



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054920
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08K 5/33 (2006.01)
G02B 5/20 (2022.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/105 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08K 5/33 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7041811
(22) 출원일자(국제) 2022년09월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033780
(87) 국제공개번호 WO 2023/038092
국제공개일자 2023년03월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-148439 2021년09월13일 일본(JP)

(71) 출원인
아티엔스 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오구 교바시 2초메 2반 1고
도요 비주얼 솔루션스 주식회사
일본국 도쿄도 츄오구 교바시 2초메 2반 1고
(72) 발명자
콘도 케이이치
일본국 1040031 도쿄도 츄오구 교바시 2초메 2반
1고 도요 비주얼 솔루션스 주식회사 내
사쿠라이 신타로
일본국 1040031 도쿄도 츄오구 교바시 2초메 2반
1고 도요 비주얼 솔루션스 주식회사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

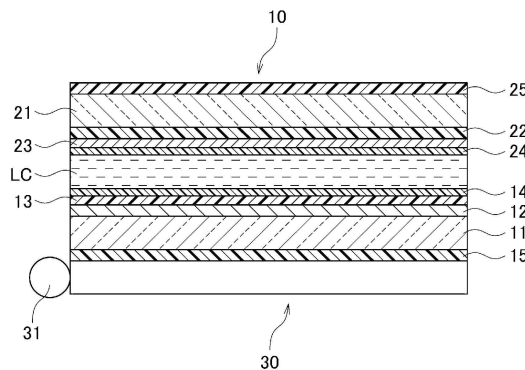
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 감광성 조성물, 그것을 이용한 경화막, 컬러 필터, 광학 필터, 화상 표시 장치, 고체 촬상 소자, 및 적외선 센서

(57) 요약

색소, 바인더 수지, 중합성 화합물, 광중합개시제, 수지형 분산제, 및 레벨링제를 포함하고, 상기 바인더 수지는, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지를 포함하고, 상기 광중합개시제는, 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하는, 감광성 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02B 5/20 (2022.01)
G03F 7/0007 (2013.01)
G03F 7/031 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)

카와오카 슈헤이

일본국 1040031 도쿄도 चु오쿠 교바시 2쵸메 2반
1고 도요 비주얼 솔루션스 주식회사 내

(72) 발명자

스즈키 슈페이

일본국 1040031 도쿄도 चु오쿠 교바시 2쵸메 2반
1고 도요 비주얼 솔루션스 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

색소, 바인더 수지, 중합성 화합물, 광중합개시제, 수지형 분산제, 및 레벨링제를 포함하고,
상기 바인더 수지는, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지를 포함하고,
상기 광중합개시제는, 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하는, 감광성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감광성 조성물을 도공하고, 90℃에서 1분간 건조하여 두께 3 μ m의 피막을 형성하고, 조도 500mW / cm², 조사량 200mJ / cm²로 자외선 노광한 후, 90℃에서 30분간 가열하여 형성한 경화막의 잔막률은, 75% 이상인, 감광성 조성물.

잔막률 = (90℃에서 30분간 가열하여 형성한 경화막의 두께) $\div$ (90℃에서 30분간 가열하기 전의 자외선 노광한 경화막의 두께) $\times$ 100

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합성 화합물은, 알칼리 가용성기 함유 중합성 화합물을 포함하는, 감광성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지형 분산제는, 산성 수지형 분산제를 포함하는, 감광성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 산성 수지형 분산제는, 광가교성 산성 수지형 분산제를 포함하는, 감광성 조성물.

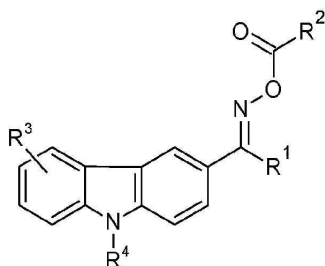
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

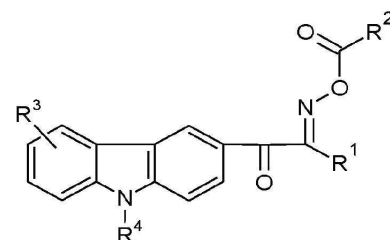
상기 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제는, 하기 일반식(1), 일반식(2), 일반식(3), 일반식(4), 일반식(5), 일반식(6), 및 일반식(7)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조의 화합물을 포함하는, 감광성 조성물.

[화 1]

일반식 (1)



일반식 (2)

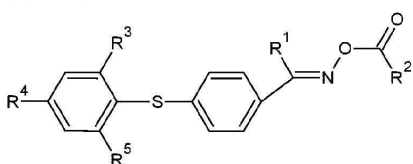


[일반식(1)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 2 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 은, $-\text{COR}^5$, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술폰기를 나타낸다. R^5 은, 치환기를 갖는 페닐기, 및 티에닐기를 나타낸다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기이다. 상기 $R^1 \sim R^4$ 의 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^4$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기 R^6 로 치환되어 있어도 좋다. R^6 은 할로젠 원자, 불소 원자, 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 술폰기, 및 페닐기를 나타낸다.

일반식(2)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 은, 수소 원자, O-아실옥심 구조를 갖는 기, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 아세톡시기 또는 술폰기를 나타낸다. 상기 $R^1 \sim R^3$ 의 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기이다. R^4 로 표시되는 아릴기, 아릴알킬기의 수소 원자는, R^{21} , $-\text{OR}^{21}$, $-\text{COR}^{21}$, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 또는 $-\text{COOR}_{21}$ 로 더 치환되어 있어도 좋고, R^{21} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기를 나타내고, R^{21} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기의 수소 원자는, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 수산기 또는 카복시기로 더 치환되어 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^4$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.]

[화 2]

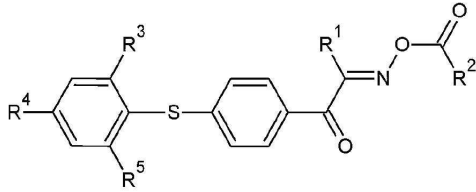
일반식 (3)



[일반식(3)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 , R^5 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술폰기를 나타낸다. 상기 $R^1 \sim R^3$ 의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 4 ~ 20의 복소환기, 또는 $-\text{COR}^6$ 을 나타낸다. R^6 은 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기, 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타낸다. 또, $R^1 \sim R^6$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.]

[화 3]

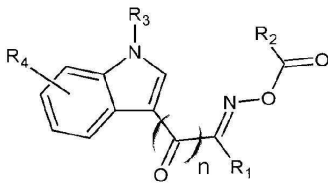
일반식 (4)



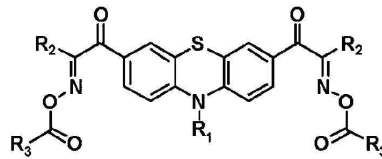
[일반식(4)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 , R^5 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술폰기를 나타낸다. R^4 은 수소 원자 또는 알콕시기이며, 상기 알콕시기는, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 수산기를 포함하고 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^5$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.]

[화 4]

일반식 (5)



일반식 (6)



[일반식(5)에서, R_1 및 R_2 은, 각각 독립적으로, R_{11} 또는 $-\text{COR}_{11}$ 을 나타내고,

R_{11} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_{11} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고,

R_3 은, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_3 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고, R_3 로 표시되는 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 수소 원자는, R_{21} , $-\text{OR}_{21}$, $-\text{COR}_{21}$, $-\text{SR}_{21}$, $-\text{NR}_{22}\text{R}_{23}$, $-\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$, $-\text{NR}_{22}-\text{OR}_{23}$, $-\text{NCOR}_{22}-\text{OCOR}_{23}$, $-\text{NR}_{22}\text{COR}_{21}$, $-\text{OCOR}_{21}$, $-\text{SCOR}_{21}$, $-\text{OCSR}_{21}$, $-\text{COSR}_{21}$, $-\text{CSOR}_{21}$, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 또는 $-\text{COOR}_{21}$ 로 더 치환되어 있어도 좋고,

R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 수소 원자는, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 수산기 또는 카르복시기로 더 치환되어 있어도 좋고, R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬렌 부분은, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NR}_{24}-$, $-\text{NR}_{24}\text{CO}-$, $-\text{NR}_{24}\text{COO}-$, $-\text{OCONR}_{24}-$, $-\text{SCO}-$, $-\text{COS}-$, $-\text{OCS}-$ 또는 $-\text{CSO}-$ 를, 산소 원자가 서로 이웃하지 않는 조건으로 1 ~ 5개 포함하고 있어도 좋고,

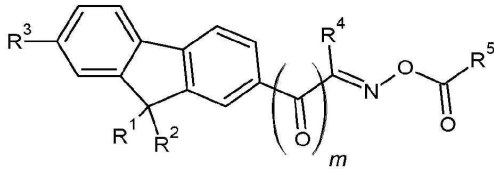
R_{24} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_{24} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고,

R_4 은, 수소 원자, 수산기, 시아노기, 니트로기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, n 은, 0 또는 1을 나타낸다.

[일반식(6)에서, R_1 , R_2 및 R_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 3 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20의 아릴기, 탄소수 1 ~ 20의 알콕시기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타낸다.]

[화 5]

일반식(7)



[일반식(7)에서, R^1 및 R^2 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 3 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20의 아릴기이며,

R^3 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 아세톡시기 또는 술포기를 나타낸다.

R^4 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 치환기를 가져도 되는 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기를 나타낸다. m 은 0 또는 1이다.]

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 조성물의 경화물인, 경화막.

청구항 8

제7항에 기재된 경화막을 갖는, 컬러 필터.

청구항 9

제7항에 기재된 경화막을 갖는, 광학 필터.

청구항 10

제7항에 기재된 경화막을 갖는, 화상 표시 장치.

청구항 11

제7항에 기재된 경화막을 갖는, 고체 촬상 소자.

청구항 12

제7항에 기재된 경화막을 갖는, 적외선 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 실시형태는, 저온 경화가 가능한 감광성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 모바일 기기 또는 텔레비전의 표시 소자로서, 종래의 액정 표시 소자에 대해, 박형화, 플렉서블화에 유리하고, 원리적으로 광 이용 효율이 높은 유기 EL 표시 소자가 주목받고 있다. 옥외에서의 사용이 상정되는 모바일 기기 용도의 유기 EL 표시 소자는 외광의 반사에 의한 시인성의 저하를 방지하기 위해, 반사 방지막으로서

원편광판을 구비하고 있다. 그러나, 이 원편광판은 외광뿐만 아니라 유기 EL이 발광하는 광도 컷해 버리기 때문에, 광의 이용 효율이 크게 저하된다. 또한 소자의 두께가 증가함으로써, 박형화, 플렉서블화라는 관점에서도 불리해진다. 그 때문에, 원편광판을 이용하지 않아도, 옥외에서의 시인성이 양호한 유기 EL 표시 소자의 개발이 진행되고 있다. 특허문헌 1에는 원편광판 대신에 컬러 필터를 이용하는 플렉서블 디스플레이가 개시되어 있다.

[0003] 상술한 유기 EL 표시 소자를 적층한 표시 장치에는 외광 반사를 억제하기 위한 컬러 필터가 적층된다. 유기 발광층은 내열성이 낮기 때문에, 유기 EL 소자 상에 컬러 필터의 착색 화소를 형성하려면, 저온에서 소성(燒成)할 필요가 있다. 종래의 액정 표시 소자에 적층되는 컬러 필터의 착색 화소는 230℃로 매우 고온에서 소성하고 있었지만, 보다 저온, 예를 들면, 100℃ 이하에서 소성하는 경우가 있다. 그러나, 착색 화소의 소성 온도를 낮추면, 경화가 불충분해져, 다음 공정의 착색 화소 형성 시에, 도공한 착색 조성물에 포함되는 용제에 의한 착색 화소의 벗겨짐이나 표면 거칠기와 같은 문제가 발생해 버린다. 한편, 노광량을 올린 경우에 있어서는, 착색 화소에 포함되는 가교 성분의 반응이 진행되어, 경화는 진행되지만, 양호한 패턴 형상으로 하는 것은 매우 곤란하다.

[0004] 상기 문제를 해결하기 위해, 저온에서 경화시켜도 내용제성이 우수한 경화 도막을 부여하는 감광성 수지 조성물로서 블록 이소시아나토기를 갖는 알칼리 가용성 수지와 반응성 희석제를 포함하는 조성물(특허문헌 2), 블록 이소시아나토기를 갖는 알칼리 가용성 수지에 히드록시기를 포함하는 다관능 티올을 포함하는 조성물(특허문헌 3), 및 특정의 블록 구조를 갖는 이소시아나토기와 수산기를 동일 성분 또는 이종 성분 중에 포함하는 조성물(특허문헌 4)이 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 특허문헌 1 ~ 4에 기재된 어느 조성물도, 현상성, 기재 밀착성, 패턴 형상, 저온 소성 공정 후의 내용제성 모두를 만족하는 것은 아니다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2013-0134494호 공보
(특허문헌 0002) 국제공개 제2019 / 026547호
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2016-084464호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2021-102759호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 실시형태는, 현상성, 기재 밀착성, 패턴 형상, 저온 소성 공정 후의 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 감광성 조성물의 제공을 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 감광성 조성물의 경화물인 경화막, 그리고 경화막을 갖는 컬러 필터, 광학 필터, 화상 표시 장치, 고체 촬상 소자, 및 적외선 센서의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시형태는, 색소, 바인더 수지, 중합성 화합물, 광중합개시제, 수지형 분산제, 및 레벨링제를 포함하고, 상기 바인더 수지는, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지를 포함하고, 상기 광중합개시제는, 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제를 포함하는, 감광성 조성물에 관한 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기 감광성 조성물을 도공하고, 90℃에서 1분간 건조하여 두께 3 μ m의 피막을 형성하고, 조도 500mW / cm², 조사량 200mJ / cm²로 자외선 노광한 후, 90℃에서 30분간 가열하여 형성한 경화막의 잔막률은, 75% 이상인, 상기의 감광성 조성물에 관한 것이다. 잔막률은, 90℃에서 30분간 가열하여 형성한 경화막의 두께를 90℃에서 30분간 가열하기 전의 자외선 노광한 경화막의 두께로 제산(除算)하여 구한 값을 말한다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기 중합성 화합물이, 알칼리 가용성기 함유 중합성 화합물을 포함하는, 상기의 감광성 조성물에 관한 것이다.

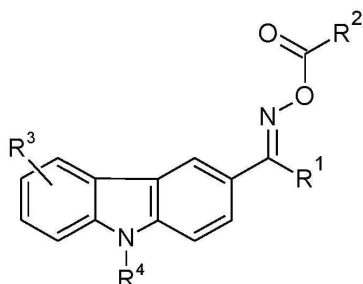
[0011] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기 수지형 분산제가, 산성 수지형 분산제를 포함하는, 상기의 감광성 조성물에 관한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기 산성 수지형 분산제가, 광가교성 산성 수지형 분산제를 포함하는, 상기의 감광성 조성물에 관한 것이다.

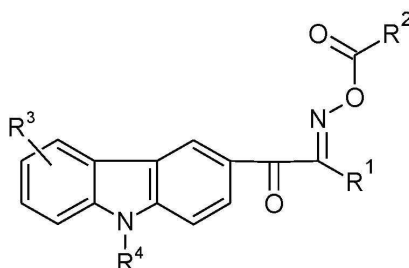
[0013] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제가, 하기 일반식(1), 일반식(2), 일반식(3), 일반식(4), 일반식(5), 일반식(6), 및 일반식(7)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조의 화합물을 포함하는, 상기의 감광성 조성물에 관한 것이다.

[0014] [화 1]

일반식 (1)



일반식 (2)



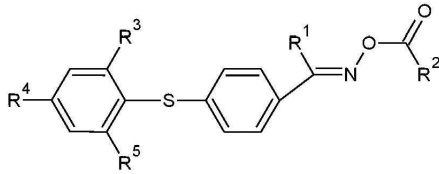
[0015]

[0016] [일반식(1)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 2 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상(環狀)의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 은, $-COR^5$, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술포기를 나타낸다. R^5 은, 치환기를 갖는 페닐기, 및 티에닐기를 나타낸다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기이다. 상기 $R^1 \sim R^4$ 의 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^4$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기 R^6 로 치환되어 있어도 좋다. R^6 은 할로젠 원자, 불소 원자, 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 술포기, 및 페닐기를 나타낸다.]

[0017] 일반식(2)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 은, 수소 원자, 0-아실옥심 구조를 갖는 기, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 아세톡시기 또는 술포기를 나타낸다. 상기 $R^1 \sim R^3$ 의 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기이다. R^4 로 표시되는 아릴기, 아릴알킬기의 수소 원자는, 또한 R^{21} , $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 또는 $-COOR^{21}$ 로 치환되어 있어도 좋고, R^{21} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기를 나타내고, R^{21} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기의 수소 원자는, 또한 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 수산기 또는 카르복시기로 치환되어 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^4$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.]

[0018] [화 2]

일반식 (3)

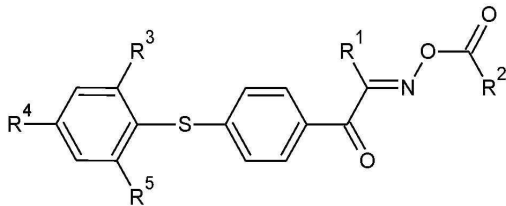


[0019]

[0020] [일반식(3)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 , R^5 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술포기를 나타낸다. 상기 $R^1 \sim R^3$ 의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 4 ~ 20의 복소환기, 또는 $-\text{COR}^6$ 을 나타낸다. R^6 은 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기, 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타낸다. 또, $R^1 \sim R^6$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.]

[0021] [화 3]

일반식 (4)

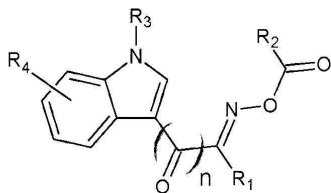


[0022]

[0023] [일반식(4)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 , R^5 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술포기를 나타낸다. R^4 은 수소 원자 또는 알콕시기이며, 상기 알콕시기는, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 수산기를 포함하고 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^5$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.]

[0024] [화 4]

일반식 (5)



[0025]

[0026] [일반식(5)에서, R_1 및 R_2 은, 각각 독립적으로, R_{11} 또는 $-\text{COR}_{11}$ 을 나타내고,

[0027] R_{11} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소

수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R₁₁로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고,

[0028] R₃은, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R₃로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고, R₃로 표시되는 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 수소 원자는, 또한 R₂₁, -OR₂₁, -COR₂₁, -SR₂₁, -NR₂₂R₂₃, -CONR₂₂R₂₃, -NR₂₂-OR₂₃, -NCOR₂₂-OCOR₂₃, -NR₂₂COR₂₁, -OCOR₂₁, -SCOR₂₁, -OCSR₂₁, -COSR₂₁, -CSOR₂₁, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 또는 -COOR₂₁로 치환되어 있어도 좋고,

[0029] R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 수소 원자는, 또한 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 수산기 또는 카르복시기로 치환되어 있어도 좋고, R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬렌 부분은, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NR₂₄-, -NR₂₄CO-, -NR₂₄COO-, -OCONR₂₄-, -SCO-, -COS-, -OCS- 또는 -CSO-를, 산소 원자가 서로 이웃하지 않는 조건으로 1 ~ 5개 포함하고 있어도 좋고,

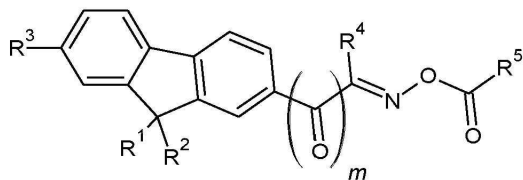
[0030] R₂₄은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R₂₄로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고,

[0031] R₄은, 수소 원자, 수산기, 시아노기, 니트로기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, n은, 0 또는 1을 나타낸다.

[0032] [일반식(6)에서, R₁, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 3 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20의 아릴기, 탄소수 1 ~ 20의 알콕시기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타낸다.]

[0033] [화 5]

일반식 (7)



[0034]

[0035] [일반식(7)에서, R¹ 및 R²은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 3 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20의 아릴기이며,

[0036] R³은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 아세톡시기 또는 술포기를 나타낸다.

[0037] R⁴은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 치환기를 가져도 되는 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기를 나타낸다. m은 0 또는 1이다.]

[0038] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 감광성 조성물의 경화물인, 경화막에 관한 것이다.

[0039] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 경화막을 갖는, 컬러 필터에 관한 것이다.

[0040] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 경화막을 갖는, 광학 필터에 관한 것이다.

[0041] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 경화막을 갖는, 화상 표시 장치에 관한 것이다.

[0042] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 경화막을 갖는, 고체 촬상 소자에 관한 것이다.

[0043] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태는, 상기의 경화막을 갖는, 적외선 센서에 관한 것이다.

발명의 효과

[0044] 상기의 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 현상성, 기재 밀착성, 패턴 형상, 저온 소성 공정 후의 내용제성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 감광성 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태에 의하면, 감광성 조성물의 경화물인 경화막, 그리고 경화막을 갖는 컬러 필터, 광학 필터, 화상 표시 장치, 고체 촬상 소자, 및 적외선 센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은, 본 실시형태의 경화막을 구비한 화상 표시 장치의 개략 단면도를 나타낸다.

도 2는, 본 실시형태의 경화막을 구비한 적외선 센서의 개략 단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 본 발명의 감광성 조성물을 실시하기 위한 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시형태는, 이하의 실시형태에 제한되는 것은 아니고, 과제를 해결 가능한 범위 내에서 변형하여 실시할 수 있다.

[0047] 본 명세서에서, 「(메타)아크릴로일」, 「(메타)아크릴」, 「(메타)아크릴산」, 「(메타)아크릴레이트」, 또는 「(메타)아크릴아미드」란, 특별히 설명이 없는 한, 각각, 「아크릴로일 및 / 또는 메타아크릴로일」, 「아크릴 및 / 또는 메타아크릴」, 「아크릴산 및 / 또는 메타아크릴산」, 「아크릴레이트 및 / 또는 메타아크릴레이트」, 또는 「아크릴아미드 및 / 또는 메타아크릴아미드」를 의미한다. 또한, 「C.I.」는, 컬러 인덱스(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 발행)를 의미한다.

[0048] 중합성 불포화기는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 기이다. 단량체는, 중합에 의해 수지를 형성할 수 있는 에틸렌성 불포화 결합 함유 화합물이다. 단량체는, 미반응의 화합물이며, 단량체 단위는, 단량체를 중합 후에 수지를 형성하고 있는 부분 구조이다.

[0049] 본 실시형태에 있어서의 화합물의 분자량은, 분자량을 특정할 수 있는 저분자 화합물에 대해서는, 계산에 의해 산출한 값, 혹은 ESI-MS(일렉트로 스프레이 이온화 질량 분석법)에 의해 측정된 분자량이며, 분자량의 분포를 가지는 화합물에 대해서는, 테트라히드로푸란을 용제로 한 경우의 겔퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.

[0050] [감광성 조성물]

[0051] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 포토리소그래피법에 의한 패턴 형성 후에 180℃ 이하의 가열 공정에서 형성한 경화막을 갖는 컬러 필터 또는 광학 필터의 경화막 형성에 사용할 수 있다. 감광성 조성물은, 색소(이하, 「색소(A)」라고도 기재함), 바인더 수지(이하, 「바인더 수지(B)」라고도 기재함), 중합성 화합물(이하, 「중합성 화합물(C)」이라고도 기재함), 광중합개시제(이하, 「광중합개시제(D)」라고도 기재함), 수지형 분산제(이하, 「수지형 분산제(Z)」라고도 기재함), 및 레벨링제(이하, 「레벨링제(E)」라고도 기재함)를 포함한다. 바인더 수지(B)가 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(이하, 「알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)」라고도 기재함)를 포함하고, 광중합개시제(D)가 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(이하, 「0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1)」라고도 기재함)를 포함한다.

[0052] [색소(A)]

[0053] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 색소(A)를 함유한다. 이에 따라, 각 파장 영역의 투과율의 제어를 할 수 있고, 감광성 조성물의 경화물인 경화막의 투과 파장을 제어하기 쉬워진다. 또, 투과율의 제어를 하는 것은 가시 영역 이외여도 좋고, 투과율의 제어를 하고 있으면 무색 투명해도 좋다.

[0054] 색소(A)는, 안료, 염료, 근적외선 흡수 색소 중 어느 것이어도 좋다. 이들은 병용할 수 있다.

[0055] (안료)

[0056] 안료는, 컬러 인덱스에 있어서 피그먼트로 분류되고 있는 화합물이다. 안료는, 예를 들면, 적색 안료, 등색 안료, 청색 안료, 녹색 안료, 청색 안료, 자색 안료, 흑색 안료 등을 들 수 있다.

[0057] 적색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23,

31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:2, 53:3, 57, 57:1, 57:2, 58:4, 60, 63, 63:1, 63:2, 64, 64:1, 68, 69, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 83, 88, 90:1, 101, 101:1, 104, 108, 108:1, 109, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 291, 295, 296, 일본 특허공개 2014-134712호 공보에 기재된 안료, 일본 특허 제6368844호 공보에 기재된 안료 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성, 내광성, 및 투과율의 관점에서, C.I. 피그먼트 레드 48:1, 122, 177, 224, 242, 269, 254, 291, 295, 296, 일본 특허공개 2014-134712호 공보에 기재된 안료, 일본 특허 제6368844호 공보에 기재된 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 레드 177, 254, 291, 295, 296, 일본 특허공개 2014-134712호 공보에 기재된 안료, 일본 특허 제6368844호 공보에 기재된 안료가 더 바람직하다.

[0058] 등색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 오렌지 36, 38, 43, 64, 71, 73 등을 들 수 있다.

[0059] 황색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 192, 193, 194, 196, 198, 199, 213, 214, 231, 233, 일본 특허공개 2012-226110호 공보에 기재된 안료, 일본 특허공개 2017-171915호 공보에 기재된 안료 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 옐로우 138, 139, 150, 185, 231, 233, 일본 특허공개 2012-226110호 공보에 기재된 안료, 일본 특허공개 2017-171915호 공보에 기재된 안료가 바람직하다.

[0060] 녹색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 37, 45, 48, 50, 51, 54, 55, 58, 59, 62, 63 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 58, 59, 62, 63이 바람직하다.

[0061] 청색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 블루 1, 1:2, 9, 14, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56:1, 60, 61, 61:1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6이 바람직하다.

[0062] 자색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1:1, 2, 2:2, 3, 3:1, 3:3, 5, 5:1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 23이 바람직하다.

[0063] 흑색 안료는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 블랙 1, 6, 7, 12, 20, 31 등을 들 수 있다. 또한, 적색 안료, 황색 안료, 청색 안료, 녹색 안료, 및 자색 안료에서 선택되는 적어도 2종 이상의 안료를 이용하여 흑색 착색제로 해도 된다.

[0064] 안료의 일종인 무기 안료는, 예를 들면, 산화티탄, 황산바륨, 아연화(亞鉛華), 황산납, 황색 납, 아연 옐로우, 벵갈라(적색 산화철(III)), 카드뮴 레드, 군청, 감청, 산화크롬 그린, 코발트 그린, 엠버, 합성 철흑 등을 들 수 있다.

[0065] (염료)

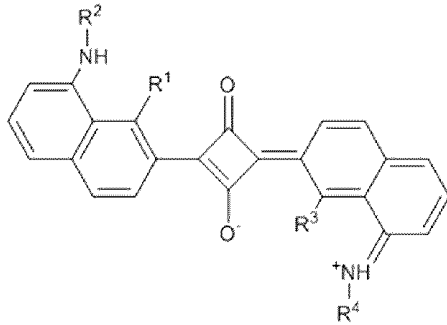
[0066] 염료는, 예를 들면, 산성 염료, 직접 염료, 염기성 염료, 조염 염료, 유용성(油溶性) 염료, 분산 염료, 반응 염료, 매염 염료, 건염 염료, 황화 염료 등을 들 수 있다. 또한, 이들 유도체, 및 염료를 레이크화한 레이크 안료도 색소(A)에 이용할 수 있다.

[0067] 산성 염료는, 설펡산 및 카르복시산 등의 산성기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 산성 염료와, 4급 암모늄염 화합물, 3급 아민 화합물, 2급 아민 화합물, 또는 1급 아민 화합물 등의 함질소 화합물과의 염인 조염 화합물을 색소(A)에 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 관능기를 갖는 수지 성분과 산성 염료와의 염인 조염 화합물도 바람직하다. 또한, 조염 화합물은, 설펡아미드화하여 설펡산아미드 화합물로 변성함으로써 내성(내광성, 내용제성)이 우수한 감광성 조성물을 얻기 쉽다.

- [0068] 또한, 산성 염료와 오늄염기를 갖는 화합물과의 조염 화합물도, 내성(내광성, 용제 내성)이 우수하기 때문에 바람직하다. 또, 오늄염기를 갖는 화합물은, 양이온성기를 갖는 수지가 바람직하다.
- [0069] 염기성 염료는, 그대로도 사용할 수 있지만, 유기산 및 과염소산, 그리고 그 금속염과 염을 형성하는 조염 화합물이 바람직하다. 염기성 염료의 조염 화합물은, 내성(내광성, 내용제성) 및 안료와의 친화성이 우수하기 때문에 바람직하다. 또한, 염기성 염료의 조염 화합물에 있어서, 카운터 이온으로서 작용하는 음이온 성분은, 유기 설폰산, 유기 황산, 불소기 함유 인 음이온 화합물, 불소기 함유 붕소 음이온 화합물, 시아노기 함유 질소 음이온 화합물, 할로젠화 탄화수소기를 갖는 유기산의 공역염기를 갖는 음이온 화합물, 산성 염료를 조염한 조염 화합물이 바람직하다. 또, 조염 화합물은, 분자 중에 중합성 불포화기를 함유하면 내성이 보다 향상된다.
- [0070] 염료의 화학 구조는, 예를 들면, 아조계 염료, 디아아조계 염료, 아조메틴계 염료(인도아닐린계 염료, 인도페놀계 염료 등), 디피로메텐계 염료, 퀴논계 염료(벤조퀴논계 염료, 나프토퀴논계 염료, 안트라퀴논계 염료, 안트라피리돈계 염료 등), 카르보늄계 염료(디페닐메탄계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 크산텐계 염료, 아크리딘계 염료 등), 퀴논이민계 염료(옥사진계 염료, 티아진계 염료 등), 아진계 염료, 폴리메틴계 염료(옥소놀계 염료, 멜로시아닌계 염료, 아릴리텐계 염료, 스티릴계 염료, 시아닌계 염료, 스쿠아릴륨계 염료, 클로코늄계 염료 등), 퀴노프탈론계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 서브프탈로시아닌계 염료, 페리논계 염료, 인디고계 염료, 티오인디고계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 니트로소계 염료, 로다민계 염료, 및 그들의 금속 착체계 염료 등에서 선택되는 염료에 유래하는 색소 구조를 들 수 있다.
- [0071] 이들 중에서도, 색상, 색 분리성, 색 불균일 등의 색 특성의 관점에서, 아조계 염료, 크산텐계 염료, 시아닌계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 안트라퀴논계 염료, 디피로메텐계 염료, 스쿠아릴륨계 염료, 퀴노프탈론계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 서브프탈로시아닌계 염료에서 선택되는 색소에 유래하는 색소 구조가 바람직하고, 크산텐계 염료, 시아닌계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 안트라퀴논계 염료, 디피로메텐계 염료, 프탈로시아닌계 염료에서 선택되는 색소에 유래하는 색소 구조가 보다 바람직하다.
- [0072] (근적외선 흡수 색소)
- [0073] 근적외선 흡수 색소는, 파장 700 ~ 2,000nm의 범위에 극대 흡수를 갖는 화합물이다. 근적외선 흡수 색소는, 안료(근적외선 흡수 안료라고도 함) 또는 염료(근적외선 흡수 염료라고도 함)이다. 또한, 근적외선 흡수 안료와 근적외선 흡수 염료를 병용해도 된다. 또, 근적외선 흡수 색소는, 내열성의 관점에서, 근적외선 흡수 안료가 바람직하다.
- [0074] 근적외선 흡수 안료의 용해도는, 25℃의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100g에 대하여 2g 미만이 바람직하고, 1g 미만이 보다 바람직하고, 0.5g 이하가 더 바람직하다.
- [0075] 근적외선 흡수 색소는, 예를 들면, 시아닌 화합물, 프탈로시아닌 화합물, 나프탈로시아닌 화합물, 인디고 화합물, 인도늄 화합물, 안트라퀴논 화합물, 피롤로피롤 화합물, 스쿠아릴륨 화합물, 클로코늄 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성의 관점에서, 나프탈로시아닌 화합물, 피롤로피롤 화합물, 스쿠아릴륨 화합물이 바람직하고, 나프탈로시아닌 화합물, 스쿠아릴륨 화합물이 보다 바람직하다.
- [0076] 시아닌 화합물은, 국제공개 제2006 / 006573호, 국제공개 제2010 / 073857호, 일본 특허공개 2013-241598호 공보, 일본 특허공개 2016-113501호 공보, 일본 특허공개 2016-113504호 공보 등; 프탈로시아닌 화합물은, 일본 특허공개 평 4-23868호 공보, 일본 특허공개 평 06-192584호 공보, 일본 특허공개 2000-63691호 공보, 국제공개 제 2014 / 208514호 등; 나프탈로시아닌 화합물은, 일본 특허공개 평 11-152414호 공보, 일본 특허공개 2000-86919호 공보, 일본 특허공개 2009-29955호 공보, 국제공개 제2018 / 186490호 등; 인디고 화합물은, 일본 특허공개 2013-230412호 공보 등; 인도늄 화합물은, 일본 특허공개 2005-336150호 공보, 일본 특허공개 2007-197492호 공보, 일본 특허공개 2008-88426호 공보 등; 안트라퀴논 화합물은, 일본 특허공개 소 62-903호 공보, 일본 특허공개 평 1-172458호 공보 등; 피롤로피롤 화합물은, 일본 특허공개 2009-263614호 공보, 일본 특허공개 2010-90313호 공보, 일본 특허공개 2011-068731호 공보; 스쿠아릴륨 화합물은, 일본 특허공개 2011-132361호 공보, 일본 특허공개 2016-142891호 공보, 국제공개 제2017 / 135359호, 국제공개 제2018 / 225837호, 일본 특허공개 2019-001987호 공보, 국제공개 제2020 / 054718호 등; 클로코늄 화합물은, 국제공개 제2019 / 021767호 등에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0077] ((스쿠아릴륨 화합물))
- [0078] 스쿠아릴륨 화합물은, 하기 일반식(SQ1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0079] [화 6]

일반식 (S Q 1)



[0080]

[0081] 일반식(SQ1) 중, $R^1 \sim R^4$ 은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아랄킬기, $-OR^{10}$, $-COR^{11}$, $-COOR^{12}$, $-OCOR^{13}$, $-NR^{14}R^{15}$, $-NHCOR^{16}$, $-CONR^{17}R^{18}$, $-NHCONR^{19}R^{20}$, $-NHCOOR^{21}$, $-SR^{22}$, $-SO_2R^{23}$, $-SO_2OR^{24}$, $-NHSO_2R^{25}$, $-SO_2NR^{26}R^{27}$, $-B(OR^{28})_2$, 또는 $-NHBR^{29}R^{30}$ 을 나타낸다. $R^{10} \sim R^{30}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 및 아랄킬기를 나타낸다. 또, $-COOR^{12}$ 의 R^{12} 이 수소인 경우(즉, 카르복시기)는, 수소 원자가 해리(解離)해도 좋고(즉, 카르보네이트기), 염 상태여도 좋다. 또한, $-SO_2OR^{24}$ 의 R^{24} 이 수소 원자인 경우(즉, 술포기)는, 수소 원자가 해리해도 좋고(즉, 설포네이트기), 염 상태여도 좋다. 또한, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 은 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0082] 「치환기」는, 예를 들면, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아랄킬기, $-OR^{100}$, $-COR^{101}$, $-COOR^{102}$, $-OCOR^{103}$, $-NR^{104}R^{105}$, $-NHCOR^{106}$, $-CONR^{107}R^{108}$, $-NHCONR^{109}R^{110}$, $-NHCOOR^{111}$, $-SR^{112}$, $-SO_2R^{113}$, $-SO_2OR^{114}$, $-NHSO_2R^{115}$ 또는 $-SO_2NR^{116}R^{117}$ 을 들 수 있다.

[0083] $R^{100} \sim R^{117}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 아랄킬기를 나타낸다. 또, $-COOR^{102}$ 의 R^{102} 이 수소인 경우(즉, 카르복시기)는, 수소 원자가 해리해도 좋고(즉, 카르보네이트기), 염 상태여도 좋다. 또한, $-SO_2OR^{114}$ 의 R^{114} 이 수소 원자인 경우(즉, 술포기)는, 수소 원자가 해리해도 좋고(즉, 설포네이트기), 염 상태여도 좋다.

[0084] 할로젠 원자는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0085] 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 20이 바람직하고, 1 ~ 12가 더 바람직하고, 1 ~ 8이 더 바람직하다. 알킬기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 좋다.

[0086] 알케닐기의 탄소수는, 2 ~ 20이 바람직하고, 2 ~ 12가 더 바람직하고, 2 ~ 8이 더 바람직하다. 알케닐기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 좋다.

[0087] 알키닐기의 탄소수는, 2 ~ 20이 바람직하고, 2 ~ 12가 더 바람직하고, 2 ~ 8이 더 바람직하다. 알키닐기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 좋다.

[0088] 아릴기의 탄소수는, 6 ~ 25가 바람직하고, 6 ~ 15가 더 바람직하고, 6 ~ 10이 더 바람직하다.

[0089] 아랄킬기의 알킬 부분은, 상기 알킬기와 마찬가지로이다. 아랄킬기의 아릴 부분은, 상기 아릴기와 마찬가지로이다. 아랄킬기의 탄소수는, 7 ~ 40이 바람직하고, 7 ~ 30이 더 바람직하고, 7 ~ 25가 더 바람직하다.

[0090] 헤테로아릴기는, 단환 또는 축합환이 바람직하고, 단환 또는 축합 수가 2 ~ 8인 축합환이 더 바람직하고, 단환 또는 축합 수가 2 ~ 4인 축합환이 더 바람직하다. 헤테로아릴기의 환을 구성하는 헤테로 원자의 수는 1 ~ 3이 바람직하다. 헤테로아릴기의 환을 구성하는 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자가 바람직하다. 헤테로아릴기는, 5원환 또는 6원환이 바람직하다. 헤테로아릴기의 환을 구성하는 탄소 원자의 수는 3

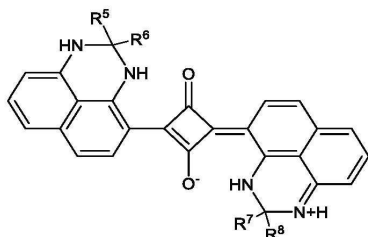
~ 30이 바람직하고, 3 ~ 18이 더 바람직하고, 3 ~ 12가 더 바람직하다.

[0091] 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 및 아랄킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 무치환이어도 좋다. 치환기로서는 상술한 「치환기」를 들 수 있다.

[0092] 스쿠아릴륨 화합물은, 내광성, 내열성의 관점에서, 하기 일반식(SQ2)으로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다.

[0093] [화 7]

일반식 (SQ2)



[0094]

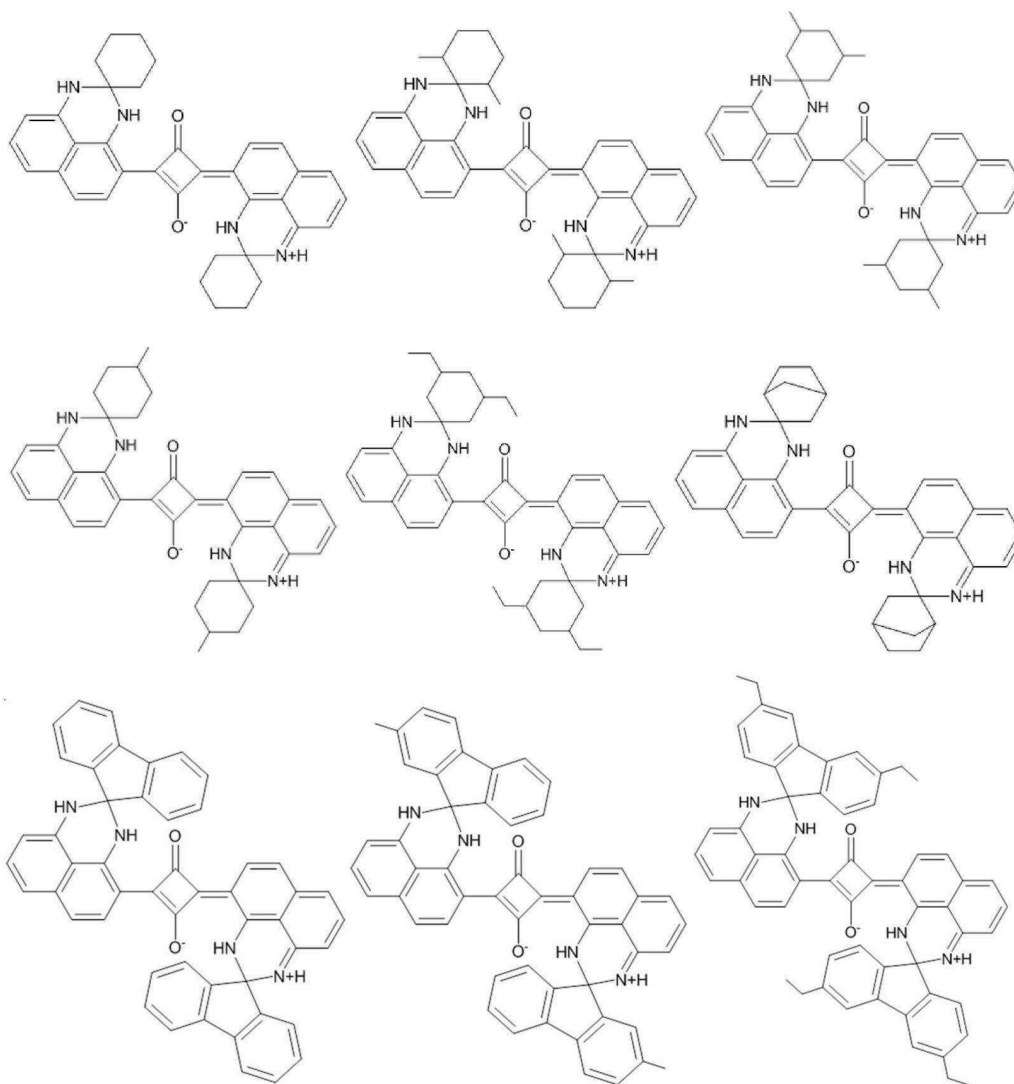
[0095] 일반식(SQ2) 중, $R^5 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아랄킬기, $-OR^{50}$, $-COR^{51}$, $-COOR^{52}$, $-OCOR^{53}$, $-NR^{54}R^{55}$, $-NHCOR^{56}$, $-CONR^{57}R^{58}$, $-NHCONR^{59}R^{60}$, $-NHCOOR^{61}$, $-SR^{62}$, $-SO_2R^{63}$, $-SO_2OR^{64}$, $-NHSO_2R^{65}$ 또는 $-SO_2NR^{66}R^{67}$, $-B(OR^{68})_2$, 및 $-NHBR^{69}R^{70}$ 을 나타낸다. $R^{50} \sim R^{70}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 및 아랄킬기를 나타낸다. 또, $-COOR^{52}$ 의 R^{52} 이 수소인 경우(즉, 카르복시기)는, 수소 원자가 해리해도 좋고(즉, 카르보네이트기), 염 상태여도 좋다. 또한, $-SO_2OR^{64}$ 의 R^{64} 이 수소 원자인 경우(즉, 술포기)는, 수소 원자가 해리해도 좋고(즉, 설포네이트기), 염 상태여도 좋다. 또한, R^5 과 R^6 , R^7 과 R^8 은 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0096] 일반식(SQ2) 중의 「치환기」는, 일반식(SQ1) 중의 「치환기」와 마찬가지로의 의미이다.

[0097] 이하, 스쿠아릴륨 화합물의 구체예를 나타낸다. 또, 본 실시형태는 이들에 한정되지 않는다.

[0098]

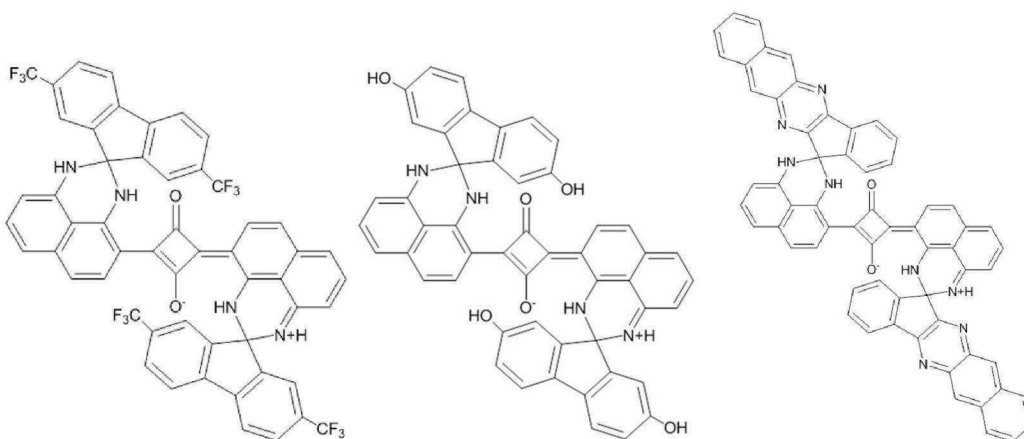
[화 8]



[0099]

[0100]

[화 9]



[0101]

[0102]

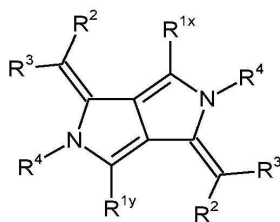
((피롤로피롤 화합물))

[0103]

피롤로피롤 화합물은, 하기 일반식(PP1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0104] [화 10]

일반식 (P P 1)



[0105]

[0106] 일반식(PP1) 중, R^{1x} 및 R^{1y} 은, 각각 독립적으로, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R^2 및 R^3 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고, R^4 은, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, $-BR^{4x}R^{4y}$ 또는 금속 원자를 나타내고, R^4 은, R^{1x} , R^{1y} 및 R^3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개와 공유 결합 또는 배위 결합해도 좋고, $R^{4x}R^{4y}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. 일반식(PP1)으로 표시되는 화합물은, 일본 특허공개 2009-263614호 공보, 일본 특허공개 2011-68731호 공보, 국제공개 제2015/166873호 등에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0107] R^{1x} 및 R^{1y} 은, 각각 독립적으로, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 바람직하고, 아릴기가 보다 바람직하다. 또한, R^{1x} 및 R^{1y} 로 표시되는 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는, 치환기를 가져도 좋고, 무치환이어도 좋다. 치환기로서는, 알콕시기, 히드록시기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, $-OCOR^{11}$, $-SOR^{12}$, $-SO_2R^{13}$ 등을 들 수 있다. $R^{11} \sim R^{13}$ 은, 각각 독립적으로, 탄화수소기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. 또한, 치환기로서는, 일본 특허공개 2009-263614호 공보의 단락 0020 ~ 0022에 기재된 치환기를 들 수 있다. 그 중에서도, 치환기로서는, 알콕시기, 히드록시기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, $-OCOR^{11}$, $-SOR^{12}$, $-SO_2R^{13}$ 이 바람직하다. R^{1x} 및 R^{1y} 로 표시되는 기로서는, 분기 알킬기를 갖는 알콕시기, 또는 $-OCOR^{11}$ 로 표시되는 기를 치환기로서 갖는 아릴기인 것이 바람직하다. 분기 알킬기의 탄소수는, 3 ~ 30이 바람직하고, 3 ~ 20이 보다 바람직하다.

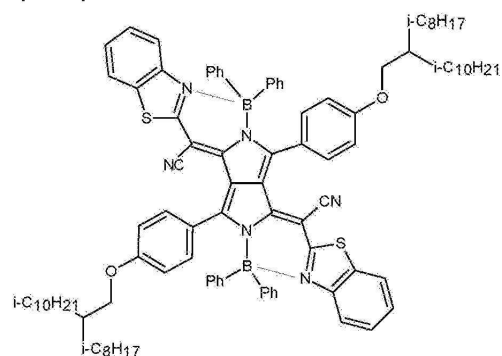
[0108] R^2 및 R^3 중 적어도 한쪽은 전자 흡인성기가 바람직하고, R^2 은 전자 흡인성기를 나타내고, R^3 은 헤테로아릴기를 나타내는 것이 보다 바람직하다. 헤테로아릴기는, 5원환 또는 6원환이 바람직하다. 또한, 헤테로아릴기는, 단환 또는 축합환이 바람직하고, 단환 또는 축합 수가 2 ~ 8인 축합환이 바람직하고, 단환 또는 축합 수가 2 ~ 4인 축합환이 보다 바람직하다. 헤테로아릴기를 구성하는 헤테로 원자의 수는, 1 ~ 3이 바람직하고, 1 ~ 2가 보다 바람직하다. 헤테로 원자는, 예를 들면, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 들 수 있다. 헤테로아릴기는, 질소 원자를 1개 이상 갖는 것이 바람직하다. 일반식(PP1)에서의 2개의 R^2 끼리는 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 또한, 일반식(PP1)에서의 2개의 R^3 끼리는 동일해도 좋고, 달라도 좋다.

[0109] R^4 은, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 $-BR^{4x}R^{4y}$ 로 표시되는 기가 바람직하고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는 $-BR^{4x}R^{4y}$ 로 표시되는 기가 보다 바람직하고, $-BR^{4x}R^{4y}$ 로 표시되는 기가 더 바람직하다. $R^{4x}R^{4y}$ 이 표시하는 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기가 보다 바람직하고, 아릴기가 더 바람직하다. 이들 기는, 치환기를 더 가져도 된다. 일반식(PP1)에서의 2개의 R^4 끼리는 동일해도 좋고, 달라도 좋다.

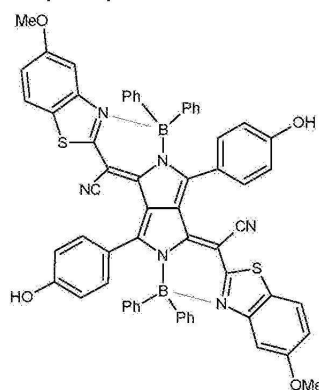
[0110] 이하, 피롤로피롤 화합물의 구체예를 나타낸다. 이하의 구조식 중, Me는 메틸기, Ph는 페닐기를 나타낸다. 또한, 피롤로피롤 화합물은, 일본 특허공개 2009-263614호 공보의 단락 0016 ~ 0058, 일본 특허공개 2011-68731호 공보의 단락 0037 ~ 0052, 일본 특허공개 2014-130343호 공보의 단락 0014 ~ 0027, 국제공개 제2015/166873호의 단락 0010 ~ 0033에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또, 본 실시형태는 이들에 한정되지 않는다.

[0111] [화 11]

구조식 (NIR-1)



구조식 (NIR-2)



[0112]

[0113] ((나프탈로시아닌 화합물))

[0114] 나프탈로시아닌 화합물은, 하기 일반식(NPc1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0115] [화 12]



(NPc1)

[0116]

[0117] 일반식(NPc1) 중, R₁ 내지 R₂₄은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 치환기를 갖거나 혹은 무치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖거나 혹은 무치환의 탄소수 6 내지 20의 아틸기, 치환기를 갖거나 혹은 무치환의 탄소수 4 내지 20의 복소환기, -OR₂₅ 또는 -SR₂₆을 나타내고, R₂₅ 및 R₂₆은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖거나 혹은 무치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖거나 혹은 무치환의 탄소수 6 내지 20의 아틸기를 나타낸다.

[0118] 일반식(NPc1)의 R₁ 내지 R₂₄로 표시되는 할로젠 원자는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0119] 일반식(NPc1)의 R₁ 내지 R₂₄로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 20으로 이루어지는 포화의 지방족 탄화수소기이면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 알킬기는 분기를 갖고 있어도 좋고, 또한 환을 형성하고 있어도 좋다.

[0120] 일반식(NPc1)의 R₁ 내지 R₂₄로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기, 1,2-디메틸-프로필기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, n-헵틸기, iso-헵틸기, sec-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, 3-메틸-1-이소프로필부틸기, 1-t-부틸-2-메틸프로필기, n-노닐기, 3,5,5-트리메틸헥실기, n-데실기, n-도데실기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로펜틸메틸기 및 시클로펜틸에틸기 등을 들 수 있다.

- [0121] 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 직쇄 혹은 분기쇄의 탄소수 1 내지 12의 알킬기가 바람직하고, 직쇄 혹은 분기쇄의 탄소수 1 내지 8의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0122] 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 이 나타내는 탄소수 1 내지 20의 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 갖고 있어도 되는 치환기는, 예를 들면, 알콕시기, 할로젠기, 아미노기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 또, 본 실시형태에 있어서, 치환기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 알킬기에 있어서의 「치환기를 갖는다」라는 어구는, 탄소수 1 내지 20으로 이루어지는 포화의 지방족 탄화수소기가 갖는 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가, 예를 들면, 상기의 알콕시기, 할로젠기, 아미노기, 시아노기, 니트로기 등의 치환기로 치환되어 있는 것을 의미하고, 「무치환의」라는 어구는, 탄소수 1 내지 20으로 이루어지는 포화의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 알콕시기, 할로젠기, 아미노기, 시아노기, 니트로기 등의 치환기로 치환되어 있지 않은 것을 의미한다. 본 실시형태에 있어서, 이후에는, 「치환기를 갖는다」라는 어구 및 「무치환의」라는 어구는, 여기에서 설명한 것과 마찬가지로의 의미로 이용된다.
- [0124] 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 이 나타내는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로서는, 탄소수 6 내지 20으로 이루어지는 방향족환으로부터 수소 원자 1개를 제외한 잔기(殘基)이면 특별히 제한되는 것은 아니다. 그 구체예로서는, 페닐기, 페닐틸기, o-, m- 혹은 p-톨릴기, 2,3- 혹은 2,4-자일릴기, 메실틸기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 비페닐틸기, 벤즈히드릴기, 트리틸기 및 피레닐기 등을 들 수 있고, 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0125] 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 이 나타내는 탄소수 6 내지 20의 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 갖고 있어도 되는 치환기로서는 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0126] 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 4 내지 20의 복소환기로서는, 탄소수 4 내지 20으로 이루어지는 복소환으로부터 수소 원자 1개를 제외한 잔기이면 특별히 제한되는 것은 아니다. 그 구체예로서는, 피리딜기, 피롤릴기, 옥사졸릴기, 이소옥사졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 이미다졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 피라졸릴기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 트리아지닐기, 인돌릴기, 이소인돌릴기, 벤조이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 프리닐기, 카르바졸릴기, 아크리디닐기, 페녹사지닐기 및 페노티아지닐기 등을 들 수 있고, 피리딜기가 특히 바람직하다.
- [0127] 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 4 내지 20의 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 갖고 있어도 되는 치환기로서는 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0128] 일반식(NPc1)의 R_{25} 및 R_{26} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0129] 일반식(NPc1)의 R_{25} 및 R_{26} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 갖고 있어도 되는 치환기로서는 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0130] 일반식(NPc1)의 R_{25} 및 R_{26} 로 표시되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로서는, 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0131] 일반식(NPc1)의 R_{25} 및 R_{26} 로 표시되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 갖고 있어도 되는 치환기로서는 일반식(NPc1)의 R_1 내지 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0132] 일반식(NPc1)에서의 R_1 내지 R_{24} 로서는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 갖거나 혹은 무치환의 탄소수 6 내지 20의 아릴기인 것이 바람직하다. R_1 내지 R_{24} 모두가 수소 원자이거나, 또는 R_1 , R_2 내지 R_5 , R_7 , R_8 내지

R_{11} , R_{13} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{19} 및 R_{20} 내지 R_{23} 이 수소 원자이며, R_6 , R_{12} , R_{18} 및 R_{24} 이 무치환의 탄소수 6 내지 20의 아릴기이거나, 혹은 R_2 내지 R_5 , R_6 , R_8 내지 R_{11} , R_{12} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{18} , R_{20} 내지 R_{23} 및 R_{24} 이 수소 원자이며, R_1 , R_7 , R_{13} 및 R_{19} 이 무치환의 탄소수 6 내지 20의 아릴기인 것이 보다 바람직하다. R_1 내지 R_{24} 모두가 수소 원자이거나, 또는 R_1 , R_2 내지 R_5 , R_7 , R_8 내지 R_{11} , R_{13} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{19} 및 R_{20} 내지 R_{23} 이 수소 원자이며, R_6 , R_{12} , R_{18} 및 R_{24} 이 페닐기이거나, 혹은 R_2 내지 R_5 , R_6 , R_8 내지 R_{11} , R_{12} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{18} , R_{20} 내지 R_{23} 및 R_{24} 이 수소 원자이며, R_1 , R_7 , R_{13} 및 R_{19} 이 페닐기인 것이 더 바람직하다.

[0133] 일반식(NPc1) 중, M은 2개의 수소 원자, 금속 원자, 금속 산화물 또는 금속 할로젠화물을 나타낸다. M이 2개의 수소 원자를 나타내는 경우, 일반식(NPc1) 중의 N-M-N의 부분이 2개의 N-H로서 나타나는 구조가 형성된다.

[0134] 일반식(NPc1)의 M이 나타내는 금속 원자로서는, 철, 마그네슘, 니켈, 코발트, 구리, 팔라듐, 아연, 바나듐, 티타늄, 인듐 및 주석 등을 들 수 있다.

[0135] 일반식(NPc1)의 M이 나타내는 금속 산화물로서는, 티타니아 및 바나디아 등을 들 수 있다.

[0136] 일반식(NPc1)의 M이 나타내는 금속 할로젠화물로서는, 염화알루미늄, 염화인듐, 염화게르마늄, 염화주석(II), 염화주석(IV) 및 염화규소 등을 들 수 있다.

[0137] 일반식(NPc1)에서의 M으로서, 구리, 아연, 코발트, 니켈, 철, 바나듐, 티타늄, 염화인듐 또는 염화주석(II)인 것이 바람직하고, 구리, 아연, 바나디아 또는 티타니아인 것이 보다 바람직하고, 바나디아인 것이 특히 바람직하다.

[0138] 다음으로, 일반식(NPc1)으로 표시되는 화합물의 제조 방법에 대해서 설명한다. 일반식(NPc1)으로 표시되는 화합물의 제조 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니고, 종래 공지된 방법을 적당히 이용할 수 있다. 예를 들면, 금속 화합물의 공존하, 대응하는 나프탈렌디카르복시산 또는 그 유도체(산무수물, 디아미드, 디니트릴 등)로부터 중심에 금속을 갖는 나프탈로시아닌을 직접 환화 반응에 의해 합성하는 방법이 알려져 있다(예를 들면, Chemistry-A European Journal, 9권, 5123 내지 5134페이지(2003년 발행) 참조). 이때 촉매(예를 들면 폴리브덴산암모늄)와 요소를 공존시키는 것이 바람직하다. 혹은 리튬 화합물을 이용하여 한 번 나프탈로시아닌의 무금속체를 합성한 후, 후술하는 바와 같이 금속 화합물을 이용하여 합성할 수도 있다.

[0139] 상기 환화 반응은 무용매 중에서도 행할 수 있지만, 유기 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 환화 반응에 이용할 수 있는 유기 용매는, 출발 원료로서의 나프탈렌디카르복시산 또는 그 유도체와의 반응성이 낮은 것이면 특별히 한정되지 않지만, 반응성을 나타내지 않는 불활성의 용매인 것이 바람직하다. 유기 용매로서, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 니트로벤젠, 모노클로로벤젠, o-클로로톨루엔, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 1-클로로나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 에틸렌글리콜 및 벤조니트릴 등의 불활성 용매; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-헥산올, 1-펜탄올 및 1-옥탄올 등의 알코올; 피리딘, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸아세트페논, 트리에틸아민, 트리-n-부틸아민, 디메틸설폭사이드 및 술포란 등의 비플로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다. 이들 중, 1-클로로나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 1-옥탄올, 디클로로벤젠, 벤조니트릴 및 술포란이 바람직하고, 1-옥탄올, 디클로로벤젠, 벤조니트릴 및 술포란이 보다 바람직하다. 이들 용매는 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0140] 환화 반응에 이용하는 나프탈렌디카르복시산 또는 그 유도체 및 금속 화합물의 사용량은, 상기 반응이 진행되지만 하면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 유기 용매 100질량부에 대하여, 상기 나프탈렌디카르복시산 또는 그 유도체를 통상 1 내지 500질량부, 바람직하게는 10 내지 350질량부의 범위에서 이용하며, 또한 상기 나프탈렌디카르복시산 또는 그 유도체 1몰에 대하여, 금속 화합물을 통상 0.25 내지 0.5몰, 바람직하게는 0.25 내지 0.4몰의 범위에서 이용한다. 또한, 환화 반응의 조건도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응 온도는 30 내지 250℃의 범위인 것이 바람직하고, 80 내지 200℃의 범위인 것이 보다 바람직하다. 반응 시간은 1 내지 30 시간인 것이 바람직하다. 또한, 환화 반응은, 대기 분위기 중에서 행해도 되지만, 불활성 가스 분위기(예를 들면, 질소 가스, 헬륨 가스, 아르곤 가스 등의 유통(流通)하)에서, 행해지는 것이 바람직하다.

[0141] 나프탈로시아닌의 무금속체와 금속 화합물을 이용하여 일반식(NPc1)으로 표시되는 화합물을 합성할 때의 원료의 사용 비율은, 나프탈로시아닌의 무금속체 1몰에 대하여, 금속 화합물을 0.1 내지 10몰 이용하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 5몰 이용하는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 3몰 이용하는 것이 더 바람직하다. 금속 화합물로서는 무기 및 유기 금속 화합물을 이용할 수 있고, 그 구체예로서는 할로젠화물(예를 들면 염소화물, 브롬화물),

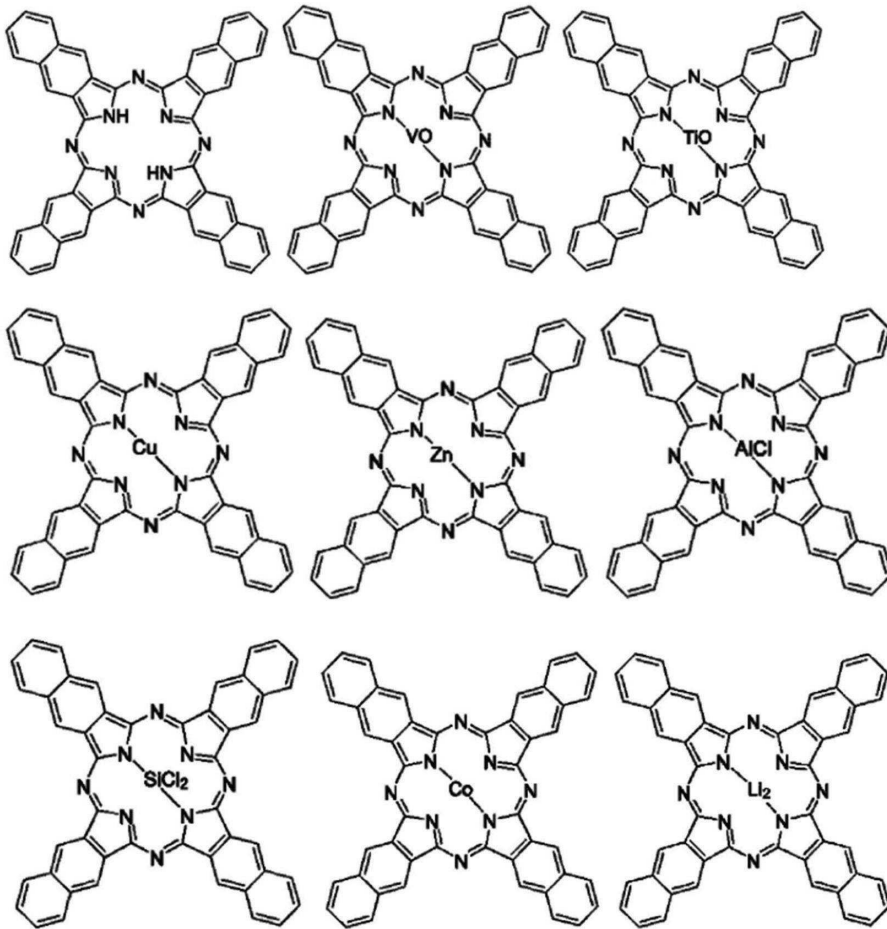
황산염, 아세트산염, 금속의 아세틸아세토네이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 할로겐화물, 아세트산염이며, 보다 바람직하게는 할로겐화물이다.

[0142] 상기의 반응에 의해 얻어진 화합물에는, 종래 공지된 방법에 따라서, 정석(晶析), 여과, 세정, 건조 등을 실시해도 된다.

[0143] 이러한 조작에 의해, 일반식(NPc1)으로 표시되는 나프탈로시아닌 화합물을 효율적으로, 게다가 고순도로 얻을 수 있다.

[0144] 이하에, 일반식(NPc1)으로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 실시형태는 이들에 한정되지 않는다.

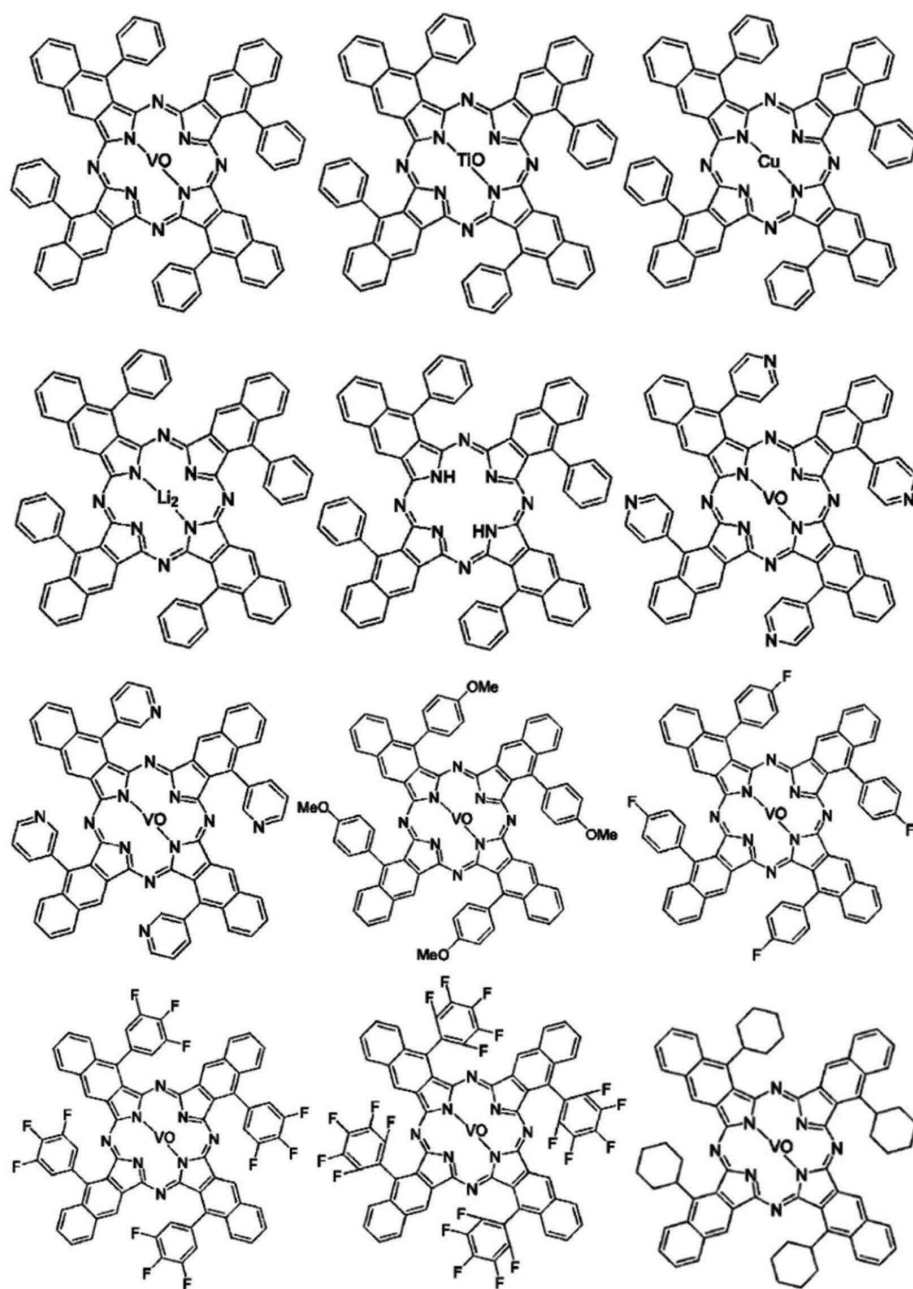
[0145] [화 13]



[0146]

[0147]

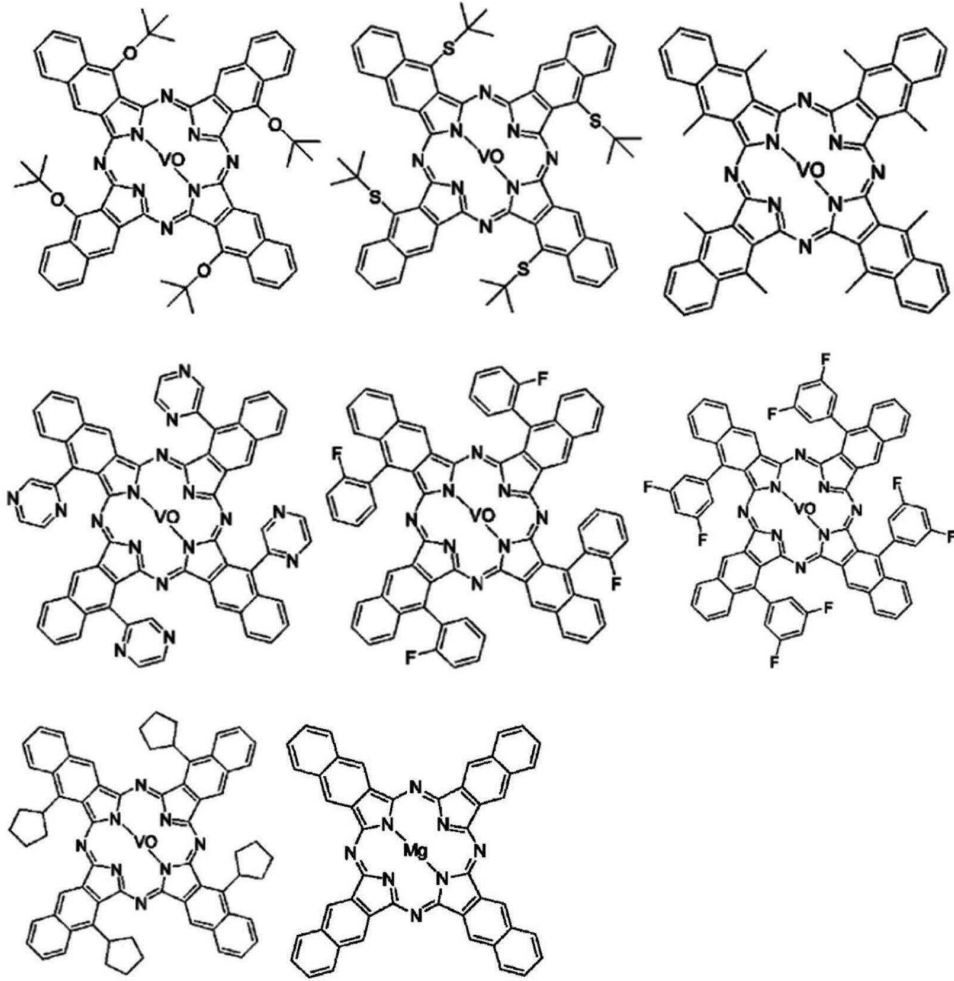
[화 14]



[0148]



[0152] [화 16]



[0153]

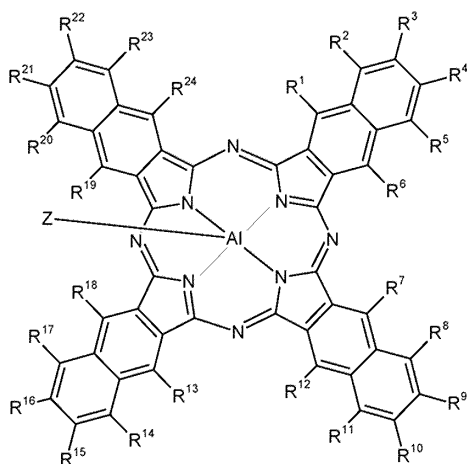
[0154] 일반식(NPc1)으로 표시되는 나프탈로시아닌 화합물은, 단독 또는 복수종을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0155] 일반식(NPc1)으로 표시되는 나프탈로시아닌 화합물로서는, 750 내지 1500nm의 파장 영역에 극대 흡수 파장을 갖는 것이 바람직하고, 780 내지 1000nm의 파장 영역에 극대 흡수 파장을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0156] 또한, 나프탈로시아닌 화합물은, 하기 일반식(NPc2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0157] [화 17]

일반식 (NPc2)



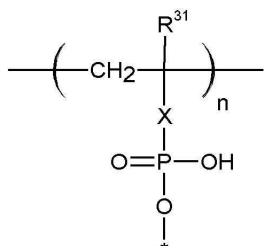
[0158]

[0159] 일반식(NPc2) 중, $R^1 \sim R^{24}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기, 니트릴기, 카르복시기, 설펜기, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알콕실기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 알킬티오기, 치환기를 가져도 되는 아릴티오기, 치환기를 가져도 되는 알킬아미노기, 치환기를 가져도 되는 아릴아미노기, 또는, 치환기를 가져도 되는 설펜모일기를 나타낸다.

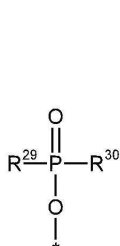
[0160] Z는, 일반식(NPc3)으로 나타내는 단량체 단위를 포함하는 중합체 부위, 또는 일반식(NPc4)으로 표시하는 인 화합물 부위이다.

[0161] [화 18]

일반식 (NP c 3)



일반식 (NP c 4)



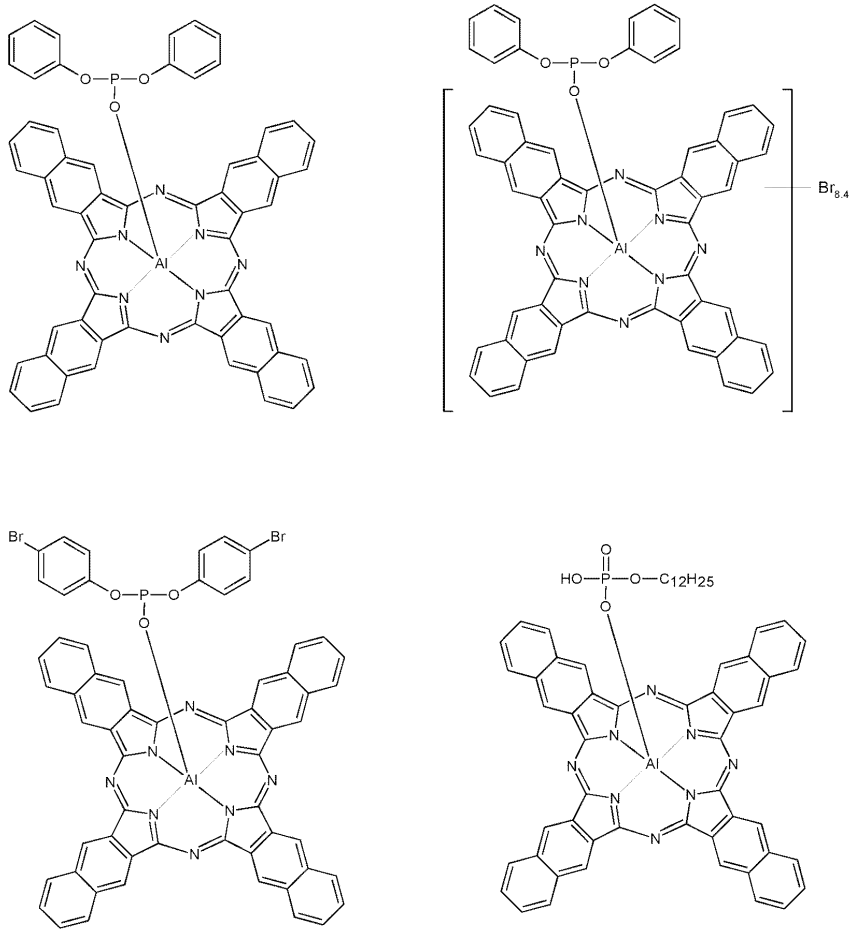
[0162]

[0163] 일반식(NPc3) 중, X는, $-\text{CONH}-R^{25}-$, $-\text{COO}-R^{26}-$, $-\text{CONH}-R^{27}-\text{O}-$, 또는 $-\text{COO}-R^{28}-\text{O}-$ 를 나타내고, $R^{25} \sim R^{28}$ 은, 탄소 원자와 탄소 원자의 사이가, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NHCO}-$ 로 연결되어 있어도 되는 알킬렌기 혹은 알릴렌기를 나타낸다. R^{31} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0 또는 1 ~ 10의 정수이다. *는, 일반식(NPc2)의 A1과의 결합수(結合手)이다.

[0164] 일반식(NPc4) 중, R^{29} 및 R^{30} 은, 각각 독립적으로, 수산기, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 알콕실기 또는 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기를 나타내고, R^{29} 과 R^{30} 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. *는, 일반식(NPc2)의 A1과의 결합수이다.)

[0165] 이하, 일반식(NPc2)으로 표시되는 화합물의 구체예를 나타낸다. 또, 본 실시형태는 이들에 한정되지 않는다.

[0166] [화 19]



[0167]

[0168] 근적외선 흡수 색소는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 2종류 이상 병용하여 이용하는 경우, 극대 흡수 파장이 서로 다른 적어도 2종의 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 1종류의 근적외선 흡수 색소를 사용한 경우에 비해, 흡수 스펙트럼의 파형이 퍼져, 폭넓은 파장 범위의 근적외선을 흡수할 수 있다.

[0169] 색소(A)는, 단독, 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0170] 색소(A)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.5 ~ 80질량%인 것이 바람직하고, 1 ~ 55질량%인 것이 보다 바람직하다. 적절히, 색소(A)의 종류와 함유량을 조정함으로써, 감광성 조성물의 안정성 및 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0171] (안료의 미세화)

[0172] 안료는, 미세화하여 이용하는 것이 바람직하다. 미세화 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 습식 마쇄, 건식 마쇄, 용해 석출법 등 모두 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 습식 마쇄의 1종인 니더법에 의한 솔트 밀링 처리가 바람직하다. 미세화 안료의 TEM(투과형 전자 현미경)에 의해 구해지는 평균 일차 입자경은, 5 ~ 90nm인 것이 바람직하다. 또, 분산성, 콘트라스트비의 관점에서, 평균 일차 입자경은 10 ~ 70nm인 것이 보다 바람직하다.

[0173] 솔트 밀링 처리란, 안료와 수용성 무기염과 수용성 유기 용제와의 혼합물을, 니더, 2개 롤 밀, 3개 롤 밀, 볼 밀, 어트리터, 샌드 밀 등의 혼련기를 이용하여, 가열하면서 기계적으로 혼련한 후, 수세에 의해 수용성 무기염과 수용성 유기 용제를 제거하는 처리이다. 수용성 무기염은, 파쇄 조제(助劑)로서 작용하는 것이며, 솔트 밀링 시에 무기염의 경도(硬度)의 높이를 이용하여 안료가 파쇄된다. 안료를 솔트 밀링 처리할 때의 조건을 최적 화함으로써, 일차 입자경이 매우 미세하며, 또한, 분포의 폭이 좁고, 샤프한 입도 분포를 가지는 안료를 얻을 수 있다.

[0174] 수용성 무기염은, 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨 등을 들 수 있고, 가격의 점에서 염화나트륨(식염)이 바람

직하다. 수용성 무기염의 사용량은, 처리 효율과 생산 효율의 양면으로부터, 안료 100질량부에 대하여, 50 ~ 2,000질량부가 바람직하고, 300 ~ 1,000질량부가 보다 바람직하다.

[0175] 수용성 유기 용제는, 안료 및 수용성 무기염을 습윤하는 작용을 하는 것이며, 물에 용해(혼화)하며, 또한 이용 하는 무기염을 실질적으로 용해하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 단, 솔트 밀링 시에 온도가 상승하여, 용제가 증발하기 쉬운 상태가 되기 때문에, 안전성의 점에서, 비점 120℃ 이상의 고(高)비점 용제가 바람직하다. 예를 들면, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-(헥실옥시)에탄올, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 액상의 폴리에틸렌글리콜, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 액상의 폴리프로필렌글리콜 등이 이용된다. 수용성 유기 용제의 사용량은, 안료 100질량부에 대하여, 5 ~ 1,000질량부가 바람직하고, 50 ~ 500질량부가 보다 바람직하다.

[0176] 솔트 밀링 처리에는, 필요에 따라 수지를 첨가해도 된다. 상기 수지의 종류는 특별히 한정되지 않고, 천연 수지, 변성 천연 수지, 합성 수지, 천연 수지에서 변성된 합성 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실온에서 고체이며, 수불용성인 것이 바람직하며, 또한 상기 유기 용제에 일부 가용(可溶)인 것이 바람직하다. 수지의 첨가량은, 안료 100질량부에 대하여, 2 ~ 200질량부가 바람직하다.

[0177] (금속의 제거)

[0178] 안료의 구성 성분 이외의 불순물로서 특정 금속 원소가 착색 조성물에 많이 존재하면, 경시(經時) 분산 안정성을 저해하고, 또한, 내열성이 저하되는 경우, 또는 감도 저하를 일으키는 경우가 있다. 또한, 이것을 이용하여 제작한 컬러 필터는, 이물이 발생하는 경우가 있어, 결과적으로 명도 저하를 일으키기 쉽다. 감광성 조성물에 포함되는 Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, 및 Cr(이하, 특정 금속 원소라고도 함)의 합계 함유량이, 감광성 조성물 전량에 대하여 500질량ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0179] 감광성 조성물에 포함되는 특정 금속 원소의 합계 함유량은, 감광성 조성물 전량에 대하여 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 200질량ppm 이하가 특히 바람직하다. 또한, 특정 금속 원소의 합계 함유량의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 1질량ppm 이상이 바람직하고, 5질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 상기 범위 내이면, 비용도 억제할 수 있고, 보존 안정성이 우수하며, 또한 이물의 발생, 명도 저하를 억제한 컬러 필터를 형성할 수 있는 감광성 조성물을 얻을 수 있다.

[0180] 감광성 조성물에 포함되는 각 특정 금속 원소의 함유량은, 감광성 조성물 전량에 대하여 각각 100질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 각각 50질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0181] 또한, 안료를 구성하는 Ni, Zn, Cu, Al, Fe, Fe, Co, 및 Co 등의 금속도 유효하게 기능하지 않는 불순물도 적은 것이 바람직하고, 이하의 방법으로 특정 금속 원소와 마찬가지로 제거할 수 있다. 또한, Mn, Cs, Ti, Co, Si, Pd 등도 감광성 조성물의 각종 원료의 제조 공정에서 이용하는 재료(예를 들면 촉매) 등에 의해 혼입되어 버린 것도 저농도인 것이 바람직하다.

[0182] 색소(A) 혹은 제조 과정에서의 장치로부터의 혼입된 금속을 제거하는 방법으로서, 예를 들면, 일본 특허공개 2010-83997호 공보, 일본 특허공개 2018-36521호 공보, 일본 특허공개 평 7-198928호 공보, 일본 특허공개 평 8-333521호 공보, 일본 특허공개 2009-7432호 공보 등에 기재된 수세에 의한 방법, 일본 특허공개 2011-48736호 공보에 기재된 마그네틱에 의한 자성 이물의 제거 등의 방법을 들 수 있고, 단독 또는 복수의 방법을 적절히 사용한다.

[0183] 특정 금속 원소의 함유량은, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP)에 의해, 측정할 수 있다.

[0184] [색소 유도체]

[0185] 감광성 조성물에는, 필요에 따라 색소 유도체를 사용할 수 있다. 색소 유도체는, 유기 색소 잔기에 산성기, 염기성기, 중성기 등을 갖는 화합물이다. 색소 유도체는, 예를 들면, 술포기, 카르복시기, 또는 인산기 등의 산성 치환기를 갖는 화합물, 그리고 이들 아민염, 설펜아미드기, 또는 말단에 3급 아미노기 등의 염기성 치환기를 갖는 화합물, 페닐기 또는 프탈이미드알킬기 등의 중성 치환기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0186] 유기 색소는, 예를 들면, 디케토피롤로피롤계 안료; 안트라퀴논계 안료; 퀴나크리돈계 안료; 디옥사진계 안료; 페리논계 안료; 페릴렌계 안료; 티아진인디고계 안료; 트리아진계 안료; 벤즈이미다졸론계 안료; 벤조이소인돌 등의 인돌계 안료; 이소인돌린계 안료; 이소인돌리논계 안료; 퀴노프탈론계 안료; 나프톨계 안료; 스렌계 안료;

금속 착체계 안료; 아조, 디스아조, 폴리아조 등의 아조계 안료 등을 들 수 있다.

[0187] 구체적으로는, 디케토피롤로피롤계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2001-220520호 공보, 국제공개 제2009 / 081930호 팜플렛, 국제공개 제2011 / 052617호 팜플렛, 국제공개 제2012 / 102399호 팜플렛, 일본 특허공개 2017-156397호 공보, 프탈로시아닌계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2007-226161호 공보, 국제공개 제2016 / 163351호 팜플렛, 일본 특허공개 2017-165820호 공보, 일본 특허 제5753266호 공보, 안트라퀴논계 색소 유도체는, 일본 특허공개 소 63-264674호 공보, 일본 특허공개 평 09-272812호 공보, 일본 특허공개 평 10-245501호 공보, 일본 특허공개 평 10-265697호 공보, 일본 특허공개 2007-079094호 공보, 국제공개 제2009 / 025325호 팜플렛, 퀴나크리돈계 색소 유도체는, 일본 특허공개 소 48-54128호 공보, 일본 특허공개 평 03-9961호 공보, 일본 특허공개 2000-273383호 공보, 디옥사진계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2011-162662호 공보, 티아진인디고계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2007-314785호 공보, 트리아진계 색소 유도체는, 일본 특허공개 소 61-246261호 공보, 일본 특허공개 평 11-199796호 공보, 일본 특허공개 2003-165922호 공보, 일본 특허공개 2003-168208호 공보, 일본 특허공개 2004-217842호 공보, 일본 특허공개 2007-314681호 공보, 벤조이소인돌계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2009-57478호 공보, 퀴노프탈론계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2003-167112호 공보, 일본 특허공개 2006-291194호 공보, 일본 특허공개 2008-31281호 공보, 일본 특허공개 2012-226110호 공보, 나프톨계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2012-208329호 공보, 일본 특허공개 2014-5439호 공보, 아조계 색소 유도체는, 일본 특허공개 2001-172520호 공보, 일본 특허공개 2012-172092호 공보, 산성 치환기는, 일본 특허공개 2004-307854호 공보, 염기성 치환기는, 일본 특허공개 2002-201377호 공보, 일본 특허공개 2003-171594호 공보, 일본 특허공개 2005-181383호 공보, 일본 특허공개 2005-213404호 공보에 기재된 색소 유도체를 들 수 있다. 또, 이들 문헌에는, 색소 유도체를 유도체, 안료 유도체, 분산제, 안료 분산제 혹은 단순히 화합물 등이라고 기재하고 있는 경우가 있지만, 상술한 유기 색소 잔기에 산성기, 염기성기, 중성기 등의 치환기를 갖는 화합물은, 색소 유도체와 동의(同義)이다.

[0188] 이들 색소 유도체는, 단독 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0189] 색소 유도체의 사용량은, 색소(A) 100질량부에 대해, 1 ~ 100질량부인 것이 바람직하고, 3 ~ 70질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 50질량부인 것이 더 바람직하다.

[0190] 색소(A)에 색소 유도체를 첨가하고, 애시드 페이스팅, 애시드 슬러리, 드라이 밀링, 솔트 밀링, 솔벤트 솔트 밀링 등의 안료화 처리를 행함으로써, 안료 표면에 색소 유도체가 흡착되고, 색소 유도체를 첨가하지 않는 경우와 비교하여 안료의 입자 입자를 보다 미세화할 수 있다.

[0191] 색소(A)에 색소 유도체를 첨가하여 2개 물, 3개 물, 비드를 이용한 습식 분산 등의 분산 처리를 행함으로써, 색소 유도체가 안료 표면에 흡착되어 안료 표면이 극성을 가져, 수지형 분산제의 흡착이 촉진되고, 안료, 색소 유도체, 수지형 분산제, 용매, 기타 첨가제와의 상용성(相溶性)이 향상되고, 착색 조성물 또는 착색 경화성 조성물로 했을 때의 분산 안정성 및 경시 점도 안정성이 향상된다. 또한, 상용성이 향상됨으로써 착색 경화성 조성물을 유리 기판 등에 도공했을 때의 도막 경시 안정성이 우수하고, 착색 경화성 조성물의 도포로부터 노광까지의 대기 시간(PCD: Post Coating Delay) 및 노광으로부터 열처리까지의 대기 시간(PED: Post Exposure Delay)에 대한 패턴 형상 등의 안정성·특성 의존성, 및 선평 감도 안정성이 양호해진다. 또한, 안료 표면이 색소 유도체 및 수지형 분산제에 의해 흡착·피복됨으로써, 도막을 가열 소성했을 때의 안료의 응집 및 승화에 의한 결정 석출을 억제할 수 있다. 또한 현상 시간 편차 및 현상 잔사(殘渣)도 억제된다.

[0192] [수지형 분산제(Z)]

[0193] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 수지형 분산제(Z)를 함유한다. 수지형 분산제(Z)는, 색소(A)의 분산에 사용하는 것이 바람직하다. 수지형 분산제(Z)는, 색소(A)에 흡착되는 성질을 갖는 색소(A) 친화성 부위와, 색소(A) 이외의 성분과 친화되는 완화 부위를 갖고 있다. 수지형 분산제(Z)는, 예를 들면, 폴리우레탄 등의 우레탄계 분산제, 폴리아크릴레이트 등의 폴리카르복시산에스테르, 불포화 폴리아미드, 폴리카르복시산, 폴리카르복시산(부분) 아민염, 폴리카르복시산암모늄염, 폴리카르복시산알킬아민염, 폴리실록산, 장쇄 폴리아미노아마이드인산염, 수산기 함유 폴리카르복시산에스테르, 또는 이들 변성물, 폴리(저급 알킬렌이민)와 유리(遊離)의 카르복시기를 갖는 폴리에스테르와의 반응에 의해 형성된 아마이드 또는 그 염 등의 유성(油性) 분산제, (메타)아크릴산-스티렌 공중합체, (메타)아크릴산-(메타)아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈 등의 수용성 수지 또는 수용성 고분자 화합물, 폴리에스테르계, 변성 폴리아크릴레이트계, 에틸렌옥사이드 / 프로필렌옥사이드 부가 화합물, 인산에스테르계 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

- [0194] 수지형 분산제(Z)는, 그래프트 수지(빗형 수지라고도 함) 또는 블록 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0195] 「그래프트 수지」란, 주쇄가 되는 분자쇄 상에, 상기 주쇄와는 다른 고분자를 측쇄로서 가지는 수지를 말하고, 예를 들면, 주쇄가 되는 (AA ... AA)에 측쇄로서 (BB ... BB)를 가지는 중합체이다. 또한, 「블록 공중합체」란, 복수의 서로 다른 단독 고분자를 부분 구성 성분(블록)으로 하는 직쇄 고분자로 이루어지는 공중합체를 말하고, 예를 들면, (AA ... AA) - (BB ... BB) - (AA ... AA)와 같은 구조를 가진다. 상기 주쇄는, 중합체 등으로 이루어져도 되고, 예를 들면, 폴리에스테르로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0196] 수지형 분산제(Z)는, 랜덤 공중합체가 아니고, 그래프트 수지 또는 블록 공중합체임으로써, 수지형 분산제(Z)로서의 기능을 보다 발휘할 수 있다. 즉, 그래프트 수지 및 블록 공중합체에서는, 어느 쪽이나 친화성 부위와 원화성 부위가 덩어리로서 존재하기 때문에, 분산 기능이 발휘되기 쉽다고 추측한다.
- [0197] 수지형 분산제(Z)는, 극성기의 차이에 따라 산성 수지형 분산제(ZA) 및 염기성 수지형 분산제(ZB)를 들 수 있다.
- [0198] (산성 수지형 분산제(ZA))
- [0199] 산성 수지형 분산제(ZA)는, 예를 들면, 방향족 카르복시산 구조를 갖는 수지형 분산제를 들 수 있다. 산성 수지형 분산제(ZA)는, 국제공개 제2008 / 007776호, 일본 특허공개 2008-029901호 공보, 일본 특허공개 2009-155406호 공보, 일본 특허공개 2010-185934호 공보, 일본 특허공개 2011-157416호 공보, 일본 특허공개 2009-251481호 공보, 일본 특허공개 2007-23195호 공보, 일본 특허공개 평 8-143651호 공보 등의 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 산성 수지형 분산제(ZA)는, 예를 들면, 광가교성기를 갖는 광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1) 및 광가교성기를 갖지 않는 비광가교성 산성 수지형 분산제(ZA-2)를 들 수 있다.
- [0200] ((광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1)))
- [0201] 광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1)는, 예를 들면, 주쇄에 방향족 카르복시산 구조, 및 측쇄에 (메타)아크릴로일기를 갖는 비닐 중합체 부위를 갖는 분산제를 들 수 있다. 광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1)는, 예를 들면, (1) 테트라카르복시산무수물 및 트리카르복시산무수물의 군에서 선택되는 1종 이상의 산무수물 중의 산무수물기와, 별도로 합성한 비닐 중합체 중의 수산기를 반응시켜 합성하는 방법, (2) 상기 산무수물 중의 산무수물기에 수산기 함유 티올을 반응시킨 다음, 상기 티올의 티올기를 기점으로 하여 단량체를 중합하여 비닐 중합체 부위를 형성하는 방법을 들 수 있다. 광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1)는, 환언하면 카르복시기를 갖는 폴리에스테르 부분과, 모노머를 중합한 비닐 중합체 부분으로 이루어지는 분산제로서, 비닐 중합체 부분에 (메타)아크릴로일기를 갖는 분산제이다. 광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1)는, 예를 들면, 일본 특허공개 2011-157416호 공보 기재의 빗형 분산제를 들 수 있다. 또한, 그 외의 방법으로서, 일본 특허 6782309호 공보 기재의 빗형 분산제도 이용할 수 있다.
- [0202] 테트라카르복시산이무수물은, 예를 들면, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜탄아세트산이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복시산이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복시산이무수물, 비시클로[2.2.2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복시산이무수물 등의 지방족 테트라카르복시산이무수물, 피로멜리트산이무수물, 에틸렌글리콜디무수트리멜리트산에스테르, 프로필렌글리콜디무수트리멜리트산에스테르, 부틸렌글리콜디무수트리멜리트산에스테르, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐설포테트라카르복시산이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복시산이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복시산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복시산이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복시산이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복시산이무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복시산이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐설파이드이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐설포이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판이무수물, 3,3',4,4'-퍼플루오로이소프로필리덴디프탈산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산이무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥사이드이무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산)이무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산)이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물, 9,9-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]플루오렌이무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산이무수물, 또는 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-6-메틸-1-나프탈렌숙신산이무수물 등의 방향족 테트라카르복시산이무수물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 착색제에

대한 흡착성이 우수한 면에서, 방향족 테트라카르복시산이무수물이 바람직하고, 방향족환을 2개 이상 갖는 테트라카르복시산이무수물이 보다 바람직하다.

[0203] 트리카르복시산무수물은, 예를 들면, 벤젠트리카르복시산무수물(1,2,3-벤젠트리카르복시산무수물, 트리멜리트산무수물[1,2,4-벤젠트리카르복시산무수물] 등), 나프탈렌트리카르복시산무수물(1,2,4-나프탈렌트리카르복시산무수물, 1,4,5-나프탈렌트리카르복시산무수물, 2,3,6-나프탈렌트리카르복시산무수물, 1,2,8-나프탈렌트리카르복시산무수물 등), 3,4,4'-벤조페논트리카르복시산무수물, 3,4,4'-비페닐에테르트리카르복시산무수물, 3,4,4'-비페닐트리카르복시산무수물, 2,3,2'-비페닐트리카르복시산무수물, 3,4,4'-비페닐메탄트리카르복시산무수물, 3,4,4'-비페닐설폰트리카르복시산무수물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 트리멜리트산무수물이 보다 바람직하다.

[0204] (((메타)아크릴로일기를 갖는 비닐 중합체 부위)))

[0205] (메타)아크릴로일기를 갖는 비닐 중합체 부위는, 비닐 중합체 부분의 수산기에, 이소시아네이트기 함유 단량체 중의 이소시아네이트기를 반응시켜 합성할 수 있다. 이에 따라 완화 부위인 비닐 중합체 부위에 광경화성을 부여할 수 있다.

[0206] 이소시아네이트기 함유 단량체는, 예를 들면, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 1,1-비스(아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0207] 수산기 함유 티올은, 2개의 수산기와 1개의 티올기를 갖는 화합물이 바람직하다. 수산기 함유 티올은, 예를 들면, 1-메르캅토-1,1-에탄디올, 1-메르캅토-1,1-에탄디올, 3-메르캅토-1,2-프로판디올(티오글리세린), 2-메르캅토-1,2-프로판디올, 2-메르캅토-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메르캅토-2-에틸-1,3-프로판디올, 1-메르캅토-2,2-프로판디올, 2-메르캅토에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 또는 2-메르캅토에틸-2-에틸-1,3-프로판디올 등을 들 수 있다.

[0208] 비닐 중합체 부위의 합성에 사용하는 단량체는, 예를 들면, 수산기, 옥세탄기, t-부틸기 및 블록 이소시아나토기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 열가교성 관능기, 카르복시기 함유 단량체, 기타 단량체를 들 수 있다.

[0209] 수산기 함유 단량체는, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2(또는 3)-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2(또는 3 또는 4)-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 및 시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트, 및 에틸- α -히드록시메틸아크릴레이트 등의 알킬- α -히드록시알킬아크릴레이트;

[0210] 수산기를 갖는 (메타)아크릴아미드계 단량체로서, 예를 들면, N-(2-히드록시에틸)(메타)아크릴아미드, N-(2-히드록시프로필)(메타)아크릴아미드, N-(2-히드록시부틸)(메타)아크릴아미드 등의 N-(히드록시알킬)(메타)아크릴아미드;

[0211] 수산기를 갖는 비닐에테르계 단량체로서, 예를 들면, 2-히드록시에틸비닐에테르, 2-(또는 3-)히드록시프로필비닐에테르, 2-(또는 3- 또는 4-)히드록시부틸비닐에테르 등의 히드록시알킬비닐에테르;

[0212] 수산기를 갖는 알릴에테르계 단량체로서, 예를 들면, 2-히드록시에틸알릴에테르, 2-(또는 3-)히드록시프로필알릴에테르, 2-(또는 3- 또는 4-)히드록시부틸알릴에테르 등의 히드록시알킬알릴에테르를 들 수 있다.

[0213] 옥세탄기 함유 단량체는, 예를 들면, (비닐옥시알킬)알킬옥세탄, (메타)아크릴로일옥시알킬옥세탄, [(메타)아크릴로일옥시알킬] 알킬옥세탄, 메타크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)메틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메타크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)메틸이 바람직하다.

[0214] t-부틸기를 갖는 단량체는, 예를 들면, t-부틸메타크릴레이트, t-부틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0215] 블록 이소시아나토기 함유 단량체는, 예를 들면, 메타크릴산2-(0-[1'-메틸프로필리덴아미노]카르복시아미노)에틸, 2-[(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노]에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0216] 열가교성 관능기 함유 단량체의 사용량은, 전체 단량체 중 1 ~ 90질량부가 바람직하고, 5 ~ 60질량부가 보다 바람직하다. 적량 사용하면 피막의 내용제성이 보다 향상된다.

[0217] 카르복시기 함유 단량체는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, (메타)아크릴산이 바람직하다.

- [0218] 기타 단량체는, (메타)아크릴산에스테르, 질소 함유기 단량체, 비닐 단량체를 들 수 있다. (메타)아크릴산에스테르는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴알킬에스테르; 시클로헥실(메타)아크릴레이트, tert-부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 및 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 지방족환 (메타)아크릴레이트류; 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 방향족 (메타)아크릴레이트류; 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 및 3-메틸-3-옥세타닐(메타)아크릴레이트 등의 복소환식 (메타)아크릴레이트류; 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 알콕시폴리알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트류를 들 수 있다.
- [0219] 질소 함유기 단량체는, 예를 들면, (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, 다이아세톤(메타)아크릴아미드, 아크릴로일모르폴린 등의 N 치환형 (메타)아크릴아미드류; N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 (메타)아크릴레이트류; (메타)아크릴로니트릴 등의 니트릴류를 들 수 있다.
- [0220] 비닐 단량체는, 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌류; 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 지방산 비닐류를 들 수 있다.
- [0221] ((비광가교성 산성 수지형 분산제(ZA-2)))
- [0222] 비광가교성 산성 수지형 분산제(ZA-2)는, 주쇄에 방향족 카르복시산 구조를 갖고, 측쇄에 (메타)아크릴로일기를 갖지 않는 비닐 중합체 부위를 갖는 분산제가 바람직하다. 수지형 분산제(ZA-2)는, 수지형 분산제(ZAUV-1)의 구조로부터 (메타)아크릴로일기를 제외한 구조가 바람직하다. 수지형 분산제(ZA-2)는, 예를 들면, 일본 특허 제4396777호 공보, 및 일본 특허 제5181664호 공보 기재의 빗형 분산제를 들 수 있다. 수지형 분산제(ZAUV-1)와 수지형 분산제(ZA-2)를 병용함으로써, 피막의 광경화성을 적절히 조정할 수 있다.
- [0223] 산성 수지형 분산제(ZA)를 배합하는 경우의 배합량은, 현상성의 관점에서, 수지형 분산제(Z) 100질량부 중, 20 질량부 이상이 바람직하다.
- [0224] 또한, 수지형 분산제(ZAUV-1)를 배합하는 경우의 배합량은, 내용제성의 관점에서, 산성 수지형 분산제(ZA) 100 질량부 중, 40질량부 이상이 바람직하다.
- [0225] (염기성 수지형 분산제(ZB))
- [0226] 염기성 수지형 분산제(ZB)는, 예를 들면, 질소 원자 함유 그래프트 공중합체, 측쇄에 3급 아미노기, 4급 암모늄 염기, 함질소 복소환 등을 포함하는 관능기를 갖는, 질소 원자 함유 아크릴계 블록 공중합체 및 우레탄계 고분자 분산제 등을 들 수 있다.
- [0227] 또한, 일본 특허공개 2009-185277호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 방향족 카르복시기를 갖는 수지형 분산제와, 3급 아미노기를 갖는 비닐계 수지(수지형 분산제의 기능을 가짐)를 병용하는 것도 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0228] 수지형 분산제(Z)의 아민가(mgKOH / g)는, 현상성, 색소 분산성의 관점에서, 10 ~ 200mgKOH / g이 바람직하고, 20 ~ 150mgKOH / g이 보다 바람직하다. 「아민가」란, 분산제 고형 1g 중에 포함되는 염기성 질소를 중화하는데 필요로 하는 염산과 당량의 수산화칼륨의 mg 수이며, ASTM D 2074에 준하여, 전위차 적정법에 따라 구할 수 있다.
- [0229] (기타 수지형 분산제)
- [0230] 수지형 분산제(Z)는, 상기 이외의 기타 분산제를 병용할 수 있다.
- [0231] 기타 분산제는, 예를 들면, 폴리우레탄 등의 우레탄계 분산제, 폴리아크릴레이트 등의 폴리카르복시산에스테르, 불포화 폴리아미드, 폴리카르복시산, 폴리카르복시산 (부분) 아민염, 폴리카르복시산암모늄염, 폴리카르복시산알킬아민염, 폴리실록산, 장쇄 폴리아미노아마이드인산염, 수산기 함유 폴리카르복시산에스테르, 또는 이들 변성물, 폴리(저급 알킬렌이민)와 유리의 카르복시기를 갖는 폴리에스테르와의 반응에 의해 형성된 아미드 또는

그 염 등의 유성 분산제, (메타)아크릴산-스티렌 공중합체, (메타)아크릴산-(메타)아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈 등의 수용성 수지 또는 수용성 고분자 화합물, 폴리에스테르계, 변성 폴리아크릴레이트계, 에틸렌옥사이드 / 프로필렌옥사이드 부가 화합물, 인산에스테르계 등을 들 수 있다.

[0232] 수지형 분산제(Z)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0233] 수지형 분산제(Z)의 사용량은, 색소(A) 100질량부에 대하여, 3 ~ 200질량부가 바람직하고, 5 ~ 100질량부가 보다 바람직하다. 적량 사용하면 성막성이 보다 향상된다.

[0234] 또한, 일 실시형태에 있어서, 수지형 분산제(Z)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 2 ~ 33 질량%인 것이 바람직하다.

[0235] 수지형 분산제(Z)의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 과제를 해결할 수 있으면 분자량에 구애받지 않는 바, 분산 안정성, 현상 열록, 내용제성, 현상 속도의 관점에서 4,000 이상 100,000 미만이 바람직하고, 5,000 이상 30,000 이하가 더 바람직하다.

[0236] [바인더 수지(B)]

[0237] 바인더 수지(B)로서 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)를 포함하고, 임의 성분으로서, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖지 않는 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)를 더 포함할 수 있다.

[0238] 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)는, 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다. 랜덤 공중합체의 분자 구조는, 통상 쇠상이다.

[0239] 「랜덤 공중합체」란, 두 개 이상의 구성 단위가 무질서하게 배열되어 있는 공중합체를 말한다.

[0240] 블록 중합체 및 빗형 중합체는, 색소 흡착 부위·입체 반발 부위와 같은 기능성 부위를 가지기 때문에 기능성 부위간의 분자간력의 작용에 의해 분자끼리 응집되기 쉽다. 한편 랜덤 중합체는, 두 개 이상의 구성 단위가 무질서하게 배열되어 있기 때문에, 분자간력의 작용이 약하여 분자가 부정형으로 퍼지기 쉽다고 추측하고 있다. 감광성 조성물 중에서 랜덤 중합체는, 전체적으로 확산하여 존재하고 있다. 그 때문에 본 실시형태의 감광성 조성물은, 표면이 평활하고 응집력이 높은 피막을 형성할 수 있다. 이에 따라 기재 밀착성, 패턴 형상, 저온 소성 공정 후의 내용제성의 향상에 기여한다.

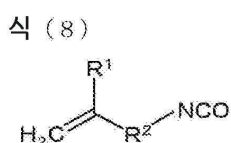
[0241] (블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb))

[0242] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 바인더 수지(B)로서, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)를 포함함으로써, 감광성 조성물을 이용하여 형성된 막을 노광 등의 처리로 경화했을 때에, 현상성, 기재 밀착성, 패턴 형상, 저온 소성 공정 후의 내용제성이 양호한 경화막이 얻어진다.

[0243] ((블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위(Bb-1)))

[0244] 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위(Bb-1)는, 블록 이소시아나토기 함유 모노머에 유래하는 구성 단위이다. 블록 이소시아나토기 함유 모노머는, 이소시아나토기를 함유 모노머 중의 이소시아나토기를 블록제로 블록화한 화합물이다. 이소시아네이트 화합물과 블록제와의 반응은, 용제의 존재의 유무에 관계없이 행할 수 있다. 용제를 이용하는 경우, 블록 이소시아나토기에 대하여 불활성의 용제를 이용할 필요가 있다. 블록화 반응에 있어서, 주석, 아연, 납 등의 유기 금속염, 3급 아민 등을 촉매로서 이용해도 된다. 반응은, 일반적으로 -20 ~ 150℃에서 행할 수 있지만, 0 ~ 100℃에서 행하는 것이 바람직하다. 블록 이소시아나토기 함유 모노머는, 예를 들면, 하기 식(8)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0245] [화 20]



[0246]

[0247] 상기 식(8) 중, R¹은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²은, -CO-, -COOR³-(여기에서, R³은 탄소수 1 ~ 6의

알킬렌기임) 또는 $-COO-R^4-CONH-R^5-$ (여기에서, R^4 은 탄소수 2 ~ 6의 알킬렌기이며, R^5 은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 12의 알킬렌기 또는 탄소수 6 ~ 12의 아릴렌기임)를 나타낸다. R^2 은, 바람직하게는 $-COOR^3-$ 이며, 여기에서, R^3 은, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알킬렌기이다.

[0248] 상기 식(8)으로 표시되는 화합물은, 예를 들면, 2-이소시아나토에틸(메타)아크릴레이트, 2-이소시아나토프로필(메타)아크릴레이트, 3-이소시아나토프로필(메타)아크릴레이트, 2-이소시아나토-1-메틸에틸(메타)아크릴레이트, 2-이소시아나토-1,1-디메틸에틸(메타)아크릴레이트, 4-이소시아나토시클로헥실(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로일이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 2-히드록시알킬(메타)아크릴레이트와 디이소시아네이트 화합물과의 등몰(1몰:1몰) 반응 생성물도 사용할 수 있다. 상기 2-히드록시알킬(메타)아크릴레이트의 알킬기로서는, 에틸기 또는 n-프로필기가 바람직하고, 에틸기가 보다 바람직하다. 상기 디이소시아네이트 화합물은, 예를 들면, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4-(또는 2,6-)톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 3,5,5'-트리메틸-3-이소시아나토메틸시클로헥실이소시아네이트(IPDI), m-(또는 p-)자일렌디이소시아네이트, 1,3-(또는 1,4-)비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 리신디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0249] 이들 이소시아네이트 화합물 중에서도, 2-이소시아나토에틸(메타)아크릴레이트, 2-이소시아나토프로필(메타)아크릴레이트, 3-이소시아나토프로필(메타)아크릴레이트, 2-이소시아나토-1-메틸에틸(메타)아크릴레이트, 2-이소시아나토-1,1-디메틸에틸(메타)아크릴레이트, 4-이소시아나토시클로헥실(메타)아크릴레이트 및 메타크릴로일이소시아네이트가 바람직하고, 2-이소시아나토에틸(메타)아크릴레이트 및 2-이소시아나토프로필(메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0250] 상기 블록제는, 예를 들면, ϵ -카프로락탐, δ -발레로락탐, γ -부티로락탐, β -프로피오락탐 등의 락탐계; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카르비톨, 벤질알코올, 페닐셀로솔브, 푸르푸릴알코올, 시클로헥산올 등의 알코올계; 페놀, 크레졸, 2,6-자일레놀, 3,5-자일레놀, 에틸페놀, o-이소프로필페놀, p-tert-부틸페놀 등의 부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, 노닐페놀, 디노닐페놀, 스티렌화페놀, 2-히드록시벤조산메틸, 4-히드록시벤조산메틸, 티몰, p-나프톨, p-니트로페놀, p-클로로페놀 등의 페놀계; 말론산디메틸, 말론산디에틸, 아세트아세트산메틸, 아세트아세트산에틸, 아세틸아세톤 등의 활성 메틸렌계; 부틸메르캅탄, 티오페놀, tert-도데실메르캅탄 등의 메르캅탄계; 디페닐아민, 페닐나프틸아민, 아닐린, 카르바졸 등의 아민계; 아세트아닐리드, 아세트아니시디드, 아세트산아미드, 벤즈아미드 등의 산아미드계; 숙신산이미드, 말레산이미드 등의 산이미드계; 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸 등의 이미다졸계; 피라졸, 3,5-디메틸피라졸 등의 피라졸계; 요소, 티오요소, 에틸렌요소 등의 요소계; N-페닐카르바민산페닐, 2-옥사졸리돈 등의 카르바미드산염계; 에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 등의 이민계; 포름알도옥심, 아세트알도옥심, 아세토옥심, 메틸에틸케토옥심, 메틸이소부틸케토옥심, 시클로헥사논옥심 등의 옥심계; 중아황산소다, 중아황산칼륨 등의 중아황산염계 등을 들 수 있다.

[0251] 블록제는 반응성이 높은 이소시아나토기를 보호하고 있지만, 가열에 의해 블록 이소시아나토기가 해리하여 이소시아나토기가 재생된다. 본 실시형태에서는, 그 이소시아나토기가 수지형 분산제(Z), 바인더 수지(B), 및 중합성 화합물(C)에 포함되는 반응성의 관능기, 즉, 산기 또는 원하는 바에 따라 포함되는 히드록시기, 아미노기 등과 반응하여, 가교 밀도가 높은 경화막을 형성한다.

[0252] 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트를 100℃에서 30분 가열 처리한 경우의 블록 이소시아나토기의 해리율은, 5 ~ 99질량%가 바람직하고, 8 ~ 97질량%가 보다 바람직하고, 10 ~ 95질량%가 더 바람직하다. 또, 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 블록 이소시아나토기의 해리율은, 상기 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 농도가 20질량%인 n-옥탄올 용액을 조제하고, 그 용액에 1질량% 상당의 디부틸주석라우레이트 및 3질량% 상당의 페노티아진(중합 방지제)을 더한 후, 100℃에서 30분 가열한 후의 상기 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 질량 감소 비율을 HPLC 분석에 의해 측정한 값이다. 해리율이 상기 범위의 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트를 이용하면, 합성 시의 공중합체의 안정성을 충분히 확보할 수 있고, 경화 도막 제작 시의 가열 온도가 180℃ 이하에서도 충분한 내용제성이 얻어진다. 이러한 해리율을 갖는 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 블록제로서는, γ -부티로락탐, 1-메톡시-2-프로판올, 2,6-디메틸페놀, 디이소프로필아민, 메틸에틸케토옥심, 3,5-디메틸피라졸 및 말론산디에틸을 들 수 있다. 이들 블록제 중에서도, 저온 경화성의 관점에서, 말론산디에틸, 3,5-디메틸피라졸 및 메틸에틸케토옥심이 보다 바람직하다.

[0253] 상기 블록 이소시아나토기의 해리 온도는, 80℃ 이상이 바람직하다. 해리 온도가 80℃ 이상인 블록 이소시아나

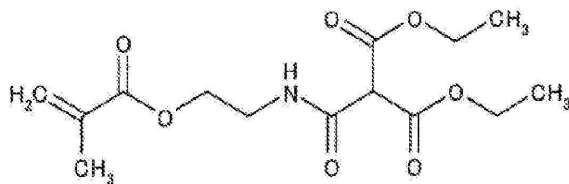
토기 함유 (메타)아크릴레이트를 이용하면, 합성 시의 공중합체의 안정성을 충분히 확보할 수 있으며, 후술하는 변성 반응 시에 의도하지 않는 가교 반응을 저감할 수 있다. 한편, 블록 이소시아나토기의 해리 온도가 160℃ 이하이면, 베이킹 온도를 충분히 낮출 수 있어 경화 도막의 내용제성도 충분히 확보할 수 있다. 블록 이소시아나토기의 해리 온도는, 80℃ ~ 160℃가 바람직하고, 80℃ ~ 120℃가 더 바람직하고, 80℃ ~ 100℃가 특히 바람직하다.

[0254] 또, 상기 블록 이소시아나토기의 해리 온도는, 상기 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 농도가 20 질량%인 n-옥탄올 용액을 조제하고, 그 용액에 1질량% 상당의 디부틸주석라우레이트 및 3질량% 상당의 페노티아진(중합 방지제)을 더한 후, 소정의 온도에서 가열하여, 30분 후의 상기 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 질량 감소 비율을 HPLC 분석에 의해 측정하고, 그 질량 감소 비율이 80질량% 이상이 되는 온도를 블록 이소시아나토기의 해리 온도로 한다.

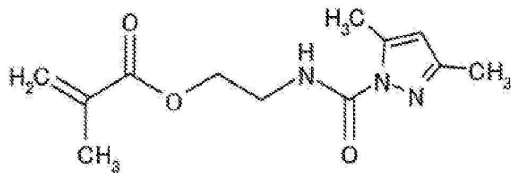
[0255] 상기 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트의 예로서는, 하기 식(21)으로 나타나는 Karenz(등록상표) MOI-DEM(메타크로일옥시에틸이소시아네이트와 말론산디에틸과의 반응 생성물, Showa Denko K.K. 제조, 블록 이소시아나토기의 해리 온도: 90℃, 해리율: 90질량%), 하기 식(22)으로 나타나는 Karenz MOI-BP(메타크로일옥시에틸이소시아네이트와 3,5-디메틸피라졸과의 반응 생성물, Showa Denko K.K. 제조, 블록 이소시아나토기의 해리 온도: 110℃, 해리율: 70질량%), 하기 식(23)으로 나타나는 Karenz MOI-BM(메타크로일옥시에틸이소시아네이트와 메틸에틸케토옥심과의 반응 생성물, Showa Denko K.K. 제조, 블록 이소시아나토기의 해리 온도: 130℃, 해리율: 18질량%)과 같은 메타크릴레이트 및 이들에 대응하는 아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 블록 이소시아나토기 함유 (메타)아크릴레이트는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0256] [화 21]

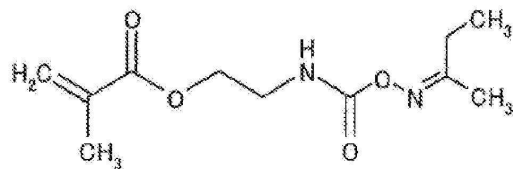
식 (21)



식 (22)



식 (23)



[0257]

[0258] 바인더 수지(B)가 함유하는 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위(Bb-1)의 비율은, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 1 ~ 40몰%, 보다 바람직하게는 2 ~ 30몰%, 가장 바람직하게는 3 ~ 25몰%이다. 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위(Bb-1)의 비율이 1 ~ 40몰%이면, 경화 도막의 내용제성이 개선되고, 바인더 수지(B)의 보존 안정성도 보지된다.

[0259] 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 현상 속도, 내용제성, 현상 속도의 관점에서 5,000 이상 80,000 미만이 바람직하고, 6,000 이상 50,000 미만이 더 바람직하다.

[0260] 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)의 산가는, 현상성의 관점에서,

20 ~ 200mgKOH / g이 바람직하고, 40 ~ 150mgKOH / g이 보다 바람직하다. 「산가」란, 수지 고형분 1g을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 mg 수이며, JIS K 0070에 준하여, 전위차 적정법에 의해 구할 수 있다.

[0261] (알칼리 가용성 바인더 수지(B1))

[0262] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 알칼리 현상액에 용해하는 수지이면 되고, 공지된 수지를 사용할 수 있다.

[0263] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 400 ~ 700nm의 전체 파장 영역에서 투과율이 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상의 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 열가소성 수지, 에틸렌성 불포화 이중 결합 등을 갖는 활성 에너지선 경화성 수지 등을 들 수 있다. 또, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 열경화성을 가질 수 있다. 상기 열경화성기는, 에폭시기, 옥세타닐기를 들 수 있다.

[0264] ((열가소성 수지))

[0265] 열가소성 수지는, 예를 들면, 카르복시기, 설펜기, 인산기 등의 산성기를 갖는 수지를 들 수 있다. 수지로서 구체적으로는, 산성기를 갖는 아크릴 수지, α-올레핀 / (무수)말레산 공중합체, 스티렌 / 스티렌설포산 공중합체, 에틸렌 / (메타)아크릴산 공중합체, 또는 이소부틸렌 / (무수)말레산 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 산성기를 갖는 아크릴 수지, 및 스티렌 / 스티렌설포산 공중합체에서 선택되는 적어도 1종의 수지, 특히 산성기 및 / 또는 수산기를 갖는 알칼리 가용성 수지는, 현상성, 내용제성, 투명성이 높기 때문에, 바람직하게 이용된다.

[0266] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 추가하는 방법은, 예를 들면, 이하에 나타내는 (i) ~ (iii)의 방법을 들 수 있다.

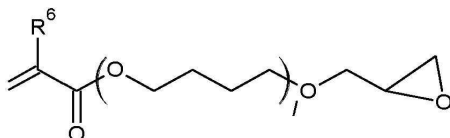
[0267] <방법 (i)>

[0268] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)에 포함되는 에폭시기 함유 단량체의 에폭시기에, 카르복시기 함유 단량체의 카르복시기를 부가시키는 방법 (i)이 있다.

[0269] 에폭시기 함유 단량체는, 예를 들면, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 메틸글리시딜(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트글리시딜에테르, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 3-메틸-3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 3-에틸-3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 4-메틸-4,5-에폭시펜틸(메타)아크릴레이트, 5-메틸-5,6-에폭시헥실(메타)아크릴레이트, α-에틸아크릴산글리시딜, 알릴글리시딜에테르, 크로토닐글리시딜에테르, (이소)크로톤산글리시딜에테르, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸(메타)아크릴레이트, N-(3,5-디메틸-4-글리시딜)벤질아크릴아미드, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-o-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-m-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-p-비닐벤질글리시딜에테르, 2,3-디글리시딜옥시메틸스티렌, 2,4-디글리시딜옥시메틸스티렌, 2,5-디글리시딜옥시메틸스티렌, 2,6-디글리시딜옥시메틸스티렌, 2,3,4-트리글리시딜옥시메틸스티렌, 2,3,5-트리글리시딜옥시메틸스티렌, 2,3,6-트리글리시딜옥시메틸스티렌, 3,4,5-트리글리시딜옥시메틸스티렌, 2,4,6-트리글리시딜옥시메틸스티렌 등을 들 수 있다. 공업품의 입수의 용이성이라는 점에서, 하기 일반식(9)으로 표시되는 글리시딜(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트글리시딜에테르가 바람직하고, 에틸렌성 불포화기의 농도를 올릴 수 있고, 감광성 조성물로 형성되는 도막 중에서의 자외선 경화가 진행되기 쉬운 점에서, 글리시딜(메타)아크릴레이트가 더 바람직하다.

[0270] [화 22]

일반식 (9) :



[0271]

[0272] 일반식(9) 중, R⁶은 수소 원자 혹은 메틸기이며, 1은 0 또는 1의 정수이다.

[0273] 카르복시기 함유 단량체는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸말산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산이 바람직하다.

[0274] 에폭시기 함유 단량체의 에폭시기에, 카르복시기 함유 단량체의 카르복시기를 부가시킨 부위를 합성하고, 또한,

다염기산 무수물을 반응시킨 부위를 다염기산 무수물에 유래하는 구성 단위(b1-2)라고 부른다. 현상성의 관점에서, 구성 단위(b1-2)는 에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위(b1-1)로서 바람직하다.

[0275] 다염기산 무수물은, 예를 들면, 테트라히드로무수프탈산, 무수프탈산, 헥사 히드로무수프탈산, 무수숙신산, 무수말레산 등을 들 수 있다.

[0276] [에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위(b1-1)]

[0277] 에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위(b1-1)의 함유량은, 현상 내성, 기재 밀착성의 관점에서, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1) 전체 구성 단위에 차지하는 몰비로서, 솔벤트 쇼크 내성과 현상성의 관점에서, 2 ~ 90몰 %로 하는 것이 바람직하다. 또한, 내열성의 관점에서 이중 결합 당량이, 200 ~ 1200이 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 200 ~ 800이 보다 바람직하고, 200 ~ 700이 더 바람직하다.

[0278] 이중 결합 당량이란, 수지의 에틸렌성 불포화 이중 결합 1몰당의 중량이며, 하기 식에서 산출할 수 있다.

[0279] 이중 결합 당량 = 수지의 중량(g) / 수지의 에틸렌성 불포화 이중 결합의 양(mol)

[0280] <방법(ii)>

[0281] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)에 포함되는 카르복시기 함유 구성 단위(b4)의 카르복시기에, 에폭시기 함유 단량체의 에폭시기를 부가시키는 방법(ii)을 들 수 있다.

[0282] <방법(iii)>

[0283] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)에 포함되는 수산기 함유 단량체 단위의 수산기에, 이소시아네이트기 함유 단량체의 이소시아네이트기를 반응시키는 방법(iii)을 들 수 있다.

[0284] 수산기 함유 단량체는, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2- 혹은 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2- 혹은 3- 혹은 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 글리세롤모노(메타)아크릴레이트, 또는 시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0285] 이소시아네이트기 함유 단량체는, 예를 들면, 2-(메타)아크릴로일에틸이소시아네이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 또는 1,1-비스 [메타아크릴로일옥시] 에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.

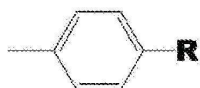
[0286] 에폭시기 함유 단량체는 바인더 수지(B)를 형성하는 공정에서 공중합 성분으로서 이용해도 좋고, 바인더 수지가 갖는 카르복시기에 대하여 부가 반응시켜 바인더 수지에 도입해도 좋다. 에폭시기, 혹은 카르복시기와의 부가 반응으로 생기는 수산기가 안료의 분산 안정성에 기여하고, 솔벤트 쇼크 내성을 높인다.

[0287] [방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)]

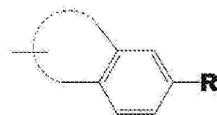
[0288] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)를 포함해도 된다. 방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)는, 일반식(10) 또는 일반식(11)에 나타내는 방향족환기에 의한 환상 구조를 갖고, 안료 및 색소, 또는 안료 및 색소와 분산제 등으로 이루어지는 안료 조성물에 대한 친화성 부위로서 기능한다. 방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)의 함유량은, 바인더 수지(B)의 전체 구성 단위 중, 2 ~ 80몰%가 바람직하다. 이에 따라 현상성이 향상되며, 솔벤트 쇼크를 더 억제할 수 있다.

[0289] [화 23]

일반식 (10) :



일반식 (11) :



[0290]

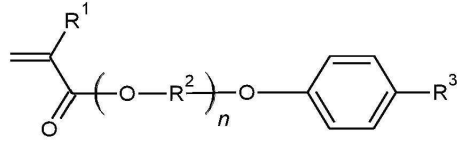
[0291] 일반식(10) 및 일반식(11) 중, R은, 수소 원자, 또는 벤젠환을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기이다. 일반식(11) 중의 파선부는, 벤젠환에 서로 이웃하는, 치환기를 가져도 되는 한 개 이상의 포화 또는 불포화의 복소환을 포함하는 환상 구조를 나타낸다.

[0292] 방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)를 구성하는 단량체는, 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 인덴, 아세틸나프텐, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르디(메타)아크릴레이트, 메틸올화멜라

민의 (메타)아크릴산에스테르 등의 모노머·올리고머, 또는 일반식(12)에 나타내는 단량체 등을 들 수 있다.

[화 24]

일반식 (12) :



일반식(12) 중, R^1 은, 수소 원자, 또는 메틸기이며, R^2 은, 탄소수 2 혹은 3의 알킬렌기이며, R^3 은, 벤젠환을 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기이며, n 은, 1 ~ 15의 정수이다.

일반식(12)으로 나타내는 단량체는, 예를 들면, DKS Co. Ltd. 제조 New Frontier CEA [EO 변성 크레졸아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 메틸기, $n=1$ 또는 2,], NP-2 [n-노닐페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n=2$], N-177E [n-노닐페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n=16 \sim 17$], 혹은 PHE [페녹시에틸아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$],

Daicel Corporation 제조, IRR169 [에톡시화페닐아크릴레이트(E01mol), R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], 또는 Ebecryl110 [에톡시화페닐아크릴레이트(E02mol), R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=2$],

TOAGOSEI CO., LTD. 제조 Aronix M-101A [페놀 EO 변성($n \approx 2$) 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n \approx 2$], M-102 [페놀 EO 변성($n \approx 4$) 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n \approx 4$], M-110 [파라쿠밀페놀 EO 변성($n \approx 1$) 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 파라쿠밀, $n \approx 1$], M-111 [n-노닐페놀 EO 변성($n \approx 1$) 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 1$], M-113 [n-노닐페놀 EO 변성($n \approx 4$) 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 4$], 혹은 M-117 [n-노닐페놀 PO 변성($n \approx 2.5$) 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 프로필렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 2.5$],

kyoeisha chemical co., ltd. 제조 라이트 아크릴레이트 PO-A [페녹시에틸아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], P-200A [페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n \approx 2$], NP-4EA [노닐페놀 EO 부가물 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 4$], 혹은 NP-8EA [노닐페놀 EO 부가물 아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 8$], 또는 라이트 에스테르 PO [페녹시에틸메타크릴레이트, R^1 : 메틸기, R^2 : 프로필렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$],

NOF CORPORATION 제조 BLEMMER ANE-300 [노닐페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 5$], ANP-300 [노닐페녹시폴리프로필렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 프로필렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 5$], 43ANEP-500 [노닐페녹시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기 및 프로필렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 5+5$], 70ANEP-550 [노닐페녹시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기 및 프로필렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 9+3$], 75ANEP-600 [노닐페녹시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기 및 프로필렌기, R^3 : n-노닐기, $n \approx 5+2$], AAE-50 [페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸

렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], AAE-300 [페녹시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=5.5$], PAE-50 [페녹시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, R^1 : 메틸기, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], PAE-100 [페녹시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, R^1 : 메틸기, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=2$], 혹은 43PAPE-600B [페녹시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-메타크릴레이트, R^1 : 메틸기, R^2 : 에틸렌기 및 프로필렌기, R^3 : 수소 원자, $n=6+6$],

[0301] SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO., LTD. 제조 NK 에스테르 AMP-10G [페녹시에틸렌글리콜아크릴레이트(E01mol), R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], AMP-20G [페녹시에틸렌글리콜아크릴레이트(E02mol), R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=2$], AMP-60G [페녹시에틸렌글리콜아크릴레이트(E06mol), R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=6$], PHE-1G [페녹시에틸렌글리콜메타크릴레이트(E01mol), R^1 : 메틸기, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$],

[0302] OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD 제조 VISCOAT #192 [페녹시에틸아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], 혹은,

[0303] Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조 SR-339A [2-페녹시에틸렌글리콜아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : 수소 원자, $n=1$], 혹은 SR-504(에톡시화노닐페놀아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, R^3 : n-노닐기) 등을 들 수 있다.

[0304] 일반식(12)으로 나타내는 단량체에 있어서, R^3 의 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 20이 바람직하고, 1 ~ 10이 보다 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상 알킬기뿐만 아니라, 분기상 알킬기 및 치환기로서 벤젠환을 갖는 알킬기도 포함된다. R^3 의 알킬기의 탄소수가 1 ~ 10일 때에는 알킬기가 장애가 되어 수지끼리의 접근을 억제하여, 안료에의 흡착 / 배향을 촉진하지만, 탄소수가 10을 초과하면, 알킬기의 입체 장애 효과가 높아져, 벤젠환의 안료에의 흡착 / 배향까지도 방해하는 경향을 나타낸다. 이 경향은, R^3 의 알킬기의 탄소쇄 길이가 길어짐에 따라 현저해지고, 탄소수가 20을 초과하면, 벤젠환의 흡착 / 배향이 극단적으로 저하된다. R^3 로 표시되는 벤젠환을 갖는 알킬기로서는, 벤질기, 2-페닐(이소)프로필기 등을 들 수 있다. 측쇄 벤젠환이 1개 증가함으로써, 용매 친화성 및 안료 배향성이 보다 개선되어, 분산성뿐만 아니라, 현상성도 향상된다.

[0305] 일반식(12)으로 나타내는 단량체에 있어서, n 은, 1 ~ 15의 정수가 바람직하다. n 이 15를 초과하면, 친수성이 증가하여 용매화의 효과가 작아짐과 함께, 비닐계 수지의 점도가 높아지고, 이것을 이용한 착색 조성물의 점도도 높아져, 유동성에 영향을 주는 경우가 있다. 용매화의 관점에서, n 은, 1 ~ 4가 더 바람직하다.

[0306] 방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)의 전구체는, 다른 전구체와의 공중합성의 관점, 및 안료 분산성의 관점에서, 스티렌, α -메틸스티렌, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 또는 일반식(12)으로 나타내는 단량체가 바람직하다. 수지(B1)의 측쇄에 벤젠환을 도입함으로써, 측쇄 벤젠환이, 안료에 배향하기 때문에, 안료에의 수지 흡착을 촉진하고, 또한 안료의 응집을 억제하는 기능도 한다. 또한, 벤질아크릴레이트 및 / 또는 벤질메타크릴레이트는, 현상성과 분산 안정성, 솔벤트 쇼크의 관점에서, 바람직하다.

[0307] 방향족환기를 갖는 구성 단위(b2)의 함유량은, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1) 전체 단량체 단위 중, 솔벤트 쇼크 내성과 현상성의 관점에서, 2 ~ 80몰%가 바람직하고, 2 ~ 60몰%가 보다 바람직하고, 2 ~ 40몰%가 더 바람직하다. 적량 함유하면 현상 내성, 기재 밀착성이 보다 향상된다.

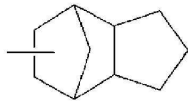
[0308] [지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)]

[0309] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)를 포함해도 된다. 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)는, 하기 식(b31) 및 식(b32)에 나타내는 지방족환기에 의한 환상 구조를 갖는다. 이들은, 안료 및 색소의 분산제에 대한 친화성 부위로서 미치고, 알칼리 현상액에 대하여 친화되지 않는다. 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)의 함유량은, 바인더 수지(B1)의 전체 단량체 단위 중, 2 ~ 80몰%가 바람직하다. 이에 따라 현상성이 향상되며, 솔벤트 쇼크를 보다 억제할 수 있다.

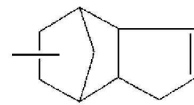
[0310] 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)가 구조 중에 갖고 있는 디시클로펜탄 부위는, 환이 평면 구조를 취하는 일이 없고, 필터 세그먼트 중의 분자 상호의 응집 상태에 대하여 입체 장애를 주는 것을 기대할 수 있다.

[0311] [화 25]

식 (b 3 1) :



식 (b 3 2) :

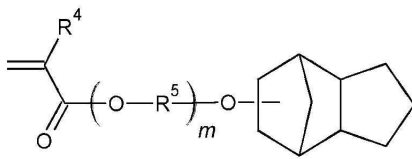


[0312]

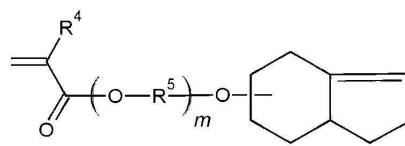
[0313] 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)의 전구체로서는, 일반식(b33)에 나타내는 단량체, 또는 일반식(b34)에 나타내는 단량체 등을 들 수 있다.

[0314] [화 26]

일반식 (b 3 3) :



일반식 (b 3 4) :



[0315]

[0316] 일반식(b33), 및 일반식(b34) 중, R^4 은, 수소 원자, 또는 메틸기이며, R^5 은, 탄소수 2 혹은 3의 알킬렌기이며, m 은, 0 ~ 2의 정수이다.

[0317] 일반식(b33)으로 나타내는 단량체는, 예를 들면, Showa Denko Materials co., Ltd. 제조 FANCRYL FA-513A [디시클로펜타닐아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 없음, $m=0$], 또는 FA-513M [디시클로펜타닐메타크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 없음, $m=0$] 등을 들 수 있지만, 이들에 한정하지 않고, 또한, 2종류 이상 병용할 수도 있다.

[0318] 일반식(b34)으로 나타내는 단량체는, 예를 들면, Showa Denko Materials co., Ltd. 제조 FANCRYL FA-511A [디시클로펜테닐아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 없음, $m=0$], FA-512A [디시클로펜테닐옥시에틸아크릴레이트, R^1 : 수소 원자, R^2 : 에틸렌기, $m=1$], FA-512M [디시클로펜테닐옥시에틸메타크릴레이트, R^1 : 메틸기, R^2 : 에틸렌기, $m=1$], 또는 FA-512MT [디시클로펜테닐옥시에틸메타크릴레이트, R^1 : 메틸기, R^2 : 에틸렌기, $m=1$] 등을 들 수 있다.

[0319] 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)의 함유량은, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)의 전체 단량체 단위 중, 2 ~ 80 몰%가 바람직하고, 2 ~ 60몰%가 더 바람직하고, 2 ~ 40몰%가 더 바람직하다. 적당히 함유하면 현상성, 현상 내성, 기재 밀착성이 향상되며, 솔벤트 쇼크를 보다 억제할 수 있다.

[0320] [카르복시기 함유 구성 단위(b4)]

[0321] 카르복시기 함유 구성 단위(b4)는, 카르복시기를 갖고, 현상 시, 알칼리 가용성 부위로서 기능한다. 카르복시기 함유 구성 단위(b4)는, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)의 전체 단량체 단위 중 2 ~ 60몰%가 바람직하다. 적당히 함유하면 현상성, 현상 내성, 기재 밀착성을 향상할 수 있다.

[0322] 카르복시기 함유 구성 단위(b4)의 전구체는, (메타)아크릴산, 크로톤산, 혹은 α -클로로아크릴산 등의 불포화 모노카르복시산, 또는 말레산, 혹은 푸말산 등의 불포화 디카르복시산 등의 카르복시기 함유 단량체를 들 수 있다. 또한, 무수 말레산 등의 불포화 디카르복시산의 무수물을 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 (메타)아크릴 화합물에 의해 하프 에스테르화한 화합물도 들 수 있다. 이 중에서도, 중합성(분자량 등의 컨트롤 용이성)의 관점에서, (메타)아크릴산이 바람직하고, 메타크릴산이 보다 바람직하다.

[0323] 원료의 단계에서 카르복시기를 함유하는 화합물이어도, 바인더 수지(B)를 형성하는 공정에서 카르복시기가 에스테르 결합 등으로 변화한 경우는, 구성 단위(b4)에는 해당하지 않는다.

- [0324] [기타 구성 단위(b5)]
- [0325] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 구성 단위 (b1) ~ (b4) 이외의 기타 구성 단위(b5)를 함유할 수 있다. 단, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위(Bb-1)를 제외한다.
- [0326] 기타 구성 단위(b5)를 형성하는 단량체는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트류;
- [0327] 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2- 혹은 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2- 혹은 3- 혹은 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 글리세롤모노(메타)아크릴레이트, 또는 시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메타)아크릴레이트류;
- [0328] 히드록시알킬(메타)아크릴레이트에, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 및 / 또는 부틸렌옥사이드 등을 부가 중합시킨 폴리에테르모노(메타)아크릴레이트나, 폴리 γ -발레로락톤, 폴리 ϵ -카프로락톤, 및 / 또는 폴리12-히드록시스테아르산 등을 부가한 폴리에스테르모노(메타)아크릴레이트류;
- [0329] (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, 다이아세톤(메타)아크릴아미드, 또는 아크릴로일모르폴린 등의 (메타)아크릴아미드류;
- [0330] 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 또는 이소부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류;
- [0331] 아세트산비닐, 또는 프로피온산비닐 등의 지방산 비닐류;
- [0332] 페닐말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 1,2-비스말레이미드에탄, 1,6-비스말레이미드헥산, 3-말레이미드프로피온산, 6,7-메틸렌디옥시-4-메틸-3-말레이미드쿠마린, 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, N,N'-1,3-페닐렌디말레이미드, N,N'-1,4-페닐렌디말레이미드, N-(1-피레닐)말레이미드, N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이미드, N-(4-아미노페닐)말레이미드, N-(4-니트로페닐)말레이미드, N-벤질말레이미드, N-브로모메틸-2,3-디클로로말레이미드, N-숙신이미드-3-말레이미드벤조에이트, N-숙신이미드-3-말레이미드프로피오네이트, N-숙신이미드-4-말레이미드부틸레이트, N-숙신이미드-6-말레이미드헥사노에이트, N-[4-(2-벤조이미다졸릴)페닐]말레이미드, 9-말레이미드아크리딘 등의 N-치환 말레이미드류;
- [0333] 2-(메타)아크릴로일옥시에틸에시드포스페이트, 상술한 수산기 함유 (메타)아크릴레이트의 수산기에, 예를 들면 5산화인이나 폴리인산 등의 인산에스테르화제를 반응시킨 화합물 등의 인산에스테르기 함유 (메타)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.
- [0334] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)를 합성하는 원료는, 각각 단독 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.
- [0335] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)의 함유량은, 현상성, 기재 밀착성의 관점에서, 알칼리 가용성 바인더 수지(B) 100질량부 중, 5 ~ 95질량부 이하가 바람직하고, 10 ~ 90질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0336] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0337] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 현상 얼룩, 내용제성, 현상 속도의 관점에서 5,000 이상 80,000 미만인 바람직하고, 6,000 이상 17,000 미만이 더 바람직하다.
- [0338] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)의 유리 전이 온도(이하, Tg라고도 함)는, 현상 얼룩, 내용제성, 현상 속도의 관점에서, -50 ~ 150℃가 바람직하고, -10 ~ 150℃가 보다 바람직하고, -10 ~ 80℃가 더 바람직하다.
- [0339] 유리 전이 온도는, 실측에 의해 얻어지는 측정 Tg를 적용할 수 있다. 구체적으로는, 측정 Tg는, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 측정된 값을 사용할 수 있다.
- [0340] 단, 수지의 분해 등에 의해 측정이 곤란한 경우는, 하기 식에서 구해지는 계산 Tg를 적용한다.
- [0341] $1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + \dots + W_n/Tg_n$
- [0342] 여기에서, 계산 대상이 되는 수지는, $W_1 \sim W_n$ 까지의 n종의 단량체 성분이 공중합하고 있는 것으로 하고, W_n 는 n

번째의 단량체의 중량분율, Tg_n 는 n번째의 단량체의 단독 중합체의 유리 전이 온도(시절대(是絶對) 온도)이다. 또, 각 단량체의 단독 중합체(이하, 호모폴리머라고도 함)의 유리 전이 온도의 값은, Brandrup, J.Immergut, E.H. 편집 「Polymer Handbook, Third edition, John wiley & sons, 1989」에 나타난 값을 사용한다.

- [0343] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)는, 현상성, 기재 밀착성의 관점에서, (메타)아크릴로일기를 갖는 것이 바람직하다. (메타)아크릴로일기는 에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위(b1-1)인 것이 바람직하다. 에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위(b1-1)를 전체 구성 단위 중 2 ~ 90몰%, 방향족환 함유 구성 단위(b2)를 전체 구성 단위 중 2 ~ 80몰%, 지방족환 함유 구성 단위(b3)를 전체 구성 단위 중 2 ~ 80몰%를 함유하는 것이 바람직하다. 또, 에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위는, 에폭시기 함유 단량체 중의 에폭시기를 카르복시기와 반응시켜 얻어지는 구성 단위이다.
- [0344] 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)의 산가는, 현상성의 관점에서, 20 ~ 200mgKOH / g이 바람직하고, 40 ~ 150mg KOH / g이 보다 바람직하다.
- [0345] (알칼리 가용성 바인더 수지(B2))
- [0346] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 바인더 수지(B)로서, 본 실시형태의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 알칼리 가용성 바인더 수지(B1) 이외의 알칼리 가용성 바인더 수지(B2)를 함유할 수 있다.
- [0347] 바인더 수지(B)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 1 ~ 80질량%이면 바람직하다.
- [0348] 블록 이소시아나토기를 갖는 수지(X)와 블록 이소시아나토기를 갖지 않는 수지(Y)의 질량비인 블록 이소시아나토기를 갖는 수지(X) / 블록 이소시아나토기를 갖지 않는 수지(Y)는, 현상 얼룩의 관점에서, 0.04 ~ 0.95가 바람직하고, 0.07 ~ 0.90이 더 바람직하고, 0.12 ~ 0.85가 특히 바람직하다.
- [0349] 바인더 수지(B)는, 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0350] [중합성 화합물(C)]
- [0351] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 중합성 화합물(C)을 포함한다. 중합성 화합물(C)은 주로 패턴 형상, 저온 소성 공정 후의 내용제성의 향상에 기여한다.
- [0352] 중합성 화합물(C)은, 중합성 불포화기를 갖는 분자량 2,000 이하의 모노머, 올리고머이다. 또, 분자량은, 통상, 100 이상이다.
- [0353] 중합성 불포화기는, 예를 들면, 비닐기, (메타)알릴기, (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 내약품성이 향상되는 면에서 (메타)아크릴로일기가 바람직하다.
- [0354] 중합성 화합물(C)은, 중합성 불포화기를 2 ~ 5개 갖는 중합성 화합물이 바람직하고, 중합성 불포화기를 2 ~ 4개 갖는 화합물이 보다 바람직하고, 중합성 불포화기를 2 ~ 3개 갖는 화합물이 더 바람직하다. 이에 따라 내약품성이 보다 향상된다. 또, 중합성 불포화기를 6개 이상 갖는 중합성 화합물을 사용하면 180℃ 이하의 가열 후에 충분한 내약품성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 그 때문에 중합성 불포화기를 6개 이상 포함하는 중합성 화합물은 본 실시형태의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0355] 또한, 중합성 불포화기를 1개 갖는 중합성 화합물은 노광 공정에서의 광중합 반응에 있어서, 중합성 성분의 말단에 관능기 등을 도입하는 목적으로 사용할 수 있다. 산기 또는 수산기, 입체 장애기를 함유하는 중합성 불포화기를 1개 갖는 중합성 화합물을 적절히 사용함으로써, 현상성 및 내약품성을 향상할 수 있다.
- [0356] 중합성 화합물(C)은, 예를 들면, 스티렌, 아세트산비닐, (메타)아크릴아미드, N-비닐포름아미드, 아크릴로니트릴, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에톡시화-0-페닐페놀아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메타)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡시화글리세린트리아크릴레이트, 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트 등의 각종 (메타)아크릴산에스테르, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 3-에틸-3-[(비닐옥시)메

틸]옥세탄 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0357] 또, 원인은 불분명하지만, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 PO 변성 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 EO 변성 트리아크릴레이트는 내용제성이 나빠 과제를 해결하지 않기 때문에, 트리메틸올프로판에 (메타)아크릴레이트를 도입한 중합성 화합물, 혹은 트리메틸올프로판에 (메타)아크릴레이트에 알킬렌옥사이드기를 도입한 화합물은 중합성 화합물(C)로서 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0358] 중합성 화합물(C)의 시판품은, TOAGOSEI CO., LTD. 제조 Aronix M-101A, M-111, M-140, M-208, M-211B, M-215, M-220, M-240, M-408, M-460, M-930, MT-3547, M-5300, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조의 KAYARAD DPEA-12, SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO., LTD. 제조의 NK 에스테르 A-9300, ABE-300, A-DOG, A-DCP, A-BPE-4, 701A, A-GLY-3E, A-HD-N, A-NPG, A-200, APG-200, A-9200YN, AMP-20GY, A-LEN-10, A-SA, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD 제조의 VISCOAT #195, #310HP, #540, #700HV, 1,4-BDDA, kyoeisha chemical co., ltd. 제조의 라이트 아크릴레이트 1,6-HX-A, 1,6-ND-A, MPD-A, NP-A, THF-A, MEDOL-10, Maruzen Petrochemical CO, LTD. 제조의 EHVE, EOXTVE 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0359] (알칼리 가용성기를 갖는 중합성 화합물(C1))
- [0360] 또한, 중합성 화합물(C)은, 알칼리 가용성기를 갖는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성기로서는, 수산기, 페놀성 수산기, 카르복시산기, 불소화 알코올기, 설펜산기, 설펜아미드기, 설펜이미드기, (알킬설포닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬설포닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬설포닐)메틸렌기, 비스(알킬설포닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기, 트리스(알킬설포닐)메틸렌기, 알킬렌옥사이드기, 인산기, 락톤 변성 부위, 우레탄 결합 부위 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 수산기, 페놀성 수산기, 카르복시산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로이소프로필기), 설펜이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 알킬렌옥사이드기(예를 들면, 에틸렌옥사이드쇄나 프로필렌옥사이드쇄를 갖는 기 등)를 들 수 있다. 이들을 함유함으로써 현상성, 패턴 형성성이 보다 향상된다.
- [0361] 또한, 알칼리 가용성기는, 카르복시기, 카르복시산무수기 등의 산기가 바람직하다. 중합성 화합물(C)이 산기를 함유하는 경우, 산가는 10 ~ 300mgKOH / g이 바람직하고, 10 ~ 200mgKOH / g이 보다 바람직하고, 10 ~ 120mgKOH / g이 더 바람직하다. 산가가 이 범위에 있으면, 현상 잔사가 억제되고, 패턴 형상이 향상된다.
- [0362] ((산기를 갖는 중합성 화합물))
- [0363] 산기를 갖는 중합성 화합물은, 예를 들면, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시에틸프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸에시드포스페이트, β-카르복시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0364] 산기를 갖는 중합성 화합물의 시판품은, 예를 들면, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD 제조의 VISCOAT #2500P, TOAGOSEI CO., LTD. 제조 Aronix M-5400, M-5700, M-510, M-520, M-521, kyoeisha chemical co., ltd. 제조의 라이트 아크릴레이트 HOA-MPL(N), HOA-HH(N), HOA-MPE(N), HOMS(N), P-1A, P-1M, P-2M 등을 들 수 있다.
- [0365] ((수산기를 갖는 중합성 화합물))
- [0366] 수산기를 갖는 중합성 화합물은, 예를 들면, N-히드록시메틸(메타)아크릴아미드, 1,4-시클로헥산디메탄올모노아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜에테르디(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨카프로락톤 변성 펜타(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 비스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 2-히드록시-3-메타크릴프로필아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시에틸프탈산, 2-히드록시에틸비닐에테르, 2-히드록시부틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0367] 수산기를 갖는 중합성 화합물의 시판품은, 예를 들면, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조의 KAYARAD R-128H, TOAGOSEI CO., LTD. 제조의 Aronix MT-3560, M-305, M-306, M-313, M-315, M-400, M-402, M-403, M-404, M-405, M-406, M-450, M-920, M-934, MT-2513, MT-2514, MT-3041, MT-3042, MT-3547, MT-3548, MT-3571, MT-3549, M-1100, M-1200, M-5700, M-6100, M-6500, M-7100, M-9050, SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO., LTD. 제조의

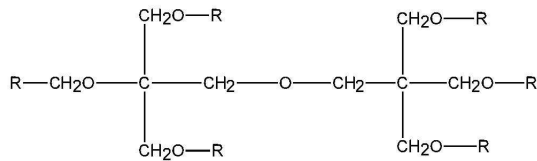
NK 에스테르 A-9200YN, kyoeisha chemical co., ltd. 제조의 라이트 아크릴레이트 HO-MPP(N), HOA-HH(N), Maruzen Petrochemical CO, LTD. 제조의 HEVE, HBVE, DEGV 등을 들 수 있다.

[0368] ((락톤 변성된 중합성 화합물))

[0369] 락톤 변성된 중합성 화합물은, 분자 내에 락톤으로 변성된 구조를 갖는 화합물이다. 락톤 변성된 중합성 화합물을 사용하면 내열성이 향상된다. 락톤 변성된 중합성 화합물은, 트리메틸올에탄, 디트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 글리세린, 디글리세롤, 트리메트올멜라민 등의 다가 알코올과, (메타)아크릴산 및 ϵ -카프로락톤 혹은 그 외의 락톤 화합물을 에스테르화함으로써 얻어진다. 락톤 변성된 중합성 화합물은, 하기 일반식(13)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0370] [화 27]

일반식 (13)

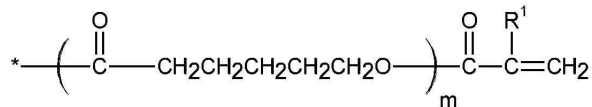


[0371]

[0372] 일반식(13) 중, 6개의 R은 모두 하기 일반식(14)으로 표시되는 기, 또는 6개의 R 중 1 ~ 5개는 하기 일반식(14)으로 표시되는 기이며, 나머지는 하기 일반식(15)으로 표시되는 기이다.

[0373] [화 28]

일반식 (14)

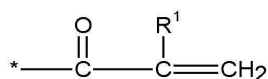


[0374]

[0375] 일반식(14) 중, R^1 은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고, m은 1 또는 2의 정수이며, *는 일반식(13)의 산소 원자와 결합하는 결합수이다.

[0376] [화 29]

일반식 (15)



[0377]

[0378] 일반식(15) 중, R^1 은 수소 원자, 또는 메틸기를 나타내고, *는 일반식(13)의 산소 원자와 결합하는 결합수이다.

[0379] 락톤 변성된 중합성 화합물은, 예를 들면, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조의 KAYARAD DPCA 시리즈로서 시판되고 있고, DPCA-20(상기 일반식 (13) ~ (15)에서, m=1, 일반식(14)에 표시되는 기의 수=2, R^1 이 모두 수소 원자인 화합물), DPCA-30(상기 일반식 (13) ~ (15)에서, m=1, 일반식(14)에 표시되는 기의 수=3, R^1 이 모두 수소 원자인 화합물), DPCA-60(상기 일반식 (13) ~ (15)에서, m=1, 일반식(14)에 표시되는 기의 수=6, R^1 이 모두 수소 원자인 화합물), DPCA-120(상기 일반식 (13) ~ (15)에서, m=2, 일반식(14)에 표시되는 기의 수=6, R^1 이 모두 수소 원자인 화합물) 등을 들 수 있다.

[0380] 락톤 변성된 중합성 화합물은, 도막 내성의 관점에서, 상기 일반식 (13) ~ (15)에서, m=1, 일반식(14)에 표시되는 기의 수=2 ~ 6, R^1 이 모두 수소 원자인 화합물이 바람직하고, 상기 일반식 (13) ~ (15)에서, m=1, 일반식(14)에 표시되는 기의 수=2 또는 3, R^1 이 모두 수소 원자인 화합물이 보다 바람직하다.

[0381] 락톤 변성된 중합성 화합물의 함유량은, 내열성의 관점에서, 중합성 화합물(C) 100질량부 중, 5 ~ 80질량부가

바람직하고, 10 ~ 70질량부가 보다 바람직하고, 20 ~ 60질량부인 것이 더 바람직하다.

- [0382] 락톤 변성된 중합성 화합물의 시판품은, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조의 KARARAD DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120 등을 들 수 있다.
- [0383] (우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물)
- [0384] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 패턴 형성의 관점에서, 중합성 화합물(C)로서 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0385] 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물은, 예를 들면, 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트에 다관능 이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트, 또는 다가 알코올에 다관능 이소시아네이트를 반응시키고, 또한 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트를 반응시켜 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0386] 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트는, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨에틸렌옥사이드 변성 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨프로필렌옥사이드 변성 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨카프로락톤 변성 펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트메타크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 2-히드록시-3-아크틸로일프로필메타크릴레이트, 에폭시기 함유 화합물과 카르복시(메타)아크릴레이트의 반응물, 수산기 함유 폴리올폴리아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0387] 상기 다관능 이소시아네이트는, 예를 들면, 방향족 디이소시아네이트인 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메틸렌디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트인 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트인 이소포론디이소시아네이트, 또는 이들 뷰렛체, 이소시아네이트뉴레이트체, 트리메틸올프로판 어덕트체 등을 들 수 있다.
- [0388] 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물은, 현상성의 관점에서, 또한, 산기를 갖는 것도 바람직하다. 산기는, 예를 들면, 설포산기, 카르복시기, 인산기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르복시기가 바람직하다.
- [0389] 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물에 산기를 도입하는 방법은, 예를 들면, 우선, 상기 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트와 상기 다관능 이소시아네이트를 반응시킨다. 그 다음에, 생성물에 카르복시기를 갖는 메르캅토 화합물을 부가시키는 방법으로 합성할 수 있다.
- [0390] 상기 카르복시기를 갖는 메르캅토 화합물은, 예를 들면, 메르캅토아세트산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산, o-메르캅토벤조산, 2-메르캅토니코틴산, 메르캅토숙신산 등을 들 수 있다.
- [0391] 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물의 중합성 불포화기 수는, 패턴 형성의 관점에서, 2 ~ 10개가 바람직하고, 2 ~ 8개가 보다 바람직하다.
- [0392] 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물의 함유량은, 패턴 형성의 관점에서, 중합성 화합물(C) 100질량부 중, 1 ~ 70질량부가 바람직하고, 2 ~ 50질량부가 보다 바람직하고, 3 ~ 40질량부가 더 바람직하다.
- [0393] 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물의 시판품은, kyoisha chemical co., ltd. 제조의 AH-600, AT-600, AH-600, UA-306H, UA-306T, UA-306I, UA-1100H, TOAGOSEI CO., LTD. 제조의 Aronix M-1100, M-1200, M-1600 등을 들 수 있다.
- [0394] 알칼리 가용성기를 갖는 중합성 화합물(C1)의 함유량은, 현상성, 패턴 형성의 관점에서, 중합성 화합물(C) 100질량부 중, 5 ~ 95질량부가 바람직하고, 5 ~ 90질량부가 보다 바람직하다.
- [0395] (아민 구조를 갖는 중합성 화합물(C2))
- [0396] 3개 이상의 (메타)아크릴로일기 및 아민 구조를 갖는 중합성 화합물(C2)(이하, 단순히 중합성 화합물(C2)이라고도 함) 중의 아민 구조는, 1급 아민, 2급 아민, 또는 3급 아민을 포함하는 바, 3급 아민을 포함하는 것이 바람직하다. 또, 중합성 화합물(C2)의 아민 구조는, 카르보닐기가 질소 원자와 직접 결합하고 있는 아마이드 구조, 이미드 구조 및 우레탄 구조는 포함하지 않는다.
- [0397] 중합성 화합물(C2)의 (메타)아크릴로일기의 수는, 1개 이상이면 특별히 제한은 없지만, 패턴 형성성의 관점에서, 3개 이상 16개 이하가 바람직하다.

- [0398] 중합성 화합물(C2)은, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0399] 중합성 화합물(C2)의 함유량은, 패턴 형성성, 내용제성의 관점에서, 중합성 화합물(C) 100질량부 중, 0.5질량부 이상이 바람직하고, 1 ~ 80질량부가 보다 바람직하고, 2 ~ 60질량부가 특히 바람직하다.
- [0400] 중합성 화합물(C2)은, 예를 들면, 트리스(아크릴로일옥시에틸)아민, 트리스(메타아크릴로일옥시에틸)아민, 트리스(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필)아민, (메타)아크릴레이트 화합물(X)과 아민 화합물(Y)과의 Michael 부가 반응 생성물 등을 들 수 있다.
- [0401] (메타)아크릴레이트 화합물(X)은, 예를 들면, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디글리세린트리(메타)아크릴레이트, 디글리세린테트라(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판알킬렌옥사이드 변성 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판알킬렌옥사이드 변성 트리 및 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨알킬렌옥사이드 변성 트리 및 테트라(메타)아크릴레이트, 디글리세린알킬렌옥사이드 변성 트리 및 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨알킬렌옥사이드 변성 테트라, 펜타 및 헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0402] 상기 알킬렌옥사이드 변성에 있어서의, 알킬렌옥사이드 단위는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 및 부틸렌옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0403] 또한, (메타)아크릴레이트 화합물(X)로서는, 산성기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물도 들 수 있다.
- [0404] (메타)아크릴레이트 화합물(X)은, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0405] 아민 화합물(Y)은, 예를 들면, n-프로필아민, n-부틸아민, n-헥실아민, 벤질아민, 아미노카프론산, 모노에탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, o-아미노페놀, m-아미노페놀, p-아미노페놀 등의 1급 아민;
- [0406] 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 시클로헥실아민, 모르폴린, 피페리딘, 1-메틸피페라진, 프롤린, N-메틸에탄올아민, N-아세틸에탄올아민, 디에탄올아민, 3-아닐린페놀, 4-아닐린페놀 등의 2급 아민 등을 들 수 있다.
- [0407] 아민 화합물(Y)은, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0408] (메타)아크릴레이트 화합물(X)과 아민 화합물(Y)과의 Michael 부가 반응 생성물의 제조 방법은, 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 국제공개 제2006 / 075754호, 일본 특허공개 2008-545859호 공보, 일본 특허공개 2017-066347호 공보 등에 기재된 방법을 들 수 있다.
- [0409] 3개 이상의 (메타)아크릴로일기 및 아민 구조를 갖는 중합성 화합물(B1)은, 산성기 또는 / 및 수산기를 가져도 된다. 산성기 또는 / 및 수산기를 도입하는 방법은, 예를 들면, (메타)아크릴레이트 화합물(X) 또는 아민 화합물(Y)에, 산성기 또는 / 및 수산기를 갖는 화합물을 사용하는 방법, 또는 Michael 부가 반응 후에, 산무수물을 부가시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0410] 중합성 화합물(C2)의 시판품은, TOAGOSEI CO., LTD. 제조의 Aronix MT-3041, 3042, 아론 DA, DAICEL-ALLNEX LTD. 제조의 EBECRYL 80, 7100, SARTOMER사 제조의 CN371, CN550, CN551 등을 들 수 있다.
- [0411] 중합성 화합물(C)은, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0412] 중합성 화합물(C)은, 현상성, 패턴 형성성, 및 내열성의 관점에서, 락톤 변성된 중합성 화합물 및 우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함해도 된다.
- [0413] 중합성 화합물(C)의 배합량은, 색소(A) 100질량부에 대하여, 5 ~ 400질량부가 바람직하고, 광경화성 및 현상성의 관점에서 10 ~ 300질량부가 보다 바람직하다.
- [0414] 또한, 일 실시형태에 있어서, 중합성 화합물(C)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 15 ~ 60 질량%인 것이 바람직하다.
- [0415] 중합성 화합물(C)과 바인더 수지(B)의 질량비인 중합성 화합물(C) / 바인더 수지(B)는 0.01 이상이 바람직하고, 현상성 얼룩의 관점에서 0.83 이상이 보다 바람직하다.
- [0416] [광중합개시제(D)]

[0417] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1)를 포함한다. 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1)는, 자외선을 흡수함으로써 옥심의 N-O 결합의 해열(解裂)이 일어나, 이미닐 라디칼과 알킬옥시 라디칼을 생성한다. 이들 라디칼은 더 분해함으로써 활성이 높은 라디칼을 생성하기 때문에, 적은 노광량으로 패턴을 형성시킬 수 있다.

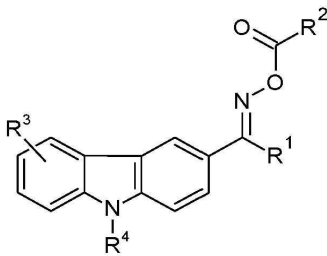
[0418] (0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1))

[0419] 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1)는, 예를 들면, 하기 일반식(1) ~ 일반식(7)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0420] ((일반식(1)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-1)))

[0421] [화 30]

일반식 (1) :



[0422]

[0423] 일반식(1)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 2 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 은, $-COR^5$, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술포기를 나타낸다. R^5 은, 치환기를 갖는 페닐기, 및 티에닐기를 나타낸다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기이다. 상기 $R^1 \sim R^4$ 의 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^4$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기 R^6 로 치환되어 있어도 좋다. R^6 은 할로겐 원자, 불소 원자, 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 술포기, 및 페닐기를 나타낸다.

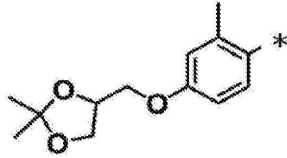
[0424] 상기 일반식(1) 중의, $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기는, 예를 들면, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 이코실, 시클로펜틸, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸 등을 들 수 있다.

[0425] 또, R^1 이 메틸의 화합물로서 OXE-02(에탄논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심))을 들 수 있지만, 피막의 내광성이 나빠 과제를 해결하지 않기 때문에 메틸기를 포함하지 않는다.

[0426] 또한, 상기 일반식(1) 중의, R^5 로 표시되는 치환기를 갖는 페닐기는, 예를 들면, p-클로로페닐기, 메시틸기, 톨릴기, 자일릴기, 화학식(1-A)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.

[0427] [화 31]

화학식 (1-A) :



[0428]

[0429] 상기 일반식(1) 중의, *는 결합수이다.

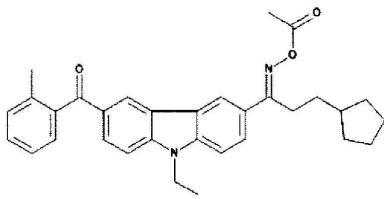
[0430] 상기 일반식(1) 중의, $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로도데실기 등을 들 수 있다.

[0431] 일반식(1)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-1)는, 예를 들면, 1-[9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일]-옥탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-에틸-6-(2,4,6-트리메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 에타논, 1-[9-에틸-6-(3-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-(9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일)-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라히드로피라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라히드로피라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라히드로피라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라히드로피라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라히드로피라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라히드로피라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라히드로피라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라히드로피라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) 및 하기 화학식(1-1) ~ 화학식(1-10)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

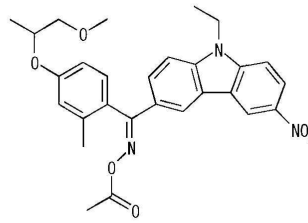
[0432]

[화 32]

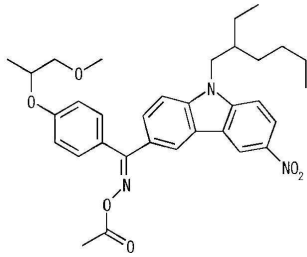
화학식 (1-1)



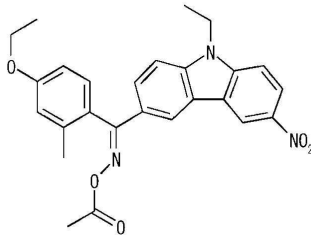
화학식 (1-2)



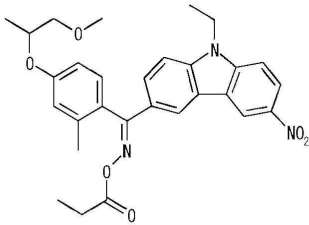
화학식 (1-3)



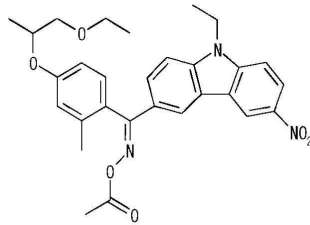
화학식 (1-4)



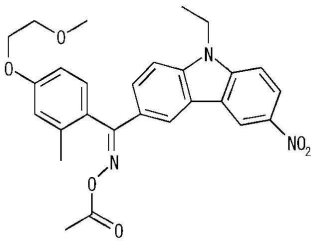
화학식 (1-5)



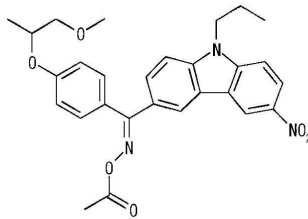
화학식 (1-6)



화학식 (1-7)

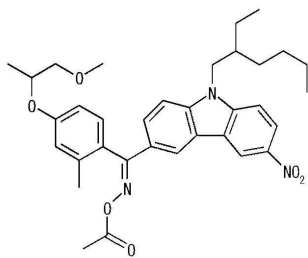


화학식 (1-8)

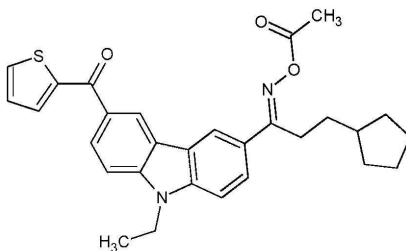


[0433]

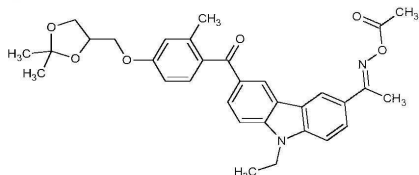
화학식 (1-9)



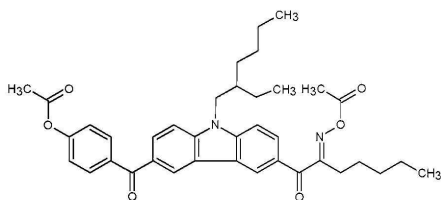
화학식 (1-10)



화학식 (1-11)



화학식 (1-12)



[0434]

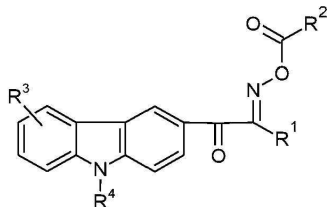
[0435]

((일반식(2)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-2)))

[0436]

[화 33]

일반식(2) :



[0437]

[0438]

일반식(2)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 은, 수소 원자, 0-아실옥심 구조를 갖는 기, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 아세톡시기 또는 술포기를 나타낸다. 상기 $R^1 \sim R^3$ 의 알킬기, 환상의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기이다. R^4 로 표시되는 아릴기, 아릴알킬기의 수소 원자는, 또한 R^{21} , $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로겐 원자, 또는 $-COOR^{21}$ 로 치환되어 있어도 좋고, R^{21} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기를 나타내고, R^{21} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기의 수소 원자는, 또한 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로겐 원자, 수산기 또는 카르복시기로 치환되어 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^4$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

[0439]

상기 일반식(2) 중의, $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기는, 예를 들면, 메틸,

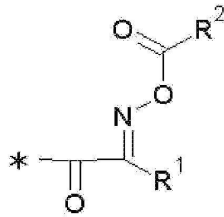
에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 이코실, 시클로펜틸, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸 등을 들 수 있다.

[0440] 상기 일반식(2) 중의, $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로도데실기 등을 들 수 있다.

[0441] 상기 일반식(2) 중의, R^3 로 표시되는 0-아실옥심 구조를 갖는 기는 일반식(2-B)으로 표시되는 것이 바람직하다.

[0442] [화 34]

일반식 (2-B) :



[0443]

[0444] 상기 일반식(2-B) 중, *는, 결합수이다.

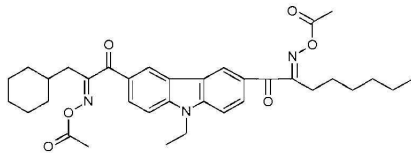
[0445] 상기 일반식(2) 중의, R^4 , R^{21} 로 표시되는 탄소수 6 ~ 30의 아릴기는, 예를 들면, 페닐, 톨릴, 자일릴, 에틸페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트레닐, 상기 알킬기로 1개 이상 치환된 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 등을 들 수 있다.

[0446] 상기 일반식(2) 중의, R^4 로 표시되는 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기는, 예를 들면, 벤질, α -메틸벤질, α , α -디메틸벤질, 페닐에틸 등을 들 수 있다.

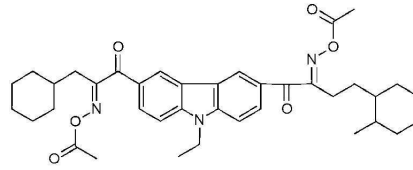
[0447] 일반식(2)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-2)는, 예를 들면, 하기 화학식(2-1) ~ 화학식(2-6)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0448] [화 35]

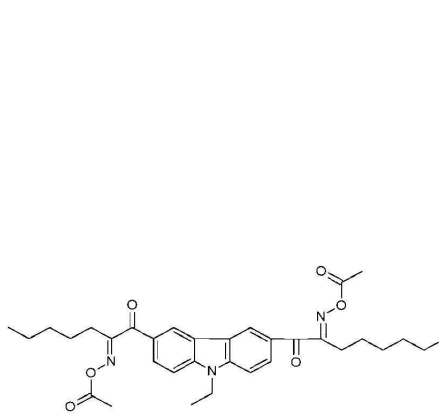
화학식 (2-1)



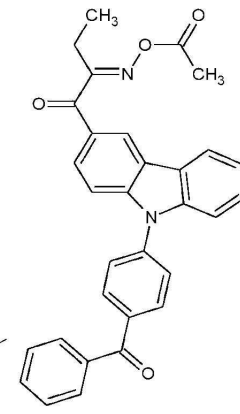
화학식 (2-2)



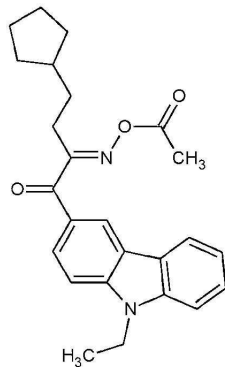
화학식 (2-3)



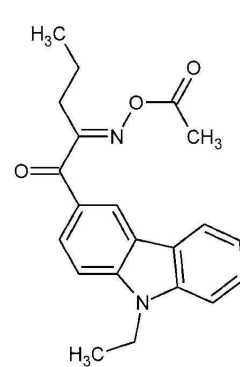
화학식 (2-4)



화학식 (2-5)



화학식 (2-6)

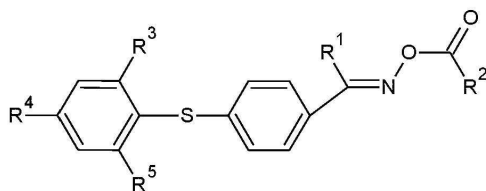


[0449]

[0450] ((일반식(3)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-3)))

[0451] [화 36]

일반식 (3) :



[0452]

[0453] 일반식(3)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 , R^5 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술폰기를 나타낸다. 상기 R^1 ~ R^3 의 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. R^4 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의

알킬기, 탄소수 4 ~ 20의 복소환기, 또는 $-COR^6$ 을 나타낸다. R^6 은 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기, 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타낸다. 또, $R^1 \sim R^6$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

[0454] 상기 일반식(3) 중의, $R^1 \sim R^5$ 로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 이코실, 시클로펜틸, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸 등을 들 수 있다.

[0455] 상기 일반식(3) 중의, $R^1 \sim R^5$ 로 표시되는 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로도데실기 등을 들 수 있다.

[0456] 상기 일반식(3) 중의, R^4 및 R^7 로 표시되는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기는, 예를 들면, 벤조퓨란, 이소벤조퓨란, 피리딜, 피리미딜, 퓨릴, 티에닐, 테트라히드로퓨릴, 디옥소라닐, 벤조옥사졸-2-일, 테트라히드로피라닐, 피롤리딜, 이미다졸리딜, 피라졸리딜, 티아졸리딜, 이소티아졸리딜, 옥사졸리딜, 이소옥사졸리딜, 피페리딜, 피페라질, 모르폴리닐 등의 5 ~ 7원 복소환을 들 수 있다.

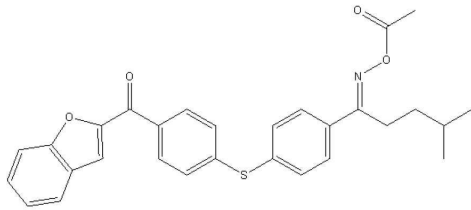
[0457] 상기 일반식(3) 중의, R^6 로 표시되는 탄소수 6 ~ 30의 아릴기는, 예를 들면, 페닐, 톨릴, 자일릴, 에틸페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트레닐, 상기 알킬기로 1개 이상 치환된 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 등을 들 수 있다.

[0458] 상기 일반식(3) 중의, R^6 로 표시되는 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기는, 예를 들면, 벤질, α -메틸벤질, α, α -디메틸벤질, 페닐에틸 등을 들 수 있다.

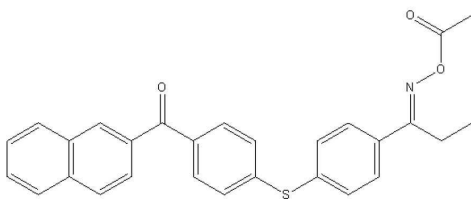
[0459] 일반식(3)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-3)는, 예를 들면 하기 화학식(3-1) ~ 화학식(3-3)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0460] [화 37]

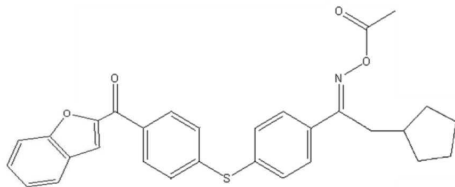
화학식 (3 - 1)



화학식 (3 - 2)



화학식 (3 - 3)

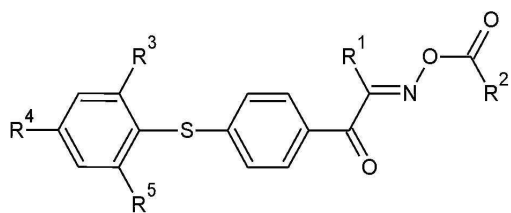


[0461]

[0462] ((일반식(4)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-4)))

[0463] [화 38]

일반식 (4) :



[0464]

[0465] 일반식(4)에서, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. R^3 , R^5 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기, 니트로기, 또는 술포기를 나타낸다. R^4 은 수소 원자 또는 알콕시기이며, 상기 알콕시기는 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 수산기를 포함하고 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아실기, 및 페닐기는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알콕실기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또, $R^1 \sim R^5$ 에서의 치환기의 수소 원자는 또 다른 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

[0466] 상기 일반식(4) 중의, $R^1 \sim R^5$ 로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소

옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 이코실, 시클로펜틸, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸 등을 들 수 있다.

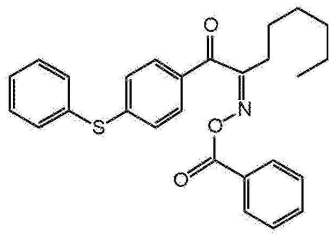
[0467] 상기 일반식(4) 중의, R^1 , R^2 , R^3 및 R^5 로 표시되는 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로도데실기 등을 들 수 있다.

[0468] 일반식(4)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-4)는, 예를 들면, 1,2-헵탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 1,2-옥탄디온, 1-[4-(벤조일)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 에타논, 1-[4-(페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-아세테이트, 1-[4-(2-메틸페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-아세테이트, 1-[4-(2,4,6-트리메틸페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-아세테이트, 1-[4-(2-에틸페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-아세테이트, 1-[4-(페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-벤조에이트, 1-[4-(2-메틸페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-벤조에이트, 1-[4-(2,4,6-트리메틸페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-벤조에이트, 1-[4-(2-에틸페닐티오)페닐]-옥탄-1-온-2-온옥심-0-벤조에이트 및 하기 화학식(4-1) ~ 화학식(4-6)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

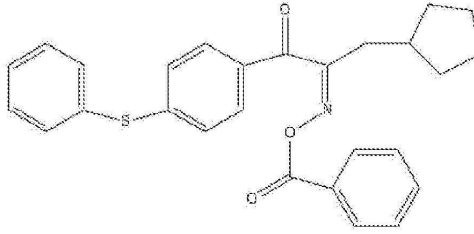
[0469]

[화 39]

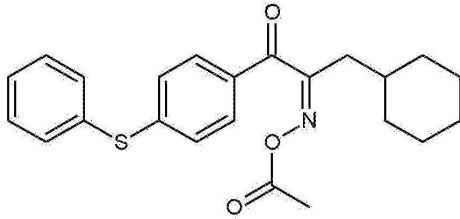
화학식 (4-1) :



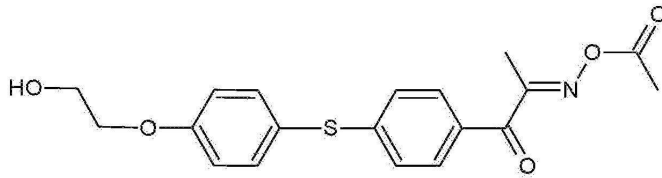
화학식 (4-2) :



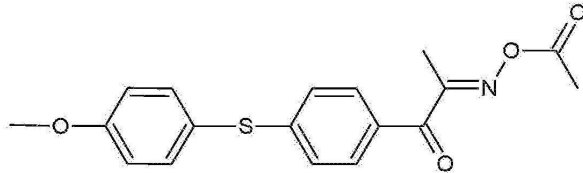
화학식 (4-3) :



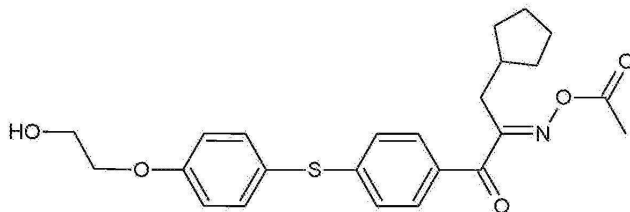
화학식 (4-4) :



화학식 (4-5) :



화학식 (4-6) :



[0470]

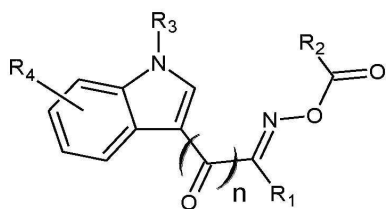
[0471]

((일반식(5)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-5)))

[0472]

[화 40]

일반식 (5)



[0473]

[0474]

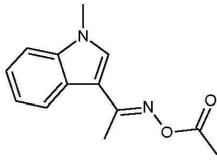
일반식(5)에서, R_1 및 R_2 은, 각각 독립적으로, R_{11} 또는 $-COR_{11}$ 을 나타내고,

- [0475] R_{11} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_{11} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고,
- [0476] R_3 은, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_3 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고, R_3 로 표시되는 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 수소 원자는, 또한 R_{21} , $-OR_{21}$, $-COR_{21}$, $-SR_{21}$, $-NR_{22}R_{23}$, $-CONR_{22}R_{23}$, $-NR_{22}-OR_{23}$, $-NCOR_{22}-OCOR_{23}$, $-NR_{22}COR_{21}$, $-OCOR_{21}$, $-SCOR_{21}$, $-OCSR_{21}$, $-COSR_{21}$, $-CSOR_{21}$, 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 또는 $-COOR_{21}$ 로 치환되어 있어도 좋고,
- [0477] R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 수소 원자는, 또한 수산기, 니트로기, 시아노기, 할로젠 원자, 수산기 또는 카르복시기로 치환되어 있어도 좋고, R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬렌 부분은, $-O-$, $-S-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR_{24}-$, $-NR_{24}CO-$, $-NR_{24}COO-$, $-OCONR_{24}-$, $-SCO-$, $-COS-$, $-OCS-$ 또는 $-CSO-$ 를, 산소 원자가 서로 이웃하지 않는 조건으로 1 ~ 5개 포함하고 있어도 좋고,
- [0478] R_{24} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 2 ~ 20의 복소환기를 나타내고, R_{24} 로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 복소환기의 알킬 부분은, 분기 측쇄가 있어도 좋고, 환상 알킬이어도 좋고,
- [0479] R_4 은, 수소 원자, 수산기, 시아노기, 니트로기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, n 은, 0 또는 1을 나타낸다.
- [0480] 상기 일반식(5) 중의, R_3 , R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 로 표시되는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 이코실, 시클로펜틸, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸 등을 들 수 있다.
- [0481] 상기 일반식(5) 중의, R_3 , R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 로 표시되는 탄소수 6 ~ 30의 아릴기는, 예를 들면, 페닐, 톨릴, 자일릴, 에틸페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트레닐, 상기 알킬기로 1개 이상 치환된 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트릴 등을 들 수 있다.
- [0482] 상기 일반식(5) 중의, R_3 , R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 로 표시되는 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기는, 예를 들면, 벤질, α -메틸벤질, α , α -디메틸벤질, 페닐에틸 등을 들 수 있다.
- [0483] 상기 일반식(5) 중의, R_3 , R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 로 표시되는 탄소수 2 ~ 20의 복소환기는, 예를 들면, 피리딜, 피리미딜, 퓨릴, 티에닐, 테트라히드로퓨릴, 디옥소라닐, 벤조옥사졸-2-일, 테트라히드로피라닐, 피롤리딜, 이미다졸리딜, 피라졸리딜, 티아졸리딜, 이소티아졸리딜, 옥사졸리딜, 이소옥사졸리딜, 피페리딜, 피페라질, 모르폴리닐 등의 5 ~ 7원 복소환을 들 수 있다.
- [0484] 일반식(5)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1)의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 국제공개 제2015/152153호에 기재된 방법을 이용할 수 있다.
- [0485] 일반식(5)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-5)는, 예를 들면, 하기 화학식(5-1) ~ 화학식(5-3)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

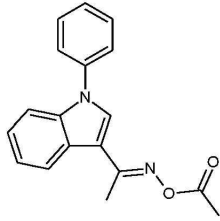
[0486]

[화 41]

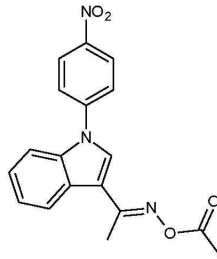
화학식 (5-1)



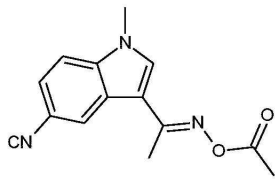
화학식 (5-2)



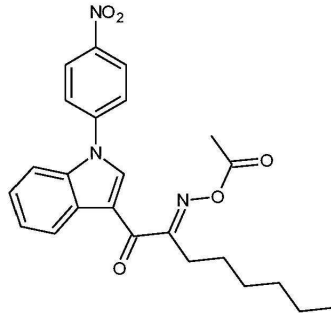
화학식 (5-3)



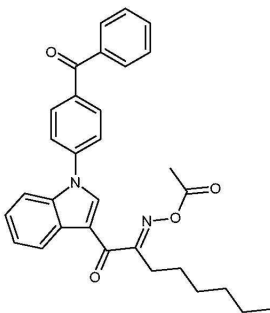
화학식 (5-4)



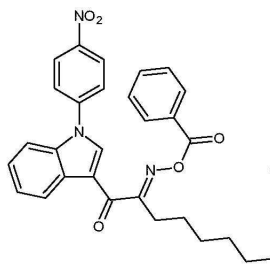
화학식 (5-5)



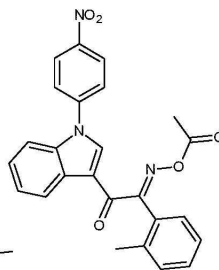
화학식 (5-6)



화학식 (5-7)



화학식 (5-8)



[0487]

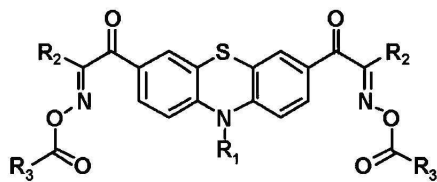
[0488]

(일반식(6)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-6))

[0489]

[화 42]

일반식 (6)



[0490]

[0491]

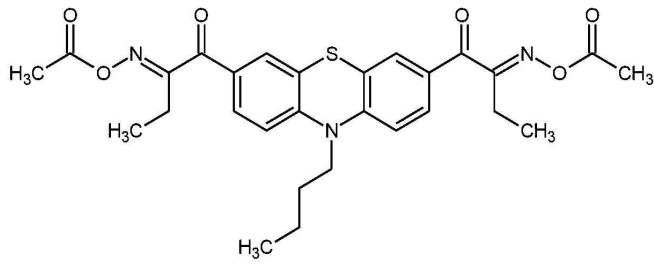
일반식(6)에서, R_1 , R_2 및 R_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 3 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20의 아릴기, 탄소수 1 ~ 20의 알콕시기, 탄소수 7 ~ 30의 아릴알킬기 또는 탄소수 4 ~ 20의 복소환기를 나타낸다.

[0492]

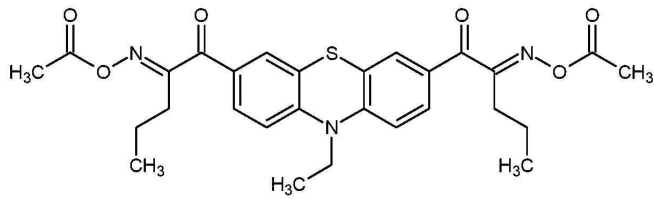
일반식(6)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-6)는, 하기 화학식(6-1) ~ 화학식(6-4)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0493] [화 43]

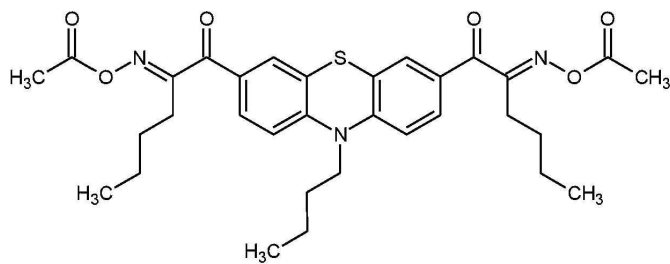
화학식 (6-1)



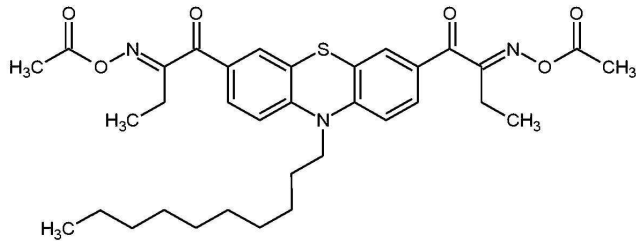
화학식 (6-2)



화학식 (6-3)



화학식 (6-4)

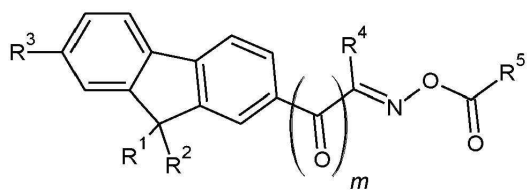


[0494]

[0495] (일반식(7)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-7))

[0496] [화 44]

일반식 (7)



[0497]

[0498] 일반식(7)에서, R^1 및 R^2 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 3 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20의 아릴기이며,

[0499] R^3 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 알킬기, 아실기,

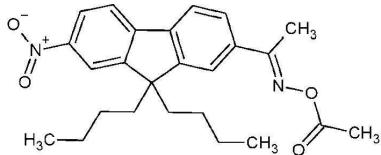
니트로기, 아세톡시기 또는 술포기를 나타낸다.

[0500] R^4 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20의 환상의 치환기를 가져도 되는 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기를 나타낸다. m은 0 또는 1이다.

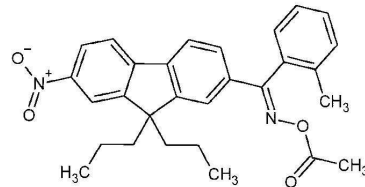
[0501] 일반식(7)으로 표시되는 옥심계 광중합개시제(D1-7)는, 하기 화학식(7-1) ~ 화학식(7-7)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[화 45]

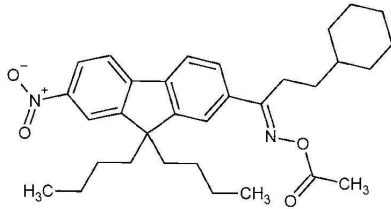
화학식 (7-1)



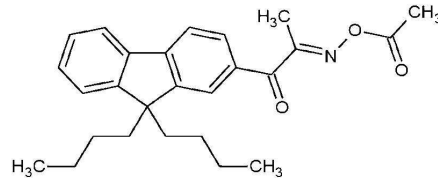
화학식 (7-2)



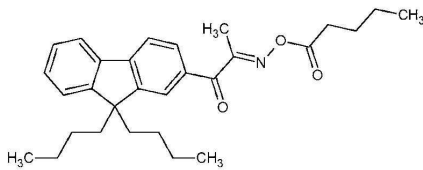
화학식 (7-3)



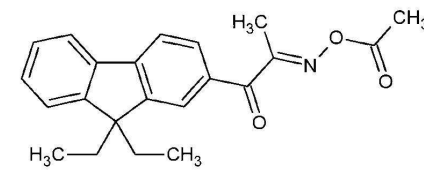
화학식 (7-4)



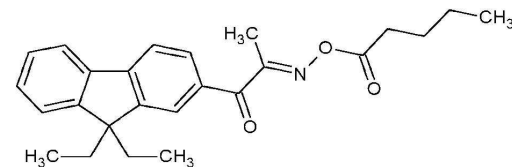
화학식 (7-5)



화학식 (7-6)



화학식 (7-7)



[0503]

[0504] 이들 중에서도, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라히드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)이 바람직하다.

[0505] 시판품은, 예를 들면, BASF Japan Ltd. 제조의 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심)](IRGACURE OXE-01), IRGACURE OXE-03, IRGACURE OXE-04, IRGACURE OXE-05, ADEKA CORPORATION 제조의 N-1919, NCI-730, NCI-831, NCI-930, Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd. 제조의 TRONLY TR-PBG-304, TRONLY TR-PBG-305, TRONLY TR-PBG-314, TRONLY TR-PBG-3057, TRONLY TR-PBG-309, TRONLY TR-PBG-345, TRONLY TR-PBG-3054, Samyang Corporation 제조의 SPI-02, SPI-02, SPI-03, SPI-05, SPI-07, Daito Chemix Corporation 제조 DFI-020등을 들 수 있다. 또한, 일본 특허공개 2007-210991호 공보, 일본 특허공개 2009-179619호 공보, 일본 특허공개 2010-037223호 공보, 일본 특허공개 2010-215575호 공보, 일본 특허공개 2011-020998호 공보, 국제공개 제2015/036910호 등에 기재된 옥심계 화합물도 들 수 있다.

[0506] 이들 중에서도, 패턴 형성성, 기재 밀착성의 관점에서, IRGACURE OXE-05, NCI-730, NCI-930, IRGACURE OXE-04, SPI-05, NCI-831, TRONLY TR-PBG-345, 화학식(7-3)이 바람직하고, SPI-05, NCI-831, TRONLY TR-PBG-345, 화학식(7-3)이 보다 바람직하다.

[0507] 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1)의 함유량은, 현상 얼룩, 내약품, 테이퍼 형성의 관점에서, 광중합개시

제(D) 100질량부 중, 0.4 ~ 10질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 5질량부가 보다 바람직하다.

[0508] <기타 광중합개시제>

[0509] 상기 이외의 기타 광중합개시제는, 예를 들면, 4-페녹시디클로로아세토페논, 4-t-부틸-디클로로아세토페논, 디에톡시아세토페논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리노)페닐]-2-(페닐메틸)-1-부타논, 또는 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리노)페닐]-1-부타논 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 또는 벤질디메틸케탈 등의 벤조인계 화합물; 벤조페논, 벤조일벤조산, 벤조일벤조산메틸, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 아크릴화벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 또는 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-다이소프로필티오크산톤, 또는 2,4-디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-피페로닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-스티릴-s-트리아진, 2-(나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(피페로닐)-6-트리아진, 또는 2,4-트리클로로메틸-(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진 등의 트리아진계 화합물; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 또는 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스핀옥사이드 등의 포스핀계 화합물; 9,10-페난트렌퀴논, 캄페퀴논, 에틸안트라퀴논 등의 퀴논계 화합물; 보레이트계 화합물; 카르바졸계 화합물; 이미다졸계 화합물; 혹은, 티타노센계 화합물 등을 들 수 있다.

[0510] 광중합개시제(D)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0511] 광중합개시제(D)의 함유량은, 색소(A) 100질량부에 대하여, 현상 속도, 내용제성, 기재 밀착성, 현상 얼룩, 테이퍼 형상의 관점에서, 0.02 ~ 200질량부가 바람직하고, 0.05 ~ 100질량부가 보다 바람직하다. 적량 배합하면 내용제성, 기재 밀착성 및 현상 얼룩이 보다 향상된다.

[0512] 또한, 일 실시형태에 있어서, 광중합개시제(D)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.2 ~ 15질량%인 것이 바람직하다.

[0513] [레벨링제(E)]

[0514] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 레벨링제(E)를 함유할 수 있다. 이에 따라, 도공 시의 기관에 대한 젖음성, 및 건조성이 보다 향상된다. 레벨링제(E)는, 예를 들면, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 등을 들 수 있다. 또한, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)를 포함하는 감광성 조성물은 블록 이소시아나토기와 현상액의 친화성이 높기 때문인지, 현상 후의 도막 표면에 얼룩이 생기기 쉽다(현상 얼룩). 그러나, 0-아실옥심에스테르계 광중합개시제(D1)와 상기 레벨링제를 병용함으로써 큰 폭으로 개선되는 것을 발견했다.

[0515] (실리콘계 계면활성제(E1))

[0516] 실리콘계 계면활성제는, 예를 들면, 실록산 결합으로 이루어지는 직쇄상 폴리머, 및 측쇄 또는 말단에 유기기를 도입한 변성 실록산 폴리머를 들 수 있다.

[0517] 시판품은, 예를 들면, BYK-Chemie Inc. 제조의 BYK-300, 306, 310, 313, 315N, 320, 322, 323, 330, 331, 333, 342, 345, 346, 347, 348, 349, 370, 377, 378, 3455, UV3510, 3570, Dow Corning Toray Co., Ltd. 제조의 FZ-7002, 2110, 2122, 2123, 2191, 5609, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조의 X-22-4952, X-22-4272, X-22-6266, KF-351A, KF-354L, KF-355A, KF-945, KF-640, KF-642, KF-643, X-22-4515, KF-6004, KP-341 등을 들 수 있다.

[0518] (불소계 계면활성제(E2))

[0519] 불소계 계면활성제는, 예를 들면, 플루오로카본쇄를 갖는 계면활성제 또는 레벨링제를 들 수 있다.

[0520] 시판품은, 예를 들면, AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD. 제조의 SURFLON S-242, 243, 420, 611, 651, 386, DIC Corporation 제조의 MEGAFACE F-253, 477, 551, 552, 554, 555, 558, 560, 570, 575, 576, R-40-LM, R-41,

RS-72-K, DS-21, Sumitomo 3M Limited 제조의 FC-4430, 4432, Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd. 제조의 EF-PP31N09, EF-PP33G1, EF-PP32C1, NEOS COMPANY LIMITED 제조 FTERGENT 601ADH2, 602A, Fluoro Technology Co.,LTD. 제조 FLUOROSURF FS-7024, FS-7025, FS-7026, FS-7027, FS-7031, FS-7032, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조의 KY-1203, KY-1207, KY-1211, X-71-1203E 등을 들 수 있다.

[0521] 비이온성 계면활성제는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌미리스테르에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸도데실에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시페닐렌디스티렌화페닐에테르, 폴리옥시에틸렌트리벤질페닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시알킬렌알케닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄디스테아레이트, 소르비탄트리스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄세스퀴올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리소스테아레이트, 테트라올레산폴리옥시에틸렌소르비트, 글리세롤모노스테아레이트, 글리세롤모노올레이트, 폴리에틸렌글리콜모노라우레이트, 폴리에틸렌글리콜모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜모노올레이트, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 알킬알칸올아미드, 알킬이미다졸린 등을 들 수 있다.

[0522] 시판품은, 예를 들면, Kao Corporation 제조의 EMULGEN 103, 104P, 106, 108, 109P, 120, 123P, 130K, 147, 150, 210P, 220, 306P, 320P, 350, 404, 408, 409PV, 420, 430, 705, 707, 709, 1108, 1118S-70, 1135S-70, 1150S-60, 2020G-HA, 2025G, LS-106, LS-110, LS-114, MS-110, A-60, A-90, B-66, PP-290, LATEMUL PD-420, PD-430, PD-430 S, PD-450, RHEODOL SP-L10, SP-P10, SP-S10V, SP-S20, SP-S30V, SP-O10V, SP-O30V, SUPER SP-L10, AS-10V, AO-10V, AO-15V, TW-L120, TW-L106, TW-P120, TW-S120V, TW-S320V, TW-O120V, TW-O106V, TW-IS399C, SUPER TW-L120, 430V, 440V, 460V, MS-50, MS-60, MO-60, MS-165V, EMANON 1112, 3199V, 3299V, 3299RV, 4110, CH-25, CH-40, CH-60(K), AMEET 102, 105, 105A, 302, 320, AMINON PK-02S, L-02, HOMOGENOL L-95, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKA PLURONIC L-23, 31, 44, 61, 62, 64, 71, 72, 101, 121, TR-701, 702, 704, 913R, kyoeisha chemical co., ltd. 제조의 (메타)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로우 No.75, No.90, No.95 등을 들 수 있다.

[0523] 양이온성 계면활성제는, 예를 들면, 알킬아민염, 라우릴트리메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드 등의 알킬 4급 암모늄염 또는 그들 에틸렌옥사이드 부가물을 들 수 있다.

[0524] 시판품은, 예를 들면, Kao Corporation 제조의 ACETAMIN 24, QUARTAMIN 24P, 60W, 86P 콘크(CONC) 등을 들 수 있다.

[0525] 음이온성 계면활성제는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 도데실벤젠설포산나트륨, 스티렌-아크릴산 공중합체의 알칼리염, 알킬나프탈렌설포산나트륨, 알킬디페닐에테르디설포산나트륨, 라우릴황산모노에탄올아민, 라우릴황산트리에탄올아민, 라우릴황산암모늄, 스테아르산모노에탄올아민, 스테아르산나트륨, 라우릴황산나트륨, 스티렌-아크릴산 공중합체의 모노에탄올아민, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르 등을 들 수 있다.

[0526] 시판품은, 예를 들면, NEOS COMPANY LIMITED 제조의 FTERGENT 100, 150, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKA HOPE YES-25, ADEKA COL TS-230E, PS-440E, EC-8600 등을 들 수 있다.

[0527] 양성 계면활성제는, 예를 들면, 라우린산아미드프로필베타인, 라우릴베타인, 코카미도프로필베타인, 스테아릴베타인, 알킬디메틸아미노아세트산베타인 등의 알킬베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드 등의 알킬아민옥사이드 등을 들 수 있다.

[0528] 시판품은, Kao Corporation 제조의 AMPHITOL 20AB, 20BS, 24B, 55AB, 86B, 20Y-B, 20N 등을 들 수 있다.

[0529] 레벨링제(E)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0530] 레벨링제(E)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.001 ~ 3.0질량부가 바람직하고, 0.005 ~ 1.2질량부가 보다 바람직하다. 적량 함유하면 감광성 조성물의 도공성과 밀착성, 현상 얼룩 내성, 내용제성의 밸런스가 보다 향상된다. 현상 얼룩의 관점에서는, 실리콘계 계면활성제(E1), 불소계 계면활성제(E2)가 특히 바람직하다.

- [0531] 이들 중에서도, 현상 얼룩, 테이퍼 형상의 관점에서, BYK-Chemie Inc. 제조의 BYK-330, BYK-323, 348, Dow Corning Toray Co., Ltd. 제조의 FZ-2122, SH-8400, NEOS COMPANY LIMITED 제조 FTERGENT 601ADH2, 602A, Fluoro Technology Co.,LTD. 제조 FLUROSURF FS-7024, FS-7025, FS-7026, FS-7027, FS-7031, FS-7032, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조의 KY-1203, KY-1211, DIC Corporation 제조의 MEGAFACE F-554가 보다 바람직하다.
- [0532] [열염기 발생제(F)]
- [0533] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)와 함께 열염기 발생제를 함유하고 있어도 된다. 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)와 함께 열염기 발생제(F)를 함유함으로써, 블록 이소시아나토기의 블록체의 탈리(脫離)를 촉진하고, 경화 속도를 촉진하는 효과가 얻어진다. 열염기 발생제(F)로서는, 공지 내지 관용의 경화 촉진제를 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]운데센-7(DBU), 및 그 염(예를 들면, 페놀염, 옥틸산염, p-톨루엔설폰산염, 포름산염, 테트라페닐보레이트염); 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]노넨-5(DBN), 및 그 염(예를 들면, 페놀염, 옥틸산염, p-톨루엔설폰산염, 포름산염, 테트라페닐보레이트염); 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, N,N-디메틸시클로헥실아민 등의 제3급 아민; 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류; 인산에스테르, 트리페닐포스핀(TPP), 및 그 염(예를 들면, 테트라플루오로보레이트염, 트리페닐보란염) 등의 포스핀류; 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라(p-톨릴)보레이트 등의 포스포늄 화합물; 옥틸산주석, 옥틸산아연 등의 유기 금속염; 금속 킬레이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0534] 시판품은, 예를 들면, San-Apro Ltd. 제조 U-CAT SA 1, U-CAT SA 506, U-CAT SA 102, U-CAT 5003, U-CAT 1102, U-CAT 18X, U-CAT 12XD, U-CAT 3512T, Hokko Chemical Industry Co., Ltd. 제조 TPP-K, TPP-MK, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD. 제조 PX-4ET 등을 들 수 있다.
- [0535] [증감제(G)]
- [0536] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 패턴 형성성의 관점에서, 증감제(G)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0537] 증감제(G)는, 예를 들면, 칼콘계 화합물, 디벤잘아세톤 등으로 대표되는 불포화 케톤류, 벤질 및 캄퍼퀴논 등으로 대표되는 1,2-디케톤계 화합물, 벤조인계 화합물, 플루오렌계 화합물, 나프토크논계 화합물, 안트라퀴논계 화합물, 크산텐계 화합물, 티오크산텐계 화합물, 크산톤계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 쿠마린계 화합물, 케토쿠마린계 화합물, 시아닌계 화합물, 멜로시아닌계 화합물, 옥소놀계 화합물 등의 폴리메틴 색소, 아크리딘계 화합물, 아진계 화합물, 티아진계 화합물, 옥사진계 화합물, 인돌린계 화합물, 아줄렌계 화합물, 아줄레늄계 화합물, 스쿠아릴륨계 화합물, 포르피린계 화합물, 테트라페닐포르피린계 화합물, 트리아릴메탄계 화합물, 테트라벤조포르피린계 화합물, 테트라피라지노포르피라진계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 테트라아자포르피라진계 화합물, 테트라퀴녹살리포르피라진계 화합물, 나프탈로시아닌계 화합물, 서브프탈로시아닌계 화합물, 피릴륨계 화합물, 티오피릴륨계 화합물, 테트라피린계 화합물, 아놀렌계 화합물, 스피로피란계 화합물, 스피로옥사진계 화합물, 티오스피로피란계 화합물, 금속 아레인 착체, 유기 루테늄 착체, 또는 벤조페논계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 패턴 형성의 관점에서, 티오크산톤계 화합물, 또는 벤조페논계 화합물이 바람직하고, 티오크산톤계 화합물이 보다 바람직하다.
- [0538] (티오크산톤계 화합물(G1))
- [0539] 티오크산톤계 화합물(G1)은, 예를 들면, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,4-디에틸티오크산톤이 바람직하다.
- [0540] 시판품은, IGM RESINS사 제조의 Omnirad DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조의 KAYACURE DETX-S 등을 들 수 있다.
- [0541] (벤조페논계 화합물(G2))
- [0542] 벤조페논계 화합물(G2)은, 예를 들면, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2-아미노벤조페논 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논이 바람직하다.

- [0543] 시판품은, CHEMARK CHEMICAL사 제조의 CHEMARK DEABP 등을 들 수 있다.
- [0544] 증감제(G)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0545] 증감제(G)의 함유량은, 패턴 형성의 관점에서, 광증합개시제(D) 100질량부에 대하여, 10 ~ 1000질량부가 바람직하고, 20 ~ 800질량부가 보다 바람직하다.
- [0546] [열경화성 화합물(H)]
- [0547] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 열경화성 화합물(H)을 함유할 수 있다. 이에 따라, 가열 공정에서 열경화성 화합물(H)이 반응하여, 가교 밀도가 높아지기 때문에 내열성이 향상된다.
- [0548] 열경화성 화합물(H)은, 저분자 화합물, 또는 수지와 같은 고분자량 화합물이어도 된다. 열경화성 화합물(H)은, 예를 들면, 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물, 벤조구아나민 화합물, 로진 변성 말레인산 화합물, 로진 변성 푸말산 화합물, 멜라민 화합물, 요소 화합물, 및 페놀 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 에폭시 화합물 및 옥세탄 화합물이 바람직하다.
- [0549] (에폭시 화합물(H1))
- [0550] 에폭시 화합물(H1)은, 예를 들면, 비스페놀류(비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페놀, 비스페놀 AD 등), 페놀류(페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디히드록시벤젠, 알킬 치환 디히드록시벤젠, 디히드록시나프탈렌 등)와 각종 알데히드(포름알데히드, 아세트알데히드, 알킬알데히드, 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, 나프톨알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드 등)와의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물(디시클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐시클로헥센, 노르보르나디엔, 비닐노르보르넨, 테트라히드로인텐, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등)과의 중합물, 페놀류와 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논 등)와의 중축합물, 페놀류와 방향족 디메탄올류(벤젠디메탄올, α, α, α' , α' -벤젠디메탄올, 비페닐디메탄올, α, α, α' , α' -비페닐디메탄올 등)와의 중축합물, 페놀류와 방향족 디클로로메틸류(α, α' -디클로로크실렌, 비스클로로메틸비페닐 등)와의 중축합물, 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물, 알코올류 등을 글리시딜화한 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0551] 시판품은, 예를 들면, Mitsubishi Chemical Corporation 제조의 Epikote 807, 815, 825, 827, 828, 190P, 191P, Mitsui Chemicals, Inc. 제조의 TECHMORE VG3101L, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조의 EPPN-201, 501H, 502H, EOCN-102S, 103S, 104S, 1020, Mitsubishi Chemical Corporation 제조의 Epikote 1004, 1256, JER1032H60, 157S65, 157S70, 152, 154, Daicel Corporation 제조의 CELLOXIDE 2021, EHPE-3150, Tetra-Chem사 제조의 TTA3150, Nagase Chemtex Corporation 제조의 DENACOL EX-211, 212, 252, 313, 314, 321, 321L, 411, 421, 512, 521, 611, 612, 614, 614B, 622, 711, 721, Nissan Chemical Industries, Ltd 제조의 TEPIC-L, H, S 등을 들 수 있다.
- [0552] 에폭시 화합물(H1)의 함유량은, 경화막의 내열성의 관점에서, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부에 대하여, 0.5 ~ 30질량부가 바람직하고, 1.0 ~ 20질량부가 보다 바람직하다.
- [0553] (옥세탄 화합물(H2))
- [0554] 옥세탄 화합물(H2)은, 옥세탄기를 갖는 공지된 화합물이다. 옥세탄 화합물은, 1관능 옥세탄 화합물, 2관능 옥세탄 화합물, 3관능 이상의 옥세탄 화합물을 들 수 있다.
- [0555] 1관능 옥세탄 화합물은, 예를 들면, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸아크릴레이트, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸메타크릴레이트, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-(2-에틸헥실옥시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(2-메타크릴옥시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-[(3-(트리에톡시시릴)프로폭시)메틸]옥세탄 등을 들 수 있다.
- [0556] 시판품은, 예를 들면, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD 제조의 OXE-10, 30, TOAGOSEI CO., LTD. 제조의 OXT-101, 212 등을 들 수 있다.
- [0557] 2관능 옥세탄 화합물은, 예를 들면, 4,4'-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시메틸]비페닐, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시메틸]벤젠, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]메틸}벤젠, 디[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸에테르, 디[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸에테르-3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-(2-에틸헥실옥시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(2-페녹시메틸)옥세탄, 3,7-비스(3-옥세타닐)-5-옥사-노난, 1,2-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에탄,

1,3-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]프로판, 에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜타닐비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 1,4-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)부탄, 1,6-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)헥산, 폴리에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸렌옥사이드(EO) 변성 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 프로필렌옥사이드(PO) 변성 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO 변성 수첨 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, PO 변성 수첨 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO 변성 비스페놀 F(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 등을 들 수 있다.

[0558] 시판품은, 예를 들면, Ube Industries, Ltd. 제조의 OXBP, OXTP, TOAGOSEI CO., LTD. 제조 OXT-121, 221 등을 들 수 있다.

[0559] 3관능 이상의 옥세탄 화합물은, 예를 들면, 펜타에리트리톨트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타에리트리톨테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨헥사(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨펜타키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디트리메틸올프로판테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 옥세탄기를 함유하는 수지(예를 들면, 일본 특허 제3783462호 공보 기재의 옥세탄 변성 페놀 노볼락 수지 등), 및 상술한 OXE-30과 같은 (메타)아크릴 모노머를 라디칼 중합시켜 얻어지는 중합체를 들 수 있다.

[0560] 옥세탄 화합물(H2)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.5 ~ 50질량부가 바람직하고, 1 ~ 40질량부가 보다 바람직하다.

[0561] 멜라민 화합물은, 멜라민환 구조를 갖는 화합물이다. 멜라민 화합물은, 메틸올형 또는 에테르형의 화합물이 바람직하고, 멜라민환 1개당의 메틸올기 및 / 또는 에테르기 수가 평균 5.0 이상인 멜라민 화합물이 보다 바람직하다. 적당히 메틸올기 또는 에테르기 수를 가지면 과부족 없는 내열성을 얻기 쉽다.

[0562] 시판품은, 예를 들면, SANWA CHEMICAL CO., LTD. 제조의 NIKALAC MW-30HM, MW-390, MW-100 LM, MX-750LM, MW-30M, MW-30, MW-22, MS-21, MS-11, MW-24X, MS-001, MX-002, MX-730, MX-750, MX-708, MX-706, MX-042, MX-45, MX-500, MX-520, MX-43, MX-417, MX-410, Cytec Industries Inc. 제조의 CYMEL 232, 235, 236, 238, 285, 300, 301, 303, 350, 370 등을 들 수 있다.

[0563] 이들 중에서도 멜라민환 1개당의 메틸올기, 및 / 또는, 에테르기 수가 평균 5.0 이상인, SANWA CHEMICAL CO., LTD. 제조의 NIKALAC MW-30HM, MW-390, MW-100LM, MX-750LM, MW-30M, MW-30, MW-22, MS-21, MS-11, MW-24X, MX-45, Cytec Industries Inc. 제조의 CYMEL 232, 235, 236, 238, 300, 301, 303, 350 등은, 가교 밀도를 높일 수 있는 면에서 바람직하다.

[0564] 열경화성 화합물(H)은, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0565] [경화제(경화 촉진제)]

[0566] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 열경화성 화합물(H)의 경화를 보조하기 위해, 경화제(경화 촉진제)를 병용할 수 있다. 경화제는, 예를 들면, 아민계 화합물, 산무수물, 활성 에스테르, 카르복시산계 화합물, 설폰산계 화합물 등을 들 수 있다. 경화제는, 예를 들면, 아민 화합물(예를 들면, 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등), 4급 암모늄염 화합물(예를 들면, 트리에틸벤질암모늄 클로라이드 등), 블록 이소시아네이트 화합물(예를 들면, 디메틸아민 등), 이미다졸 유도체 2환식 아미진 화합물 및 그 염(예를 들면, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등), 인 화합물(예를 들면, 트리페닐포스핀 등), S-트리아진 유도체(예를 들면, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진, 2-비닐-2,4-디아미노-S-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물 등) 등을 들 수 있다.

[0567] 경화제는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0568] 경화제의 함유량은, 열경화성 화합물(H) 100질량부에 대하여, 0.01 ~ 15질량부가 바람직하다.

[0569] [티올계 연쇄 이동제(I)]

- [0570] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 티올계 연쇄 이동제(I)를 함유할 수 있다. 티올계 연쇄 이동제(I)는, 광중합 개시제(D)와 병용하면 광조사 후의 라디칼 중합 시, 산소에 의한 중합 저해를 받기 어려운 티일 라디칼이 발생하여, 감광성 조성물의 광감도가 향상된다.
- [0571] 티올계 연쇄 이동제(I)는, 티올기(SH기)를 2 이상 갖는 다관능 티올이 바람직하고, 4 이상 갖는 다관능 티올이 보다 바람직하다. 관능기 수가 증가하면 막의 표면부터 최심부까지 광경화하기 쉬워진다.
- [0572] 다관능 티올은, 예를 들면, 헥산디티올, 데칸디티올, 1,4-부탄디올비스티오프로피오네이트, 1,4-부탄디올비스티오클로레이트, 에틸렌글리콜비스티오클로레이트, 에틸렌글리콜비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오클로레이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토부틸레이트), 펜타에리트리톨테트라키스티오클로레이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 트리메르캅토프로피온산트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 1,4-디메틸메르캅토벤젠, 2,4,6-트리메르캅토-s-트리아진, 2-(N,N-디부틸아미노)-4,6-디메르캅토-s-트리아진 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 에틸렌글리콜비스티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트 등을 들 수 있다.
- [0573] 티올계 연쇄 이동제(I)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0574] 티올계 연쇄 이동제(I)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부, 0.1 ~ 10질량부가 바람직하고, 1 ~ 10질량부가 보다 바람직하고, 2 ~ 8질량부가 더 바람직하다. 적량 함유하면 광감도가 향상되며, 경화막의 표면에 주름이 발생하기 어려워진다.
- [0575] [밀착 향상제(J)]
- [0576] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 밀착 향상제(J)를 함유할 수 있다. 이에 따라, 경화막과 기재의 밀착성이 향상된다. 또한, 포토리소그래피법으로 폭이 좁은 패턴을 형성하기 쉬워진다.
- [0577] 밀착 향상제(J)는, 예를 들면, 실란커플링제 등을 들 수 있다. 실란커플링제는, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐실란류; 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메타)아크릴실란류; 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 에폭시실란류; N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시시릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란의 염산염 등의 아미노실란류; 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토류; p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴류; 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이도류; 비스(트리에톡시시릴프로필)테트라설파이드 등의 설파이드류; 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트류 등의 실란커플링제를 들 수 있다. 이들 중에서도, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 에폭시실란류, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토류가 바람직하다.
- [0578] 시판품은, 예를 들면, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조의 KBM-1003, KBE-1003, KBM-403, KBE-403, KBM-503, KBM-5103, KBM-603, KBM-573, KBM-903, KBM-803, KBM-9659, X-12-1048, X-12-1150, X-12-1154, X-12-1156, X-12-981S, X-12-984S 등을 들 수 있다.
- [0579] 이들 중에서도, 패턴 형성성, 기재 밀착성, 내약품성의 관점에서, KBM-403, KBM-803, X-12-1154, X-12-1156, X-12-1048, X-12-1150이 보다 바람직하다.
- [0580] 밀착 향상제(J)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0581] 밀착 향상제(J)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.01 ~ 30질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 20질량부가 보다 바람직하다.
- [0582] [중합 금지제(K)]
- [0583] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 중합 금지제(K)를 함유할 수 있다.
- [0584] 중합 금지제(K)는, 예를 들면, 카테콜, 레조르시놀, 1,4-히드로퀴논, 2-메틸카테콜, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜, 2-에틸카테콜, 3-에틸카테콜, 4-에틸카테콜, 2-프로필카테콜, 3-프로필카테콜, 4-프로필카테콜, 2-n-부틸카

테콜, 3-n-부틸카테콜, 4-n-부틸카테콜, 2-t-부틸카테콜, 3-t-부틸카테콜, 4-t-부틸카테콜, 3,5-디-t-부틸카테콜 등의 알킬카테콜계 화합물; 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 2-에틸레조르시놀, 4-에틸레조르시놀, 2-프로필레조르시놀, 4-프로필레조르시놀, 2-n-부틸레조르시놀, 4-n-부틸레조르시놀, 2-t-부틸레조르시놀, 4-t-부틸레조르시놀 등의 알킬레조르시놀계 화합물; 메틸히드로퀴논, 에틸히드로퀴논, 프로필히드로퀴논, t-부틸히드로퀴논, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논 등의 알킬히드로퀴논계 화합물; 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리페닐포스핀, 트리벤질포스핀 등의 포스핀 화합물; 트리옥틸포스핀옥사이드, 트리페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드 화합물; 트리페닐포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트 등의 포스파이트 화합물; 피로가롤, 플로로글루신 등을 들 수 있다.

[0585] 중합 금지제(K)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.01 ~ 0.4질량이 바람직하다.

[0586] [자외선 흡수제(L)]

[0587] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 자외선 흡수제(L)를 함유할 수 있다.

[0588] 자외선 흡수제(L)는, 자외선 흡수 기능을 갖는 유기 화합물이며, 벤조트리아졸계 유기 화합물, 트리아진계 유기 화합물, 벤조페논계 유기 화합물, 살리실산에스테르계 유기 화합물, 시아노아크릴레이트계 유기 화합물, 및 살리실레이트계 유기 화합물 등을 들 수 있다.

[0589] 벤조트리아졸계 화합물은, 예를 들면, 2-(5메틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-t-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3-t부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 5%의 2-메톡시-1-메틸에틸아세테이트와 95%의 벤젠프로판산, 3-(2H-벤조트리아졸2-일)-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시, C7-9 측쇄 및 직쇄 알킬에스테르의 혼합물, 2-(2H-벤조트리아졸2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 메틸3-(3-(2H-벤조트리아졸2-일)-5-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 / 폴리에틸렌글리콜 300의 반응 생성물, 2-(2H-벤조트리아졸2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀], 2-(2H-벤조트리아졸2-일)-p-크레졸, 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸2-일)-6-t-부틸-4-메틸페놀, 2-(3,5-디-t-아밀-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-5-[2-(메타크릴로일옥시)에틸]페닐]-2H-벤조트리아졸, 옥틸-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸2-일)페닐]프로피오네이트, 2-에틸헥실-3-[3-tert-부틸-4-히드록시-5-(5-클로로-2H-벤조트리아졸2-일)페닐]프로피오네이트를 들 수 있다.

[0590] 시판품은, 예를 들면, BASF Japan Ltd. 제조의 TINUVIN P, PS, 234, 326, 329, 384-2, 900, 928, 99-2, 1130, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB LA-29, LA-31RG, LA-32, LA-36, Chemipro Kasei Kaisha, Ltd. 제조의 KEMISORB71, 73, 74, 79, 279, Otsuka Chemical Co., Ltd. 제조의 RUVA-93 등을 들 수 있다.

[0591] 트리아진계 화합물은, 예를 들면, 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-히드록시-4-n-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-[3-(도데실옥시)-2-히드록시프로폭시]페놀, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진과 (2-에틸헥실)-글리시드산에스테르의 반응 생성물, 2,4-비스「2-히드록시-4-부톡시페닐」-6-(2,4-디부톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-(헥실옥시)페놀, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[2-(2-에틸헥사노일옥시)에톡시]페놀, 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-헥실옥시-3-메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

[0592] 시판품은, 예를 들면, Chemipro Kasei Kaisha, Ltd. 제조의 KEMISORB 102, BASF Japan Ltd. 제조의 TINUVIN 400, 405, 460, 477, 479, 1577ED, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB LA-46, LA-F70, SUN CHEMICAL COMPANY LTD. 제조의 CYASORB UV-1164 등을 들 수 있다.

[0593] 벤조페논계 화합물은, 예를 들면, 2,4-디-히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논5-설폰산-3수은, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2,2'-디-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0594] 시판품은, 예를 들면, Chemipro Kasei Kaisha, Ltd. 제조의 KEMISORB 10, 11, 11S, 12, 111, SHIPRO KASEI KAISHA, LTD. 제조의 SEESORB 101, 107, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB 1413, SUN CHEMICAL COMPANY

LTD. 제조의 UV-12 등을 들 수 있다.

- [0595] 살리실산에스테르계 화합물은, 예를 들면, 살리실산페닐, 살리실산 p-옥틸페닐, 살리실산 p-tert 부틸페닐 등을 들 수 있다.
- [0596] 자외선 흡수제(L)의 함유량은, 광중합개시제(D)와 자외선 흡수제(L)와의 합계 100질량부 중, 5 ~ 90질량부가 바람직하다.
- [0597] [산화 방지제(M)]
- [0598] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 산화 방지제(M)를 함유할 수 있다. 산화 방지제(M)는, 광중합개시제(D) 또는 열경화성 화합물(I)이, 열경화 또는 ITO 아닐 시의 열공정에 의해 산화되는 황변을 방지한다. 특히, 감광성 착색 색소(A) 농도가 높은 경우, 상대적으로 중합성 화합물(C)의 함유량이 감소하기 때문에, 광중합개시제(D)의 증량, 또는 열경화성 화합물의 배합으로 대응하면 경화막이 황변하기 쉽다. 그 때문에, 산화 방지제를 포함함으로써, 가열 공정 시의 산화에 의한 경화막의 황변을 방지한다. 산화 방지제(M)는, 할로젠 원자를 함유하지 않는 화합물이 바람직하다.
- [0599] 산화 방지제(M)는, 예를 들면, 힌더드페놀계, 힌더드아민계, 인계, 황계, 및 히드록실아민계의 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 힌더드페놀계 산화 방지제, 힌더드아민계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제가 바람직하다.
- [0600] 힌더드페놀계 산화 방지제는, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 1,1,3-트리스-(2'-메틸-4'-히드록시-5'-t-부틸페닐)-부탄, 4,4'-부틸리덴-비스(2-t-부틸-5-메틸페놀), 3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산스테아릴, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 3,9-비스[2-[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐메틸)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리스(3-히드록시-4-t-부틸-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-티오디에틸비스-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, N,N-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), i-옥틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 4,6-비스(도데실티오메틸)-o-크레졸, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스폰산모노에틸에스테르의 칼슘염, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 비스[3-(3-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)프로피온산]에틸렌비스옥시비스에틸렌, 1,6-헥산디올비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,2'-티오-비스-(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,5-디-t-아밀-히드로퀴논, 2,6-디-t-부틸-4-노닐페놀, 2,2'-이소부틸리덴-비스-(4,6-디메틸-페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-(1-메틸-시클로헥실)-p-크레졸), 2,4-디메틸-6-(1-메틸-시클로헥실)-페놀 등을 들 수 있다.
- [0601] 시판품은, 예를 들면, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB AO-20, AO-30, AO-40, AO-50, AO-60, AO-80, AO-330, Chemipro Kasei Kaisha, Ltd. 제조의 KEMINOX101, 179, 76, 9425, BASF Japan Ltd. 제조의 IRGANOX1010, 1035, 1076, 1098, 1135, 1330, 1726, 1425WL, 1520L, 245, 259, 3114, 5057, 565, SUN CHEMICAL COMPANY LTD. 제조의 Cyanox CY-1790, CY-2777 등을 들 수 있다.
- [0602] 힌더드아민계 산화 방지제는, 예를 들면, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)-1,2,3,4-부탄테트라카복실레이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)1,2,3,4-부탄테트라카복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)세바케이트, 비스(1-운데카독시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)카르보네이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘메타크릴레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘메타크릴레이트, 숙신산디메틸과 1-(2-히드록시에틸)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과의 중축합물, 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)이미노]-헥사메틸렌-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)이미노]], 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올과 3,5,5-트리메틸헥산산의 에스테르, N,N'-4,7-테트라키스 [4,6-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노)-1,3,5-트리아진-2-일] -4,7-디아자데칸-1,10-디아민, 데칸이산비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리딘)에스테르, 1,1-디메틸에틸히드로퍼옥사이드와 옥탄의 반응 생성물, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]부틸말로네이트메틸1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘세바케이트, 폴리[[6-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)이미노]-헥사메틸렌-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)이미노]], 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘-C12-21 및 C18 불포화 지방산 에스테르, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-1,6-헥사메틸렌디아민, 2-메틸-2-(2,2,6,6-테트라메

틸-4-피페리딜)아미노-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)프로피온아미드 등을 들 수 있다.

- [0603] 시판품은, 예를 들면, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB LA-52, LA-57, LA-63P, LA-68, LA-72, LA-77Y, LA-77G, LA-81, LA-82, LA-87, LA-402F, LA-502XP, Chemipro Kasei Kaisha, Ltd. 제조의 KAMISTAB29, 62, 77, 94, BASF Japan Ltd. 제조의 Tinuvin111FDL, 123, 144, 249, 292, 5100, SUN CHEMICAL COMPANY LTD. 제조의 CYASORB UV-3346, UV-3529, UV-3853 등을 들 수 있다.
- [0604] 인계 산화 방지제는, 예를 들면, 디(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)2-에틸헥실포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 테트라(C12 ~ C15 알킬)-4,4'-이소프로필리덴디페닐디포스파이트, 디페닐모노(2-에틸헥실)포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 트리스(이소데실)포스파이트, 트리페닐포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐디포스포네이트, 트리스(트리데실)포스파이트, 페닐이소옥틸포스파이트, 페닐이소데실포스파이트, 페닐디(트리데실)포스파이트, 디페닐이소옥틸포스파이트, 디페닐트리데실포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴디페놀알킬포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스디노닐페닐포스파이트, 트리스(비페닐)포스파이트, 디(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 페닐비스페놀 A 펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라트리데실4,4'-부틸리텐비스(3-메틸-6-t-부틸페놀)디포스파이트, 헥사트리데실1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스파이트디에틸에스테르, 소디움비스(4-t-부틸페닐)포스파이트, 소디움-2,2-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스파이트, 1,3-비스(디페녹시포스포닐옥시)-벤젠, 아인산에틸비스(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐) 등을 들 수 있다.
- [0605] 시판품은, 예를 들면, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB PEP-36, PEP-8, HP-10, 2112, 1178, 1500, C, 135A, 3010, TPP, BASF Japan Ltd. 제조의 IRGAFOS168, Clariant Chemicals Ltd. 제조의 HostanoxP-EPQ 등을 들 수 있다.
- [0606] 황계 산화 방지제는, 예를 들면, 2,2-비스{ [3-(도데실티오)-1-옥소프로폭시] 메틸}프로판-1,3-디일비스 [3-(도데실티오)프로피오네이트], 3,3'-티오비스프로피온산디트리데실, 2,2-티오-디에틸렌비스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스 [(옥틸티오)메틸] -o-크레졸, 2,4-비스 [(라우릴티오)메틸] -o-크레졸 등을 들 수 있다.
- [0607] 시판품은, 예를 들면, ADEKA CORPORATION 제조의 ADEKASTAB AO-412S, AO-503, Chemipro Kasei Kaisha, Ltd. 제조의 KEMINOXPLS 등을 들 수 있다.
- [0608] 산화 방지제(M)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0609] 산화 방지제(M)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.5 ~ 5.0질량부가 바람직하다. 적량 함유하면 투과율, 분광 특성, 및 감도가 향상된다.
- [0610] [저장 안정제(N)]
- [0611] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 저장 안정제(N)를 함유할 수 있다. 이에 따라, 감광성 조성물의 경시 점도가 안정화된다. 저장 안정제(N)는, 예를 들면, 벤질트리메틸 클로라이드, 디에틸히드록시아민 등의 4급 암모늄 클로라이드, 젯산, 옥살산 등의 유기산 및 그 메틸에테르, t-부틸피로카테콜, 테트라에틸포스핀, 테트라페닐 등의 유기 포스핀, 아인산염 등을 들 수 있다.
- [0612] 저장 안정제(N)의 함유량은, 감광성 조성물의 불휘발분 100질량부 중, 0.01 ~ 5질량부가 바람직하다.
- [0613] [유기 용제(Q)]
- [0614] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 유기 용제(Q)를 함유할 수 있다.
- [0615] 유기 용제(Q)는, 예를 들면, 1,2,3-트리클로로프로판, 알릴알코올, 1-메톡시-2-프로판올, 젯산에틸, 아세트산에틸, 2-부탄올, 1,3-부탄디올, 1,3-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,4-디옥산, 2-헵탄온, 2-메틸-1,3-프로판디올, 3,5,5-트리메틸-2-시클로헥센-1-온, 3,3,5-트리메틸시클로헥사논, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메틸-1,3-부탄디올, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올, 3-메톡시-3-메틸부틸아세테이트, 3-메톡시부탄올, 3-메톡시부틸아세테이트, 4-헵탄온, m-크실렌, m-디에틸벤젠, m-디클로로벤젠, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, n-부틸알코올, n-부틸벤젠, n-프로필아세테이트, N-메틸피롤리돈, o-크실렌, o-클로로톨루엔, o-디에틸벤젠, o-디클로로벤젠, p-클로로톨루엔, p-디에틸벤젠, sec-부틸벤젠, tert-부틸벤젠, γ-부티로락톤, 이소부틸알

코올, 이소프로판, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노tert-부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디이소부틸케톤, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥산올, 시클로헥산올아세테이트, 시클로헥사논, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 다이아세톤알코올, 트리아세틴, 트리프로필렌글리콜모노부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜페닐에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 벤질알코올, 메틸이소부틸케톤, 메틸시클로헥산올, 아세트산n-아밀, 아세트산n-부틸, 아세트산이소아밀, 아세트산이소부틸, 아세트산프로필, 이염기산에스테르 등을 들 수 있다.

- [0616] 이들 중에서도, 안료의 분산성, 알칼리 가용 수지의 용해성의 관점에서, 젯산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜아세테이트류; 벤질알코올, 다이아세톤알코올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 알코올류; 시클로헥사논 등의 케톤류가 바람직하다.
- [0617] 포토리소그래피법에 의한 패턴 형성 후에 180℃ 이하의 가열 공정에서 형성한 경화막을 얻는 목적에서는, 보다 건조성이 높은 용제를 이용한다. 가열 공정의 조건에 따라 적절히 선택하여 이용한다.
- [0618] 보다 건조성이 높은 용제는, 예를 들면, 아세트산에틸(비점 77℃), 2-프로판올(비점 83℃), 이소부틸알코올(비점 108℃), 아세트산프로필(비점 102℃), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(비점 121℃), 아세트산n-부틸(비점 126℃), 아세트산이소부틸(비점 118℃), 알릴알코올(비점 97℃), 2-부탄올(비점 100℃) 등을 들 수 있다. 이들 용제를 사용함으로써, 저온 가열 시의 열에너지를 효율적으로 경화막의 형성에 충당할 수 있어, 내용제성이 향상된다.
- [0619] 유기 용제(Q)는, 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0620] [감광성 조성물의 제조 방법]
- [0621] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 예를 들면, 색소(A), 수지형 분산제(Z), 및 유기 용제(Q) 등을 더하여 분산 처리를 행함으로써, 분산체를 제조한다. 그 후, 상기 분산체에, 바인더 수지(B), 중합성 화합물(C), 및 광중합개시제(D) 등을 배합하여 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또, 각 재료를 배합하는 타이밍은, 임의이다. 또한, 분산 공정을 복수 회 행할 수도 있다.
- [0622] 분산 처리를 행하는 분산기는, 예를 들면, 2개 롤 밀, 3개 롤 밀, 볼 밀, 횡형 샌드 밀, 중형 샌드 밀, 애플러형 비드 밀, 또는 어트리터 등을 들 수 있다.
- [0623] 분산체 중의 근적외선 흡수 색소의 평균 분산 입자경(이차 입자경)은, 30 ~ 200nm가 바람직하고, 40 ~ 200nm가 보다 바람직하다. 적당한 입자경을 가지면 분산 안정성이 높은 감광성 조성물을 얻기 쉬워진다.
- [0624] 평균 분산 입자경(이차 입자경)의 측정 방법은, 예를 들면, 동적 광산란법(FFT 파워 스펙트럼법)을 채용한 Nikkiso Co., Ltd.의 Microtrac UPA-EX150을 이용하고, 입자 투과성을 흡수 모드, 입자 형상을 비구형으로 하고, D50 입자경을 평균경으로 한다. 측정용의 희석 용제는 분산에 사용한 유기 용제를 각각 이용하고, 초음파로 처리한 샘플에 대해서 샘플 조정 직후에 측정하면 편차가 적은 결과가 얻어지기 쉬워 바람직하다.
- [0625] 감광성 조성물은, 원심 분리, 소결 필터나 멤브레인 필터에 의한 여과 등의 수단으로, 5 μ m 이상의 조대 입자, 바람직하게는 1 μ m 이상의 조대 입자, 더 바람직하게는 0.5 μ m 이상의 조대 입자, 및 혼입된 이물의 제거를 행하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 감광성 조성물은, 실질적으로 0.5 μ m 이상의 입자를 포함하지 않는 것이 바람직하고, 0.3 μ m 이하의 입자를 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0626] 본 실시형태의 감광성 조성물은, 저온 소성이어도, 경화막을 형성할 수 있다.
- [0627] 일 실시형태에 있어서, 감광성 조성물은, 100℃와 같은 저온 소성이어도 양호한 경화막을 형성할 수 있고, 예를 들면, 감광성 조성물을 도공하고, 90℃에서 1분간 건조하여 두께 3 μ m의 피막을 형성하고, 초고압 수은 램프로

조도 $500\text{mW}/\text{cm}^2$, 조사량 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 자외선 노광한 후, 90°C 에서 30분간 가열하여 형성한 경화막의 잔막률은, 75% 이상인 것이 바람직하다.

[0628] <<경화막>>

[0629] 본 실시형태의 경화막은, 본 실시형태의 감광성 조성물을 이용하여 형성된 막을 노광 등의 처리로 경화하여 얻어진다.

[0630] [경화막의 제조 방법]

[0631] 경화막의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 기판 상에 감광성 조성물을 도포하는 피막 형성 공정 (1), 상기 피막에, 마스크를 통해 패턴상으로 노광하는 공정 (2), 미노광 부분을 알칼리 현상하여 패턴상의 경화막을 형성하는 공정 (3), 상기 패턴을 가열 처리(포스트베이킹)하는 공정 (4)를 행하여 제작할 수 있다.

[0632] 이하, 경화막의 제조 방법을 상세하게 설명한다.

[0633] (공정 (1))

[0634] 피막 형성 공정 (1)은, 감광성 조성물을 기판 상에, 예를 들면, 회전 도포, 롤 도포, 슬릿 도포, 유연(流延) 도포, 또는 잉크젯 도포 등의 방법으로 도포하고, 필요에 따라 오븐, 핫플레이트 등을 이용하여, $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 $10 \sim 120$ 초 건조(프리베이킹)한다.

[0635] 상기 기판은, 예를 들면, 유리 기판, 실리콘 기판 등을 들 수 있다. 실리콘 기판은, 예를 들면, 표면에 CCD, CMOS 등의 촬상 소자가 형성되어 있어도 된다. 또한, 기판 상에는, 필요에 따라, 상부와의 층과의 밀착 개량, 물질의 확산방지, 기판 표면의 평탄화를 위해 밀칠층을 마련해도 된다. 층의 막두께는, 건조 후 $0.05 \sim 10.0\ \mu\text{m}$ 가 되도록 도포하는 것이 바람직하고, $0.3 \sim 5\ \mu\text{m}$ 가 되도록 도포하는 것이 보다 바람직하다.

[0636] (공정 (2))

[0637] 노광 공정은, 공정 (1)에서 얻어진 피막에, 마스크를 통해 특정의 패턴을 노광한다. 노광은, 예를 들면, 스테퍼 등의 노광 장치를 이용한다. 노광에 이용하는 방사선은, 예를 들면, g선, h선, i선 등의 자외선을 들 수 있다.

[0638] (공정 (3))

[0639] 공정 (2)를 거친 피막은, 알칼리 현상 처리를 행함으로써, 미노광 부분의 피막이 알칼리 수용액에 용출되어, 경화 부분만이 남아 패턴상의 피막이 얻어진다.

[0640] 현상액은, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센 등의 알칼리성 화합물을 들 수 있다.

[0641] 현상액의 농도는, $0.001 \sim 10$ 질량%가 바람직하고, $0.01 \sim 1$ 질량%가 보다 바람직하다.

[0642] 알칼리 현상액의 pH는, $11 \sim 13$ 이 바람직하고, $11.5 \sim 12.5$ 가 보다 바람직하다. 적당한 pH로 사용하면 패턴의 거침 및 박리를 억제하고, 현상 후의 잔막률이 향상된다.

[0643] 현상 방법은, 예를 들면, 딥법, 스프레이법, 패들법 등을 들 수 있다. 현상 온도는 $15 \sim 40^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 또, 알칼리 현상 후에는, 순수(純水)로 세정하는 것이 바람직하다.

[0644] (공정 (4))

[0645] 가열 처리(포스트베이킹)는, 공정 (3)에서 얻어진 패턴상의 피막을 가열에 의해 충분히 경화시킨다. 포스트베이킹 온도는, 180°C 이하이며, 160°C 이하가 바람직하고, 140°C 이하가 보다 바람직하고, 120°C 이하가 더 바람직하다. 포스트베이킹 온도의 하한은, 피막을 경화할 수 있으면 좋고 특별히 한정하지 않는 바, 현재의 기술 수준에서 굳이 부여하자면 80°C 가 바람직하다. 또한, 포스트베이킹 시간은, 2분간 $\sim$ 1시간 정도가 바람직하고, 5분간 $\sim$ 1시간 정도가 보다 바람직하다.

[0646] [컬러 필터, 광학 필터]

[0647] 본 실시형태의 경화막은, 컬러 필터 및 광학 필터에 사용할 수 있다. 광학 필터 중에서도 적외선 컷 필터, 적외선 투과 필터가 바람직하다. 본 명세서에서의 컬러 필터 및 광학 필터의 제조는, 상술한 경화막과 마찬가지로

의 방법으로 제조할 수 있다.

- [0648] [화상 표시 장치]
- [0649] 본 실시형태의 경화막은, 화상 표시 장치에 사용할 수 있다. 화상 표시 장치에 이용하는 형태는, 특별히 제한되지 않지만, 근적외선 컷 필터, 근적외선 패스 필터, 컬러 필터, 블랙 매트릭스로서 사용할 수 있다.
- [0650] 블랙 매트릭스는, 고체 활상 소자, 액정 표시 장치 등의 화상 표시 장치의 주연부(周緣部)에 마련된 흑색 가장자리; 적, 청, 녹색의 화소간의 격자상(格子狀), 및 / 또는 스트라이프상의 흑색 부분; TFT 차광을 위한 도트상, 및 / 또는 선상(線狀)의 흑색 패턴 등을 들 수 있다.
- [0651] 본 실시형태의 화상 표시 장치의 예에 대해서 설명한다.
- [0652] 화상 표시 장치는, 본 실시형태의 경화막과 광원을 구비한다. 광원으로서, 냉음극관(CCFL), 백색 LED, 유기 EL 소자를 들 수 있다. 도 1은, 경화막을 구비한 화상 표시 장치의 구성예를 나타내는 개략 단면도이다. 도 1에 나타내는 화상 표시 장치(10)는, 이간(離間) 대향하여 배치된 한 쌍의 투명 기관(11 및 21)을 구비하고, 그들 사이에는, 액정 LC가 봉입되어 있다.
- [0653] 제1 투명 기관(11)의 내면에는, TFT(박막 트랜지스터) 어레이(12)가 형성되어 있고, 그 위에는 예를 들면 IT0로 이루어지는 투명 전극층(13)이 형성되어 있다. 투명 전극층(13) 상에는, 배향층(14)이 마련되어 있다. 또한, 투명 기관(11)의 외면에는, 편광판(15)이 형성되어 있다.
- [0654] 다른 한편, 제2 투명 기관(21)의 내면에는, 컬러 필터(22)가 형성되어 있다. 컬러 필터(22)를 구성하는 적색, 녹색 및 청색의 필터 세그먼트는, 블랙 매트릭스(미도시)에 의해 분리되어 있다.
- [0655] 컬러 필터(22)를 덮어, 필요에 따라 투명 보호막(미도시)이 형성되고, 그 위에, 예를 들면 IT0로 이루어지는 투명 전극층(23)이 더 형성되고, 투명 전극층(23)을 덮어 배향층(24)이 마련되어 있다.
- [0656] 또한, 투명 기관(21)의 외면에는, 편광판(25)이 형성되어 있다. 또, 편광판(15)의 아래쪽에는, 백라이트 유닛(30)이 마련되어 있다.
- [0657] 액정 LC는, TN(Twisted Nematic), STN(Super Twisted Nematic), IPS(In-Plane 스위칭), VA(Vertical Alignment), OCB(Optically Compensated Birefringence) 등의 구동 모드에 따라 배향된다. 제1 투명 기관(11)의 내면에는, TFT(박막 트랜지스터) 어레이(12)가 형성되어 있고, 그 위에는 예를 들면 IT0로 이루어지는 투명 전극층(13)이 형성되어 있다. 투명 전극층(13) 상에는, 배향층(14)이 마련되어 있다. 또한, 투명 기관(11)의 외면에는, 편광판(15)이 형성되어 있다.
- [0658] 다른 한편, 제2 투명 기관(21)의 내면에는, 컬러 필터(22)가 형성되어 있다. 컬러 필터(22)를 구성하는 적색, 녹색 및 청색의 필터 세그먼트는, 블랙 매트릭스(미도시)에 의해 분리되어 있다.
- [0659] 컬러 필터(22)를 덮어, 필요에 따라 투명 보호막(미도시)이 형성되고, 그 위에, 예를 들면 IT0로 이루어지는 투명 전극층(23)이 더 형성되고, 투명 전극층(23)을 덮어 배향층(24)이 마련되어 있다.
- [0660] 또한, 투명 기관(21)의 외면에는, 편광판(25)이 형성되어 있다. 또, 편광판(15)의 아래쪽에는, 백라이트 유닛(30)이 마련되어 있다.
- [0661] 백색 LED 광원(31)으로서, 청색 LED의 표면에 형광 필터를 형성한 것, 또는 청색 LED의 수지 패키지에 형광체를 함유시킨 것이 있고, 430nm ~ 485nm의 범위 내에서 발광 강도가 극대가 되는 파장(λ_3)을 갖고, 530nm ~ 580nm의 범위 내에서 발광 강도가 극대가 되는 파장(λ_4)을 갖고, 600nm ~ 650nm의 범위 내에서 발광 강도가 극대가 되는 파장(λ_5)을 가지며, 또한 파장 λ_3 에서의 발광 강도 I3과 파장 λ_4 에서의 발광 강도 I4의 비(I4 / I3)가 0.2 이상 0.4 이하이며, 파장 λ_3 에서의 발광 강도 I3과 파장 λ_5 에서의 발광 강도 I5의 비(I5 / I3)가 0.1 이상 1.3 이하인 분광 특성을 가지는 백색 LED 광원(LED1), 및 430nm ~ 485nm의 범위 내에 발광 강도가 최대가 되는 파장(λ_1)을 갖고, 530nm ~ 580nm의 범위 내에 제2 발광 강도의 피크 파장(λ_2)을 갖고, 파장 λ_1 에서의 발광 강도 I1과 파장 λ_2 에서의 발광 강도 I2의 비(I2 / I1)가 0.2 이상 0.7 이하인 분광 특성을 가지는 백색 LED 광원(LED2)이 바람직하다.
- [0662] LED1로서는, 구체적으로는, NICHIA CORPORATION 제조의 NSSW306D-HG-V1, NSSW304D-HG-V1 등을 들 수 있다.
- [0663] LED2로서는, 구체적으로는, NICHIA CORPORATION 제조의 NSSW440, NSSW304D 등을 들 수 있다.

- [0664] [고체 촬상 소자]
- [0665] 본 실시형태의 고체 촬상 소자는, 경화막을 갖는다. 고체 촬상 소자의 구성은, 특별히 한정되지 않고 고체 촬상 소자로서 기능하면 된다.
- [0666] 고체 촬상 소자는, 예를 들면, 기관 상에, 고체 촬상 소자(CCD(전하 결합 소자) 이미지 센서, CMOS(상보형 금속 산화막 반도체) 이미지 센서 등)의 수광 에어리어를 구성하는 복수의 포토 다이오드 및 폴리실리콘 등으로 이루어지는 전송 전극을 갖고, 포토 다이오드 및 전송 전극 상에 포토 다이오드의 수광부만 개구한 차광막을 갖고, 차광막 상에 차광막 전면 및 포토 다이오드 수광부를 덮도록 형성된 질화 실리콘 등으로 이루어지는 디바이스 보호막을 갖고, 디바이스 보호막 상에, 컬러 필터를 갖는 구성이 바람직하다. 또한 디바이스 보호막 상이며 컬러 필터 하(기관에 가까운 측)에 집광 수단(예를 들면, 마이크로 렌즈 등. 이하 동일)을 갖는 구성, 또는 컬러 필터 상에 집광 수단을 갖는 구성 등도 들 수 있다. 또한, 컬러 필터는, 격벽(隔壁)에 의해 예를 들면 격자상으로 구획된 공간에, 각 착색 화소가 매립된 구조도 바람직하다. 이 경우의 격벽은 각 착색 화소에 대하여 저굴절률인 것이 바람직하다. 고체 촬상 소자를 구비하는 촬상 장치는, 예를 들면, 일본 특허공개 2012-227478호 공보, 일본 특허공개 2014-179577호 공보, 국제공개 제2018 / 043654호에 기재된 장치를 들 수 있다. 상기 촬상 장치의 용도는, 디지털 카메라, 및 촬상 기능을 갖는 전자 기기(휴대 전화 등) 외, 차재 카메라 및 감시 카메라 용 등을 들 수 있다.
- [0667] [적외선 센서]
- [0668] 본 실시형태의 적외선 센서는, 경화막을 갖는다. 도 2는, 적외선 센서의 구성예를 나타내는 개략 단면도이다. 도 2에 나타내는 적외선 센서(300)는, 고체 촬상 소자(310)를 구비한다.
- [0669] 고체 촬상 소자(310) 상에 마련되어 있는 촬상 영역은, 적외선 컷 필터(311)와 컬러 필터(312)를 조합하여 구성되어 있다.
- [0670] 적외선 흡수 필터(311)는, 가시광 영역의 광(예를 들면, 파장 400 ~ 700nm의 광)을 투과하여, 적외 영역의 광(예를 들면, 파장 800 ~ 1300nm의 광)을 차폐한다.
- [0671] 컬러 필터(312)는, 가시광 영역에서의 특정 파장의 광을 투과 및 흡수하는 화소가 형성된 컬러 필터로서, 예를 들면, 적색(R), 녹색(G), 청색(B)의 화소가 형성된 컬러 필터 등이 이용된다.
- [0672] 적외선 투과 필터(313)와 고체 촬상 소자(310) 사이에는, 적외선 투과 필터(313)를 투과한 파장의 광을 투과 가능한 수지막(314)이 배치되어 있다.
- [0673] 적외선 투과 필터(313)는, 가시광 차폐성을 가지며, 또한, 특정 파장의 적외선을 투과시키는 필터로서, 상술한 근적외선 흡수 색소를 함유한 본 실시형태의 경화막을 사용할 수 있다. 적외선 투과 필터(113)는, 예를 들면, 파장 400 ~ 830nm의 광을 차광하고, 파장 900 ~ 1300nm의 광을 투과시키는 것이 바람직하다.
- [0674] 컬러 필터(312), 및 적외선 투과 필터(313)의 입사광 측에는, 마이크로 렌즈(315)가 배치되어 있다. 마이크로 렌즈(315)를 덮도록 평탄화막(316)이 형성되어 있다.
- [0675] 도 2에 나타내는 형태에서는, 수지막(314)이 배치되어 있지만, 수지막(314)을 대신하여 적외선 투과 필터(313)를 형성해도 된다.
- [0676] 본 실시형태의 경화막은, 적외선 컷 필터(311)의 표면의 단부(端部) 및 / 또는 측면 등의 차광막으로서 사용할 수 있는 것 외에, 적외선 센서의 장치 내벽에 이용하면, 내부 반사 및 / 또는 수광부에의 의미하지 않는 광의 입사를 방지하여, 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0677] 이 적외선 센서에 의하면, 화상 정보를 동시에 도입할 수 있기 때문에, 움직임을 검지하는 대상을 인식한 모션 센싱 등이 가능하다. 또한, 이 적외선 센서에 의하면, 거리 정보를 취득할 수 있기 때문에, 3D 정보를 포함한 화상의 촬영 등도 가능하다. 또한, 이 적외선 센서는, 생체 인증 센서로서도 사용할 수 있다.
- [0678] 또한, 본 실시형태의 경화막은, 착색 스페이서에도 사용할 수 있다. 예를 들면, 스페이서를 TFT형 LCD에 사용하는 경우, TFT에 입사하는 광에 의해 스위칭 소자로서 TFT가 오작동을 일으키는 경우가 있어, 착색 스페이서는 이를 방지하기 위해 이용된다. 착색 스페이서는, 착색 스페이서용의 마스크를 이용하는 것 이외에는 상술한 블랙 매트릭스와 마찬가지로의 방법으로 형성할 수 있다.
- [0679] 또한, 본 실시형태의 경화막은, 마이크로 LED(Light Emitting Diode) 및 마이크로 OLED(Organic Light

Emitting Diode) 등의 용도로도 사용할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 마이크로 LED 및 마이크로 OLED에 사용되는 광학 필터 및 광학 필름 외, 차광성 및 반사 방지성을 부여하는 부재에 대하여 바람직하게 이용된다.

- [0680] 마이크로 LED 및 마이크로 OLED의 예로서는, 일본 특허공표 2015-500562호 공보, 및 일본 특허공표 2014-533890호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0681] 또한, 본 실시형태의 경화막은, 양자 도트 디스플레이 등의 용도로도 사용할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 양자 도트 디스플레이에 사용되는 광학 필터 및 광학 필름 외, 차광성 및 반사 방지성을 부여하는 부재에 대하여 바람직하게 이용된다.
- [0682] 또한, 본 발명의 실시형태는 여기에서는 기재하고 있지 않은 다양한 실시형태 등을 포함한다. 예를 들면, 이하에 관한 구성을 포함한다.
- [0683] 본 발명의 일 구성은, 색소(A), 바인더 수지(B), 중합성 화합물(C), 광중합개시제(D), 및 레벨링제(E)를 포함하는 감광성 착색 조성물로서,
- [0684] 바인더 수지(B)가, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)를 포함하고,
- [0685] 광중합개시제(D)가, 상술한 일반식(1), 일반식(2), 일반식(3), 일반식(4) 또는 일반식(5)으로 표시되는 0-아실 옥심에스테르계 광중합개시제(D1)인 감광성 착색 조성물이다.
- [0686] 본 발명의 다른 일 구성은, 레벨링제(E)가, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제 중 어느 1종을 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0687] 본 발명의 다른 일 구성은, 바인더 수지(B)가, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 5,000 이상 50,000 미만의 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)(단, 알칼리 가용성 바인더 수지(Bb)인 경우를 제외함)를 더 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0688] 본 발명의 다른 일 구성은, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)가, 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)를 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0689] 본 발명의 다른 일 구성은, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)가 갖는 지방족환기를 갖는 구성 단위(b3)가, 상술한 식(b31) 또는 식(b32)에 나타내는 환을 갖는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0690] 본 발명의 다른 일 구성은, 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)가, 다염기산 무수물에 유래하는 구조(b1-2)를 더 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0691] 본 발명의 다른 일 구성은, 수지형 분산제(Z)를 더 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0692] 본 발명의 다른 일 구성은, 수지형 분산제(Z)가, 산성 수지형 분산제(ZA)를 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0693] 본 발명의 다른 일 구성은, 산성 수지형 분산제(ZA)가, 광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1)를 포함하는, 상기의 감광성 착색 조성물이다.
- [0694] 본 발명의 다른 일 구성은, 상기의 감광성 착색 조성물의 경화물인, 경화막이다.
- [0695] 본 발명의 다른 일 구성은, 상기의 경화막을 갖는, 컬러 필터이다.
- [0696] 본 발명의 다른 일 구성은, 상기의 경화막을 갖는, 광학 필터이다.
- [0697] 본 발명의 다른 일 구성은, 상기의 경화막을 갖는, 화상 표시 장치이다.
- [0698] 본 발명의 다른 일 구성은, 상기의 경화막을 갖는, 고체 촬상 소자이다.
- [0699] 본 발명의 다른 일 구성은, 상기의 경화막을 갖는, 적외선 센서이다.
- [0700] 본 명세서에서, 「~」를 이용하여 나타난 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에서, 어느 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값과 임의로 조합할 수 있다.
- [0701] 본 발명은 2021년 9월 13일 출원의 일본 특허출원 번호 2021-148439의 주제에 관련하여, 그 전체 개시 내용을 참조에 의해 본 명세서에 도입한다.

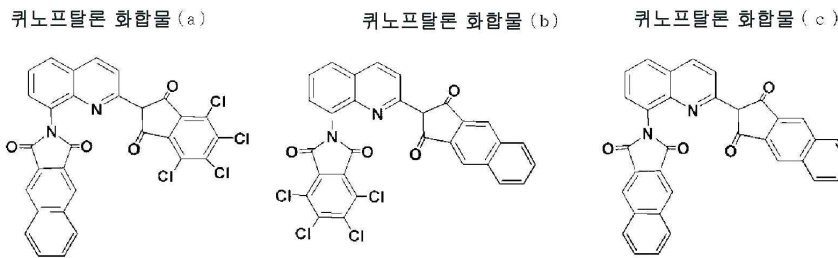
- [0702] 실시예
- [0703] 이하, 실시예에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 또, 「부」는 「질량부」, 「%」는 「질량%」이다. 또한, 본 발명에서, 불휘발분 혹은 불휘발분 농도는, 280℃에서 30분간 오븐 정치 후의 질량 잔분(殘分)을 말한다.
- [0704] 실시예에 앞서, 각 측정 방법에 대해서 설명한다.
- [0705] 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 산가(mgKOH / g), 아민가(mgKOH / g), 및 유리 전이 온도(Tg)의 측정은, 이하와 같다.
- [0706] (바인더 수지, 및 분산 수지의 평균 분자량)
- [0707] 바인더 수지, 및 분산 수지의 수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw)은, RI 검출기를 장비한 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정했다. 장치로서 HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION 제조)를 이용하고, 분리 칼럼을 2개 직렬로 연결하여, 양쪽의 충전제에는 「TSK-GEL SUPER HZM-N」을 2련으로 연결하여 사용하고, 오븐 온도 40℃, 용리액으로서 테트라히드로퓨란(THF) 용액을 이용하고, 유속 0.35ml / min으로 측정했다. 샘플은 1wt%의 상기 용리액으로 이루어지는 용제에 용해하고, 20마이크로 리터 주입했다. 분자량은, 폴리스티렌 환산값이다.
- [0708] (바인더 수지, 및 분산 수지의 산가)
- [0709] 바인더 수지, 및 분산 수지 용액 0.5 ~ 1g에, 아세톤 80ml 및 물 10ml를 더해 교반하여 균일하게 용해시키고, 0.1mol / L의 KOH 수용액을 적정액으로 하여, 자동 적정 장치(「COM-555」HIRANUMA Co., Ltd. 제조)를 이용하여 적정하고, JIS K 0070의 방법에 준거하여, 산가(mgKOH / g)를 측정했다. 그리고, 수지 용액의 산가와 수지 용액의 불휘발분 농도로부터, 수지의 불휘발분당의 산가를 산출했다.
- [0710] (분산 수지의 아민가)
- [0711] 분산 수지의 아민가는, ASTM D 2074의 방법에 준거하여, 측정한 전체 아민가(mgKOH / g)를 불휘발분 환산한 값이다.
- [0712] (유리 전이 온도)
- [0713] 바인더 수지(B)의 유리 전이 온도는, 시차 주사 열측정 장치를 이용하여, 샘플 펜에 샘플을 5mg 칭량하고, 질소 기류하에서 -20 ~ 200℃까지 승온 속도 10℃ / 분으로 측정했다.
- [0714] <색소(A)의 제조>
- [0715] <미세화 안료의 제조>
- [0716] (미세화 안료 A-R177의 제조)
- [0717] 안트라퀴논계 적색 안료 C.I. 피그먼트 레드 177(CINIC Chemicals Co., Ltd. 제조 「Cinilex Red SR3C」): 500부, 염화나트륨: 500부, 및 디에틸렌글리콜: 250부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 120℃에서 8시간 혼련했다. 다음으로, 이 혼련물을 5리터의 온수에 투입하고, 70℃로 가열하면서 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야(一晝夜) 건조하고, 미세화 유기 안료(A-R177)를 얻었다.
- [0718] (미세화 안료 A-R254의 제조)
- [0719] 디케토피롤로피롤계 적색 안료 C.I. 피그먼트 레드 254(BASF Japan Ltd. 제조 「Irgajin Red L 3630」): 500부, 염화나트륨: 500부, 및 디에틸렌글리콜: 250부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 120℃에서 8시간 혼련했다. 다음으로, 이 혼련물을 5리터의 온수에 투입하고, 70℃로 가열하면서 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 미세화 유기 안료(A-R254)를 얻었다.
- [0720] (미세화 안료 A-R291의 제조)
- [0721] 디케토피롤로피롤계 적색 안료 C.I. 피그먼트 레드 291: 500부, 염화나트륨: 500부, 및 디에틸렌글리콜: 250부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 120℃에서 8시간 혼련했다. 다음으로, 이 혼련물을 5리터의 온수에 투입하고, 70℃로 가열하면서 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 미세화 유기 안료(A-

R291)를 얻었다.

<미세화 안료 (A-Y1) ~ (A-Y3)의 제조>

일본 특허공개 2012-226110호 공보의 실시예에 준하여 하기 퀴노프탈론 화합물 (a) ~ (c)를 제작했다.

[화 46]



(미세화 안료(A-Y1)의 제조)

퀴노프탈론 화합물(a): 34부, 퀴노프탈론 화합물(b): 33부, 퀴노프탈론 화합물(c): 33부, 염화나트륨: 1200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 60℃에서 6시간 혼련하고, 솔트 밀링 처리했다. 얻어진 혼련물을 3리터의 온수에 투입하고, 70℃로 가열하면서 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 98부의 미세화 안료(A-Y1)를 얻었다.

(미세화 안료 A-Y138의 제조)

퀴노프탈론계 황색 안료 C.I. 피그먼트 옐로우 138(BASF Japan Ltd. 제조 「Paliotol yellow K0960-HD」): 100부, 염화나트륨: 700부, 및 디에틸렌글리콜: 180부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 80℃에서 6시간 혼련했다. 이 혼합물을 온수 2000부에 투입하고, 80℃로 가열하면서 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 식염 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 미세화 황색 안료(A-Y138)를 얻었다.

(미세화 안료 A-Y139의 제조)

이소인돌린계 황색 안료 C.I. 피그먼트 옐로우 139(BASF Japan Ltd. 제조 「Paliotol Yellow D1819」): 100부, 염화나트륨: 1600부, 및 디에틸렌글리콜: 190부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 60℃에서 10시간 혼련했다. 다음으로 이 혼합물을 3리터의 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 미세화 유기 안료(A-Y139)를 얻었다.

(미세화 안료(A-Y150))

금속 착체계 황색 안료(C.I. 피그먼트 옐로우 150(LANXESS LIMITED 제조 「Yellow Pigment E4GN」): 100부, 염화나트륨: 1600부, 및 디에틸렌글리콜: 190부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 60℃에서 10시간 혼련했다. 다음으로 이 혼합물을 3리터의 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 미세화 유기 안료(A-Y150)를 얻었다.

(황색 안료(A-Y4)의 제조)

(아조바르비투르산 전구체)

일본 특허공개 2017-171915호 공보에 기재된 합성 방법에 따라, 아조바르비투르산 전구체를 조제했다.(인스트럭션 1)

85℃에서 1100g의 증류수 중에, 46.2g의 디아조바르비투르산 및 38.4g의 바르비투르산을 도입했다. 그 다음에, 수산화칼륨 수용액을 이용하여 그 pH를 약 pH5로 조절하고, 90분간 교반을 계속했다.

(황색 안료(Y4-1))

인스트럭션 1에서 조제한 아조바르비투르산 전구체(0.3몰)를, 82℃에서, 1500부의 증류수와 혼합했다. 그 다음

에, 10부의 30% 강도의 염산을 적하에 의해 첨가하여, pH를 2 ~ 2.5로 조절했다. 그 후에, 79.4부의 멜라민 (0.63몰)을 도입했다. 그 다음에, 0.3몰의 약 25% 강도의 염화니켈 용액을 적하에 의해 첨가했다. 82℃에서 3시간 경과하고 나서, KOH를 이용하여, pH를 약 5.5로 조절했다. 이것에 이어, 90℃에서 약 100부의 증류수를 이용하여 희석했다. 그 다음에, 21부의 30% 강도의 염산을 적하에 의해 첨가하고, 12시간, 90℃의 온도를 유지했다. 그 후에, 수산화칼륨 수용액을 이용하여, pH를 약 5로 조절했다. 그 다음에, 석션 필터 상에서 안료를 단리(單離)하여, 세정하고, 진공 건조 캐비닛 내에서, 80℃에서 건조시키며, 또한 표준적인 실험실용 밀 중에서 2분간 걸쳐 마쇄했다(황색 안료(Y4-1) = 니켈아조바르비투르산과 멜라민과의 어덕트).

[0740] (황색 안료(Y4-2))

[0741] 황색 안료(Y4-1)의 제조예의 「0.3몰의 약 25% 강도의 염화니켈 용액」을, 「0.225몰의 25% 강도의 염화니켈 + 0.075몰의 25% 강도의 염화구리(II)의 혼합 용액」으로 치환한 것 이외에는, 황색 안료(Y4-1)와 마찬가지로 하여, 황색 안료(Y4-2)를 얻었다(황색 안료(Y4-2) = 구리 / 니켈아조바르비투르산의 멜라민 어덕트, 25몰% 구리 및 75몰% 니켈의 성분을 갖는 하이브리드 화합물).

[0742] (황색 안료(Y4-3))

[0743] 황색 안료(Y4-1)의 제조예의 「0.3몰의 약 25% 강도의 염화니켈 용액」을, 「0.150몰의 25% 강도의 염화니켈 + 0.150몰의 25% 강도의 염화아연의 혼합 용액」으로 치환한 것 이외에는, 황색 안료(Y4-1)와 마찬가지로 하여, 황색 안료(Y4-3)를 얻었다(황색 안료(Y4-3) = 아연 / 니켈아조바르비투르산의 멜라민 어덕트, 25몰% Zn 및 75몰% 니켈의 성분을 갖는 하이브리드 화합물).

[0744] (황색 안료(Y4-4))

[0745] 황색 안료(Y4-1)의 제조예의 「0.3몰의 약 25% 강도의 염화니켈 용액」을, 「0.075몰의 25% 강도의 염화니켈 + 0.225몰의 25% 강도의 염화아연의 혼합 용액」으로 치환한 것 이외에는, 황색 안료(Y4-1)와 마찬가지로 하여, 황색 안료(Y4-4)를 얻었다(황색 안료(Y4-4) = 아연 / 니켈아조바르비투르산의 멜라민 어덕트, 50몰% Zn 및 50몰% 니켈의 성분을 갖는 하이브리드 화합물).

[0746] (황색 미세화 처리 안료(A-Y4))

[0747] 황색 안료(Y4-1) 25부, 황색 안료(Y4-2) 25부, 황색 안료(Y4-3) 25부, 황색 안료(Y4-4) 25부, 염화나트륨 1000부, 및 디에틸렌글리콜 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 70℃에서 8시간 혼련했다. 이 혼합물을 온수 2000부에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 식염 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 24시간 건조하고, 황색 미세화 처리 안료(A-Y4)를 얻었다.

[0748] (미세화한 녹색 안료(A-G58))

[0749] C.I. 피그먼트 그린 58(DIC Corporation 제조 「FASTOGEN Green A110」): 100부, 염화나트륨: 1,200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 70℃에서 6시간 혼련했다. 이 혼련물을 3000부의 온수에 투입하고, 70℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 분쇄함으로써 미세화한 녹색 안료(A-G58)를 얻었다.

[0750] (미세화한 녹색 안료(A-G59))

[0751] C.I. 피그먼트 그린 59: 100부, 염화나트륨: 1,200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 70℃에서 6시간 혼련했다. 이 혼련물을 3000부의 온수에 투입하고, 70℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조하고, 분쇄함으로써 미세화한 녹색 안료(A-G59)를 얻었다.

[0752] (미세화한 녹색 안료(A-G62))

[0753] C.I. 피그먼트 그린 62: 100부, 염화나트륨: 1,200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조) 중에 투입하고, 60℃에서 6시간 혼련했다. 다음으로, 혼련한 혼합물을 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과·수세를 하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조시키고, 분쇄함으로써 미세화한 녹색 안료

(A-G62)를 얻었다.

[0754] (미세화한 녹색 안료(A-G63))

[0755] C.I. 피그먼트 그린 63: 100부, 염화나트륨: 1,200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조) 중에 투입하고, 60℃에서 6시간 혼련했다. 다음으로, 혼련한 혼합물을 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과·수세를 하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조시키고, 분쇄함으로써 미세화한 녹색 안료(A-G63)를 얻었다.

[0756] (미세화한 녹색 안료(A-G7))

[0757] C.I. 피그먼트 그린 7(TOYOCOLOR CO., LTD. 제조 「Lionol Green 8390」): 100부, 염화나트륨: 1,200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조) 중에 투입하고, 60℃에서 6시간 혼련했다. 다음으로, 혼련한 혼합물을 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과·수세를 하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조시키고, 분쇄함으로써 미세화한 녹색 안료(A-G7)를 얻었다.

[0758] (미세화한 녹색 안료(A-G36))

[0759] C.I. 피그먼트 그린 36(TOYOCOLOR CO., LTD. 제조 「Lionol Green 6YK」): 100부, 염화나트륨: 1,200부, 및 디에틸렌글리콜: 120부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조) 중에 투입하고, 60℃에서 6시간 혼련했다. 다음으로, 혼련한 혼합물을 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과·수세를 하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조시키고, 분쇄함으로써 미세화한 녹색 안료(A-G36)를 얻었다.

[0760] (미세화한 청색 안료(A-B156))

[0761] C.I. 피그먼트 블루 15:6(TOYOCOLOR CO., LTD. 제조 「LIONOL BLUE ES」): 100부, 염화나트륨: 1,000부, 및 디에틸렌글리콜: 100부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 50℃에서 12시간 혼련했다. 이 혼합물을 온수 3,000부에 투입하고, 약 70℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 식염 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 24시간 건조하고, 분쇄함으로써 미세화한 청색 안료(A-B156)를 얻었다.

[0762] (미세화한 청색 안료(A-B153))

[0763] C.I. 피그먼트 블루 15:3(TOYOCOLOR CO., LTD. 제조 「LIONOL BLUE FG7351」): 100부, 염화나트륨: 1,000부, 및 디에틸렌글리콜: 100부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 50℃에서 12시간 혼련했다. 이 혼합물을 온수 3,000부에 투입하고, 약 70℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 식염 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 24시간 건조하고, 분쇄함으로써 미세화한 청색 안료(A-B153)를 얻었다.

[0764] (미세화한 자색 안료(A-V23))

[0765] C.I. 피그먼트 바이올렛 23(TOYOCOLOR CO., LTD. 제조 「LIONOGEN VIOLET FG6140」): 100부, 염화나트륨: 1,000부, 및 디에틸렌글리콜: 100부를 스테인리스제 1갤런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조)에 투입하고, 50℃에서 12시간 혼련했다. 이 혼합물을 온수 3,000부에 투입하고, 약 70℃로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과, 수세를 반복하여 식염 및 용제를 제거한 후, 80℃에서 24시간 건조하고, 분쇄함으로써 미세화한 자색 안료(A-V23)를 얻었다.

[0766] <측쇄에 양이온성기를 갖는 수지 1의 제조>

[0767] (측쇄에 양이온성기를 갖는 수지 1 용액)

[0768] 가스 도입관, 콘덴서, 교반 날개, 및 온도계를 구비한 반응 장치에, 메틸메타크릴레이트 33.2부, n-부틸메타크릴레이트 27.3부, 2-에틸헥실메타크릴레이트 27.3부를 투입하고, 질소를 흘리면서 50℃에서 1시간 교반하여, 계내를 질소 치환했다. 다음으로, 브로모이소부티르산에틸 2.1부, 염화제일구리 1.9부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 62.3부를 투입하고, 질소 기류하에서, 100℃까지 승온하여 제1 블록의 중합을 개시했다. 4시간 중합 후, 중합 용액을 샘플링하여 고형분 측정을 행하고, 불휘발분으로부터 환산하여 중합 전화율이 98% 이상인 것

을 확인했다. 다음으로, 이 반응 장치에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 8.1부, 제2 블록 모노머로서 메타크릴 산디메틸아미노에틸메틸 클로라이드염 12.2부를 투입하고, 100℃·질소 분위기하를 보지한 채 교반하고, 반응을 계속했다. 메타크릴산디메틸아미노에틸메틸 클로라이드염 투입으로부터 2시간 후, 중합 용액을 샘플링하여 고형분 측정을 행하고, 불휘발분으로부터 환산하여 제2 블록의 중합 전환율이 98% 이상인 것을 확인하고 50℃로 냉각했다. 그 후, 메탄올을 더해, 수지 성분이 40질량%인 측쇄에 양이온성기를 갖는 수지(E-1)를 얻었다. 수지(E-1)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 7,300이었다.

[0769] (염료 용액 A-D1 ~ D3의 제조)

[0770] (염료 1)

[0771] 물 2000부에 불휘발분 환산으로 측쇄에 양이온성기를 갖는 수지 1 용액을 30부 첨가하고, 충분히 교반 혼합을 행한 후, 60℃로 가열했다. 한편, 90부의 물에 10부의 C.I. 애시드 레드 52를 용해시킨 수용액을 조제하고, 방금 전의 수지 용액에 조금씩 적하했다. 적하 후, 60℃에서 120분간 교반하고, 충분히 반응을 행했다. 반응의 종점 확인으로서는 여과지에 반응액을 적하하여, 번짐이 없어진 것을 종점으로 하여, 조염 화합물이 얻어진 것으로 판단했다. 교반하면서 실온까지 방랭한 후, 흡인 여과를 행하고, 수세 후, 여과지 상에 남은 조염 화합물을 건조기에서 수분을 제거하여 건조하고, C.I. 애시드 레드 52와 측쇄에 양이온성기를 갖는 수지 1과의 조염 화합물인 착색제(염료 1)를 얻었다. 이때 착색제(염료 1) 중의 C.I. 애시드 레드 52에 유래하는 유효 색소 성분의 함유량은 25질량%였다.

[0772] (염료 2)

[0773] C.I. 애시드 레드 52를 C.I. 애시드 레드 289로 변경한 것 이외에는 착색제(염료 1)의 제조와 마찬가지로 행하고, C.I. 애시드 레드 289와 측쇄에 양이온성기를 갖는 수지 1과의 조염 화합물인 착색제(염료 2)를 얻었다. 이때 착색제(염료 2) 중의 C.I. 애시드 레드 289에 유래하는 유효 색소 성분의 함유량은 27질량%였다.

[0774] (염료 3)

[0775] 환류관을 붙인 1L의 스테인리스제 반응 용기에, 질소 분위기하, C.I. 베이직 바이올렛 10(BV10: Taoka Chemical Company, Limited 제조: Rodamine B)을 5.0부, 히드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 1.6부를 디클로로메탄 40ml에 용해시키고, 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드염산염 2.2부, 디메틸아미노피리딘 0.25부를 첨가하여 실온에서 24시간 교반을 행했다. 얻어진 디클로로메탄 용액을, 물로 세정하고, 감압 건조시킨 후, 실리카 겔 칼럼으로 정제를 행하여, 착색제(염료 3)를 얻었다.

[0776] <염료 용액 A-D1의 제조>

[0777] 하기의 혼합물을 균일해지도록 교반 혼합한 후, 공경(孔徑) 5.0μm의 필터로 여과하여 착색 조성물(염료 용액 A-D1)을 제작했다.

[0778] 착색제(염료 1) 20.0부

[0779] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, PGMAc라고 함) 50.0부

[0780] 용제(Q) 30.0부

[0781] 또, 용제(Q)는, 하기 (Q-1) ~ (Q-4)를 각각의 질량부로 배합한 혼합 용제(Q)이다.

[0782] (Q-1) PGMAc 33부

[0783] (Q-2) 3-메톡시부탄올 20부

[0784] (Q-3) 3-에톡시프로피온산에틸 20부

[0785] (Q-4) n-아세트산부틸 20부

[0786] (염료 용액 A-D2, A-D3의 제조)

[0787] 염료 용액 A-D1과 마찬가지로 하여, 착색제(염료 2, 염료 3)를 이용하여 각각 염료 용액 A-D2, A-D3을 조제했다.

[0788] <근적외선 흡수 색소의 제조>

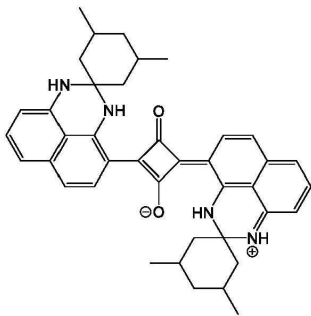
[0789] (근적외선 흡수 색소(A-NIR1))

[0790] 톨루엔 400부에, 1,8-디아미노나프탈렌 40.0부, 3,5-디메틸시클로헥사논 32.2부, p-톨루엔설폰산일수화물 0.087부를 혼합하고, 질소 가스의 분위기 중에서 가열 교반하고, 3시간 환류시켰다. 반응 중에 생성된 물은 공비증류에 의해 반응계 중으로부터 제거했다. 반응 종료 후, 톨루엔을 증류하여 얻어진 암갈색 고체를 아세톤으로 추출하고, 아세톤과 에탄올의 혼합 용매로부터 재결정함으로써 정제했다. 얻어진 갈색 고체를, 톨루엔 240부와 n-부탄올 160부의 혼합 용매에 용해시키고, 3,4-디히드록시-3-시클로부텐-1,2-디온 13.8부를 더하여, 질소 가스의 분위기 중에서 가열 교반하고, 8시간 환류 반응시켰다. 반응 중에 생성된 물은 공비증류에 의해 반응계 중으로부터 제거했다.

[0791] 반응 종료 후, 용매를 증류하고, 얻어진 반응 혼합물을 교반하면서, 헥산 200부를 더했다. 얻어진 흑갈색 침전물을 여별한 후, 순차적으로 헥산, 에탄올 및 아세톤으로 세정을 행하고, 감압하에서 건조시켜, 하기 화학식(17)으로 표시되는 근적외선 흡수 색소(A-NIR1)를 얻었다. 얻어진 근적외선 흡수 색소(A-NIR1) 50부, 염화나트륨 500부, 디에틸렌글리콜 60부를 스테인리스제 깔런 니더(Inoue Seisakusho Co., Ltd. 제조) 중에 투입하고, 60℃에서 12시간 혼련했다. 다음으로, 혼련한 혼합물을 온수에 투입하고, 약 80℃로 가열하면서 1시간 교반하여 슬러리상으로 하고, 여과 및 수세를 하여 염화나트륨 및 디에틸렌글리콜을 제거한 후, 80℃에서 일주야 건조시켜 분쇄함으로써, 미세화한 근적외선 흡수 색소(A-NIR1)를 얻었다.

[0792] [화 47]

화학식 (17)



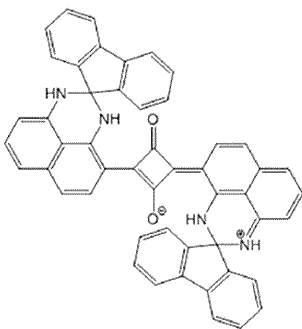
[0793]

[0794] (근적외선 흡수 색소(A-NIR2))

[0795] 톨루엔 400부에, 1,8-디아미노나프탈렌 40.0부, 2-히드록시-9-플루오레논 50.1부, p-톨루엔설폰산일수화물 0.087부를 혼합하고, 질소 가스의 분위기 중에서 가열 교반하고, 3시간 환류시켰다. 반응 중에 생성된 물은 공비증류에 의해 계 중으로부터 제거했다. 반응 종료 후, 톨루엔을 증류하여 얻어진 암갈색 고체를 아세톤으로 추출하고, 아세톤과 에탄올의 혼합 용매로부터 재결정함으로써 정제했다. 얻어진 갈색 고체를, 톨루엔 240부와 n-부탄올 160부의 혼합 용매에 용해시키고, 3,4-디히드록시-3-시클로부텐-1,2-디온 13.8부를 더하여, 질소 가스의 분위기 중에서 가열 교반하고, 8시간 환류 반응시켰다. 반응 중에 생성된 물은 공비증류에 의해 계 중으로부터 제거했다. 반응 종료 후, 용매를 증류하고, 얻어진 반응 혼합물을 교반하면서, 헥산 200부를 더했다. 얻어진 흑갈색 침전물을 여별한 후, 순차적으로 헥산, 에탄올 및 아세톤으로 세정을 행하고, 감압하에서 건조시켜, 하기 화학식(18)으로 표시되는 근적외선 흡수 색소(A-NIR2)를 얻었다. 근적외선 흡수 색소(A-NIR2)를 A-NIR1과 마찬가지로의 방법으로 미세화한 근적외선 흡수 색소(A-NIR2)를 얻었다.

[0796] [화 48]

화학식 (18)



[0797]

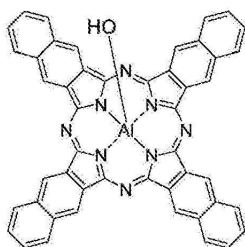
[0798] (근적외선 흡수 색소(A-NIR31))

[0799] 반응 용기 중에서, n-아밀알코올 890부, DBU(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) 137부, 2,3-디시아노나프탈렌 178부와 염화알루미늄 무수물 40부를 혼합 교반하고, 승온 후 136℃에서 5시간 환류했다. 교반한 채 30℃까지 냉각한 반응 용액을, 메탄올 5000부, 물 10000부로 이루어지는 혼합 용매 중에 교반하면서 주입하고, 청색의 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 여과하여, 메탄올 2000부, 물 4000부로 이루어지는 혼합 용매로 세정, 건조하고, 하기의 화학식(19)의 화합물을 얻었다.

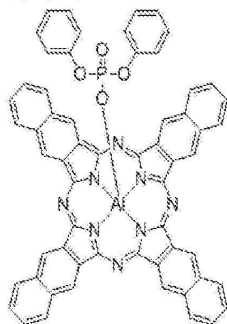
[0800] N-메틸피롤리돈 200부에 5부의 디페닐인산을 첨가하고, 충분히 교반 혼합을 행한 후, 50℃로 가열했다. 이 용액에, 10부의 하기 화학식(19)의 화합물을 조금씩 첨가한 후, 90℃에서 120분 교반했다. 그 후, 이 반응 용액을 물 2000부에 주입하고, 생성된 석출물을 여과, 수세의 순으로 처리를 행하고, 건조하여, 하기 화학식(20)으로 표시되는 근적외선 흡수 색소(A-NIR3)를 얻었다. 근적외선 흡수 색소(A-NIR3)를 A-NIR1과 마찬가지로의 방법으로 미세화한 근적외선 흡수 색소(A-NIR3)를 얻었다.

[0801] [화 49]

화학식 (19)



화학식 (20)



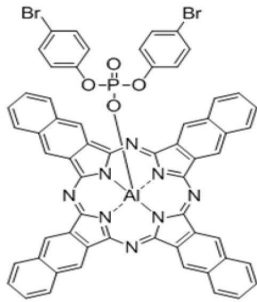
[0802]

[0803] (근적외선 흡수 색소(A-NIR32))

[0804] N-메틸피롤리돈 200부에 6부의 비스(4-브로모페닐)인산을 첨가하고, 충분히 교반 혼합을 행한 후, 50℃로 가열했다. 이 용액에, 10부의 화학식(19)의 화합물을 조금씩 첨가한 후, 90℃에서 120분 교반했다. 그 후, 이 반응 용액을 물 2000부에 주입하고, 생성된 석출물을 여과, 수세의 순으로 처리를 행하고, 건조하여, 하기 화학식(20)으로 표시되는 근적외선 흡수 색소(A-NIR32)를 얻었다. 근적외선 흡수 색소(A-NIR32)를 A-NIR1과 마찬가지로의 방법으로 미세화한 근적외선 흡수 색소(A-NIR32)를 얻었다.

[0805] [화 50]

화학식 (2 0 1)



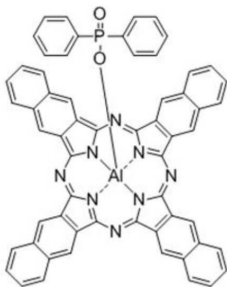
[0806]

[0807] (근적외선 흡수 색소(A-NIR33))

[0808] N-메틸피롤리돈 200부에 4부의 디페닐포스핀산을 첨가하고, 충분히 교반 혼합을 행한 후, 50℃로 가열했다. 이 용액에, 10부의 화학식(19)의 화합물을 조금씩 첨가한 후, 90℃에서 120분 교반했다. 그 후, 이 반응 용액을 물 2000부에 주입하고, 생성된 석출물을 여과, 수세의 순으로 처리를 행하고, 건조하여, 하기 화학식(202)으로 표시되는 근적외선 흡수 색소(A-NIR33)를 얻었다. 근적외선 흡수 색소(A-NIR33)를 A-NIR1과 마찬가지로의 방법으로 미세화한 근적외선 흡수 색소(A-NIR32)를 얻었다.

[0809] [화 51]

화학식 (2 0 2)



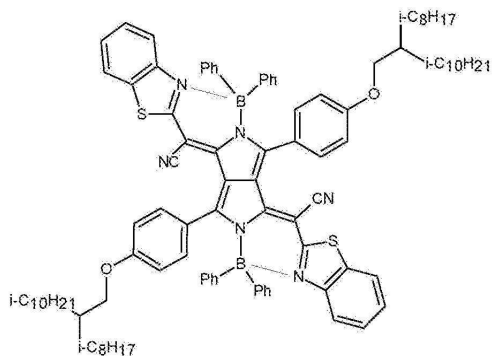
[0810]

[0811] (근적외선 흡수 색소(A-NIR4))

[0812] 국제공개 제2019 / 058882호의 기재에 따라, 화학식(21)으로 표시되는 근적외선 흡수 색소(A-NIR4)를 얻었다. 근적외선 흡수 색소(A-NIR4)를 A-NIR1과 마찬가지로의 방법으로, 미세화한 근적외선 흡수 색소(A-NIR4)를 얻었다.

[0813] [화 52]

화학식 (2 1)



[0814]

[0815] <바인더 수지(B)의 제조>

[0816] (알칼리 가용성 바인더 수지(B1-1) 용액)

[0817] 세퍼러블 4구 플라스크에 온도계, 냉각관, 질소 가스 도입관, 교반 장치를 부착한 반응 용기에 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(이하, PGMAc) 100부를 넣고, 용기에 질소 가스를 주입하면서 120℃로 가열하여, 동(同) 온도에서 적하관으로부터 스티렌(이하, St) 10.4부, 글리시딜메타크릴레이트(이하, GMA) 85.3부, 디시클로펜타닐메타크릴레이트(이하, DCPMA) 67.2부, 아조비스이소부티로니트릴(이하, AIBN) 1.0부의 혼합물을 2.5시간 걸쳐 적하하고 중합 반응을 행했다.

[0818] 다음으로 플라스크 내를 공기 치환하고, 아크릴산(이하, AA) 43.2부에 트리스디메틸아미노메틸페놀 0.3부, 및 하이드로퀴논 0.3부를 투입하고, 120℃에서 5시간 반응시켰다. 이에 따라, GMA의 에폭시기와 AA의 카르복시기를 반응시켜, 에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위(b1-1)(이하, GMA+AA로 나타냄)를 도입했다.

[0819] 또한 테트라히드로무수프탈산(이하, THPA) 60.8부, 트리에틸아민 0.5부를 더하고 120℃에서 4시간 반응시켰다. 이에 따라, GMA-AA의 수산기와 THPA를 에스테르화 반응시키고, 지방산 무수물 변성한 다염기산 무수물에 유래하는 구조(b1-2)(이하, GMA+AA+THPA로 나타냄)를 도입했다. 그 후, 불휘발분이 20%가 되도록 PGMAc를 첨가하여, 랜덤 중합체의 알칼리 가용성 바인더 수지(B1-1) 용액을 조제했다.

[0820] (알칼리 가용성 바인더 수지 (B1-2) ~ (B1-11))

[0821] 표 1-1, 표 1-2에 기재된 원료, 구성 비율이 되도록 배합종, 및 양을 바꾸어, 알칼리 가용성 바인더 수지 (B1-2) ~ (B1-11)을 합성하고, PGMAc를 첨가하여 불휘발분을 20%로 했다. 또, 표 중의 수치는 몰%이다.

[0822] [표 1-1]

표 1 - 1	(B 1 - 1)	(B 1 - 2)	(B 1 - 3)	(B 1 - 4)	(B 1 - 5)	(B 1 - 6)
에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위 (b 1 - 1)	GMA + AA	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
	GMA + AA + THPA	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%
방향족환기를 갖는 구성 단위 (b 2)	스티렌	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%
지방족환기를 갖는 구성 단위 (b 3)	디시클로펜타닐메타크릴레이트	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%	30.0%
중량 평균 분자량 (Mw)	8000	4000	5000	18000	50000	80000
산가 (mgKOH/g)	72	72	72	72	72	72
유리 전이 온도 (°C)	B	B	B	B	B	B
이중 결합 당량	493	493	493	493	493	493

[0823]

[0824] [표 1-2]

표 1 - 2	(B 1 - 7)	(B 1 - 8)	(B 1 - 9)	(B 1 - 10)	(B 1 - 11)
에폭시기 함유 단량체에 유래하는 구성 단위 (b 1 - 1)	GMA + AA	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
	GMA + AA + THPA	40.0%	40.0%	40.0%	40.0%
방향족환기를 갖는 구성 단위 (b 2)	스티렌	10.0%	40.0%	10.0%	10.0%
지방족환기를 갖는 구성 단위 (b 3)	디시클로펜타닐메타크릴레이트	30.0%			
기타 구성 단위 (b 5)	2-에틸헥실메타크릴레이트			30.0%	
	2-메타크릴로일옥시-2-메틸 아다만탄				30.0%
	이소데실메타크릴레이트				30.0%
중량 평균 분자량 (Mw)	8000	8000	80000	80000	80000
산가 (mgKOH/g)	72	72	72	72	72
유리 전이 온도 (°C)	B	B	A	C	D
이중 결합 당량	493	493	493	493	493

[0825]

[0826] 표 1-1, 표 1-2에 기재된 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)의 범위는, 이하와 같다.

[0827] A: -50℃ 이상 -10℃ 이하

[0828] B: -10℃ 초과 80℃ 이하

[0829] C: 80℃ 초과 150℃ 미만

[0830] D: -50℃ 미만, 또는 150℃ 이상

[0831] (블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지 용액(Bb-1))

[0832] 교반 장치, 적하 로트, 콘텐서, 온도계 및 가스 도입관을 구비한 플라스크에, 149.3g의 프로필렌글리콜모노메틸 에테르를 넣은 후, 질소 치환하면서 교반하고, 78℃로 승온했다. 다음으로, 16.1g의 메타크릴산2-(3,5-디메틸 피라졸-1-일)카르보닐아미노에틸(Karenz MOI-BP, Showa Denko K.K. 제조), 6.7g의 스티렌, 28.2g의 디시클로펜 타닐메타크릴레이트, 11.0g의 메타크릴산, 25.3g의 2-에틸헥실메타크릴레이트, 12.8g의 메타크릴산메틸로 이루어지는 단량체 혼합물과, 11.2g의 2,2'-아조비스(2,4-디메틸바레로니트릴)(중합개시제)를 62.8g의 프로필렌글리 콜모노메틸에테르아세테이트에 첨가하고 용해시킨 것을 각각 적하 로트로부터 플라스크 중에 적하했다. 적하 종료 후, 78℃에서 3시간 교반하여 공중합 반응을 행하고, 랜덤 공중합체를 생성시켰다. 그 후, 불휘발분이 20 %가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 첨가하여, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지 용액(Bb-1)을 얻었다. 얻어진 중합체 조성물 중의 공중합체의 중량 평균 분자량은 8,000이며, 산가는 75KOHmg / g이었다.

[0833] (블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지 용액 (Bb-2) ~ (Bb-4))

[0834] 표 1-3에 기재된 원료를 이용하는 것 이외에는 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지 용액(Bb-1)과 마찬가지로의 조건으로 랜덤 공중합 반응을 행하고, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지 용액(Bb-2 ~ 4)을 얻었다. 얻어진 중합체 조성물 중의 랜덤 공중합체의 중량 평균 분자량 및 산가를 표 1-3에 나타낸다. 또, 표 1-3에서의, Karenz MOI-BM은, 메타크릴산2-[O-(1'-메틸프로프릴렌아미노)카르복시아미노]에틸(Showa Denko K.K. 제조), Karenz MOI-DEM은, 말론산-2-[[[2-메틸-1-옥소-2-프로페닐]옥시]에틸]아미노]카르보닐]-1,3디에틸에스테르(Showa Denko K.K. 제조)이다.

[0835] [표 1-3]

표 1 - 3		(B b - 1)	(B b - 2)	(B b - 3)	(B b - 4)
블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위 (B b - 1)	MOI-BP	10.0%			
	MOI-BM		10.0%		
	MOI-DEM			10.0%	20.0%
방향족환기를 갖는 구성 단위 (b 2)	스티렌	10.0%	10.0%	10.0%	
지방족환기를 갖는 구성 단위 (b 3)	디시클로펜타닐메타크릴레이트	20.0%	20.0%	20.0%	10.0%
카르복시기 함유 구성 단위 (b 4)	메타크릴산	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%
기타 구성 단위 (b 5)	2-에틸헥실메타크릴레이트	20.0%	20.0%	20.0%	
	메타크릴산메틸	20.0%	20.0%	20.0%	50.0%
중량 평균 분자량 (Mw)		8000	8000	8000	7900
산가 (mgKOH/g)		75	75	75	111.9

[0836]

[0837] <수지형 분산제(Z)의 제조>

[0838] (염기성 수지형 분산제(ZB-1) 용액)

[0839] 가스 도입관, 콘텐서, 교반 날개, 및 온도계를 구비한 반응 장치에, 메틸메타크릴레이트 30부, n-부틸메타크릴레이트 30부, 히드록시에틸메타크릴레이트 20부, 테트라메틸에틸렌디아민 13.2부를 투입하고, 질소를 흘리면서 50℃에서 1시간 교반하여, 계 내를 질소 치환했다. 다음으로, 브로모이소부티르산에틸 9.3부, 염화제일구리 5.6부, PGMAc 133부를 투입하고, 질소 기류하에서, 110℃까지 승온하여 제1 블록(B 블록)의 중합을 개시했다. 4시간 중합 후, 중합 용액을 샘플링하여 불휘발분 측정을 행하고, 불휘발분으로부터 환산하여 중합 전화율이 98 % 이상인 것을 확인했다.

[0840] 다음으로, 이 반응 장치에, PGMAc 61부, 제2 블록(A 블록) 모노머로서 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜메타크릴레이트 20부(Showa Denko Materials co., Ltd. 제조, FANCRYL FA-711MM)를 투입하고, 110℃ · 질소 분위기하를 보지한 채 교반하고, 반응을 계속했다. 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜메타크릴레이트 투입으로부터 2시간 후, 중합 용액을 샘플링하여 불휘발분 측정을 행하고, 불휘발분으로부터 환산하여 제2 블록(A 블록)의 중합 전화율이 98 % 이상인 것을 확인하고, 반응 용액을 실온까지 냉각하여 중합을 정지했다. 불휘발분 측정으로 불휘발분 30%가 되도록 PGMAc를 더하여 희석하고, 불휘발분당의 아민가가 57mgKOH / g, 중량 평균 분자량 6,500, 중량 평균 수평균 분자량 4,500의 빗형의 수지형 분산제(ZB-1)의 용액을 얻었다.

- [0841] (염기성 수지형 분산제(ZB-2) 용액)
- [0842] 가스 도입관, 콘덴서, 교반 날개, 및 온도계를 구비한 반응 장치에, 메틸메타크릴레이트 30부, n-부틸메타크릴레이트 30부, 히드록시에틸메타크릴레이트 20부, 테트라메틸에틸렌디아민 13.2부를 투입하고, 질소를 흘리면서 50℃에서 1시간 교반하여, 계 내를 질소 치환했다. 다음으로, 브로모이소부티르산에틸 9.3부, 염화제일구리 0.6부, PGMAc 133부를 투입하고, 질소 기류하에서, 110℃까지 승온하여 제1 블록(B 블록)의 중합을 개시했다. 4시간 중합 후, 중합 용액을 샘플링하여 불휘발분 측정을 행하고, 불휘발분으로부터 환산하여 중합 전환율이 98% 이상인 것을 확인했다.
- [0843] 다음으로, 이 반응 장치에, PGMAc 61부, 제2 블록(A 블록) 모노머로서 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜메타크릴레이트 20부(Showa Denko Materials co., Ltd. 제조, FANCERYL FA-711MM)를 투입하고, 110℃ · 질소 분위기하를 보지한 채 교반하고, 반응을 계속했다. 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜메타크릴레이트 투입으로부터 2시간 후, 중합 용액을 샘플링하여 불휘발분 측정을 행하고, 불휘발분으로부터 환산하여 제2 블록(A 블록)의 중합 전환율이 98% 이상인 것을 확인하고, 반응 용액을 실온까지 냉각하여 중합을 정지했다. 불휘발분 측정으로 불휘발분 30%가 되도록 PGMAc를 더하여 희석하고, 불휘발분당의 아민가가 58mgKOH / g, 중량 평균 분자량 90,000, 중량 평균 수평균 분자량 69,500(Mn)의 빗형의 수지형 분산제(ZB-2)의 용액을 얻었다.
- [0844] (산성 수지형 분산제(ZA-1) 용액)
- [0845] 가스 도입관, 온도, 콘덴서, 교반기를 구비한 반응 용기에, 메타크릴산 10부, 메틸메타크릴레이트 100부, i-부틸메타크릴레이트 70부, 벤질메타크릴레이트 20부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50부를 투입하고, 질소 가스로 치환했다.
- [0846] 반응 용기 내를 50℃로 가열 교반하고, 3-메르캅토-1,2-프로판디올 12부를 첨가했다. 90℃로 승온하고, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.1부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 90부에 더한 용액을 첨가하면서 7시간 반응했다. 불휘발분 측정에 의해 95%가 반응한 것을 확인했다.
- [0847] 피로멜리트산무수물 19부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50부, 시클로헥사논 50부, 촉매로서 1,8-디아자비스시클로-[5.4.0]-7-운데센 0.4부를 추가하고, 100℃에서 7시간 반응시켰다. 산가의 측정으로 98% 이상의 산무수물이 하프 에스테르화하고 있는 것을 확인하고 반응을 종료하고, 불휘발분 측정으로 불휘발분 30%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더하여 희석하고, 산가 70mgKOH / g, 중량 평균 분자량 8,500의 빗형 구조의 수지형 분산제(ZA-1)의 용액을 얻었다.
- [0848] (산성 수지형 분산제(ZA-2) 용액)
- [0849] 가스 도입관, 온도계, 콘덴서, 교반기를 구비한 반응 용기에, n-부틸아크릴레이트 80부, 메틸메타크릴레이트 60부, 메타크릴산 20부, Karenz MOI-BM(Showa Denko K.K. 제조) 20부, ETERNACOLL OXMA(Ube Industries, Ltd. 제조) 20부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100부를 투입하고, 질소 가스로 치환했다. 반응 용기 내를 80℃로 가열하여, 2-메르캅토-2-메틸-1,3-프로판디올 14부에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.1부를 용해한 용액을 첨가하여, 10시간 반응했다. 불휘발분 측정에 의해 95%가 반응한 것을 확인했다. 다음으로, BPAF: 9,9-비스(3,4-디카복시페닐)플루오렌이산무수물(JFE Chemical Corporation 제조) 39부, C-1015N(2관능 폴리 카보네이트폴리올, 상품명 KURARAY POLYOL C-1015N(수산가가 112mgKOH / g, KURARAY CO., LTD. 제조)) 106부, 트리멜리트산무수물 33부, 시클로헥사논 392부, 촉매로서 1,8-디아자비스시클로-[5.4.0]-7-운데센 0.40부를 추가하고, 100℃에서 7시간 반응시켰다. 산가의 측정으로 98% 이상의 산무수물이 하프 에스테르화하고 있는 것을 확인하고 반응을 종료했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 불휘발분 30%로 조정하고, 산가 94mg KOH / g, 중량 평균 분자량 25,000의 말단에 방향족 카르복시산 부위를 갖는 블록형의 수지형 분산제(ZA-2)의 용액을 얻었다.
- [0850] (산성 수지형 분산제(ZA-3) 용액)
- [0851] 가스 도입관, 온도계, 콘덴서, 교반기를 구비한 반응 용기에, 3-메르캅토-1,2-프로판디올을 6부, 피로멜리트산 이무수물을 9.7부, 시클로헥사논을 23.5부, 모노-n-부틸주석(IV)옥사이드를 0.01부, 각각 투입하고, 질소 가스로 치환했다. 반응 용기 내를 100℃로 가열하여, 7시간 반응시켰다. 산가의 측정으로 97% 이상의 산무수물이 하프 에스테르화하고 있는 것을 확인한 후, 계 내의 온도를 70℃로 냉각하고, 메틸메타크릴레이트 80부, 히드록시에틸메타크릴레이트 20부를 투입하고, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.1부를 시클로헥사논 26.2부에 용해한 용액을 첨가하여, 10시간 반응했다. 고형분 측정에 의해 중합이 95% 진행된 것을 확인하고 반응을 종료했다.

반응 종료 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세이트로 불휘발분을 30%로 조정하고, 중량 평균 분자량 9,500의 빗형의 수지형 분산제(ZA-3)의 용액을 얻었다.

[0852] (광가교성 산성 수지형 분산제(ZAUV-1) 용액)

[0853] 가스 도입관, 온도계, 콘덴서, 교반기를 구비한 반응 용기에, 1-티오글리세롤 108부, 피로멜리트산무수물 174부, PGMAc(메톡시프로필아세이트) 650부, 촉매로서 모노부틸주석옥사이드 0.2부를 투입하고, 질소 가스로 치환한 후, 120℃에서 5시간 반응시켰다(제1 공정). 산가의 측정으로 95% 이상의 산무수물이 하프 에스테르화하고 있는 것을 확인했다. 다음으로, 제1 공정에서 얻어진 화합물을 불휘발분 환산으로 160부, 2-히드록시프로필메타크릴레이트 200부, 에틸아크릴레이트 200부, t-부틸아크릴레이트 150부, 2-메톡시에틸아크릴레이트 200부, 메틸아크릴레이트 200부, 메타크릴산 50부, PGMAc 663부를 투입하고, 반응 용기 내를 80℃로 가열하여, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸바레로니트릴) 1.2부를 첨가하고, 12시간 반응했다(제2 공정). 불휘발분 측정에 의해 95%가 반응한 것을 확인했다. 마지막으로, 제2 공정에서 얻어진 화합물의 50% PGMAc 용액을 500부, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 27.0부, 히드로퀴논 0.1부를 투입하고, IR로 이소시아네이트기에 기초하는 2270 cm⁻¹의 피크의 소실을 확인할 때까지 반응을 행했다(제3 공정). 피크 소실의 확인 후, 반응 용액을 냉각하여, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세이트로 불휘발분 조정함으로써 불휘발분 30%의 빗형의 수지형 분산제(ZAUV-1)의 용액을 얻었다. 얻어진 수지형 분산제의 산가는 68, 불포화 이중 결합 당량은 1,593, 중량 평균 분자량은 13,000이었다.

[0854] <분산체의 제조>

[0855] (분산체 1)

[0856] 하기의 원료를 균일해지도록 교반 혼합한 후, 직경 0.5mm의 지르코니아 비드를 이용하여, EIGER MILL(Eiger Japan co., ltd 제조「미니 모델 M-250 MKII」)로 3시간 분산한 후, 공경 1.0μm의 필터로 여과하여, 분산체 1을 제조했다.

[0857] 미세화 안료(A-R177): 11.0부

[0858] 수지형 분산제(ZAUV-1): 30.0부

[0859] 유기 용제(PGMAc): 59.0부

[0860] (분산체 2 ~ 36)

[0861] 표 2-1 ~ 표 2-5에 기재한 원료, 양을 바꾼 것 이외에는, 분산체 1과 마찬가지로 하여 분산체 2 ~ 36을 제조했다.

[0862] [표 2-1]

표 2-1		분산체 1	분산체 2	분산체 3	분산체 4	분산체 5	분산체 6	분산체 7	분산체 8	분산체 9	분산체 10
적색 안료	(A-R177)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0					
	(A-R254)						11.0				
	(A-R291)							11.0			
황색 안료	(A-Y1)								11.0		
	(A-Y2)									11.0	
	(A-Y3)										11.0
수지형 분산제(Z)	(ZAUV-1)	30.0					30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	(ZB-1)		30.0								
	(ZA-1)			30.0							
	(ZA-2)				30.0						
	(ZA-3)					30.0					
유기 용제(Q)		PGMAc	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0

[0863]

[0864] [표 2-2]

표 2 - 2		분산체 1 1	분산체 1 2	분산체 1 3	분산체 1 4	분산체 1 5	분산체 1 6	분산체 1 7	분산체 1 8	분산체 1 9	분산체 2 0
황색 안료	(A - Y13 8)	11.0									
	(A - Y13 9)		11.0								
	(A - Y15 0)			11.0							
녹색 안료	(A - Y4)				11.0						
	(A - Y18 5)					11.0					
	(A - G5 8)						11.0				
	(A - G5 9)							11.0			
	(A - G6 3)								11.0		
	(A - G7)									11.0	
청색 안료	(A - G3 6)										11.0
수지형 분산제 (Z)	(ZAU V-1)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
유기 용제 (Q)	PGMA c	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0

[0865]

[0866] [표 2-3]

표 2 - 3		분산체 2 1	분산체 2 2	분산체 2 3	분산체 2 4	분산체 2 5	분산체 2 6	분산체 2 7	분산체 2 8	분산체 2 9	분산체 3 0
녹색 안료	(A - B15 6)	11.0									
청색 안료	(A - B15 3)		11.0								
자색 안료	(A - V2 3)			11.0							
염료 용액	(A - D1)				20.0						
	(A - D2)					20.0					
	(A - D3)						20.0				
근적외선 흡수 색소	(A - N I R 1)							11.0			
	(A - N I R 2)								11.0		
	(A - N I R 3)									11.0	
	(A - N I R 4)										11.0
수지형 분산제 (Z)	(ZAU V-1)	30.0	30.0				30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
유기 용제 (Q)	PGMA c	59.0	59.0	50.0	50.0	50.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0
	(Q - 1)			30.0	30.0	30.0					

[0867]

[0868] [표 2-4]

표 2 - 4		분산체 3 1
녹색 안료	(A - G3 6)	11.0
수지형 분산제 (Z)	BYK-161	30.0
유기 용제 (Q)	PGMA c	59.0

[0869]

[0870] [표 2-5]

표 2 - 5		분산체 3 2	분산체 3 3	분산체 3 4	분산체 3 5	분산체 3 6
녹색 안료	(A - G3 6)		11.0	11.0	9.0	13.6
녹색 안료	(A - G6 2)	11.0				
수지형 분산제 (Z)	BYK-161	30.0				
	(ZB-1)		30.0			
	(ZB-2)			30.0		
	(ZAU V-1)				45.0	11.4
유기 용제 (Q)	PGMA c	59.0	59.0	59.0	46.0	75.0

[0871]

[0872] 표 2-1 ~ 표 2-5에 기재한 각각의 원료에 대해서는, 이하와 같다.

[0873] [유기 용제(Q)]

[0874] PGMAc: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0875] Q-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 60부, 2-부탄올 10부, 아세트산n-부틸 10부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 10부, 이소부틸알코올 10부의 혼합물

[0876] [수지형 분산제(Z)]

[0877] (ZB-3): Disperbyk161; 중량 평균 분자량 100,000의 염기성 분산제; BYK-Chemie Inc. 제조

- [0878] <감광성 조성물의 제조>
- [0879] [비교예 1]
- [0880] (감광성 조성물 1)
- [0881] 이하의 원료를 혼합, 교반하고, 공경 $1.0\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하여 감광성 조성물 1을 제조했다.
- [0882] 분산체 31: 40.91부
- [0883] 바인더 수지 용액(Bb-4): 10.09부
- [0884] 중합성 화합물(C-1): 4.50부
- [0885] 광중합개시제(D2): 0.30부
- [0886] 유기 용제(PGMAc): 44.20부
- [0887] [비교예 2]
- [0888] (감광성 조성물 2)
- [0889] 비교예 1의 감광성 조성물 1을, 표 3-1에 기재한 원료, 양으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 감광성 조성물 2를 제조했다.
- [0890] [실시예 1]
- [0891] (감광성 조성물 3)
- [0892] 이하의 원료를 혼합, 교반하고, 공경 $1.0\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하여 감광성 조성물 3을 제조했다.
- [0893] 분산체 31: 40.91부
- [0894] 바인더 수지 용액(Bb-4): 10.04부
- [0895] 중합성 화합물(C-1): 4.50부
- [0896] 광중합개시제(D1-4-1): 0.30부
- [0897] 레벨링제(E-1): 1.00부
- [0898] 유기 용제(PGMAc): 43.25부
- [0899] [실시예 2 ~ 94]
- [0900] (감광성 조성물 4 ~ 96)
- [0901] 실시예 1의 감광성 조성물 3을, 표 3-1 ~ 표 3-11에 기재한 원료, 양으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 감광성 조성물 4 ~ 98을 제조했다. 표 중, 블록 이소시아나토기를 갖는 구성 단위를 갖는 알칼리 가용성 바인더 수지 용액(Bb)을 바인더 수지 용액(Bb), 알칼리 가용성 바인더 수지(B1)를 바인더 수지(B1)라고 기재한다.

[0902] [표 3-1]

표 3 - 1		비교예 1 감광성 조성물 1	비교예 2 감광성 조성물 2	실시에 1 감광성 조성물 3	실시에 2 감광성 조성물 4	실시에 3 감광성 조성물 5	실시에 4 감광성 조성물 6	실시에 5 감광성 조성물 7	실시에 6 감광성 조성물 8	실시에 7 감광성 조성물 9	실시에 8 감광성 조성물 10
분산제	31	40.91	40.91	40.91							
	20				40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 4)	10.09	10.04	10.04	10.04						
	(B b - 1)					10.04					
	(B b - 2)						10.04				
	(B b - 3)							10.04	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)								5.02	5.02	5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 2)	0.30	0.30								
	(D 1 - 4 - 1)			0.30	0.30	0.30	0.30	0.30			
	(D 1 - 1 - 1)								0.30		
	(D 1 - 1 - 2)									0.30	
	(D 1 - 1 - 3)										0.30
레벨링제 (E)	(E - 1)		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	44.20	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		2.02	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	1.00	1.00	1.00
Y		3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.21	0.21	0.21

[0903]

[0904] [표 3-2]

표 3 - 2		실시에 9 감광성 조성물 11	실시에 10 감광성 조성물 12	실시에 11 감광성 조성물 13	실시에 12 감광성 조성물 14	실시에 13 감광성 조성물 15	실시에 14 감광성 조성물 16	실시에 15 감광성 조성물 17	실시에 16 감광성 조성물 18	실시에 17 감광성 조성물 19	실시에 18 감광성 조성물 20
분산제	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 4)	0.30									
	(D 1 - 2 - 1)		0.30								
	(D 1 - 2 - 2)			0.30							
	(D 1 - 2 - 3)				0.30						
	(D 1 - 2 - 4)					0.30					
	(D 1 - 3 - 1)						0.30				
	(D 1 - 3 - 2)							0.30			
	(D 1 - 3 - 3)								0.30		
	(D 1 - 4 - 1)									0.30	
레벨링제 (E)	(E - 1)										0.30
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0905]

[0906] [표 3-3]

표 3 - 3		실시에 19 감광성 조성물 21	실시에 20 감광성 조성물 22	실시에 21 감광성 조성물 23	실시에 22 감광성 조성물 24	실시에 23 감광성 조성물 25	실시에 24 감광성 조성물 26	실시에 25 감광성 조성물 27	실시에 26 감광성 조성물 28	실시에 27 감광성 조성물 29	실시에 28 감광성 조성물 30
분산제	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02					
	(B 1 - 2)						5.02				
	(B 1 - 3)							5.02			
	(B 1 - 4)								5.02		
	(B 1 - 5)									5.02	
	(B 1 - 6)										5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)						0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D 1 - 4 - 3)	0.30									
	(D 1 - 4 - 4)		0.30								
	(D 1 - 5 - 5)			0.30							
	(D 1 - 5 - 6)				0.30						
	(D 1 - 5 - 7)					0.30					
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0907]

[0908] [표 3-4]

표 3 - 4		실시에 2 9 감광성 조성물 3 1	실시에 3 0 감광성 조성물 3 2	실시에 3 1 감광성 조성물 3 3	실시에 3 2 감광성 조성물 3 4	실시에 3 3 감광성 조성물 3 5	실시에 3 4 감광성 조성물 3 6	실시에 3 5 감광성 조성물 3 7	실시에 3 6 감광성 조성물 3 8	실시에 3 7 감광성 조성물 3 9	실시에 3 8 감광성 조성물 4 0
분산제	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91			
	1								40.91		
	2									40.91	
	3										40.91
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)						5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
	(B 1 - 7)	5.02									
	(B 1 - 8)		5.02								
	(B 1 - 9)			5.02							
	(B 1 - 1 0)				5.02						
	(B 1 - 1 1)					5.02					
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00
	(E - 2)						1.00				
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0909]

[0910] [표 3-5]

표 3 - 5		실시에 3 9 감광성 조성물 4 1	실시에 4 0 감광성 조성물 4 2	실시에 4 1 감광성 조성물 4 3	실시에 4 2 감광성 조성물 4 4	실시에 4 3 감광성 조성물 4 5	실시에 4 4 감광성 조성물 4 6	실시에 4 5 감광성 조성물 4 7	실시에 4 6 감광성 조성물 4 8	실시에 4 7 감광성 조성물 4 9
분산제	1		20.45	10.23	20.05	16.36				
	2									
	3									
	4									
	5	40.91								
	6		20.45	20.45	20.05	16.36				
	7			10.23						
	21				0.82					
	12					8.18				
	16						16.36			
	17						16.36			
	18							20.45		
	19								12.27	12.27
	20								12.27	12.27
	22								4.09	
	8									
	9									
	10									
	12						8.18	20.45	4.09	8.18
	13								4.09	
	14								4.09	
	15									8.18
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[0911]

[0912] [표 3-6]

표 3 - 6		실시예 4 8	실시예 4 9	실시예 5 0	실시예 5 1	실시예 5 2	실시예 5 3
		감광성 조성물 5 0	감광성 조성물 5 1	감광성 조성물 5 2	감광성 조성물 5 3	감광성 조성물 5 4	감광성 조성물 5 5
분산체	1				2.05		
	8	4.09					
	9	4.09					
	10	4.09					
	20	28.64					8.18
	21		28.64	16.36	24.55	34.77	16.36
	22		12.27	16.36	8.18		
	23			8.18	6.14		16.36
	24					1.13	
	25					1.13	
	26					1.13	
	27						
	28						
	29						
	30						
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	6.40	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	5.02	5.02	5.02	5.02	6.40	5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	1.8	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.28	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.4	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.29	0.21

[0913]

[0914] [표 3-7]

표 3 - 7		실시예 5 4	실시예 5 5	실시예 5 6	실시예 5 7
		감광성 조성물 5 6	감광성 조성물 5 7	감광성 조성물 5 8	감광성 조성물 5 9
분산체	20	40.91	40.91	40.91	40.91
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	1.00	2.51	7.53	9.04
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	9.04	7.53	2.51	1.00
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)	0.30	0.30	0.30	0.30
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2
X		0.20	0.50	1.51	1.81
Y		5.5	5.2	4.2	3.9
X/Y		0.04	0.10	0.36	0.47

[0915]

[표 3-8]

표 3 - 8		실시에 5 8 감광성 조성물 6 0	실시에 5 9 감광성 조성물 6 1	실시에 6 0 감광성 조성물 6 2	실시에 6 1 감광성 조성물 6 3	실시에 6 2 감광성 조성물 6 4	실시에 6 3 감광성 조성물 6 5	실시에 6 4 감광성 조성물 6 6	실시에 6 5 감광성 조성물 6 7	실시에 6 6 감광성 조성물 6 8	실시에 6 7 감광성 조성물 6 9
분산제	20	40.91	40.91	40.91	40.91				16.36	40.91	40.91
	35					3.33					
	36						51.90				
	1							16.36			
	6							16.36			
	10							2.05			
	11							2.05			
	13							2.05			
	21								16.36		
	22							2.05	6.18		
	23								2.00		
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	7.53	7.53	7.53	7.53	17.12	13.34	9.04	9.04	7.53	7.53
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	2.51	2.51	2.51	2.51	20.00	8.00	1.00	1.00	2.51	2.51
중합성 화합물 (C)	(C 1 - 1)	4.50				15.00	5.00	3.20	3.20	3.90	3.90
	(C 1 - 2)		4.50								
	(C 1 - 3)			4.50							
	(C 1 - 4)				4.50						
	(C 2 - 1)							1.00	1.00		
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30				
	(D 1 - 1 - M)							0.10	0.10	0.30	
	(D 1 - 2 - M)							0.10	0.10		0.30
	(D 1 - 3 - M)							0.10	0.10		
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
밀착 향상제 (J)	(J-1)							0.15	0.15	0.30	0.30
열경화성 화합물 (H)	(H-1)							0.15	0.15	0.30	0.30
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	20.46	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	1.2	1.6	1.6	1.9	1.9
X		1.51	1.51	1.51	1.51	3.42	2.67	1.81	1.81	1.51	1.51
Y		4.2	4.2	4.2	4.2	4.5	3.4	3.9	3.9	4.2	4.2
X/Y		0.36	0.36	0.36	0.36	0.77	0.79	0.47	0.47	0.36	0.36

[표 3-9]

[표 3-9]

표 3 - 9		실시에 6 8 감광성 조성물 7 0	실시에 6 9 감광성 조성물 7 1	실시에 7 0 감광성 조성물 7 2	실시에 7 1 감광성 조성물 7 3	실시에 7 2 감광성 조성물 7 4	실시에 7 3 감광성 조성물 7 5	실시에 7 4 감광성 조성물 7 6	실시에 7 5 감광성 조성물 7 7	실시에 7 6 감광성 조성물 7 8	실시에 7 7 감광성 조성물 7 9
분산제	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91		20.45			
	27										
	28							20.45			
	29									20.45	
	30										20.45
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	7.53	7.53	7.53	7.53	7.53	16.00	13.37	13.37	13.37	13.37
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	1.80	13.37	13.37	13.37	13.37
중합성 화합물 (C)	(C - 1)							5.25	5.25	5.25	5.25
	(C 1 - 1)	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	2.95	0.30	0.30	0.30	0.30
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)						0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	(D 1 - 3 - M)	0.30									
	(D 1 - 4 - M)		0.30								
	(D 1 - 5 - M)			0.30							
	(D 1 - 6 - M)				0.30						
	(D 1 - 7 - M)					0.30					
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
밀착 향상제 (J)	(J-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30					
열경화성 화합물 (H)	(H-1)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30					
유기 용제 (Q)	(Q-1)	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	37.04	46.25	46.25	46.25	46.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.83	0.98	0.98	0.98	0.98
X		1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	3.20	2.67	2.67	2.67	2.67
Y		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.0	4.5	4.5	4.5	4.5
X/Y		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.79	0.59	0.59	0.59	0.59

[표 3-10]

[표 3-10]

표 3 - 1 0		실시에 7 8 감광성 조성물 8 0	실시에 7 9 감광성 조성물 8 1	실시에 8 0 감광성 조성물 8 2	실시에 8 1 감광성 조성물 8 3	실시에 8 2 감광성 조성물 8 4	실시에 8 3 감광성 조성물 8 5	실시에 8 4 감광성 조성물 8 6	실시에 8 5 감광성 조성물 8 7	실시에 8 6 감광성 조성물 8 8	실시에 8 7 감광성 조성물 8 9
분산제	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 1 - 2)										
	(D 1 - 1 - 1 0)	0.30									
	(D 1 - 1 - 1 1)		0.30								
	(D 1 - 1 - 1 2)			0.30							
	(D 1 - 4 - 5)				0.30						
	(D 1 - 4 - 6)					0.30					
	(D 1 - 6 - 1)						0.30				
	(D 1 - 6 - 2)							0.30			
	(D 1 - 6 - 3)								0.30		
	(D 1 - 6 - 4)									0.30	
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

[표 3-11]

[0922] [표 3-11]

표 3 - 1 1		실시에 8 8	실시에 8 9	실시에 9 0	실시에 9 1	실시에 9 2	실시에 9 3	실시에 9 4
		감광성 조성물 9 0	감광성 조성물 9 1	감광성 조성물 9 2	감광성 조성물 9 3	감광성 조성물 9 4	감광성 조성물 9 5	감광성 조성물 9 6
분산체	20	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	40.91	
	32							20.45
	12							20.45
바인더 수지 용액 (B b)	(B b - 3)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
바인더 수지 (B 1)	(B 1 - 1)	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
중합성 화합물 (C)	(C - 1)	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
광중합개시제 (D)	(D 1 - 7 - 2)	0.30						
	(D 1 - 7 - 3)		0.30					
	(D 1 - 7 - 4)			0.30				
	(D 1 - 7 - 5)				0.30			
	(D 1 - 7 - 6)					0.30		
	(D 1 - 7 - 7)						0.30	0.30
레벨링제 (E)	(E - 1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
유기 용제 (Q)	PGMA c	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25	43.25
중합성 화합물 (C) / 바인더 수지 (B)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
X		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Y		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	1.0
X/Y		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	1.00

[0923]

[0924] 표 3-1 ~ 표 3-11에 기재한 각각의 원료에 대해서는, 이하와 같다.

[0925] [중합성 화합물(C)]

[0926] C-1: KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 및 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트의 혼합물)

[0927] [알칼리 가용성기 함유 중합성 화합물(C1)]

[0928] (수산기 함유 중합성 화합물(C1-1)): 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 34부, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 33부, 「G201-P」(2-히드록시-3-메타크릴프로필아크릴레이트; kyoeisha chemical co., ltd. 제조) 33부의 혼합물

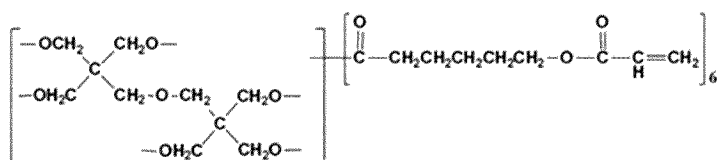
[0929] (산기 함유 중합성 화합물(C1-2)): 「Aronix TO-756」(숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트; TOAGOSEI CO., LTD. 제조) 34부, 「Aronix M-520」(숙신산 변성 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트; TOAGOSEI CO., LTD. 제조) 33부, 「HOA-MPL(N)」(2-아크릴로일옥시에틸프탈산; kyoeisha chemical co., ltd. 제조) 33부의 혼합물

[0930] (우레탄 결합을 갖는 중합성 화합물(C1-3)): 「UA-306H」(6관능 우레탄아크릴레이트; kyoeisha chemical co., ltd. 제조) 20부, 「UA-306T」(6관능 우레탄아크릴레이트; kyoeisha chemical co., ltd. 제조) 20부, 「UA-306I」(6관능 우레탄아크릴레이트; kyoeisha chemical co., ltd. 제조) 20부, 「Aronix M-1200」(2관능 우레탄아크릴레이트; TOAGOSEI CO., LTD. 제조) 20부, 「Aronix M-1600」(2관능 우레탄아크릴레이트; TOAGOSEI CO., LTD. 제조) 20부의 혼합물

[0931] (카프로락톤 변성된 중합성 화합물(C1-4)): 「KAYARAD DPCA60」(하기 화학식(30); Nippon Kayaku Co., Ltd. 제조)

[0932] [화 53]

화학식 (3 0)



[0933]

[0934] [아민 구조를 갖는 중합성 화합물(C2)]

[0935] C2-1: 「Aronix MT-3041」(아민 구조를 갖는 다관능 모노머; TOAGOSEI CO., LTD. 제조) 25부, 「EBECRYL 80」(아민 변성 폴리에테르아크릴레이트; DAICEL-ALLNEX LTD. 제조) 25부, 「EBECRYL 7100」(아미노아크릴레이트; DAICEL-ALLNEX LTD. 제조) 25부, 「CN371」(아민 변성 아크릴레이트; SARTOMER사 제조) 25부의 혼합물.

- [0936] [광중합개시제(D)]
- [0937] (일반식(1)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-1))
- [0938] D1-1-1: 상술한 화학식(1-1)의 화합물
- [0939] D1-1-2: 상술한 화학식(1-2)의 화합물
- [0940] D1-1-3: 상술한 화학식(1-3)의 화합물
- [0941] D1-1-4: 상술한 화학식(1-4)의 화합물
- [0942] D1-1-10: 상술한 화학식(1-10)의 화합물
- [0943] D1-1-11: 상술한 화학식(1-11)의 화합물
- [0944] D1-1-12: 상술한 화학식(1-12)의 화합물
- [0945] D1-1-M: 상술한 화학식 (1-1) ~ (1-12)의 8.3부씩의 혼합물
- [0946] (일반식(2)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-2))
- [0947] D1-2-1: 상술한 화학식(2-1)의 화합물
- [0948] D1-2-2: 상술한 화학식(2-2)의 화합물
- [0949] D1-2-3: 상술한 화학식(2-3)의 화합물
- [0950] D1-2-4: 상술한 화학식(2-4)의 화합물
- [0951] D1-2-M: 상술한 화학식 (2-1) ~ (2-4)의 25부씩의 혼합물
- [0952] (일반식(3)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-3))
- [0953] D1-3-1: 상술한 화학식(3-1)의 화합물
- [0954] D1-3-2: 상술한 화학식(3-2)의 화합물
- [0955] D1-3-3: 상술한 화학식(3-3)의 화합물
- [0956] D1-3-M: 상술한 화학식 (3-1) ~ (3-3)의 33.3부씩의 혼합물
- [0957] (일반식(4)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-4))
- [0958] D1-4-1: 상술한 화학식(4-1)의 화합물
- [0959] D1-4-2: 상술한 화학식(4-2)의 화합물
- [0960] D1-4-3: 상술한 화학식(4-3)의 화합물
- [0961] D1-4-4: 상술한 화학식(4-4)의 화합물
- [0962] D1-4-M: 상술한 화학식 (4-1) ~ (4-3)의 25부씩의 혼합물
- [0963] (일반식(5)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-5))
- [0964] D1-5-5: 상술한 화학식(5-5)의 화합물
- [0965] D1-5-6: 상술한 화학식(5-6)의 화합물
- [0966] D1-5-7: 상술한 화학식(5-7)의 화합물
- [0967] D1-5-M: 상술한 화학식 (5-1) ~ (5-3)의 33.3부씩의 혼합물
- [0968] (일반식(6)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-6))
- [0969] D1-6-1: 상술한 화학식(6-1)의 화합물
- [0970] D1-6-2: 상술한 화학식(6-2)의 화합물
- [0971] D1-6-3: 상술한 화학식(6-3)의 화합물

- [0972] D1-6-4: 상술한 화학식(6-4)의 화합물
- [0973] D1-6-M: 상술한 화학식 (6-1) ~ (6-4)의 25부씩의 혼합물
- [0974] (일반식(7)으로 표시되는 옥심계 광중합 화합물(D1-7))
- [0975] D1-7-1: 상술한 화학식(7-1)의 화합물
- [0976] D1-7-2: 상술한 화학식(7-2)의 화합물
- [0977] D1-7-3: 상술한 화학식(7-3)의 화합물
- [0978] D1-7-4: 상술한 화학식(7-4)의 화합물
- [0979] D1-7-5: 상술한 화학식(7-5)의 화합물
- [0980] D1-7-6: 상술한 화학식(7-6)의 화합물
- [0981] D1-7-7: 상술한 화학식(7-7)의 화합물
- [0982] D1-7-M: 상술한 화학식(7-1) ~ (7-7)의 14.2부씩의 혼합물
- [0983] D2: IRGACURE OXE-02(BASF Japan Ltd. 제조, 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심))
- [0984] [레벨링제(E)]
- [0985] E-1: 「BYK-330」(폴리에테르 수식된 폴리디메틸실록산, 실리콘계 레벨링제; BYK-Chemie Inc. 제조)
- [0986] E-2: 「MEGAFACE F-554」(폴리이소부틸렌글리콜모노아크릴레이트 및 2-(퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트의 공중합체, 불소계 레벨링제; DIC Corporation 제조)
- [0987] [유기 용제(Q)]
- [0988] PGMAc: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0989] Q-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 60부, 2-부탄올 10부, 아세트산n-부틸 10부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 10부, 이소부틸알코올 10부의 혼합물
- [0990] [밀착 향상제(J)]
- [0991] 밀착 향상제(J-1: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제조 하기의 16.67부씩의 혼합물)
- [0992] 「KBM-403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란)
- [0993] 「KBM-803」(3-메르캅토프로필트리메톡시실란)
- [0994] 「X-12-1154」(메르캅토기를 갖는 수지형 실란커플링제)
- [0995] 「X-12-1156」(메르캅토기를 갖는 수지형 실란커플링제)
- [0996] 「X-12-1048」(아크릴기를 갖는 수지형 실란커플링제)
- [0997] 「X-12-1150」(아크릴기를 갖는 수지형 실란커플링제)
- [0998] [열경화성 화합물(H)]
- [0999] H-1: 「EHPE-3150」(2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물; Daicel Corporation 제조) 25부, 「CELLOXIDE 2021」(3',4'-에폭시시클로헥실메틸3,4-에폭시시클로헥산카복실레이트; Daicel Corporation 제조) 25부, 「DENACOL EX-622」(소르비톨 폴리글리시딜에테르; Nagase Chemtex Corporation 제조) 25부, 「DENACOL EX-321L」(소르비톨 폴리글리시딜에테르; Nagase Chemtex Corporation 제조) 25부의 혼합물.
- [1000] <감광성 조성물의 평가>
- [1001] 얻어진 감광성 조성물 1 ~ 96(실시에 1 ~ 94, 비교예 1 ~ 2)에 대해서, 테이퍼 형상, 내용제성, 현상 얼룩, 기재 밀착성, 현상 속도의 평가를 하기의 방법으로 행했다. 평가 결과를 표 4-1 ~ 표 4-3에 나타낸다.

- [1002] [테이퍼 형상 평가]
- [1003] 얻어진 감광성 조성물을, 스핀 코팅법에 의해 종 100mm × 횡 100mm, 0.7mm 두께의 유리 기판(Corning Inc. 제조 EAGLE 2000)에, 건조 후의 막두께가 2.5 μ m가 되도록 도공하고, 70℃ 1분간 핫플레이트로 건조했다. 그 다음에, 이 기판을 실온에 냉각 후, 초고압 수은 램프를 이용하여, 100 μ m 폭 스트라이프 패턴의 포토마스크를 통해 조도 30mW / cm², 조사량 100mJ / cm²로 노광했다. 그 후, 이 기판을 23℃의 수산화칼륨 용액(농도: 0.04질량%)을 이용하여 현상 시간 3수준(30초, 60초, 90초)으로 스프레이 현상한 후, 이온 교환수로 세정, 풍건하고, 클린 오븐 중 90℃에서 30분간 가열하여 밀착성 평가용 기판을 얻었다. 전자 현미경을 이용해서 관찰하여 평가를 행했다. 평가 기준은 이하와 같으며, 2 이상이 실용 가능하다.
- [1004] [평가 기준]
- [1005] 3: 현상 시간 30초, 60초에 있어서 단면(斷面)이 완전한 순테이퍼 형상
- [1006] 2: 현상 시간 30초, 60초 중 어느 1수준이 역테이퍼 형상
- [1007] 1: 현상 시간 30초, 60초 모두 역테이퍼 형상
- [1008] [내용제성 평가]
- [1009] 얻어진 감광성 조성물을, 종 100mm × 횡 100mm, 0.7mm 두께의 유리 기판(Corning Inc. 제조 EAGLE 2000)에, 스핀 코터를 이용하여 건조 막두께가 2.5 μ m가 되도록 도공하고, 70℃ 1분간 핫플레이트로 건조했다. 그 다음에, 초고압 수은 램프를 이용하여, 조도 30mW / cm², 조사량 100mJ / cm²로, 100 μ m 사방의 정방형 패턴의 포토마스크를 통해 자외선을 노광했다. 또한, 이 기판을 실온에 냉각 후, 23℃의 수산화칼륨 용액(농도: 0.04질량%)을 이용하여, 현상 시간 40초로 스프레이 현상한 후, 이온 교환수로 세정, 클린 에어로 풍건하고, 클린 오븐 중 90℃에서 30분간 가열하여 내용제성 평가용의 기판을 얻었다. 상기 기판의 정방형 패턴부를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트에 침지하고, 외관 관찰을 행하여 평가했다. 또, 평가 기준은 이하와 같으며, 3 이상이 실용 가능하다.
- [1010] [평가 기준]
- [1011] 5: 침지 시간 30분에 있어서 외관 변화 없음
- [1012] 4: 침지 시간 20분에 있어서 외관 변화 없음
- [1013] 3: 침지 시간 10분에 있어서 외관 변화 없음
- [1014] 2: 침지 시간 5분에 있어서 외관 변화 없음
- [1015] 1: 침지 시간 3분에 있어서 외관 변화 없음
- [1016] [현상 얼룩 평가]
- [1017] 얻어진 감광성 조성물을, 종 100mm × 횡 100mm, 0.7mm 두께의 유리 기판(Corning Inc. 제조 EAGLE 2000)에, 스핀 코터를 이용하여 건조 막두께가 2.5 μ m가 되도록 도공하고, 70℃ 1분간 핫플레이트로 건조했다. 그 다음에, 초고압 수은 램프를 이용하여, 조도 30mW / cm², 조사량 100mJ / cm²로, 100 μ m 폭 스트라이프 패턴의 포토마스크를 통해 자외선을 노광했다. 또한, 이 기판을 실온에 냉각 후, 23℃의 수산화칼륨 용액(농도: 0.04질량%)을 이용하여, 현상 시간 40초로 스프레이 현상하고, 이온 교환수로 세정하여 클린 에어로 풍건하고 평가용 기판을 얻었다. 현상 후 남은 광경화 부분 상에서, 광학 현미경의 50배의 배율로 기판의 중심 5 × 5cm의 범위 내를 관찰하여 국부적으로 색이 변화한 부분을 현상 얼룩으로서 관측했다. 평가 기준은, 이하와 같으며, 3 이상이 실용 가능하다.
- [1018] [평가 기준]
- [1019] 5: 광경화부 전체에 현상 얼룩이 관측되지 않는다.
- [1020] 4: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 10% 미만이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1021] 3: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 10% 이상 20% 미만이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1022] 2: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 20% 이상 50% 미만이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1023] 1: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 50% 이상이 현상 얼룩으로서 관측되었다.

- [1024] [현상 얼룩 평가 2]
- [1025] 얻어진 감광성 조성물을, 종 100mm × 횡 100mm, 0.7mm 두께의 유리 기판(Corning Inc. 제조 EAGLE 2000)에, 스핀 코터를 이용하여 건조 막두께가 2.5 μ m가 되도록 도공하고, 70℃ 1분간 핫플레이트로 건조했다. 그 다음에, 초고압 수은 램프를 이용하여, 조도 30mW / cm², 조사량 50mJ / cm²로, 100 μ m 폭 스트라이프 패턴의 포토마스크를 통해 자외선을 노광했다. 또한, 이 기판을 실온에 냉각 후, 23℃의 수산화칼륨 용액(농도: 0.04질량%)을 이용하여, 현상 시간 40초로 스프레이 현상하고, 이온 교환수로 세정하여 클린 에어로 풍건하고 평가용 기판을 얻었다. 현상 후 남은 광경화 부분 상에서, 광학 현미경의 50배의 배율로 기판의 중심 5 × 5cm의 범위 내를 관찰하여 국부적으로 색이 변화한 부분을 현상 얼룩으로서 관측했다. 평가 기준은, 이하와 같으며, 3 이상이 실용 가능하다.
- [1026] [평가 기준]
- [1027] 5: 광경화부 전체에 현상 얼룩이 관측되지 않는다.
- [1028] 4: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 10% 미만이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1029] 3: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 10% 이상 20% 미만이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1030] 2: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 20% 이상 50% 미만이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1031] 1: 광경화부 전체의 면적을 100%로 하고, 50% 이상이 현상 얼룩으로서 관측되었다.
- [1032] [기재 밀착성 평가]
- [1033] 얻어진 감광성 조성물을, 스핀 코팅법에 의해 종 100mm × 횡 100mm, 0.7mm 두께의 유리 기판(Corning Inc. 제조 EAGLE 2000)에, 건조 후의 막두께가 2.5 μ m가 되도록 도공하고, 70℃ 1분간 핫플레이트로 건조했다. 그 다음에, 이 기판을 실온에 냉각 후, 초고압 수은 램프를 이용하여, 폭 5 ~ 25 μ m까지 5 μ m 폭 단위의 스트라이프 패턴의 포토마스크를 통해 조도 30mW / cm², 조사량 100mJ / cm²로 노광했다. 그 후, 이 기판을 23℃의 수산화칼륨 용액(농도: 0.04질량%)을 이용하여 스프레이 현상한 후, 이온 교환수로 세정, 클린 에어로 풍건하고, 클린 오븐 중 90℃에서 30분간 가열하여 밀착성 평가용 기판을 얻었다. 스프레이 현상은, 각각의 감광성 조성물에서의 피막에 대해서, 현상 남김없이 패턴 형성 가능한 최단 시간에 행하고, 이를 적정 현상 시간으로 했다.
- [1034] 밀착성 평가용 기판의 패턴 중 폭 5 ~ 25 μ m의 세선(細線) 패턴에 대해서, 광학 현미경으로 관찰하고, 잔존한 세선 패턴의 최소 선폭을 확인했다. 평가 기준은, 이하와 같으며, 3 이상이 실용 가능하다.
- [1035] [평가 기준]
- [1036] 4: 15 μ m 이하의 세선이 잔존해 있다.
- [1037] 3: 15 μ m 초과 20 μ m 이하의 세선이 잔존해 있다.
- [1038] 2: 20 μ m 초과 25 μ m 이하의 세선이 잔존해 있다.
- [1039] 1: 세선이 잔존해 있지 않다.
- [1040] [현상 속도 평가]
- [1041] 감광성 조성물을, 유리 기판 상에, 스핀 코터를 이용하여 건조 막두께가 2.5 μ m가 되도록 회전 도공하고, 70℃에서 1분 건조했다. 상기 도막에, 23℃의 수산화칼륨 수용액(농도: 0.04질량%)을 2ml 적하하여, 도막이 용해하지 않게 될 때까지의 시간을 측정하고, 감광성 조성물의 현상 속도를 평가했다. 평가 기준은 이하와 같으며, 3 이상이 실용 가능하다.
- [1042] [평가 기준]
- [1043] 4: 35초 미만
- [1044] 3: 35초 이상 45초 미만
- [1045] 2: 45초 이상 55초 미만
- [1046] 1: 55초 이상
- [1047] [내용제성 평가 2]

[1048] 얻어진 감광성 조성물 33을, 종 100mm × 횡 100mm, 0.7mm 두께의 유리 기판(Corning Inc. 제조 EAGLE 2000)에, 스핀 코터를 이용하여 건조 막두께가 2.5 μ m가 되도록 도공하고, 70℃ 1분간 핫플레이트로 건조했다. 그 다음에, 초고압 수은 램프를 이용하여, 조도 30mW / cm², 조사량 100mJ / cm²로, 100 μ m 사방의 정방형 패턴의 포토마스크를 통해 자외선을 노광했다. 또한, 이 기판을 실온에 냉각 후, 23℃의 수산화칼륨 용액(농도: 0.04질량%)을 이용하여, 현상 시간 40초로 스프레이 현상한 후, 이온 교환수로 세정, 클린 에어로 풍건하고, 클린 오븐 중, 표 5에 나타내는 7가지 조건으로 가열하여 내용제성 평가 2용의 기판을 얻었다. 상기 기판의 정방형 패턴부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 10분간 침지하고, 침지 전후의 막두께를 측정식 막두께계로 측정하고, 하기 계산식 1에 의해 막두께 변화율을 산출했다. 평가 기준은 이하와 같으며, 막두께 변화율이 5% 미만이면 실용 가능하다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[1049] 계산식 1:

[1050] 막두께 변화율 = |(침지 후 막두께 - 침지 전 막두께) / 침지 전 막두께|

[1051] [평가 기준]

[1052] 5: 막두께 변화율이 1% 이하

[1053] 4: 막두께 변화율이 1% 이상 2% 미만

[1054] 3: 막두께 변화율이 2% 이상 3% 미만

[1055] 2: 막두께 변화율이 3% 이상 4% 미만

[1056] 1: 막두께 변화율이 4% 이상 5% 미만

[1057] [표 4-1]

표 4 - 1	비교예 1	비교예 2	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8
	감광성 조성물 1	감광성 조성물 2	감광성 조성물 3	감광성 조성물 3	감광성 조성물 4	감광성 조성물 5	감광성 조성물 6	감광성 조성물 7	감광성 조성물 8	감광성 조성물 9
테이퍼 형상	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3
내용제성	2	2	4	4	4	4	5	5	5	5
현상 얼룩	2	3	4	4	4	4	4	4	5	4
현상 얼룩 2	2	3	4	4	4	4	4	4	5	4
기재 밀착성	2	2	3	3	3	3	3	3	4	3
현상 속도	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4

	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18
	감광성 조성물 10	감광성 조성물 11	감광성 조성물 12	감광성 조성물 14	감광성 조성물 15	감광성 조성물 16	감광성 조성물 17	감광성 조성물 18	감광성 조성물 19	감광성 조성물 20
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	5	5	5	4	5	5	4	4	4	4
현상 얼룩	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4
현상 얼룩 2	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4
기재 밀착성	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	실시에 26	실시에 27	실시에 28
	감광성 조성물 21	감광성 조성물 22	감광성 조성물 23	감광성 조성물 24	감광성 조성물 25	감광성 조성물 26	감광성 조성물 27	감광성 조성물 28	감광성 조성물 29	감광성 조성물 30
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	4	4	4	4	4	3	4	4	4	5
현상 얼룩	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩 2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
기재 밀착성	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3

	실시에 29	실시에 30	실시에 31	실시에 32	실시에 33	실시에 34	실시에 35	실시에 36	실시에 37	실시에 38
	감광성 조성물 31	감광성 조성물 32	감광성 조성물 33	감광성 조성물 34	감광성 조성물 35	감광성 조성물 36	감광성 조성물 37	감광성 조성물 38	감광성 조성물 39	감광성 조성물 40
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	4	3	3	4	4	4	4	4	3	3
현상 얼룩	4	4	3	4	4	4	5	4	4	4
현상 얼룩 2	4	4	3	4	4	4	5	4	4	4
기재 밀착성	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 속도	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4

[1058]

[1059] [표 4-2]

표 4 - 2	실시에 3 9	실시에 4 0	실시에 4 1	실시에 4 2	실시에 4 3	실시에 4 4	실시에 4 5	실시에 4 6	실시에 4 7
	감광성 조성물 4 1	감광성 조성물 4 2	감광성 조성물 4 3	감광성 조성물 4 4	감광성 조성물 4 5	감광성 조성물 4 6	감광성 조성물 4 7	감광성 조성물 4 8	감광성 조성물 4 9
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	3	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩	4	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩 2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
기재 밀착성	4	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	실시에 4 8	실시에 4 9	실시에 5 0	실시에 5 1	실시에 5 2	실시에 5 3
	감광성 조성물 5 0	감광성 조성물 5 1	감광성 조성물 5 2	감광성 조성물 5 3	감광성 조성물 5 4	감광성 조성물 5 5
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3
내용제성	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩 2	4	4	4	4	4	4
기재 밀착성	4	3	3	3	3	3
현상 속도	4	4	4	4	4	4

	실시에 5 4	실시에 5 5	실시에 5 6	실시에 5 7
	감광성 조성물 5 6	감광성 조성물 5 7	감광성 조성물 5 8	감광성 조성물 5 9
테이퍼 형상	3	3	3	3
내용제성	4	5	5	5
현상 얼룩	5	5	5	4
현상 얼룩 2	3	3	5	4
기재 밀착성	4	4	4	4
현상 속도	4	4	4	4

	실시에 5 8	실시에 5 9	실시에 6 0	실시에 6 1	실시에 6 2	실시에 6 3	실시에 6 4	실시에 6 5	실시에 6 6	실시에 6 7
	감광성 조성물 6 0	감광성 조성물 6 1	감광성 조성물 6 2	감광성 조성물 6 3	감광성 조성물 6 4	감광성 조성물 6 5	감광성 조성물 6 6	감광성 조성물 6 7	감광성 조성물 6 8	감광성 조성물 6 9
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5
현상 얼룩	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5
현상 얼룩 2	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5
기재 밀착성	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[1060]

[1061] [표 4-3]

표 4 - 3	실시에 6 8	실시에 6 9	실시에 7 0	실시에 7 1	실시에 7 2	실시에 7 3	실시에 7 4	실시에 7 5	실시에 7 6	실시에 7 7
	감광성 조성물 7 0	감광성 조성물 7 1	감광성 조성물 7 2	감광성 조성물 7 3	감광성 조성물 7 4	감광성 조성물 7 5	감광성 조성물 7 6	감광성 조성물 7 7	감광성 조성물 7 8	감광성 조성물 7 9
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
현상 얼룩	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
현상 얼룩 2	5	5	5	5	5	3	4	4	4	4
기재 밀착성	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	실시에 7 8	실시에 7 9	실시에 8 0	실시에 8 1	실시에 8 2	실시에 8 3	실시에 8 4	실시에 8 5	실시에 8 6	실시에 8 7
	감광성 조성물 8 0	감광성 조성물 8 1	감광성 조성물 8 2	감광성 조성물 8 3	감광성 조성물 8 4	감광성 조성물 8 5	감광성 조성물 8 6	감광성 조성물 8 7	감광성 조성물 8 8	감광성 조성물 8 9
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5
현상 얼룩 2	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5
기재 밀착성	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	실시에 8 8	실시에 8 9	실시에 9 0	실시에 9 1	실시에 9 2	실시에 9 3	실시에 9 4
	감광성 조성물 9 0	감광성 조성물 9 1	감광성 조성물 9 2	감광성 조성물 9 3	감광성 조성물 9 4	감광성 조성물 9 5	감광성 조성물 9 6
테이퍼 형상	3	3	3	3	3	3	3
내용제성	4	4	4	4	4	4	4
현상 얼룩	5	5	5	4	4	4	4
현상 얼룩 2	5	5	5	4	4	4	4
기재 밀착성	3	3	3	3	3	3	4
현상 속도	4	4	4	4	4	4	4

[1062]

[1063] [표 5]

표 5	가열 조건	실시예 3 3
내용제성 2	6 0℃ 3 0 분	1
	7 0℃ 3 0 분	2
	8 0℃ 3 0 분	2
	9 0℃ 3 0 분	3
	1 0 0℃ 3 0 분	4
	1 2 0℃ 3 0 분	5
	1 8 0℃ 3 0 분	5

[1064]

[1065] 또한, 감광성 조성물 3 ~ 96을 도공하고, 90℃에서 1분간 건조하여 두께 3 μ m의 피막을 형성하고, 초고압 수은 램프를 이용하여, 조도 500mW / cm², 조사량 200mJ / cm²로 자외선 노광한 후, 90℃에서 30분간 가열하여 형성한 경화막의 잔막률은, 85 ~ 100%의 범위로 양호했다.

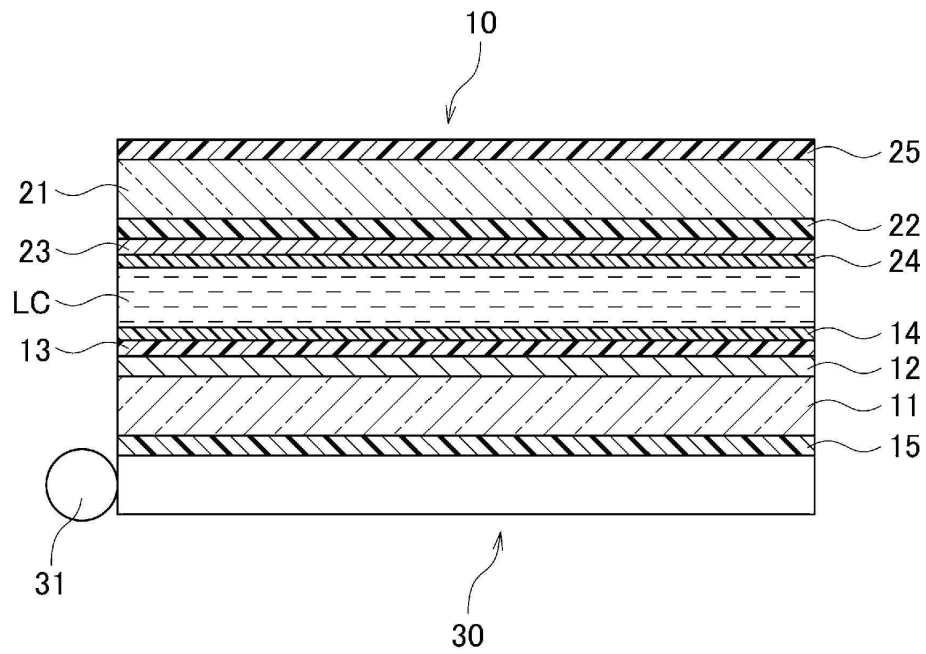
부호의 설명

[1066]

- 10: 화상 표시 장치
- 11: 투명 기관
- 12: TFT 어레이
- 13: 투명 전극층
- 14: 배향층
- 15: 편광판
- 21: 투명 기관
- 22: 컬러 필터
- 23: 투명 전극층
- 24: 배향층
- 25: 편광판
- 30: 백라이트 유닛
- 31: 백색 LED 광원
- LC: 액정
- 300: 적외선 센서
- 310: 고체 촬상 소자
- 311: 적외선 컷 필터
- 312: 컬러 필터
- 313: 적외선 흡수 투과 필터
- 314: 수지막
- 315: 마이크로 렌즈
- 316: 평탄막

도면

도면1



도면2

