 유리 AS-2K, 토신리코사 제품) 상에 균일하게 도포하였다. 도포판을 90℃에서 3분간 건조시킨 후, 고압 수은등을 이용하여 100mJ로 노광을 수행함으로써 유리 기판 상에 도막이 형성된 적층체를 얻었다. 유리 기판의 단부에 부착되어 있는 수지 조성물을 제거한 후, 얻어진 적층체를 퍼펙트 오븐 향온기(에스펙사 제품)를 이용하여 95℃에서 60분간 가열 처리를 수행하고, 실온까지 냉각하여 도막 막두께 0.5μm의 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 측정 시료로서 이용하여 상술한 수지의 굴절률과 같은 방법으로 굴절률의 값을 구하였다.
- [0334] <내용제성>
- [0335] 표 3의 배합에 의한 감광성 수지 조성물을 가로세로 5cm의 유리 기판 상에 스핀코팅하고 100℃에서 3분간 건조 후, 고압 수은등을 이용하여 200mJ로 노광을 수행하고, 150℃에서 각각 40분간 열처리(후경화)를 수행하여 막두께 2μm의 경화막을 얻었다. 그리고, 그 경화막을 프로펠렌글리콜 모노메틸에테르(PGME) 20g에 40℃에서 10분간 침지한 후 취출하고, 경화막을 취출한 후의 침지액(PGME)에 대해 분광 광도계 UV3100(시마즈제작소 제품)로 흡광도를 측정하였다. 흡광도의 값이 클수록 침지액 중에 색재가 많이 용출된 것을 나타내고, 감광성 수지 조성물의 내용제성이 낮다고 평가하였다.
- [0336] <현상 속도>
- [0337] 감광성 수지 조성물을 가로세로 10cm의 유리 기판에 스핀코팅법에 의해 도포하고 가열 처리(90℃, 3분간)한 후, 도포막으로부터 50μm의 거리에 30μm의 라인 앤드 스페이스의 개구부를 마련한 포토마스크를 통하여 2.0kW의 초고압 수은 램프를 장착한 UV 얼라이너(다이니혼카켄사 제품, 상품명 「MA-1100」)에 의해 60mJ/cm<sup>2</sup>(365nm 조도 환산)의 노광량으로 노광을 수행하고, 0.05% 수산화칼륨 수용액을 스핀 현상기로 산포하여 미노광부를 용해, 제거하고, 남은 노광부를 순수로 10초간 수세함으로써 현상함으로써 현상성의 평가를 수행하였다.
- [0338] 구체적으로는 상기와 같이 포토마스크를 통하여 현상된 도포막을 표면조도계(료카시스템사 제품, 상품명 「VertScan2.0」)로 관찰하여 미노광부가 흐르는데 필요로 한 0.05% 수산화칼륨 수용액의 산포 시간을 현상 시간으로 하였다.
- [0339] ◎: 현상 시간 20초 미만
- [0340] ○: 현상 시간 20초 이상 30초 미만
- [0341] △: 현상 시간 30초 이상 40초 미만
- [0342] ×: 현상 시간 40초 이상
- [0343] <내후성>
- [0344] 표 4의 감광성 수지 조성물 용액을 스핀코터(미카사주식회사 제품, 1H-D7)를 이용하여 가로세로 5cm 유리 기판(소다 라임 유리 AS-2K, 토신리코사 제품) 상에 균일하게 도포하였다. 도포판을 100℃에서 3분간 건조시켜 적층체를 얻었다. 유리 기판의 단부에 부착되어 있는 수지 조성물을 제거한 후, 얻어진 적층체를 고압 수은등을 이용하여 100mJ로 노광을 수행하였다. 퍼펙트 오븐 향온기(에스펙사 제품)를 이용하여 230℃에서 30분간 가열 처리를 수행하고, 실온까지 냉각하여 도막 막두께 2μm의 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 측정 시료로 하고, 하기의 장치, 조건, 평가 방법을 이용하여 내후성 시험을 실시하였다.
- [0345] 장치: 크세논 웨더 미터 X25(스가시험기 제품)
- [0346] 조건: 조내 온도 50℃, 조내 습도 17%, 방사 조도 0.45kW/m<sup>2</sup>, 200시간
- [0347] 평가 방법: 필메트릭스사 제품 막두께 측정 시스템 F-20을 이용하여 시험 전후의 막두께 감소율(%)을 측정하였다. 수치가 작은 쪽이 내후성이 양호하다고 평가하였다.
- [0348] <질량 감소율의 측정>

- [0349] TG-DTA(열중량-시차열분석) 장치에 의해 공기 분위기하에 실온에서 800℃까지 10℃/분으로 지르코니아 입자를 승온하고, 해당 입자의 질량 감소율을 측정하였다. 이 질량 감소율에 의해 지르코니아 입자를 표면 수식하고 있는 화합물의 비율 및 지르코니아 입자의 비율을 구하였다.
- [0350] (실시 합성에 1) 알칼리 가용성 수지(A-1)의 제조
- [0351] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 132.1g, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(상품명 「YDCN-704A」, 닷테츠케미컬 & 머티리얼사 제품, 에폭시 당량 206g/당량)를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, o-페닐페놀을 102.1g(0.6몰), 트리페닐포스핀을 1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 28.8g(0.4몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 중합 금지제로서 안테이지 W-400(카와구치화학공업사 제품)을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 12.4g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 41.9g(0.42몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 108.2g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 771.7g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-1)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-1)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0352] (실시 합성에 2) 알칼리 가용성 수지(A-2)의 제조
- [0353] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 138.7g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, o-페닐페놀을 110.6g(0.65몰), p-히드록시페닐-2-에탄올을 6.9g(0.05몰), 트리페닐포스핀을 1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 21.6g(0.3몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 9.3g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 42.9g(0.43몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 110.8g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 790.5g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-2)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-2)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0354] (실시 합성에 3) 알칼리 가용성 수지(A-3)의 제조
- [0355] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 142.9g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, o-페닐페놀을 126.0g(0.74몰), p-히드록시페닐-2-에탄올을 1.4g(0.01몰), 트리페닐포스핀을 1.1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 18.0g(0.25몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 안테이지 W-400을 0.4g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 7.7g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 43.7g(0.44몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 112.8g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 804.7g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-3)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-3)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0356] (실시 합성에 4) 알칼리 가용성 수지(A-4)의 제조
- [0357] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 134.3g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, o-페닐페놀을 93.6g(0.55몰), p-히드록시페닐-2-에탄올을 13.8g(0.1몰), 트리페닐포스핀을 1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 25.2g(0.35몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 10.8g 투입

하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 29.6g(0.3몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 100.3g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 750.1g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-4)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-4)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0358] (실시 합성에 5) 알칼리 가용성 수지(A-5)의 제조

[0359] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 116.6g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, 티오페놀을 66.1g(0.6몰), 트리페닐포스핀을 0.9g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 28.8g(0.4몰), 트리페닐포스핀을 0.6g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 12.4g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 37.4g(0.37몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 96.6g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 689.2g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-5)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-5)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0360] (실시 합성에 6) 알칼리 가용성 수지(A-6)의 제조

[0361] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 203.6g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시 1몰) 넣고 가열하여 100℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 100℃가 된 후 30분 유지하고, 수지를 용해시켰다. 온도를 70℃로 냉각하면서 계 내를 질소 치환하였다. 티오페놀을 99.2g(0.9몰), 트리페닐포스핀을 0.2g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 5시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 7.2g(0.1몰), 트리페닐포스핀을 1.3g, 안테이지 W-400을 0.3g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 120℃에서 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 27.5g(0.275몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 23.5g 투입하고 110℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 284.9g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-6)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-6)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0362] (실시 합성에 7) 알칼리 가용성 수지(A-7)의 제조

[0363] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 215.9g, NC-7000-L(나프탈렌 함유 노볼락형 에폭시 수지, 니폰카야쿠 제품, 에폭시 당량 231.0g/당량)을 231g(에폭시 1몰) 넣고 가열하여 100℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 100℃가 된 후 30분 유지하고, 수지를 용해시켰다. 온도를 70℃로 냉각하면서 계 내를 질소 치환하였다. 티오페놀을 92.5g(0.84몰), 트리페닐포스핀을 0.2g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 5시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 11.5g(0.16몰), 트리페닐포스핀을 1.3g, 안테이지 W-400을 0.3g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 120℃에서 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 27.5g(0.275몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 27.2g 투입하고 110℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 303.9g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-7)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-7)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0364] (실시 합성에 8) 알칼리 가용성 수지(A-8)의 제조

[0365] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 135.6g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소 치환하고, p-페닐페놀을 108.9g(0.64몰), p-히드록시페닐-2-에탄올을 1.4g(0.01몰), 트리페닐포스핀을 1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 25.2g(0.35몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 10.8g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 테트라히드로 무수프탈산을 102.3g(0.67몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르

아세테이트를 149.5g 투입하고 100℃에서 10시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 904.1g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-8)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-8)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0366] (실시 합성에 9) 알칼리 가용성 수지(A-9)의 제조

[0367] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 135g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소 치환하고, o-페닐페놀을 102.1g(0.6몰), p-히드록시페닐-2-에탄올을 6.9g(0.05몰), 트리페닐포스핀을 1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 메타크릴산을 30.1g(0.35몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 12.9g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 57.5g(0.57몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 120.5g 투입하고 100℃에서 8시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 820.2g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-9)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-9)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0368] (실시 합성에 10) 알칼리 가용성 수지(A-10)의 제조

[0369] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 310.5g을 넣고 질소 치환한 후, 가열하여 90℃까지 승온하였다. 한편, 적하조(A)로서 비커에 메타크릴산 메틸(MMA) 70.0g, 메타크릴산글리시딜(GMA) 142.2g(에폭시기 1몰), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(니혼유시사 제품 「퍼부틸(등록상표) 0」) 4.2g을 교반 혼합한 것을 준비하고, 적하조(B)에 n-도데실메르캅탄(nDM) 2.1g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 7.8g을 교반 혼합한 것을 준비하였다. 반응조의 온도가 90℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 적하조로부터 3시간에 걸쳐 적하를 개시하고, 중합을 수행하였다. 적하 종료 후 1시간 반응조 내를 90℃로 유지한 후, 115℃까지 승온하고 90분간 숙성을 수행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 질소가스 버블링하에 티오페놀을 74.9g(0.68몰), 트리페닐포스핀을 0.9g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 23.1g(0.32몰), 트리페닐포스핀을 0.5g, 안테이지 W-400을 0.5g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 38.7g(0.39몰) 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 알칼리 가용성 수지 용액(A-10)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-10)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0370] (실시 합성에 11) 수지 중간체(A-11)의 제조

[0371] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 116.6g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, 티오페놀을 66.1g(0.6몰), 트리페닐포스핀을 0.9g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 28.8g(0.4몰), 트리페닐포스핀을 0.6g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 12.4g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 수지 중간체(A-11)를 얻었다. 얻어진 수지 중간체(A-11)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0372] (실시 합성에 12) 알칼리 가용성 수지(A-12)의 제조

[0373] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 181.5g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시기 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소가스 버블링에 의해 산소 농도가 0.5부피% 이하가 될 때까지 치환하고, 티오페놀을 66.1g(0.6몰), 트리페닐포스핀을 0.9g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 28.1g(0.39몰), 3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산을 2.8g(0.01몰), 트리페닐포스핀을 0.6g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 16.6g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙신산을 37.4g(0.37몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 24.3g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜

반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 290.8g 더 추가하여 알칼리 가용성 수지 용액(A-12)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(A-12)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0374] (비교 합성에 1) 비교용 알칼리 가용성 수지(B-1)의 제조

[0375] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 117.5g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소 치환하고, o-페닐페놀을 68.1g(0.4몰), 트리페닐포스핀을 1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 43.2g(0.6몰), 트리페닐포스핀을 0.6g, 안테이지 W-400을 0.3g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 18.5g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙산산을 39.5g(0.39몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 101.9g 투입하고 100℃에서 7시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 726.8g 더 추가하여 비교용 알칼리 가용성 수지 용액(B-1)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(B-1)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0376] (비교 합성에 2) 비교용 알칼리 가용성 수지(B-2)의 제조

[0377] 온도계, 교반기, 가스 도입관, 냉각관 및 적하조 도입구를 구비한 반응조에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 157.6g, 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 「YDCN-704A」를 206g(에폭시 1몰) 넣고 가열하여 120℃까지 승온하였다. 반응조의 온도가 120℃가 된 후, 이 온도를 유지하면서 계 내를 질소 치환하고, o-페닐페놀을 161.7g(0.95몰), 트리페닐포스핀을 1.1g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 8시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 그 후, 산소 농도 7%로 조정된 질소·공기 혼합 가스를 취입하면서 아크릴산을 3.6g(0.05몰), 트리페닐포스핀을 0.7g, 안테이지 W-400을 0.4g, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 1.5g 투입하여 부가 반응을 수행하고, 16시간 반응시켜 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각한 후, 무수숙산산을 46.2g(0.46몰), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 119.2g 투입하고 100℃에서 10시간 반응시켜 반응을 완결시키고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 850.4g 더 추가하여 비교용 알칼리 가용성 수지 용액(B-2)을 얻었다. 얻어진 알칼리 가용성 수지(B-2)의 각종 물성을 표 1에 나타낸다.

[0378] (실시예 1 ~ 12, 비교예 1 ~ 2)

[0379] 실시 합성에 1 ~ 12 및 비교 합성에 1 ~ 2의 수지를 이용하여 표 2에 나타내는 배합으로 감광성 수지 조성물을 조제하고, 수지의 굴절률을 상기의 방법으로 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0380] (실시예 13 ~ 39, 비교예 3 ~ 6)

[0381] 표 3 또는 표 4에 나타내는 배합(고형분량)으로 실시 합성에 및 비교 합성에에서 얻어진 수지 용액과 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트와 광중합 개시제(이르가큐어(등록상표) OXE-02, BASF사 제품)와 안료 분산체 1 또는 지르코니아 입자 분산액과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 혼합하여 감광성 수지 조성물 1 ~ 31을 얻었다. 상기 안료 분산체 1 및 지르코니아 입자 분산액은 하기의 방법에 의해 조제하였다.

[0382] (안료 분산체 1의 조제)

[0383] 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 12.9부, 분산제로서 디스파론 DA-7301을 0.4부, 색재로서 C.I. 피그먼트 그린 58을 2.25부, 및 C.I. 피그먼트 옐로우 138을 1.5부 혼합하고, 페인트 셰이커로 3시간 분산함으로써 안료 분산체 1을 얻었다.

[0384] (지르코니아 입자 분산액의 조제)

[0385] 제조예 1

[0386] (2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트로 피복된 피복형 산화지르코늄 나노 입자(피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1)의 제조)

[0387] 2-에틸헥산산지르코늄 미네랄 스피릿 용액(782g, 2-에틸헥산산지르코늄 함유율 44질량%, 다이이치키젠소화학공업사 제품)에 순수(268g)를 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 교반기가 부착된 오토클레이브 내에 넣고, 해당 오토클레이브 내의 분위기를 질소가스로 치환하였다. 그 후, 혼합액을 180℃까지 가열하고, 해당 온도에서 16시간 유지(오토클레이브 내 압력은 0.94MPa)하여 반응시켜 산화지르코늄 입자를 생성하였다. 이어서, 반응 후의 혼합액을 취출하고, 바닥부에 고인 침전물을 여별하여 아세톤으로 세정한 후에 건조하였다. 건조 후의 상기 침전물

(100g)을 톨루엔(800mL)에 분산시킨 바, 백탁 용액이 되었다. 다음으로, 정제 공정으로서 정량 여과지(어드밴텍 토요사 제품, No.5C)로 다시 여과하여 침전물 중의 조대 입자 등을 제거하였다. 나아가 여액을 감압 농축하여 톨루엔을 제거함으로써 백색의 산화지르코늄 나노 입자 1(피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1)을 회수하였다.

- [0388] 얻어진 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1의 결정 구조를 XRD 회절 패턴으로 확인한 바, 정방정과 단사정에 귀속되는 회절선이 검출되고, 회절선의 강도로부터 정방정과 단사정의 비율은 54/46이고, 그 입자경(결정자경)은 5nm이었다.
- [0389] 전자 현미경(니혼덴시사 제품 FE-TEM JEM-2100F TEM, 배율 60만배)에 의해 측정하여 얻어진 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1의 평균 입자경(수평균 1차 입자경)은 12nm이었다. 또한, 얻어진 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1을 적외 흡수 스펙트럼에 의해 분석한 바, C-H 유래의 흡수와 COOH 유래의 흡수를 확인할 수 있었다. 해당 흡수는 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1에서 표면을 피복하고 있는 2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트에 기인하는 것으로 생각된다.
- [0390] 추가로 상기 <질량 감소율의 측정>에 따라 측정된 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1의 질량 감소율은 12질량%이었다. 따라서, 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1에서 표면을 피복하고 있는 2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트는 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1 전체의 12질량%인 것을 알 수 있었다.
- [0391] 제조예 2
- [0392] (2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트와 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트로 피복된 산화지르코늄 나노 입자(피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 2)의 제조
- [0393] 상기 제조예 1에서 얻어진 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 1(10g)과 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트(1.5g)를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(12g, 이하 「PGMEA」라고 칭함) 중에서 균일 분산될 때까지 교반 혼합하였다. 다음으로, n-헥산(36g)을 첨가함으로써 분산 입자를 응집시켜 용액을 백탁시키고, 백탁액으로부터 응집 입자를 여과지에 의해 분리하였다. 그 후, 분리한 응집 입자를 n-헥산(36g) 중에 첨가 10분 교반 후, 응집 입자를 여과지에 의해 분리하고, 얻어진 입자를 실온에서 진공 건조함으로써, 2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트와 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트로 표면 처리된 산화지르코늄 나노 입자(피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 2)를 조제하였다.
- [0394] 얻어진 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 2를 중클로로포름에 분산시켜 측정 시료로 하고, <sup>1</sup>H-NMR에 의한 분석을 수행하였다. 그 결과, 2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트와 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트의 존재 몰비율이 24:76인 것을 알 수 있었다.
- [0395] 상기 <질량 감소율의 측정>에 따라 측정된 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 2의 질량 감소율은 18질량%이었다. 따라서, 피복형 산화지르코늄 입자를 피복하는 2-에틸헥산산 및/또는 2-에틸헥산산 유래의 카르복실레이트 및 2-아크릴로일옥시에틸석시네이트는 피복형 산화지르코늄 입자 전체의 18질량%인 것을 알 수 있었다.
- [0396] 상기에서 얻어진 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 2(7g), 메틸에틸케톤(3g), DISPER BYK-111(빅케미·재팬사 제품, 0.14g)을 배합하고 균일 교반함으로써 지르코니아 입자 분산액을 얻었다. 전자 현미경에 의해 측정된 상기 피복형 ZrO<sub>2</sub> 입자 2의 수평균 1차 입자경은 12nm이었다.
- [0397] 얻어진 감광성 수지 조성물 1 ~ 15를 이용하여 현상 속도와 내용제성을 상기의 방법으로 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0398] 얻어진 감광성 수지 조성물 16 ~ 31을 이용하여 현상 속도와 굴절률과 내후성을 상기의 방법으로 평가하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 1

수지No.	실시합성예												비교합성예	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
에폭시수지(%)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	B-1	B-2
	206	206	206	206	206	206	-	206	206	-	206	206	206	206
	-	-	-	-	-	-	231	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	214.3	-	-	-	-
	102.1	110.6	126.0	93.6	-	-	-	-	102.1	-	-	-	66.1	161.7
신화합물(%)	-	-	-	-	-	-	-	108.9	-	-	-	-	-	-
	-	6.9	1.4	13.8	-	-	-	1.4	6.9	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	66.1	99.2	92.5	-	-	74.9	66.1	66.1	-	-
	28.8	21.6	18.0	25.2	28.8	7.2	11.5	25.2	-	23.1	28.8	28.1	43.2	3.6
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.8	-
디염기산 무수물(%)	41.9	42.9	43.7	28.6	37.4	27.5	27.5	-	57.5	38.7	-	37.4	38.5	46.2
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	102.3	-	-	-	-	-	-
	6600	6600	6900	6400	5900	6100	7500	7700	7000	15000	5300	5300	6200	7300
	64	63	63	46	63	46	45	87	81	62	-	63	63	65
중합성 불포화 결합 당량(당량)	950	1290	1580	1050	850	3400	2280	1270	1150	1090	760	860	600	8360
	15000	16000	16000	15000	14000	15000	19000	18000	16000	18000	14000	14000	14000	17000
	1.60	1.61	1.61	1.60	1.63	1.64	1.64	1.61	1.61	1.58	1.64	1.63	1.57	1.61
95°C경도도의 결정률 (589nm)														

[0399]

[0400] 표 1 중의 기재는 하기를 나타낸다.

[0401] YDCN-704A: 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 206g/당량)

[0402] NC-7000-L: 나프탈렌 함유 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 231.0/당량)

표 2

	실시예												비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	
배합 (부)	A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	
B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	
광중합개시제	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
용매	고형분 농도가 20질량%가 되는 양														
100mJ노광→95°C경화도막의 굴절률 (589nm)	1.61	1.62	1.62	1.61	1.64	1.65	1.62	1.62	1.62	1.59	1.65	1.64	1.58	1.62	
평가															

[0403]

표 3

	실시예													비교예			
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	3	4		
배합 (부)	검광수지 조성물 No.																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
	A-1	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-2	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-3	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-4	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-5	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	25.0	-	-	-	
	A-6	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-7	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	
A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	10.0	-	-	-		
A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-		
B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-		
B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0		
중합성화합물	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0		
	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0		
광중합개시제	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0		
용매	프로판디올																
	모노메틸에테르아세테이트																
평가	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.06	0.01	0.015	0.03	0.02	0.29		
	△	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	x	○	◎	△	x		

고형분 농도가 20질량%가 되는 양

[0404]

표 4

배합 (부)	감광성수지조성물No.	실시예															비교예	
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	5	6	
수지	A-1	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-2	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-3	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-4	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-5	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	27.5	-	-	-	
	A-6	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	
	A-7	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	20.0	-	-	-	
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	
B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-		
B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-		
중합성화합물	디벤티에리트리톨	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	30.0	30.0	
	헥사이크릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
광중합개시제	이트기큐어OXE-02	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
지르코니아 입자 분산액	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
용매	프로필렌글리콜	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	모노메틸에터아세테이트	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
평가	100mJ노광→95℃경화도마의 굴절률 (589nm)	1.60	1.61	1.61	1.60	1.63	1.64	1.64	1.61	1.61	1.58	1.68	1.65	1.64	1.63	1.57	1.60	
	현상속도	△	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	x	○	△	x	
	내후성 마두개감소율(%)	18	16	14	17	8	7	9	16	16	10	6	6	5	4	40	37	

[0405]

[0406]

표 1 ~ 4로부터, 소정의 방향환 함유 구조와 중합성 불포화 결합 함유 구조를 가지며, 중합성 불포화 결합 당량이 700 ~ 8000g/당량인, 실시예의 알칼리 가용성 수지 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물의 경화물은 모두 1.6 정도의 고레벨의 굴절률이었다. 특히 황 원자와 벤젠환을 포함하는 구조를 갖는 수지가 고굴절률이 되었다. 금속 산화물 입자의 배합에 의해 현상 속도는 약간 악화되지만 굴절률은 더욱 향상되었다. 또한, 실시예의 알칼리 가용성 수지는 내용제성, 현상성도 양호하였다. 황 원자와 벤젠환을 포함하는 구조의 수지를 이용한 감광성 수지 조성물은 내후성이 양호하고, 나아가 라디칼 포착능을 갖는 관능기를 갖는 수지를 이용한 경우는 매우 양호한 결과가 되었다.

[0407]

또한, 실시 합성에 11의 수지 중간체(A-11)는 실시 합성에 5의 수지(A-5)의 합성 중간체로서, 알칼리 가용성을 가지지 않기 때문에, 본 수지의 단독 사용으로는 감광성 수지 조성물을 조정하였을 때의 현상성은 가지지 않지

만, 감광성 수지 조성물에 고굴절률성이나 높은 내용제성을 부여할 수 있다. 다른 알칼리 가용성 수지와 병용하였을 때에는 현상성도 우수한 감광성 수지 조성물을 조제할 수 있다.